



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Adriano Henrique Soares de Oliveira**

***ESTUDO DE DIFUSIVIDADE DE HIDROCARBONETOS EM  
CATALISADOR MESOPOROSO APLICADO À SÍNTESE DE  
FISCHER-TROPSCH E AVALIAÇÃO DE SEU DESEMPENHO***

**FORTALEZA**

**2014**

**Adriano Henrique Soares de Oliveira**

***ESTUDO DE DIFUSIVIDADE DE HIDROCARBONETOS EM  
CATALISADOR MESOPOROSO APLICADO A SÍNTESE DE  
FISCHER-TROPSCH E AVALIAÇÃO DE SEU DESEMPENHO***

*Tese de Doutorado apresentada junto à  
Coordenação do Programa de Pós-Graduação  
em Engenharia Química como parte dos  
requisitos para obtenção do título de Doutor em  
Engenharia Química pela Universidade Federal  
do Ceará.*

**Área de concentração:** *Processos Químicos e  
Bioquímicos.*

**Orientadores:**

Célio Loureiro Cavalcante Júnior. (DEQ/UFC)

Eduardo Falabella Sousa Aguiar (PETROBRAS/CENPES)

**FORTALEZA**

**2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

---

O45e Oliveira, Adriano Henrique Soares de.

Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado a síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho / Adriano Henrique Soares de Oliveira. – 2014.

306 f. : il. color. , enc. ; 30 cm.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2014.

Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientação: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Junior.

Coorientação: Prof. Dr. Eduardo Falabella Sousa Aguiar.

1. Engenharia Química. 2. Difusividade efetiva. 3. Difusão. I. Título.

---

CDD 660

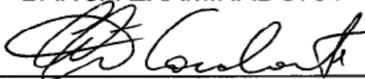
**ADRIANO HENRIQUE SOARES DE OLIVEIRA**

**ESTUDO DE DIFUSIVIDADE DE HIDROCARBONETOS EM CATALISADOR  
MESOPOROSO APLICADO À SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH E  
AVALIAÇÃO DE SEU DESEMPENHO**

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA A COORDENAÇÃO DO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada em 16 de abril de 2014.

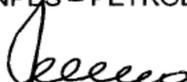
**BANCA EXAMINADORA**



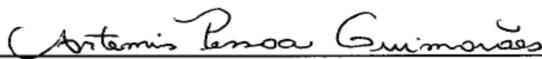
Prof. Célio Loureiro Cavalcante Junior, D.Sc – Orientador/Presidente da Banca  
Departamento de Engenharia Química – UFC



Prof. Eduardo Falabella Sousa Aguiar, D.Sc. – Co-orientador  
CENPES – PETROBRAS



Profª. Dulce Maria de Araújo Melo, D.Sc.  
Instituto de Química – UFRN



Profª. Artemis Pessoa Guimarães, D.Sc.  
Instituto de Engenharia e Desenvolvimento Sustentável – UNILAB



Marcelo Edral Pacheco, D.Sc.  
CENPES – PETROBRAS



Prof. Moisés Bastos Neto, D.Sc.  
Departamento de Engenharia Química – UFC

## Dedicatória

*Dedico esse trabalho a meus pais que me ensinaram a importância do estudo para a minha vida. À minha esposa que me deu todo o apoio nessa longa jornada e que sonhou comigo a realização desse projeto e por fim ao meu filho Bernardo que me trouxe um novo olhar sobre a vida.*

# AGRADECIMENTOS

*Bendito Seja Deus que me criou!*

*Obrigado Jesus por tão grande graça que me dás na conclusão desse doutorado. Que esse título não seja para mim somente, mas, que seja útil para o desenvolvimento de novos processos e que contribua para o crescimento da sociedade. Senhor sou grato a Ti por todo aprendizado, pelas lutas, pelas conquistas, pelos momentos de reflexão que me fizeram crescer e, sobretudo, pela amizade e amor incondicional que tens por mim.*

Primeiramente agradeço à Deus, Senhor da vida que me sustentou ao longo desses anos e que me fez encontrar o sentido para perseverar nessa pesquisa. À Nossa Senhora que me protegeu e intercedeu para que eu conseguisse chegar até o fim desse caminho.

Aos meus pais Avelino e Heloisa e irmãos Diogo e Luana que sempre torceram e me motivaram para que eu concluísse esse trabalho. À Renata, minha esposa, que me deu todo o suporte, amor e carinho para que eu conseguisse terminar o doutorado.

Ao meu orientador Prof. Célio Loureiro Cavalcante Junior, que não desistiu do meu doutorado e que com a sua experiência em adsorção, pôde me conduzir no entendimento dos fenômenos que aconteceram nesse estudo. Além disso, agradeço pela amizade, pela confiança e pelas valiosas orientações ao longo da tese.

Ao meu orientador Prof. Eduardo Falabella Souza Aguiar, que sempre com um olhar de esperança, me fez enxergar além dos desafios e percalços ocorridos durante o doutorado. Pelas valiosas discussões que tivemos, as quais contribuíram muito para a conclusão dessa tese. Agradeço principalmente pela

amizade, confiança e momentos de descontração que tivemos durante desse trabalho.

À PETROBRAS que patrocinou esse trabalho e que permitiu que eu pudesse concluir esse ciclo na minha vida profissional. De forma especial agradeço aos gerentes Eduardo Fernando dos Santos e Marcilio Mariano de Carvalho que acreditaram na proposta da tese e ao incentivo e apoio do meu gerente imediato Bernardo Folly Andrade, pois, certamente, sem a sua compreensão, tudo teria sido mais desafiador.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFC, o qual foi instrumento para a minha formação profissional desde a minha graduação. Meus sinceros agradecimentos a todos os professores que fizeram parte da minha formação acadêmica.

Ao GPSA (Grupo de Pesquisa em Separação por Adsorção) que me acolheu durante os experimentos realizados na UFC. Particularmente, agradeço ao Prof. Antonio Eurico Belo Torres que trouxe valiosas contribuições para a montagem do aparato experimental e para a discussão dos dados no ZLC. Em particular, agradeço a Geovania, Ronaldo e a Jane (NPL) pelo apoio durante a etapa experimental.

Ao Instituto de Materiais e Processos da Universidade de Edimburgo (Escócia) que me recebeu para a realização dos ensaios experimentais no sistema ZLC. Agradeço ao Prof. Stefano Brandani pelas importantes discussões que tivemos durante os seminários de acompanhamento e pelo acolhimento em seu grupo de pesquisa. Particularmente agradeço ao Pesquisador Enzo Mangano que me ajudou a aprofundar meus conhecimentos do método ZLC e pelo apoio durante a realização dos experimentos nessa Universidade. Além disso, agradeço pelos momentos de discussões e convivência que tive com os pesquisadores Elina, Erik, David, Zoe e Aram. Muito obrigado por essa oportunidade.

Quanto à caracterização do catalisador, agradeço ao CTGAS na pessoa do Pesquisador Juan Horiz, ao CBPF nas pessoas dos Pesquisadores André Pinto e Cilene Labre; ao CENPES – Rio na pessoa da Química de Petróleo Eliana Carmo de Souza; e ao Instituto de Química da UFRN na pessoa da professora Dulce Melo. Meus sinceros agradecimentos, pois sem o apoio desses laboratórios, não seria possível conhecer o catalisador utilizado nesta tese.

Aos Pesquisadores do CENPES, Isabela Brito dos Santos e Adriano do Couto Fraga, pelas importantes contribuições que deram no desenvolvimento dessa tese e pelos momentos de descontração, amizade e apoio que encontrei com a nossa convivência.

Aos amigos da PETROBRAS que fui descobrindo ao longo desses anos de doutorado e que muito me ensinaram: Antonio Cavalcante, Antenor, Rinauro, Edson, Carlos, Durand, Valéria, Edral, André, Emanuel e Fábio Leal, e tantos outros aqui não citados.

Aos companheiros de laboratório Diego Romão, Bruna e José Eurânio que tornaram o período de experimentos no LP1 mais agradável e divertido. Especialmente, agradeço ao bolsista de Iniciação Científica Eric Sampaio pelo apoio durante a realização dos experimentos no equipamento ZLC.

A banca examinadora do Exame de Qualificação que deu importantes contribuições para o fechamento desse trabalho.

À Comunidade Católica Shalom por me dar o essencial para que eu pudesse finalizar esse trabalho. À Comunidade Opus Dei que disponibilizou a sala de estudo para a elaboração do documento final desta tese.

À todos os amigos que não foram mencionados aqui mas que participaram dessa tese através da oração, da fraternidade, do acolhimento e apoio. Muito obrigado!

*“Nada te perturbe. Nada te espante.  
Tudo Passa. Deus não muda.  
A paciência tudo alcança quem a Deus tem  
nada lhe falta. Só Deus basta.”*

*(Santa Teresa de Jesus).*

# RESUMO

O presente trabalho tem como principal objetivo investigar as condições mais adequadas para o estudo da difusividade de n-parafinas em um catalisador típico para a síntese de Fischer-Tropsch (SFT), utilizando o método cromatográfico ZLC (coluna de comprimento zero), e avaliando-se a repetitividade e a reprodutibilidade desta metodologia. Objetiva, ainda, verificar o desempenho do catalisador em um reator de leito fixo, em escala piloto, e observar o efeito da difusão na seletividade a hidrocarbonetos de alta massa molar. O catalisador foi caracterizado, com ênfase nos ensaios de microscopia e análise textural. Quanto à difusividade dos n-alcanos (n-C<sub>7</sub>, n-C<sub>9</sub>, n-C<sub>12</sub>, n-C<sub>16</sub>), foram utilizados dois sistemas ZLC, sendo um na Universidade Federal do Ceará (UFC) e o outro na Universidade de Edimburgo, empregando-se amostras de diferentes granulometrias (forma pó e pellet). Investigou-se, também, a influência da temperatura, da vazão do gás de purga, da massa de catalisador e da concentração do sorbato no gás de purga. Quanto à etapa reacional, esta ocorreu em uma unidade piloto para a SFT a 20 bar, nas temperaturas de 210 °C e 230 °C e em diferentes velocidades espaciais. O catalisador apresentou-se como mesoporoso, com um pouco de microporosidade, e com a fase ativa (Co) bem distribuída. Em relação à difusividade efetiva, o diâmetro de partícula mais adequado para o uso na coluna ZLC, dentre os testados, foi de 214 µm para o catalisador na forma pó, com 5 mg de amostra. Comparando-se os experimentos realizados nas duas universidades, percebeu-se uma boa repetitividade, porém a reprodutibilidade, não foi satisfatória. Observou-se ainda, a influência da constante de Henry nos resultados obtidos para difusividade efetiva, em diferentes tamanhos de catalisador, entretanto, não se perceberam mudanças significativas na difusividade efetiva em função da variação da temperatura e da concentração de sorbato no gás de purga. Em se tratando da reação, os resultados indicaram um forte efeito da temperatura na conversão de CO e na seletividade a C<sub>5+</sub>. O mecanismo difusivo é afetado pela difusividade de superfície, e, a partir deste resultado, pode-se justificar o aumento da seletividade a metano com o incremento da relação H<sub>2</sub>/CO. Com base nos resultados apresentados, o método ZLC mostrou-se adequado para o estudo da difusividade efetiva de n-parafinas em um catalisador convencional para a SFT.

**Palavras chave:** *Difusividade efetiva, Método ZLC, Dessorção, Reação de Fischer-Tropsch, Difusão de Superfície.*

# ABSTRACT

The main goal of the present research is to establish the most appropriate conditions for studying the diffusivity of n-paraffins in the presence of a typical catalyst for Fischer-Tropsch synthesis (FTS), by using the chromatographic method ZLC (zero length column) and evaluating the repeatability and reproducibility of this method. It also aims to verify the catalyst performance in a fixed bed reactor, at a pilot-scale, and observe the effect of diffusion in the selectivity of high molar mass hydrocarbons. At first, the catalyst characterization was done with emphasis on the microscopy studies and textural analysis with N<sub>2</sub>. Regarding the n-alkanes diffusivity (n-C<sub>7</sub>, n-C<sub>9</sub>, n-C<sub>12</sub>, n-C<sub>16</sub>), two ZLC equipments were used, one at the Federal University of Ceara (UFC) and the another one at the University of Edinburgh, with different particle size samples. This work has also evaluated the influence of temperature, the purge gas flow rate, the catalyst mass and sorbate concentration in the purge gas. The reaction step was done at a Fisher-Tropsch pilot-scale unit at 20 bar, with 210°C and 230°C in different space velocities. As a result, the catalyst was presented as mesoporous, with small microporosity, and with active phase (Co) well distributed. Concerning the effective diffusivity, the most appropriate particle diameter to be used at the ZLC column, among the tested diameters, is 214 µm (dust form), with 5 mg of catalyst. Comparing the studies that were held at the two universities, it was noticed a good repeatability, however, the reproducibility was not satisfactory. It was observed a strong influence of the Henry's constant at the results of effective diffusivity, for different catalyst sizes; however, no significant changes at the effective diffusivity were noted due to temperature variation and sorbate concentration. Regarding the reaction, the results indicated a strong effect of temperature at the CO conversion and at the C<sub>5+</sub> selectivity. The diffusive mechanism is strongly affected by the catalyst surface effects. Based on this result, the raise of methane selectivity by increasing H<sub>2</sub>/CO ratio can explained. As final result, the ZLC is found as a suitable method for surface diffusion estimation using typical Fischer-Tropsch catalyst.

**Key words:** Effective diffusivity, ZLC method, Desorption, Fischer-Tropsch reaction, Surface diffusivity.

# Lista de Figuras

## Capítulo 2

<b>Figura 2.1</b> – Diagrama de blocos simplificado de uma planta BTL	11
<b>Figura 2.2</b> – Influência das variáveis de operação da SFT sobre a seletividade (WENDER, 1996)	16

## Capítulo 3

<b>Figura 3.1</b> – Energia potencial ( $\phi_i$ ) da molécula $i$ versus a distancia $z$ da superfície adsorvente (ROUQUEROL et al., 1999).	32
<b>Figura 3.2</b> – Representação esquemática do fenômeno de adsorção / dessorção (LIMOUSIN et al. 2007).	35
<b>Figura 3.3</b> – Processo de transporte em adsorção para adsorventes microporosos (WEBER & SMITH, 1987).	39

## Capítulo 4

<b>Figura 4.1</b> – Desenho esquemático das resistências encontradas em um processo difusivo (KRISHNA & WESSELINGH, 1997).	42
<b>Figura 4.2</b> – Representação esquemática da difusão molecular (VAN DER BROOKE, 1994).	43
<b>Figura 4.3</b> – Representação esquemática da difusão de Knudsen (VAN DER BROOKE, 1994).	45
<b>Figura 4.4</b> – Representação esquemática da difusão superficial.	45

<b>Figura 4.5</b> – Representação esquemática de diferentes regimes de adsorção em materiais mesoporosos: (a) saturação parcial do poro; (b e c) formação de multicamadas sob o poro; (d) condensação do sorbato no poro (KARGER & VALIULLIN, 2011).	47
<b>Figura 4.6</b> – Circuito difusivo análogo a um sistema elétrico (KEIL, 1999).	50
<b>Figura 4.7</b> – Métodos experimentais para obtenção da difusividade intracristalina em zeólitas (RUTHVEN & POST, 2001).	56

## Capítulo 5

<b>Figura 5.1</b> – Esquemático experimental para o método ZLC (adaptado de MICKE et al., 1993).	64
<b>Figura 5.2</b> – Curvas típicas de ZLC para o método dos tempos longos, para diferentes valores de L (HUFTON & RUTHVEN, 1993).	69
<b>Figura 5.3</b> – Curva típica do método ZLC, comparando a solução analítica à numérica, pelo método dos tempos longos (SILVA & RODRIGUES, 1996).	73
<b>Figura 5.4</b> – Curva típica do método dos tempos curtos (HUFTON & RUTHVEN, 1993).	74
<b>Figura 5.5</b> – Influência da quantidade de adsorvente e do tipo de gás de purga na dessorção de benzeno em zeólita (RUTHVEN & BRANDANI, 2000)	78

## Capítulo 6

<b>Figura 6.1</b> – Diagrama esquemático das etapas experimentais desenvolvidas neste trabalho.	87
<b>Figura 6.2</b> – Aparato experimental do sistema ZLC do Laboratório de Processos adsortivos (LP1 / UFC)	92

<b>Figura 6.3</b> – Curva experimental dos dados coletados no método ZLC para o catalisador CFT-01 ( $D_p = 214 \mu\text{m}$ ; $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ ; sorbato: nonano; $Q = 40 \text{ mL/min}$ ).	<b>94</b>
<b>Figura 6.4</b> – Diagrama esquemático dos experimentos realizados no LP1/UFC.	<b>95</b>
<b>Figura 6.5</b> – Aparato experimental do sistema ZLC da Universidade de Edimburgo.	<b>101</b>
<b>Figura 6.6</b> – Diagrama esquemático dos experimentos realizados na Universidade de Edimburgo.	<b>104</b>
<b>Figura 6.7</b> – Gráfico do efeito da concentração sob o sinal emitido pelo cromatografo. Condição experimental: sorbato = $n\text{-C}_{12}$ ; forma = pellet; $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ; gás de purga He; vazão = $30 \text{ mL/min}$ .	<b>105</b>
<b>Figura 6.8</b> – Unidade Piloto de Fischer-Tropsch (FT-01).	<b>106</b>
<b>Figura 6.9</b> – Fluxograma simplificado da unidade piloto FT-01.	<b>107</b>
<b>Figura 6.10</b> – Desenho esquemático do carregamento do reator.	<b>110</b>
<b>Figura 6.11</b> – Perfil de temperatura nas etapas de secagem e ativação do CFT-01.	<b>112</b>

## **Capítulo 7**

<b>Figura 7.1</b> – Micrografia de varredura do catalisador CFT-01 (a) ampliação de 300x (b) ampliação de 10.000x.	<b>117</b>
<b>Figura 7.2</b> – (a) Micrografia da superfície do catalisador (b) Espectros das áreas selecionadas na micrografia.	<b>118</b>
<b>Figura 7.3</b> – Micrografia eletrônica de transmissão de uma partícula do CFT-01.	<b>120</b>
<b>Figura 7.4</b> – (a) Micrografia de uma amostra do CFT-01 (b) mapeamento dos metais Co e Al por EDS.	<b>121</b>
<b>Figura 7.5</b> – Difratrograma do catalisador CFT-01.	<b>123</b>
<b>Figura 7.6</b> – Isotherma de adsorção de $\text{N}_2$ do CFT-01.	<b>124</b>

<b>Figura 7.7</b> – Distribuição de poros no catalisador CFT-01 obtido pelo método B.J.H.	125
<b>Figura 7.8</b> - Experimento com hélio para determinação da massa específica do CFT-01.	126

## Capítulo 8

<b>Figura 8.1 (a)</b> – Experimento em branco na temperatura de 190 °C comparado com a curva de dessorção do n-C <sub>7</sub> .	130
<b>Figura 8.1 (b)</b> – Experimento em branco na temperatura de 210 °C comparado com a curva de dessorção do n-C <sub>7</sub> .	130
<b>Figura 8.1 (c)</b> – Experimento em branco na temperatura de 230 °C comparado com a curva de dessorção do n-C <sub>7</sub> .	131
<b>Figura 8.2 (a)</b> – Influência da vazão para n-heptano com D <sub>p</sub> = 772 μm (T = 210 °C).	134
<b>Figura 8.2 (b)</b> – Influência da vazão para n-nonano com D <sub>p</sub> = 772 μm (T = 210 °C).	135
<b>Figura 8.2 (c)</b> – Influência da vazão para n-dodecano com D <sub>p</sub> = 772 μm (T = 210 °C).	135
<b>Figura 8.2 (d)</b> – Influência da vazão para n-hexadecano para D <sub>p</sub> = 772 μm (T = 210 °C).	136
<b>Figura 8.3 (a)</b> – Influência da vazão para n-heptano com D <sub>p</sub> = 214 μm (T = 210 °C).	136
<b>Figura 8.3 (b)</b> – Influência da vazão para n-nonano com D <sub>p</sub> = 214 μm (T = 210 °C).	137
<b>Figura 8.3 (c)</b> – Influência da vazão n-dodecano com D <sub>p</sub> = 214 μm (T = 210 °C).	137
<b>Figura 8.3 (d)</b> – Influência da vazão para n-hexadecano com D <sub>p</sub> = 214 μm (T = 210 °C).	138
<b>Figura 8.4 (a)</b> – Influência da vazão n-heptano com D <sub>p</sub> = 48 μm (T = 210 °C).	138

<b>Figura 8.4 (b)</b> – Influência da vazão para n-nonano com $D_p = 48 \mu\text{m}$ ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	<b>139</b>
<b>Figura 8.4 (c)</b> – Influência da vazão para n-dodecano com $D_p = 48 \mu\text{m}$ ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	<b>139</b>
<b>Figura 8.4 (d)</b> – Influência da vazão para n-hexadecano com $D_p = 48 \mu\text{m}$ ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	<b>140</b>
<b>Figura 8.5 (a)</b> – Influência da vazão para n-dodecano com $D_p = 772 \mu\text{m}$ ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	<b>141</b>
<b>Figura 8.5 (b)</b> – Influência da vazão para n-dodecano com $D_p = 214 \mu\text{m}$ ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	<b>142</b>
<b>Figura 8.5 (c)</b> – Influência da vazão para n-dodecano com $D_p = 48 \mu\text{m}$ ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	<b>142</b>
<b>Figura 8.6 (a)</b> – Influência da vazão e do tipo de gás de purga para n-dodecano com $D_p = 772 \mu\text{m}$ ( $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	<b>148</b>
<b>Figura 8.6 (b)</b> – Influência da vazão e do tipo de gás de purga para n-dodecano com $D_p = 214 \mu\text{m}$ ( $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	<b>148</b>
<b>Figura 8.6 (c)</b> – Influência da vazão e do tipo de gás de purga para n-dodecano com $D_p = 48 \mu\text{m}$ ( $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	<b>149</b>
<b>Figura 8.7 (a)</b> – Curva de dessorção experimental e teórica para o n-heptano com $D_p = 772 \mu\text{m}$ ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	<b>152</b>
<b>Figura 8.7 (b)</b> – Curva de dessorção experimental e teórica para o n-heptano com $D_p = 214 \mu\text{m}$ ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	<b>153</b>
<b>Figura 8.7 (c)</b> – Curva de dessorção experimental e teórica para o n-heptano com $D_p = 48 \mu\text{m}$ ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	<b>153</b>
<b>Figura 8.7 (d)</b> – Curva de dessorção experimental e teórica para o n-hexadecano com $D_p = 772 \mu\text{m}$ ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	<b>154</b>
<b>Figura 8.7 (e)</b> – Curva de dessorção experimental e teórica para o n-hexadecano com $D_p = 214 \mu\text{m}$ ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	<b>154</b>
<b>Figura 8.7 (f)</b> – Curva de dessorção experimental e teórica para o n-hexadecano com $D_p = 48 \mu\text{m}$ ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	<b>155</b>

<b>Figura 8.8 (a)</b> – Curva de dessorção experimental para o n-heptano nas seguintes condições: $D_p = 214 \mu\text{m}$ ; $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ .	<b>158</b>
<b>Figura 8.8 (b)</b> – Curva de dessorção experimental para o n-hexadecano nas seguintes condições: $D_p = 214 \mu\text{m}$ ; $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ .	<b>158</b>
<b>Figura 8.8 (c)</b> – Curva de dessorção experimental para o n-heptano nas seguintes condições: $D_p = 214 \mu\text{m}$ ; $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $m_{\text{cat}} = 10 \text{ mg}$ .	<b>159</b>
<b>Figura 8.8 (d)</b> – Curva de dessorção experimental para o n-hexadecano nas seguintes condições: $D_p = 214 \mu\text{m}$ ; $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $m_{\text{cat}} = 10 \text{ mg}$ .	<b>159</b>
<b>Figura 8.9 (a)</b> – Curva de dessorção experimental e teórica para o n-heptano, nas seguintes condições: $D_p = 214 \mu\text{m}$ ; $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $m_{\text{cat}} = 10 \text{ mg}$ .	<b>163</b>
<b>Figura 8.9 (b)</b> – Curva de dessorção experimental e teórica para o n-nonano, nas seguintes condições: $D_p = 214 \mu\text{m}$ ; $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $m_{\text{cat}} = 10 \text{ mg}$ .	<b>164</b>
<b>Figura 8.9 (c)</b> – Curva de dessorção experimental e teórica para o n-dodecano, nas seguintes condições: $D_p = 214 \mu\text{m}$ ; $T = 210^\circ\text{C}$ ; $m_{\text{cat}} = 10 \text{ mg}$ .	<b>164</b>
<b>Figura 8.9 (d)</b> – Curva de dessorção experimental e teórica para o n-hexadecano, nas seguintes condições: $D_p = 214 \mu\text{m}$ ; $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $m_{\text{cat}} = 10 \text{ mg}$ .	<b>165</b>
<b>Figura 8.10 (a)</b> – Avaliação da repetibilidade experimental para o n-C <sub>7</sub> nas seguintes condições: $D_p = 214 \mu\text{m}$ ; $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ .	<b>167</b>
<b>Figura 8.10 (b)</b> – Avaliação da repetibilidade experimental para o n-C <sub>12</sub> nas seguintes condições: $D_p = 214 \mu\text{m}$ ; $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ; $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ .	<b>167</b>
<b>Figura 8.11 (a)</b> – Avaliação estatística dos parâmetros experimentais que influenciam na difusividade efetiva: $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ , n-alcano = n-C <sub>7</sub> .	<b>169</b>
<b>Figura 8.11 (b)</b> – Avaliação estatística dos parâmetros experimentais que influenciam na difusividade efetiva: $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ , n-alcano = n-C <sub>9</sub> .	<b>170</b>

<b>Figura 8.11 (c)</b> – Avaliação estatística dos parâmetros experimentais que influenciam na difusividade efetiva: $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ , n-alcano = n-C <sub>12</sub> .	170
<b>Figura 8.11 (d)</b> – Avaliação estatística dos parâmetros experimentais que influenciam na difusividade efetiva: $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ , n-alcano = n-C <sub>16</sub> .	171
<b>Figura 8.12 (a)</b> – Avaliação estatística dos parâmetros experimentais que influenciam na difusividade efetiva: $m_{\text{cat}} = 10 \text{ mg}$ , n-alcano = n-C <sub>7</sub> .	171
<b>Figura 8.12 (b)</b> – Avaliação estatística dos parâmetros experimentais que influenciam na difusividade efetiva: $m_{\text{cat}} = 10 \text{ mg}$ , n-alcano = n-C <sub>9</sub> .	172
<b>Figura 8.12 (c)</b> – Avaliação estatística dos parâmetros experimentais que influenciam na difusividade efetiva: $m_{\text{cat}} = 10 \text{ mg}$ , n-alcano = n-C <sub>12</sub> .	172
<b>Figura 8.12 (d)</b> – Avaliação estatística dos parâmetros experimentais que influenciam na difusividade efetiva: $m_{\text{cat}} = 10 \text{ mg}$ , n-alcano = n-C <sub>16</sub> .	173
<b>Figura 8.13</b> – Dados de equilíbrio de adsorção do n-C <sub>12</sub> no catalisador CFT-01 na forma de pó.	176
<b>Figura 8.14</b> – Influência da concentração do sorbato no estudo da difusividade do n-C <sub>12</sub> no catalisador CFT-01. Condições utilizadas: $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ ; $T = 210 \text{ °C}$ ; gás de arraste = He.	177
<b>Figura 8.15 (a)</b> – Influência da temperatura no estudo de difusividade do n-C <sub>12</sub> ( $C = 10 \text{ ppm}$ ) para o catalisador CFT-01 na forma de pó.	179
<b>Figura 8.15 (b)</b> – Influência da temperatura no estudo de difusividade do n-C <sub>12</sub> ( $C = 2,5 \text{ ppm}$ ) para o catalisador CFT-01 na forma de pó.	180
<b>Figura 8.16</b> – Avaliação da repetitividade experimental para o n-C <sub>12</sub> nas condições de $D_p = 214 \text{ }\mu\text{m}$ , $T = 190 \text{ °C}$ e $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ .	181
<b>Figura 8.17 (a)</b> – Experimento em branco utilizando n-C <sub>7</sub> , em diferentes vazões de gás de purga, na temperatura de $190 \text{ °C}$ .	185
<b>Figura 8.17 (b)</b> – Experimento em branco utilizando n-C <sub>7</sub> , em diferentes vazões de gás de purga, na temperatura de $210 \text{ °C}$ .	186
<b>Figura 8.17 (c)</b> – Experimento em branco utilizando n-C <sub>7</sub> , em diferentes vazões de gás de purga, na temperatura de $230 \text{ °C}$ .	186
<b>Figura 8.18 (a)</b> – Dados de equilíbrio de adsorção a baixas concentrações para o n-C <sub>7</sub> .	188

<b>Figura 8.18 (b)</b> – Dados de equilíbrio de adsorção a baixas concentrações para o n-C <sub>9</sub> .	<b>188</b>
<b>Figura 8.18 (c)</b> – Dados de equilíbrio de adsorção a baixas concentrações para o n-C <sub>12</sub> .	<b>189</b>
<b>Figura 8.18 (d)</b> – Dados de equilíbrio de adsorção a baixas concentrações para diferentes hidrocarbonetos a 210 °C.	<b>189</b>
<b>Figura 8.19 (a)</b> – Efeito da concentração do n-heptano nas curvas de dessorção a 210 °C.	<b>192</b>
<b>Figura 8.19 (b)</b> – Efeito da concentração do n-nonano nas curvas de dessorção a 210 °C.	<b>192</b>
<b>Figura 8.19 (c)</b> – Efeito da concentração do n-dodecano nas curvas de dessorção a 210 °C.	<b>193</b>
<b>Figura 8.20 (a)</b> – Influência da concentração do n-heptano a 210 °C.	<b>193</b>
<b>Figura 8.20 (b)</b> – Influência da concentração do n-nonano a 210 °C.	<b>194</b>
<b>Figura 8.21 (a)</b> – Influência da temperatura nas curvas de dessorção obtidas para o n-C <sub>7</sub> .	<b>199</b>
<b>Figura 8.21 (b)</b> – Influência da temperatura nas curvas de dessorção obtidas para o n-C <sub>9</sub> .	<b>199</b>
<b>Figura 8.21 (c)</b> – Influência da temperatura nas curvas de dessorção obtidas para o n-C <sub>12</sub> .	<b>200</b>
<b>Figura 8.21 (d)</b> – Influência da temperatura nas curvas de dessorção obtidas para o n-C <sub>16</sub> .	<b>200</b>
<b>Figura 8.22</b> – Avaliação da repetitividade experimental para o n-C <sub>12</sub> nas seguintes condições: T = 190 °C; C <sub>sorbato</sub> = 10 ppm; catalisador na forma de pellet	<b>202</b>
<b>Figura 8.23</b> – Influência do tipo de gás de purga no estudo com o catalisador na forma de pellet – condições utilizadas: n-C <sub>12</sub> ; T = 190 °C; C = 10 ppm e Q = 40 mL/min.	<b>204</b>
<b>Figura 8.24</b> – Difusividade de n-alcanos por diferentes métodos	<b>209</b>

## Capítulo 9

<b>Figura 9.1 (a)</b> – Perfil de temperatura nas etapas de secagem e ativação do catalisador CFT-01 – Corrida 1.	216
<b>Figura 9.1 (b)</b> – Perfil de temperatura nas etapas de secagem e ativação do catalisador CFT-01 – Corrida 2.	217
<b>Figura 9.1 (c)</b> – Perfil de temperatura nas etapas de secagem e ativação do catalisador CFT-01 – Corrida 3.	217
<b>Figura 9.2 (a)</b> – Perfil de temperatura na etapa reacional – Corrida 1.	219
<b>Figura 9.2 (b)</b> – Perfil de temperatura na etapa reacional – Corrida 2.	220
<b>Figura 9.2 (c)</b> – Perfil de temperatura na etapa reacional – Corrida 3.	220
<b>Figura 9.3</b> – Finos de catalisador ou coque recolhidos ao término da Corrida 2.	222
<b>Figura 9.4</b> – Catalisador após o descarregamento do reator ao término da Corrida 3.	223
<b>Figura 9.5</b> - Comportamento da conversão de H <sub>2</sub> e CO com a variação da velocidade espacial.	225
<b>Figura 9.6</b> – Influência da temperatura e da razão H <sub>2</sub> /CO na conversão de CO e H <sub>2</sub> .	228
<b>Figura 9.7</b> – Perfil da seletividade a metano para diferentes condições de temperatura e de razão molar de H <sub>2</sub> /CO.	230
<b>Figura 9.8</b> – Perfil de conversão de CO com o tempo de operação durante a Corrida 3.	233
<b>Figura 9.9</b> – Amostra de parafina coletada durante a Corrida 3.	235
<b>Figura 9.10</b> – Perfil do parâmetro $\alpha$ (obtido a partir do modelo publicado por SONG et al., 2004) com a variação da relação H <sub>2</sub> /CO em diferentes temperaturas.	236
<b>Figura 9.11</b> – Curva de distribuição dos hidrocarbonetos gerados na Unidade Piloto FT-01.	237
<b>Figura 9.12</b> – Seletividade a metano para diferentes formas do catalisador CFT-01, com uma conversão de CO em torno de 13%.	242

## Capítulo 10

---

**Figura 10.1** – Avaliação da resistência de superfície baseado no trabalho de GUNADI & BRANDANI (2006) utilizando o n-C<sub>12</sub> como sorbato, N<sub>2</sub> como gás de purga, vazão de 40 mL/min a 190 °C.

249

# Lista de Tabelas

## Capítulo 2

---

<b>Tabela 2.1</b> – Principais reações da síntese de Fischer-Tropsch	<b>14</b>
--	-----------

<b>Tabela 2.2</b> – Coeficiente de difusão de n-alcanos a 1400kPa (ERKEY et al., 1990).	<b>28</b>
---	-----------

## Capítulo 3

---

<b>Tabela 3.1</b> – Diferenciação entre adsorção química e física (RUTHVEN, 1997)	<b>33</b>
---	-----------

## Capítulo 4

---

<b>Tabela 4.1</b> – Classificação dos materiais quanto ao diâmetro de poros	<b>41</b>
---	-----------

<b>Tabela 4.2</b> – Principais técnicas para medida difusividade intracristalina (KARGER & RUTHVEN, 1989).	<b>59</b>
--	-----------

## Capítulo 6

---

<b>Tabela 6.1</b> – Pressão de vapor e concentração dos sorbatos utilizados	<b>97</b>
---	-----------

<b>Tabela 6.2</b> – Temperatura do forno com as cápsulas de armazenamento das misturas	<b>103</b>
--	------------

<b>Tabela 6.3</b> - Quantidade de catalisador e diluente utilizados no reator	<b>110</b>
---	------------

<b>Tabela 6.4</b> – Dados operacionais dos testes realizados na FT-01	<b>113</b>
---	------------

<b>Tabela 6.5</b> – Condições operacionais para o envelhecimento do catalisador	<b>114</b>
---	------------

## Capítulo 7

<b>Tabela 7.1</b> – Quantificação do teor de cobalto e alumínio, em massa, nas áreas selecionadas na <b>Figura 7.2 (a)</b>	<b>119</b>
<b>Tabela 7.2</b> – Composição média do catalisador CFT-01	<b>122</b>
<b>Tabela 7.3</b> – Dados texturais do catalisador em estudo	<b>125</b>
<b>Tabela 7.4</b> – Dados de porosidade e tortuosidade.	<b>127</b>

## Capítulo 8

<b>Tabela 8.1</b> – Parâmetros do estudo cinético de dessorção para n-parafinas para $D_p = 772 \mu\text{m}$ e $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$	<b>143</b>
<b>Tabela 8.2</b> – Parâmetros do estudo cinético de dessorção para n-parafinas para $D_p = 214 \mu\text{m}$ e $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$	<b>144</b>
<b>Tabela 8.3</b> – Parâmetros do estudo cinético de dessorção para n-parafinas para $D_p = 48 \mu\text{m}$ e $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$	<b>145</b>
<b>Tabela 8.4</b> – Coeficiente de película para diferentes diâmetros de partícula estudados.	<b>147</b>
<b>Tabela 8.5</b> – Parâmetros do estudo cinético de dessorção para n-parafinas para $D_p = 772 \mu\text{m}$ e $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$	<b>150</b>
<b>Tabela 8.6</b> – Parâmetros do estudo cinético de dessorção para n-parafinas para $D_p = 214 \mu\text{m}$ e $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$	<b>151</b>
<b>Tabela 8.7</b> – Parâmetros do estudo cinético de dessorção para n-parafinas para $D_p = 48 \mu\text{m}$ e $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$	<b>151</b>
<b>Tabela 8.8</b> – Dados comparativos da difusividade efetiva obtida a partir do método algébrico e a partir do modelo completo do método ZLC ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).	<b>156</b>
<b>Tabela 8.9</b> – Parâmetro citados por RUTHVEN & VIDONI (2012) para avaliação da resistência externa ao catalisador CFT-01.	<b>161</b>
<b>Tabela 8.10</b> – Avaliação quantitativa da repetitividade do método ZLC para o equipamento do Laboratório de Processos Adsorptivos (LP1), da UFC ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ )	<b>168</b>

<b>Tabela 8.11</b> – Valor da constante de Henry a partir dos dados de equilíbrio de adsorção a diferentes temperaturas.	<b>175</b>
<b>Tabela 8.12</b> – Influência da temperatura e da concentração do n-C <sub>12</sub> nos parâmetro <i>L</i> , <i>K</i> e <i>D<sub>ef</sub></i> utilizando o catalisador na forma de pó.	<b>178</b>
<b>Tabela 8.13</b> – Avaliação quantitativa da repetitividade do método ZLC para o equipamento do Instituto de Materiais e Processos da Universidade de Edimburgo (UK) no estudo com o catalisador na forma de pó.	<b>182</b>
<b>Tabela 8.14</b> – Dados comparativos entre os resultados obtidos nos experimentos realizados em dois equipamentos utilizados, neste estudo, para o sistema ZLC.	<b>183</b>
<b>Tabela 8.15</b> – Repetitividade e reprodutibilidade dos experimentos realizados com o catalisador na forma de pó para a estimativa da difusividade efetiva.	<b>183</b>
<b>Tabela 8.16</b> – Valor da constante de Henry a partir dos dados de equilíbrio de adsorção a diferentes temperaturas.	<b>190</b>
<b>Tabela 8.17</b> – Efeito da concentração do sorbato sobre os parâmetros obtidos a partir da curva de dessorção de n-alcenos (T = 210 °C)	<b>195</b>
<b>Tabela 8.18</b> – Efeito da concentração do sorbato sobre os parâmetros obtidos a partir da curva de dessorção (T = 230 °C).	<b>197</b>
<b>Tabela 8.19</b> - Parâmetros obtidos a partir das curvas de dessorção para os hidrocarbonetos estudados nesse trabalho.	<b>201</b>
<b>Tabela 8.20</b> - Avaliação quantitativa da repetitividade do método ZLC para o equipamento do Instituto de Materiais e Processos da Universidade de Edimburgo (UK) no estudo com o catalisador na forma de pellet.	<b>203</b>
<b>Tabela 8.21</b> – Dados comparativos entre o estudo realizado com o catalisador na forma de pó e o pellet, utilizando o n-C <sub>12</sub> como sorbato.	<b>207</b>
<b>Tabela 8.22</b> – Condições utilizadas para o estudo de difusividade de n-alcenos	<b>210</b>

<b>Tabela 8.23</b> – Diâmetro molecular crítico dos alcanos estudados neste trabalho	<b>211</b>
<b>Tabela 8.24</b> – Comparação entre as difusividades deste trabalho e as encontradas na literatura utilizando o método ZLC.	<b>213</b>

## **Capítulo 9**

<b>Tabela 9.1</b> – Tempo de operação dos testes realizados na FT-01	<b>224</b>
<b>Tabela 9.2</b> – Tempo operacional para cada velocidade espacial investigada	<b>226</b>
<b>Tabela 9.3</b> – Rendimentos de hidrocarbonetos e água para a Corrida 3 realizada na unidade piloto FT-01.	<b>232</b>
<b>Tabela 9.4</b> – Parâmetro $\alpha$ obtido experimentalmente	<b>237</b>
<b>Tabela 9.5</b> – Relação olefina / parafina para diferentes relações H <sub>2</sub> /CO a 210 °C	<b>238</b>
<b>Tabela 9.6</b> – Seletividade em escala piloto do CFT-01	<b>239</b>
<b>Tabela 9.7</b> – Dados obtidos em escala de laboratório e em piloto	<b>241</b>

## **Capítulo 10**

<b>Tabela 10.1</b> – Dados de difusividade dos alcanos estudados neste trabalho para o catalisador na forma de pó.	<b>244</b>
<b>Tabela 10.2</b> – Dados de difusividade dos alcanos estudados neste trabalho para o catalisador na forma de pellet.	<b>248</b>

# Nomenclaturas

$c$	Concentração molar (mol/L)
$c/c_0$	Relação entre a concentração final e inicial de sorbato dessorvido
$c_{H,s}$	Concentração de hidrogênio na superfície do catalisador (mol/L)
$c_{i,s}$	Concentração da espécie $i$ na superfície do catalisador (mol/L)
$c_s$	Concentração na superfície do catalisador (mol/L)
$D$	Difusividade ( $m^2/s$ )
$D/R^2$	Tempo difusional ( $s^{-1}$ )
$D_0$	Difusividade intrínseca ( $m^2/s$ )
$D_{ef}$	Difusividade efetiva ( $m^2/s$ )
$D_k$	Difusividade de Knudsen ( $m^2/s$ )
$D_m$	Difusividade molecular ( $m^2/s$ )
$D_s$	Difusão superficial ( $m^2/s$ )
$E$	Energia de ativação (kJ/mol)
$F$	Vazão volumétrica ( $m^3/s$ )
$g$	Amplitude do gradiente de campo magnético
$J$	Fluxo Molar ( $mol/m^2.s$ )
$J^D$	Fluxo molar combinado (Knudsen e Molecular) ( $mol/m^2.s$ )
$J^S$	Fluxo molar de superfície ( $mol/m^2.s$ )
$J^V$	Fluxo molar viscoso ( $mol/m^2.s$ )
$K$	Constante de Equilíbrio
$K$	Constante de Boltzmann ( $m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$ )
$k_f, k_c$	Constante de transferência de massa no filme externo
$k_{fs}$	Coeficiente de transferência fluido-sólido na superfície do catalisador
$k_i$	Constante de velocidade da reação

$L$	Parâmetro definido pela equação 5.9
$M_i$	Massa molar da espécie $i$ (g/gmol)
$n$	Número de átomos de carbono na molécula
$n$	Valência do cátion (Equação 4.20)
$p$	Pressão (bar)
$Pe$	Número de Peclet
$q$	Quantidade adsorvida (%g/g de catalisador)
$q^-$	Concentração média de adsorvato (mol/g de catalisador)
$R$	Constante dos gases (L. kPa. K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )
$r$	Distância das moléculas a superfície sólida (m)
$r^2$	Deslocamento quadrático médio das partículas
$Re$	Número de Reynolds
$R_p$	Raio da partícula do catalisador (m)
$r_p$	Raio médio dos poros (m)
$Sc$	Número de Schimdt
$Sh$	Número de Sherwood
$T$	Temperatura (°C)
$t$	Tempo (s)
$v$	Volume molar de difusão do gás (m <sup>3</sup> /mol)
$V_f$	Volume de fluido (m <sup>3</sup> )
$V_S$	Volume molar do sólido adsorvente (m <sup>3</sup> /mol)
$W_n$	Fração mássica do hidrocarboneto com $n$ átomos de carbono na molécula
$\alpha$	Fator de crescimento da molécula
$\beta_n$	Raízes da Equação 5.8
$\gamma$	Razão giromagnética (Equação 4.21)
$\delta$	Duração do pulso em experimentos de PFG NMR
$\Delta G$	Energia livre de Gibbs (kJ/mol)
$\Delta H$	Variação de Entalpia (kJ/mol)
$\Delta P$	Perda de pressão (bar)
$\Delta S$	Variação de Entropia (kJ/mol. K)

$\varepsilon_p$	Porosidade do leito empacotado
$\lambda$	Espessura da Membrana (m)
$\mu$	Potencial Químico
$\mu$	Viscosidade dinâmica (Pa.s)
$\sigma_{AB}$	Diâmetro de colisão do potencial de Lennard-Jones (m)
$\Phi$	Módulo de Thiele
$\Phi$	Porosidade do catalisador
$\Psi$	Gradiente de campo magnético
$\omega$	Integral de colisão
$\tau$	Tortuosidade

# Sumário

<b>Resumo</b>	<i>i</i>
<b>Abstract</b>	<i>ii</i>
<b>Lista de Figuras</b>	<i>iii</i>
<b>Lista de Tabelas</b>	<i>xiii</i>
<b>Nomenclaturas</b>	<i>xvii</i>
<b>Capítulo 1 - Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 - Preâmbulo	1
1.2 – Objetivos	6
1.2.1 – Objetivo Geral	6
1.2.2 – Objetivos Específicos	6
1.3 – Estrutura da tese	7
<b>Capítulo 2 – Produção de hidrocarbonetos líquidos a partir da síntese de Fischer-Tropsch</b>	<b>9</b>
2.1 – Produção de combustíveis a partir da biomassa	9
2.2 – A Síntese de Fischer-Tropsch (SFT)	11
2.2.1 – Histórico	11
2.2.2 – A reação	13
2.2.3 – Condições operacionais	15
2.2.4 – Catalisadores utilizados e suas características	17
2.2.5 – Produção de hidrocarbonetos por SFT: Dados de conversão e seletividade	21
2.2.6- Estudo de difusão para catalisadores de SFT	25

<b>Capítulo 3 – Adsorção: Princípios e importância para o estudo de difusividade</b>	<b>29</b>
3.1 – Definições e aspectos termodinâmicos	29
3.2 – Equilíbrio e cinética de adsorção	34
3.2.1 – Equilíbrio de adsorção	34
3.2.2 – Cinética de adsorção	37
<b>Capítulo 4 – Difusividade em meios porosos</b>	<b>40</b>
4.1 – Definições	40
4.1.1 – Difusão nos macroporos	43
4.1.1.1 – Difusão molecular ( $D_m$ )	43
4.1.1.2 – Difusão de Knudsen ( $D_k$ )	44
4.1.1.3 – Difusão superficial ( $D_s$ )	45
4.1.1.4 – Escoamento Viscoso (Fluxo de Poiseuille)	48
4.1.1.5 – Difusão de Fick ou difusão ordinária	48
4.1.2 – Difusão nos microporos	51
4.1.3 – Difusão externa	53
4.2 – Métodos experimentais para medir a difusão	54
4.2.1 – Métodos Microscópicos	55
4.2.2 – Métodos Macroscópicos	58
<b>Capítulo 5 – Método Cromatográfico ZLC</b>	<b>62</b>
5.1 – Definições	62
5.2 – Modelagem matemática e estimativa de parâmetros	65
5.3 – Análise das curvas experimentais de dessorção.	72
5.4 – Estado da arte do método ZLC	76
5.4.1 – Aplicações do método ZLC para diferentes sorbatos	76
5.4.2 – Aplicações do método ZLC para alcanos.	80

<b>Capítulo 6 – Materiais e Métodos</b>	<b>86</b>
<b>6.1 – Etapas da pesquisa</b>	<b>86</b>
<b>6.2 – Ensaios Experimentais</b>	<b>88</b>
6.2.1- Caracterização do Catalisador	88
6.2.1.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET)	88
6.2.1.2 – Difração de Raio-X (DRX)	89
6.2.1.3 – Fluorescência de Raios-X (FRX)	90
6.2.1.4 – Caracterização textural (Adsorção física com N <sub>2</sub> )	90
6.2.1.5 – Volume Específico.	90
6.2.2 – Estudo de difusividade de n-parafinas	91
6.2.2.1 – Descrição do aparato Experimental	91
6.2.2.1.1 – Equipamento do Laboratório de Processos Adsorptivos (UFC)	91
6.2.2.1.2 – Equipamento do Laboratório de Processos de Separação (Universidade de Edimburgo).	99
6.2.3 – Estudo da reação em escala piloto	105
6.2.3.1 – Carregamento do Reator	109
6.2.3.2 – Comissionamento	111
6.2.3.3 – Etapa de Secagem e Ativação do catalisador	111
6.2.3.4 – Reação	112
6.2.3.5 – Desparafinação e oxidação	114
<b>Capítulo 7 – Caracterização do Catalisador Mesoporoso CFT-01</b>	<b>116</b>
<b>7.1 – Caracterização do catalisador CFT-01</b>	<b>116</b>
7.1.1 – Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	116
7.1.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	120
7.1.3 – Fluorescência de Raio-X (FRX)	122
7.1.4 – Difração de Raio-X (DRX)	122

7.1.5 – Caracterização textural – Adsorção Física com N <sub>2</sub>	123
7.1.6 – Volume específico e Porosidade	126
<b>Capítulo 8 – A difusividade de n-alcenos em catalisador de Fischer-Tropsch</b>	<b>128</b>
8.1 – Avaliação das condições de trabalho no sistema ZLC.	128
Estudo de caso: catalisador na forma de pó.	
8.1.1 – Ensaio em Branco	129
8.1.2 – Influência da granulometria do catalisador na cinética de dessorção	132
8.1.2.1 – Influência da vazão do gás de purga na cinética de dessorção.	132
8.1.2.2 – Influência da temperatura nos parâmetros da cinética de dessorção.	147
8.1.2.3 – Modelagem matemática	152
8.1.3 – Influência da quantidade de catalisador na coluna do sistema ZLC.	156
8.1.3.1 – Influência da vazão e do tipo de gás de purga na cinética de dessorção.	157
8.1.3.2 – Modelagem matemática.	162
8.1.4 – Avaliação estatística do estudo de difusão realizado para diferentes massas de catalisador na coluna ZLC.	166
8.1.4.1 – Estudo de repetitividade dos ensaios experimentais realizados no equipamento do Laboratório de Processos Adsorptivos (LP1).	166
8.1.4.2 – Estudo estatístico da(s) variável(eis) que influenciam no estudo da difusividade para o catalisador CFT -01 na forma de pó.	168
8.1.4.3 – Avaliação da reprodutibilidade	174
8.1.4.3.1 – Dados de Equilíbrio	174
8.1.4.3.2 - Influência da temperatura e da concentração do sorbato no estudo de difusão no catalisador CFT-01 na forma de pó.	176
8.1.4.3.3 - Estudo da repetitividade dos ensaios experimentais realizados no equipamento do Instituto de Materiais e Processos da Universidade de Edimburgo.	180

8.1.4.3.4 – Comparação entre os resultados obtidos no Laboratório de Processos Adsorptivos (UFC) e os obtidos na Universidade de Edimburgo.	182
<b>8.2 – Avaliação das condições de trabalho no sistema ZLC.</b>	<b>184</b>
<b>Estudo de caso: catalisador na forma de <i>pellet</i>.</b>	
8.2.1 – Ensaio em branco	184
8.2.2 – Dados de Equilíbrio	187
8.2.3 – Influência da concentração na difusividade.	191
8.2.4 – Influência da temperatura na difusividade.	198
8.2.5 – Estudo de repetitividade dos experimentos com o catalisador na forma de <i>pellet</i> .	202
8.2.6 – Estudo da difusividade para diferentes tipos de gás de purga.	203
8.2.7 – Comparação entre os resultados obtidos entre o catalisador na forma de pó e <i>pellet</i> .	205
<b>8.3 – Estudo comparativo entre os resultados obtidos com o catalisador CFT-01 e os apresentados no estado da arte.</b>	<b>209</b>
8.3.1 – Estudo da difusividade de n-alcanos utilizando diferentes técnicas de análise.	209
8.3.2 – Estudo da difusividade de n-alcanos utilizando o método ZLC	212
<b>Capítulo 9 – A reação de Fischer-Tropsch em escala piloto</b>	<b>215</b>
<b>9.1 – A Reação de Fischer-Tropsch</b>	<b>215</b>
9.1.1 – Secagem e ativação do catalisador	215
9.1.2 – Reação de Fischer-Tropsch em escala piloto	218
9.1.2.1 – Avaliação da estabilidade operacional da FT-01.	218
9.1.2.2 – Estudo da reação de Fischer-Tropsch	224
9.1.2.2.1 – A influência da velocidade espacial (GHSV) na conversão de CO e H <sub>2</sub>	224
9.1.2.2.2 – A influência da temperatura e da razão H <sub>2</sub> /CO na conversão de CO e H <sub>2</sub>	227

9.1.2.2.3 – Produtividade de hidrocarbonetos.	231
9.1.2.2.4 – Seletividade a C <sub>5+</sub>	234
9.1.2.2.5 – Comparação entre os dados obtidos em escala de bancada e piloto.	240
<b>Capítulo 10 – Influencia da difusividade nos dados de conversão e seletividade da reação de Fischer-Tropsch.</b>	243
10.1 – Estudo da difusividade limitante na dessorção dos hidrocarbonetos	243
10.2 – Influência da difusividade nos dados de conversão e seletividade na SFT utilizando o catalisador CFT-01.	249
<b>Capítulo 11 – Conclusões e Sugestões</b>	252
<b>Referências</b>	260

# **Capítulo 1**

## **Introdução**

### **1.1 - Preâmbulo**

Os biocombustíveis são compostos que contribuem para a redução dos impactos ambientais causados pelos combustíveis de origem fóssil, devendo-se, para a produção destes, levar em consideração os recursos naturais de cada país. Dentre os combustíveis provenientes da biomassa, os que atualmente merecem destaque são o etanol, aplicado a motores ciclo Otto e o biodiesel, empregado em motores ciclo diesel.

Além dos biocombustíveis de 1ª geração, ou seja, que foram gerados a partir da biomassa, existem os de 2ª geração, que são formulados a partir dos resíduos de biomassa. Uma possibilidade para a produção dos biocombustíveis de 2ª geração é a utilização da rota BTL (*biomass to liquid*), que consiste na utilização do processo de gaseificação para transformar a biomassa em um insumo conhecido como gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio). A partir do gás de síntese gerado, o reator de Fischer-Tropsch produz os hidrocarbonetos líquidos, isentos de contaminantes (compostos sulfurados e nitrogenados, por exemplo) e que podem ser aplicados na formulação de combustíveis de alto desempenho, tais como querosene de aviação e diesel.

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é uma reação catalítica que converte a mistura  $H_2$  e  $CO$ , em uma matriz complexa de produtos, constituída de alcenos (olefinas), alcanos (parafinas) e compostos oxigenados (ex: álcoois, aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas), além de água. As parafinas geradas são, usualmente, de cadeias lineares, que vão do metano até ceras, passando pela nafta, diesel e querosene de aviação, podendo chegar a produzir hidrocarbonetos com até 100 átomos de carbono. As temperaturas comumente utilizadas na SFT variam entre 200 °C e 350 °C (RAMOS *et al.*, 2011).

A produção de hidrocarbonetos líquidos a partir da biomassa é um tema bastante novo e é motivo de muitas pesquisas no mundo inteiro, tendo em vista o grande apelo ambiental das agências reguladoras, além do alto investimento para implementação de uma planta BTL. Neste cenário, em se tratando da etapa de reação de Fischer-Tropsch, é premente o desenvolvimento de catalisadores que apresentem alta resistência mecânica e elevada performance em termos de conversão durante a reação, além da definição de condições operacionais otimizadas. Os parâmetros operacionais que podem influenciar na SFT são pressão, temperatura, velocidade espacial, relação  $H_2/CO$ , quantidade e textura do catalisador e tamanho da partícula. Estes parâmetros estão diretamente ligados à conversão aos produtos e seletividade do catalisador, sendo, por este motivo, objeto de investigação na comunidade científica, de forma a garantir a maior produtividade e eficiência do catalisador na SFT.

Wender (1996) descreve que o controle da SFT está mais associado às considerações cinéticas do que de equilíbrio, observando que a distribuição dos produtos gerados depende da seletividade do catalisador. Modificações na estrutura ou composição do catalisador podem levar a alterações importantes tanto na seletividade de produtos quanto no rendimento do processo.

Em se tratando de catalisadores, Dry (2002) e Schulz (1999) asseguram que somente a utilização dos metais Fe, Ni, Co e Ru, na fase ativa, tem aplicação comercial para a SFT. Dry (2002) afirma ainda que a relação de custos para o uso de cada catalisador segue respectivamente, a seguinte proporção: 1:250:1000:50000. Em condições normais de operação, catalisadores com base em Ni, produzem muito metano enquanto que os com Ru são muito ativos, porém seu alto custo e baixa disponibilidade limitam sua aplicação. Os catalisadores mais utilizados industrialmente são aqueles à base de Fe e Co.

O'Brien et al.(1997) afirmam que catalisadores de ferro são mais versáteis do que catalisadores à base de cobalto, produzindo menos metano e promovendo maior formação de alcenos, oxigenados e hidrocarbonetos ramificados, dependendo dos promotores utilizados e das condições operacionais estabelecidas.

Catalisadores de cobalto são escolhidos para a SFT quando se desejam altos rendimentos na produção de alcanos de cadeia longa. Outras características no uso deste metal são baixa produção de compostos oxigenados, alta estabilidade (quando comparados a catalisadores à base de ferro) sob condições de operação e baixa tendência a formar carbetos (ERNST et al., 1999).

Em relação ao suporte, Lesaint et al. (2008) destacam que um dos mais utilizados é a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), em reações com catálise heterogênea, por apresentar baixo custo, estabilidade estrutural e possibilidade de ser preparada com uma grande variedade de tamanhos e distribuição de poros. Este material, devido a sua acidez, pode apresentar atividade catalítica.

Mandon & Iglesia (1994) afirmam que, em processos catalíticos, limitações na difusão *intrapellet* dos reagentes e produtos, frequentemente, influenciam na taxa de reação e na seletividade. Durante a SFT, hidrocarbonetos de alta massa molar são gerados e, dependendo do tamanho dos poros do catalisador, pode ocorrer limitação na saída destes produtos. Como resultado, severas restrições à entrada dos reagentes ( $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ ) podem ocorrer, ocasionando uma mudança na distribuição dos produtos gerados.

Ainda Mandon & Iglesia (1994) destacam que a remoção de produtos do interior do catalisador leva ao aumento de readsorção de olefinas, incrementando a seletividade para hidrocarbonetos de alta massa molar. Por outro lado, com a restrição na entrada de  $\text{CO}$  no sítio ativo, há uma tendência a formar produtos leves, diminuindo a seletividade de  $\text{C}_{5+}$ . Portanto, deve-se projetar o catalisador de forma que tenha níveis intermediários de restrições difusionais, de modo que a seletividade a  $\text{C}_{5+}$  seja maximizada.

Nesse cenário, é premente a avaliação da difusividade em catalisadores aplicados à SFT, já que pouco é discutido sobre este tema no estado da arte, o que torna o presente estudo inovador e importante para o desenvolvimento e aprimoramento de novos catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch. A difusividade dos produtos pode ser uma etapa limitante na reação e, por este motivo, pode ser decisiva nos resultados de conversão, seletividade e produtividade na SFT.

A difusividade em sólidos porosos depende de diversos fatores tais como concentração do sorbato na superfície do adsorvente/catalisador, temperatura, porosidade, diâmetro do poro e raio crítico da molécula. Sendo assim, tais fatores podem influenciar na técnica experimental adotada para a obtenção da difusividade efetiva. É importante destacar que cada suporte ou adsorvente tem características próprias e, por esse motivo, deve ser avaliado de forma específica, garantindo-se que os resultados de difusão sejam confiáveis.

Atualmente, existem diversos métodos experimentais, publicados na literatura, para obtenção da difusividade, que podem ser classificados em dois grupos, a saber: 1) microscópicos (Ressonância magnética nuclear e QENS – *quase-elastic neutron scattering*); e 2) macroscópicos (gravimétrico e coluna de comprimento zero – ZLC – “*zero length column*”). A literatura especializada em estudo de difusão em sólidos porosos tem discutido a respeito das discrepâncias entre os dados de difusividade obtidos por diferentes técnicas experimentais. Este fato provoca um contínuo estudo e discussão para obtenção de resultados mais confiáveis de difusividade.

Diversos autores estudaram a difusividade de n-parafinas, como por exemplo, Jobic (2000) que utilizou a técnica QENS para medidas de difusividade de n-alcanos em ZSM-5. Este autor comparou os resultados obtidos com os métodos de simulação molecular, permeação em membrana e ZLC, evidenciando que os dados obtidos, por diferentes métodos, para n-alcanos com 6 átomos de carbono são relativamente próximos, entretanto, para alcanos de cadeia maior, percebeu uma expressiva diferença. Sendo assim, os dados encontrados, por diferentes técnicas, podem não ser absolutos e devem ser comparados com dados da literatura.

Dentre os métodos mencionados, para estimativa da difusividade, destaca-se o cromatográfico ZLC (EIC & RUTHVEN, 1988a), devido à simplicidade e facilidade de reduzir ou remover os efeitos causados pela resistência à transferência de massa em um sólido poroso. Como premissa deste método, devem-se desprezar os efeitos de transferência de calor e massa no filme, e determinar a resistência à difusão na região dos macroporos e microporos.

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

Grande (2004) utilizou a técnica do ZLC para caracterizar o mecanismo controlador de transferência de massa (macroporo ou microporo).

Eic & Ruthven (1988a) desenvolveram o método ZLC, com o objetivo de medir a difusividade intracristalina do o-xileno em zeólita NaX, variando o diâmetro dos cristais em 50  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$ . Os resultados obtidos foram bastantes promissores devido à sua proximidade com os encontrados utilizando o método gravimétrico. Segundo estes autores, esta técnica requer um aparato experimental simples e de custo operacional baixo, apresentando as mesmas características do método convencional de cromatografia, entretanto, eliminando os efeitos da dispersão axial.

O método ZLC foi desenvolvido, originalmente, para possibilitar a obtenção da difusividade em condições nas quais não há influência da dispersão axial, pois se utiliza uma pequena quantidade de adsorvente/catalisador, ou seja, uma coluna de comprimento zero. Nos experimentos desta técnica, deve-se utilizar altas vazões de gás de purga, de forma a se garantir a rápida transferência de calor e de massa, como também manter a baixa concentração do sorbato na superfície do cristal durante a dessorção, evitando-se, assim, a formação de filme externo à partícula.

De uma forma geral, os experimentos são conduzidos para a saturação de uma pequena quantidade de adsorvente/catalisador, com baixa concentração de sorbato, objetivando-se atender à Lei de Henry. A dessorção deste sorbato realiza-se com um gás inerte (He, Ar ou  $\text{N}_2$ ). Como a taxa de redução da concentração está diretamente relacionada com a taxa do transporte intracristalino, o coeficiente de difusão na região dos microporos pode ser estimado.

Neste contexto, o presente trabalho vem contribuir para a avaliação da influência da difusividade dos n-alcanos no catalisador aplicado na síntese de Fischer-Tropsch. Vem, também, demonstrar que o método ZLC pode ser utilizado para o estudo de difusividade em catalisadores suportados em  $\gamma$ -alumina para a SFT. Além disso, esta pesquisa fornecerá informações importantes a respeito das

melhores condições experimentais de uso do sistema ZLC para um catalisador mesoporoso típico aplicado à SFT.

Este estudo mostra-se pioneiro na quantificação da difusividade em catalisador aplicado à síntese de Fischer-Tropsch, já que muitos trabalhos encontrados na literatura reportam que o efeito cinético da reação é ocasionado por problemas difusivos dos reagentes e, principalmente, dos produtos, sendo essa, entretanto, uma avaliação qualitativa, sem o conhecimento quantitativo do mecanismo de difusão que ocorre internamente no catalisador.

## **1.2 – Objetivos**

### **1.2.1 – Objetivo Geral**

Este trabalho tem como principais objetivos realizar a avaliação de um catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch em escala piloto, quanto à conversão e seletividade e, ainda, determinar a difusividade efetiva de n-alcenos no mesmo catalisador, utilizando o método cromatográfico ZLC.

### **1.2.2 – Objetivos Específicos**

No presente estudo, foram estabelecidas etapas para facilitar a organização das informações a serem adquiridas experimentalmente e se atingir o objetivo geral definido acima, quanto à avaliação do catalisador mesoporoso para a SFT, em termos de conversão, seletividade e difusividade de hidrocarbonetos. Tendo isto em vista, os objetivos específicos deste trabalho são:

- Caracterizar o catalisador mesoporoso quanto à sua composição, morfologia e textura;

- Aplicar o método cromatográfico ZLC para o estudo de difusividade dos hidrocarbonetos  $n\text{-C}_7$ ,  $n\text{-C}_9$ ,  $n\text{-C}_{12}$  e  $n\text{-C}_{16}$ , avaliando os principais parâmetros, como granulometria do catalisador e sua forma (pó ou *pellet*), massa de catalisador na coluna do sistema ZLC, vazão de gás de purga e tipo de gás inerte utilizado;
- Comparar as curvas experimentais obtidas no presente estudo com os dados teóricos obtidos a partir do modelo matemático do sistema ZLC, desenvolvido por Eic & Ruthven (1988a);
- Verificar a atividade do catalisador mesoporoso em forma de *pellet*, para a síntese de Fischer-Tropsch em escala piloto, avaliando a conversão de  $\text{H}_2$  e CO e a sua seletividade a hidrocarbonetos de cadeia longa;
- Definir o tipo de difusividade predominante dos n-alcanos investigados e, com isto, discutir o provável mecanismo de difusão destas moléculas no catalisador mesoporoso em estudo, avaliando a influência desta propriedade na conversão e na seletividade da SFT;

### 1.3 – Estrutura da tese

Como forma de facilitar o entendimento do assunto tratado no presente trabalho, dividiu-se o mesmo em 12 capítulos, de forma a situar o leitor em relação aos dois temas principais da tese, quais sejam a reação de Fischer-Tropsch e a difusividade de n-alcanos em catalisador aplicado à SFT.

Os Capítulos de 2 a 5 correspondem à revisão bibliográfica do trabalho em tela, os quais abordam o estado da arte relacionado, respectivamente, a Síntese de Fischer-Tropsch, adsorção, difusão em meios porosos, principais técnicas para estimativa da difusividade e método cromatográfico ZLC. No Capítulo 6 descreve-

se a metodologia experimental realizada, assim como apresentam-se todas as condições de ensaios executadas para este trabalho.

Os Capítulos de 7 a 10 apresentam, respectivamente, os resultados e discussão sobre os temas, a saber: 1) caracterização do catalisador; 2) aplicação do método ZLC para obtenção da difusividade efetiva; 3) avaliação de desempenho da reação de Fischer Tropsch; e 4) influência da difusividade nos dados obtidos na síntese de Fischer-Tropsch. O Capítulo 11 apresenta as conclusões obtidas e as sugestões para trabalhos futuros.

## **Capítulo 2**

### **Produção de hidrocarbonetos líquidos a partir da síntese de Fischer-Tropsch**

*Durante os últimos 20 anos, muitos investimentos têm sido realizados para produção de energia, utilizando as rotas gas to liquid (GTL) e coal to liquid (CTL) enquanto a comercialização da rota biomass to liquid (BTL), ainda está em fase exploratória. Isto é resultado do crescente aumento da demanda mundial por hidrocarbonetos líquidos. Uma grande vantagem das rotas supracitadas é a produção de combustíveis limpos, isentos de contaminantes danosos ao meio ambiente tais como os compostos sulfurados e nitrogenados (MOGALICHERLA et al. 2012).*

*Sendo assim, esse capítulo apresenta uma contextualização da importância do estudo da rota BTL e o estado da arte da síntese de Fischer-Tropsch sendo esta, etapa fundamental na produção de combustíveis de alto valor agregado. Um componente que merece destaque é o catalisador utilizado nesta reação, o qual deve ser projetado e confeccionado de forma a ter o melhor desempenho possível e um custo factível para o processo.*

#### **2.1 – Produção de combustíveis a partir da biomassa**

Atualmente, uma crescente preocupação vem despontando em relação a preservação do meio ambiente, devido ao aumento expressivo de elementos poluentes (principalmente SO<sub>x</sub> e NO<sub>x</sub>) e pela elevada concentração de dióxido de carbono na atmosfera, sendo este último componente o principal responsável pelo efeito estufa.

As principais fontes de disseminação dos gases poluentes são aquelas provenientes da queima de combustíveis veiculares derivados do petróleo, a mais conhecida emprega fonte fóssil de energia. Ao serem utilizados para geração de energia mecânica, através de sua combustão, a gasolina e o óleo diesel – principais combustíveis veiculares empregados na atualidade – liberam no ar compostos de enxofre e nitrogênio, assim como carbono, na forma de CO e CO<sub>2</sub> (DEMIRBAS, 2007).

Durante os últimos anos, tornou-se preeminente o desenvolvimento de combustíveis alternativos, biodegradáveis e menos nocivos ao meio ambiente, que possam ser aplicados em motores ciclo Otto (para a gasolina) e ciclo diesel (para o diesel). Dentro do cenário energético global surgem com destaque, os biocombustíveis, cujo principal objetivo é ao mesmo tempo, suprir a cadeia de abastecimento de combustíveis veiculares e mitigar os efeitos danosos decorrentes do uso excessivo dos combustíveis de origem fóssil.

Os biocombustíveis são compostos por muitas variáveis que determinam os seus tipos e características, sempre considerando os recursos naturais dos países. Dentre os combustíveis provenientes da biomassa, os mais utilizados atualmente são o etanol, aplicado a motores ciclo Otto e o biodiesel, empregado em motores ciclo diesel.

Como forma de aproveitar a matriz energética procedente da biomassa, atualmente muitas pesquisas tem-se voltado para o desenvolvimento de rotas alternativas para a produção de combustíveis de alto valor agregado. Dentre essas possibilidades, destaca-se a utilização da rota BTL (*biomass to liquid*), na qual transforma biomassa residual (como por exemplo, bagaço de cana-de-açúcar) em hidrocarbonetos líquidos. A **Figura 2.1** apresenta um diagrama de blocos simplificado de uma planta BTL.

Um requisito que merece atenção na etapa reacional de Fischer-Tropsch é a engenharia dos reatores, uma vez que a conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos é altamente exotérmica e, dessa forma, a geometria destes equipamentos assim como o sistema de resfriamento necessita ser bastante robusto para uma operação estável e segura. Além do projeto dos

equipamentos, a engenharia dos catalisadores empregados nessa reação deve ser ponto de atenção e estudada de forma conjunta ao desenvolvimento dos reatores (GEERLINGS et al., 1999).

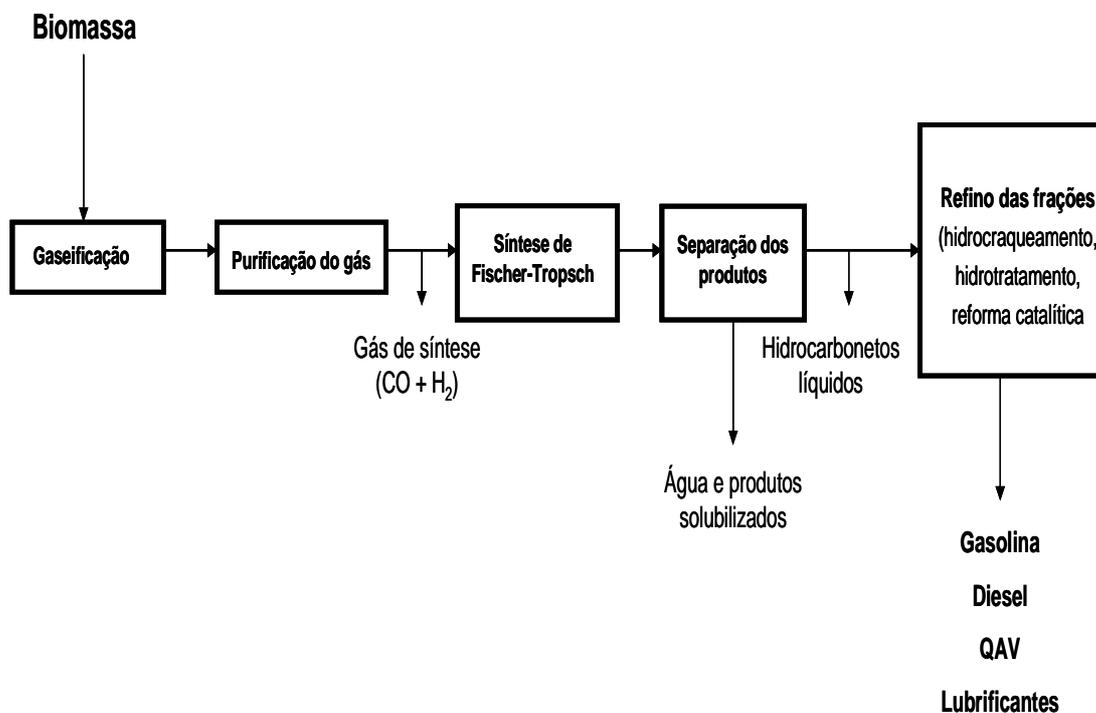


Figura 2.1 – Diagrama de blocos simplificado de uma planta BTL

## 2.2 – A Síntese de Fischer-Tropsch (SFT)

### 2.2.1 – Histórico

No início de 1920, Franz Fischer e Hans Tropsch descobriram que hidrocarbonetos líquidos podiam ser produzidos sob determinadas condições a partir de uma mistura específica de monóxido de carbono e hidrogênio (gás de síntese) em presença de um catalisador. Esse processo ficou conhecido como a síntese de Fischer-Tropsch (STF). O desenvolvimento da STF ocorreu mais por

razões estratégicas do que econômicas na Alemanha durante a segunda guerra mundial e na África do Sul durante o regime do *apartheid* (SOUZA, 2010).

As primeiras publicações de Fischer e Tropsch em 1926, continham um conjunto de observações de grande interesse para o posterior desenvolvimento da síntese de hidrocarbonetos, a saber:

- os principais catalisadores para hidrogenação do monóxido de carbono, visando à produção de hidrocarbonetos são o ferro, o cobalto e o níquel. O catalisador de cobalto tem grande tendência a produzir hidrocarbonetos alifáticos com mais de um átomo de carbono por molécula. O ferro é o menos ativo, e o níquel apresenta alta atividade na hidrogenação, favorecendo a formação de metano;

- óxidos de difícil redução, tais como ZnO e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, promovem a conversão do gás de síntese e diminuem a tendência do catalisador a sinterização;

- a presença de pequenas quantidades de álcali no catalisador favorece a formação de hidrocarbonetos de alta massa molar;

- a adição de determinadas quantidades de cobre é útil no caso do catalisador de ferro, melhorando a sua redutibilidade, e permitindo o uso de temperaturas mais baixas para a redução. No caso do catalisador de níquel ocorre, contudo a formação de ligas com o cobre;

- o gás de síntese deve ser livre de enxofre, o que pode ser conseguido pela hidrogenação catalítica dos compostos orgânicos de enxofre a sulfetos de hidrogênio.

A síntese de Fischer-Tropsch foi o primeiro processo a ser usado em grande escala na conversão de gás de síntese em combustíveis líquidos. As duas principais reações envolvidas na hidrogenação do CO para produção de hidrocarbonetos líquidos são a SFT e a síntese de metanol. As duas reações diferem em duas etapas: CO é adsorvido dissociativamente na SFT, enquanto que na síntese do metanol o CO é adsorvido sem ruptura da ligação C-O.

Durante o período conhecido como “idade do petróleo” (década de 50), o petróleo existente era abundante, e por esse motivo o mesmo era barato. Face a esse fato, o processo SFT perdeu um pouco de interesse, exceto a indústria Sul-

Africana Sasol, que continuou investindo na tecnologia, utilizando o carvão como matéria prima para geração do gás de síntese. Na época a África do Sul apresentava poucas reservas de petróleo (SCHULZ, 1999).

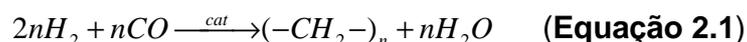
No final dos anos 60 e início dos anos 70, motivada pela crise do petróleo, devido ao embargo árabe em 1972, a SFT voltou ao cenário mundial como uma alternativa de produzir combustíveis líquidos. Isto representou uma oportunidade para a SASOL utilizar os conhecimentos acumulados nesta reação. A empresa sul-africana considera o seu *background* na aplicação da SFT uma das cinco forças motrizes fundamentais do seu crescimento (RAMOS et al., 2011).

Atualmente, existe uma nova tendência em investimentos nas rotas ditas XTL (onde X pode ser B de biomassa, G de gás ou C de carvão), devido ao cenário exigido pelos órgãos ambientais no mundo inteiro, requerendo a produção de combustíveis limpos e isentos de contaminantes agressivos ao meio ambiente.

### 2.2.2 – A reação

Os produtos da reação de Fischer-Tropsch consistem primordialmente em uma variedade de parafinas e olefinas, podendo considerar que para um mesmo número de carbono, estes componentes apresentam as mesmas propriedades tais como pressão de vapor e difusividade. Porém, para facilitar o entendimento do mecanismo, deve-se assumir que CO e H<sub>2</sub> reagem estequiometricamente para produzir exclusivamente parafinas (não reativas) e água (ZHAN & DAVIS, 2002).

Arcuri et al. (2001) descrevem a reação de Fischer-Tropsch conforme apresentada na **Equação 2.1**. Segundo estes autores, esta reação pode gerar hidrocarbonetos de alta massa molar, chegando em até 100 átomos de carbono na cadeia. Bharadwaj & Schmidt (1994), afirmaram que os metais mais utilizados nos catalisadores desta reação são o Fe, Co e Ru ou similares.



Na SFT ocorrem diversas reações paralelas e as principais delas estão apresentadas na **Tabela 2.1**. Para que cada reação ocorra, vários fatores podem influenciar o mecanismo, seletividade e conversão, dentre os quais podem-se destacar: tipo de catalisador, condição operacional e configuração do reator.

**Tabela 2.1** – Principais reações da síntese de Fischer-Tropsch

Nome	Reação
Parafinas	$(2n+1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$
Olefinas	$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$
Álcoois	$2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)H_2O$
Water Gas-Shift (WGS)	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
Reação de Boudouart	$2CO \rightarrow C + CO_2$
Deposição de Coque	$H_2 + CO \rightarrow C + H_2O$

Ramos et al. (2011) afirmam que a reação WGS é uma importante reação paralela, minimizando a produção de água e aumentando a produção de CO<sub>2</sub>. A água é o subproduto mais indesejado da SFT, podendo afetar negativamente o desempenho industrial dos catalisadores (conversão, estabilidade e seletividade). Em termos cinéticos, acredita-se que a etapa determinante da taxa é a formação do monômero (-CH<sub>2</sub>) na superfície do catalisador.

Sage & Burke (2011) relatam que a formação de hidrocarbonetos na SFT segue a distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF), conforme o modelo apresentado na **Equação 2.2**, onde  $W_n$  é a fração mássica do hidrocarboneto com n átomos de carbono na molécula,  $\alpha$  é a probabilidade das moléculas de hidrocarbonetos continuarem a reagir para formar moléculas maiores (fator de crescimento da cadeia). Entretanto, para muitos catalisadores, incluindo os comumente utilizados tais como os de Fe e Co, Sage & Burke (2011) observaram um desvio em relação à distribuição ideal.

Observa-se que quanto mais próximo de 1 for o valor de  $\alpha$ , maior o teor de hidrocarbonetos pesados no produto da reação. Este parâmetro varia fortemente com as condições da reação e com o tipo de metal contido no catalisador (RIBEIRO, 2009).

$$W_n = n(1-\alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1} \quad \text{(Equação 2.2)}$$

Apesar da SFT ser conhecida há bastante tempo, o mecanismo desta reação ainda é objeto de estudo para muitos pesquisadores no mundo inteiro. Uma das hipóteses clássicas para o mecanismo da reação pode ser descrito nas seguintes etapas:

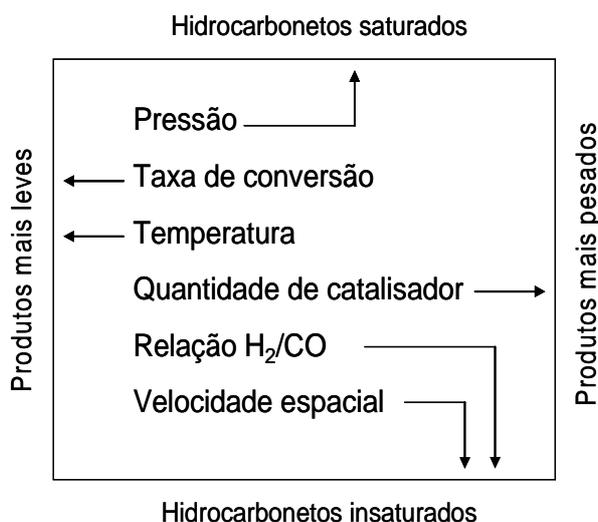
- 1 – Adsorção dos reagentes;
- 2 – Iniciação da cadeia;
- 3 – Crescimento da cadeia;
- 4 – Terminação da cadeia;
- 5 – Dessorção dos produtos;
- 6 – Readsorção para prosseguir a reação.

### 2.2.3 – Condições operacionais

Os parâmetros operacionais que podem influenciar na SFT são: pressão, temperatura, velocidade espacial, relação  $H_2/CO$ , quantidade de catalisador e geometria da partícula. Estes parâmetros estão diretamente ligados a conversão e seletividade dos produtos.

Macedo (1984) apresentou um resumo da influência do aumento das variáveis de operação na seletividade dos produtos SFT, conforme ilustrado na **Figura 2.2**.

De acordo com a **Figura 2.2**, o aumento da pressão da reação provoca o aumento da produção de hidrocarbonetos saturados. A elevação da temperatura e da taxa de conversão promove a formação de hidrocarbonetos leves. O incremento da quantidade de catalisador promove a formação de produtos mais pesados enquanto que, o aumento da relação  $H_2/CO$  e da velocidade espacial, contribui para a formação de hidrocarbonetos insaturados.



**Figura 2.2** – Influência das variáveis de operação da SFT sobre a seletividade (WENDER, 1996)

Jager (1998) relata que atualmente existem duas opções bem definidas: a SFT a baixas temperaturas – LTFT – *low temperature Fischer-Tropsch* - (< 250 °C) e a altas temperaturas – HTFT – *high temperature Fischer-Trpsch* - (> 250 °C), e pressões na faixa de 10 a 45 bar. Os produtos gerados em processos LTFT produzem uma ampla faixa de hidrocarbonetos ditos pesados ou de alta massa molar enquanto que para a rota HTFT, esperam-se hidrocarbonetos de menor massa molar e olefinas.

Martinez et al. (2007) afirmam que os produtos obtidos na SFT são fortemente dependentes da temperatura de operação. Nos processos que visam à produção de parafinas grau alimentício, diesel e lubrificantes são utilizadas

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

temperaturas na faixa de 210-250 °C sendo denominadas LTFT. Para altas temperaturas, os produtos esperados são  $\alpha$ -olefinas e nafta petroquímica.

Peluso et al. (2001) reportaram que o aumento da temperatura de reação proporciona um aumento da conversão de CO, para diferentes razões  $H_2/CO$ . Neste mesmo trabalho, foi mostrado que o aumento da temperatura leva a um aumento da probabilidade de crescimento da cadeia ( $\alpha$ ), levando a formação de uma elevada fração de alcanos alta massa molar ( $C_{20+}$ ). Foi observado também que o incremento da velocidade espacial promove a diminuição de  $\alpha$ , assim como da conversão de CO.

O comportamento encontrado no trabalho de Peluso et al. (2001) divergiu dos resultados encontrados nos trabalhos de Jager (1998) e Martinez et al. (2007) devido possivelmente ao uso do catalisador do tipo *eggshell*, na qual quando comparado a catalisadores de forma convencionais de *pellet* (cilíndricos ou esféricos, por exemplo), apresenta indícios de que os reagentes e produtos apresentam maior facilidade de difundirem-se, e assim, contribuindo para um melhor balanço entre as reações de hidrogenação e hidrogenólise. Provavelmente esse aprimoramento nos canais difusionais, favorecem um aumento da cadeia carbônica com o aumento da conversão de CO.

A reação de Fischer-Tropsch é altamente exotérmica e por esse motivo, é preeminente a remoção do calor gerado, pois o superaquecimento pode causar: desativação do catalisador devido à sinterização, aumento da formação de metano e comprometimento de aspectos de segurança operacional (DRY, 2002).

#### 2.2.4 – Catalisadores utilizados e suas características

Bartholomew (2003) e Bessell (1993) descrevem que os avanços no desenvolvimento de novos catalisadores para a SFT acontecem há nove décadas e tem apresentado significativas evoluções, desde a formulação de um óxido de cobalto a sofisticados e de alto desempenho suportes para o metal em tela (alumina, sílica e titânio preferencialmente).

De Klerk (2008) reportou que a composição dos produtos gerados na reação de Fischer-Tropsch é principalmente definida pelo tipo de catalisador e pelas condições operacionais estabelecidas. No processo HTFT, em reatores de leito fluidizado borbulhante ou de leito fluidizado circulante, a reação ocorre exclusivamente com catalisadores à base de ferro. Em processos LTFT, existe uma maior flexibilidade quanto ao tipo de catalisador.

Jarger & Espinoza. (1995) comentam que catalisadores de ferro, apresentam como desvantagem, a possibilidade de desativação devido à sinterização das partículas metálicas, oxidação, envenenamento e formação de depósitos de carbono. Outra desvantagem relatada por Kalakkad et al. (1995) é a baixa resistência mecânica que, pode proporcionar problemas operacionais nos reatores, tais como entupimento e aumento da perda de carga.

Devido à excelente atividade para a reação de WGS, o uso de catalisadores de Ferro para a SFT é indicado para processos onde o gás de síntese é gerado a partir do carvão, já que nesses casos é obtida uma baixa relação  $H_2/CO$  (WAN et al., 2006; JIN & DATYE, 2000).

Ding et al. (2013) estudaram o efeito da relação  $H_2/CO$  sob a atividade e seletividade do catalisador  $Fe/Mn/K/SiO_2$ . Estes autores observaram que com o aumento da pressão parcial de CO (menor razão  $H_2/CO$ ), houve um aumento na produção de hidrocarbonetos de alta massa molar.

Osa et al. (2011) avaliaram a atividade de  $Co/Al_2O_3$  para a SFT, e para isso, estudaram a influencia da relação  $H_2/CO$  na conversão de CO. Foi observado que a conversão de CO e a taxa da reação de Fischer-Tropsch aumentaram com o incremento da relação  $H_2/CO$ . Estes autores relataram que a elevada pressão parcial de hidrogênio leva a um enriquecimento das espécies com esse componente sobre a superfície do catalisador, o que pode prejudicar a combinação das espécies de carbono com a fase ativa, conforme já relatado por Rauch et al. (2013) e, portanto, favorecendo a formação de hidrocarbonetos leves.

Catalisadores de cobalto são escolhido para a SFT, quando se desejam altos rendimentos na produção de alcanos de cadeia longa. Outras características no uso deste metal são: baixa produção de compostos oxigenados, alta

estabilidade (quando comparado a catalisadores de ferro) sob condições de operação e baixa tendência a formar carbetos (ERNST et al.,1999). Estes catalisadores possuem alta atividade para hidrogenação, tendendo a formar preferencialmente alcanos lineares, o que não é desejável para produção de gasolina, principal produto do processo HTFT (O'BRIEN et al.,1997). O uso desse tipo de catalisador está associado ao produto desejado, pois apresenta maior custo quando comparado ao catalisador a base de ferro.

Dry (2002) descreve que catalisadores contendo cobalto como metal ativo são utilizados em processos LTFT, pois o uso em temperaturas mais elevadas ocorrerá a formação de excesso de metano e dióxido de carbono.

Em muitos trabalhos, o cobalto tem sido utilizado em conjunto com outro metal (essencialmente do grupo VIII). A adição de pequena quantidade de rutênio facilita a redução do cobalto e favorece a formação de hidrocarbonetos de cadeia longa. A platina aumenta o rendimento global através da dispersão do cobalto. O uso de molibidênio promove o crescimento da cadeia carbônica e aumenta o teor de olefinas no produto (IGLESIA et al., 1994).

Os catalisadores de cobalto são quase que exclusivamente do tipo suportados devido ao alto custo deste metal, limitando a sua composição a pequenas quantidades bem dispersas sobre um suporte poroso. A atividade da reação Water-Gas-Shift (WGS) é baixa e a água é a principal fonte de oxigênio encontrada nos produtos. Os principais promotores da reação são o Ru, Re e Pt, com o objetivo de prevenir a desativação do catalisador por formação de carbono ou oxidação (DIJK, 2001).

Outra material que é bastante estudado e utilizado como suporte é a sílica. Segundo Satterfield (1991), em condições ácidas, a sílica apresenta boa estabilidade estrutural, enquanto que a alumina pode ter a sua estrutura comprometida. Este mesmo autor ainda afirma que este material não adsorve produtos ou reagentes na sua estrutura, o que pode ser uma vantagem quando comparado à alumina.

Devido ao suporte ser um componente fundamental nas propriedades do catalisador da SFT, a atividade está diretamente interligada ao tipo de material

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

selecionado. A atividade catalítica dependerá do número de átomos da fase ativa dispersa no suporte, ou seja, quanto maior a área de exposição maior será a conversão (BORG et al., 2007).

Khodakov et al. (2002) reportam que o suporte influencia fortemente a hidrogenação do CO em catalisadores de cobalto. A ordem crescente de redução da atividade de hidrogenação do CO é  $\text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{C} > \text{MgO}$ . Estes mesmos autores afirmam que a composição química e a porosidade do suporte, influenciam o efeito de dispersão, a redutibilidade e o comportamento catalítico do cobalto suportado.

Song & Li (2006) avaliaram o efeito do tamanho do poro na atividade para SFT de catalisadores suportados em sílica. Os resultados apontaram uma forte influência da porosidade do suporte na estrutura, redução e atividade na síntese de Fisher-Tropsch. Uma dispersão menor da fase ativa foi observada para poros com dimensões maiores.

Xiong et al. (2005) estudaram o efeito da porosidade do suporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em catalisadores de cobalto. Neste trabalho verificou-se que o tamanho dos poros influencia expressivamente: o crescimento dos cristalitos, a redução do catalisador e a atividade na SFT. Observou-se ainda que poros com elevados diâmetros promovem a formação de cristalitos, reduzindo o número de sítios ativos na superfície do catalisador e com isso, a atividade da reação é reduzida.

Storsaeter et al. (2005) observaram que com a adição de 20% de água na reação de Fischer-Tropsch, para o catalisador  $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{CoRe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ocorreu aumento na seletividade de hidrocarbonetos de cadeia longas.

A forma mais utilizada para a SFT é a alumina de transição ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), apresentando uma elevada área específica e estabilidade térmica para a faixa de temperatura utilizada nesta reação (SATTERFIELD, 1991).

Iglesia (1997) relata que diferenças encontradas na seletividade para a fração  $\text{C}_{5+}$  ocorreram devido à estrutura e porosidade do suporte. Nesse contexto, o autor afirma que o uso de suportes com uma variada faixa de diâmetro de poros proporciona uma ampla distribuição de produtos.

Iglesia (1997) demonstra que problemas de difusão dos produtos da reação podem conduzir a um aumento da re-adsorção das  $\alpha$ -olefinas, aumentando a probabilidade de gerar produtos com massa molar cada vez maior. Entretanto, esse fato pode prejudicar o acesso de CO para os poros, promovendo a formação de produtos leves. Sendo assim, o mecanismo de saída dos produtos é muito importante para uma boa conversão da reação, pois, em pouco tempo, os poros do catalisador podem ficar preenchidos por líquido, causando perda de atividade.

### **2.2.5 – Produção de hidrocarbonetos por SFT: dados de conversão e seletividade**

O'Brien et al. (2000) reportaram que catalisadores a base de ferro em distintos suportes, tem a produtividade de hidrocarbonetos reduzida com o aumento da conversão de CO e além disso, neste mesmo trabalho, foi observado um aumento da conversão de hidrocarbonetos com o aumento da velocidade espacial.

Witoon et al. (2011) estudaram o uso de cobalto suportado em sílica meso-macroporosa, e somente mesoporosa. Também foi investigado o efeito da difusão para diferentes tamanhos de partículas, na conversão e seletividade dos hidrocarbonetos. A seletividade a  $C_{5+}$  (hidrocarbonetos gerados a partir de n-pentano) aumentou com o incremento do diâmetro do mesoporo enquanto que as seletividades a  $CO_2$  e metano diminuíram. A existência de macroporos afetou a conversão de CO tanto para partículas de menor diâmetro ( $82,5 \mu m$ ) quanto para as de maior ( $725 \mu m$ ). Entretanto, somente o catalisador com diâmetro maior apresentou significativa mudança na seletividade de  $C_{5+}$  (aumento de 20%) quando comparado ao catalisador mesoporoso. Este resultado confirma o efeito dos macroporos no rápido transporte dos reagentes e produtos.

Liu et al. (2012) utilizaram um catalisador de cobalto suportado em uma nanoestruturada  $\gamma$ -alumina para a SFT, variando o diâmetro de poro. Para o catalisador  $Co/Al_2O_3$  com área superficial de  $200,7 m^2/g$  e diâmetro de poro de  $7,0 nm$ , a conversão de CO foi de 23,5%. Estes resultados foram obtidos na

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

temperatura de 210 °C, razão H<sub>2</sub>/CO igual a 2,0 e velocidade espacial de 4,0 NL/h.g<sub>cat</sub>.

Borg et al. (2007) realizaram uma avaliação no efeito da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na seletividade na SFT, sob condições industrialmente conhecidas (T = 483 K, P = 20 bar e H<sub>2</sub>/CO = 1). Foram preparados 13 catalisadores por impregnação da fase ativa (cobalto e rênio) no suporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), variando as características do poro. Segundo estes autores, resultados promissores foram encontrados relacionando o tamanho da partícula de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, o tamanho do poro do catalisador e a seletividade a C<sub>5+</sub>. O melhor resultado obtido foi 84,1% de seletividade para C<sub>5+</sub>, com um catalisador com diâmetro médio de poro de 23,7 nm e área superficial de 92 m<sup>2</sup>/g. Para efeito comparativo, o pior resultado dentre os apresentados, foi de 79,5% de seletividade de C<sub>5+</sub>. Neste caso, o diâmetro do poro era de 5,7 nm enquanto que a área superficial foi de 168 m<sup>2</sup>/g. Estes dados corroboram o que foi evidenciado pelos autores.

Xiong et al. (2005) publicaram o efeito do tamanho do poro no suporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) para diferentes temperaturas de calcinação, no desempenho do Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A atividade e a seletividade dos catalisadores investigados parecem ser dependentes da porosidade do Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As condições operacionais utilizadas nesse estudo foram T = 230 °C, P = 1,0 MPa e CO/H<sub>2</sub> = 2,0. Foi observado que com o aumento do tamanho de poro, a conversão de CO diminui, a formação de metano aumenta e a seletividade de C<sub>5+</sub> diminui. A maior seletividade a C<sub>5+</sub> encontrada foi de 80,01%.

Ainda no trabalho de Xiong et al. (2005), foi mostrado que existe uma forte influência da velocidade espacial (GHSV), na conversão de CO, utilizando catalisador de cobalto suportado em alumina. Para uma GHSV de 2000 h<sup>-1</sup> e 8000 h<sup>-1</sup>, estes autores encontraram uma conversão de CO respectivamente de 38,67% e 8,18%. Esse fato é esperado já que, com o aumento da velocidade espacial, há um menor tempo de contato entre os reagentes (H<sub>2</sub> e CO) e a fase ativa, e assim, não promovendo a reação. Neste mesmo trabalho, foi observado que ocorreu uma redução na seletividade de C<sub>5+</sub> com o aumento da velocidade espacial devido as

olefinas terem sido removidas mais rapidamente do leito catalítico, impedindo o crescimento da cadeia carbônica.

Visconti et al. (2007) utilizaram o catalisador  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  para desenvolver um modelo cinético. Neste trabalho, os ensaios experimentais ocorreram em um micro-reator de leito fixo, com 2g de catalisador e um diâmetro de partícula de 75  $\mu\text{m}$ , nas seguintes condições:  $T = 210\text{ }^\circ\text{C} - 235\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $P = 8 - 25\text{ bar}$ , razão molar de alimentação  $\text{H}_2/\text{CO} = 1,8 - 2,7$ ; velocidade espacial do gás =  $2000 - 7000\text{ cm}^3/\text{h}/\text{g}_{\text{cat}}$ . O modelo proposto é bastante simplificado, considerando somente aspectos cinéticos. Foi observada uma forte influência da temperatura na conversão de CO ( $T = 210\text{ }^\circ\text{C} - X_{\text{CO}} = 13\%$ ;  $T = 235\text{ }^\circ\text{C} - X_{\text{CO}} = 35\%$ ). Os hidrocarbonetos gerados apresentaram um tamanho de cadeia de até 49 átomos de carbono. Neste trabalho, não foram apresentados dados de seletividade.

Song & Li (2006) investigaram a influência do tamanho de poro na performance de catalisadores de cobalto suportado em sílica. Foi evidenciado pelos autores que ocorre uma forte influência da porosidade do suporte na estrutura, redução e atividade na SFT. Uma menor dispersão foi determinada para poros com dimensões maiores. Cristalitos menores foram formados nos poros menores e apresentaram grau de redução menor. Os catalisadores com tamanho de poro na faixa de 6 – 10 nm apresentaram maior atividade e seletividade para  $\text{C}_{5+}$ . A maior conversão de CO encontrada foi de 65,7%, para um diâmetro de poro de 6,6 nm e a seletividade para  $\text{C}_{5+}$  foi de 87,2%.

Hilmen et al. (2001) avaliaram a atividade da  $\gamma$ -alumina para a SFT. Os resultados apontaram uma conversão de CO entre 30% e 50% e uma seletividade em metano de 9,3%, utilizando 12 a 20% de Co sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $210^\circ\text{C}$  e 20 bar. Sapag et al. (2001) variaram o teor de cobalto sob o suporte entre 5% a 20% para a SFT. As reações foram conduzidas a 20 bar variando a temperatura entre  $200\text{ }^\circ\text{C}$  e  $280\text{ }^\circ\text{C}$  e foi constatado que o aumento da temperatura, favoreceu a conversão de CO além da formação de compostos gasosos indesejáveis ( $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_4$  por exemplo).

Saib et al. (2002) investigaram a influência da temperatura para o catalisador Co/SiO<sub>2</sub>. As condições operacionais estabelecidas foram 15 bar e relação H<sub>2</sub>/CO igual a 2,0, variando o diâmetro dos poros e a temperatura. No que se refere à temperatura, foi observado que para um mesmo diâmetro de poro, a 200°C a conversão de CO foi de 2,6% e a seletividade a metano foi de 44,0% enquanto que, para 220 °C, a conversão de CO aumentou para 44,0% e a seletividade a metano foi de 12,1%. Entretanto, os dados apresentados foram realizados em diferentes velocidades espaciais, para a temperatura de 220 °C a GHSV foi menor (0,9 NL/h.g<sub>cat</sub>) o que pode também ter contribuído para o aumento da conversão de CO.

Iglesia et al. (1992) avaliaram o efeito da combinação de Co e Ru na taxa de reação e seletividade para C<sub>5+</sub> na SFT. Segundo estes autores, o aumento da seletividade a C<sub>5+</sub> e da atividade em catalisadores bimetálicos (Co-Ru) em relação aos monometálicos, se deve a habilidade do Ru manter a superfície do cobalto livre de depósitos carbonáceos e espécies de oxigênio quimissorvido, evitando a desativação do catalisador durante o início da reação. Segundo ainda Iglesia et al. (1992) catalisadores bimetálicos apresentaram menor probabilidade de crescimento da cadeia e menor formação de olefinas devido ao aumento da readsorção de olefinas, sendo este fenômeno favorecido pelas restrições difusionais que aumentam quanto maior é a densidade dos sítios ativos.

Krishnamoorthy et al. (2002) discutiram a influência da água na taxa de reação e seletividade para a SFT. Os resultados encontrados apontaram que para o catalisador de cobalto suportado em SiO<sub>2</sub> (T = 473 K, P = 0,5 MPa, H<sub>2</sub>/CO = 2 e velocidade espacial = 0,5 cm<sup>3</sup>/g.s), há um discreto aumento na conversão com o incremento da pressão parcial de água na reação. Entretanto, foi observado que a seletividade para CH<sub>4</sub> diminui e para C<sub>5+</sub> aumenta. Em síntese, a presença de água aumenta a atividade e altera a seletividade devido à redução de formação do metano e com isso, há um crescimento da cadeia carbônica formada.

Jung et al. (2012) avaliaram a performance de três catalisadores mesoporosos (Co/SiO<sub>2</sub>; Co/MCM-41 e Co/SHS em leito fixo, com relação molar de H<sub>2</sub>/CO de 2:1, temperatura de reação de 230 °C e pressão de 20 bar. O

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

catalisador que apresentou maior conversão de CO foi o Co/SHS (75,5%), seguido do Co/MCM-41 (63,8%) e por fim o Co/SiO<sub>2</sub> (60,1%). O mesmo comportamento foi observado quanto a seletividade a metano e a C<sub>5+</sub>, no qual o catalisador Co/SHS apresentou respectivamente 19,84% e 70,40%. Segundo ainda estes autores, para catalisadores suportados em sílica, para a SFT, o tamanho do cristal de cobalto e a estrutura do suporte definem o bom funcionamento do catalisador.

Borg et al. (2008) avaliaram a influência do tamanho da partícula de cobalto (3 a 18 nm) na atividade e seletividade da SFT, utilizando como suportes a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A máxima seletividade a C<sub>5+</sub> foi encontrada para cristais de cobalto de 7 – 8 nm. A seletividade para C<sub>5+</sub> em catalisadores suportados em  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi maior do que em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, em todos os tamanhos de partículas investigados, evidenciando que a maior influência foi do suporte ao invés do tamanho da partícula.

### 2.2.6- Estudo de difusão para catalisadores de SFT

Em processos convencionais para SFT, dois mecanismos difusivos são fundamentais: a chegada dos reagentes aos sítios catalíticos e a remoção dos produtos do interior do catalisador.

Iglesia et al. (1993) relataram que os produtos gerados na síntese de Fischer-Tropsch, com alta massa molar, podem permanecer confinados na estrutura mesoporosa no interior do catalisador em forma de pellet. Ainda segundo esses autores, a difusão de moléculas através de líquidos é muito mais lenta do que o transporte em fase gasosa e como resultado, as reações primárias e secundárias, tem as taxas cinéticas alteradas, reduzindo a eficácia do catalisador e pode mudar sensivelmente a seletividade do produto.

Outro aspecto importante na avaliação da difusividade de hidrocarbonetos em catalisadores de Fischer-Tropsch, é o tamanho da partícula de catalisador. Rytter et al. (2007) investigaram esse efeito utilizando alumina como suporte e cobalto e rênio como a fase ativa e o promotor respectivamente do catalisador. Os resultados apontaram que o tamanho da partícula afeta diretamente a difusão

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

dos reagentes e dos produtos no catalisador. Também foi constatado que partículas com tamanho maior que 300  $\mu\text{m}$ , têm a seletividade a  $\text{CH}_4$  aumentada. Esse resultado aponta que partículas maiores, dificultam a saída dos compostos de maior diâmetro molecular e com isso, a seletividade a compostos de alta massa molar é reduzida.

Uma hipótese para a redução da seletividade de  $\text{C}_{5+}$ , quando o diâmetro da partícula for maior que 300  $\mu\text{m}$  (para catalisadores do tipo  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é que partículas com elevado diâmetro, obriga as moléculas de maior massa molar a percorrerem um caminho médio mais longo até o meio externo e assim, a difusão dos produtos torna-se a etapa limitante do processo, bloqueando canais e favorecendo a condensação de hidrocarbonetos nos poros.

Witoon et al. (2011) constataram que há interferência significativa nos dados de conversão e seletividade, para catalisador suportado em sílica meso e macroporosa. Estes autores evidenciaram que existem limitações difusionais com o catalisador mesoporoso quando comparado com o macroporoso. A existência de macroporos facilita o acesso dos reagentes ao sítio ativo e aumenta a possibilidade para que os hidrocarbonetos de alta massa molar possam se difundir para o meio externo ao catalisador.

Zhan & Davis (2002) relataram que na SFT produtos com maior massa molar têm maior dificuldade de difundir nos poros do catalisador porque a difusividade diminui com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia. Esse fato explica a limitação do transporte dos hidrocarbonetos para o meio exterior. Ainda de acordo com estes autores, com base na correlação apresentada na **Equação 2.3**, a difusividade dos hidrocarbonetos diminui com o incremento dos átomos de carbono na taxa  $D_{n+1}/D_n = 0,74$ , onde  $n$  é o número de átomos de carbono.

$$\phi_i = R_p \sqrt{\frac{k_i \cdot C_{H_2,s}}{D_i \cdot C_{i,s}}} \quad (\text{Equação 2.3})$$

Post et al. (1989) apontaram que a principal causa da redução da taxa de reação da SFT é o caminho a ser percorrido pelas moléculas reagentes nos poros, já que estes estão preenchidos de líquidos já gerados na reação. Estes mesmos autores evidenciaram que ocorreu uma redução na conversão em função do aumento do diâmetro do catalisador.

Khodakov et al. (2002) relatam que o efeito do suporte e da porosidade dos catalisadores aplicados à reação de Fischer-Tropsch, na seletividade dos hidrocarbonetos não é claro. Estes mesmos autores ainda afirmam que limitações de transferência de massa para o monóxido de carbono e hidrocarbonetos nos poros do catalisador, na condensação de hidrocarbonetos de alta massa molar, e o tamanho e distribuição dos poros, devem ser avaliados para explicar a seletividade e conversão da SFT.

Liu et al. (2007) descrevem que a dessorção das olefinas é reversível, o que pode levar as seguintes reações secundárias: hidrogenação, levando à parafina correspondente; incorporação da cadeia; formação de olefinas; hidroformilação para formar alcoóis ou aldeídos e hidrogenólises.

Zhan & Davis (2002) estudaram a influência do tamanho da cadeia no coeficiente de difusão para olefinas e parafinas, conforme apresentado na **Equação 2.4**. Neste modelo, a dependência do número de átomos de carbono é três vezes maior do que a observada por Erkey et al. (1990) e aparentemente o cálculo obtido a partir da equação não confere com o apresentado experimentalmente.

$$D_n = D_0 \cdot e^{(-0,3n)} \quad \text{(Equação 2.4)}$$

Erkey et al. (1990) mediram a difusividade de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, n-C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>, n-C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> e n-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> utilizando a técnica de dispersão de Taylor. Para este estudo, realizaram ensaios em três temperaturas distintas (475 K, 504 K e 536 K a P = 1400 kPa). Os resultados estão apresentados na **Tabela 2.2**.

**Tabela 2.2** – Coeficiente de difusão de n-alcenos a 1400 kPa  
(ERKEY et al., 1990).

<i>Difusividade (<math>10^{-9}</math> m<sup>2</sup>/s)</i>			
Alcano	Temperatura (K)		
	475	504	536
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	3,99±0,07	5,15±0,06	6,07±1,15
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	2,88±0,10	3,69±0,23	4,86±0,08
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	1,88±0,12	2,55±0,08	3,02±0,13

Observa-se na literatura, conforme apresentado neste capítulo, que o estudo de difusão geralmente é empírico, que os modelos desenvolvidos não são compatíveis com os dados experimentais ou então, a avaliação é realizada de forma qualitativa, sem a estimativa da difusividade. Nesse cenário o presente trabalho, contribui para o estudo da difusão de hidrocarbonetos em catalisador aplicado a SFT, no qual esta é uma propriedade importante e decisiva na avaliação dos efeitos de transferência de massa e no projeto de novos catalisadores.

# **Capítulo 3**

## **Adsorção: Princípios e importância para o estudo da difusividade**

*A adsorção em superfícies sólidas é um fenômeno bastante complexo, o qual pode ser atribuído a vários fatores, dentre eles a não uniformidade da maioria dos sólidos, por não possuírem só uma distribuição de tamanho de poro, mas diferentes formas, além de uma distribuição de energia dos sítios ativos, e também poros bloqueados e interconectados. Não menos importantes são as interações intermoleculares entre as moléculas da fase sólida e da fase adsorvida, dependentes do sistema sólido-fluido e da temperatura.*

*Em processos adsorptivos, a avaliação da difusividade do sorbato em um adsorvente ou catalisador pode ser decisiva, caso a etapa limitante seja a difusão. Sendo assim, conhecer bem o mecanismo de chegada da molécula até o sítio ativo e a sua saída, podem viabilizar ou não um processo industrial, já que esses percursos podem interferir fortemente em dados de conversão e seletividade de um sistema catalítico.*

*O presente capítulo aborda os principais conceitos relacionados a adsorção de sólidos porosos, destacando aspectos de equilíbrio termodinâmico e cinético.*

### **3.1 – Definições e aspectos termodinâmicos**

Adsorção é definida como a capacidade de sólidos porosos (adsorventes) de concentrar sobre uma superfície certas substâncias (adsorbatos) a partir de soluções. Nesse contexto, componentes de soluções líquidas ou gasosas podem ser separados. Gregg & Sing (1982) relatam que é creditado a Kayser a introdução do termo adsorção em 1881, para denotar a condensação de gases em

superfícies livres, em contraposição à absorção gasosa, onde as moléculas do gás penetram na massa do sólido adsorvente.

Borba (2006) descreve que a migração dos componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente. Ruthven (1984) descreve que o adsorvente é composto de micropartículas que podem ser empacotadas em uma coluna de leito fixo, por onde passa a fase fluida continuamente até que não aconteça mais a transferência de massa. Como o adsorvato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por esse motivo, usualmente os adsorventes são sólidos porosos.

Rouquerol et al. (1999) também afirmaram que na adsorção de sólidos, a superfície fica disponível para a fase fluida (gás ou líquido). Em determinadas condições, ocorre um aumento na concentração de um componente e então, evidencia-se a dependência da extensão da área superficial. Por esse motivo, geralmente os adsorventes sólidos industriais tem elevada área superficial e também são muito porosos.

Oliveira & Franca (2008) afirmaram que estudos recentes têm demonstrado que sólidos pouco porosos podem ser utilizados como adsorventes, caso tenham afinidade entre os grupos químicos presentes na superfície do material e o adsorvato.

Outro aspecto que deve ser levado em conta são as interações intermoleculares entre as moléculas da fase sólida e da adsorvida, dependentes não somente do sistema sólido-fluido, mas também da temperatura. A molécula adsorvida pode mostrar mobilidade na superfície ou ser quase imóvel, com contribuição apenas vibracional para a função de partição. A adsorção de uma molécula pode ser independente das outras ou apresentar interações com as vizinhas mais próximas ou ainda, com moléculas mais distantes, implicando talvez em transição de fase na superfície (ROMANIELO, 1999).

Ruthven (1984) afirma que as moléculas ao atingirem a fase fluida da superfície adsorvente, a força residual, resultante do desequilíbrio das forças de Van der Waals que agem na superfície da fase sólida, cria um campo que atrai e

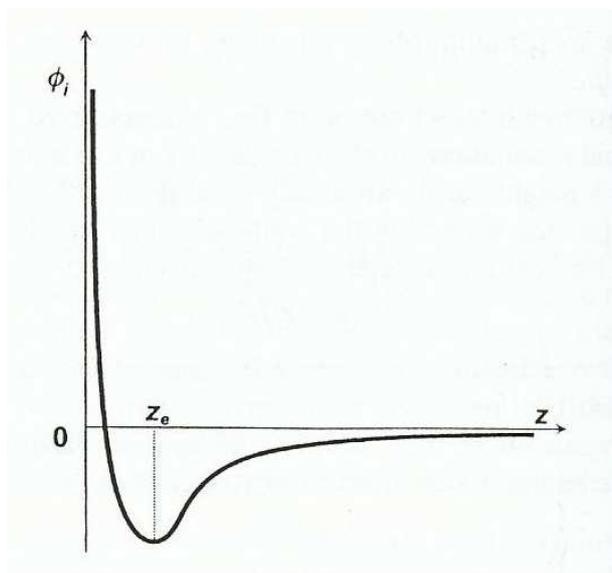
retém a molécula. O tempo que o adsorvato fica retido na superfície do adsorvente é depende da relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas.

Ruthven (1984) descreve ainda que na adsorção ocorre uma diminuição da energia livre superficial do sistema, sendo um processo espontâneo ( $\Delta G < 0$ ). Porém, ocorre uma redução do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se mover da superfície do adsorvente ( $\Delta S < 0$ ). Por definição,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  então o  $\Delta H < 0$  e com isso, provou-se que a adsorção é um processo exotérmico.

Ciola (1981) também afirma que adsorção é um fenômeno espontâneo, ocorrendo, pois, com a diminuição da energia livre superficial, ou seja, as moléculas adsorvidas perdem graus de liberdade e, portanto, ocorre uma redução na entropia. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo de elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície. A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelo fenômeno de adsorção.

Rouquerol et al. (1999) apresentaram a **Figura 3.1**, que representa a variação de energia potencial ( $\phi_i$ ) de uma molécula  $i$ , com a distância das moléculas da superfície ( $z$ ), conforme o potencial de *Lennard-Jones*. Na prática, somente um número limitado de átomos ou moléculas são levados em consideração porque rapidamente a energia diminui com a distância. O balanço entre as interações atrativas e repulsivas indica que existe um ponto, a distância  $z$  da superfície, onde a energia potencial da molécula é mínima (poço potencial). Destaca-se que o valor da energia potencial não é dependente somente da distância  $z$ , mas também da estrutura, diâmetro molecular do adsorvente e da polaridade.

A **Figura 3.1** traz informações sobre a natureza termodinâmica do processo de dessorção. A etapa de dessorção pode ser considerada um processo ativado, ao contrário da etapa de adsorção que é um processo espontâneo. Isso se explica devido as moléculas adsorvidas saírem do adsorvente e voltarem para a fase fluida, é necessário sair de um poço potencial, já que a energia do sistema é mínima.



**Figura 3.1** – Energia potencial ( $\phi_i$ ) da molécula  $i$  versus a distancia  $z$  da superfície adsorvente (ROUQUEROL et al., 1999).

É sabido que moléculas encontradas na fase fluída são atraídas para a fase interfacial devido à existência de forças na superfície do adsorvente, tais como: ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de London ou Van der Waals.

Dabrowski (2001) e Ruthven (1997) afirmaram que a adsorção pode ocorrer devido à ligação química entre o adsorvente e o adsorvato. Isso ocorre devido ao compartilhamento de elétrons com elementos químicos ligados à superfície do material sólido. Este fenômeno é conhecido como quimissorção ou adsorção química e é exotérmico, ocorrendo somente em uma camada (monocamada) e é

irreversível. Quando a adsorção envolve as forças de Van der Waals, o fenômeno é conhecido como fisissorção ou adsorção física. Neste último processo, tem-se um decréscimo de energia livre e entropia, sendo exotérmico, porém, não ocorre em uma única camada.

Ruthven (1997) relata que na catálise heterogênea geralmente ocorre a adsorção química dos reagentes. No entanto, para muitas aplicações em processos de adsorção como, por exemplo, na separação ou purificação de produtos, a fisissorção prevalece.

Na **Tabela 3.1** apresenta-se uma diferenciação descrita por Ruthven (1997), no qual elenca características dos dois tipos de adsorção.

Os processos de separação por adsorção ocorrem em sua maioria, por fisissorção. Suzuki (1990) afirma que pelo fato da adsorção física ser reversível, o adsorbato pode ser recuperado por dessorção e o adsorvente reutilizado.

**Tabela 3.1** – Diferenciação entre adsorção química e física (RUTHVEN, 1997)

<i>Parâmetro</i>	<i>Adsorção Física</i>	<i>Adsorção Química</i>
Calor de adsorção	Baixo, menor que 1,5 a 2 vezes o calor latente de vaporização	Alto, 2 a 3 vezes o calor latente de vaporização
Especificidade	Não específico	Altamente específico
Natureza da fase adsorvida	Monocamada ou multicamada, sem dissociação das espécies adsorvidas	Somente monocamada; pode ocorrer dissociação das espécies adsorvidas.
Faixa de temperatura	Significante somente a temperaturas relativamente baixas	Possível em uma grande faixa de temperatura
Forças de adsorção	Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer a polarização do sorbato	Com transferência de elétrons e formação de ligações químicas entre o sorbato e a superfície
Reversibilidade	Rápida, não ativada, reversível	Ativada, pode ser lenta e irreversível.

## 3.2 – Equilíbrio e cinética de adsorção

### 3.2.1 – Equilíbrio de adsorção

Define-se como equilíbrio de adsorção, assim como a qualquer outro equilíbrio termodinâmico entre fases, quando ocorre a ausência de variações de composição dos componentes nas fases fluida (gás ou líquido) e a sólida. O equilíbrio de adsorção monocomponente acontece quando há uma interação entre o sorbato e o adsorvente sólido, a uma dada temperatura e pressão, estabelecendo desta forma uma relação de equilíbrio entre a quantidade de sorbato adsorvido no sólido e a concentração ou pressão parcial do sorbato na fase fluida.

Limousin et al. (2007) apresenta na **Figura 3.2**, a definição de equilíbrio, ilustrando a passagem de um estado inicial de não-equilíbrio (Estado 1 ou 2), para um estado de equilíbrio (Estado 3). Com o passar do tempo, há uma migração do adsorvato para a fase de menor potencial químico até se atingir o equilíbrio entre as fases.

Ruthven (1997) afirma que a distribuição do sorbato entre a fase fluida e o adsorvente é governada por princípios termodinâmicos. Os dados de equilíbrio são usualmente apresentados na forma de isoterma, no qual um gráfico representa a concentração de adsorvato na fase sólida em equilíbrio com a fase fluida a uma temperatura fixa, expressa em concentração ou pressão parcial. Em geral, para adsorção física em uma superfície homogênea e em baixas concentrações, a isoterma apresenta um comportamento linear e a relação pode ser expressa pela Lei de Henry (**Equação 3.1**).

$$q_{eq} = K \cdot p \quad (\text{Equação 3.1})$$

Devido ao estudo de difusividade desenvolvido neste trabalho estar relacionado ao uso de baixas concentrações de sorbato com o objetivo de atender a Lei Henry, será dada ênfase a este tipo de isoterma nos parágrafos que se seguem.

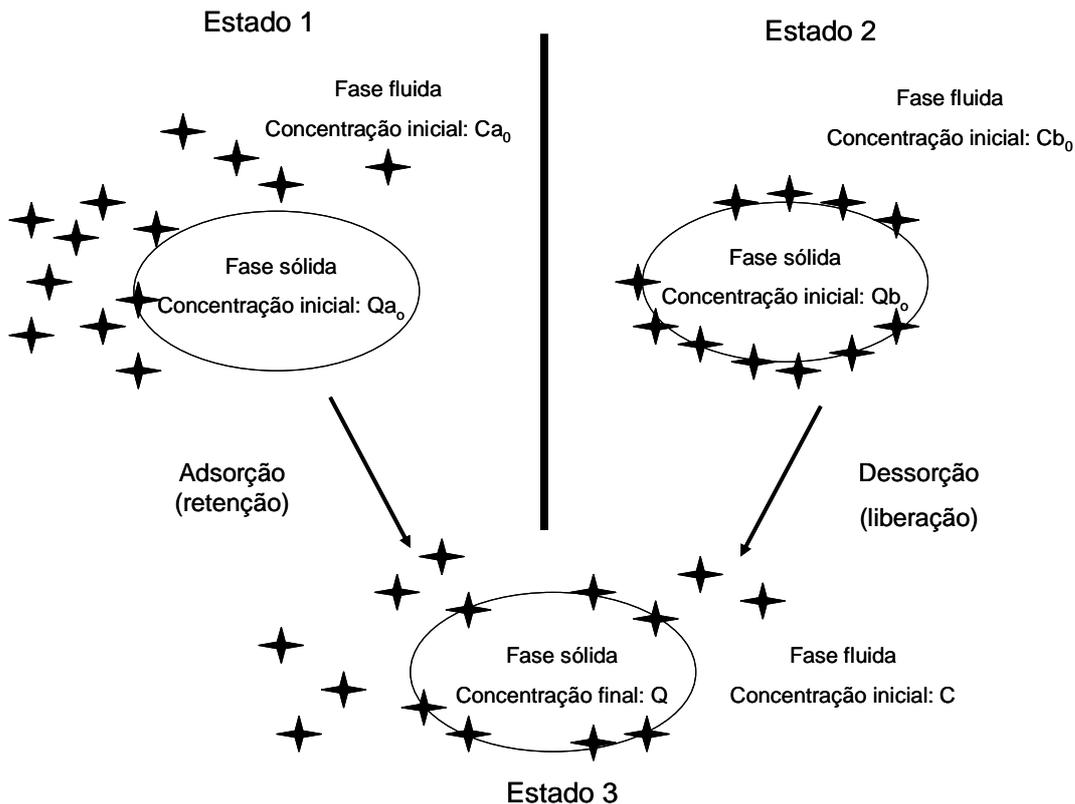


Figura 3.2 – Representação esquemática do fenômeno de adsorção / dessorção (LIMOUSIN et al. 2007).

A Lei de Henry corresponde fisicamente à situação na qual a fase adsorvida é tão diluída que não existe nenhuma competição entre os sítios da superfície do adsorvente ou alguma interação entre as moléculas de adsorvatos. À elevada concentração, ambos os efeitos citados tornam-se relevantes e a forma da isoterma é mais complexa, necessitando o uso de outros modelos matemáticos que expressem a adsorção ocorrente (RUTHVEN, 1997).

Ruthven (2003) ainda afirma que a constante de Henry é a constante termodinâmica de equilíbrio, sendo dependente da temperatura, obedecendo à equação de *Van 't Hoff*, conforme apresentado na **Equação 3.2**.

$$\lim_{p \rightarrow 0} \left( \frac{\partial q}{\partial p} \right)_T \equiv K' = K'_0 \cdot e^{-\Delta H_0 / RT} \quad \text{(Equação 3.2)}$$

A partir do estudo em diferentes temperaturas em processos adsorptivos, é possível plotar um gráfico  $\ln K$  versus  $1/T$  (**Equação 3.2**), e com isso é possível estimar a energia gerada pelo processo de adsorção, conhecido como calor de adsorção ( $\Delta H$ ). Esse dado de entalpia permite a avaliação do tipo de adsorção que está acontecendo. De uma forma geral, para a adsorção física em uma superfície homogênea e em baixas concentrações, a Lei de Henry representa melhor o fenômeno.

Limousin et al. (2007) destaca a classificação das isotermas em 4 tipos. Para esta classificação, a isoterma que melhor descreve a Lei de Henry é a do tipo “C”, que é uma reta que se inicia na origem do gráfico da capacidade de adsorção (Q) versus concentração de equilíbrio ( $C_{eq}$ ). Como em toda equação linear, isso demonstra que a relação entre a quantidade de adsorvato na fase sólida (Q) e a quantidade na fase líquida (C) é constante. O coeficiente angular desta reta é conhecido como coeficiente de partição ou de distribuição ou ainda, constante de Henry.

A isoterma de Henry é adequada para sistemas com baixas concentrações ou faixas na qual uma aproximação linear é satisfatória, pois a maioria das isotermas não apresenta um comportamento linear em qualquer faixa de concentração.

### 3.2.2 – Cinética de adsorção

No estudo da cinética de adsorção, espera-se que sejam avaliadas todas as resistências encontradas durante a transferência de massa no adsorvente, englobando desde a fase externa até o sítio ativo. Nesse contexto, para cada etapa do percurso do adsorbato no adsorvente, existe um mecanismo de difusão que deve ser avaliado para descrever o modelo mais adequado para o fenômeno que está acontecendo e também, no projeto e aperfeiçoamento do adsorvente / catalisador.

Existe uma grande variedade de adsorventes no qual, dependem da estrutura química das superfícies internas e externas, e agem como catalisadores sólidos ou suporte. Basicamente a função do suporte é manter a fase ativa em um estado de dispersão. Por esse motivo, geralmente os suportes catalíticos são usualmente adsorventes porosos, caracterizados por uma estrutura bem definida, com uma alta área superficial. A propriedade mais importante e fundamental em alguns catalisadores industriais é a composição química. Entretanto, outros fatores também devem ser investigados, tais como a área superficial, a distribuição e volume de poros, o tamanho dos poros e propriedades mecânicas (DABROWSKI, 2001).

Ruthven (2003) afirma que a adsorção física na superfície do adsorvente é extremamente rápida e a cinética e a fisissorção são invariavelmente controladas pela transferência de massa e calor, ao invés da taxa intrínseca do processo de superfície. Adsorventes porosos oferecem três resistências distintas para a transferência de massa, a saber: resistência externa do fluido sobre o filme; resistência difusional associada ao transporte nos macroporos e a resistência difusional intracristalina ou no microporo.

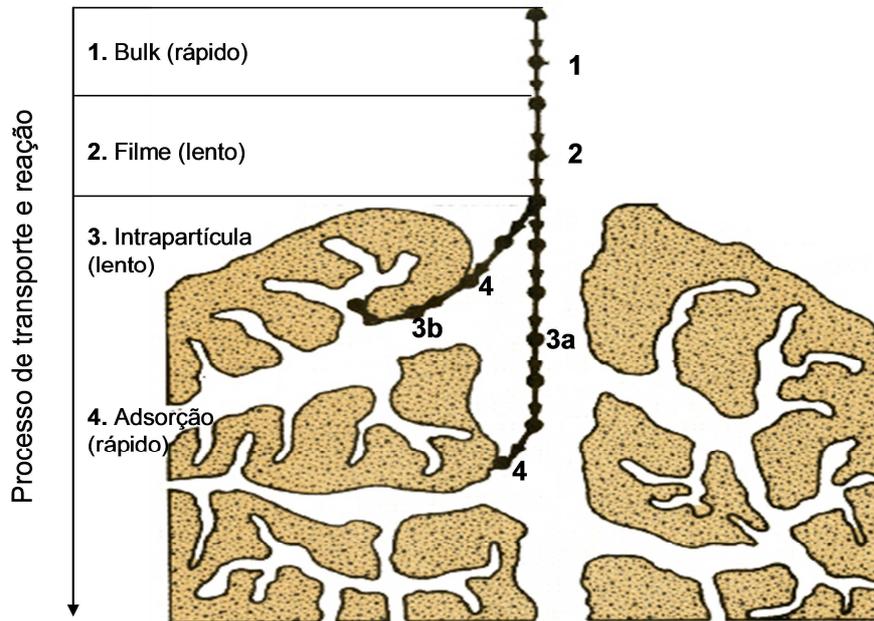
Ruthven (1984) descreve que o mecanismo de adsorção sobre os adsorventes porosos pode acontecer em quatro etapas:

- ✓ Difusão das moléculas do adsorbato da solução para a superfície externa dos adsorventes (camada limite);
- ✓ Adsorção das moléculas do adsorbato na superfície externa da partícula através de interações moleculares;
- ✓ Difusão das moléculas do adsorbato da superfície externa para o interior da partícula (difusão efetiva);
- ✓ Adsorção no interior da partícula.

Na **Figura 3.3** apresentada por Weber & Smith (1987), ilustra-se a dinâmica do processo de adsorção. Estes mesmos autores detalham o mecanismo já descrito por Ruthven (1984).

1. Ocorre o movimento do adsorbato através da fase fluida para a camada limite;
2. Corresponde o transporte do adsorbato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente;
3. Corresponde ao transporte do adsorbato através dos poros da partícula por difusão de *Knudsen* (molecular) pelo seio do fluido no interior dos poros (3a) e difusão na superfície do adsorvente (3b);
4. Chegada do adsorbato ao sítio ativo do adsorvente.

Ding et al. (2002) relatam que a transferência de massa intrapartícula nos poros do adsorvente usualmente oferece significativa resistência em processos de separação e purificação de gases utilizando a operação unitária de adsorção. Consequentemente, a modelagem destes mecanismos e a taxa de transporte nos poros são consideradas importantes para o projeto e manipulação desse processo.



**Figura 3.3** – Processo de transporte em adsorção para adsorventes microporosos (WEBER & SMITH, 1987).

No próximo capítulo, será detalhado o estudo de difusão em sólidos porosos, os tipos de difusão e fatores que influenciam esta propriedade. Conforme já destacado, a difusão pode ser decisiva no processo de adsorção ou de reação, merecendo um estudo mais robusto a respeito deste assunto.

# **Capítulo 4**

## **Difusividade em meios porosos**

*Existem diversos processos industriais que envolvem reações químicas, cujas cinéticas globais são controladas pela difusão intrapartícula. Outros processos exigem a purificação de gases utilizando-se sólidos que apresentam poros seletivos a um determinado gás, atuando como peneiras moleculares. Seja qual for a operação, percebe-se que o soluto (gasoso ou líquido), difunde por uma matriz cuja configuração geométrica é determinante para o fenômeno difusivo (CREMASCO, 1998).*

*Sendo assim, o presente capítulo tem como objetivo apresentar os principais mecanismos de difusão e os parâmetros que influenciam nessa propriedade assim como, apresentar os métodos mais utilizados na literatura para medir a difusividade.*

### **4.1 – Definições**

Muitos processos industriais, que utilizam catalisadores heterogêneos, têm a cinética da reação controlada pela difusão intraparticular, já que a transferência de massa do sorbato ao redor da partícula é geralmente rápida. Com isso, a geometria da partícula é decisiva para as etapas de transferência de massa dos reagentes até o sítio ativo do catalisador e na saída dos produtos gerados na reação.

Fogler (1999) define que em uma seqüência envolvendo catálise heterogênea, a transferência de massa primeiramente ocorre do interior da fase fluida para a superfície externa da partícula. Os reagentes então se difundem da superfície externa para os poros no interior da partícula, sendo que a reação

ocorre apenas na superfície catalítica dos poros. Após essa etapa, inicia-se o caminho de saída dos produtos gerados até a fase fluida.

Nesse contexto, a caracterização textural fornece informações importantes para entender o mecanismo difusivo dentro do catalisador. Para isso, é necessária a definição de alguns parâmetros tais como: área específica, volume de poro, massa específica da partícula, porosidade e tortuosidade.

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) estabelece uma classificação para materiais porosos: forma do poro e diâmetro dos poros. Em se tratando da forma do poro, KANEKO (1994) descreve que pode-se classificar em poro aberto ou poro fechado. No caso do poro aberto está associado ao transporte dos reagentes e produtos enquanto que, no poro fechado há influência das propriedades mecânicas dos materiais sólidos. Quanto ao diâmetro de poros, a IUPAC propõe a classificação apresentada na **Tabela 4.1**.

**Tabela 4.1** – Classificação dos materiais quanto ao diâmetro de poros (IUPAC)

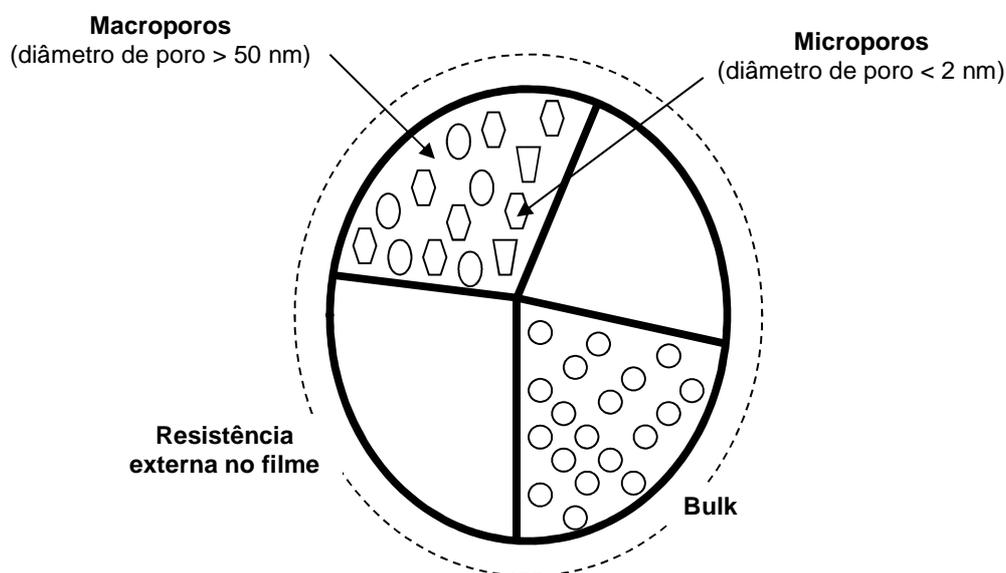
<i>Classificação</i>	<i>Diâmetro (Å)</i>
Microporo	< 20
Mesoporo	20 < d < 500
Macroporo	> 500

Os poros do tipo microporos contribuem para a maioria da área superficial, proporcionando alta capacidade de adsorção para moléculas de menor massa molar (gases). Poros do tipo mesoporos são importantes para a adsorção de moléculas de maior diâmetro molecular. Já os macroporos são normalmente considerados com o meio de transporte para moléculas gasosas.

Para a SFT, o diâmetro de poro é uma propriedade muito importante do catalisador, já que os produtos gerados nesta reação são hidrocarbonetos de alta massa molar. Sendo assim, os catalisadores dessa reação devem ser dimensionados de forma a garantir a seletividade e a saída dos produtos dos poros. Caso contrário, a conversão poderá ser comprometida.

A **Figura 4.1** apresenta um desenho esquemático das resistências à transferência de massa ao redor de um sólido e no interior. Ruthven (1984) descreveu que os mecanismos de difusão são controlados por um conjunto de resistências à transferência de massa na partícula adsorvente (ou catalisador).

Ruthven (1984) destacou que as resistências na região dos macroporos ou nos microporos, podem atuar com intensidades diferentes, podendo ocorrer também uma combinação entre as resistências, assim como a predominância de uma em relação à outra.



**Figura 4.1** – Desenho esquemático das resistências encontradas em um processo difusivo (KRISHNA & WESSELINGH, 1997)

Na região dos macroporos, a difusão sofre a influência de quatro mecanismos de transporte: difusão molecular, difusão de Knudsen, difusão na superfície e fluxo de Poiseuille (Ruthven, 1997). Esses mecanismos serão detalhados posteriormente.

Em se tratando dos microporos, ocorre a resistência à difusão intracristalina ou intrapartícula na qual nessa região, o tamanho das moléculas de reagentes ou produtos se aproxima do tamanho dos poros. Em muitos casos, a difusão intracristalina é responsável pela seletividade.

#### 4.1.1 – Difusão nos macroporos

##### 4.1.1.1 – Difusão molecular ( $D_m$ )

A difusão molecular acontece na presença de poros grandes, ou seja, o diâmetro do poro é maior que o caminho livre médio das moléculas, ocasionando uma resistência formada somente pela colisão entre as moléculas que estão difundindo. Usualmente, este mecanismo é dominante para líquidos. Na **Figura 4.2** tem-se uma representação esquemática deste tipo de difusão.



**Figura 4.2** – Representação esquemática da difusão molecular  
(VAN DER BROOKE, 1994)

A forma mais comum de estimar teoricamente a difusão de um gás é utilizando o modelo desenvolvido por Chapman e Enskog. Este modelo tem uma precisão de 80% e é apresentado na **Equação 4.1** (CUSSLER, 1997).

$$D_m = \frac{1,858 \cdot 10^{-3} T^{3/2} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{p \sigma_{AB}^2 \omega} \quad \text{(Equação 4.1)}$$

Onde  $M$  é a massa molar;  $T$  a temperatura absoluta em K;  $P$  a pressão total em atm;  $\sigma_{AB}$  é o diâmetro de colisão do potencial de Lennard-Jones em Å, definido como  $\sigma_{AB} = 0,5(\sigma_A + \sigma_B)$ ;  $\omega$  é integral de colisão definida como  $\omega = \frac{\varepsilon}{KT}$ , onde  $\varepsilon = (\varepsilon_A \varepsilon_B)^{0,5}$  e  $K$  é a constante de Boltzmann.

Outra correlação conhecida é a de Fuller, Schetter e Giddings (1966), conforme apresentada na **Equação 4.2**.

$$D_m = 1,0 \cdot 10^{-3} \frac{T^{1,75} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{p \left[ \left( \sum_i v_{iA} \right)^{1/3} + \left( \sum_i v_{iB} \right)^{1/3} \right]^2} \quad \text{(Equação 4.2)}$$

Onde  $T$  é a temperatura absoluta em K;  $p$  é a pressão total em atm;  $v$  o volume de difusão do gás em cm<sup>3</sup>/gmol.

#### 4.1.1.2 – Difusão de Knudsen ( $D_k$ )

Cremasco (1998) descreveu que para gases leves, se a pressão for suficientemente baixa ou se os poros forem estreitos, na ordem do caminho livre médio do difundente, o soluto irá colidir com as paredes dos poros ao invés de chocar-se com outras moléculas. Esse tipo de difusão é conhecida como a de Knudsen, conforme ilustrado na **Figura 4.3**.

Este tipo de difusão é independente da pressão, sofrendo pequenas alterações com a variação da temperatura. A **Equação 4.3** descreve o modelo desenvolvido para este tipo de fenômeno (RUTHVEN,1997).

$$D_k = 9700 r_p \left( \frac{T}{M_A} \right)^{1/2} \quad \text{(Equação 4.3)}$$

Onde  $M_A$  é a massa molar do componente A; T é a temperatura absoluta em K;  $r_p$  é o raio médio dos poros em cm.

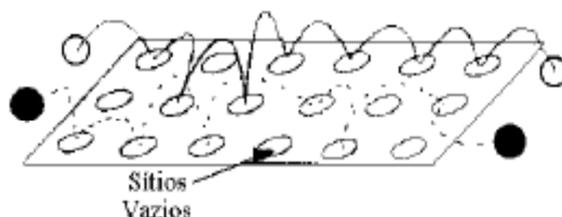


**Figura 4.3** – Representação esquemática da difusão de Knudsen  
(VAN DER BROOKE, 1994)

#### 4.1.1.3 – Difusão superficial ( $D_s$ )

Esse tipo de difusão é caracterizado pelo transporte de moléculas ou átomos através do filme adsorvido na superfície dos macroporos e para isso, a adsorção deve ser física. A determinação desse tipo de difusão nem sempre é fácil já que esta ocorre em conjunto com outras formas de difusão. A

**Figura 4.4** ilustra um esquemático de como ocorre a difusão superficial.



**Figura 4.4** – Representação esquemática da difusão superficial

Sob certas condições, a difusão superficial contribui significativamente na difusão intrapartícula. Muitos modelos têm sido sugeridos na literatura, para descrever esse fenômeno. Basicamente estes modelos podem ser agrupados em três categorias: modelo mecanicista no qual a molécula migra de um sítio de adsorção a outro; o fluxo superficial é ocasionado por um gradiente de concentração na superfície do macroporo; modelo hidrodinâmico no qual a difusão

superficial é tratada como um fluxo de fluido em duas dimensões sob a superfície do sólido (KAPOOR & YANG, 1990).

Existem alguns modelos simplificados de transferência de massa global entre a fase gasosa e a adsorvida. A **Equação 4.4** representa o modelo no qual a transferência de massa externa é dominante. A **Equação 4.5** ilustra o modelo em que a difusão de superfície tem pequena contribuição no transporte de uma molécula ou átomo. A **Equação 4.6** apresenta o modelo na qual a difusão de superfície é dominante.

$$\frac{6}{d_p} \cdot k_{fs} \cdot (c_s - c_p) = \rho_p \cdot \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \cdot \frac{\partial c_p}{\partial t} \quad \text{(Equação 4.4)}$$

$$D_e \cdot \left( \frac{\partial^2 c_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial c_p}{\partial r} \right) = \rho_p \cdot \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \cdot \frac{\partial c_p}{\partial t} \quad \text{(Equação 4.5)}$$

$$D_s \cdot \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) = \rho_p \cdot \frac{\partial q}{\partial t} + \varepsilon_p \cdot \frac{\partial c_p}{\partial t} \quad \text{(Equação 4.6)}$$

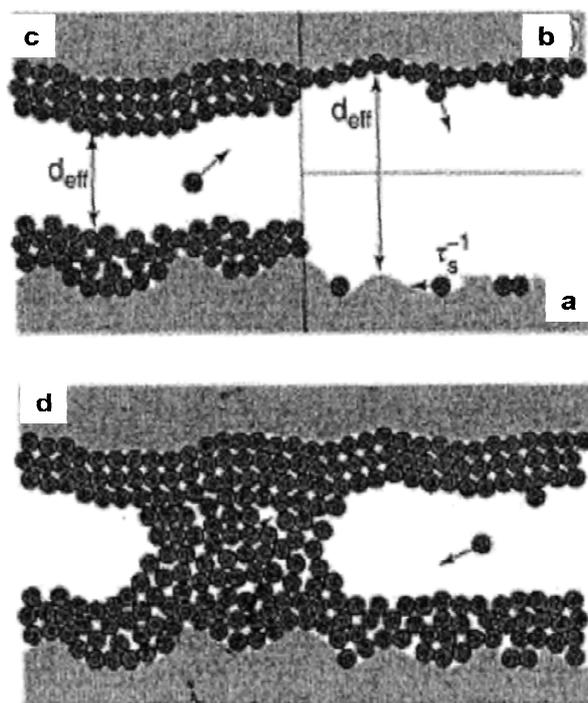
Onde  $k_{fs}$  é o coeficiente de transferência fluido-sólido na superfície do catalisador (m/s);  $c_s$  é a concentração na superfície do catalisador.

Medved & Cerny (2011) destacaram que a força motriz que governa a difusão de superfície é o gradiente de potencial químico das partículas adsorvidas. Segundo estes autores, a difusividade de superfície é fortemente dependente da concentração, da temperatura, da interação sorbato – adsorvente e da estrutura do adsorvente.

A influência da temperatura na difusividade superficial é mencionada no trabalho de Kappor & Yang (1990). Estes autores relataram que a difusão de superfície aumenta com o incremento da concentração do sorbato na fase adsorvida e da temperatura, no qual segue a dependência apresentada pelo

modelo de Arrhenius. Kappor & Yang (1990) sugeriram que a energia de ativação, na difusão superficial, está relacionada com uma fração do calor de adsorção.

Karger & Valiullin (2011) relataram que a difusão em mesoporos é o resultado da interação de vários mecanismos, conforme pode ser observado na **Figura 4.5**. Sendo assim, a saturação parcial do poro, pode-se distinguir entre a difusão de superfície (**Figura 4.5** – região a), quer por moléculas saltando nas paredes dos poros ou por rearranjo molecular formando camadas moleculares (**Figura 4.5** – regiões b e c). Outra hipótese é o início da condensação capilar (**Figura 4.5** – região d), já que na presença de zonas de poros cheios de líquidos pode levar a dificultar o transporte da molécula.



**Figura 4.5** – Representação esquemática de diferentes regimes de adsorção em materiais mesoporosos: (a) saturação parcial do poro; (b e c) formação de multicamadas sob o poro; (d) condensação do sorbato no poro (KARGER & VALIULLIN, 2011).

Outro aspecto mencionado por Karger & Valiullin (2011) é que o equilíbrio sutil entre o adsorvente e o adsorbato tem um real impacto sob a transferência de massa nos materiais mesoporosos, conforme já relatado anteriormente por outros autores.

#### 4.1.1.4 – Escoamento Viscoso (Fluxo de Poiseuille)

Quando é observado um gradiente de pressão nos poros, a difusão é influenciada por um fluxo laminar forçado ou escoamento de Poiseuille. Em colunas de leito fixo de adsorção, esse efeito é desprezado pois a perda de carga é desprezível.

A **Equação 4.7** descreve o escoamento viscoso, para um gás fluindo em um pequeno poro cilíndrico.

$$v = \frac{d^2 \Delta P}{32 \tau \mu} \quad (\text{Equação 4.7})$$

Onde  $v$  é a velocidade de escoamento da molécula;  $d$  é o diâmetro do poro;  $\mu$  é a viscosidade cinemática;  $\tau$  é a tortuosidade e o  $\Delta P$  é a perda de pressão.

#### 4.1.1.5 – Difusão de Fick ou difusão ordinária

Quando um gás denso escoar dentro de um sólido poroso, que apresenta poros relativamente grandes, maiores do que o caminho livre médio das moléculas difundentes, a difusão é descrita de acordo com a 1ª Lei de Fick (**Equação 4.8**), em termos de um coeficiente efetivo de difusão (CREMASCO,1998).

$$J_{A,Z} = -D_{ef} \frac{dC_A}{dz} \quad (\text{Equação 4.8})$$

Onde  $J_{A,Z}$  é o fluxo difusivo total nos poros,  $D_{ef}$  a difusividade efetiva e  $dC_A/dz$  é o gradiente de concentração unidirecional.

O coeficiente efetivo,  $D_{ef}$ , aparece em razão da natureza tortuosa do sólido poroso. Esse coeficiente depende das variáveis que influenciam a difusão como temperatura, pressão e das propriedades da matriz porosa: porosidade, esfericidade e a tortuosidade.

Em se tratando da tortuosidade ( $\tau$ ), SHEN & CHEN (2007) descreveram a importância dessa propriedade para a difusividade. De uma forma geral, o caminho percorrido pelo fluido não é linear e conseqüentemente, a difusão deve ser correlacionada com a tortuosidade. Esses mesmos autores apresentaram alguns modelos matemáticos que descrevem a relação entre a tortuosidade e porosidade.

Beeckman (1990) desenvolveu um modelo matemático para estimar a tortuosidade em função da porosidade, para sistemas com catálise heterogênea, conforme descrito na **Equação 4.9**.

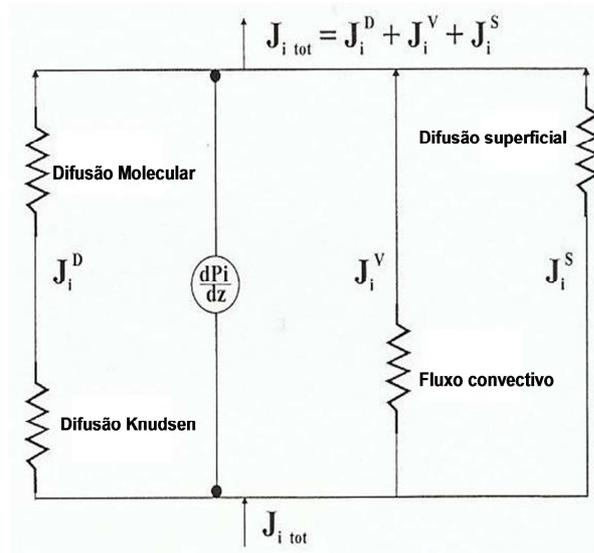
$$\tau^2 = \frac{\varepsilon}{(1 - (1 - \varepsilon)^{1/3})} \quad \text{(Equação 4.9)}$$

Boudreau (1996) relatou que de uma forma geral  $\tau \geq 1$  quando o percurso médio da molécula ou átomo influencia a difusividade desse(s) componente(s). Para  $\lim_{\phi \rightarrow 1}(\tau) = 1$  não haverá quaisquer obstáculos à difusão. Ruthven (2003) afirma que valores experimentais de tortuosidade variam entre 2 a 6. Para processos bem conhecidos na região dos macroporos, é razoável utilizar uma tortuosidade de 2 no cálculo da difusividade efetiva.

O efeito combinado da difusão molecular e a de Knudsen, conforme apresentado na **Equação 4.10**, pode fornecer o valor da difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ). Entretanto, caso seja observado outras resistências difusivas, estas podem ser inseridas no cálculo da difusão efetiva.

$$\frac{1}{D_{ef}} = \frac{\tau}{\varepsilon} \left( \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \right) \text{ (Equação 4.10)}$$

No interior dos poros de um adsorvente ou catalisador, tem-se, em geral, a participação dos três mecanismos de difusão mencionados. O fluxo total de qualquer espécie é obtido a partir das contribuições separadas e a combinação pode ser visualizada como a de um circuito elétrico, conforme a **Figura 4.6** (KEIL, 1999).



**Figura 4.6** – Circuito difusivo análogo a um sistema elétrico (KEIL, 1999).

A transferência de massa em um poro pode ser descrita de acordo com o modelo de um sistema sólido-gás, como sendo a soma dos fluxos viscosos e de superfície, conforme a **Equação 4.11** (KEIL, 1999).

$$J = J^D + J^V + J^S \text{ (Equação 4.11)}$$

A partir dos dados de difusão e conseqüentemente, do fluxo mássico, é possível estabelecer um balanço material em um poro do catalisador, na direção axial, como apresentado na **Equação 4.12**. Nesta expressão, define-se como  $v$  um parâmetro estequiométrico da reação;  $r_p$  o raio da partícula e  $r$  a taxa de reação (KEIL, 1999).

$$\frac{dJ}{dw} - v \frac{2}{r_p} r(c, T) = 0 \quad (\text{Equação 4.12})$$

#### 4.1.2 – Difusão nos microporos

A resistência à difusão intracristalina, ocorre nos microporos, região onde o tamanho das moléculas de sorbato se aproxima do tamanho dos poros. A difusão intracristalina ou intrapartícula pode ser responsável pela seletividade de produtos gerados na reação em catálise heterogênea.

Em poros muito pequenos nos quais o diâmetro não é muito maior do que o diâmetro molecular do componente que está difundindo, o campo de força da parede do poro tem uma influência na difusividade. O contato íntimo entre a molécula e o poro estabelece a atuação dominante dos efeitos estéricos e interações de campo potencial entre os dois meios e com isso, o mecanismo de Knudsen não se aplica. A difusão ocorre por um processo que envolve migração do sorbato de um local para o outro. Assim como na difusão de superfície, a difusão nos microporos se torna dependente da temperatura e da concentração (RUTHVEN, 1997).

A verdadeira força motriz para qualquer processo difusivo é o potencial químico ao invés do gradiente de concentração. Esta distinção não é importante para sistemas diluídos onde se tem um comportamento termodinamicamente ideal. No entanto, torna-se importante em níveis de concentração mais elevados para a difusão em microporos ou em superfície. Para uma primeira aproximação o fluxo difusivo pode ser descrito na **Equação 4.13** (RUTHVEN & BRANDANI, 2000).

$$J = -Bq \frac{\partial \mu}{\partial z} \quad (\text{Equação 4.13})$$

Onde  $q$  é a concentração da fase adsorvida. Assumindo uma fase vapor ideal, as **Equações 4.14** e **4.15** representam o potencial químico. Combinando essas duas equações, com a difusividade de Fick (definida conforme **Equação 4.8**), é possível obter a relação matemática entre as difusividades de transporte –  $D$  (que está relacionada ao transporte macroscópico) e a intrínseca -  $D_0$  (na qual a transferência de massa é relativa ao movimento aleatório das moléculas - movimento “browniano”), conforme apresentado na **Equação 4.16**.

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p \quad (\text{Equação 4.14})$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial z} = RT \frac{d \ln p}{dq} \frac{\partial q}{\partial z} \quad (\text{Equação 4.15})$$

$$D = D_0 \frac{d \ln p}{d \ln q} \quad (\text{Equação 4.16})$$

Se a relação de equilíbrio é linear,  $\left( \frac{d \ln p}{d \ln q} \right) = 1,0$  e  $D \rightarrow D_0$ . Para elevadas concentrações a relação de equilíbrio é não linear, e como resultado a difusividade é geralmente dependente da concentração.

Outro parâmetro importante que influência na difusividade é a temperatura. A **Equação 4.17** mostra a correlação entre essas duas propriedades, assumindo que a difusão ocorre através de uma seqüência de saltos entre os sítios adjacentes.

$$D = D_0 e^{-E/RT} \quad (\text{Equação 4.17})$$

### 4.1.3 – Difusão externa

As reações químicas ocorrem somente no catalisador (nos sítios ativos) e não no fluido ao seu redor. A velocidade do fluido nas vizinhanças da partícula esférica varia com a posição em torno da esfera. A camada limite hidrodinâmica é normalmente definida como a distância a partir do objeto sólido, onde a velocidade do fluido é 99% da velocidade do escoamento principal do fluido. De forma análoga, a espessura da camada limite de transferência de massa é definida como a distância a partir do objeto sólido, onde a concentração das espécies que se difundem atinge 99% da concentração do interior da fase fluida (FOGLER, 1999).

O coeficiente externo de transferência de massa ( $k_e$ ) é dependente basicamente das condições hidrodinâmicas do fluxo e pelas propriedades físicas do fluido, tais como velocidade superficial, viscosidade, diâmetro de partícula e difusividade molecular. Esse coeficiente está relacionado à resistência à transferência de massa no filme externo, sendo inversamente proporcional à espessura da camada estagnada que circunda a partícula e diretamente proporcional a difusão molecular ( $D_m$ ) do sorbato por meio dessa camada (SCHIRMER et al., 2010).

O grupo adimensional apropriado para caracterizar  $k_e$  é o número de Sherwood, definido conforme apresentado na **Equação 4.18**. Este parâmetro tem por definição a relação entre a resistência a difusão e a convecção mássica.

$$Sh = \frac{k_e \cdot d_p}{D_m} \text{ (Equação 4.18)}$$

Chiang et al. (2000) relataram que em sistema de adsorção que utilizam leito fixo, o coeficiente de transferência de massa  $k_e$  pode ser correlacionado pela equação de Ranz-Marshall, conforme descrito na **Equação 4.19**.

$$Sh = 2 + 0,6 Re^{1/2} Sc^{1/3} \text{ (Equação 4.19)}$$

Na qual por definição, o número de Reynolds e de Schmidt são, respectivamente  $Re = \frac{d_p \cdot v \cdot \rho}{\mu}$  e  $Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_m}$ .

## 4.2 – Métodos experimentais para medir a difusão

De uma forma geral, a metodologia experimental para medir a difusividade em componentes porosos ainda é motivo de muita discussão dentro da comunidade científica. Em face desse fato, a investigação e aprimoramento das técnicas já utilizadas na literatura, é motivo de estudo por muitos pesquisadores no mundo inteiro, já que para cada catalisador ou adsorvente, existe um comportamento próprio para cada molécula.

Lothar Riekert foi o primeiro cientista a enfatizar a deficiência nos métodos clássicos de medida de difusividade para avaliação da transferência de massa em catalisadores. Na última década, merece destaque o desenvolvimento das técnicas de medida microscópica, na qual promove o monitoramento do transporte molecular em catalisadores. Neste contexto, é preeminente uma boa quantidade de dados experimentais para correlacionar a velocidade de reação com as diferentes taxas de propagação molecular, para catalisadores sólidos (KARGER & VASENKOV, 2005).

A relação entre as difusividades obtidas sob condições de equilíbrio e não equilíbrio para materiais microporosos (particularmente zeólitas), ainda está em fase de pesquisa fundamental. Existem muitos resultados contraditórios obtidos por estas duas abordagens. Uma das razões para esta deficiência, é o fato de que muitos laboratórios são especializados em medidas de difusão em condições de equilíbrio ou de não-equilíbrio. Existem poucos sistemas apresentados na literatura que foram igualmente investigados (BANAS et al. 2005).

Uma contribuição importante no desenvolvimento experimental da medida da difusão, foi apresentada por Pfeifer et al. (na década de 1970), que utilizou o método de gradiente de campo pulsado para determinação da difusividade molecular em sistemas zeolíticos. Esta técnica, que foi originalmente desenvolvida

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

para o estudo de difusão em sistemas complexos tais como colóides ou argilas, provou-se ser uma ferramenta valiosa, fornecendo informações confiáveis para os processos controlados pelo transporte intracristalino (KARGER & RUTHVEN, 1989).

Os métodos experimentais para obtenção da difusividade podem ser divididos em duas categorias, a saber: microscópicos e macroscópicos. Os métodos microscópicos são caracterizados por perceber o movimento molecular em pequenos intervalos de tempo e distância. Em se tratando do método macroscópico, este baseia-se no estudo do comportamento do fluxo molecular em um sistema que tem um gradiente de concentração (2ª Lei de Fick).

Na **Figura 4.7**, apresenta a classificação dos métodos de medição da difusão intracristalina em zeólitas (RUTHVEN & POST, 2001). Apesar do grande número de trabalhos em relação a esse tema utilizaram zeólitas como adsorvente, os métodos aqui apresentados podem ser aplicados a qualquer sólido poroso.

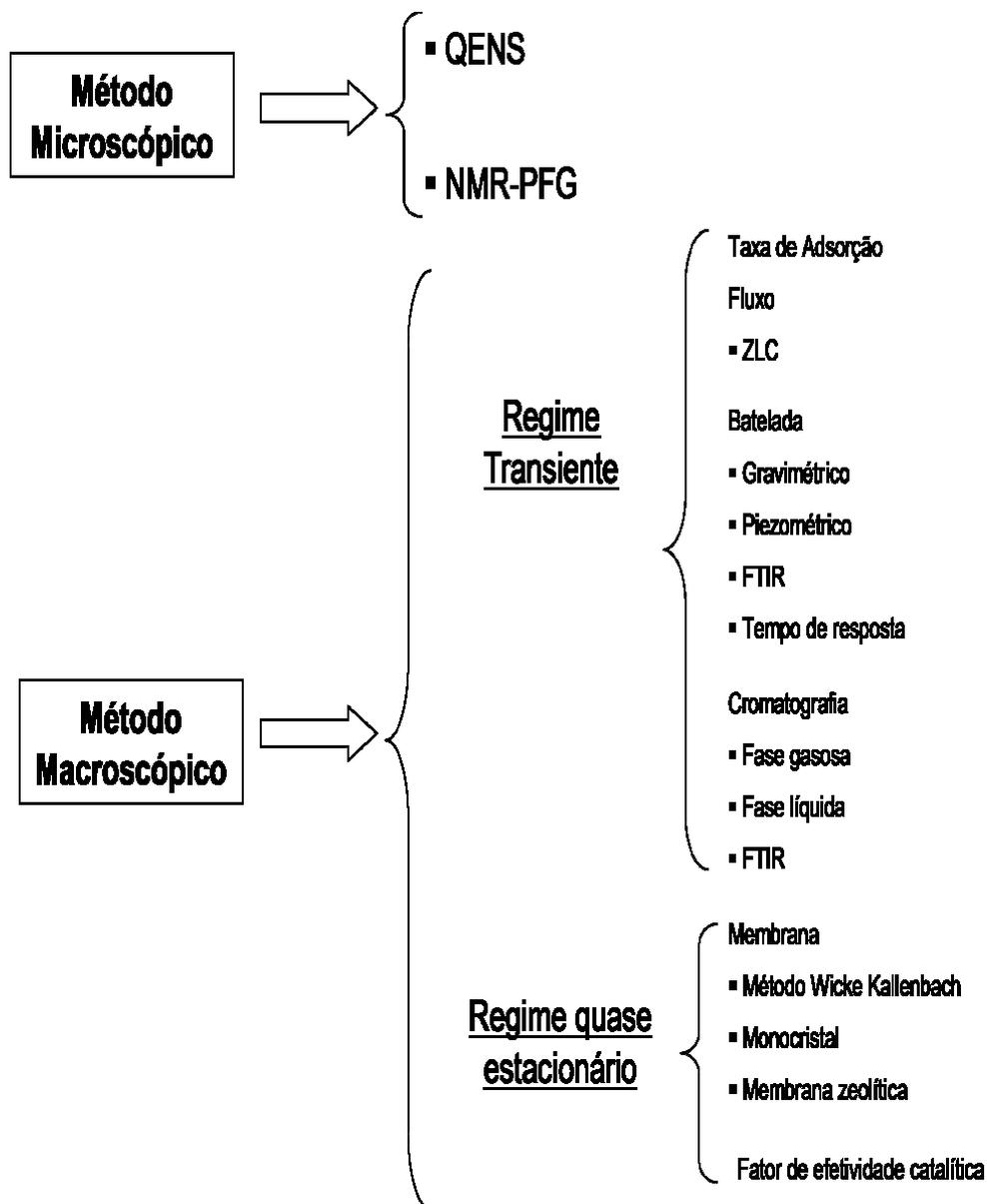
#### 4.2.1 – Métodos Microscópicos

Os principais métodos microscópicos são: espalhamento de nêutrons QENS (*Quase Elastic Neutron Scattering*) e ressonância magnética nuclear – NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*).

Karger & Vasenkov (2005) relataram que os métodos microscópicos são capazes de monitorar o deslocamento molecular ou a evolução dos perfis de concentração a nível molecular, em escalas menores que o diâmetro dos cristalitos. Segundo esses autores, os métodos QENS e NMR são aplicados a sistemas sob condições de equilíbrio.

A respeito da QENS, esta fornece informações sobre a mobilidade molecular em uma escala  $< 10 \text{ \AA}$ , sendo uma promissora técnica para estudo de difusão (RUTHVEN & POST, 2001). Com o uso combinado de vários instrumentos, é possível trabalhar em uma faixa de energia da ordem de poucos neV até a centenas de meV, para ampliação da energia do feixe de nêutrons, no

qual há troca de energia de ondas incidentes e a molécula estudada (JOBIC et al., 2006).



**Figura 4.7** – Métodos experimentais para obtenção da difusividade intracristalina em zeólitas (RUTHVEN & POST, 2001).

Outra técnica descrita na literatura é a NMR com gradiente de campo pulsado (PFG NMR), que é capaz de estudar a difusão a partir do movimento Browniano de moléculas ao longo de distâncias de 0,1  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  (BANAS et al., 2005). Esta técnica baseia-se no fato de que alguns núcleos atômicos podem ter propriedades de *spin* durante um intervalo de tempo e conseqüentemente, a exposição a um campo magnético deveria levar a um desdobramento dos níveis de energia (SKOOG et al., 2002).

O método PFG NMR oferece uma abordagem mais confiável uma vez que, embora esta seja uma técnica microscópica no qual o movimento das moléculas é monitorado, pode ser aplicada para distâncias aproximadas a metade do diâmetro do cristal. É uma técnica utilizada no estado estacionário desde que a medição seja realizada em um sistema com uma concentração de sorbato constante, fornecendo, portanto uma medida direta da difusividade (RUTHVEN & POST, 2001).

O coeficiente de difusividade  $D$ , no qual está relacionado com o deslocamento médio quadrático, conforme a Equação de Einstein (**Equação 4.20**) e a relação entre a razão da intensidade do sinal na presença  $A(G)$  e na ausência  $A(0)$  do gradiente de campo, pode ser evidenciado na **Equação 4.21**.

$$D = \frac{1}{2n} \cdot \frac{r^2}{t} = \frac{1}{2n} \cdot \frac{\lambda^2}{\tau} \quad (\text{Equação 4.20})$$

$$\frac{A(G)}{A(0)} = \exp(-\gamma^2 G^2 \delta^2 \Delta D) \quad (\text{Equação 4.21})$$

Onde se define  $n$  como sendo um parâmetro adimensional relacionado à estrutura do poro;  $\lambda$  é a distância do salto médio do sorbato;  $\tau$  é o tempo médio entre os saltos moleculares;  $r^2$  é o deslocamento médio quadrático ao longo de um período  $t$ ;  $\gamma$  é a razão giromagnética;  $\delta$  é a duração do pulso;  $\Delta$  é o tempo de teste;  $D$  é a difusividade e  $G$  é o gradiente de campo.

Heink et al. (1993) descreveram algumas considerações a respeito do método PFG NMR. Em relação à difusão intracristalina, observou-se que a raiz quadrada média dos deslocamentos das moléculas difundentes, durante o tempo de observação, é menor que o diâmetro do cristal. A difusão é restrita quando a propagação molecular se limita ao tamanho dos cristais, levando a deslocamentos eficazes da ordem do raio dos cristais.

Existem alguns trabalhos na literatura estudando a difusividade aplicando os métodos supracitados. JOBIC et al. (2006) apresentaram uma comparação entre as difusividades de n-alcenos ( $n\text{-C}_2$  a  $n\text{-C}_{16}$ ) em silicalita, zeólitas NaCaA e NaX, ZSM-5, obtidas pelo método PFG NMR e QENS. Karger et al. (1993) estudaram a difusão intrínseca de n-parafinas (metano a  $n\text{-C}_{16}$ ) adsorvidas em sílica gel utilizando o método PFG NMR. Neste trabalho foi observada uma forte influência da temperatura na difusividade intrínseca e que o tipo de difusão predominante, para baixas temperaturas é a superficial.

Herden et al. (1992) analisaram a difusividade de parafinas (etano a n-heptano) com baixo número de carbono, em adsorventes carbonáceos. Foi observado que há uma redução da difusividade com o aumento da cadeia carbônica. Entretanto, neste trabalho não foram apresentados dados comparativos de difusividade utilizando outras técnicas de medição.

#### 4.2.2 – Métodos Macroscópicos

Os métodos de medição de difusão classificados como macroscópicos, medem a difusividade intracristalina, e dependem do fluxo dentro ou ao redor do cristal, sob condições bem estabelecidas e conhecidas. Portanto, a difusividade pode ser calculada comparando o fluxo experimental com a solução teórica derivada da primeira Lei de Fick. As medidas podem ser realizadas sob regime transiente ou em quase estacionário, por diferentes técnicas, dentre as quais se pode destacar o método gravimétrico, o cromatográfico e o ZLC (*zero length column*) (KARGER & RUTHVEN, 1989).

A **Tabela 4.2** destaca as principais vantagens ou limitações dos métodos macroscópicos mais utilizados.

De uma forma geral, os métodos apresentados na **Tabela 4.2** são sujeitos à limitações a resistência externa a transferência de massa e calor. Nesse cenário, é importante garantir a ausência desses efeitos externos sob condições experimentais bem estabelecidas.

**Tabela 4.2** – Principais técnicas para medida difusividade intracristalina (KARGER & RUTHVEN, 1989).

<i>Técnica</i>	<i>Vantagens / Limitações</i>
Gravimétrico ou volumétrico	Experimentalmente confiável; considera a inclusão da resistência externa na transferência de massa e calor. Não confiável para processos muito rápidos ( $D/r^2 < 0,01 \text{ s}^{-1}$ )
Piezométrico	Similares limitações ao método gravimétrico, porém, uma resposta mais rápida. Aplicado à molécula fortemente adsorvida.
Cromatográfico de leito fixo	Boa transferência externa de calor e massa. A dispersão axial é o maior problema
ZLC	Boa transferência de massa e calor. O problema da dispersão axial é eliminado. A limitação é devido ao tempo de resposta e à resistência no filme externo à partícula. Como limite $D/r^2 < 0,15 \text{ s}^{-1}$

Ruthven (2003) destaca que o método cromatográfico oferece a vantagem dos efeitos de transferência de calor poderem ser expressivamente reduzidos e em muitos casos, eliminados utilizando uma alta vazão de gás e uma baixa concentração de sorbato. A principal desvantagem são os picos de respostas apresentados, devido aos efeitos combinados da dispersão axial e de resistência à transferência de massa. Esta técnica é bastante prática e pode ser uma alternativa

para um estudo preliminar de difusividade, como por exemplo, para *screening* de adsorventes.

Outro método apresentado no trabalho de Ruthven & Post (2001) foi o método de comprimento de coluna zero (ZLC). Esta técnica cromatográfica elimina a incerteza causada pela dispersão axial e baseia-se na dessorção de um sorbato em equilíbrio com uma pequena quantidade de adsorvente, sob um fluxo de gás inerte.

O método ZLC foi desenvolvido em sistema adsorventes para fase gasosa, na década de 80 e, desde então, tem ampla aplicação como uma forma simples e relativamente econômica para medir difusividades de hidrocarbonetos ou outras simples moléculas em zeólitas, ou em outros materiais microporosos. Essa técnica será detalhada no próximo capítulo, pois é objeto de estudo desta tese.

Os métodos gravimétricos, volumétricos e piezométricos têm sido utilizados para acompanhar processos de adsorção. De uma forma geral, o método volumétrico é aplicado a moléculas maiores e com pouco movimento, enquanto o gravimétrico e o piezométrico apresentam uma simplicidade na execução experimental, entretanto, estão limitados a resistência extracristalina. Infelizmente, essas limitações podem comprometer os resultados obtidos por esses métodos, podendo os mesmos serem aplicados a sistemas difusivos relativamente lentos, em que o tempo de difusão intracristalina ( $r^2/D$ ) é maior que 100 s (RUTHVEN & POST, 2001).

Karger & Ruthven (1989) apresentaram dados da literatura que mostram uma pequena diferença no valor da difusividade para diferentes técnicas de medição. Para o estudo de difusão de  $C_6H_6$  em silicalita, por exemplo, utilizando os métodos gravimétricos, ZLC e piezométrico, obteve-se respectivamente  $1 \times 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s,  $2 \times 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s e  $4 \times 10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/s. Entretanto, para  $n-C_{14}H_{30}$ , utilizando os métodos ZLC e PFG NMR respectivamente obteve-se  $8 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s e  $6 \times 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s.

Devido à praticidade e simplicidade do método ZLC, escolheu-se essa metodologia para o estudo da difusividade realizado neste trabalho. Com base em trabalhos publicados na literatura em relação a outras técnicas utilizadas para medir a difusão, pode-se perceber que há vantagens e desvantagens em relação

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

ao uso dos métodos microscópicos e macroscópicos, e que a escolha da técnica está associada ao tipo de adsorvente e o que se deseja avaliar.

O método ZLC torna-se bastante vantajoso, para o estudo em tela, devido a ser possível desconsiderar a dispersão axial e a resistência ao filme externo, tornando os dados de difusividade efetiva no material na forma de *pellet* mais realista. No próximo capítulo, será apresentado o estado da arte da técnica ZLC assim como, as premissas adotadas para o uso desta técnica.

# **Capítulo 5**

## **Método cromatográfico ZLC**

*Estabelecer um método confiável para medir a difusividade de hidrocarbonetos em materiais porosos, não é uma tarefa simples devido às limitações estabelecidas para cada metodologia. Com isso, a comunidade científica tem estudado continuamente o tema, comparando os diferentes métodos, e buscando adequar para cada caso, à técnica mais apropriada.*

*Dentre as técnicas conhecidas, Eic & Ruthven (1988a) apresentaram uma alternativa ao método cromatográfico, a técnica ZLC (zero length column – coluna de comprimento zero), que se destaca devido à simplicidade e capacidade de minimizar ou remover os efeitos causados pela resistência à transferência de massa em um sólido poroso.*

*O presente capítulo tem como objetivo, apresentar os princípios do método ZLC e o estado da arte desta técnica e principalmente, comparar os valores de difusividade de n-parafinas em diferentes adsorventes e com outros métodos apresentados na literatura.*

### **5.1 – Definições**

Com espécies fortemente adsorvidas, a determinação da difusividade intracristalina ou intrapartícula, utilizando métodos convencionais de medição, torna-se cada vez mais difícil. A medida que a adsorção acontece, torna-se cada vez mais desafiante a eliminação dos efeitos causados pela resistência a transferência de massa e calor. Estes efeitos devem ser minimizados utilizando cristais maiores e uma pequena quantidade de adsorvente para o estudo de difusão. Para uma medida precisa em processos no qual a difusividade

intracristalina é a etapa limitante na difusão de componentes fortemente adsorvidos, o método ZLC (*zero length column*) merece destaque.

O método ZLC teve o seu advento na década de 80, desenvolvido pelos pesquisadores Eic & Ruthven (1988a) com o objetivo de medir a difusividade intracristalina do o-xileno em cristais de zeólita NaX, variando o diâmetro dos cristais em 50  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$ . Os resultados apresentados foram promissores e próximos aos encontrados utilizando o método gravimétrico. Esta técnica faz uso de um aparato experimental bastante simples e é relativamente econômica, tendo as características do método convencional de cromatografia, entretanto, eliminando os efeitos da dispersão axial.

A técnica de coluna de comprimento zero utiliza uma pequena quantidade de material poroso na coluna cromatográfica, que fica em equilíbrio com o sorbato, sob um alto fluxo de gás inerte de modo a eliminar os efeitos causados pela resistência à transferência de calor e massa sob o adsorvente. (BRANDANI & RUTHVEN, 1996; SILVA & RODRIGUES, 1996).

A **Figura 5.1** apresenta um esquemático sobre o princípio do método ZLC. No tempo  $t = 0$ , a corrente é alinhada com uma concentração  $c_{\infty} = 0$ , durante a etapa de dessorção. Durante o experimento, utiliza-se um gás de purga (He, N<sub>2</sub> ou Ar) e a concentração de entrada do sorbato é igual à zero. A concentração na saída,  $c$ , é monitorada (por exemplo, por um detector FID – *flame ionization detector*) em função do tempo (MICKE, et al. 1993). Na etapa de dessorção, o gás de purga está isento do sorbato e na saída da coluna, o gás de purga apresenta uma concentração da molécula que foi dessorvida.

De modo a facilitar a modelagem é desejado que a fase adsorvida atenda a Lei de Henry. No tempo zero, um gás inerte é introduzido com alta vazão de purga na coluna. A taxa de dessorção pode ser obtida pela medida da composição do gás efluente. Os parâmetros de transferência de massa podem ser calculados pela combinação das curvas experimentais (medidas em regime transiente) com os modelos já estabelecidos para esse método.

Esta metodologia foi inicialmente utilizada para medir a difusividade de gases em cristais de zeólitas e os resultados foram analisados com os modelos estabelecidos para o ZLC. Cavalcante et al. (1995) estudaram a difusão de n-parafinas em *offretite-erionite*. Hufton & Ruthven (1993) avaliaram a difusividade de parafinas de baixa massa molar em silicalita. Ruthven & Stapleton (1993) estenderam o estudo do método ZLC para a medida de difusão na fase líquida de benzeno e n-hexano em zeólita.

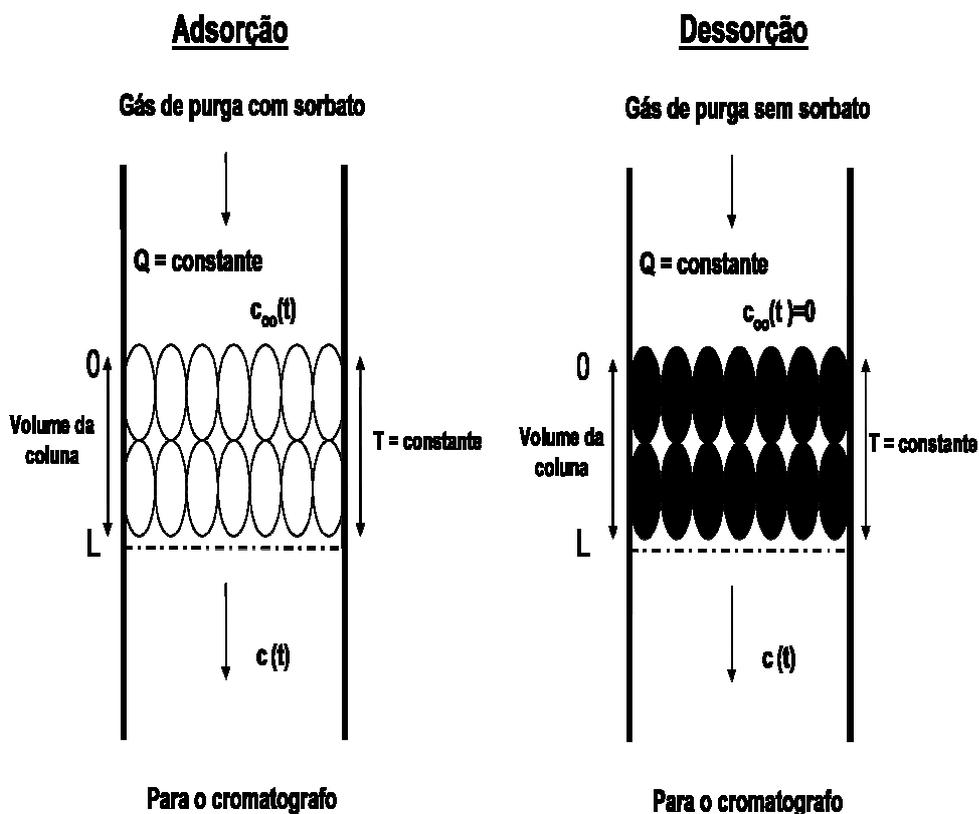


Figura 5.1 – Esquemático experimental para o método ZLC  
(adaptado de MICKE et al., 1993)

Embora o princípio experimental do ZLC seja simples, na prática a aplicação é desafiante porque devido a elevada velocidade na fase *bulk* e uma baixa concentração de sorbato no efluente, é necessário um detector bastante

sensível à essa leitura. Outro desafio nesta técnica é o volume morto do aparato experimental, que poderá introduzir grandes erros no resultado final da difusão, caso seja desconsiderado (SUN, 1993).

## 5.2 – Modelagem matemática e estimativa de parâmetros.

A modelagem matemática desenvolvida para o método ZLC é baseada nas seguintes premissas (BRANDANI & RUTHVEN, 1996; EIC & RUTHVEN, 1988a e b; SILVA & RODRIGUES, 1996):

- 1 – O adsorvente deve ter uma estrutura porosa com microporos e macroporos;
- 2 – A Lei de Fick é válida tanto para os macroporos quanto para os microporos;
- 3 – A isoterma de equilíbrio de adsorção é linear (Isoterma de Henry);
- 4 – Não existe resistência de filme externo da superfície do adsorvente (catalisador);
- 5 – A célula de ZLC é considerada equivalente a um tanque perfeitamente agitado;
- 6 – Os cristais têm geometria esférica;
- 7 – A operação do cromatógrafo é isotérmica.

Para a modelagem, deve-se assumir que a coluna é suficientemente pequena, que não existe gradiente de concentração do sorbato na coluna. Isto deve ser válido desde que o número de Peclet –  $Pe$  (razão entre a velocidade de transporte por convecção e a velocidade de transporte por difusão ou dispersão) seja aproximadamente infinito (**Equação 5.1**).

Para o cálculo deste número, em sistemas onde se tem um leito com recheio, o comprimento característico é o diâmetro da partícula ( $d_p$ ),  $U/\phi$  é a velocidade intersticial média e comumente usada como velocidade de leitos com recheio e  $D$  a difusividade do sorbato (FOGLER, 1999).

$$Pe = \frac{Ud_p}{\phi D} \text{ (Equação 5.1)}$$

As equações que governam o modelo aplicado ao ZLC são as **Equações 5.2 e 5.3**.

- Balanço de massa na fase fluida

$$V_s \frac{d\bar{q}}{dt} + V_f \frac{dc}{dt} + F.c = 0 \text{ (Equação 5.2)}$$

- Balanço de Massa na fase sólida

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \text{ (Equação 5.3)}$$

- Condições de iniciais e de contorno

$$q(r,0) = q_0 Kc_0; \quad c(0) = c_0; \quad \left( \frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=0} = 0$$

Desta forma a **Equação 5.2** pode se considerada como uma condição de contorno no balanço material da fase sólida, conforme observado na **Equação 5.4**.

$$\frac{4}{3} \pi R^3 \frac{d\bar{q}}{dt} = 4\pi R^2 D \left( \frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=R} \text{ (Equação 5.4)}$$

Considerando que acontece o equilíbrio sob a superfície do cristal ( $q(R,t) = Kc(t)$ ), a **Equação 5.2** pode ser rescrita, conforme apresentado na **Equação 5.5**.

$$\frac{3}{R} DV_s \frac{\partial q}{\partial r} + \frac{V_f}{K} \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{F}{K} q = 0 \quad r = R \text{ (Equação 5.5)}$$

Rearranjando a **Equação 5.5**, tem-se a **Equação 5.6**.

$$D \frac{\partial q(R,t)}{\partial r} + \frac{FR}{3V_s K} q(R,t) = 0 \text{ (Equação 5.6)}$$

A solução da **Equação 5.6** pode ser obtida por separação das variáveis ou diretamente através de uma solução conhecida. A expressão resultante para a curva de desorção, é apresentada na **Equação 5.7** (RUTHVEN & BRANDANI, 2000).

$$\frac{c}{c_0} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\beta_n^2 Dt}{R^2}\right)}{[\beta_n^2 + L(L-1)]} \text{ (Equação 5.7)}$$

Onde  $\beta_n$  é dado pelas raízes da **Equação 5.8**. O valor de L pode ser obtido pela **Equação 5.9**.

$$\beta_n \cot \beta_n + L - 1 = 0 \text{ (Equação 5.8)}$$

$$L = \frac{1}{3} \frac{FR^2}{KV_s D} \text{ (Equação 5.9)}$$

Huang et al. (2008) apresentaram o parâmetro L em função da porosidade, como pode ser observado na **Equação 5.10**.

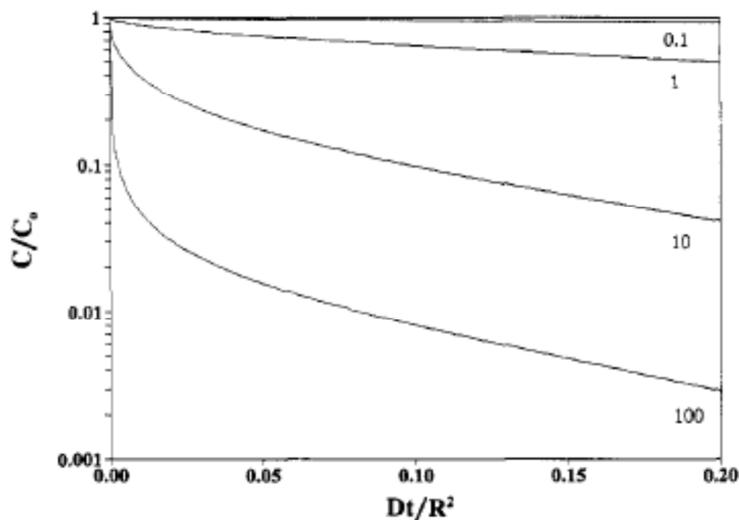
$$L = \frac{1}{3} \frac{\varepsilon V}{(1-\varepsilon)z} \frac{R^2}{KD} = \frac{1}{3} \frac{\text{vazão}_{\text{gas}} \text{ purga}}{\text{volume}_{\text{sólido}}} \frac{R^2}{KD} \text{ (Equação 5.10)}$$

Onde  $\varepsilon$  é a porosidade da partícula;  $\nu$  é a velocidade intersticial do gás de purga;  $z$  é o comprimento do leito ZLC e  $K$  é a constante adimensional de Henry.

Ruthven & Brandani (2000) definiram o parâmetro  $L$  como sendo a relação característica entre o tempo difusional ( $R^2/D$ ) e o tempo de adsorção/convecção ( $V_s K/F$ ). Para elevadas vazões de gás de purga (altos valores de  $L$ ) a taxa de dessorção é controlada pela difusão do sorbato na partícula - difusão intrapartícula ou intracristalina (DUNCAN & MOLLER, 2000). Para baixas vazões de gás de purga, o tempo de residência é maior em comparação ao tempo difusional, e a taxa de dessorção é controlada pela convecção, em condições de equilíbrio.

Hufton & Ruthven (1993) relataram que as curvas geradas a partir das **Equações 5.7** e **5.8** apresentam os perfis evidenciados na **Figura 5.2**. Pode-se observar claramente que para elevados valores de  $L$ , a concentração inicialmente diminui muito rapidamente, seguido de um decaimento exponencial na região dos tempos longos. Segundo estes autores, esse comportamento é característico de quando o processo é controlado pela difusão. Para pequenos valores de  $L$ , a queda inicial da concentração não é tão acentuada e somente o decaimento exponencial é observado. Neste caso, a cinética é controlada pelo efeito do equilíbrio. Para efeitos práticos, foi definido por estes pesquisadores que a dessorção é controlada pela difusão se  $L > 10$  e controlado pelo equilíbrio se  $L < 1$ .

Os valores de  $D/R^2$  e  $L$  podem ser obtidos a partir da inclinação e interseção, respectivamente da região linear da escala semilogarítmica da concentração *versus* o tempo (HUFTON & RUTHVEN, 1993). Geralmente, o sinal emitido no cromatógrafo, a partir da queima do sorbato no detector, é convertido em uma relação de concentração ( $c/c_0$ ), onde  $c_0$  é o sinal inicial no tempo  $t = 0$  e  $c$  é o sinal lido no instante  $t$ .



**Figura 5.2** – Curvas típicas de ZLC para o método dos tempos longos, para diferentes valores de  $L$  (HUFTON & RUTHVEN, 1993).

Ruthven & Brandani (2000) afirmaram que, a princípio, é possível extrair parâmetros cinéticos e de equilíbrio ( $D/R^2$  e  $KV_s$ ) a partir da análise da curva obtida pelo método ZLC. Entretanto, para validar as medidas realizadas deve-se realizar alguns testes como, por exemplo, a utilização de dois diferentes tipos de gás de purga e realizar experimentos em branco.

Ruthven et al. (2008) relataram que se  $L > 10$ , a constante de tempo difusional pode ser facilmente extraída da assíntota dos tempos longos, e a **Equação 5.7** reduz-se à **Equação 5.11**. Ainda para  $L > 10$ , a inclinação da curva deve permanecer constante. Problemas podem ser evidenciados se a precisão do aparato experimental for limitada ou as condições estabelecidas estiverem fora do intervalo que atende à Lei de Henry.

$$\frac{c}{c_0} = 2L \frac{\exp\left(-\beta_1^2 Dt/R^2\right)}{\beta_1^2 + L(L-1)} \quad \text{(Equação 5.11)}$$

Eic & Ruthven (1988a e b) relataram que para o caso em que se utiliza uma elevada vazão de gás de purga ( $L \rightarrow \infty$ ) e  $\beta_1 \rightarrow \pi$ , a **Equação 5.11** reduz-se à **Equação 5.12**, já que na região dos tempos longos, somente o primeiro termo da expressão é significativo.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{2}{L} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{R^2}\right) \text{ (Equação 5.12)}$$

Ruthven & Brandani (2000) apresentaram uma correlação entre o parâmetro  $L$  e o número de Sherwood (**Equação 4.18**). O modelo apresentado na **Equação 5.6** assume dentre outras premissas, o equilíbrio instantâneo na superfície externa do adsorvente e nenhuma resistência externa à transferência de massa. Para avaliar o efeito da resistência da película sob a superfície do catalisador, pode-se incluir na expressão final de dessorção (obtenção de  $L$ ), o parâmetro correspondente a esse fenômeno, conforme ilustrado na **Equação 5.13**.

$$\frac{1}{L} = KD \left[ \frac{3V_s}{FR^2} + \frac{2}{ShD_m} \right] \text{ (Equação 5.13)}$$

Outro parâmetro que deve ser discutido é a constante de Henry ( $K$ ). Brandani et al. (2003) definiram que se a vazão do gás de purga é suficientemente baixa então o equilíbrio está intimamente atingido e a isoterma é linear, então a capacidade de adsorção pode ser definida como apresentado na **Equação 5.14**.

$$q = q^* = Kc \text{ (Equação 5.14)}$$

No qual a condição inicial é definida como sendo  $t = 0$ ,  $q = q_0 = Kc_0$ . A curva de resposta da concentração pode ser então obtida, conforme ilustrado na **Equação 5.15**.

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = \frac{-Ft}{KV_s + V_g} \quad \text{(Equação 5.15)}$$

O gráfico de  $\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)$  versus o tempo (ou o produto Ft) deve, portanto, produzir uma linha reta através da origem, com inclinação  $-\frac{1}{(KV_s + V_g)}$ . Se o sorbato está fortemente adsorvido (alto valor de K) de tal forma que  $KV_s \gg V_g$ , então a Equação 2.38 pode fornecer diretamente o valor de K. Para espécies fracamente adsorvidas, no qual  $KV_s$  e  $V_g$ , são da mesma ordem de grandeza, é necessário realizar a correção do volume morto da coluna. Este ajuste é facilmente obtido repetindo o experimento passando gás de purga na coluna, sem nenhum adsorvente (BRANDANI et al., 2003).

Brandani et al. (2003) afirmaram que em condições de equilíbrio, a quantidade de sorbato desorvido depende apenas da vazão de gás de purga que flui na coluna. Em termos cinéticos, a curva resposta encontrada no método ZLC deve ser independente da vazão do gás inerte utilizado, ou seja, a difusividade deve ser a mesma ou próxima para diferentes vazões. Também pode-se consolidar os resultados encontrados para o parâmetro de equilíbrio  $KV_s$ , realizando experimentos com baixas vazões e conferindo com os resultados obtidos a elevadas vazões.

Ruthven & Loughlin (1972) desenvolveram um critério para avaliar o tipo de mecanismo difusivo estabelecido: na região dos microporos ou nos macroporos ou em ambos. A **Equação 5.16** apresenta o parâmetro  $\gamma$  que é função das difusividades no cristal e nos macroporos. A difusão nos macroporos é a etapa controladora se  $\gamma > 10$ . Para o caso da difusão no cristal ser a etapa limitante,  $\gamma < 0,1$ . Se  $0,1 < \gamma < 10$ , ambos os mecanismos de difusão devem ser considerados.

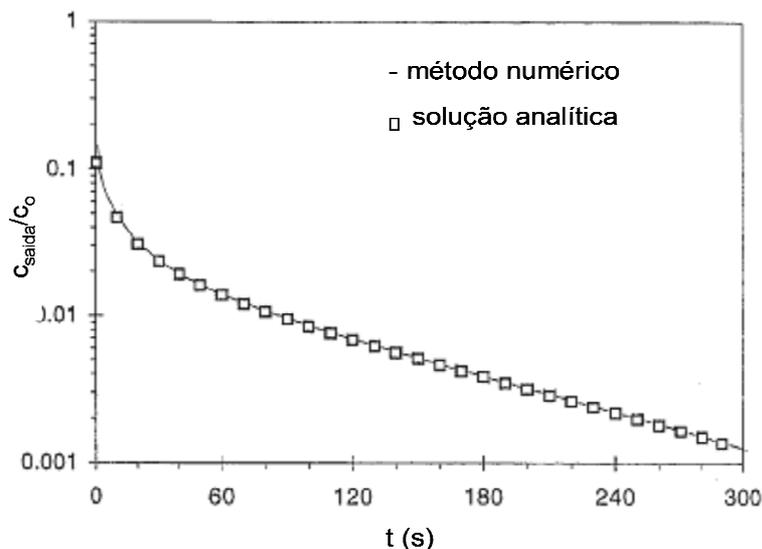
$$\gamma = \frac{\left( \frac{D_c}{r_c^2} \right) (1 + K)}{\frac{D_p}{R_p^2}} \quad \text{(Equação 5.16)}$$

### 5.3 – Análise das curvas experimentais de dessorção.

As curvas de dessorção são obtidas para o caso em que é negligenciada a resistência ao filme externo do adsorvente ou catalisador (alto valor de  $k_e$ ). Uma simulação da curva  $c/c_0$  versus  $t$ , são apresentadas em escala *semilog* com a finalidade de facilitar a análise dos dados. A **Figura 5.3** apresenta uma curva típica obtida pelo método ZLC, com a solução numérica comparada à solução analítica da **Equação 5.7** (SILVA & RODRIGUES, 1996).

Hufton & Ruthven (1993) relatam que a curva típica gerada a partir de  $\ln(c/c_0)$  versus  $t$ , é referenciada como o método dos tempos longos (LT – *long time*). O método que gera uma curva a partir de  $c/c_0$  versus  $t^{-1/2}$ , para estimar a difusividade e a constante de Henry ( $D$  e  $K$ ), é conhecido como tempos curtos (ST - *short time*). A **Figura 5.4** ilustra o comportamento esperado para o método dos tempos curtos.

Em se tratando da análise do método dos tempos longos, a avaliação deve ser realizada na região caudal da curva de dessorção, na qual deve-se realizar uma regressão linear para estimar os parâmetros  $L$  e  $D/R^2$ , conforme o modelo matemático estabelecido para o método ZLC.



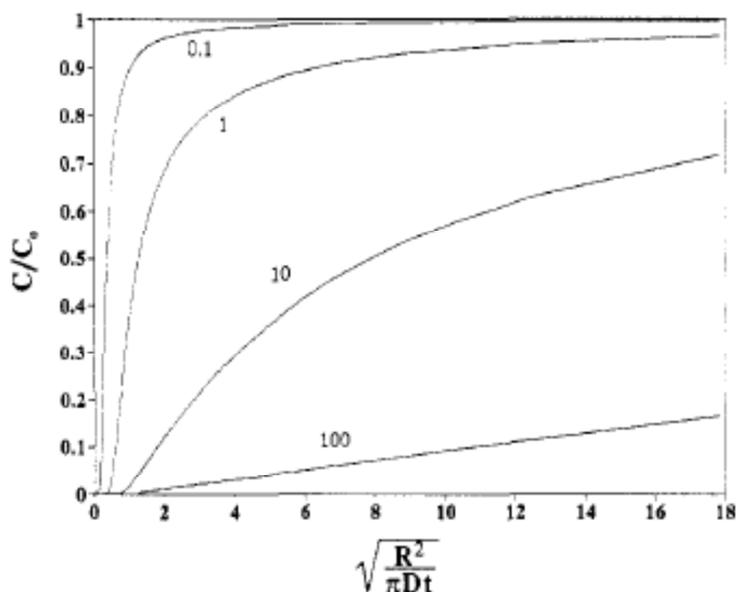
**Figura 5.3** – Curva típica do método ZLC, comparando a solução analítica à numérica, pelo método dos tempos longos (SILVA & RODRIGUES, 1996)

A parte inicial da curva de resposta apresentada pelo método ZLC (tempos longos), é menos sensível a erros do que na área dos tempos longos, pois nesta região alguns erros podem acontecer como, por exemplo, aproximação da linha de base e a taxa finita de dissipação de calor. Uma outra forma de avaliar os dados experimentais é obter os parâmetros a partir da região inicial da curva (região dos tempos curtos). A **Equação 5.17** representa uma boa aproximação para avaliar a curva dos tempos curtos (RUTHVEN & BRANDANI, 2000).

$$\frac{c}{c_0} = 1 - 2L\sqrt{\frac{Dt}{\pi R^2}} \quad \text{(Equação 5.17)}$$

A **Equação 5.17** sugere que a partir do gráfico  $\left(1 - \frac{c}{c_0}\right)$  versus  $\sqrt{t}$ , seja possível obter a constante de tempo difusional ( $R^2/D$ ). Entretanto, essa curva é bastante sensível a erros no tempo zero. Para esse caso, o mais recomendado é

um gráfico  $\left(1 - \frac{c}{c_0}\right) / \sqrt{t}$  versus  $\sqrt{t}$  o qual é uma curva praticamente linear e deve ser facilmente extrapolado para determinar a constante de tempo difusional (RUTHVEN & BRANDANI, 2000).



**Figura 5.4** – Curva típica do método dos tempos curtos (HUFTON & RUTHVEN, 1993).

No método dos tempos curtos, para altos valores de  $L$ , a curva  $c/c_0$  versus  $t^{-1/2}$  é linear enquanto que se o controle do processo for definido pelo equilíbrio (baixo valor de  $L$ ), o perfil da curva é uma sigmóide. Uma análise numérica sobre essa teoria aponta que  $L$  e  $D$  podem ser determinados exatamente quando o valor de  $L$  for maior que 100 e com uma precisão de 5% e de 25%, quando  $L$  for igual a 10.

Brandani & Ruthven (1996) explicaram que em relação ao equilíbrio (para  $L > 1$ ), a curva de desorção reduz-se simplesmente a um decaimento exponencial, conforme a **Equação 5.18**, com uma boa aproximação para  $L < 0,5$  sendo esta derivada da **Equação 5.7** para  $L \rightarrow 0$ .

$$\frac{c(t)}{c} = \exp\left(-\frac{Ft}{KV_s}\right) \text{ (Equação 5.18)}$$

Ruthven & Vidoni (2012) relataram que considerando a constante de tempo difusional de um processo a uma taxa diferente (resistência de superfície, difusão interna e convecção externa no leito), é possível delinear três diferentes regimes cinéticos.

$$1 - \frac{3k}{R} \gg \frac{F}{KV_s} \gg \frac{15D}{R^2}$$

Neste regime a resistência na superfície é pequena e a convecção externa é rápida ( $L \gg 5$ ) logo, o controle é feito pela difusão interna, como definido pelo método ZLC originalmente.

$$2 - \frac{3k}{R} \ll \frac{F}{KV_s} \ll \frac{15D}{R^2}$$

Neste caso, o regime da difusão interna é rápido enquanto a resistência na superfície é grande logo, a curva resposta do método ZLC é controlada pela resistência na superfície, como definido pelo modelo de controle na superfície.

$$3 - \frac{3k}{R} \approx \frac{F}{KV_s} \gg \frac{15D}{R^2}$$

Neste regime, a dessorção é controlada principalmente pela difusão interna. A inclinação da assíntota fornece uma estimativa precisa da constante de tempo difusional ( $D/R^2$ ), entretanto, essa curva é afetada pela resistência de superfície. Neste regime, é possível determinar a resistência de superfície e a difusividade interna, assim como a constante de equilíbrio, desde que tenha-se elevadas taxas de gás de purga, garantindo que a isoterma seja linear.

## 5.4 – Estado da arte do método ZLC

### 5.4.1 – Aplicações do método ZLC para diferentes sorbatos.

Eic & Ruthven (1988a) avaliaram difusividade de o-xileno em cristais de zeólita NaX, variando o tamanho dos cristais em 50  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}$ . Previamente ao início dos experimentos, a amostra de zeólita foi regenerada a 350 °C durante um período de 12 h. Após esse tempo a coluna foi resfriada para o início dos testes. A quantidade de amostra utilizada na coluna foi de 1 – 2 mg e os gases de purga empregados foram o Ar e He. A temperatura, pressão e a vazão foram também objeto de estudo deste trabalho. Os resultados encontrados validaram o método ZLC, através da análise de diferentes tipos de gás de purga, da variação da vazão do gás inerte e da temperatura. Segundo ainda estes pesquisadores, o desvio encontrado nos dados de difusividade, ficou em torno de 10% quando comparado ao método gravimétrico.

Rodrigues et al. (1998) estenderam a técnica do ZLC para medir a difusão intrapartícula em trocadores de íons, assim como desenvolveram um modelo matemático para descrever a resposta do método ZLC para sistema de troca iônica. Este modelo permite a utilização de isotermas não-lineares, considerando o fluxo de íons (Equação de Nernst-Planck) e a resistência à transferência de massa, tanto na partícula quanto na superfície. Simulações foram realizadas para avaliar o efeito dos parâmetros do modelo sobre a curva de resposta do sistema. Foram testados vários sistemas de troca iônica ( $\text{Na}^+\text{-H}^+$ ;  $\text{K}^+\text{-H}^+$  e  $\text{K}^+\text{-Na}^+$ ) para analisar a validade do modelo proposto. Os dados apresentados de difusividade de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{H}^+$  são da mesma ordem de grandeza dos previamente apresentados na literatura, validando, portanto o modelo proposto.

Brandani et al. (2000) estudaram a difusividade de benzeno e p-xileno em silicalita. A temperatura utilizada foi 100 °C e variou-se a vazão de gás de purga (5,5  $\text{cm}^3/\text{min}$ , 12  $\text{cm}^3/\text{min}$ , 19  $\text{cm}^3/\text{min}$ , 30  $\text{cm}^3/\text{min}$  e 50,5  $\text{cm}^3/\text{min}$ ) e a pressão (2 Torr e 5 Torr). Os resultados não apontaram, para este estudo, divergência entre

os resultados analíticos e os dados experimentais, garantindo uma boa confiabilidade nos resultados encontrados para a constante de tempo difusional, mesmo em condições de não linearidade.

Cavalcante et al. (2000) investigaram a difusão de p-xileno e o-xileno em aluminofosfato ( $\text{AlPO}_4^{-11}$ ). Adsorção e a difusão foram realizadas pelo método gravimétrico entre 60 °C a 100 °C. A difusividade intracristalina foi medida pelo método ZLC, entre 150 °C a 180 °C. Os dados de equilíbrio foram obtidos a partir dos modelos de Langmuir, Virial e Dubinin. Os dados de difusividade obtidos pelos dois métodos supracitados apresentaram resultados próximos e seguiram o comportamento típico do modelo de Arrhenius, com baixa energia de ativação.

Jan Baptist et al. (2000) realizaram estudos para medir a difusividade de benzeno e do etilbenzeno em silicalita, utilizando o método ZLC, variando a temperatura e a vazão na coluna cromatográfica. Estes autores consideraram o efeito da forma e da distribuição do tamanho dos cristais e também de diferentes aparatos experimentais, que podem causar ambigüidade nos parâmetros estimados. A inclusão destas considerações melhora substancialmente os resultados encontrados no método ZLC. Para todos os casos estudados neste trabalho, os dados de difusividade foram maiores do que os encontrados na literatura.

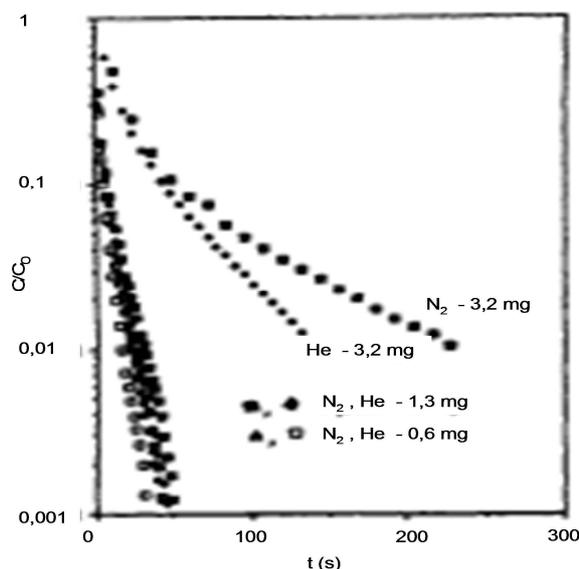
Ruthven & Brandani (2000) estudaram o efeito do tipo de gás de purga na dessorção de benzeno em zeólita, assim como a quantidade de adsorvente na coluna cromatográfica. Os resultados apontaram que há discrepância nas curvas de dessorção, para diferentes tipos de gás de purga, quando se aumenta a quantidade de adsorvente no sistema ZLC, conforme ilustrado na **Figura 5.5**. Segundo esses autores, esse fato é uma evidência de que a resistência extracristalina impactou no processo difusivo do benzeno.

Jiang & Eic (2003) mediram as propriedades de transporte do etano, butano e a mistura binária dos dois, em cristais de silicalita-1, ZSM-5 e zeólita MIF assim como, aglomerados de silicalita, utilizando o método ZLC. Neste trabalho, os autores concluíram que em cristais grandes de silicalita e ZSM, os dados obtidos a partir da dessorção de butano, apontam que a difusão deste componente é

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

controlada pelos microporos nos adsorventes. Para o caso do estudo em silicalita peletizada, a difusão foi controlada pelos macroporos.



**Figura 5.5** – Influência da quantidade de adsorvente e do tipo de gás de purga na desorção de benzeno em zeólita (RUTHVEN & BRANDANI, 2000)

Brandani et al. (2004) aplicaram o método ZLC pra estudar a adsorção e difusão de CO<sub>2</sub> em monólitos de carbono. A curva de desorção foi estudada variando em uma faixa de vazão de gás de purga, para obter os dados de difusividade efetiva ( $D_{eff}$ ) e a constante de equilíbrio ( $K$ ). Foi observado que a difusividade obtida no caso em que se utilizou como gás de purga o hélio, é o dobro da obtida para o nitrogênio, evidenciando que pode-se ter influência da difusividade molecular e da de Knudsen. Tanto os dados de equilíbrio quanto de difusão foram derivados das curvas de *breakthrough* de acordo com os modelos de Golay/Spangler e apresentaram-se consistentes com os dados obtidos pelo método ZLC. A dispersão de monólitos é apresentada por ser controlada pela resistência a transferência de massa ao invés da dispersão axial.

Zaman et al. (2005) avaliaram a cinética de dessorção de 1,3-diisopropilbenzeno e 1,3,5-triisopropilbenzeno em cristais de zeólita NaY, utilizando o método ZLC. Neste trabalho, o adsorvente (1-10 mg) foi regenerado a temperatura máxima de 350 °C, durante 16 – 18 h, com baixa vazão de gás de purga (12 – 20 cm<sup>3</sup>/min). A vazão mínima e máxima utilizadas respectivamente foram 20 cm<sup>3</sup>/min e 100 cm<sup>3</sup>/min. Ambas moléculas apresentaram um equilíbrio de adsorção não linear, devido ao valor de K estar na ordem de grandeza de 10<sup>5</sup>. Foi observado que a curva de dessorção apresenta uma descontinuidade para 1,3,5-triisopropilbenzeno e isso pode ser explicado devido ao mecanismo de craqueamento do catalisador. A medida de difusão realizada pode ser caracterizada como o produto da reação de craqueamento esperada para esse processo.

Huang et al. (2008) estudaram a difusão de um componente típico do LCO (1-metilnaftaleno) em alumina mesoporosa (Al-MCM-48) e em zeólita H-USY, sendo estas utilizadas como suporte para catalisador de hidrotratamento. O método adotado para este estudo foi o ZLC e previamente, uma quantidade de catalisador foi regenerada durante uma noite, a 270 °C, para remoção de impurezas e umidade. A concentração do sorbato foi ajustada de forma a garantir a Lei de Henry. O gás de purga utilizado foi o He, a uma vazão de 50 cm<sup>3</sup>/min e a concentração do efluente da coluna foi medida por um detector FID. Os resultados encontrados apontaram uma difusão mais rápida em Al-MCM-48 do que em zeólita H-USY, apontando a vantagem de material mesoporoso sobre a zeólita microporosa, como suporte de catalisador para hidrotratamento.

Huang et al. (2010) avaliaram a difusão de cumeno, tolueno, 1-metilnaftaleno, mesitileno e heptano em três adsorventes mesoporosos SBA-15 e um microporoso, pelo método ZLC. A quantidade de amostra utilizada foi de 1 – 2mg de cada adsorvente e o mesmo foi regenerado com gás hélio a uma vazão de 10 cm<sup>3</sup>/min, a 270 °C. A concentração de sorbato foi mantida baixa de forma a garantir a Lei de Henry (pressão parcial de 0,005 – 0,01 Torr). Foi observado que o caminho de difusão, não varia com a temperatura ou com a natureza das moléculas de sorbato, validando o método aplicado de medição da difusividade.

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

#### 5.4.2– Aplicações do método ZLC para alcanos.

Eic & Ruthven (1988b) analisaram a difusividade de parafinas lineares e de ciclohexano em cristais de zeólita NaX e 5A, utilizando a técnica do ZLC. A avaliação da resistência ao filme externo ao adsorvente, foi investigada utilizando-se dois tipos de gás de purga (He e Ar). A dominância da difusividade intracristalina, foi estudada variando o tamanho do cristal da zeólita. Os resultados confirmam que a difusividade intracristalina é a etapa controladora e esse fato é corroborado pela consistência dos dados obtidos para diferentes tamanhos de partículas e de gases de purga. Quanto a difusividade e energia de ativação, há uma tendência regular com o aumento do número de carbono, entretanto, para a zeólita NaX, os valores de difusividade são muito menores que os encontrados pelo método NMR enquanto que, a energia de ativação foi maior.

Eic & Ruthven (1989) analisaram a difusividade de benzeno e de algumas parafinas lineares ( $n\text{-C}_3$ ,  $n\text{-C}_5$ ,  $n\text{-C}_{10}$ ,  $n\text{-C}_{14}$  e  $n\text{-C}_{20}$ ) em grandes cristais de silicalita, pelo método ZLC. Os valores de difusividade apresentados foram consistentes com os dados obtidos por outros métodos macroscópicos evidenciados na literatura, entretanto, para o propano, a técnica NMR forneceu um valor de difusividade muito maior. As difusividades para as parafinas lineares em silicalita, estão entre os valores obtidos para zeólita 5A e 13X, como devem ser esperados quando considera-se o tamanho do poro.

Liao et al. (1995) estudaram a difusão de  $n$ -parafinas ( $n\text{-C}_{10}$ ,  $n\text{-C}_{16}$ ,  $n\text{-C}_{20}$  e  $n\text{-C}_{24}$ ) e de perfluorotributilamina em argilas. Segundo estes autores, esse tipo de suporte apresenta propriedades próximas a zeólitas. Foram preparados cinco tipos de suportes com soluções de oligômeros de hidroxialumínio, ou partículas com partículas coloidais tais como  $\text{SiO}_2\text{xTiO}_2$  ou  $\text{SiO}_2\text{xZrO}_2$ . Os adsorventes foram caracterizados quanto a análise textural por adsorção de  $\text{N}_2$  a 77 K (método B.E.T). A técnica adotada para a medição da difusividade foi o método ZLC, e a quantidade de adsorvente utilizada foi de aproximadamente 1 mg. As temperaturas investigadas neste estudo foram entre 175 °C a 250 °C. Os resultados apontaram que a difusividade das  $n$ -parafinas é controlada pelos

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

macroporos. No caso da perfluorotributilamina, a difusão é controlada pelos microporos. Foi observado que a constante de tempo difusional para n-C<sub>10</sub> e n-C<sub>16</sub> em argila montmorilonite é menor do que as argilas expandidas, devido aos macroporos serem muito menores.

Cavalcante et al. (1995) utilizaram o método ZLC para estudar a difusividade de n-parafinas (n-C<sub>6</sub> a n-C<sub>20</sub>) em quatro tipos distintos de zeólitas, da família offretite/erionite. Como forma de garantir a não interferência do efeito de película sob o adsorvente, foram testados dois gases inertes: He e N<sub>2</sub>. As temperaturas utilizadas foram 150 °C, 200 °C e 250 °C. Os pesquisadores evidenciaram que a difusividade intracristalina diminui com o aumento do número de átomos de carbono, independente do adsorvente utilizado. A energia de ativação apresentou diferentes comportamentos com o aumento do número de carbono, caracterizando-se como um parâmetro dependente das características da offretite/erionite.

Cavalcante et al. (2003) aplicaram o método ZLC para estudar a difusividade de n-C<sub>6</sub>, n-C<sub>7</sub>, n-C<sub>8</sub> e n-C<sub>10</sub> em dealuminato USY zeolita mesoporosa. Para garantir a remoção dos efeitos externos ao adsorvente, foram utilizados dois gases de purga: He e N<sub>2</sub>, com vazões de 30 mL/min a 120 mL/min. Também foi investigado o efeito da temperatura entre 150 °C a 210 °C. Nenhuma diferença significativa foi encontrada nos resultados de difusividade entre n-C<sub>6</sub> e n-C<sub>10</sub>. Segundo estes autores, este resultado pode ser explicado devido a grandes poros na estrutura mesoporosa do adsorvente. Esta também deve ser a razão pela qual, a energia de ativação foi baixa.

Qiao & Bhatia (2005b) utilizaram a técnica do ZLC para o estudo da difusão de hexano, heptano, octano e decano em nanoporos da sílica MCM-41. Para garantir a eliminação dos efeitos de transferência de calor e massa na coluna, utilizou-se uma baixa concentração de sorbato (0,006 – 0,05 mmHg). A quantidade de adsorvente empregada na coluna foi de 1,6 mg e o gás inerte escolhido foi o He, com vazões de 100 mL/min e 140 mL/min. Antes do início da reação, o adsorvente foi regenerado a 250 °C, durante uma noite. Os autores evidenciaram que os valores encontrados de difusividade, foram fortemente

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

dependentes da temperatura e das propriedades do sorbato, entretanto, independente das vazões do gás de purga. Os resultados apontaram que o transporte das n-parafinas foi fortemente influenciado pela difusão intracristalina, prevalecendo portanto, a interação sorbato-adsorvente.

Bárcia et al. (2005) investigaram o equilíbrio e a cinética de adsorção de isômeros de hexano ramificados em pellets de zeólita BETA. Os compostos estudados foram n-hexano (nHEX), 3-metilpentano (3MP), 2,3-dimetilbutano (23DMB) e 2,2 dimetilbutano (22DMB). Para interpretar os dados de equilíbrio, foram testados três modelos (Langmuir, Langmuir modificado e Toth). Quanto à cinética, utilizou-se o método cromatográfico ZLC para avaliar a difusividade dos compostos supracitados. A constante de Henry apresentou grau de afinidade conforme a seqüência: nHEX > 3MP > 23DMB > 22DMB. A seletividade medida pela constante de Henry usando 22DMB (componente referência), varia aproximadamente 8,8 entre nHEX e 22DMB a 423 K e 1,2 entre 23DMB e 22DMB a 473 K. Os resultados apontaram que para nHEX e 3MP, a difusão nos macroporos é a etapa controladora. Para 23DMB e 22DMB, o mecanismo de controle muda, sendo aparentemente controlado tanto pela difusão nos macroporos quanto nos microporos.

Gunadi & Brandani (2006) avaliaram a difusividade de alceno lineares (n-C<sub>6</sub> a n-C<sub>14</sub>) em uma amostra de zeólita NaCaA, utilizando método ZLC. O gás de purga utilizado foi o He, com vazões de 50 a 250 mL/min. Para cada sorbato, os experimentos foram conduzidos a: 150 °C, 175 °C e 200 °C, de forma a extrair a energia de ativação. Os resultados apontaram uma tendência decrescente na difusividade, com o aumento da cadeia carbônica, para a faixa de n-C<sub>6</sub> a n-C<sub>11</sub> e um ligeiro aumento na faixa de n-C<sub>11</sub> a n-C<sub>13</sub>. Os resultados obtidos pelo método ZLC estão colidentes com os encontrados na literatura, utilizando o método PFG-NMR.

Silva et al. (2007) estudaram a difusão de n-hexano, n-heptano, 2,2-dimetilbutano (22DMB), 2,3-dimetilbutano (23DMB) e 3-metilpentano (3MP) em cristais de zeólita BETA, pelo método ZLC. Previamente, o adsorvente foi regenerado através da passagem de uma corrente de gás inerte (He), a 200 °C

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

durante 24 h. A quantidade de adsorvente colocada na coluna foi entre 1 – 2mg. As corridas experimentais foram realizadas utilizando-se o He como gás de purga, em diferentes vazões (20 e 40 mL/min), a 100 °C, 150 °C e 200 °C. Os valores de difusividade intracristalina foram obtidos a partir do modelo de difusão Fickiano. Os resultados de calor de adsorção apontaram para a seguinte tendência: 23DMB < 22DMB < 3MP < n-hexano < n-heptano.

Lima et al. (2008) estudaram a difusividade de n-parafinas (n-C<sub>7</sub>, n-C<sub>8</sub> e n-C<sub>10</sub>) em cristais de zeólita beta, utilizando o método ZLC. Antes de iniciar os testes, o adsorvente foi regenerado a uma temperatura de 350 °C, durante 4h, sob fluxo de gás inerte (He ou N<sub>2</sub>) como forma de garantir a remoção de umidade e de outras espécies adsorvidas. Os experimentos foram realizados com vazões e temperaturas respectivamente, de 20 mL/min a 60 mL/min e de 120 °C e 250 °C. Os resultados de difusividade estimados usando o modelo Fickiano foram mais baixos quando comparados a outros métodos apresentados na literatura, utilizando zeólitas com estrutura porosa similar. Segundo os autores, esse fato pode ser explicado devido à influência da difusividade extracristalina, pois os cristais de zeólita são muito pequenos. A taxa de dessorção em zeólita beta foi muito mais rápida que em zeólita HUSY, sob as mesmas condições. Este fato pode explicar a melhor performance catalítica da zeólita beta.

Guimarães et al. (2010) analisaram o comportamento difusional de n-alcanos (n-C<sub>4</sub>, n-C<sub>6</sub>, n-C<sub>8</sub> e n-C<sub>10</sub>) em silicalita-1, utilizando o método ZLC. A coluna cromatográfica foi carregada com 2 mg do adsorvente, previamente regenerado com gás inerte a uma temperatura de 423 K, durante uma noite. As vazões de gás de purga utilizadas variaram entre 20 mL/min a 80 mL/min, a 303 K. Neste trabalho, foi comprovado que os efeitos externos ao adsorvente foram extraídos utilizando diferentes gases inertes (He e Ar). Os resultados revelaram que a difusão dos n-alcanos em silicalita é controlada pela difusão nos microporos. Também foi testado o CO<sub>2</sub> como gás de purga e não foi observada nenhuma influência no transporte intracristalino para n-C<sub>4</sub> e n-C<sub>6</sub>, enquanto que, para n-C<sub>8</sub> e n-C<sub>10</sub>, o comportamento foi diferente, com um mecanismo difusivo mais complexo.

As difusividades encontradas foram maiores que as obtidas para os outros tipos de gás de purga utilizados (He e Ar).

Ruthven & Vidoni (2012) analisaram o efeito da resistência de superfície e a difusão interna de metano e etano em DD3R (adsorvente sob a forma pura de sílica em ZSM-48). A quantidade inicial de adsorvente utilizada foi de 22,1 mg e posteriormente, foi realizado estudo com 18,6 mg e 4 mg, de forma a confirmar a ausência de resistência extracristalina. As vazões utilizadas foram 5 mL/min, 15 mL/min e 50 mL/min, a uma temperatura de 348 K. Os resultados apontaram que a difusividade obtida pelo método dos tempos longos não tem impacto significativo devido a presença da resistência de superfície, esse fato é comprovado com os experimentos a diferentes vazões de gás de purga.

Liu et al.(2013) investigaram a difusividade de n-alcanos (n-C<sub>7</sub>, n-C<sub>8</sub> e n-C<sub>10</sub>) em zeólita 5 A, utilizando o método ZLC. A quantidade de amostra utilizada foi de 1 – 2 mg. O gás de purga utilizado foi o Hélio e a vazão variou de 50 a 80 cm<sup>3</sup>/min, de forma a garantir uma baixa concentração do sorbato na superfície. Também foi observado o efeito da temperatura na difusividade (308 K, 333 K e 393 K). Os resultados demonstraram que a constante de tempo difusional aumentou com a mesoporosidade da zeólita no range de temperatura investigado. A difusividade efetiva para zeólita 5A mesoporosa foi maior do que para a microporosa. Os autores explicam que esse fato evidencia a importância dos mesoporos em cristais zeolíticos, como forma de facilitar o transporte das moléculas da reação, já que o comprimento médio de difusão e o impedimento estérico são menores.

Laredo et al. (2013) compararam a cinética de dessorção em termos de difusividade efetiva de 20 hidrocarbonetos (alcanos lineares e ramificados) em peneira molecular de carbono, utilizando o método ZLC. A massa de adsorvente utilizada na coluna foi 5 mg e o gás de purga foi He a 140 mL/min. Previamente ao início dos experimentos, o adsorvente foi regenerado durante 4 h a 500 °C. Todos os experimentos foram conduzidos a 200 °C. Os resultados encontrados para quatro hidrocarbonetos com 8 átomos de carbono, com o mesmo adsorvente, foram colidentes com os já publicados na literatura em relação a energia de

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

ativação, mostrando que o tempo difusional tem uma fraca dependência com a temperatura. Estes autores afirmaram ainda, que a difusão efetiva diminui quando o número de átomos de carbono aumenta em cada grupo de hidrocarbonetos. Entretanto, comparando hidrocarbonetos com o mesmo número de átomos de carbono, a difusividade tende a aumentar com o incremento do número de ramificações. Neste caso, a fisissorção para diferentes alcanos pode ser influenciada pela geometria na entrada do poro.

# **Capítulo 6**

## **Planejamento Experimental**

*A metodologia desenvolvida neste trabalho foi dividida em três partes, a saber: caracterização do catalisador CFT-01; reação de Fischer-Tropsch em escala piloto e estudo de difusividade de n-parafinas no catalisador CFT-01, utilizando o método cromatográfico ZLC.*

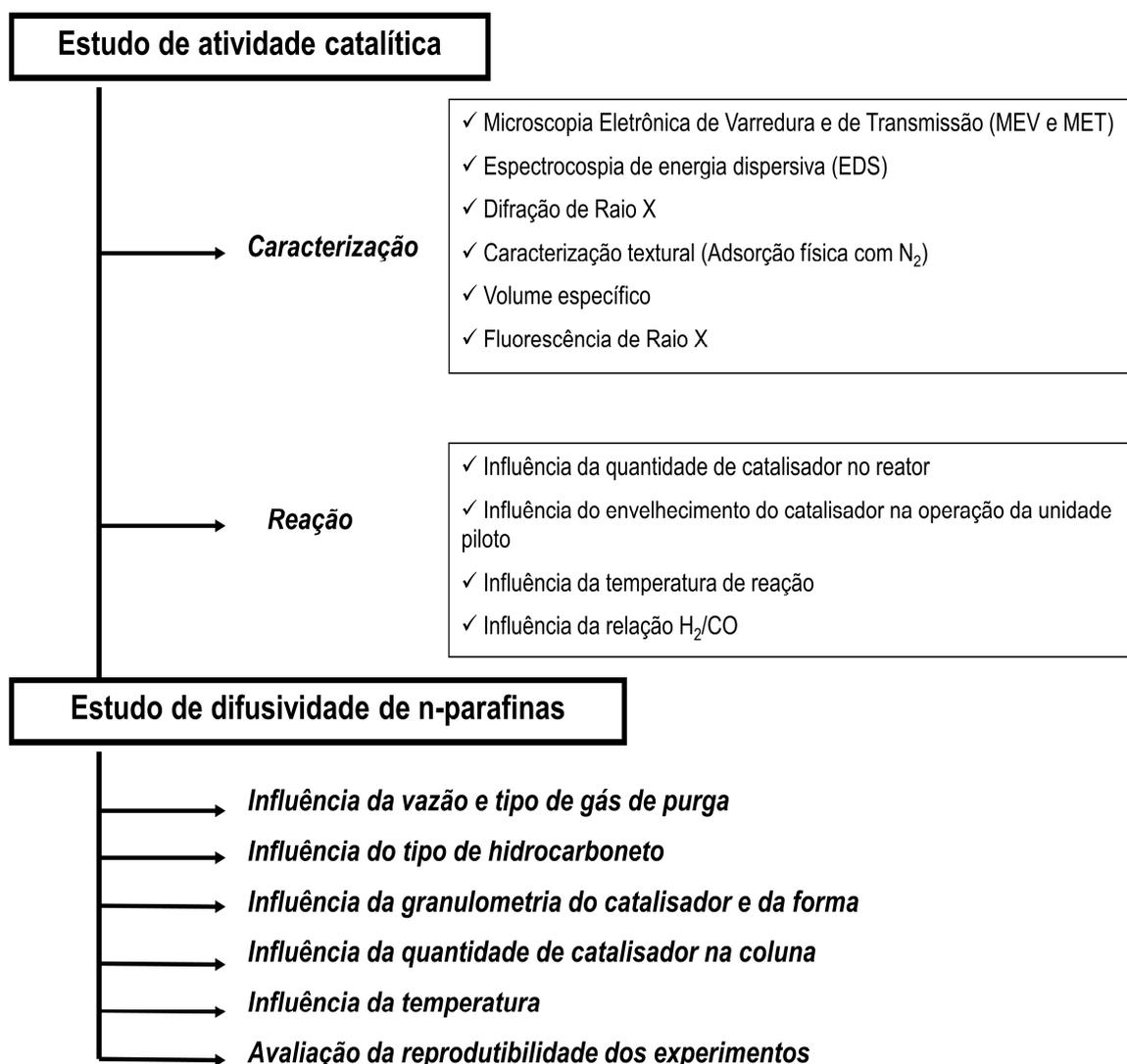
*Para a avaliação da conversão e seletividade na reação em estudo, utilizou-se uma unidade piloto de Fischer-Tropsch, instalada no Núcleo Experimental de Fortaleza (PETROBRAS/CENPES). Em se tratando da difusividade, os experimentos com o sistema ZLC foram realizados no Laboratório de Processos Adsorptivos (LP1) do Departamento de Engenharia Química da UFC e no Instituto de Materiais e Processos da Escola de Engenharia da Universidade de Edimburgo (UK).*

### **6.1 – Etapas da pesquisa**

Para selecionar o catalisador mais eficiente para o teste em escala piloto, foi realizado anteriormente, um estudo (*screening*) em uma unidade em escala de laboratório. Nessa avaliação, vários catalisadores foram sintetizados e analisados quanto à atividade catalítica e conversão. Nesse contexto, foi selecionado o catalisador CFT-01 sendo este, objeto de estudo neste trabalho. Deve-se destacar que não é objetivo desse trabalho, a síntese do catalisador.

O estudo realizado nesta tese foi dividido em duas etapas: avaliação do catalisador (conversão e seletividade) e a estimativa da difusividade. A **Figura 6.1** ilustra o roteiro de atividades executadas.

Na primeira fase, o catalisador foi caracterizado e testado quanto à atividade catalítica e seletividade, em uma unidade piloto de Fischer-Tropsch (FT-01). Em paralelo, foram realizados estudos pertinentes à obtenção da difusividade, seguindo a aplicação do método de coluna de comprimento zero (ZLC). A avaliação realizada neste método foi planejada para que os efeitos de película na superfície do catalisador fossem removidos.



**Figura 6.1** – Diagrama esquemático das etapas experimentais desenvolvidas neste trabalho

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

Como pode ser evidenciado na **Figura 6.1**, o catalisador foi caracterizado priorizando principalmente aspectos da morfologia, textura e composição do catalisador. Quanto à operação da unidade piloto, o objetivo inicial foi avaliar a quantidade de catalisador necessária para evitar problemas com disparo de temperatura e após isso, permitir o máximo de tempo possível para a operação da FT-01, de forma a obter informações importantes, tais como estabilidade operacional, produtividade de hidrocarbonetos, conversão e seletividade. A metodologia experimental para o teste em escala piloto, será apresentado em detalhes ainda neste capítulo, nos itens que se seguem.

Na última etapa do trabalho, o objetivo principal foi obter a difusividade de n-parafinas no catalisador CFT-01, na forma de pó e de *pellet*. Para isso, de forma a garantir a validade do método escolhido, algumas medidas foram realizadas tais como o estudo do tipo de gás de purga, em diferentes condições de vazão. Além disso, foi necessário realizar uma investigação a respeito da melhor condição para a obtenção da difusividade, variando a granulometria e a quantidade em massa do catalisador. Para validação do estudo, foram realizados experimentos em diferentes equipamentos, para avaliar dentre outros aspectos, a reprodutibilidade dos resultados.

## 6.2 – Ensaio Experimentais

### 6.2.1- Caracterização do Catalisador

#### 6.2.1.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (MET)

Para melhor conhecer o catalisador CFT01 foi realizada uma avaliação da superfície do catalisador para indicar, em conjunto com outras análises, o comportamento difusional dos hidrocarbonetos gerados na SFT.

Previamente, a amostra de catalisador foi macerada até garantir o tamanho de partícula adequado (na ordem de nanômetros), para as análises de microscopia. Posteriormente, o catalisador foi solubilizado com etanol PA, de forma a facilitar a precipitação das partículas de maior tamanho. A amostra foi retirada de uma alíquota do sobrenadante da solução com álcool e colocada sob uma placa para a metalização com ouro, para o caso do MEV e para o MET, colocada sob um papel poroso adequado para esta última análise.

O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o JEOL JSM-6490-LV. O equipamento possui resolução de 3 nm e contém câmara de infravermelho, detector de elétrons retroespalhados e Sistema de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raio-X (EDS).

O microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução utilizado foi o JEOL 2100F 200kV. Este equipamento possui acoplado um sistema de espectroscopia por dispersão de energia de Raio-X (EDS).

#### 6.2.1.2 – Difração de Raio-X (DRX)

A técnica de Difração de Raio-X é utilizada para avaliar as diferentes fases cristalinas em um material. Os experimentos de DRX foram realizados no equipamento Philips X'pert PRO (Cu-K $\alpha$ ), e a faixa estudada foi entre 10° e 80°. A fase cristalina foi estimada usando os dados compilados pelo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). O diâmetro médio do cristal de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi estimado pela equação de Scherrer (**Equação 6.1**).

$$d = \frac{0,89\lambda}{B \cos \theta} \times \frac{180}{\pi} \quad \text{Equação 6.1}$$

Onde: d é o diâmetro médio dos cristalitos,  $\lambda$  é o comprimento de onda do raio X (neste trabalho  $\lambda = 1,5406$ ), B é 0,85° e  $2\theta = 36^\circ 9'$ .

#### 6.2.1.3 – Fluorescência de Raios-X (FRX).

A fluorescência de raios-x foi utilizada para a determinação da composição química do catalisador. O equipamento utilizado foi o Rigaku RIX 3100, equipado com tubo de raios-X com alvo de ródio (Rh) e potência de 4 kW. Uma amostra de catalisador, com massa de 0,5 g foi preparada e analisada sem pré-tratamento. Essa técnica pode apresentar limitação na detecção de metais com teores menores que 1%.

#### 6.2.1.4 – Caracterização textural (Adsorção física com N<sub>2</sub>).

A área específica, o volume de poros, diâmetro de poros e o tipo de poros do catalisador CFT-01 foram determinados por fisissorção de N<sub>2</sub> em equipamento ASAP modelo 2020 (*Micromeritics Instrument Corporation*).

Inicialmente, a amostra de catalisador passou por uma etapa de remoção de umidade (24 h sob vácuo de  $1,0 \times 10^{-6}$  mmHg e a 300 °C) e por fim, a massa da amostra seca foi obtida. Posteriormente, foram obtidas as isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> a temperatura de -196 °C, em diferentes pressões parciais.

A partir das isotermas obtidas, a área específica foi obtida pelo método B.E.T. O volume e a área dos microporos foram determinados pelo método *t*-plot.

#### 6.2.1.5 – Volume Específico.

Um parâmetro importante no cálculo da difusividade efetiva ( $D_{ef}$ ) é a porosidade e para isso, é requerida a obtenção experimental do volume específico da amostra de catalisador. Sendo assim, para estimativa dessa propriedade, utilizou-se uma balança Termogravimétrica Rubotherm.

## 6.2.2 – Estudo de difusividade de n-parafinas

### 6.2.2.1 – Descrição do aparato Experimental

O estudo experimental da difusividade de hidrocarbonetos no catalisador FT-01 foi desenvolvido em duas etapas: a primeira no Laboratório de Processos Adsorptivos (LP1) da Universidade Federal do Ceará (UFC) e a segunda, no Laboratório de Processos de Separação, da Escola de Engenharia da Universidade de Edimburgo (UK).

A realização de experimentos na Universidade de Edimburgo justificou-se devido aos principais motivos: grupo de pesquisa referência no uso do método ZLC, favorecendo maior discussão dos resultados; equipamento com mais recursos em termos de automação; concentração do sorbato melhor quantificada, e assim, facilitando o estudo da difusividade.

Um dos principais objetivos de avaliar os resultados experimentais em diferentes equipamentos foram investigar a reprodutibilidade experimental e estudar a difusividade efetiva utilizando o catalisador na forma de pellet, com concentrações de sorbato menores das realizadas nos experimentos na UFC.

#### 6.2.2.1.1 – Equipamento do Laboratório de Processos Adsorptivos (UFC)

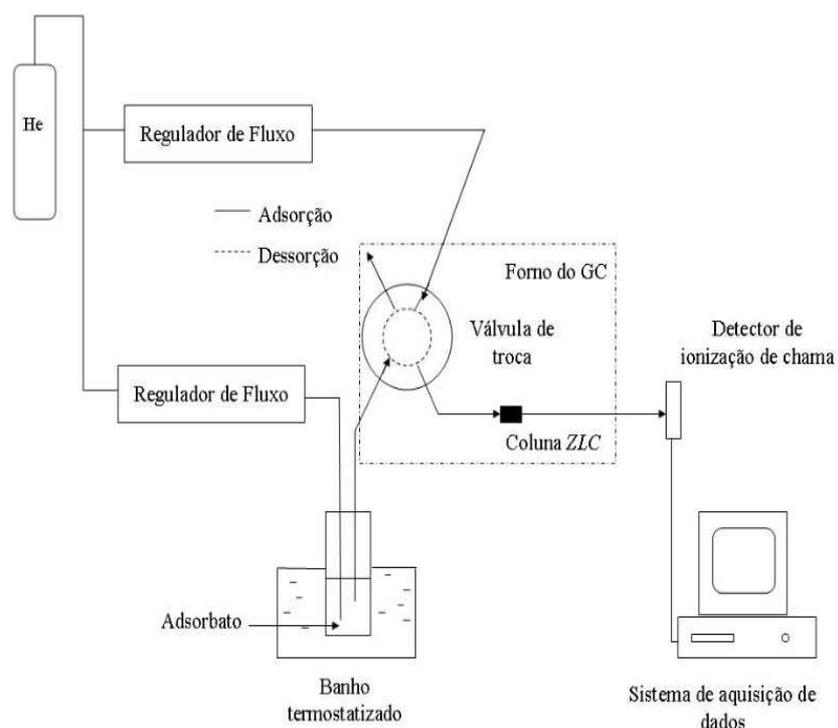
##### Descrição da operação do equipamento

A **Figura 6.2** apresenta o aparato experimental utilizado neste trabalho, que é composto por um cromatógrafo a gás com aquisição de dados, um banho com temperatura controlada e um sistema de válvulas reguladoras de fluxo.

A célula ZLC foi adaptada no lugar de uma coluna cromatográfica, utilizando-se uma união de 1/8", na qual permitiu-se colocar uma pequena quantidade de catalisador (5 – 10 mg), de forma a reduzir os efeitos de dispersão axial. O diâmetro interno da coluna é de 3 mm e o da tubulação é 1,59 mm.

O método ZLC consiste em duas etapas: saturação do adsorvente, por meio de uma corrente de gás inerte contendo o adsorbato, e posteriormente, a dessorção do componente por meio do fluxo de gás inerte.

Na primeira etapa, a amostra de sorbato atinge o equilíbrio de adsorção, a uma pressão parcial conhecida, preferencialmente na região de aplicação. Sendo assim, o sorbato na fase líquida, é colocado em um banho com temperatura controlada, no qual o gás inerte irá fluir e arrastar as moléculas de hidrocarbonetos para o adsorvente. As temperaturas do banho termostatzado, foram escolhidas de forma a garantir uma baixa pressão parcial do sorbato. A adsorção é finalizada quando não se observa mais variação do sinal emitido pelo FID (*flame ionization detector*).



**Figura 6.2** – Aparato experimental do sistema ZLC do Laboratório de Processos adsortivos (LP1 / UFC)

Na segunda etapa (dessorção), a corrente de alimentação de sorbato para o adsorvente é alternada para o fluxo de gás inerte somente, a uma vazão conhecida, e a corrente de saída é monitorada por um detector de ionização de chamas (FID). A partir da curva de dessorção obtida, é possível estimar a difusividade, utilizando os modelos matemáticos apresentados no CAPÍTULO 5.

Outra condição requerida para o método ZLC é satisfazer a condição do parâmetro  $L$  (**Equação 5.9**), que deve ser maior ou igual a 10, conforme comprovado por modelos e simulação de Eic & Ruthven (1988a e b) e Ruthven (1997). Para que essa condição seja atendida, altas vazões de gás inerte devem ser utilizadas (maior que 60 mL/min).

Segundo Eic & Ruthven (1988a), uma forma de garantir a ausência do efeito de película sobre a superfície do catalisador, é testar diferentes tipos de gás inerte (He, N<sub>2</sub> e Ar). Essa avaliação foi realizada neste trabalho, utilizando He e N<sub>2</sub>.

De forma a garantir que a transferência de massa seja controlada pela difusão intrapartícula ou intracristalina, curvas de dessorção medidas sob as mesmas condições, porém com distintos gases de purga, devem ser similares. Outro teste realizado, para validar o método ZLC é a variação da vazão do gás de purga. Para diferentes vazões, a difusividade do sorbato deverá ser a mesma.

#### Aquisição de dados

Os dados adquiridos na etapa de adsorção e dessorção, são obtidos pelo sinal emitido pelo detector de chamas e enviado para o computador. O *software* utilizado para a aquisição dos dados é o STAR. Através desse sistema, é possível realizar o início da coleta de dados e o arquivamento dos mesmos.

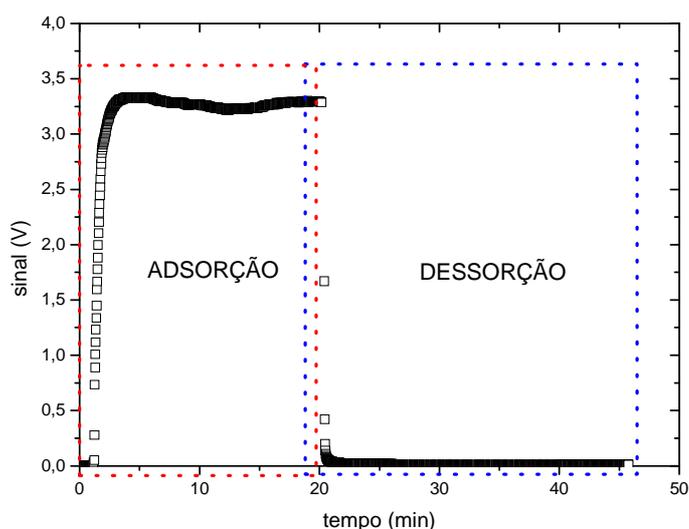
Conforme definido por Eic & Ruthven (1988a e b), para a análise dos dados faz-se necessário que a curva de dessorção seja normalizada com relação a concentração inicial. Nesse caso, na curva de dessorção, o gráfico deve ser apresentado em escala semilogarítmica.

A **Figura 6.3** apresenta uma curva típica de resposta experimental do método ZLC (adsorção – dessorção).

Com base no sinal emitido pelo FID para o sistema de aquisição de dados do cromatógrafo, é possível normalizar a resposta experimental a partir da **Equação 6.1**.

$$\frac{c(t)}{c_0} = \frac{\sigma(t) - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} \quad (\text{Equação 6.1})$$

Onde  $\sigma_0$  corresponde ao valor do sinal no instante  $t = 0$  (início da dessorção) e  $\sigma_\infty$  é o valor do sinal quando o processo de dessorção foi concluído.

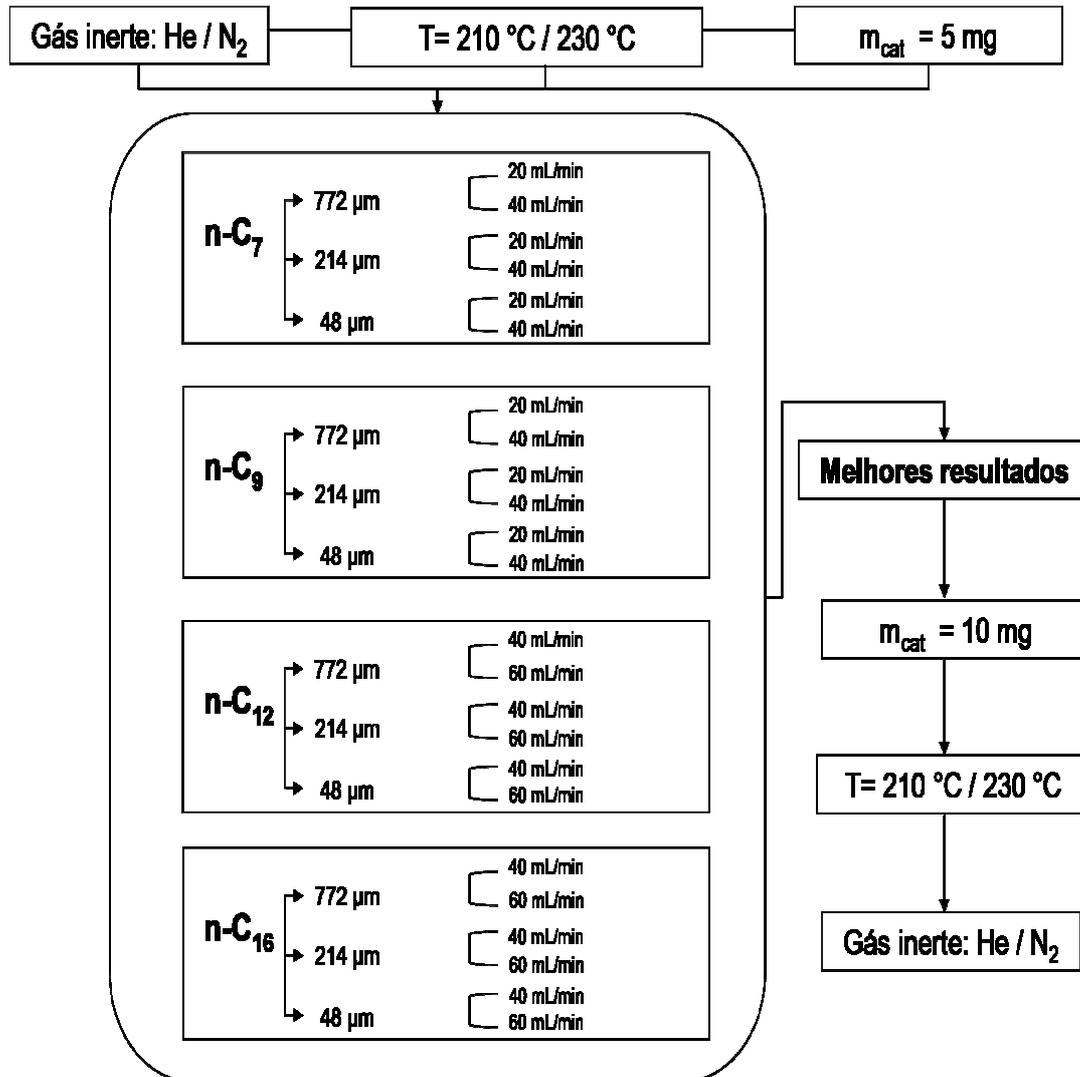


**Figura 6.3** – Curva experimental dos dados coletados no método ZLC para o catalisador CFT-01 ( $D_p = 214 \mu\text{m}$ ;  $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ ; sorbato: nonano;  $Q = 40 \text{ mL/min}$ ).

#### Condições experimentais para as medidas de difusividade

Para o estudo de difusividade, foram definidas algumas condições experimentais que permitissem descobrir, a melhor condição para aplicação no

método ZLC. Esse fato foi devido a não ter sido encontrado na literatura, nenhum estudo semelhante ao desenvolvido nesse trabalho. Sendo assim, a **Figura 6.4**, apresenta um diagrama esquemático do conjunto de experimentos realizados.



**Figura 6.4** – Diagrama esquemático dos experimentos realizados no LP1/UFC.

Previamente, a amostra de catalisador foi regenerada, para remover a umidade ou impurezas presentes nos poros do catalisador. A vazão utilizada de nitrogênio foi de 5mL/min, durante um período de 12 h na temperatura de 300 °C. Esta temperatura foi definida devida ser a máxima estabelecida para os testes.

Para os testes foram definidas três temperaturas: 190 °C, 210 °C e 230 °C. A primeira temperatura foi definida como base no fato de que geralmente, a reação de Fischer-Tropsch inicia-se nesta condição. As outras duas temperaturas foram definidas por serem as indicadas pela literatura (MARTINEZ et al., 2007; VISCONTI et al., 2007; BORG et al., 2007) para que a SFT ocorra.

Como a SFT produz hidrocarbonetos parafínicos lineares, foram selecionados para o presente estudo, os seguintes sorbatos: n-C<sub>7</sub>, n-C<sub>9</sub>, n-C<sub>12</sub> e n-C<sub>16</sub>. Esses alcanos foram selecionados com base na composição média da nafta para gasolina, do querosene de aviação e do diesel. Todos esses componentes foram fornecidos pela SIGMA-ALDRICH, com pureza superior a 99%. Quanto ao gás inerte, foram escolhidos o gás hélio e nitrogênio, com pureza de 99,99%.

Para a realização das medidas experimentais, o sorbato foi colocado em frasco borbulhador que se encontrava imerso em um banho termostatizado, a temperatura controlada, de forma a garantir a baixa concentração do hidrocarboneto no gás de arraste. A pressão de vapor e a concentração dos sorbatos foram calculadas respectivamente, pela **Equação 6.2** (PERRY & CHILTON,1973) e **Equação 6.3**. Os dados obtidos destes parâmetros estão apresentados na **Tabela 6.1**. As constantes pertencentes a **Equação 6.2**, foram retiradas também de Perry & Chilton (1973).

$$\ln P = C1 + \frac{C1}{T} + C3 \cdot \ln T + C4 \cdot T^{C5} \text{ (Equação 6.2)}$$

$$C = \frac{P}{RT} \text{ (Equação 6.3)}$$

As temperaturas escolhidas no banho térmico, para os ensaios experimentais, atenderam ao seguinte critério: para os hidrocarbonetos n-C<sub>7</sub> e n-C<sub>9</sub>, adotou-se a temperatura de -10 °C, já que estes são bastante voláteis a temperatura ambiente e além disso, baixas temperaturas garantem menores concentrações do sorbato no gás arraste; para os hidrocarbonetos n-C<sub>12</sub> e n-C<sub>16</sub>, por estes cristalizarem a temperaturas baixas, escolheu-se uma temperatura mais elevada (45 °C), para garantir a sua vaporização e a não solidificação destes alcanos no sistema ZLC.

Como forma de avaliar a influência do volume morto do sistema, foram realizados ensaios em branco, ou seja, deixando fluir o gás inerte com uma concentração de sorbato em uma coluna vazia, isenta do catalisador CFT-01. Além disso, esses dados serviram de referência para comprovar que ocorreu a adsorção.

**Tabela 6.1** – Pressão de vapor e concentração dos sorbatos utilizados

Sorbatos	Temperatura no banho térmico (°C)	Pressão de vapor (bar)	Concentração (mol/L)
n-heptano	-10	$7,9 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-4}$
n-nonano	-10	$0,4 \times 10^{-3}$	$0,2 \times 10^{-4}$
n-dodecano	45	$0,8 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-5}$
n-hexadodecano	45	$1,5 \times 10^{-5}$	$5,6 \times 10^{-7}$

Para investigar a influência da vazão, foram feitos experimentos com He, variando a vazão em 20 e 40 mL/min, para o caso de n-heptano e n-nonano e 40 mL/min e 60 mL/min, para n-dodecano e n-hexadodecano. O aumento das vazões para n-C<sub>12</sub> e n-C<sub>16</sub> ocorreu devido à sensibilidade do detector no cromatógrafo. Foi constatado que, para a vazão de 20 mL/min, o sinal emitido pelo FID na queima desses componentes, era insuficiente para garantir a confiabilidade dos dados, ficando muito próximo da linha de base. Com o aumento da vazão, o sinal emitido ficou dentro da faixa aceitável.

Outro estudo realizado foi a influência da granulometria e da forma do catalisador nos resultados de difusividade. Os tamanhos de partículas utilizados foram 772  $\mu\text{m}$ , 214  $\mu\text{m}$  e 48  $\mu\text{m}$ . Para a avaliação da condição mais adequada, os experimentos foram realizados com o CFT-01 na forma de pó.

Ainda com o objetivo de investigar a melhor condição para aplicação do método ZLC, foi feito o estudo da quantidade de catalisador que deveria ser utilizada na coluna. Para isso, escolheram-se duas massas de catalisador: 5mg e 10 mg. Segundo Eic & Ruthven (1988a), a quantidade de adsorvente indicada para materiais zeolíticos, no método ZLC é de 1 – 2 mg. Entretanto, este tipo de material geralmente apresenta uma área superficial maior que 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , o que é bem maior do que a área superficial do catalisador CFT-01.

Inicialmente, os experimentos foram realizados com 5 mg de catalisador na coluna do sistema ZLC. A partir dos resultados obtidos, no qual devem atender aos requisitos exigidos pela técnica do ZLC, foram selecionados os experimentos para os quais o modelo matemático apresentou melhor ajuste aos dados experimentais.

Nesse contexto, para o conjunto de dados selecionados para a massa de 5 mg, foram realizados experimentos com uma quantidade de catalisador de 10 mg na coluna do ZLC, variando a vazão do gás de purga e a temperatura, de forma a avaliar a influência da massa de catalisador na aplicação do método ZLC.

Após a etapa de avaliação das condições ótimas para o sistema ZLC, utilizando o catalisador CFT-01, foram estimadas a difusividade molecular, de Knudsen e a de superfície, para descobrir a difusividade limitante no escoamento das n-parafinas.

6.2.2.1.2 – Equipamento do Laboratório de Processos de Separação (Universidade de Edimburgo)

Descrição da operação do equipamento

Este sistema de ZLC apresenta algumas vantagens em relação ao utilizado no LP1 – UFC:

- Sistema de secagem do gás inerte, para remoção de umidade;
- Preparação da mistura previamente ao início do estudo, garantindo que o sorbato está no gás inerte e assim, aumentando a confiabilidade do teste;
- Monitoramento da pressão da mistura de hidrocarboneto com o gás inerte, permitindo que os experimentos sejam realizados até o limite operacional do equipamento (pressão igual à perda de carga do sistema);
- Controle da vazão do gás de purga;
- Sistema de aquisição de dados com maior sensibilidade a baixas concentrações;
- A troca da etapa de adsorção para dessorção é realizada automaticamente.

A **Figura 6.5** apresenta um diagrama esquemático do sistema ZLC utilizado na Universidade Edimburgo. O equipamento pode ser dividido em três partes: sistema de secagem do gás inerte; forno com as cápsulas para preparação da mistura gás inerte – hidrocarboneto e por último, o cromatografo com a coluna do ZLC, sob temperatura e com o FID para a coleta dos dados.

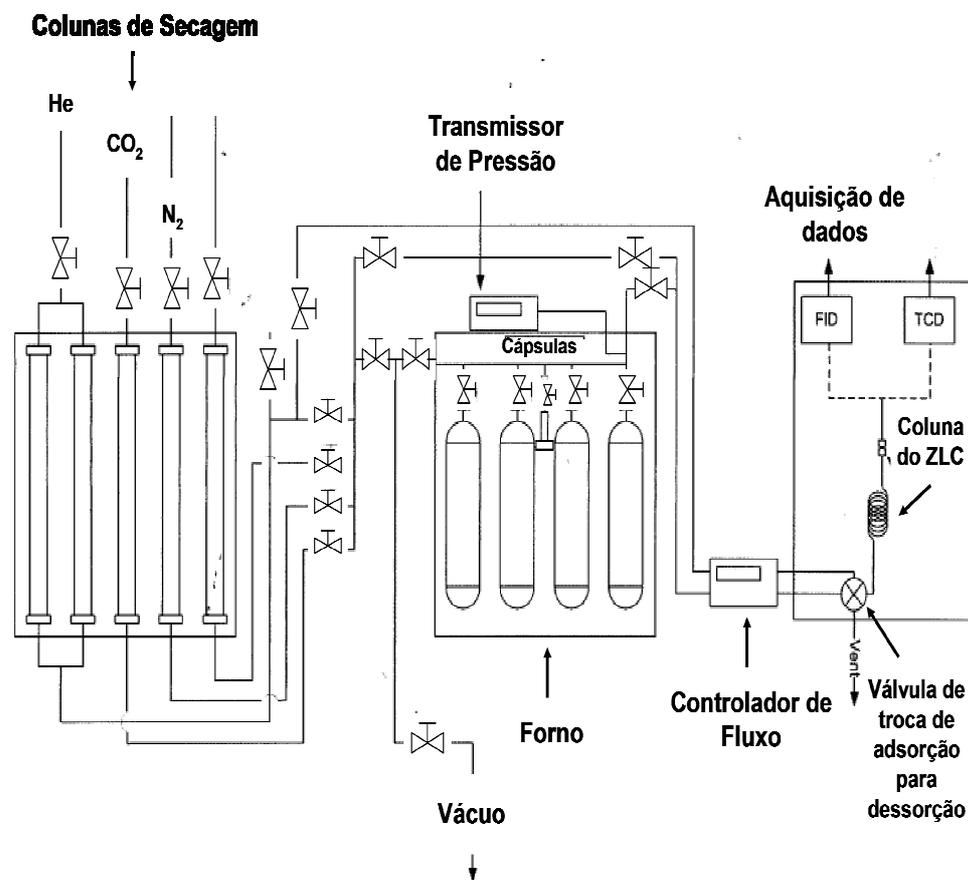
Quanto à etapa de secagem, a coluna consiste em um leito fixo com sílica, para remoção de umidade. A presença de água na mistura entre o gás inerte e sorbato pode fornecer um resultado errado de difusividade, já que dependendo do adsorvente, a água pode bloquear os poros ou então interagir com a superfície do material e assim, ocasionando danos ao teste no ZLC. As colunas de secagem não têm aquecimento e somente operam sob o fluxo do gás inerte e na vazão estabelecida para os testes na coluna do sistema ZLC.

Em relação ao forno com as cápsulas para formulação das misturas, pode-se dizer que para os experimentos no sistema ZLC, tem-se duas etapas, a saber: preparação da mistura e a operação propriamente, em ambos os casos a temperatura do forno é controlada, para que a concentração do sorbato seja mantida.

Para a preparação da mistura, inicialmente coloca-se o sorbato em um frasco apropriado e depois este é pesado. Em seguida, com o forno sob temperatura controlada, conforme definido previamente na condição de manter o sorbato vaporizado, o frasco é conectado às cápsulas. Anteriormente, as cápsulas foram esvaziadas pressurizando-as com gás inerte e em seguida, esvaziando-as com aplicação de vácuo.

Após a etapa de limpeza das cápsulas, dependendo da concentração na qual se quer atingir, mantêm-se as cápsulas abertas e abre-se a válvula de admissão do sorbato do frasco para o forno, durante um período de tempo (varia conforme a concentração do sorbato esperada) e depois, fecha-se a válvula de admissão de sorbato na(s) cápsula(s) e abrem-se as demais válvulas para a entrada de gás inerte e diluição do componente, conforme a pressão calculada. Deixa-se a mistura durante um período de 5 h, para a homogeneização do sorbato com o gás inerte.

Neste estudo, foram realizados experimentos com o catalisador na forma de pó ( $D_p = 214 \mu\text{m}$  – melhor condição encontrada) e em *pellet* (raio equivalente = 1,1 mm e comprimento = 3,0 mm). Depois que a mistura está preparada, abre-se a válvula de admissão para o cromatografo com a coluna ZLC. Previamente, as vazões foram ajustadas assim como, a temperatura do forno do cromatografo, conforme a condição experimental. Como já descrito no item anterior, inicia-se com a adsorção e após atingir o equilíbrio, programa-se o cromatografo para o início da etapa de dessorção. O detector utilizado é o FID.



**Figura 6.5** – Aparato experimental do sistema ZLC da Universidade de Edimburgo

### Aquisição de Dados

O sistema de aquisição de dados do cromatografo a gás utiliza o software CHROM-CARD. O mecanismo e o tratamento de dados já foram descritos no item anterior. A diferença em relação ao cálculo da relação  $c/c_0$  está na linha de base que no equipamento do LP1 é zero enquanto para o equipamento da Universidade de Edimburgo inicia-se em 1000, o que requer o ajuste para obtenção dos valores corretos. O perfil dos ensaios experimentais é semelhante ao apresentado na **Figura 6.3**.

Condições experimentais para as medidas de difusividade

Nesta etapa da pesquisa, os principais objetivos foram: avaliação da difusividade dos hidrocarbonetos no catalisador na forma de pellet; avaliar a reprodutibilidade do método, utilizando o catalisador na forma de pó com  $D_p = 214 \mu\text{m}$  e o  $n\text{-C}_{12}$  como sorbato; verificação do comportamento da curva de dessorção e da difusividade para diferentes tipos de gás de purga ( $\text{He}$  e  $\text{N}_2$ ); teste experimental da influencia da difusividade de superfície na difusão efetiva. A massa do *pellet* utilizado foi de 8,6 mg enquanto que para o pó foi de 5 mg.

A **Figura 6.6** apresenta o diagrama esquemático dos experimentos realizados na Universidade de Edimburgo. Na medida do possível, tentou-se repetir as condições de temperatura e vazão estabelecidas nos experimentos realizados no LP1/UFC. Foi utilizado o mesmo conjunto de hidrocarbonetos nessa etapa e a condição de regeneração da amostra foi a mesma descrita no item anterior.

Para efeito comparativo, em todas as condições definidas na **Figura 6.6** foram realizados ensaios em branco para comparar se houve adsorção e para o cálculo da capacidade de adsorção. Na primeira etapa dos experimentos, estudou-se a difusividade a partir do uso de pellet. As vazões variaram conforme a concentração de sorbato desejada e também, pelo sinal emitido no cromatografo, de forma que este seja aceitável e dentro do limite de detecção do equipamento.

A **Figura 6.7** apresenta uma curva típica do sistema ZLC em duas concentrações. Como pode ser evidenciado, há uma relação média de 1,8 entre o sinal emitido na condição em que as concentrações são de 50 ppm e 25 ppm. Essa análise pode indicar que a mistura está preparada corretamente e as concentrações estão variando proporcionalmente conforme é esperado.

. Quanto à temperatura do forno com as cápsulas, a **Tabela 6.2** ilustra a condição estabelecida, definida a partir da pressão de vapor do hidrocarboneto, de forma que o mesmo não condense dentro das cápsulas ou então nas tubulações até o cromatografo.

**Tabela 6.2** – Temperatura do forno com as cápsulas de armazenamento das misturas

Sorbato	T (°C)
n-C <sub>7</sub>	70
n-C <sub>9</sub>	85
n-C <sub>12</sub>	115
n-C <sub>16</sub>	150

Em se tratando dos experimentos com gás N<sub>2</sub>, foi escolhido o n-C<sub>12</sub> para o estudo indicado por Eic & Ruthven (1988), para a avaliação se a transferência de massa é controlada apenas pela difusividade intracristalina, desprezando-se, pois, a contribuição das demais resistências envolvidas, notadamente a existência de filme externo à partícula. Segundo ainda esses autores, caso para diferentes tipos de gases (difusividade moleculares distintas) as curvas se sobreponham, a transferência de massa é controlada apenas pelo fenômeno intracristalino.

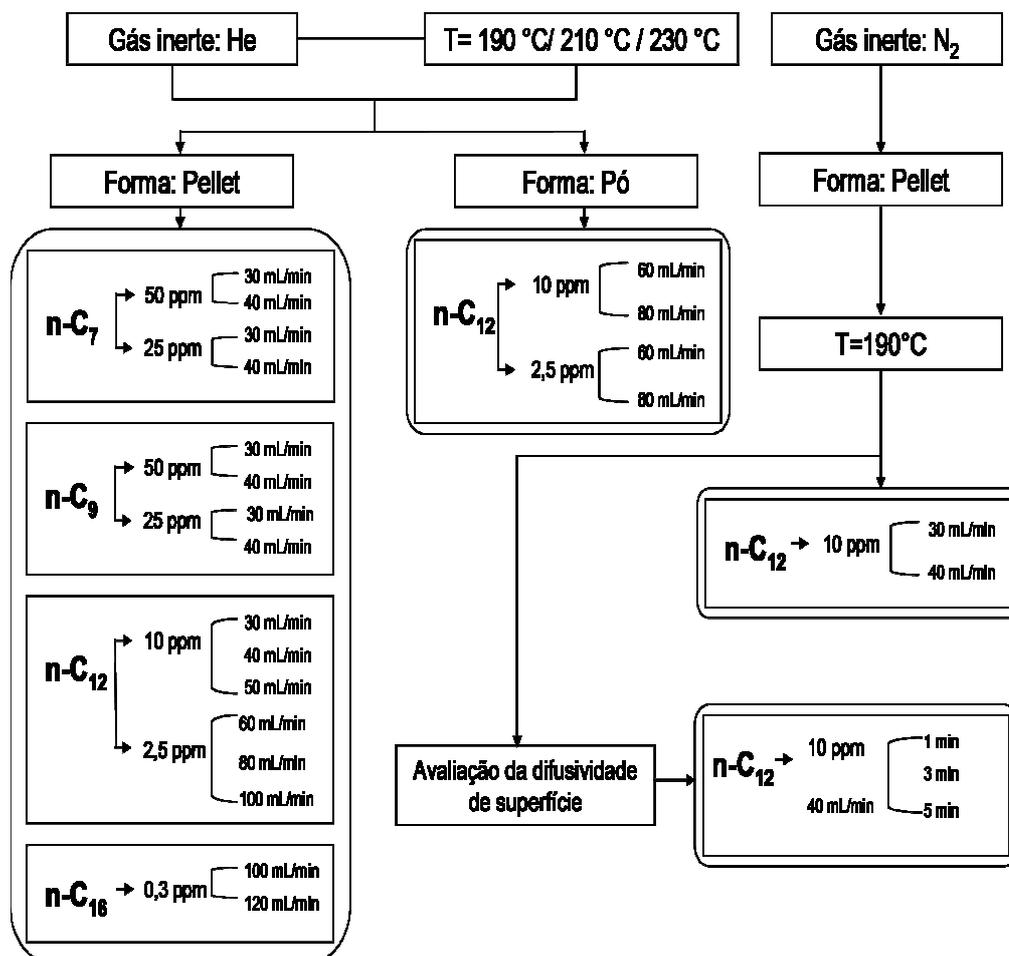
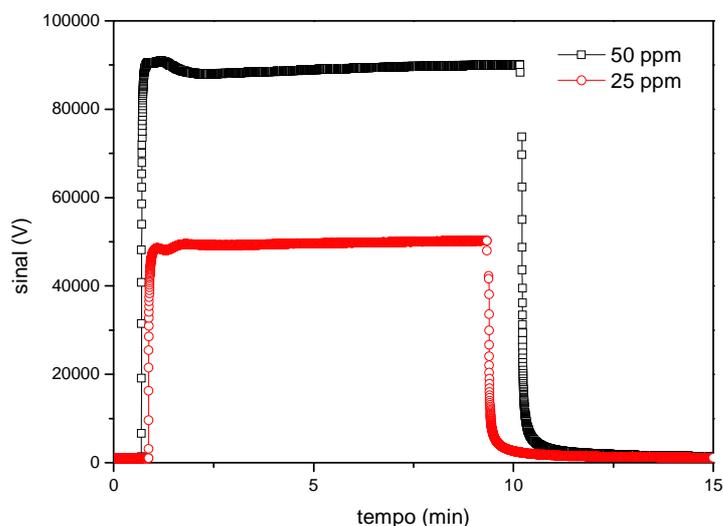


Figura 6.6 – Diagrama esquemático dos experimentos realizados na Universidade de Edimburgo.

Outro estudo realizado nesta etapa da pesquisa foi o da avaliação experimental da difusão de superfície, baseado no artigo de Gunadi & Brandani (2006). Neste trabalho os autores reportaram que para esta avaliação devem-se realizar experimentos sem deixar saturar ou atingir o equilíbrio, interrompendo a etapa de adsorção em um curto espaço de tempo (1 a 5 min) e prosseguir com a dessorção até atingir a remoção do sorbato do catalisador. Caso o sistema seja controlado pela barreira superficial, a curva de concentração da fase adsorvida deverá coincidir com o experimento no qual atinge-se o equilíbrio.

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*



**Figura 6.7** – Gráfico do efeito da concentração sob o sinal emitido pelo cromatografo. Condição experimental: sorbato = n-C<sub>12</sub>; forma = pellet; T = 210 °C; gás de purga He; vazão = 30 mL/min.

### 6.2.3 – Estudo da reação em escala piloto

A unidade piloto de Fischer-Tropsch (FT-01) utilizada neste trabalho está instalada no Núcleo Experimental de Fortaleza (CENPES/PDAB/PP/NUEF) e tem como principal objetivo, auxiliar no desenvolvimento de uma nova rota de produção de combustíveis de alto valor agregado procedentes da biomassa. Sendo assim, essa tese insere-se na importância da investigação e conhecimento do mecanismo de escoamento dos produtos no catalisador, permitindo o aprimoramento deste.

Um dos grandes desafios da operação de uma planta de Fischer-Tropsch é garantir o controle de temperatura do reator, já que a SFT é altamente exotérmica. Caso o controle não seja efetivo e ocorra disparo de temperatura (*runway*), a conversão, a seletividade e a atividade catalítica podem ficar comprometidas.

A unidade FT-01 é praticamente toda operada na sala de controle, com pouca ação da equipe de operação em campo. Esse fato é importante principalmente por questões de confiabilidade e segurança. A **Figura 6.8** apresenta uma foto da unidade piloto (FT-01).



**Figura 6.8** – Unidade Piloto de Fischer-Tropsch (FT-01).

#### Descrição da operação da unidade FT-01

Um fluxograma simplificado da unidade piloto de Fischer-Tropsch (FT-01) é apresentado na **Figura 6.9**. Esta unidade pode ser dividida em três seções, a saber: etapa de carga, reação e separação de produtos.

A seção de carga compreende desde o suprimento de insumos e utilidades para a FT-01 até a entrada dos reagentes no reator R-01. Os compostos utilizados nesta unidade são: H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> e Ar. O hidrogênio e o monóxido de carbono são os reagentes da SFT. O gás nitrogênio é utilizado para: diluir os reagentes,

inertização da unidade, gás de purga, retificação dos produtos no vaso V-102; resfriador brusco (*quenching*) em caso de disparo de temperatura. Por fim, ar é utilizado para serviço nos instrumentos e na etapa de oxidação, sendo que previamente o mesmo passa por uma etapa de secagem para evitar qualquer contaminação com água.

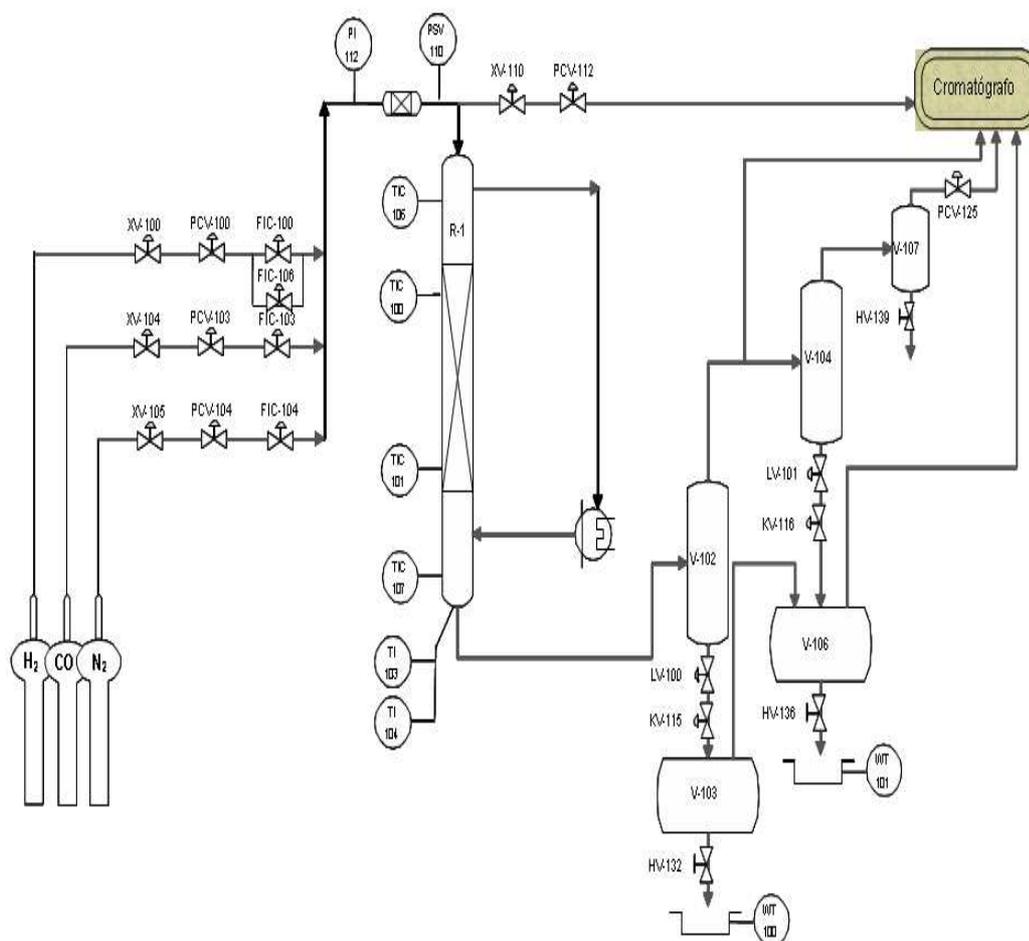


Figura 6.9 – Fluxograma simplificado da unidade piloto FT-01

Quanto ao suprimento dos insumos supracitados, H<sub>2</sub> apresentou uma pureza de 99,995%, e encaminhado para uma central de compressão que o eleva a 200 barg enquanto que o N<sub>2</sub> foi comprado e armazenado em um tanque. Conforme o consumo é requerido, o nitrogênio é encaminhado para um

compressor que eleva a pressão em até 200 barg. Quanto ao CO, o mesmo é comprado em cilindros de alumínio, de forma a garantir que não ocorrerá a formação de carbetos, sendo este danoso ao catalisador CFT-01.

Os insumos são alinhados para a FT-01. Em cada linha, existe um conjunto de válvulas que ajustam os reagentes nas condições do processo. As XV (XV-100, XV-104 e XV-105) têm como finalidade garantir o bloqueio em caso de parada (emergência ou fim de teste). Em relação às PCV (PCV-100, PCV-103 e PCV104), o principal objetivo é ajustar a pressão dos insumos. Por fim, os FIC's (FIC100, FIC106, FIC 103 e FIC104) realizam os ajustes das vazões programadas para os testes. A partir dos dados das vazões é que se faz o ajuste da relação H<sub>2</sub>/CO e da velocidade espacial.

A seção de reação consiste no R-01. Este reator consiste em um tubo de 1", com uma jaqueta para circulação do óleo térmico, para a realização do controle da temperatura interna do reator (TIC-100). Os outros termopares, localizados internamente do reator (TI103, TI104, TI106, TI107), indicam o perfil de temperatura no meio reacional. Espera-se que as temperaturas apresentadas por esses instrumentos sejam a mais próxima possível uma das outras. O sentido do fluxo é descendente e a composição da carga é acompanhada por um cromatografia gasosa acoplado à unidade.

Em seguida, o produto reacional é encaminhado para a seção de separação. Nesta, os produtos, subprodutos e componentes não reagidos, são separados em vasos coletores. A jusante do reator, o vaso V-102 tem a função de facilitar a condensação dos hidrocarbonetos de alta massa molar. À medida que o nível do vaso atinge o patamar de 50%, as válvulas LV-100 e a KV-115 abrem e enviam esses hidrocarbonetos para o vaso coletor V-103. Em todo o "circuito", existem resistências elétricas com o objetivo de manter a fluidez dos produtos, evitando o entupimento nas linhas.

Os produtos não condensados no V-102 são encaminhados para o vaso V-104. Este vaso apresenta um banho térmico, que opera a temperatura de -5 °C, promovendo o resfriamento dos produtos e a condensação dos mesmos. Quando o V-104 atinge o nível de 50%, as válvulas LV-101 e KV-116 são abertas e os

hidrocarbonetos de menor massa molar e a água são enviados para o V-106. Tanto na coleta do V-104 quanto no V-106, existe uma balança e a massa colhida pode ser monitorada pelo sistema supervisório.

Os gases não condensáveis são encaminhados para o cromatografo, para a análise da composição residual ou para o sistema de *flare*. O controle de pressão da unidade é realizado pela PCV125.

Para a avaliação da estabilidade operacional da FT-01 e da atividade catalítica do CFT-01, três corridas foram realizadas (Corrida 1, Corrida 2 e Corrida 3). Nesse contexto, as etapas de operação da unidade piloto que serão descritas nesse capítulo são: comissionamento, carregamento, secagem, ativação, reação, desparafinação e parada.

#### 6.2.3.1 – Carregamento do Reator

A **Figura 6.10** apresenta um desenho esquemático sobre o carregamento do reator. Em amarelo, representa-se a seção de alumina com pellets de 1/8". Em azul, a seção catalítica com o diluente (carbeto de silício) e ao centro o termopoço onde estão posicionados os sensores de temperatura. A área em vermelho representa a camisa de óleo térmico que circula no reator.

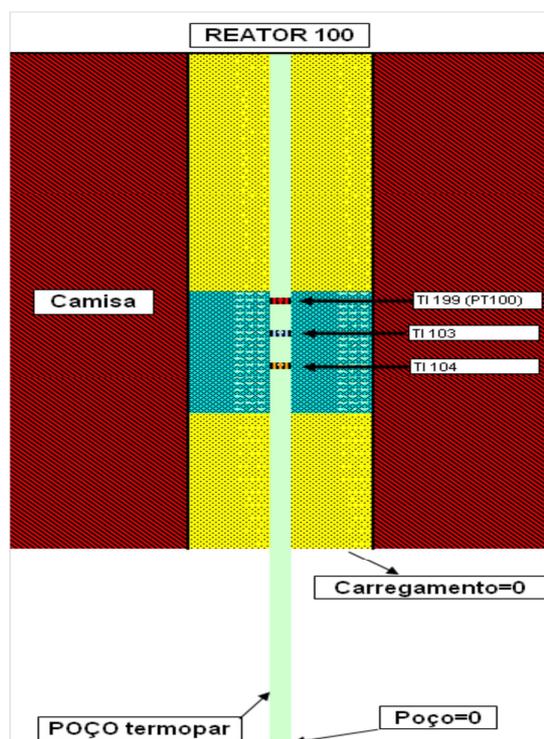
Na **Tabela 6.3** apresentam-se as quantidades de catalisador e diluentes utilizadas em cada teste.

A capacidade do reator é de 300 g de catalisador. Entretanto, devido à elevada exotermicidade da reação, optou-se em utilizar uma massa menor com um diluente para a probabilidade de disparo de temperatura. Nesse contexto, as Corridas 1 e 2 tiveram a mesma proporção de catalisador/diluente (2:1) enquanto que, na Corrida 3 a proporção foi de 1:4.

**Tabela 6.3** - Quantidade de catalisador e diluente utilizados no reator

	Massa de catalisador (g)	Massa de diluente (g)
Corrida 1	120	60
Corrida 2	60	30
Corrida 3	60	240

A principal diferença entre as Corridas 1 e 2 é o posicionamento dos termopares já que, no caso destes estarem instalados de forma não apropriada no reator, o controle de temperatura poderá ficar comprometido. No caso da Corrida 3, o maior objetivo foi aumentar a quantidade de diluente de forma a comparar os dados obtidos com os outros testes e primar pela estabilidade operacional, evitando qualquer possibilidade de disparo de temperatura no reator.



**Figura 6.10** – Desenho esquemático do carregamento do reator.

### 6.2.3.2 – Comissionamento

Esta etapa consiste em preparar a unidade para a operação. Para isso, foi realizado o procedimento de verificação da estanqueidade, mantendo a FT-01 pressurizada com nitrogênio. Previamente, o reator já foi carregado com o catalisador.

Após a pressurização da FT-01 até 25 bar, monitora-se a queda de pressão por tempo. É aceitável um  $\Delta P \leq 0,2$  bar/h, caso contrário, verifica-se com sabão possíveis pontos de vazamento. Após a aprovação do teste de pressão, a unidade foi liberada para o início dos testes.

### 6.2.3.3 – Etapa de Secagem e ativação do catalisador

#### Secagem

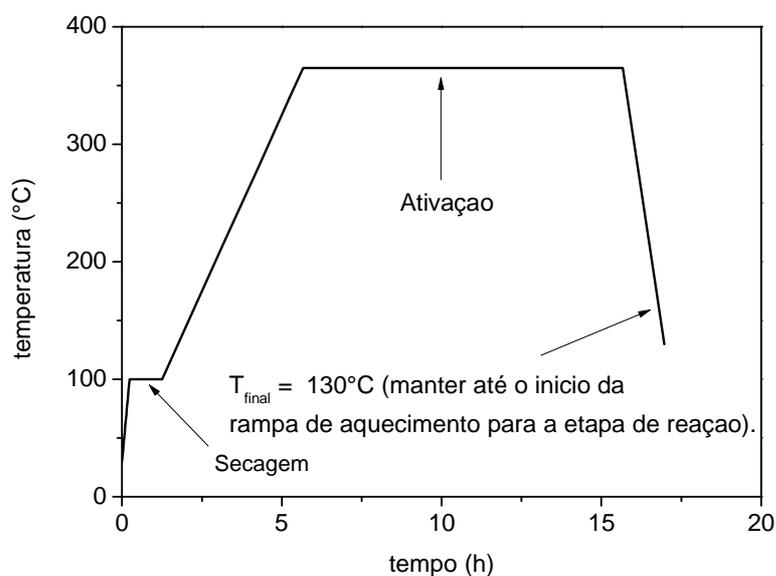
Para garantir a remoção de umidade do catalisador, uma etapa de secagem foi requerida. Para isso, o reator foi aquecido com o sistema de resistência elétrica que o circunda até 100 °C, com uma taxa de 5 °C/min. O fluido utilizado para remover a umidade foi o N<sub>2</sub>, a uma vazão de 600 NL/h. O tempo de secagem, após atingir a temperatura estabelecida foi de 1 h.

#### Ativação

Após a etapa de secagem, iniciou-se a ativação do catalisador. Neste processo, a temperatura foi elevada a uma taxa de 1 °C/min, sob uma vazão de 2250 NL/h de H<sub>2</sub>, até atingir a temperatura de 365 °C. O tempo de ativação foi de 10 h, mantendo o mesmo fluxo de hidrogênio. Como acontece na secagem, o aquecimento na etapa de ativação ocorre através do conjunto de resistências que circunda o reator.

A **Figura 6.11** apresenta o perfil esperado para as etapas de secagem e ativação do CFT-01.

Como forma de manter a pressão baixa (1bar), utilizou-se o *bypass* da PCV-125. Ao término do tempo estabelecido, o reator foi resfriado a uma taxa de - 3 °C/min, até atingir o patamar de 130 °C. Nesta etapa também foi mantida a vazão de 2250 NL/h de H<sub>2</sub>.



**Figura 6.11** – Perfil de temperatura nas etapas de secagem e ativação do CFT-01

#### 6.2.3.4 – Reação

Antes de iniciar a reação, a camisa do reator foi preenchida com o óleo térmico. Em seguida, o banho termostático começou a operar, removendo os gases residuais da linha, com a circulação do óleo térmico.

A unidade foi pressurizada com nitrogênio, mantendo a pressão em 20 bar e a temperatura de 130 °C. As vazões dos insumos, foram ajustadas conforme apresentado na **Tabela 6.4**. A rampa de aquecimento foi realizada da seguinte

forma: 5 °C/h até atingir 180 °C e de 1 °C/h até chegar ao *set point* de temperatura do reator (210 °C ou 230 °C).

Após atingir a temperatura definida para os testes, iniciou-se a redução da vazão de N<sub>2</sub> e aumento das vazões de H<sub>2</sub> e CO, de forma a garantir a mesma velocidade espacial definida para o teste. A remoção de nitrogênio ocorreu de forma gradual, com o objetivo de minimizar problemas de disparos de temperatura. Esse monitoramento foi realizado por cromatografia gasosa acoplado à unidade.

**Tabela 6.4** – Dados operacionais dos testes realizados na FT-01

<i>Parâmetro</i>	<i>Corrida 1</i>	<i>Corrida 2</i>	<i>Corrida 3</i>
Vazão de N <sub>2</sub> (NL/h)	220,8	110,4	14
Vazão de H <sub>2</sub> (NL/h)	220,8	110,4	82
Vazão de CO (NL/h)	110,4	55,2	41
Velocidade espacial (NL/h.g <sub>cat</sub> )	4,6	4,6	2,27 a 9,98
Temperatura (°C)	210	210	210 - 230
Relação H <sub>2</sub> /CO	2	2	1,0 a 2,0

Na Corrida 3, foi realizada uma etapa de envelhecimento do catalisador, para garantir que não ocorrerão disparos de temperatura, já que nas corridas 1 e 2, como será discutido posteriormente, apresentou em vários momentos durante a operação, disparos de temperatura. Essa prática foi sugerida por outros pesquisadores que trabalham com reação de Fischer-Tropsch. As condições utilizadas estão definidas na **Tabela 6.5**.

Os produtos gerados na reação foram coletados. A relação H<sub>2</sub>/CO foi confirmada, em cada corrida, no cromatógrafo a gás AGILENT 7890 A assim como, os gases residuais gerados na FT-01. Para os produtos realizou-se ensaio de densidade. A conversão obtida foi em relação ao consumo de H<sub>2</sub> e de CO. Tanto os dados de conversão quanto de seletividade foram obtidos por cromatografia.

**Tabela 6.5** – Condições operacionais para o envelhecimento do catalisador

<i>Parâmetro</i>	<i>valor</i>
Vazão de N <sub>2</sub> (NL/h)	58
Vazão de H <sub>2</sub> (NL/h)	348
Vazão de CO (NL/h)	174
Velocidade espacial (NL/h.g <sub>cat</sub> )	9,68
Temperatura (°C)	160
Relação H <sub>2</sub> /CO	2

#### 6.2.3.5 – Desparafinação e oxidação

##### Desparafinação

Para a desparafinação, a temperatura foi elevada em 20 °C (acima do *set point* de temperatura da reação) e as alimentações de H<sub>2</sub> e CO para o reator foram fechadas, deixando fluir somente nitrogênio (400 NL/h). O objetivo desta fase foi deixar fundir as parafinas presentes nos poros do catalisador e no reator. A literatura indica que a quantidade de parafinas presentes ao final de um teste, pode ser considerável.

As resistências elétricas da FT-01, localizadas nos vasos e linhas, devem permanecer ligadas de forma que se tivesse a temperatura necessária para fluir as parafinas.

##### Oxidação

Esta etapa, do ponto de vista de segurança é fundamental. O catalisador em sua forma ativa, com o cobalto reduzido a cobalto metálico, apresenta comportamento pirofórico, ou seja, ocorre liberação de energia quando o catalisador ativo é exposto ao ar. Com isso, para o descarregamento seguro, esta fase deve ser executada de forma cuidadosa.

A oxidação inicia-se com o não suprimento da alimentação do gás de síntese e um fluxo de 300 NL/h de nitrogênio, até atingir a temperatura ambiente. Em paralelo, um fluxo de ar (50 NL/h) foi inserido no reator, de forma a oxidar o catalisador de maneira controlada.

O acompanhamento da oxidação foi monitorado pela temperatura do reator. Normalmente, no primeiro contato do ar com o catalisador, há um incremento de temperatura no reator, entretanto, devido à cinética rápida desta reação, rapidamente a oxidação é finalizada e o calor removido.

# **Capítulo 7**

## **Caracterização do catalisador mesoporoso CFT-01**

*O catalisador foi caracterizado quanto à composição química, morfologia e textura, de forma a contribuir para o entendimento da cinética da reação e de aspectos difusivos dos reagentes e dos produtos.*

*Para caracterização do catalisador foram realizados os ensaios: microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e MET); espectroscopia de energia dispersiva (EDS); fluorescência de raio-X (FRX), difração de raio-X (DRX); adsorção física com N<sub>2</sub> e volume específico por balança magnética.*

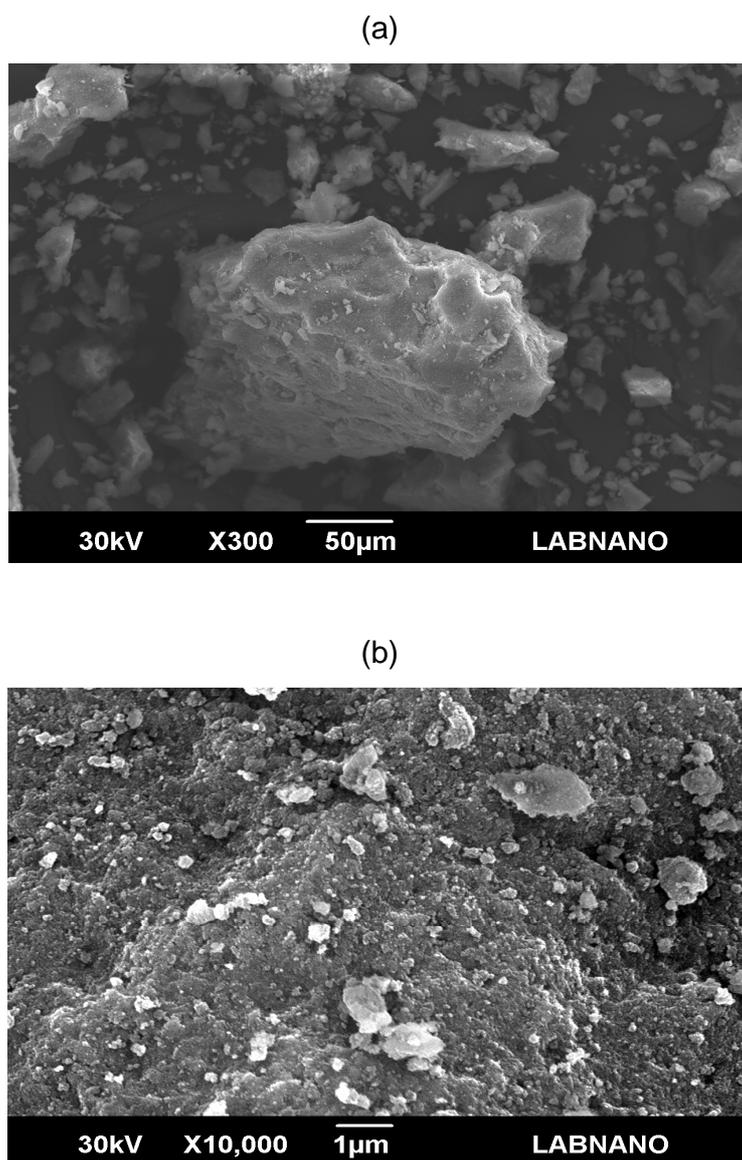
### **7.1 – Caracterização do catalisador CFT-01**

#### **7.1.1 – Microscopia eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)**

Para caracterizar a superfície do catalisador em relação a suas propriedades e composição, foram realizadas as técnicas de MEV e EDS.

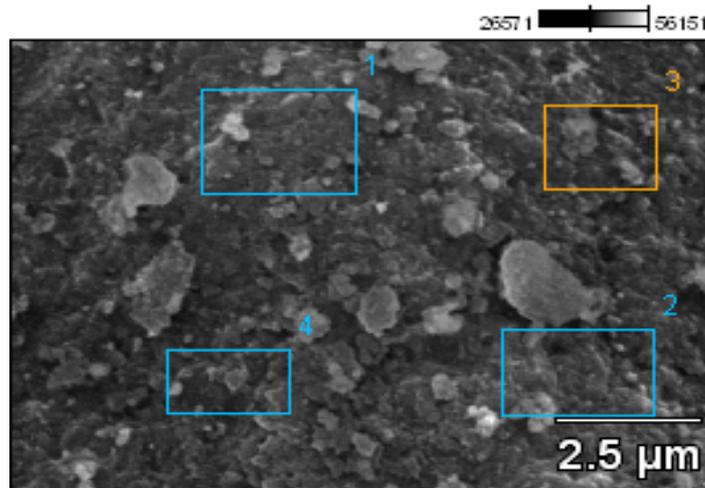
A **Figura 7.1 (a)** representa uma partícula aumentada 300 vezes, porém não é possível perceber a morfologia e por isso, a imagem foi ampliada em 10.000 vezes, conforme evidenciado na **Figura 7.1 (b)**, na qual se observa que na superfície do catalisador CFT-01, existem aglomerados de partículas do catalisador assim como, possivelmente pequenos poros. É sabido que os cristais de alumina são maciços e os microporos são formados entre os cristais.

Como forma de avaliar a composição na superfície do catalisador, foram selecionados quatro pontos distintos, conforme pode ser observado na micrografia da **Figura 7.2 (a)**. Os espectros correspondentes são apresentados nas **Figuras 7.2 (b)**.

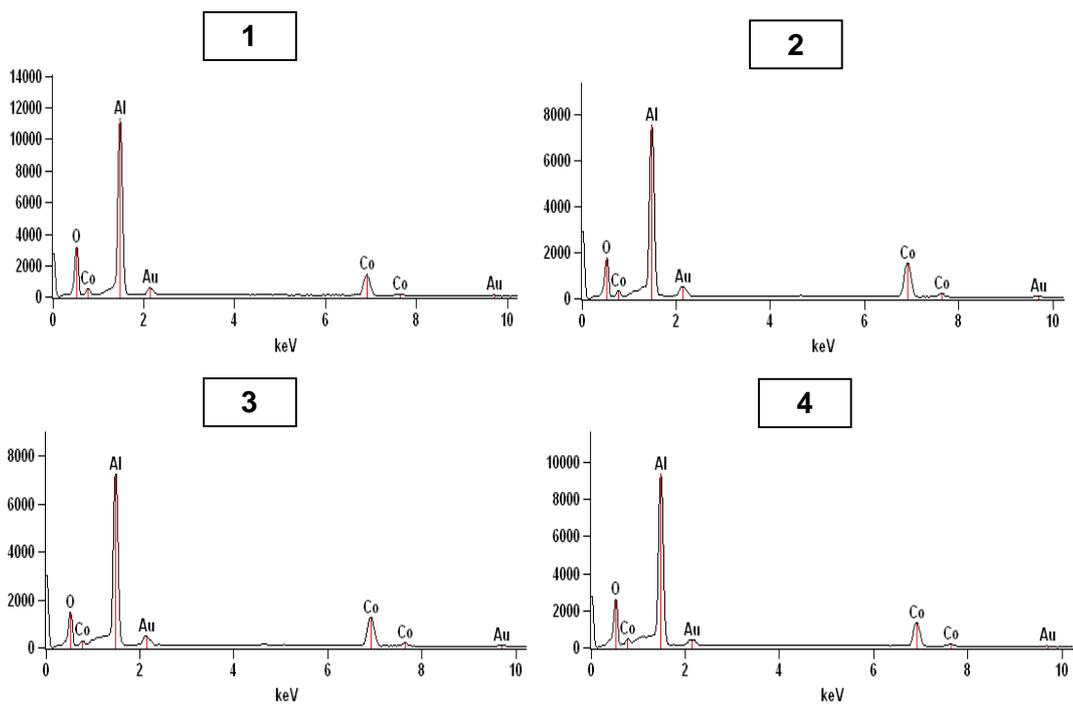


**Figura 7.1** – Micrografia de varredura do catalisador CFT-01  
(a) ampliação de 300x (b) ampliação de 10.000x.

(a)



(b)



**Figura 7.2** – (a) Micrografia da superfície do catalisador (b) Espectros das áreas selecionadas na micrografia

A **Tabela 7.1** apresenta a quantificação do teor de cobalto e alumínio presente na amostragem realizada no ensaio de EDS (**Figura 7.2 (b)**). A presença do componente ouro deve-se ao fato desse componente ser utilizado para a metalização do catalisador, etapa prévia ao ensaio de microscopia de varredura. Nesse contexto, o teor de ouro e de oxigênio livre foram desconsiderados e a composição apresentada foi normalizada.

**Tabela 7.1** – Quantificação do teor de cobalto e alumínio (% mássico) nas áreas selecionadas na **Figura 7.2 (a)**

Área	Co (%)	Al (%)	Al/Co
1	20,8	79,2	3,8
2	29,1	70,9	2,44
3	26,5	73,5	2,8
4	23,1	76,9	3,3

O suporte foi impregnado com 20%, em massa, com a fase ativa (Co). Os dados apresentados na **Tabela 7.1**, em relação ao metal supracitado, estão na mesma ordem de grandeza. A divergência pode ocorrer devido à distribuição do Co na alumina, que como será observado no MET, não é totalmente homogênea, podendo concentrar-se em uma determinada área.

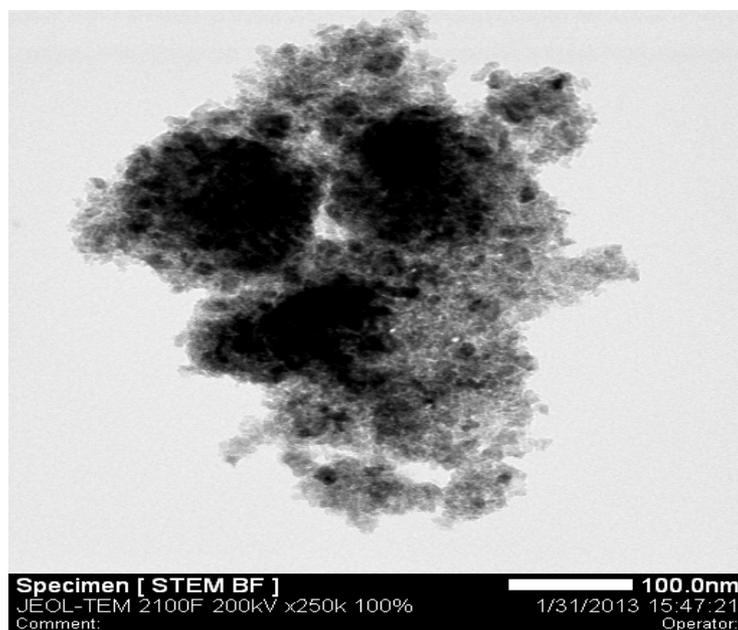
Conforme já mencionado no CAPÍTULO 2, muitos tipos de suportes são utilizados no catalisador para a síntese de Fischer-Tropsch, entretanto, a alumina apresenta-se como um suporte muito utilizado devido algumas características que são essenciais para a aplicação em escala industrial. Krell & Ma (1999) destacaram algumas destas vantagens no uso da alumina como suporte, tais como: alta dureza, boa resistência ao desgaste, excelente estabilidade contra ataque químico e oxidação e boa estabilidade térmica.

### 7.1.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

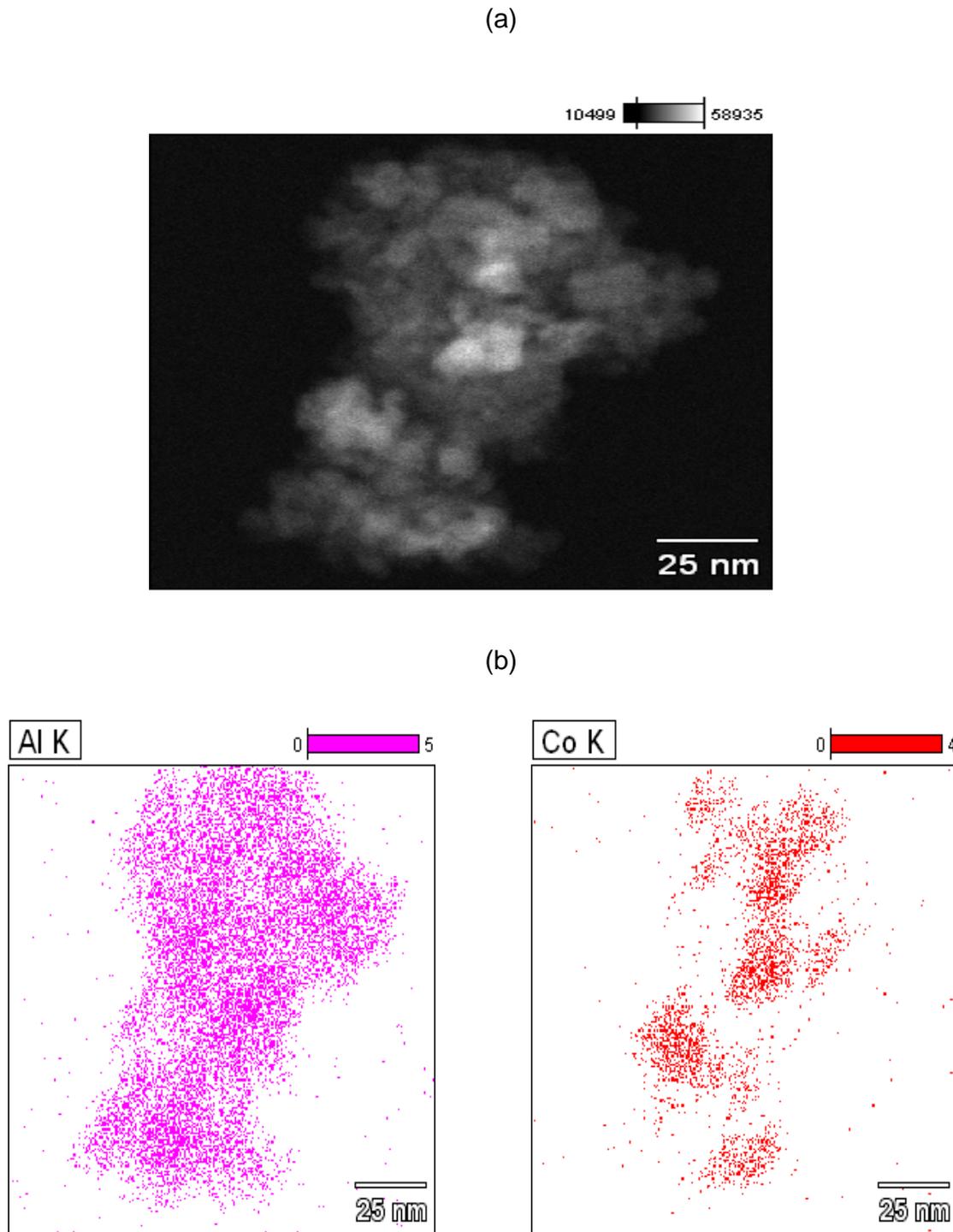
A **Figura 7.3** apresenta uma micrografia do CFT-01, com o mapeamento da dispersão da fase ativa no suporte. O que pode ser evidenciado nesta imagem, é que há três pontos de maior concentração do metal (área preta). Esse fato pode ser um indicativo de que nem toda a superfície está impregnada com a fase ativa.

Em uma outra micrografia, conforme pode ser analisado na **Figura 7.4**, foi realizado um mapeamento do cobalto e do alumínio na partícula estudada (**Figura 7.4(b)**). O que pode ser observado, nesta partícula, é que há uma distribuição do cobalto sobre o suporte, entretanto, existem áreas em que a concentração deste metal é menor. Sendo assim, o suporte pode estar sendo subutilizado e com isso, menor rendimento por área superficial poderá ser obtido.

Com base nas **Figuras 7.3 e 7.4 (b)**, é provável que exista cobalto depositado nos poros do catalisador. Sendo assim, possivelmente, ocorre também a reação de Fischer-Tropsch tanto nos microporos quanto nos mesoporos.



**Figura 7.3** – Micrografia eletrônica de transmissão de uma partícula do CFT-01.



**Figura 7.4** – (a) Micrografia de uma amostra do CFT-01 (b) mapeamento dos metais Co e Al por EDS

### 7.1.3 – Fluorescência de Raio-X (FRX)

A **Tabela 7.2** apresenta o resultado da composição média do catalisador CFT-01. O preparo do catalisador não faz parte do escopo deste pesquisa.

**Tabela 7.2** – Composição média do catalisador CFT-01

<i>Componente</i>	<i>Teor (%)</i>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82,19
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,75
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,65
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0,25
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,008

Em relação aos dados demonstrados na **Tabela 7.2**, o teor de cobalto encontrado está próximo ao valor teórico impregnado (20%). Em se tratando do lantânio, o desvio apresentado entre o valor identificado na FRX e o teor colocado no catalisador durante a síntese foi de 0,19% (teor de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – teórico = 0,84%).

Quanto ao ruthênio, não foi identificado na FRX. Esse fato pode ter ocorrido devido ao limite de detecção do equipamento ser de 1% e o valor teórico deste metal na composição do catalisador foi de 0,06%.

### 7.1.4 – Difração de Raio-X (DRX)

Como forma de verificar as fases cristalinas presentes no catalisador, relacionadas ao suporte ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e a fase ativa (cobalto), foram realizadas análises de difração de raios-X.

A **Figura 7.5** apresenta um difratograma do catalisador CFT-01. Como pode ser observado, foram identificados os picos clássicos relacionados à presença de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nos ângulos de 19°, 31,3°, 36,9°, 44,9°, 59,4° e 65,1°. Embora

estes ângulos estejam associados ao espinélio de forma cúbica  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , também podem estar relacionados a aluminatos de cobalto  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , que são compostos de difícil redução. Como ambas as estruturas são cúbicas, não é possível diferenciá-las utilizando esta técnica. Foram evidenciados ainda, os ombros característicos da  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  nos ângulos  $46^\circ$  e  $67^\circ$ .

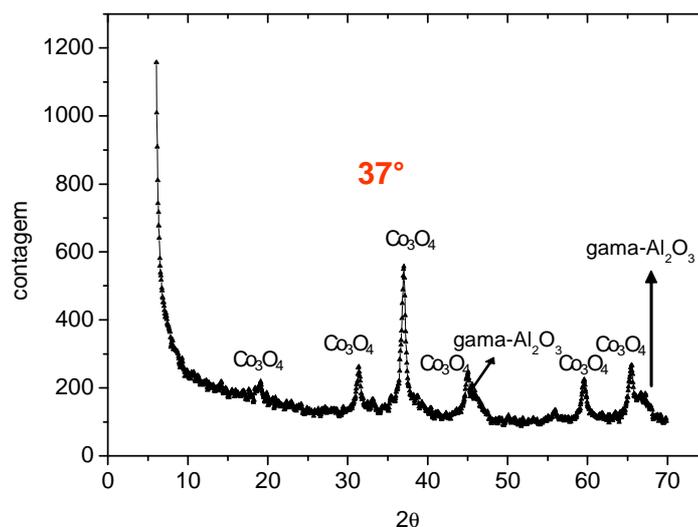


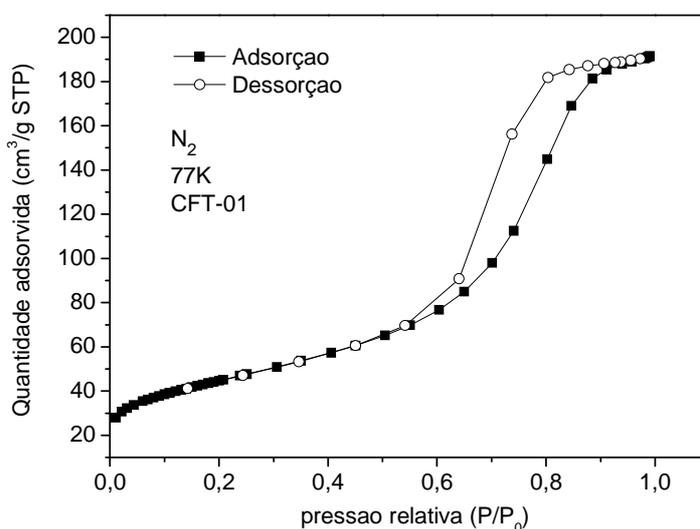
Figura 7.5 – Difratograma do catalisador CFT-01

Outro dado importante, que pode ser obtido a partir desta análise, é o diâmetro médio dos cristais de óxido de cobalto. Para este cálculo, utiliza-se o pico mais intenso de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , que foi em  $37^\circ$  (Figura 7.5). A partir da Equação 6.1, obteve-se  $d = 9,7$  nm.

### 7.1.5 – Caracterização textural – Adsorção Física com $\text{N}_2$

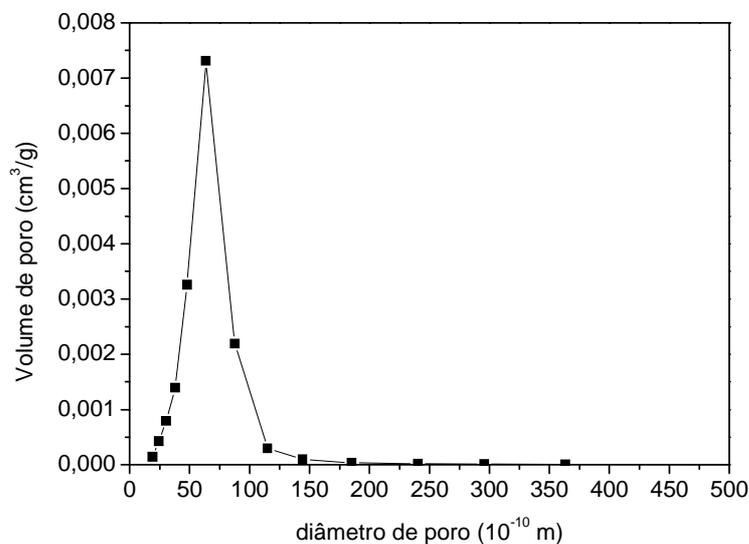
A análise textural é de grande importância no estudo de difusividade, principalmente para caracterizar o catalisador quanto ao tipo de poro. A Figura 7.6 apresenta a isoterma de adsorção do CFT-01.

Seguindo a classificação publicada por Ruthven (1984), a isoterma apresentada na **Figura 7.6** mostra-se como do tipo IV. Este tipo de isoterma ocorre em sistemas não porosos ou com poros no intervalo de mesoporos ou macroporos (diâmetro superior a 50 nm). O ponto de inflexão ou “joelho” destas isotermas corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material. Uma inclinação acentuada, neste tipo de isoterma, para pequenos valores de  $P/P_0$  indica a presença de microporos associados com mesoporos.



**Figura 7.6** – Isoterma de adsorção de N<sub>2</sub> do CFT-01

A **Figura 7.7** apresenta a distribuição dos poros no catalisador CFT-01. Com pode ser evidenciado nesta figura, e com base na definição da IUPAC (**Tabela 4.1**), o catalisador é majoritariamente mesoporoso.



**Figura 7.7** – Distribuição de poros no catalisador CFT-01 obtido pelo método B.J.H.

Os dados apresentados na **Tabela 7.3** apontam que o *t-plot* da isoterma de adsorção do catalisador em estudo, tem uma pequena contribuição dos microporos (em torno de 10% da área total).

**Tabela 7.3** – Dados texturais do catalisador em estudo

<i>catalisador</i>	<i>Volume total de poros (B.J.H) (cm<sup>3</sup>/g STP)</i>	<i>Volume microporo (B.J.H) (cm<sup>3</sup>/g STP)</i>	<i>Área microporo (t-plot) (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Área mesoporo (t-plot) (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Área total (BET) (m<sup>2</sup>/g)</i>
CFT-01	0,30	0,01	19	139	160

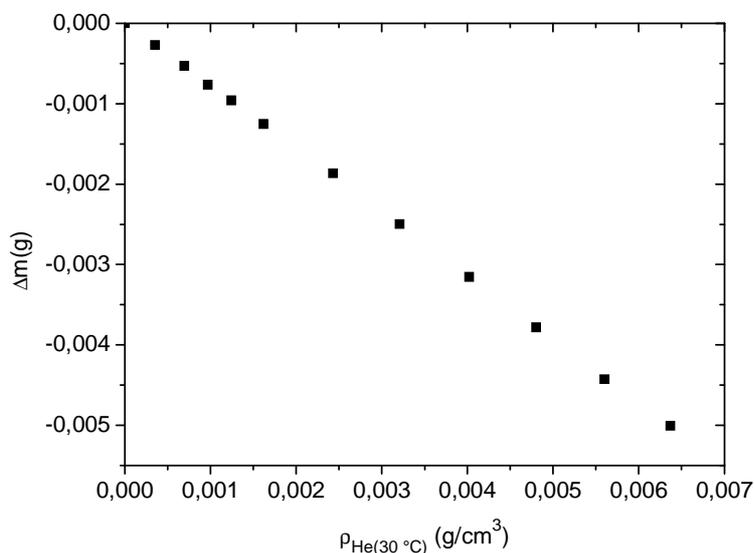
Em se tratando do diâmetro de poros, o valor encontrado segundo o modelo de B.J.H. foi de 6,2 nm. Esse dado está bastante próximo ao encontrado para o diâmetro médio dos cristais (9,74 nm). Segundo a definição da IUPAC

(Tabela 4.1), para diâmetro de poros entre 2 e 50 nm o catalisador CFT-01 confirma-se como mesoporoso.

### 7.1.6 – Volume específico e porosidade

Neste trabalho, foi realizado experimento para obtenção do volume específico e conseqüentemente, para se determinar a massa específica. Os ensaios foram realizados com Hélio em uma balança magnética. Como este gás inerte não é adsorvido, a variação de massa registrada pela balança é linear em relação à pressão do gás na célula de medição, conforme ilustrado na **Figura 7.8**.

Não havendo massa adsorvida, o coeficiente angular da reta na **Figura 7.8**, representa o valor do volume suspenso por massa de adsorvente, o qual é a soma do volume específico dos componentes da balança com o volume específico de sólidos. A porosidade da partícula é dada pela razão entre o volume de vazios (poros totais) e o volume específico de sólidos.



**Figura 7.8-** Experimento com hélio para determinação da massa específica do CFT-01

Na **Tabela 7.4** apresentam-se os dados relacionados ao cálculo da porosidade. Outro dado importante para o cálculo da difusividade efetiva é a tortuosidade, conforme indicado por Beeckman (1990) na **Equação 4.9**.

A realização de experimentos para determinação do volume específico ocorreu devido à necessidade de encontrar a porosidade, para o cálculo da tortuosidade conforme o modelo estabelecido por Beeckman (1990). Tanto a tortuosidade quanto a porosidade são propriedades que são utilizadas no cálculo das difusividades.

Pode-se evidenciar na **Tabela 7.4** que a tortuosidade para materiais macroporosos e mesoporosos encontra-se na faixa sugerida por Karger & Ruthven (1992), entre 2 a 6. Yang (1997) também sugeriu que a tortuosidade para adsorventes ou catalisadores suportados em alumina está na faixa de 2 a 6.

**Tabela 7.4** – Dados de porosidade e tortuosidade.

<i>Propriedade</i>	<i>CFT-01</i>
Volume específico (cm <sup>3</sup> /g)	0,2641
Volume de microporo (cm <sup>3</sup> /g)	0,01
Porosidade	0,53
Tortuosidade	2,12

# **Capítulo 8**

## ***Difusividade de n-alcenos em catalisador aplicado à síntese de Fischer-Tropsch***

O estudo de difusividade realizado neste trabalho, para um catalisador aplicado a síntese de Fischer-Tropsch é pioneiro e não foi encontrado no estado da arte trabalho semelhante. Sendo assim, por falta de dados na literatura, foi necessário realizar um estudo de otimização das condições experimentais, com o catalisador CFT-01, para atender aos requisitos exigidos pelo método cromatográfico ZLC.

Os resultados são apresentados avaliando a difusão das n-parafinas a partir da influência da granulometria do pellet do catalisador, da quantidade de catalisador na coluna de ZLC, da temperatura, da vazão e do tipo de gás de purga. Como forma de validar esse estudo, foi realizada uma avaliação estatística, verificando-se o(s) parâmetro(s) que influencia(m) na aplicação do método ZLC para obtenção da difusividade efetiva.

### **8.1 – Avaliação das condições de trabalho no sistema ZLC. Estudo de caso: catalisador na forma de pó.**

Nesta primeira etapa do trabalho, tem-se como principal objetivo descobrir uma condição mais adequada para aplicação do método ZLC no estudo de difusividade de hidrocarbonetos no catalisador CFT-01. Assim sendo, os experimentos foram conduzidos no Laboratório de Processos Adsorptivos (LP1), para uma avaliação preliminar do sistema ZLC e, a partir da condição definida, foram realizados ensaios experimentais na Universidade de Edimburgo (UK), com

o catalisador na forma de pó, visando-se analisar a repetitividade e reprodutibilidade do método.

### **8.1.1 – Ensaio em Branco**

Antes de se iniciar o estudo de difusividade das n-parafinas, é mandatório a realização de experimentos com a célula de ZLC vazia, isenta de catalisador, de forma a verificar se o tempo em que o gás rico em sorbato leva para chegar a coluna é significativo, e o comportamento do experimento em branco, isento de catalisador.

As **Figuras 8.1(a), 8.1(b) e 8.1(c)** apresentam o comportamento dos ensaios em branco a três diferentes temperaturas, comparado a uma curva típica de n-heptano. Nesse estudo, verificou-se a influência da vazão, do tipo de gás inerte e da temperatura.

Como pode ser observado, em todos os casos apresentados na **Figura 8.1** há uma expressiva diferença, nas curvas, para experimentos com a presença e na ausência de catalisador na célula ZLC. Além disso, observa-se que quanto maior é a vazão do gás inerte, menor é o tempo morto do sistema. Outro fato importante é que não há quase nenhuma diferença, no tempo morto, para distintos gases de purga a diferentes temperaturas.

Uma hipótese para o perfil da curva de dessorção para a vazão de 20 mL/min, utilizando N<sub>2</sub> ou He, é que pode ter ocorrido interação entre o sorbato e a tubulação, e assim, percebe-se que a queda inicial é mais lenta do que a verificada a uma vazão de 40 mL/min. Possivelmente, o tempo de residência pode ter sido um fator decisivo para o comportamento observado nas **Figuras 8.1**.

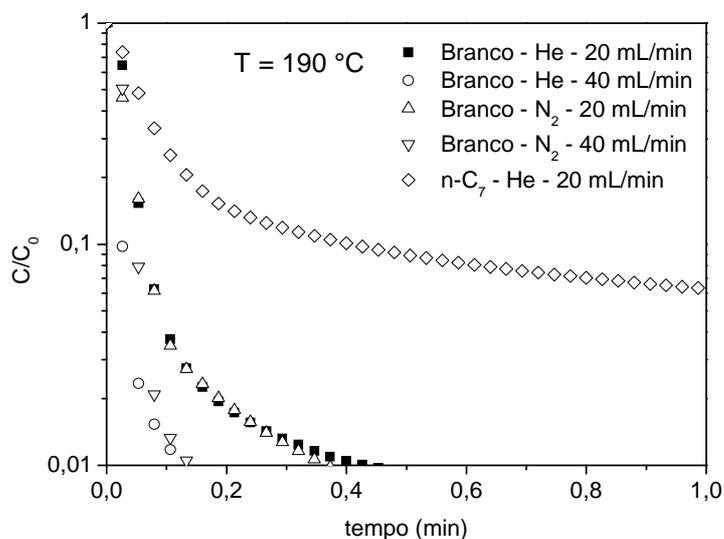


Figura 8.1 (a) – Experimento em branco na temperatura de 190 °C comparado com a curva de dessorção do n-C<sub>7</sub>.

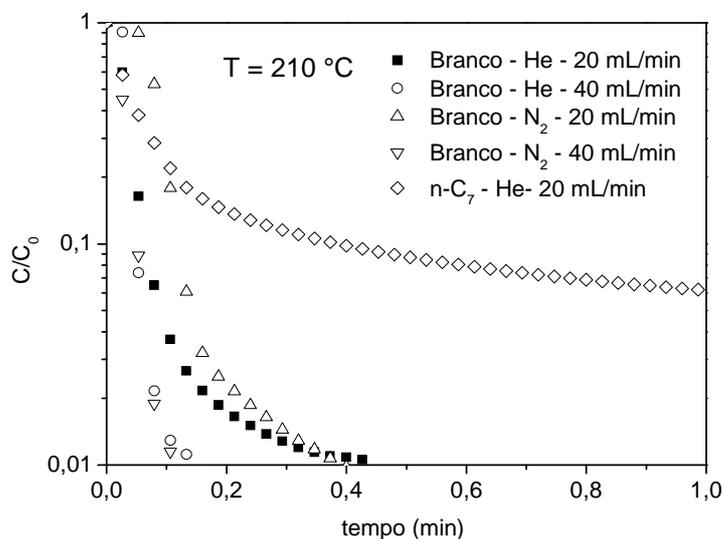
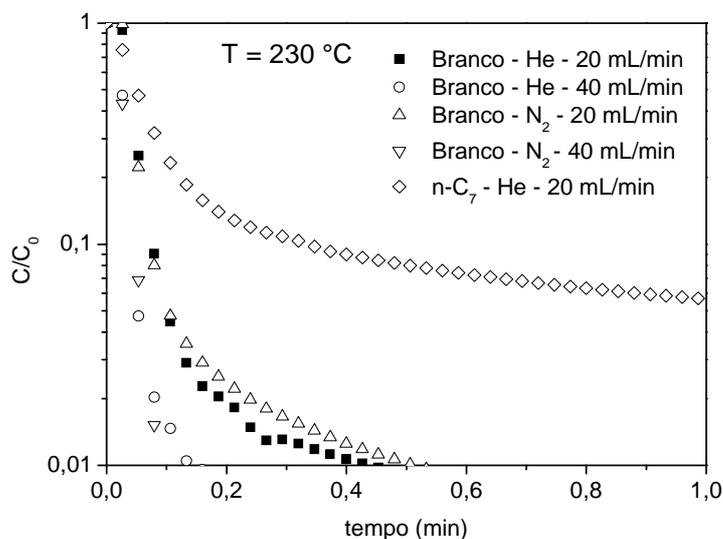


Figura 8.1 (b) – Experimento em branco na temperatura de 210 °C comparado com a curva de dessorção do n-C<sub>7</sub>.



**Figura 8.1 (c)** – Experimento em branco na temperatura de  $230\text{ °C}$  comparado com a curva de dessorção do  $n\text{-C}_7$ .

Cavalcante Jr. et al. (2003) relataram que para o estudo de dessorção de n-decano em uma zeólita mesoporosa, a uma vazão de  $80\text{ mL/min}$  a  $150\text{ °C}$ , a relação  $C/C_0$  decaí duas ordens de magnitude em  $10\text{ s}$  enquanto que, em uma corrida típica, o comportamento de decaimento de  $C/C_0$  é muito suave, atingindo baixos valores de concentração a partir de  $600\text{ s}$ . Estes dados estão bastante coerentes com os encontrados no presente trabalho. Apesar de ser um hidrocarboneto diferente, o tempo morto é na mesma ordem de grandeza. Para uma vazão de  $80\text{ mL/min}$ , possivelmente o tempo morto seria menor que  $12\text{ s}$ .

O trabalho realizado por Guimarães et al. (2010) corrobora os resultados aqui apresentados. Para o estudo de dessorção de n-decano na zeólita MFI a uma vazão de  $40\text{ mL/min}$ , observou-se que o valor de  $C/C_0$  é reduzido para  $10^{-2}$  em  $30\text{ s}$ . Segundo estes autores, para um experimento realizado com adsorvente, nas mesmas condições, são necessários  $1000\text{ s}$  para a concentração atingir este valor.

Outra informação relevante apresentada na **Figura 8.1**, é que se evidencia a adsorção do n-heptano no catalisador CFT-01, já que o comportamento da curva é divergente do perfil encontrado para o ensaio em branco.

Com os dados obtidos nesta seção, o volume morto não tem influência no estudo de difusividade. Por esta razão, o tempo morto será desconsiderado neste estudo, já que este é desprezível.

### **8.1.2 – Influência da granulometria do catalisador na cinética de dessorção**

Um dos parâmetros que deve ser exaustivamente investigado, devido a influência na transferência de massa, é o tamanho da partícula a ser utilizada em uma coluna de ZLC. A difusividade tem forte influência da forma e do tamanho da partícula. Ruthven & Brandani (2000) demonstraram que existe uma grande diferença no comportamento da curva de dessorção para diferentes tamanhos de partículas ou cristais de zeólita NaX, apontando que a difusividade de o-xileno é menor para partículas de maior tamanho. Duncan & Muller (2002) também observaram a influência do tamanho da partícula na medida da difusividade intracristalina.

Face ao exposto, o presente trabalho realizou experimentos em três tamanhos de partículas (CAPÍTULO 6). Os dados aqui apresentados serão analisados em relação à influência da vazão e do tipo de gás de purga, do número de átomos de carbono nas n-parafinas e da temperatura. A quantidade de catalisador utilizada na célula de ZLC foi de 5 mg.

#### **8.1.2.1 – Influência da vazão do gás de purga na cinética de dessorção.**

A influência da vazão e do tipo de gás de purga foram investigadas, com o objetivo de avaliar a cinética de dessorção das n-parafinas. As vazões utilizadas foram 20 mL/min e de 40 mL/min para n-C<sub>7</sub> e n-C<sub>9</sub> e 40 mL/min e 60 mL/min, para n-C<sub>12</sub> e n-C<sub>16</sub>, respectivamente.

Os referidos valores de vazão foram escolhidos porque, em diversos trabalhos na literatura (LIU et al. (2012), LIMA et al.(2008), LAREDO et al. (2013), QIAO et al. (2005), GUIMARÃES et al. (2010) e EIC & RUTHVEN (1989)), eles foram utilizados para a dessorção de parafinas lineares. Em se tratando da diferença de vazão para n-C<sub>12</sub> e n-C<sub>16</sub>, justifica-se porque em vazões baixas (20 mL/min), o sinal emitido pelo cromatógrafo fica muito perto da linha de base, tirando a confiabilidade dos resultados obtidos.

Eic & Ruthven (1987) afirmaram que o principal problema experimental para o método ZLC é a remoção da resistência externa. Estes autores provaram que se a transferência de massa for controlada pela difusão intracristalina, as curvas de dessorção, para diferentes tipos de gás inerte, medidas sob condições similares, deveriam ser idênticas.

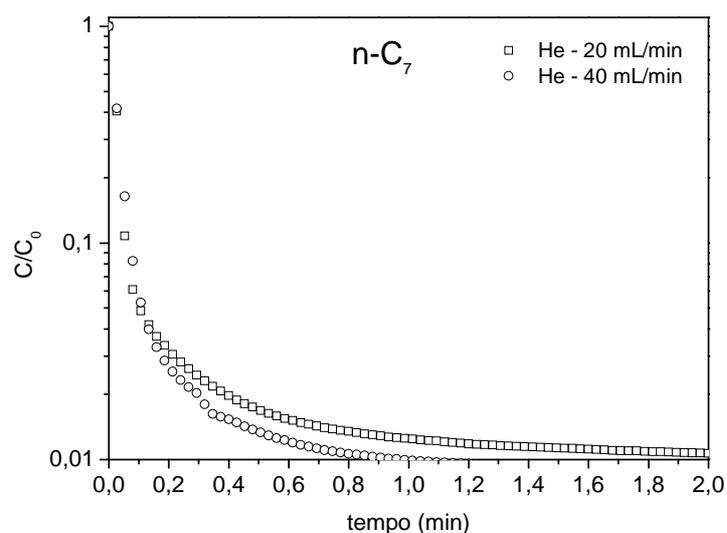
Ruthven & Brandani (2000) afirmaram que a difusão intracristalina não pode ser afetada pelo tipo de gás de purga utilizado nos experimentos. Para confirmar esta afirmação, devem-se testar diferentes tipos de gases inertes tais como He, Ar ou N<sub>2</sub>. No presente trabalho, devido à disponibilidade, utilizou-se o gás hélio e o nitrogênio, para se verificar a existência de alguma resistência extracristalina.

As granulometrias do catalisador CFT-01 utilizadas neste trabalho foram 772 µm, 214 µm e 48 µm. As **Figuras 8.2, 8.3 e 8.4** apresentam o comportamento cinético da dessorção das n-parafinas (n-C<sub>7</sub>, n-C<sub>9</sub>, n-C<sub>12</sub> e n-C<sub>16</sub>), na temperatura de 210 °C, variando-se a vazão.

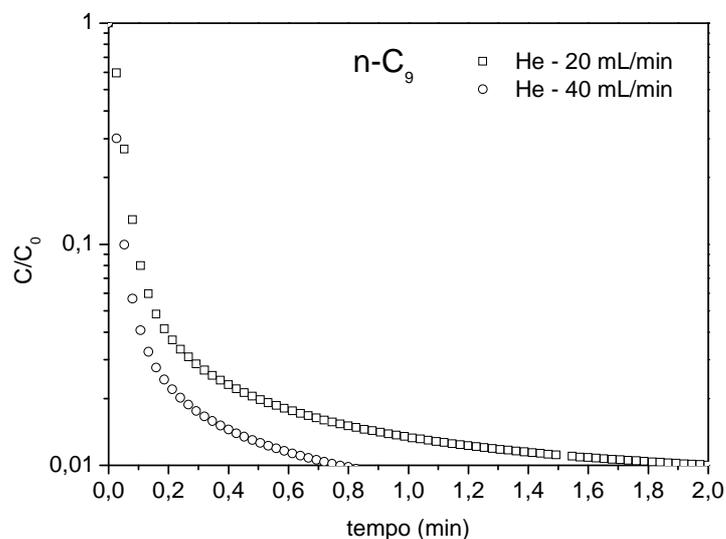
Todas as curvas de dessorção ilustradas nas **Figuras 8.2, 8.3 e 8.4**, mostram, inicialmente, uma redução brusca da concentração correspondente a purga do volume livre do sistema, acompanhada pelo lento decaimento exponencial (região dos tempos longos). Este resultado pode ser um indicativo de que a taxa de remoção do sorbato para o interior da fase gasosa é lenta, indicando, também, que a difusão nos microporos ou mesoporos pode ser considerada a etapa controladora do processo. Hufton & Ruthven (1996) estudaram o comportamento da curva de dessorção na região dos tempos longos, que apresentou semelhança quanto ao perfil das curvas mencionada anteriormente.

Como podem ser evidenciado nas **Figuras 8.2, 8.3 e 8.4**, de uma forma geral, para as diferentes vazões utilizadas, as curvas apresentam-se paralelamente uma sobre a outra na região dos tempos longos, mostrando difusividades na mesma ordem de grandeza, conforme comportamento descrito nos trabalhos de Ruthven et al. (2005), Ruthven & Brandani (2000), Guimarães et al. (2010) e Cavalcante Jr. et al. (2003).

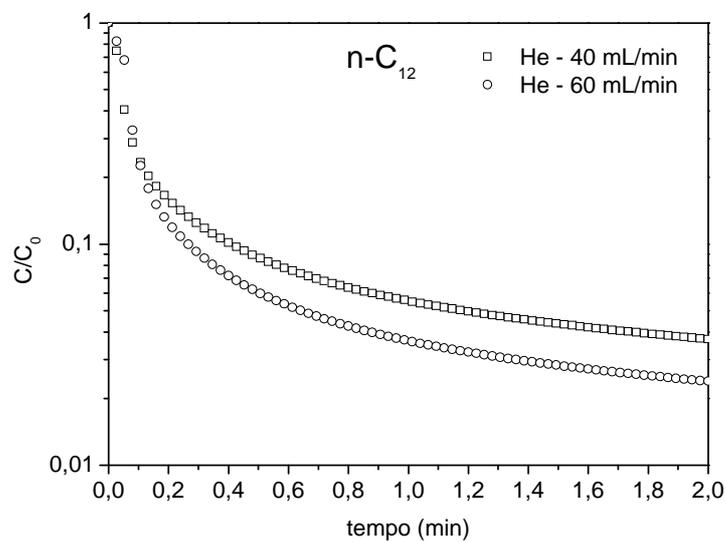
Nas **Figuras 8.2 (a), 8.2 (b) e 8.2 (c)** percebe-se que o decaimento da curva de dessorção é maior quanto menor é o número de átomos de carbono. Esse comportamento é esperado, já que, nessa condição, dependendo da concentração, a saída dos hidrocarbonetos n-C<sub>7</sub>, n-C<sub>9</sub> e n-C<sub>12</sub> são facilitados quando em condição de alto fluxo de gás inerte.



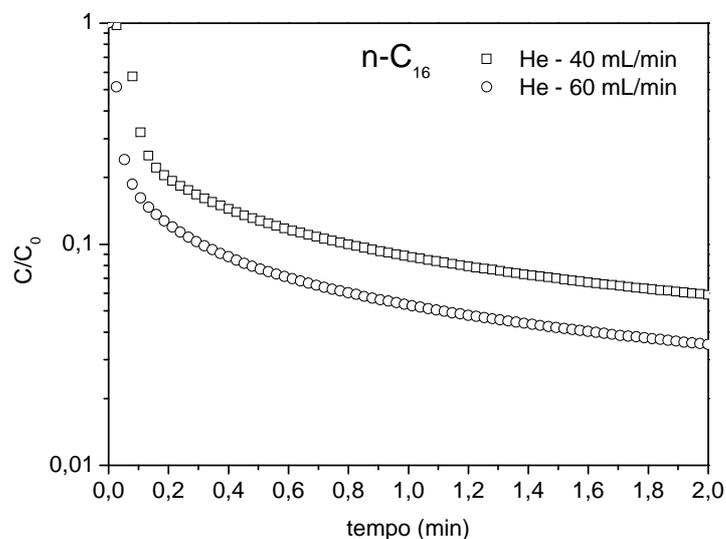
**Figura 8.2 (a)** – Influência da vazão para n-heptano com  $D_p = 772 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



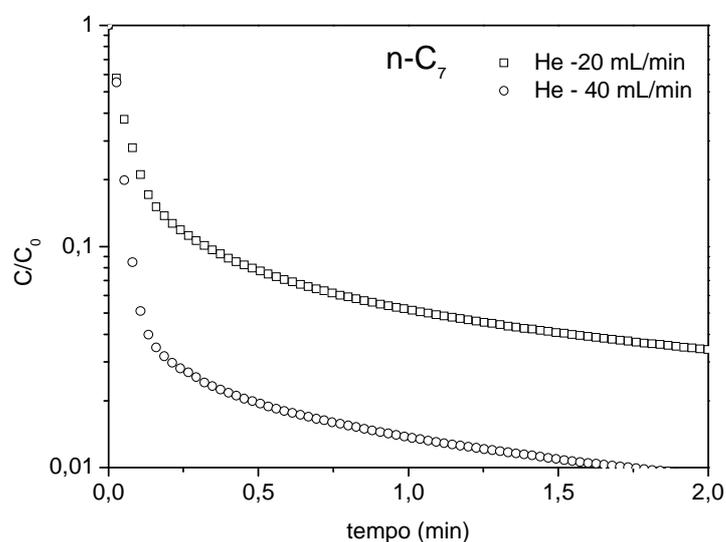
**Figura 8.2 (b)** – Influência da vazão para n-nonano com  $D_p = 772 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



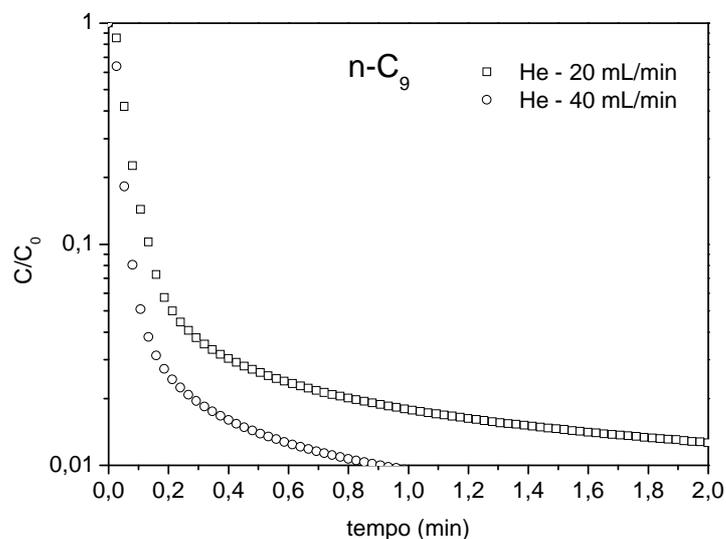
**Figura 8.2 (c)** – Influência da vazão para n-dodecano com  $D_p = 772 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



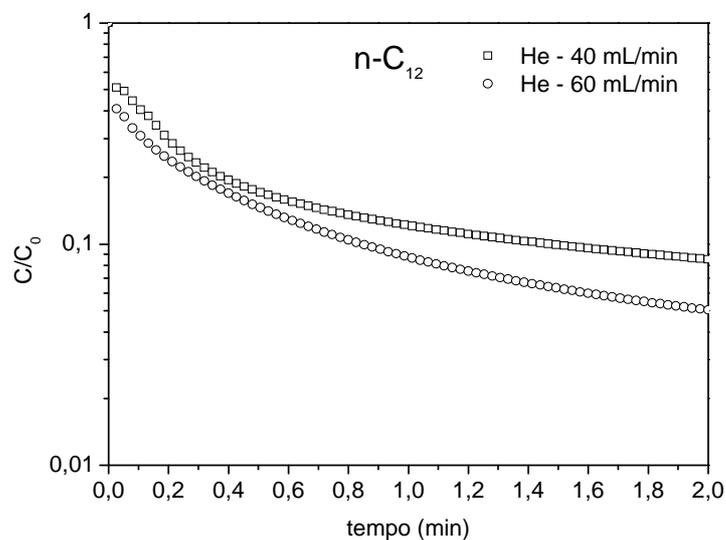
**Figura 8.2 (d)** – Influência da vazão para n-hexadecano para  $D_p = 772 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



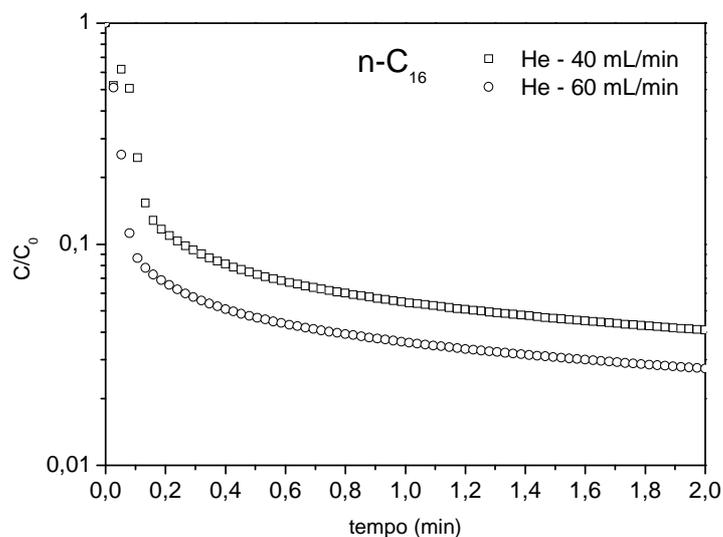
**Figura 8.3 (a)** – Influência da vazão para n-heptano com  $D_p = 214 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



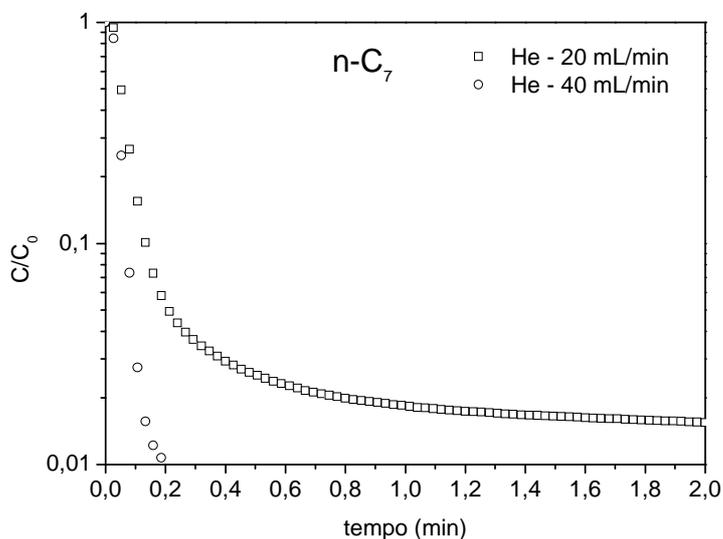
**Figura 8.3 (b)** – Influência da vazão para n-nonano com  $D_p = 214 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figura 8.3 (c)** – Influência da vazão n-dodecano com  $D_p = 214 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figura 8.3 (d)** – Influência da vazão para n-hexadecano com  $D_p = 214 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figura 8.4 (a)** – Influência da vazão n-heptano com  $D_p = 48 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

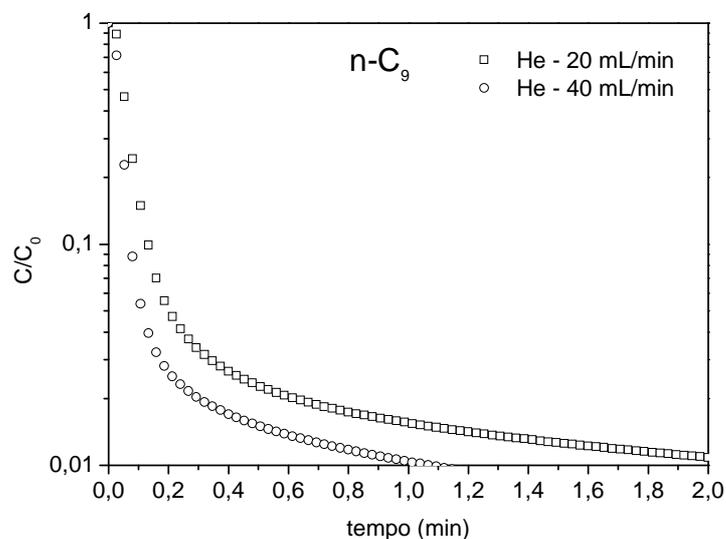


Figura 8.4 (b) – Influência da vazão para n-nonano com  $D_p = 48 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

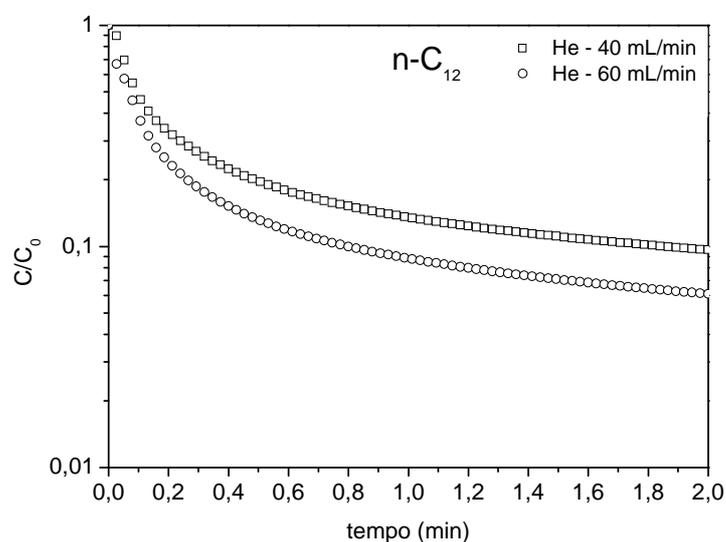
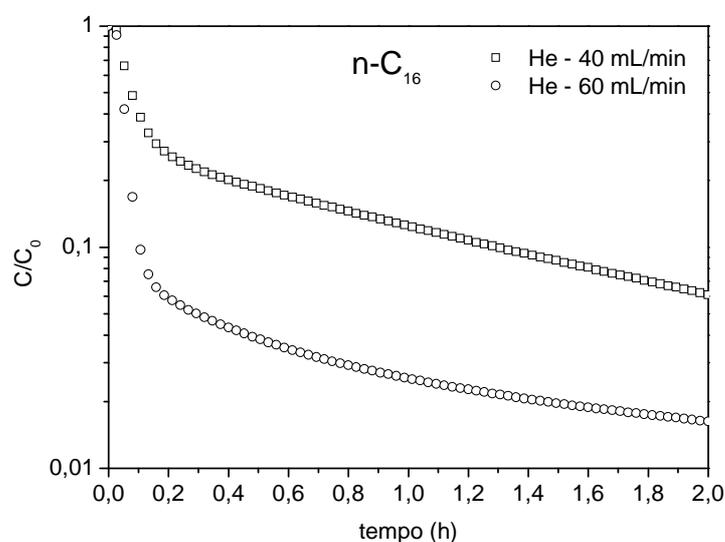


Figura 8.4 (c) – Influência da vazão para n-dodecano com  $D_p = 48 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figura 8.4 (d)** – Influência da vazão para n-hexadecano com  $D_p = 48 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

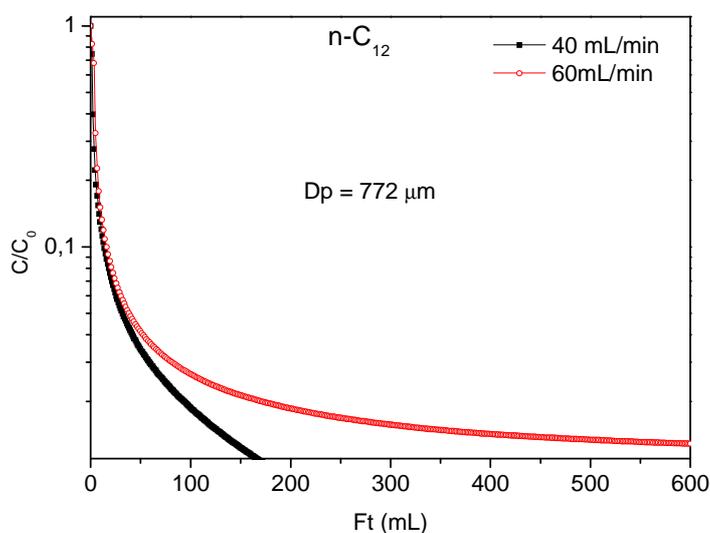
Os gráficos da **Figura 8.3 (d)** apresentam uma particularidade frente aos demais gráficos ilustrados na **Figura 8.3**. Percebe-se que as curvas de dessorção estão em paralelo, porém, observa-se que há uma distância maior entre estas quando comparado com as curvas das **Figuras 8.3 (a), (b) e (c)**. Um dos motivos para esta discrepância pode ser a baixa concentração do  $n-C_{16}$  na superfície do catalisador, tornando a dessorção muito rápida quando comparado à dos demais hidrocarbonetos. Neste cenário, o decaimento da curva de dessorção torna-se mais brusco, tendendo a, rapidamente, chegar perto da linha de base no cromatografo.

No que diz respeito às **Figuras 8.4 (a), 8.4 (b), 8.4 (c) e 8.4 (d)**, observa-se que o mesmo comportamento explicado na **Figura 8.2** (aumento do decaimento da curva de dessorção para n-alcenos com um menor número de átomos de carbono) exceto para o caso da **Figura 8.4 (d)**. Neste caso, há uma divergência maior entre as curvas de dessorção, apontando para o fato de que, devido a concentração do  $n-C_{16}$  ser baixa, quando comparada aos demais alcanos, o efeito

do aumento da vazão do gás de purga torna-se muito mais expressivo, quando comparado aos outros hidrocarbonetos.

Uma forma de avaliar se a curva de dessorção é influenciada pela cinética ou pelo equilíbrio, é a observação do gráfico  $\ln C/C_0$  versus  $F.t$ , conforme descrito no trabalho de Brandani et al. (2000). Segundo esses autores, há sobreposição das curvas, para diferentes vazões, quando o equilíbrio determina a dessorção do sorbato e, caso as curvas sejam divergentes na região dos tempos longos, confirma-se a cinética como a etapa controladora da dessorção.

Nesse contexto, como pode ser evidenciado nas **Figuras 8.5 (a), 8.5 (b) e 8.5 (c)**, a dessorção é controlada pela cinética do processo, devido à alta vazão do gás de purga. Para efeito ilustrativo, foi escolhido o n-C<sub>12</sub> para a comprovação de que a cinética determina a dessorção do sorbato no catalisador CFT-01.



**Figura 8.5 (a)** – Influência da vazão para n-dodecano com  $D_p = 772 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

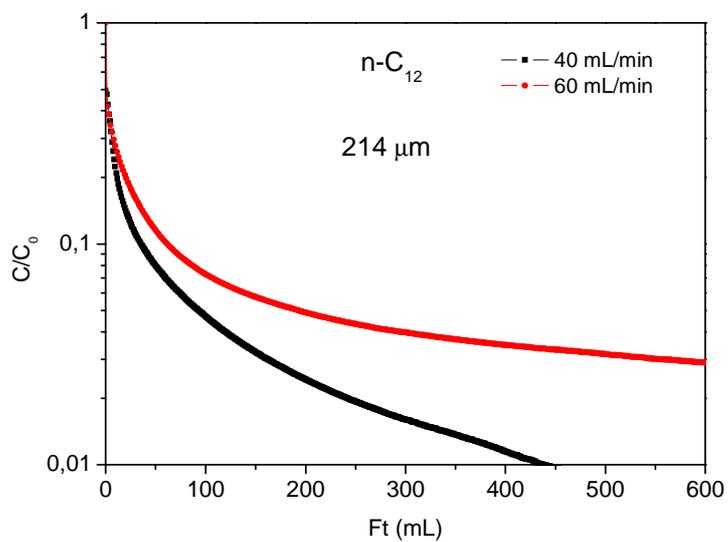


Figura 8.5 (b) – Influência da vazão para n-dodecano com  $D_p = 214 \mu m$  ( $T = 210 \text{ }^\circ C$ ).

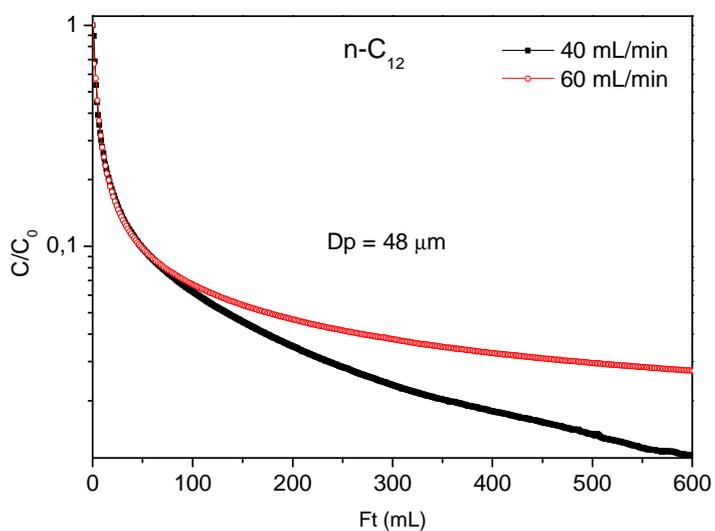


Figura 8.5 (c) – Influência da vazão para n-dodecano com  $D_p = 48 \mu m$  ( $T = 210 \text{ }^\circ C$ ).

Para os experimentos apresentados nas **Figuras 8.2, 8.3 e 8.4**, a constante de tempo difusional ( $D/R^2$ ), a difusividade e o parâmetro L, foram obtidas a partir do método dos tempos longos (CAPÍTULO 5). Os parâmetros apresentados nas **Tabelas 8.1, 8.2 e 8.3** foram obtidos a partir dos modelos desenvolvidos por Eic & Ruthven (1988) e correspondem respectivamente aos diâmetros de partículas de 772  $\mu\text{m}$ , 214  $\mu\text{m}$  e 48  $\mu\text{m}$ , para a temperatura de 210  $^{\circ}\text{C}$ .

Como pode ser observado na **Tabela 8.1**, a difusividade efetiva mantém-se na mesma ordem de grandeza. Possivelmente, esse fenômeno ocorre devido à mesoporosidade do catalisador, mostrando que a contribuição da difusão de Knudsen é muito baixa. Sobre a influência do tipo de difusão limitante no escoamento dos hidrocarbonetos, será realizada uma abordagem e discussão a respeito no CAPÍTULO 10. Este mesmo comportamento é observado para os resultados apresentados nas **Tabelas 8.2 e 8.3**.

**Tabela 8.1** – Parâmetros do estudo cinético de dessorção para n-parafinas para  $D_p = 772 \mu\text{m}$  e  $T = 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Sorbato	F (mL/min)	L	$K \times 10^{-4}$	$D_{ef} \times 10^{13}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
n-C <sub>7</sub>	20	240,9	1,3	75
	40	188,7		71,2
n-C <sub>9</sub>	20	169,5	2,4	16,9
	40	408,2		34,8
n-C <sub>12</sub>	40	93,5	7,6	46,2
	60	137,9		29,5
n-C <sub>16</sub>	40	55,7	7,6	63,1
	60	95,2		48,7

Em se tratando da constante L, é possível a partir desse parâmetro, indicar se o processo de transferência de massa é governado pelos efeitos de equilíbrio ou da cinética, conforme apontam Hufton & Ruthven (1993). Percebe-se, pelas Tabelas 8.1, 8.2 e 8.3, que há uma tendência de aumento do parâmetro L com o aumento da vazão, conforme relatado na literatura. É o que foi observado, por exemplo, no estudo realizado por Eic & Ruthven (1988) e Guimarães et al, (2010). Para o caso do n-C<sub>7</sub> (Tabela 8.1), acredita-se que houve uma redução do L com o incremento da vazão devido a este componente ter menor massa molar e o efeito da vazão não ser significativo para componentes com este tamanho de cadeia.

Ruthven & Brandani (2000) afirmaram que para evitar a região onde a transferência de massa é conduzida pelos efeitos de equilíbrio, é necessário que as medidas de difusão, pelo método ZLC, sejam realizadas de forma que L seja maior que 5. Segundo estes autores, para valores de L maiores que 10, tem-se a vantagem do tempo difusional poder ser obtido diretamente da curva de dessorção na região dos tempos longos, tornando os resultados obtidos independentes da vazão do gás de purga.

**Tabela 8.2** – Parâmetros do estudo cinético de dessorção para n-parafinas para  $D_p = 214 \mu\text{m}$  e  $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$

Sorbato	F (mL/min)	L	$K \times 10^{-6}$	$D_{ef} \times 10^{13}$ (m <sup>2</sup> /s)
n-C <sub>7</sub>	20	67,8	0,24	7,6
	40	246,9		7,5
n-C <sub>9</sub>	20	246,9	0,36	3,1
	40	444,4		2,4
n-C <sub>12</sub>	40	39,8	2,3	3,9
	60	47,7		4,6
n-C <sub>16</sub>	40	68,0	0,74	9,1
	60	105,8		8,4

Hoang et al. (2005) também afirmaram que os valores de  $L$ , segundo a teoria do método ZLC, devem ser maiores que 10, de forma a caracterizar que a dessorção é controlada pela cinética. Como pode ser observado nos dados das **Tabelas 8.1, 8.2 e 8.3**, todos os experimentos foram governados pela cinética do processo ( $L > 10$ ).

**Tabela 8.3** – Parâmetros do estudo cinético de dessorção para n-parafinas para  $D_p = 48 \mu\text{m}$  e  $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$

Sorbato	$F$ (mL/min)	$L$	$K \times 10^{-4}$	$D_{ef} \times 10^{13}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
n-C <sub>7</sub>	20	140,9	1,1	0,24
	40	487,8		0,24
n-C <sub>9</sub>	20	289,9	0,9	0,29
	40	400		0,20
n-C <sub>12</sub>	40	35,8	10,4	0,26
	60	56,5		0,26
n-C <sub>16</sub>	40	-	0,7	-
	60	139,9		1,03

A respeito da constante de Henry ( $K$ ), percebe-se nas **Tabelas 8.1, 8.2 e 8.3**, que há um aumento do parâmetro  $K$  (constante de Henry) com o aumento da cadeia carbônica, exceto para o n-C<sub>16</sub>. Maurer et al. (2001) reportaram que esta constante é função da temperatura e da interação entre o sorbato e o adsorvente. Com base nesse relato, observa-se que há um aumento expressivo do  $K$  para o n-C<sub>12</sub>, o que é esperado, pois, por ter este componente maior número de átomos de carbono, quando comparado a n-C<sub>7</sub> e n-C<sub>9</sub> e assim, maior energia de interação com o adsorvente.

Outra observação importante em relação a constante K está no fato de que com a redução da granulometria de 772  $\mu\text{m}$  (**Tabela 8.1**) para 214  $\mu\text{m}$  (**Tabela 8.2**), há um aumento expressivo deste parâmetro, entretanto, o mesmo comportamento não é observado para o diâmetro de 48  $\mu\text{m}$  (**Tabela 8.3**). Uma hipótese para este fenômeno pode estar associada ao grau de compactação encontrado para partículas de menor diâmetro, o que impede que as moléculas tenham espaço para percorrer os volumes vazios entre as partículas e, portanto, interajam menos com o adsorvente.

Nas **Tabelas 8.2 e 8.3** para o n-C<sub>16</sub>, percebe-se que há uma divergência em relação aos demais resultados da constante K. Possivelmente, isto pode estar associado à baixa concentração, deste componente, sobre a superfície do adsorvente, aumentando, assim, o erro dos resultados obtidos.

Quanto aos valores de difusividade, conforme apresentados nas **Tabelas 8.1, 8.2 e 8.3**, percebe-se que há um decréscimo da difusividade com a redução do diâmetro da partícula. Esse comportamento já era esperado, tendo em vista que, para uma mesma quantidade em massa de partículas maiores, o volume entre as partículas é maior. Para partículas menores, há menos espaços vazios entre as partículas, dificultando a difusividade de um componente.

Uma forma indicada para avaliar a influência externa ao catalisador é a estimativa do coeficiente de transferência de massa ( $k_c$ ). Para isso, a partir das **Equações 4.18 e 4.19**, foi possível obter esse parâmetro conforme apresentado na **Tabela 8.4**.

Como pode ser percebido na **Tabela 8.4**, os valores do coeficiente de transferência de massa para  $D_p = 48 \mu\text{m}$  aumenta 4,4 vezes em relação àquele correspondente ao  $D_p = 214 \mu\text{m}$  e 15,9 vezes em relação àquele correspondente ao  $D_p = 772 \mu\text{m}$ . Isto aponta para uma resistência maior em partículas menores, o que já era esperado, pois quanto menor é o diâmetro da partícula, para um mesmo volume de catalisador, maior é o grau de compactação entre as partículas e, com isto, mais difícil é para o fluido escoar, por haver mais resistência entre as partículas.

**Tabela 8.4** – Coeficiente de transferência de massa para diferentes diâmetros de partícula estudados.

Diâmetro de partícula ( $\mu\text{m}$ )	$K_c \times 10^{-4}$ (m/s)
772	1,1
214	3,9
48	17,5

#### 8.1.2.2 – Influência da temperatura nos parâmetros da cinética de dessorção.

Para avaliar o efeito da temperatura na difusividade e nos demais parâmetros da cinética de dessorção (L e K), nas mesmas condições estudadas durante a etapa reacional de Fischer-Tropsch, a **Figura 8.6** apresenta de forma ilustrativa a curva típica de dessorção do n-C<sub>12</sub>, para as granulometrias investigadas nesse trabalho a 230°C.

Observa-se, nas **Figuras 8.6 (a), (b) e (c)** que em todas as condições apresentadas, as curvas de dessorção, para diferentes vazões, estão em paralelo uma sobre a outra, indicando que a difusividade não sofre alteração para diferentes condições de fluxo de gás de purga. Esse comportamento é o esperado, como descrito no trabalho de Ruthven & Brandani (2000). Como o comportamento é similar para os outros hidrocarbonetos, escolheu-se um tipo para exemplificar o perfil a 230 °C.

As **Tabelas 8.5, 8.6 e 8.7** apresentam os resultados obtidos a partir das curvas de dessorção, nas condições de diferentes granulometrias para os diâmetros de partículas estudados nesse trabalho na temperatura de 230 °C.

Quanto ao parâmetro L, os resultados indicados nas **Tabelas 8.5, 8.6 e 8.7**, não foi observada uma interferência significativa com a variação da temperatura. Nos experimentos realizados a 230 °C, observa-se que todos os valores de L atendem o sugerido por Hoang et al. (2005) e já mencionado anteriormente. Outra ponderação importante está no fato de que o valor de L diminui com o aumento da

cadeia carbônica, o que é esperado já que, como esse parâmetro é inversamente proporcional a constante de Henry, então quanto maior a cadeia carbônica mais interação com o adsorvente o sorbato tem e, assim, mais resistência ao escoamento.

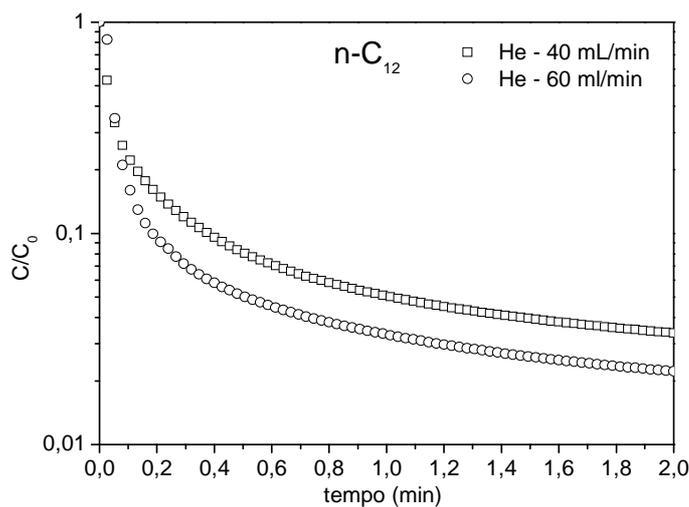


Figura 8.6 (a) – Influência da vazão e do tipo de gás de purga para n-dodecano com  $D_p = 772 \mu m$  ( $T = 230 \text{ }^\circ C$ ).

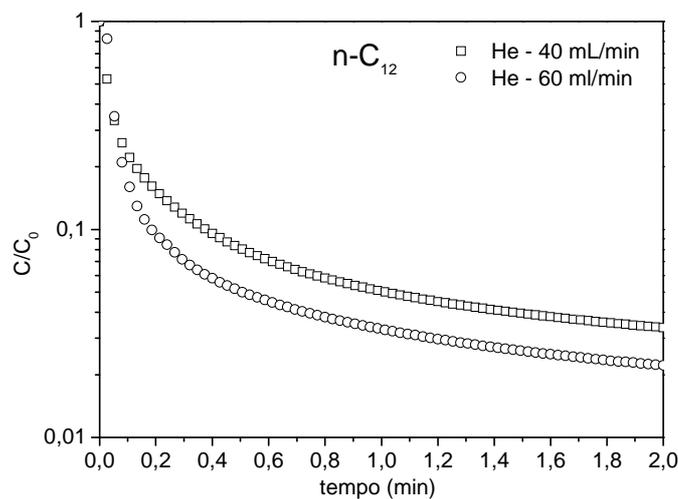
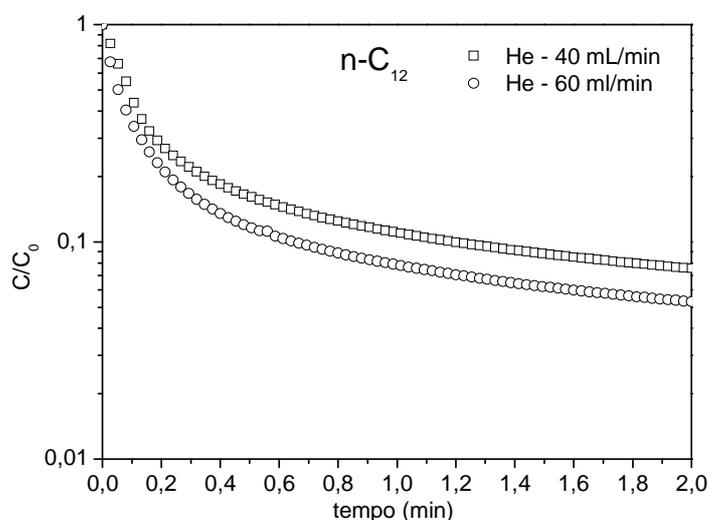


Figura 8.6 (b) – Influência da vazão e do tipo de gás de purga para n-dodecano com  $D_p = 214 \mu m$  ( $T = 230 \text{ }^\circ C$ ).



**Figura 8.6 (c)** – Influência da vazão e do tipo de gás de purga para *n*-dodecano com  $D_p = 48 \mu\text{m}$  ( $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Em relação aos resultados de difusividade efetiva apresentados nas **Tabelas 8.5, 8.6 e 8.7**, para cada granulometria, não há uma tendência evidente sobre o efeito da temperatura e do número de átomos de carbono. Conforme discutido anteriormente, possivelmente devido ao efeito da mesoporosidade do catalisador, a contribuição da difusão de Knudsen é menos significativa e isso será discutido no CAPÍTULO 10. Sendo assim, para o equipamento utilizado, não percebe-se uma influência importante da temperatura sobre a difusividade.

A constante de Henry não sofreu alterações expressivas com a variação de temperatura descrita neste item. Possivelmente, isto se deve ao fato de que a entalpia de adsorção não é alterada ao ponto de ocasionar uma mudança no valor deste parâmetro. É sabido que  $K$  é função da temperatura mais não somente, depende também da concentração do sorbato e da sua interação com o adsorvente.

Como pode ser observado nas Tabelas 8.5, 8.6 e 8.7 os dados de difusividade estão próximos aos dados obtidos a 210 °C, variando expressivamente quando o diâmetro médio das partículas é alterado. Possivelmente, para o gradiente de temperatura estudado, não se observa uma influência significativa deste parâmetro. Os dados apresentados nas Tabelas 8.1 a 8.7 evidenciam que a propriedade que exerce uma forte influência na aplicação do método ZLC é a granulometria, para a faixa de temperatura estudada.

**Tabela 8.5** – Parâmetros do estudo cinético de dessorção para n-parafinas para  $D_p = 772 \mu\text{m}$  e  $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$

Sorbato	$F$ (mL/min)	$L$	$K \times 10^{-4}$	$D_{ef} \times 10^{13}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
n-C <sub>7</sub>	20	240,9	0,57	74,0
	40	869,5		65,9
n-C <sub>9</sub>	20	238,1	2,7	16,4
	40	454,6		24,7
n-C <sub>12</sub>	40	91,7	4,7	45,7
	60	121,9		88,1
n-C <sub>16</sub>	40	71,2	9,6	61,6
	60	104,7		26,8

**Tabela 8.6** – Parâmetros do estudo cinético de dessorção para n-parafinas para  $D_p = 214 \mu\text{m}$  e  $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$

Sorbato	$F$ (mL/min)	$L$	$K \times 10^{-6}$	$D_{ef} \times 10^{13}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
n-C <sub>7</sub>	20	76,1	0,21	7,4
	40	277,8		7,6
n-C <sub>9</sub>	20	212,8	0,57	1,6
	40	425,5		2,2
n-C <sub>12</sub>	40	41,2	2,4	4,4
	60	49,3		4,1
n-C <sub>16</sub>	40	79,4	0,71	8,9
	60	126,6		6,9

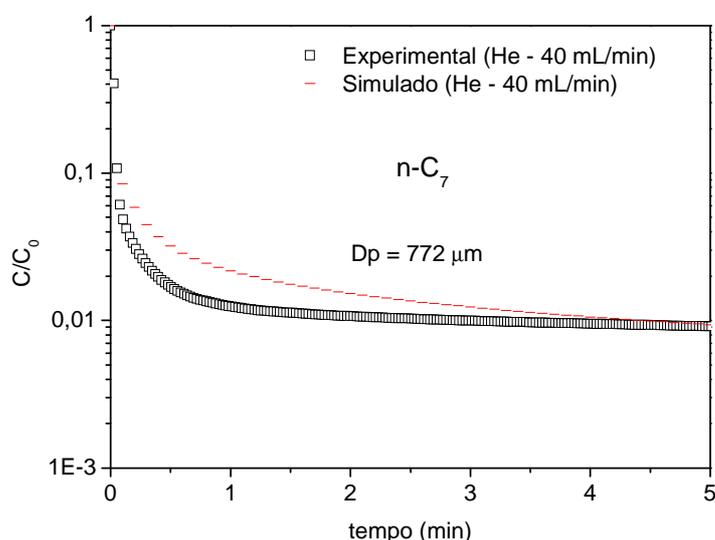
**Tabela 8.7** – Parâmetros do estudo cinético de dessorção para n-parafinas para  $D_p = 48 \mu\text{m}$  e  $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$

Sorbato	$F$ (mL/min)	$L$	$K \times 10^{-4}$	$D_{ef} \times 10^{13}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
n-C <sub>7</sub>	20	142,9	1,1	0,29
	40	500		0,24
n-C <sub>9</sub>	20	408,2	1,1	0,14
	40	408,2		0,17
n-C <sub>12</sub>	40	43,0	10,6	0,24
	60	62,9		0,20
n-C <sub>16</sub>	40	38,4	7,7	0,33
	60			

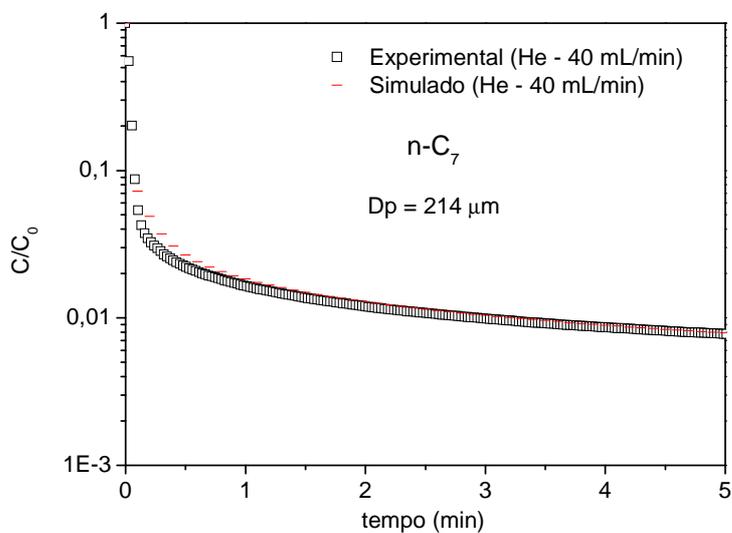
### 8.1.2.3 – Simulação matemática

Como forma de reforçar a influência do diâmetro da partícula diante dos resultados obtidos de difusividade efetiva, as **Figura 8.7 (a), (b), (c), (d), (e) e (f)**, mostram o comportamento da curva de dessorção experimental e a obtida a partir do modelo matemático do método ZLC, para o n-heptano e n-hexadecano, a uma vazão de 40 mL/min e 60 mL/min respectivamente, utilizando-se o He como gases de purga. A escolha destes hidrocarbonetos ocorreu devido serem o de menor e maior cadeia, respectivamente, no estudo da difusividade. Além disso, considera-se esse estudo como referência para os outros tipos de hidrocarbonetos.

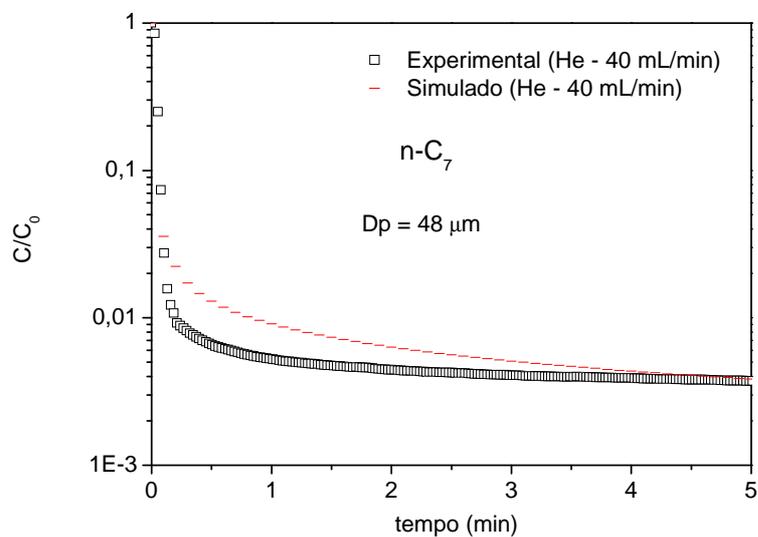
Como pode ser evidenciado na **Figura 8.7**, o modelo apresentou nitidamente, melhor representação quando comparado aos dados experimentais para o diâmetro de partícula de 214  $\mu\text{m}$ . Percebe-se que nos demais diâmetros, as curvas de dessorção experimentais apresentaram discrepância em relação aos dados teóricos obtidos a partir da modelagem matemática.



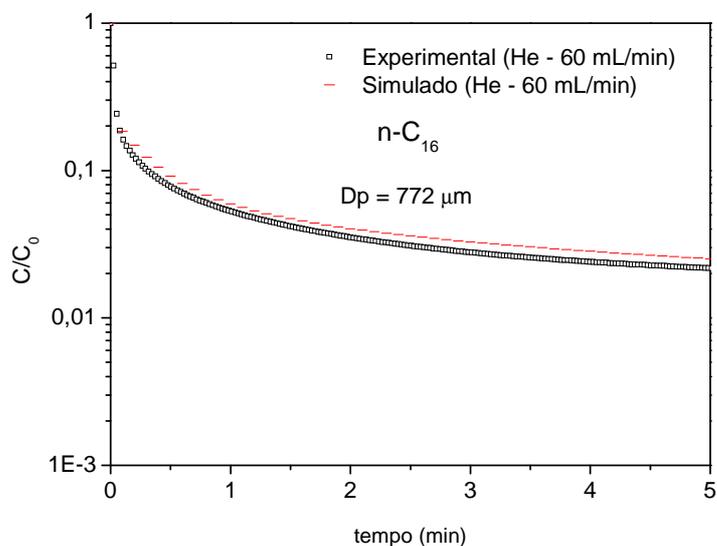
**Figura 8.7 (a)** – Curva de dessorção experimental e teórica para o n-heptano com  $D_p = 772 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



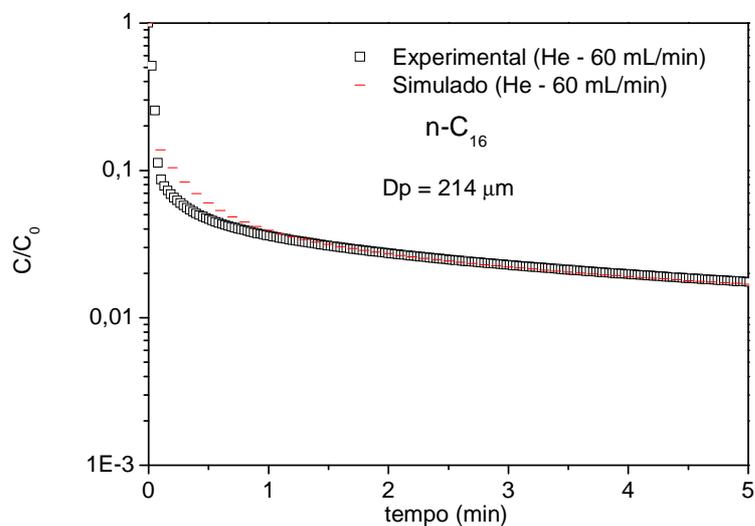
**Figura 8.7 (b)** – Curva de desorção experimental e teórica para o *n*-heptano com  $D_p = 214 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



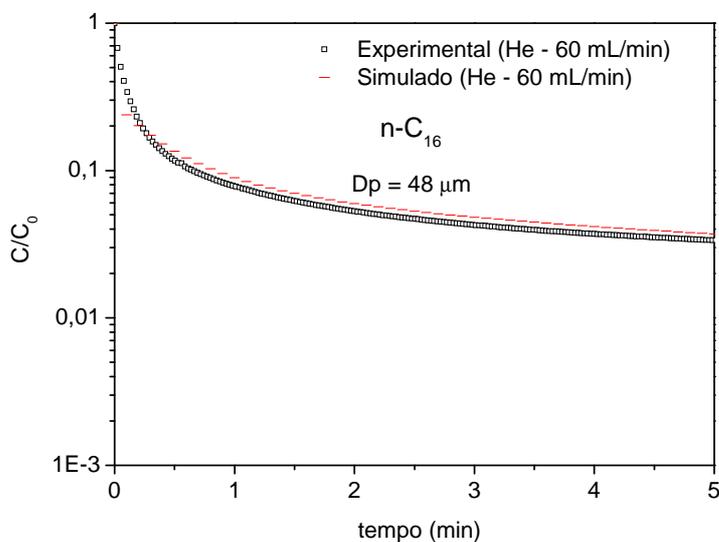
**Figura 8.7 (c)** – Curva de desorção experimental e teórica para o *n*-heptano com  $D_p = 48 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figura 8.7 (d)** – Curva de desorção experimental e teórica para o *n*-hexadecano com  $D_p = 772 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figura 8.7 (e)** – Curva de desorção experimental e teórica para o *n*-hexadecano com  $D_p = 214 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figura 8.7 (f)** – Curva de desorção experimental e teórica para o *n*-hexadecano com  $D_p = 48 \mu\text{m}$  ( $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Como foi demonstrado nos dados apresentados da **Tabela 8.1 a 8.3** e de **8.5 a 8.7**, o efeito da temperatura na difusividade, na faixa investigada, não é relevante. Por esse motivo, o mesmo comportamento experimental e teórico, quanto à desorção é esperado.

A **Tabela 8.8** apresenta os valores da difusividade efetiva do *n*-C<sub>7</sub> e *n*-C<sub>16</sub> a 210 °C, obtidos a partir da estimativa numérica, e os encontrados a partir do modelo matemático, considerando-se a solução do sistema de equações descrito no CAPÍTULO 5.

Conforme pode ser evidenciada na **Tabela 8.8**, há uma divergência, de um fator em torno de 10 a 30, entre os valores de difusividade, obtidos pelos dois métodos. Ainda assim, esses resultados são bastante satisfatórios, já que a difusão é muito pequena (na ordem de  $10^{-13}$ ). Possivelmente esse desvio deve-se ao erro do método algébrico, no qual se define visualmente a região dos tempos longos, descartando a etapa inicial da curva de desorção enquanto que, utilizando o modelo matemático completo do método ZLC, considera-se todos os pontos experimentais, trazendo maior precisão aos resultados obtidos.

**Tabela 8.8** – Dados comparativos da difusividade efetiva obtida a partir do método algébrico e a partir do modelo completo do método ZLC (T = 210 °C).

Sorbato	Diâmetro de partícula (µm)	$D_{ef} \times 10^{13}$ (m <sup>2</sup> /s)	
		Calculado	Modelo
n-C <sub>7</sub>	772	73,1	10,2
	214	7,6	0,58
	48	0,24	0,05
n-C <sub>16</sub>	772	55,6	4,4
	214	8,8	0,44
	48	1,0	0,04

Com base nos resultados apresentados nesta seção, e utilizando o critério de que o diâmetro de partícula que melhor se aproxima dos resultados teóricos obtidos a partir do modelo completo do método ZLC deve ser escolhido, o diâmetro selecionado foi de 214 µm. Por esta razão, tal diâmetro de partícula será utilizado para as demais etapas desse trabalho.

### 8.1.3 – Influência da quantidade de catalisador na coluna do sistema ZLC.

Como forma de se investigar se a quantidade de catalisador está adequada para a aplicação do método ZLC no estudo da difusividade, e se há influência significativa nas respostas das curvas de dessorção, foram realizados experimentos com uma massa de catalisador de 10 mg no sistema ZLC. Para este estudo, foram avaliadas as influências da vazão e do tipo de gás de purga, e da temperatura para o diâmetro de partícula de 214 µm.

Zaman et al. (2005) afirmaram que, como forma de minimizar os efeitos do calor ou da resistência extrapartícula para a transferência de massa, é recomendável que seja utilizada uma quantidade de adsorvente de 1 – 10 mg na coluna do sistema ZLC.

Observa-se, na literatura, que a quantidade de adsorvente / catalisador utilizado pode estar associada à área superficial, indicando que quanto maior for este parâmetro, menor será a massa de adsorvente que deve ser aplicada. Esse fato pode ser evidenciado, por exemplo, no trabalho de Qiao & Bathia (2005) que utilizaram 1,6 mg de sílica MCM-41 nanoporosa, com uma área superficial de 1132,6 m<sup>2</sup>/g, para a adsorção de n-parafinas. Já Laredo et al. (2013) utilizaram 5 mg de uma peneira molecular de carbono, com uma área de superfície de 844 m<sup>2</sup>/g, para a adsorção de alcanos.

É sabido que a área superficial tem uma elevada importância nos processos adsorptivos, mas, evidentemente, que existem outros fatores que podem comprometer a adsorção de um componente.

#### 8.1.3.1 – Influência da vazão e do tipo de gás de purga na cinética de dessorção.

Conforme relatado por Ruthven & Brandani (2000), é preeminente a avaliação experimental do método ZLC, utilizando diferentes tipos de gases de purga assim como, a variação da vazão.

As **Figuras 8.8 (a), (b), (c) e (d)** apresentam as curvas da cinética de dessorção para os hidrocarbonetos estudados neste trabalho. Os experimentos foram conduzidos na temperatura de 210 °C, nas mesmas condições de vazão e com o mesmo tipo de gás de purga dos ensaios realizados com 5 mg e 10 mg de catalisador.

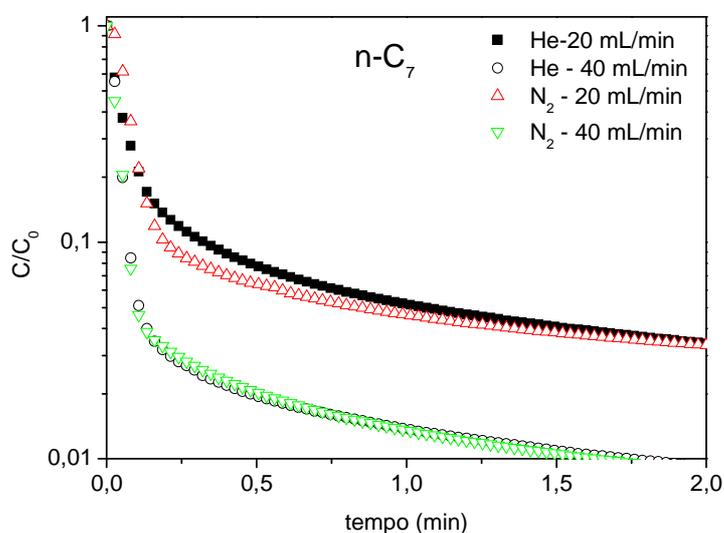


Figura 8.8 (a) – Curva de desorção experimental para o n-heptano nas seguintes condições:  $D_p = 214 \mu\text{m}$ ;  $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ .

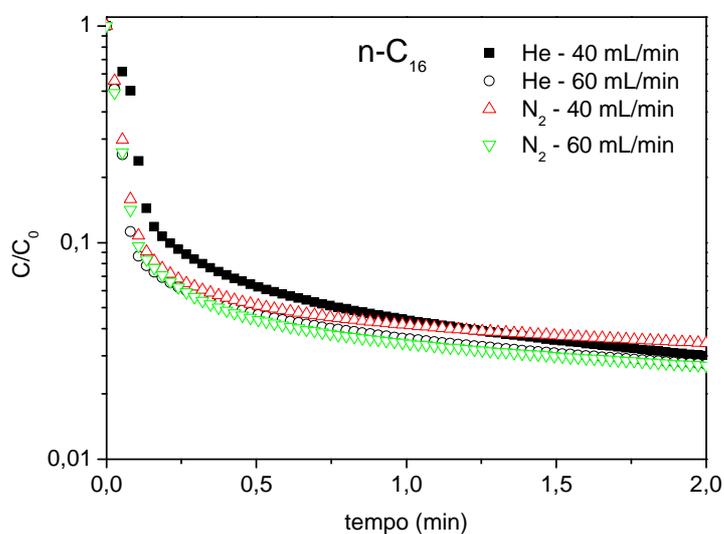
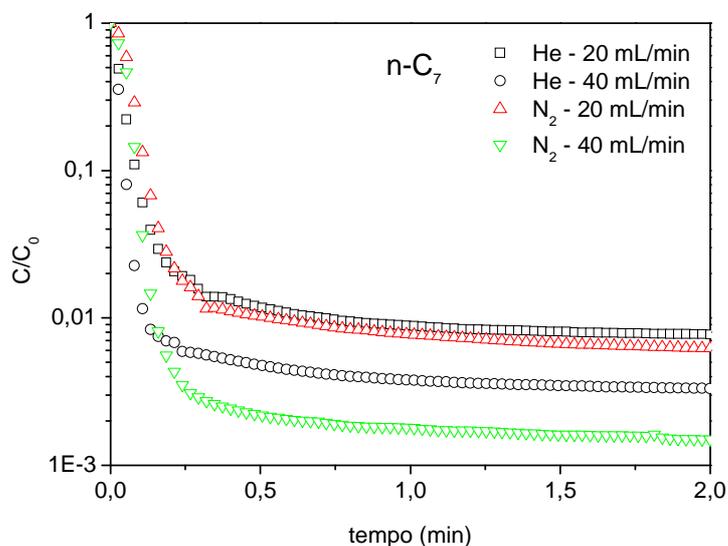
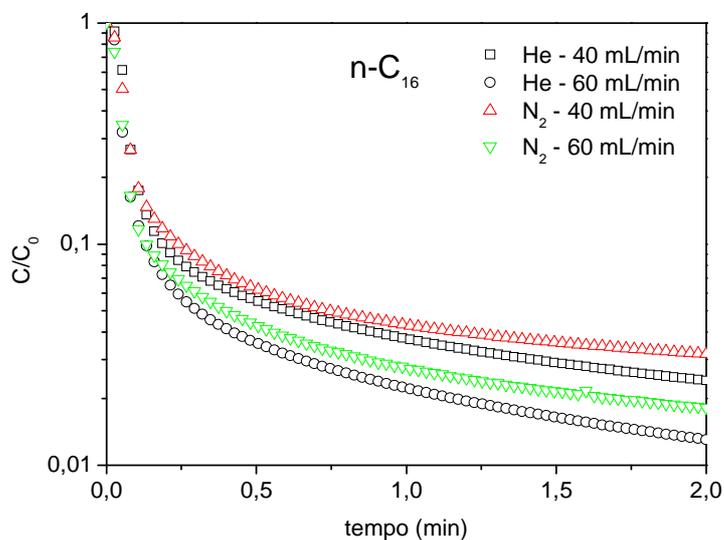


Figura 8.8 (b) – Curva de desorção experimental para o n-hexadecano nas seguintes condições:  $D_p = 214 \mu\text{m}$ ;  $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ .



**Figura 8.8 (c)** – Curva de desorção experimental para o n-heptano nas seguintes condições:  $D_p = 214 \mu m$ ;  $T = 210 \text{ }^\circ C$ ;  $m_{cat} = 10 \text{ mg}$ .



**Figura 8.8 (d)** – Curva de desorção experimental para o n-hexadecano nas seguintes condições:  $D_p = 214 \mu m$ ;  $T = 210 \text{ }^\circ C$ ;  $m_{cat} = 10 \text{ mg}$ .

Como pode ser percebido nas **Figuras 8.8 (a) e (b)**, para diferentes tipos de gás de purga, há sobreposição das curvas de dessorção para diferentes vazões. Esse comportamento é relatado no trabalho de Ruthven & Brandani (2000), no qual afirmaram que a difusão não pode ser afetada pelo tipo de gás de purga e, caso haja divergência, significa que a resistência extracristalina (extrapartícula) ainda está influenciando a cinética de dessorção.

No caso das **Figuras 8.8 (c) e (d)**, percebe-se, nitidamente, que não há sobreposição das curvas de dessorção em nenhum dos casos. Este resultado pode ser um indicativo de que, para uma massa de 10 mg de catalisador na coluna do ZLC, há possibilidade de existirem outros efeitos, durante o processo difusivo, que impedem que o método ZLC seja completamente adequado. Com o aumento da massa de catalisador e, conseqüentemente, do comprimento da coluna, isso pode ter comprometido a transferência de massa do sorbato para o meio externo.

Cavalcante Jr et al. (2003) relataram que uma das vantagens do método ZLC é a minimização ou remoção dos efeitos externos a partícula, durante os processos de transferência de massa e calor em um adsorvente, de forma a garantir a medida da difusividade intracristalina. Park & Do (1996) destacaram que um dos critérios para validação deste método é a utilização de uma pequena quantidade de amostra na coluna cromatográfica, de forma a minimizar os efeitos causados pela coluna de adsorvente, como por exemplo, problemas de dispersão axial. Possivelmente, este foi um dos motivos pelos quais as curvas de dessorção (**Figuras 8.8 (c) e (d)**), para diferentes tipos de gases de purga, não se sobrepuseram.

Os resultados encontrados por Ruthven & Brandani (2000) e ilustrados na **Figura 5.5**, corroboram os encontrados no presente trabalho, validando que a quantidade de massa, no sistema ZLC, influencia fortemente na remoção da resistência externa ao catalisador / adsorvente.

A **Tabela 8.9** apresenta os parâmetros propostos por Ruthven & Vidoni (2012), para a avaliação do regime cinético que ocorre na difusão dos hidrocarbonetos no catalisador CFT-01. Segundo estes autores, quando a

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

condição  $\frac{3k}{R} \gg \frac{F}{KV_s} \gg \frac{15D}{R^2}$  é atendida e o valor de L é muito maior que 5, então

a resistência na superfície é pequena, e a difusão interna é a etapa controladora do processo de transferência de massa. Como pode ser evidenciado na **Tabela**

**8.9**,  $\frac{3k}{R} \gg \frac{F}{KV_s}$  porém  $\frac{15D}{R^2} \gg \frac{F}{KV_s}$ . Isto pode ser um indicativo de que, mesmo

que a difusividade intrapartícula limite a saída dos hidrocarbonetos, o efeito da difusividade de superfície deve ser considerado.

Pela avaliação dos parâmetros propostos por Ruthven & Vidoni (2012), não é possível afirmar que a utilização de 10 mg no sistema ZLC não foi adequada, já que a diferença entre os valores para uma massa de 5 mg não foi expressiva.

Ruthven (2003) relatou que, a partir das **Equações 4.18 e 4.19** é possível estimar o coeficiente de filme (*k*). No entanto, se estas correlações são utilizadas para estimar o coeficiente de película, deve-se buscar utilizar um valor o mais realista possível para o coeficiente de dispersão axial, de forma a se garantir que os efeitos combinados de resistência externa a transferência de massa e à dispersão axial não sejam subestimados.

**Tabela 8.9** – Parâmetro citados por Ruthven & Vidoni (2012) para avaliação da resistência externa ao catalisador CFT-01.

Parâmetros	<i>n</i> -heptano		<i>n</i> -dodecano	
	$m_{cat} = 5 \text{ mg}$	$m_{cat} = 10 \text{ mg}$	$m_{cat} = 5 \text{ mg}$	$m_{cat} = 10 \text{ mg}$
$\frac{3k}{R}$	11,08	11,08	19,18	19,18
$\frac{F}{KV_s}$	$5,03 \times 10^{-10}$	$18,97 \times 10^{-10}$	$0,35 \times 10^{-10}$	$0,33 \times 10^{-10}$
$\frac{15D}{R^2}$	$10,61 \times 10^{-5}$	$20,61 \times 10^{-5}$	$2,82 \times 10^{-5}$	$2,73 \times 10^{-5}$

Conforme já mencionado anteriormente, uma alternativa para remoção da resistência externa ao catalisador é a utilização de alta vazão de gás de purga sobre o catalisador. Para o cálculo do coeficiente de película (**Tabela 8.4**) a quantidade de massa na coluna não é considerada e, por isso, de posse somente deste parâmetro não é possível chegar a uma conclusão a respeito da melhor quantidade de catalisador para o sistema ZLC.

Outra avaliação que deve ser feita é a estimativa do número de Peclet (**Equação 5.1**), o qual é inversamente proporcional a dispersão axial. Para o sistema ZLC, espera-se que este número adimensional seja infinito, já que, por definição, o mesmo está relacionado com a razão entre a velocidade de transporte por convecção e a velocidade de transporte por difusão.

Para verificar o número de Peclet (Pe), foram utilizadas as seguintes condições: hidrocarboneto – n-heptano;  $D_p = 214 \mu\text{m}$ ;  $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ; vazão de 40 mL/min;  $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ ;  $D_{\text{ef}} = 7,5 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ . Para este conjunto de dados, obteve-se  $Pe = 1,13 \times 10^7$ , ou seja, um número muito grande demonstrando-se, portanto, que, para o sistema ZLC, que não há gradiente de concentração do sorbato na coluna e que esta é suficientemente pequena.

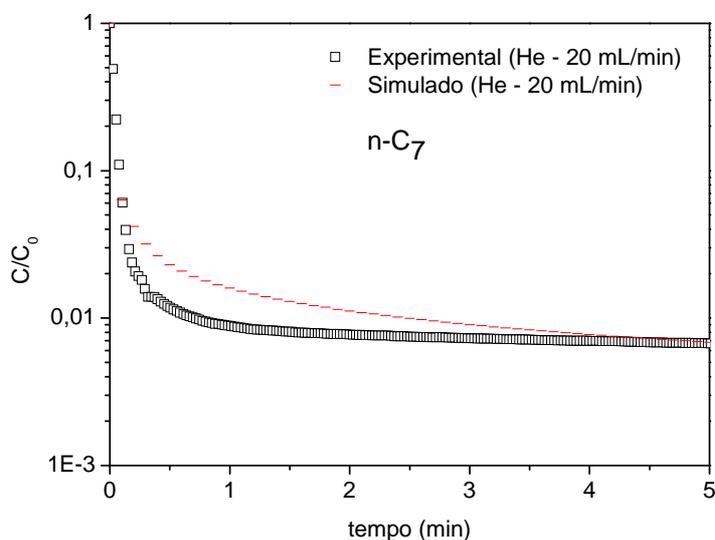
Os dados da **Tabela 8.8** indicam que possivelmente, a resistência externa ao catalisador foi removida, entretanto, a massa do catalisador CFT-01 que atendeu aos requisitos exigidos pelo método. foi a de 5 mg, conforme comparação realizada na **Figura 8.8**.

#### 8.1.3.2 – Modelagem matemática.

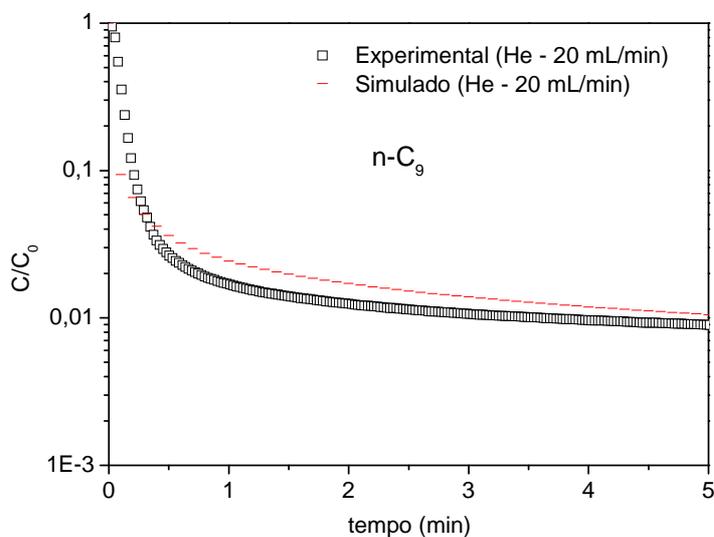
As **Figuras 8.9 (a), (b), (c) e (d)** apresentam o comportamento das curvas de dessorção obtidas experimentalmente e pelo modelo matemático. Como podem ser observados, os resultados teóricos obtidos a partir do modelo completo do método ZLC não se sobrepuseram sob os dados experimentais, apresentando um desvio significativo.

Os resultados apresentados na **Figura 8.9** confirmam que os efeitos extrapartícula não foram totalmente removidos e que, por esse motivo, o modelo matemático do método ZLC não se adequou às condições estabelecidas, no caso para uma massa de 10 mg de catalisador na coluna.

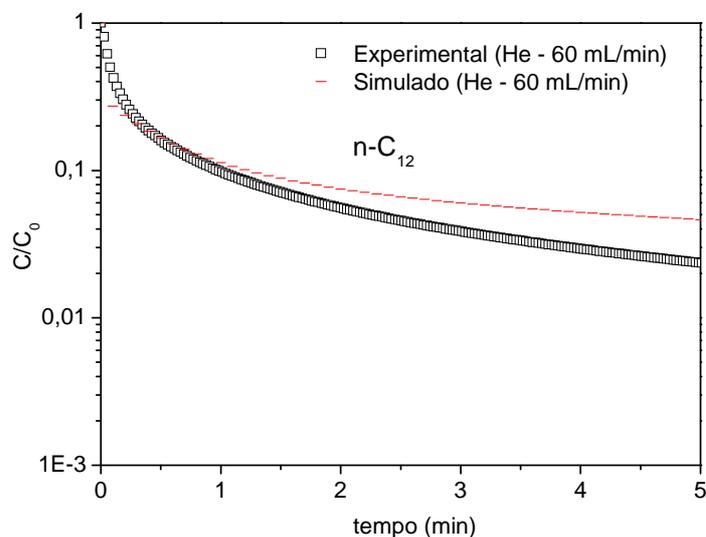
Outro fator que pode ter contribuído para o modelo não ter se adequado aos dados experimentais, é a interação sorbato – adsorvente, já que pode existir maior calor de adsorção envolvido nos experimentos realizados com 10 mg de catalisador. A energia de adsorção afeta diretamente a constante de equilíbrio, ou seja, quanto maior é a entalpia envolvida, mais fortemente o sorbato está retido na superfície adsorvente, dificultando a remoção dos componentes. No caso dos hidrocarbonetos de maior massa molar, a remoção dos poros é mais lenta o que pode favorecer o ajuste ao modelo, isto, porém, não quer dizer que o efeito extrapartícula tenha sido totalmente removido, já que nas mesmas condições, utilizando nitrogênio como gás de purga, o comportamento da cinética de dessorção foi diferente.



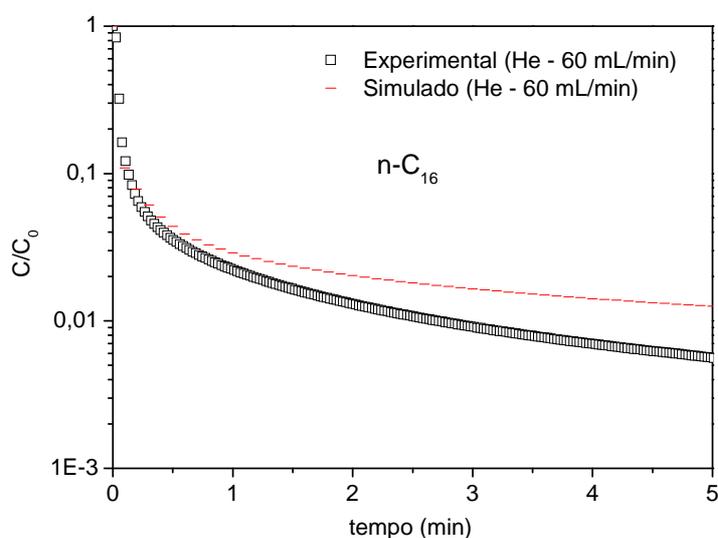
**Figura 8.9(a)** – Curva de dessorção experimental e teórica para o *n*-heptano, nas seguintes condições:  $D_p = 214 \mu\text{m}$ ;  $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{cat}} = 10 \text{ mg}$



**Figura 8.9(b)** – Curva de desorção experimental e teórica para o *n*-nonano, nas seguintes condições:  $D_p = 214 \mu\text{m}$ ;  $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{cat}} = 10 \text{ mg}$



**Figura 8.9 (c)** – Curva de desorção experimental e teórica para o *n*-dodecano, nas seguintes condições:  $D_p = 214 \mu\text{m}$ ;  $T = 210^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{cat}} = 10 \text{ mg}$ .



**Figura 8.9(d)** – Curva de desorção experimental e teórica para o *n*-hexadecano, nas seguintes condições:  $D_p = 214 \mu\text{m}$ ;  $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{cat}} = 10 \text{ mg}$ .

Com base nos resultados apresentados nesta seção e no estudo realizado para diferentes tipos de gás de purga, percebe-se que a massa de 10 mg de catalisador na coluna cromatográfica do sistema ZLC, não é a adequada para o estudo de difusividade no catalisador CFT-01, tendo em vista que, para esta quantidade de catalisador, possivelmente as interferências extrapartículas estão colaborando para que o modelo não se ajuste aos dados experimentais.

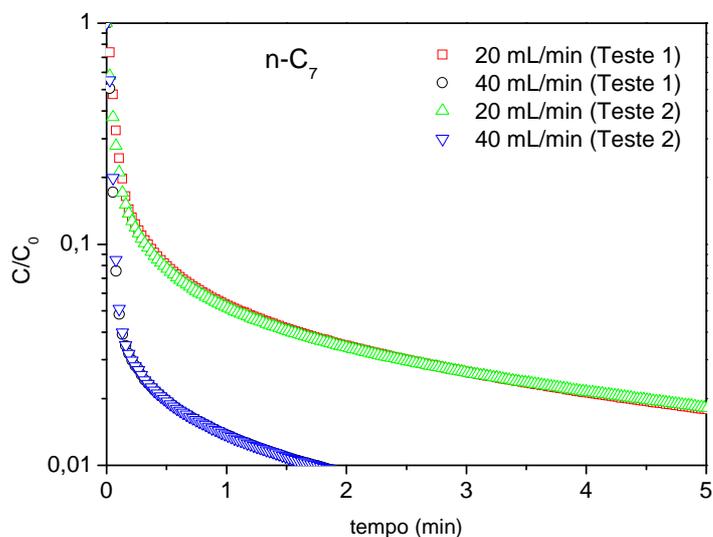
Nesse contexto, como critério de escolha para a continuação do estudo de difusividade, serão abordados nas seções que se seguem, para o catalisador na forma de pó, a quantidade de 5 mg do catalisador CFT-01 na coluna do sistema ZLC, no qual os experimentos realizados, para  $D_p = 214 \mu\text{m}$  apresentaram maior proximidade aos dados teóricos obtidos a partir do modelo matemático do método ZLC além da sobreposição das curvas de desorção para diferentes tipos de gases de purga.

#### 8.1.4 – Avaliação estatística do estudo de difusão realizado para diferentes massas de catalisador na coluna ZLC.

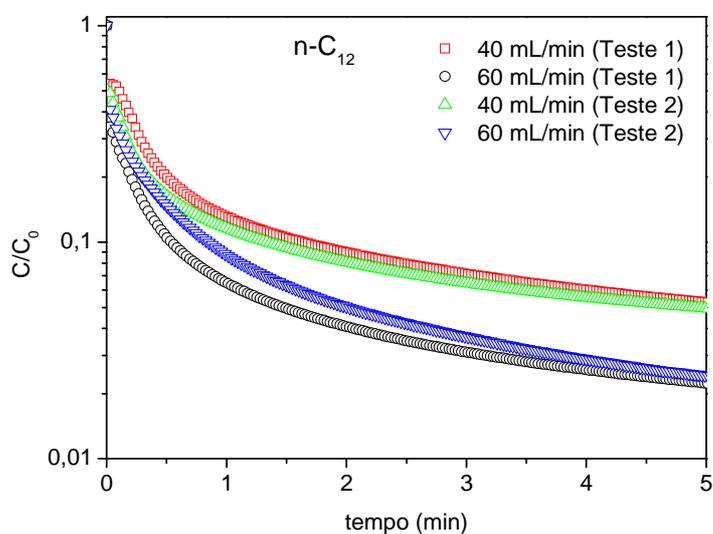
8.1.4.1 – Estudo de repetitividade dos ensaios experimentais realizados no equipamento do Laboratório de Processos Adsorptivos (LP1).

As **Figuras 8.10 (a)** e **(b)** apresentam os ensaios realizados para a avaliação da repetitividade dos experimentos no equipamento ZLC do Laboratório de Processos Adsorptivos (LP1). Os experimentos foram realizados nas seguintes condições:  $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ ;  $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ; gás de arraste = Hélio;  $Q = 20$  e  $40 \text{ mL/min}$  para o n-C<sub>7</sub> e  $40$  e  $60 \text{ mL/min}$  para o n-C<sub>12</sub>. Para a análise de réplica do método ZLC, os experimentos foram conduzidos em duplicata (Teste 1 e 2), em diferentes dias, nas mesmas condições porém pelo mesmo operador.

Evidencia-se na **Figura 8.10**, de uma forma geral, que as curvas de dessorção para diferentes vazões de gás de arraste, se sobrepõem, indicando que os experimentos se repetem na mesma condição experimental. Percebe-se que no caso do n-C<sub>12</sub> (**Figura 8.10 (b)**), no início da curva há uma pequena discrepância para a vazão de  $60 \text{ mL/min}$  porém observa-se que na região dos tempos longos, as curvas do teste 1 e 2 se igualam.



**Figura 8.10 (a)** – Avaliação da repetibilidade experimental para o n-C<sub>7</sub> nas seguintes condições:  $D_p = 214 \mu\text{m}$ ;  $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ .



**Figura 8.10 (b)** – Avaliação da repetibilidade experimental para o n-C<sub>12</sub> nas seguintes condições:  $D_p = 214 \mu\text{m}$ ;  $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ .

Como forma de corroborar a avaliação qualitativa discutida anteriormente (**Figuras 8.10**), a **Tabela 8.10** apresenta os resultados experimentais obtidos para os Testes 1 e 2, quanto à avaliação de repetitividade do método ZLC.

**Tabela 8.10** – Avaliação quantitativa da repetitividade do método ZLC para o equipamento do Laboratório de Processos Adsorptivos (LP1), da UFC  
(T = 210°C)

Sorbato	Vazão (mL/min)	Teste 1			Teste 2		
		L	$K \times 10^{-6}$	$D_{ef} \times 10^{13}$ (m <sup>2</sup> /s)	L	$K \times 10^{-6}$	$D_{ef} \times 10^{13}$ (m <sup>2</sup> /s)
n-C <sub>7</sub>	20	68,0	0,40	8,3	67,8	0,43	7,6
	40	240,9	0,26	7,2	246,9	0,24	7,5
n-C <sub>12</sub>	40	33,9	2,1	6,2	27,9	2,3	7,0
	60	41,8	2,5	6,4	44,9	2,9	5,1

Na **Tabela 8.10** observa-se que os parâmetros obtidos a partir das curvas de dessorção apresentadas nas **Figuras 8.10**, mostram-se bastante semelhantes para os dois testes realizados nos distintos hidrocarbonetos investigados, confirmando a confiabilidade experimental no equipamento do LP1/UFC, em termos de repetitividade dos resultados.

#### 8.1.4.2 – Estudo estatístico da(s) variável(eis) que influenciam no estudo da difusividade para o catalisador CFT -01 na forma de pó.

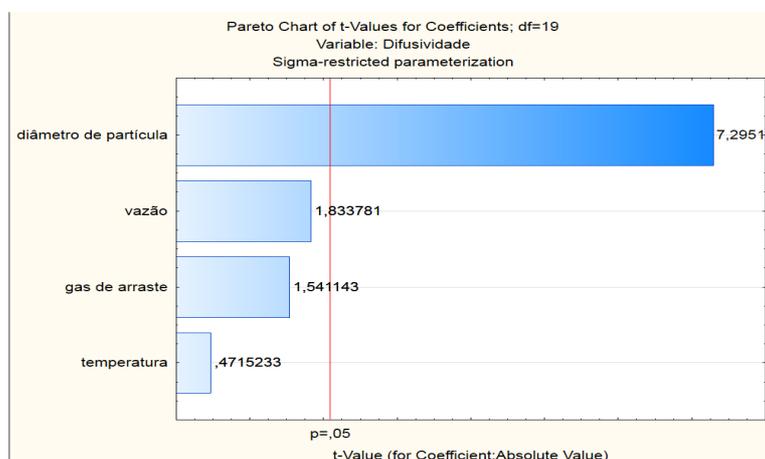
Com o objetivo de verificar, estatisticamente, a influência dos parâmetros estudados neste trabalho, durante a aplicação do método ZLC, para obtenção da difusividade (vazão de gás de purga, diâmetro de partícula, tipo de gás inerte e temperatura), foram realizadas simulações no *software* STATISTICA. Como resposta a essa análise, esperou-se comprovar as conclusões emitidas durante a

avaliação das condições ótimas do método ZLC para obtenção da difusividade (variável resposta) de n-alcenos no catalisador CFT-01.

As **Figuras 8.11 (a), (b), (c) e (d)** apresentam o gráfico de Pareto, o qual indica a(s) variável(is) que influenciaram o estudo de difusividade para os hidrocarbonetos supracitados e uma massa de catalisador de 5 mg no sistema ZLC.

Como pode ser percebido, nas **Figura 8.11 (a), (c) e (d)** a única variável que influenciou significativamente a difusividade foi a diâmetro da partícula do catalisador, o que confere com os resultados apresentados nas **Figuras 8.2 a 8.4**.

Em se tratando da **Figura 8.11 (b)**, percebe-se que além do diâmetro da partícula, a vazão de gás inerte também interferiu na variável resposta. Esse resultado não acompanhou a tendência dos demais hidrocarbonetos investigados. Possivelmente, no conjunto de experimentos e resultados apresentados, pode-se ter um ou mais pontos que impactaram na avaliação estatística (*outliers*), influenciando, assim, de forma incorreta no perfil do gráfico de Pareto.



**Figura 8.11 (a)** – Avaliação estatística dos parâmetros experimentais que influenciam na difusividade efetiva:  $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ ,  $n\text{-alcano} = n\text{-C}_7$ .

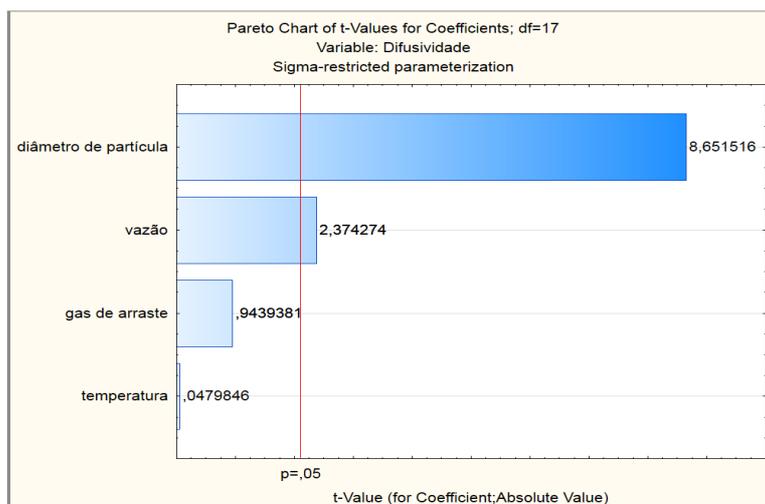


Figura 8.11 (b) – Avaliação estatística dos parâmetros experimentais que influenciam na difusividade efetiva:  $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ , n-alceno = n-C<sub>9</sub>.

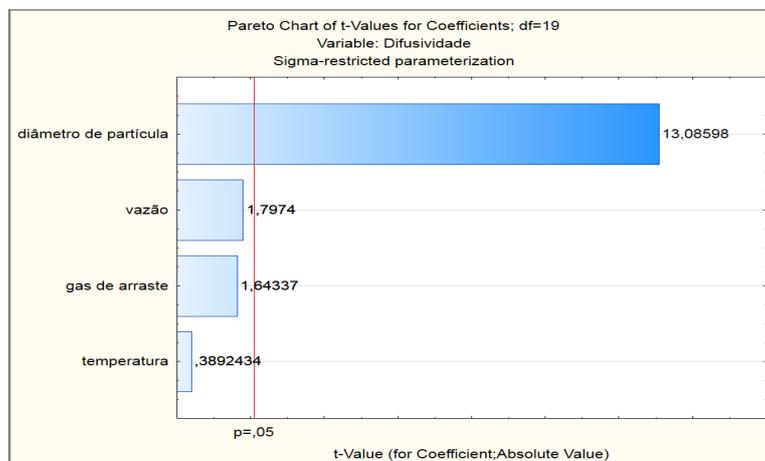
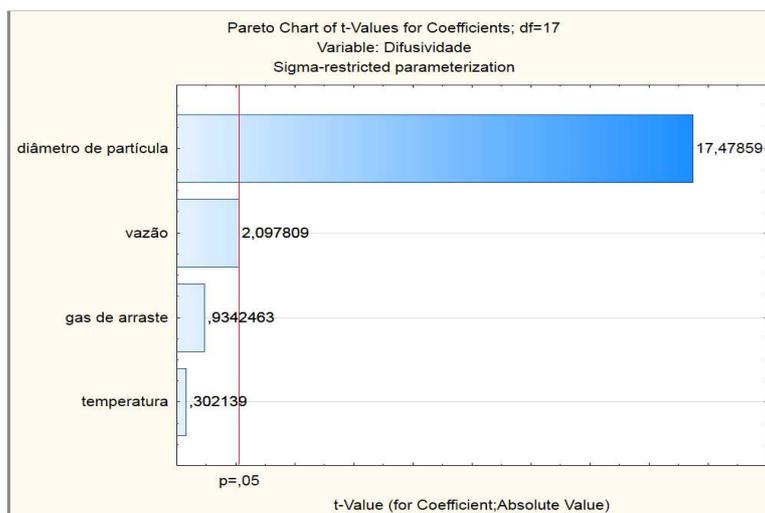
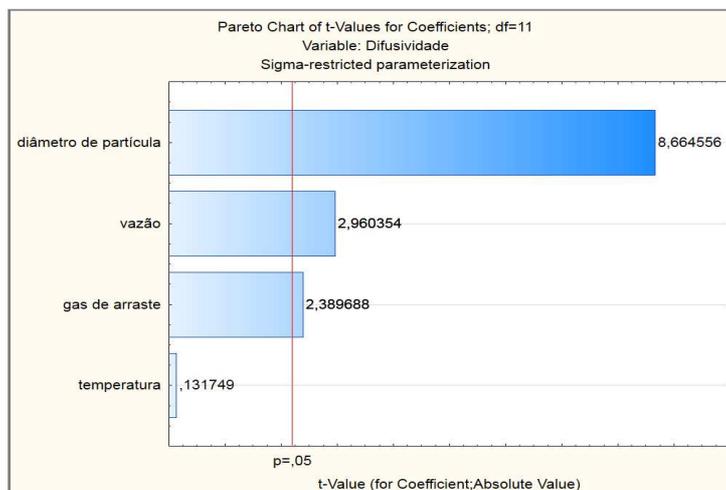


Figura 8.11 (c) – Avaliação estatística dos parâmetros experimentais que influenciam na difusividade efetiva:  $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ , n-alceno = n-C<sub>12</sub>.



**Figura 8.11 (d)** – Avaliação estatística dos parâmetros experimentais que influenciam na difusividade efetiva:  $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ , n-alceno = n-C<sub>16</sub>.



**Figura 8.12 (a)** – Avaliação estatística dos parâmetros experimentais que influenciam na difusividade efetiva:  $m_{\text{cat}} = 10 \text{ mg}$ , n-alceno = n-C<sub>7</sub>.

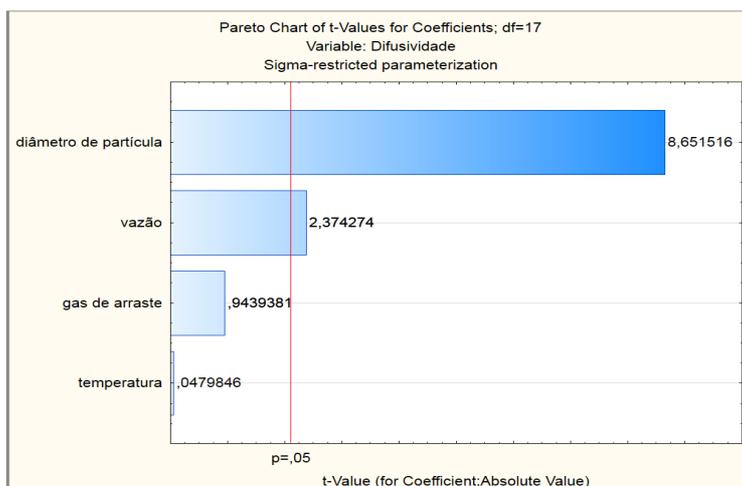


Figura 8.12 (b) – Avaliação estatística dos parâmetros experimentais que influenciam na difusividade efetiva:  $m_{\text{cat}} = 10$  mg, n-alceno = n-C<sub>9</sub>.

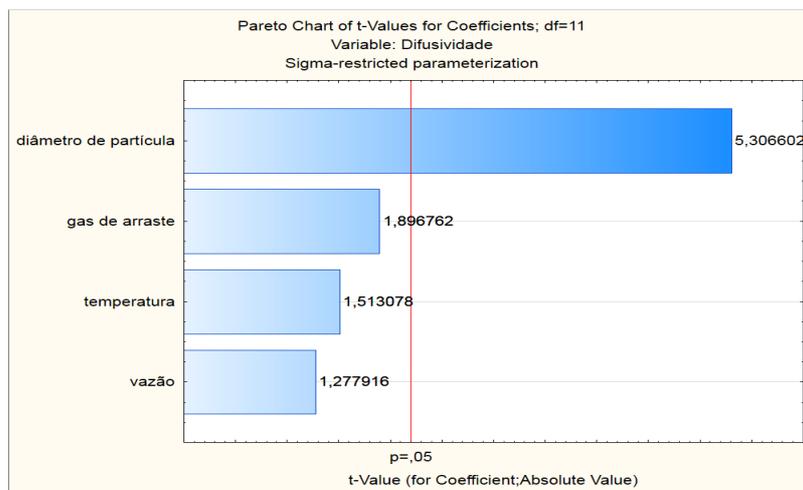
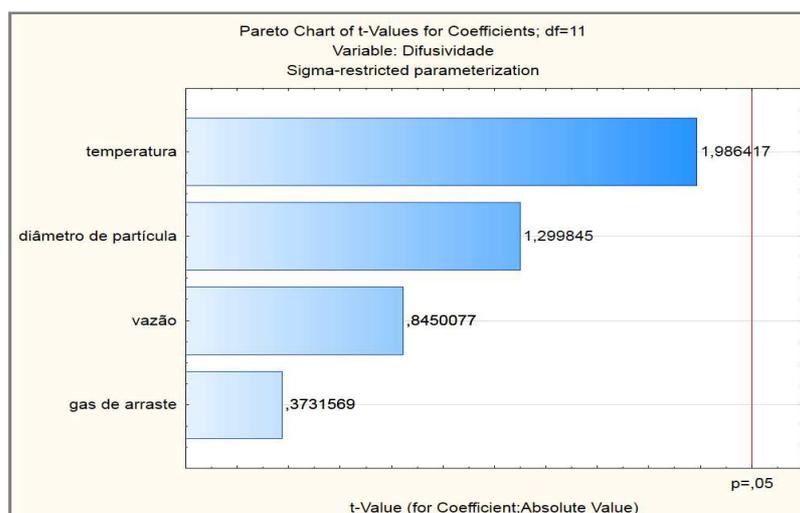


Figura 8.12 (c) – Avaliação estatística dos parâmetros experimentais que influenciam na difusividade efetiva:  $m_{\text{cat}} = 10$  mg, n-alceno = n-C<sub>12</sub>.



**Figura 8.12 (d)** – Avaliação estatística dos parâmetros experimentais que influenciam na difusividade efetiva:  $m_{\text{cat}} = 10$  mg, n-alceno = n-C<sub>16</sub>.

Em se tratando do perfil do gráfico de Pareto apresentado nas **Figuras 8.12 (a), (b) e (c)**, percebe-se que mais de uma variável influenciou no estudo da difusividade dos hidrocarbonetos, para uma massa de 10 mg de catalisador. Este fato também corrobora os resultados encontrados anteriormente, indicando que, possivelmente, para esta quantidade de catalisador no sistema ZLC, há outras resistências à difusão que interferem nas premissas do método.

No caso da **Figura 8.12 (d)**, percebe-se que nenhuma variável apresentou influencia estatística no estudo da difusão. Este resultado pode ser explicado devido ao fato de que a baixa concentração do sorbato no catalisador impede que ocorram alterações significativas na difusividade, impactando, assim, também, na avaliação estatística dos dados.

Em síntese, pode-se concluir que a avaliação estatística corrobora os resultados obtidos com o catalisador na forma de pó, apontando para uma forte influência da sua granulometria e da massa na coluna ZLC. Considerando-se tudo que foi observado, a avaliação de reprodutibilidade será fundamentada nos resultados obtidos até esta etapa do trabalho, ou seja,  $D_p = 214$   $\mu\text{m}$  e  $m_{\text{cat}} = 5$  mg.

#### 8.1.4.3 – Avaliação da reprodutibilidade

Para a validação do método ZLC aplicado ao estudo de difusividade de hidrocarbonetos no catalisador CFT-01, fez-se a avaliação do comportamento experimental utilizando um segundo sistema ZLC, instalado no Instituto de Materiais e Processos da Universidade de Edimburgo (UK). Nesta segunda etapa de estudo, para o catalisador em forma de pó, foram analisados o efeito da temperatura e da concentração para o n-C<sub>12</sub>, conforme será descrito a seguir. Em seguida, os dados foram avaliados quanto à repetitividade dos ensaios experimentais realizados nesse equipamento e a reprodutibilidade dos sistemas ZLC testados.

##### 8.1.4.3.1 – Dados de Equilíbrio

Para melhor analisar se as concentrações investigadas neste trabalho, são baixas o suficiente para garantir que a isoterma de Henry ocorra, ou então se estão ao menos na faixa linear da curva de equilíbrio, foi investigado o perfil dos dados de equilíbrio, variando a concentração do n-C<sub>12</sub> em 2,5 ppm e 10 ppm, em diferentes temperaturas (190 °C, 210 °C e 230 °C).

A **Figura 8.13** apresenta os dados de equilíbrios para o catalisador na forma de pó estudado no equipamento ZLC da Universidade de Edimburgo. Como pode ser evidenciado nessa figura, há uma redução da inclinação da curva de equilíbrio de adsorção com o aumento da temperatura, conforme comportamento conhecido e esperado.

A **Tabela 8.11** apresenta os valores das constantes de Henry obtidas a partir da inclinação das curvas de equilíbrio de adsorção e calculadas a partir do parâmetro L (**Equação 5.9**).

Ruthven & Xu (1993) destacaram que a constante de equilíbrio deve ser corrigida quando o adsorvente não está na forma de cristal, conforme requerido pelo modelo do método ZLC. Nesse contexto, como o catalisador CFT-01 está na forma pellet, todas as constantes de Henry (K) obtidas nesse trabalho foram

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

ajustadas conforme o modelo proposto por esses autores e apresentados na **Equação 8.1**.

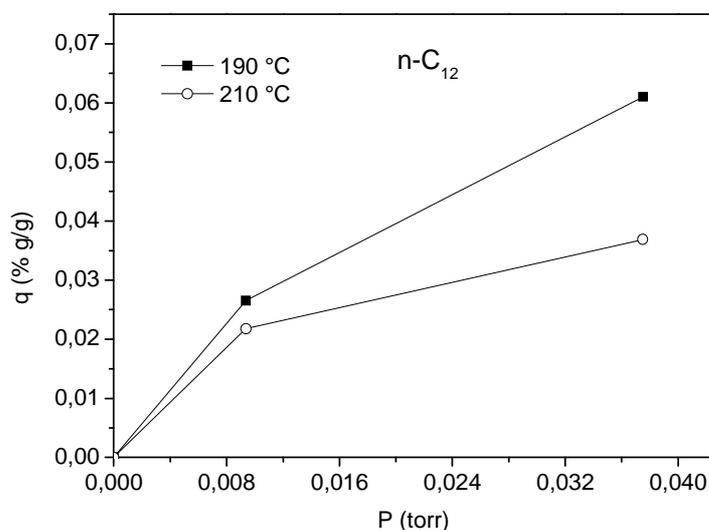
$$K = \varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p) \cdot K' \cdot w \text{ (Equação 8.1)}$$

No qual  $\varepsilon_p$  é a porosidade da partícula,  $K'$  é a constante adimensional obtida a partir de L ou dos dados de equilíbrio e  $w$  é a fração do suporte no catalisador.

**Tabela 8.11** – Valor da constante de Henry a partir dos dados de equilíbrio de adsorção a diferentes temperaturas.

Sorbato	T (°C)	$K \times 10^{-4}$ (dados de equilíbrio)	$K \times 10^{-4}$ (calculado a partir de L)
n-C <sub>12</sub>	190	0,44	181 (2,5 ppm)
			133 (10 ppm)
	230	0,30	112 (2,5 ppm)
			43 (10 ppm)

Observa-se claramente na **Tabela 8.11** o desvio dos valores de K calculados a partir dos dados de equilíbrio e utilizando o parâmetro L. Esse desvio será explicado posteriormente quando a constante de Henry for comparada com os resultados obtidos com o catalisador na forma de pellet.

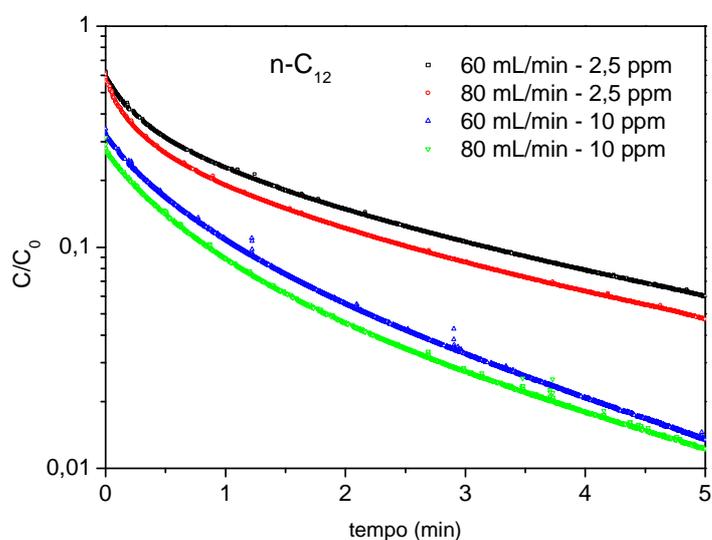


**Figura 8.13** – Dados de equilíbrio de adsorção do  $n\text{-C}_{12}$  no catalisador CFT-01 na forma de pó.

8.1.4.3.2 - Influência da temperatura e da concentração do sorbato no estudo de difusão no catalisador CFT-01 na forma de pó.

As condições estabelecidas para o estudo da influência da temperatura e da concentração sob a cinética de dessorção estão ilustradas na **Figura 6.6**. Devido ao equipamento do sistema ZLC da Universidade de Edimburgo apresentar uma boa automação e maior sensibilidade para condições de trabalho em concentrações mais baixas, foi possível estudar com maior precisão, principalmente, o efeito dessa variável sobre as curvas de dessorção obtidas pelo método ZLC.

A **Figura 8.14** ilustra o comportamento das curvas de dessorção do  $n\text{-C}_{12}$  para diferentes concentrações deste componente, a 210°C.



**Figura 8.14** – Influência da concentração do sorbato no estudo da difusividade do  $n\text{-C}_{12}$  no catalisador CFT-01. Condições utilizadas:  $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ ;  $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$ ; gás de arraste = He.

Como podem ser observadas, para cada concentração, as vazões distintas, as curvas apresentam-se em paralelo, indicando que a difusividade é a mesma. Também foi percebido na **Figura 8.14** que as curvas de dessorção para a concentração de 2,5 ppm estão acima das obtidas para 10 ppm, o que já era esperado, pois para estas curvas, os valores de  $L$  são menores do que os obtidos para o estudo com 10 ppm. Esse fato é devido ao  $L$  ser inversamente proporcional ao parâmetro  $K$ , o qual depende fortemente da interação com o adsorvente. Com o aumento da concentração, as interações intermoleculares aumentam e podem prevalecer sobre a relação com o adsorvente.

As **Figuras 8.15 (a) e (b)** apresentam a influência da temperatura no estudo da difusividade, para diferentes concentrações (2,5 ppm e 10 ppm). Pode-se observar que há um decréscimo da curva de dessorção com o aumento da temperatura, o que é esperado conforme relatam Ruthven et al. (2005) e Liu et al. (2012). Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de aumento da constante  $L$  (conforme será observado posteriormente) já que esta é dependente

do tempo difusional e da constante de Henry sendo ambos os parâmetros influenciados pela temperatura.

Para efeito de uma avaliação quantitativa dos resultados obtidos nas Figuras 8.14 e 8.15, a Tabela 8.12 apresenta os valores obtidos para os parâmetros  $L$ ,  $K$  e  $D_{ef}$ .

**Tabela 8.12** – Influência da temperatura e da concentração do n-C<sub>12</sub> nos parâmetro  $L$ ,  $K$  e  $D_{ef}$  utilizando o catalisador na forma de pó.

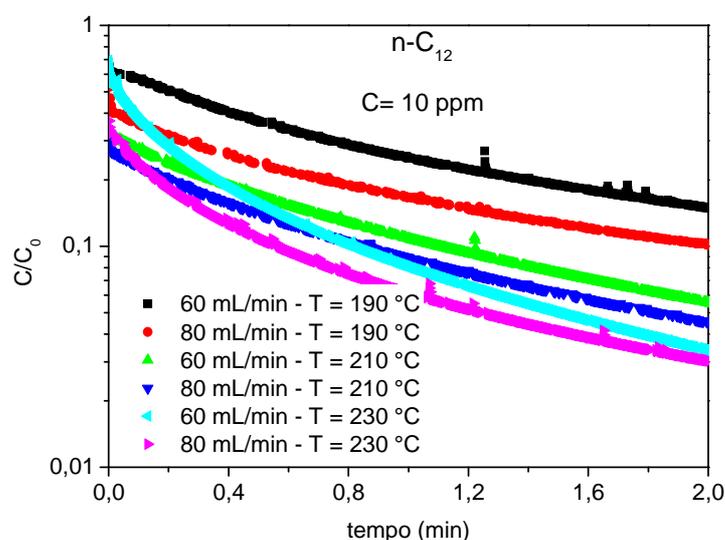
Sorbato	$T$ (°C)	$C$ (ppm)	$F$ (mL/min)	$L$	$K \times 10^{-6}$	$D_{ef} \times 10^{12}$ (m <sup>2</sup> /s)
n-C <sub>12</sub>	190	2,5	60	5,2	1,8	8,5
		2,5	80	6,1		6,9
		10	60	7,6	1,3	7,1
		10	80	8,5		7,3
	210	2,5	60	6,1	1,6	6,9
		2,5	80	7,0		7,4
		10	60	11,7	0,61	9,9
		10	80	14,5		9,6
	230	2,5	60	6,9	1,1	9,2
		2,5	80	5,4		13,8
		10	60	10,3	0,43	15,8
		10	80	20,4		9,7

Conforme comentando anteriormente, a inclinação da curva de dessorção influencia diretamente o parâmetro  $L$  (Figura 5.2). Esse fato fica evidente nos resultados na Tabela 8.12. Percebe-se um incremento do valor de  $L$  com o aumento da temperatura, o que valida o perfil encontrado nas Figuras 8.15. Além disso, esse parâmetro influencia no comportamento das curvas de dessorção para diferentes concentrações (Figura 8.14), como também pode ser analisado na Tabela 8.12, já que este depende diretamente da constante de Henry. Os dados

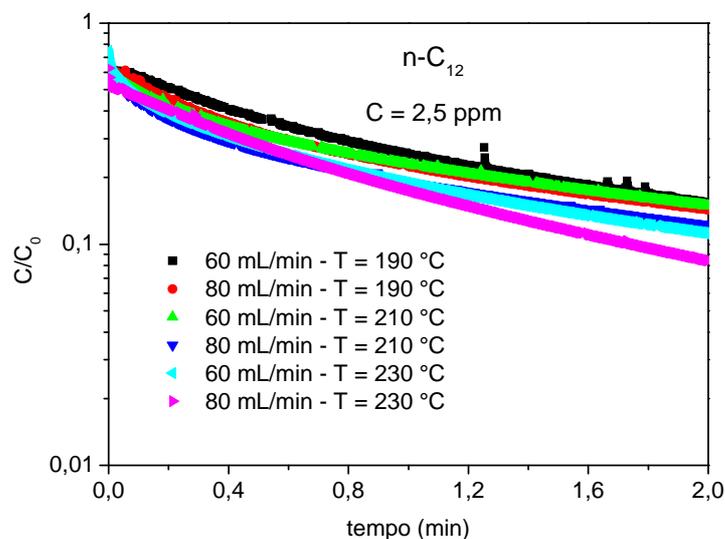
apresentados confirmam o que fora discutido anteriormente, quando se observou ser K inversamente proporcional ao parâmetro L.

Em se tratando da difusividade (**Tabela 8.12**), percebe-se que não há uma significativa mudança com o aumento da concentração do hidrocarboneto. Esse resultado já era esperado, pois o modelo do método ZLC aplica-se a sistemas diluídos, nos quais as interações intermoleculares são negligenciáveis e deve obedecer à isoterma de Henry.

Pela **Tabela 8.12**, percebe-se que a influência da temperatura na difusividade efetiva é discreta. Esse resultado apresenta-se em concordância com os dados obtidos no Laboratório de Processos Adsorptivos da UFC, no qual também não foram observadas mudanças expressivas na difusividade com o incremento da temperatura. Possivelmente, os efeitos da granulometria se sobrepõe (**Figura 8.11**) e, assim, não há uma percepção clara do efeito da temperatura na difusão dos hidrocarbonetos investigados neste trabalho.



**Figura 8.15 (a)** – Influência da temperatura no estudo de difusividade do n-C<sub>12</sub> (C = 10 ppm) para o catalisador CFT-01 na forma de pó



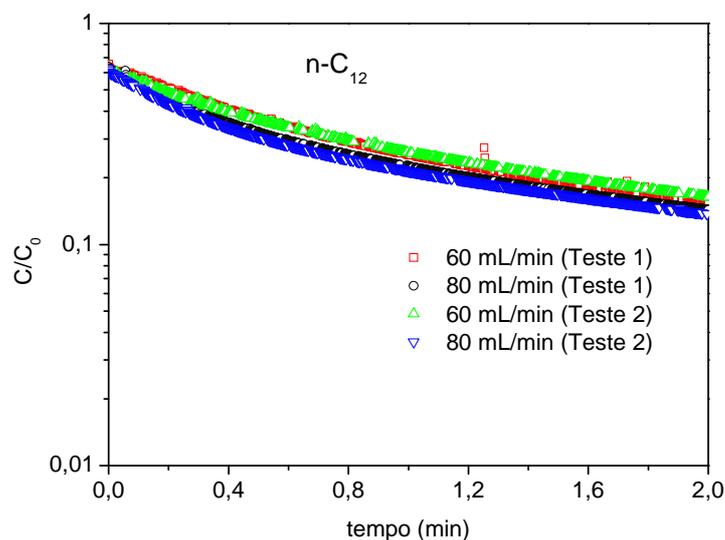
**Figura 8.15 (b)** – Influência da temperatura no estudo de difusividade do  $n-C_{12}$  ( $C = 2,5$  ppm) para o catalisador CFT-01 na forma de pó

8.1.4.3.3 - Estudo da repetitividade dos ensaios experimentais realizados no equipamento do Instituto de Materiais e Processos da Universidade de Edimburgo.

Para se avaliar a repetitividade dos experimentos com o catalisador na forma de pó, os ensaios foram feitos em duplicata (Teste 1 e 2), para cada vazão utilizada. As condições escolhidas para esse estudo foram:  $D_p = 214 \mu\text{m}$ ;  $m_{\text{cat}} = 5$  mg;  $T = 190$  °C; gás de arraste = He; sorbato =  $n-C_{12}$ ;  $Q = 60$  e  $80$  mL/min. Nessa avaliação, cuidou-se para que o experimento fosse realizado no mesmo equipamento, com a mesma concentração de sorbato no gás de arraste (2,5 ppm) e o mesmo operador, entretanto, em dias distintos.

A **Figura 8.16** apresenta as curvas de dessorção para os testes realizados na verificação da repetitividade dos experimentos. Como pode ser evidenciado, as curvas de dessorção se sobrepuseram para os dois testes realizados, em diferentes vazões. Percebeu-se durante os experimentos que os dados coletados estavam com “pontos ruídos”, ou seja, o sinal emitido pelo cromatógrafo em alguns casos estava destoante do sinal esperado. Possivelmente tal fato ocorreu

devido à perda de carga ocasionada pelo catalisador na forma de pó aliado a um alto fluxo no sistema ZLC.



**Figura 8.16** – Avaliação da repetitividade experimental para o  $n\text{-C}_{12}$  nas condições de  $D_p = 214 \mu\text{m}$ ,  $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ .

Em se tratando da avaliação quantitativa da repetitividade dos experimentos, a **Tabela 8.13** apresenta os resultados dos parâmetros extraídos a partir das curvas de desorção indicadas na **Figura 8.16**.

Como pode ser evidenciado na **Tabela 8.13**, os parâmetros  $L$ ,  $K$  e  $D_{\text{ef}}$  apresentaram boa concordância entre os dois testes realizados. Esse resultado indica que, apesar do problema detectado na emissão do sinal no cromatógrafo, as informações importantes que foram extraídas das curvas de desorção, não apresentaram mudanças significativas, validando, portanto, a repetitividade do equipamento com o catalisador na forma de pó.

**Tabela 8.13** – Avaliação quantitativa da repetitividade do método ZLC para o equipamento do Instituto de Materiais e Processos da Universidade de Edimburgo (UK) no estudo com o catalisador na forma de pó.

Sorbato	Vazão (mL/min)	Teste 1			Teste 2		
		<i>L</i>	$K \times 10^{-6}$	$D_{ef} \times 10^{12}$ (m <sup>2</sup> /s)	<i>L</i>	$K \times 10^{-6}$	$D_{ef} \times 10^{12}$ (m <sup>2</sup> /s)
n-C <sub>12</sub>	60	5,2	1,7	7,3	5,2	1,5	8,5
	80	6,4	1,9	7,1	6,1	2,1	6,7

8.1.4.3.4 – Comparação entre os resultados obtidos no Laboratório de Processos Adsorptivos (UFC) e os obtidos na Universidade de Edimburgo.

A **Tabela 8.14** apresenta os dados comparativos entre os experimentos realizados na UFC e na Universidade de Edimburgo. As condições escolhidas para ambos os estudos são  $D_p = 214 \mu\text{m}$ ,  $m_{\text{cat}} = 5 \text{ mg}$ ,  $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$  e sorbato = n-C<sub>12</sub>.

Os resultados apresentados na **Tabela 8.14** indicam que, para diferentes equipamentos, as divergências dos valores dos parâmetros podem ter sido ocasionadas possivelmente pelos motivos, a saber: a diferença na metodologia de operação dos equipamentos; automatização do cromatógrafo; precisão na medição da vazão do gás de arraste; sensibilidade do detector; estabilidade da corrente elétrica do laboratório; precisão na concentração do sorbato no gás de arraste, diferenças nas concentrações do sorbato entre os ensaios realizados para a avaliação da reprodutibilidade.

Para avaliar estatisticamente a reprodutibilidade e confirmar a divergência entre os resultados obtidos de difusividade efetiva, a **Tabela 8.15** apresenta os parâmetros para a repetitividade entre os equipamentos utilizados e a reprodutibilidade entre os ensaios realizados nas duas universidades. A norma ISO 5725/1994 define reprodutibilidade como sendo o grau de concordância entre

os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuadas sob condições variadas de medição.

**Tabela 8.14** – Dados comparativos entre os resultados obtidos nos experimentos realizados em dois equipamentos utilizados, neste estudo, para o sistema ZLC.

Equipamento	F (mL/min)	L	$K \times 10^{-6}$	$D_{ef} \times 10^{11} (m^2/s)$
UFC	40	36,3	2,1	0,046
	60	48,6	2,5	0,044
Universidade de Edimburgo	60	6,1	1,6	0,70
	80	7,1	1,7	0,74

Segundo Chui et al. (2002) deve-se associar o valor do desvio da reprodutibilidade a um coeficiente que leva em consideração o grau de confiança desejado e o número de repetições a serem efetuadas. Com um nível de confiança de 95%, o coeficiente é igual a 2,77.

**Tabela 8.15** – Repetitividade e reprodutibilidade dos experimentos realizados com o catalisador na forma de pó para a estimativa da difusividade efetiva.

	Teste F		Valor
	F	$F_{crítico}$	
Repetitividade (repe - r)	85,2	161,4	1,69
Reprodutibilidade (repro - R)	147,3	18,5	14,55

Pode-se observar na **Tabela 8.15** que a condição do Teste F para que as variâncias encontradas entre os experimentos sejam estatisticamente iguais, deve ser satisfeita pela relação  $F_{crítico} > F$ . Percebe-se que na repetitividade essa condição é atendida, indicando que para valores de  $r \leq 1,69$ , os experimentos são repetitivos estatisticamente. Em se tratando da reprodutibilidade, evidencia-se que a condição do Teste F não é atendida, apontando que as variâncias são

significativas e que as diferenças entre os equipamentos podem ocasionar diferenças importantes nos resultados experimentais.

Entretanto, a divergência entre os resultados por si só podem não representar fisicamente os resultados obtidos nos Laboratório de Processos Adsorptivos (UFC) e da Universidade de Edimburgo. Percebe-se, por exemplo, que a difusividade efetiva está em uma ordem de grandeza muito pequena ( $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s). Nesse cenário, qualquer variação numérica, na mesma faixa de grandeza, poderá não ter importância significativa cientificamente. A relação média entre as difusividades obtidas nos dois laboratórios ( $D_{ef} UE / D_{ef} UFC$ ) fica em torno de 16, o que pode ser aceitável para a condição experimental realizada.

## **8.2 – Avaliação das condições de trabalho no sistema ZLC. Estudo de caso: catalisador na forma de *pellet*.**

Nesta etapa do trabalho, foi realizado o estudo da difusividade efetiva de todos os hidrocarbonetos mencionados no CAPÍTULO 6, utilizando o catalisador na forma de *pellet*, sendo esta a configuração utilizada para a reação de Fischer-Tropsch na unidade piloto FT-01. Esse estudo foi realizado somente no Instituto de Materiais e Processos da Universidade de Edimburgo.

### **8.2.1 – Ensaio em branco**

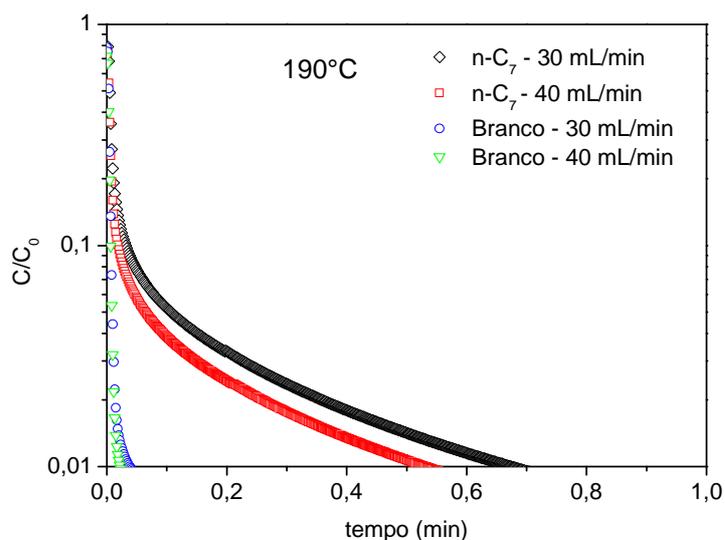
Para se verificar a interferência do volume morto e a possibilidade do sorbato ter sido adsorvido pelo catalisador, realizou-se um experimento em branco isento de catalisador, conforme já relatado no item 8.1.1 deste capítulo.

As **Figuras 8.17 (a), (b) e (c)** apresentam o comportamento dos ensaios em branco, comparado a uma curva típica de *n*-heptano, com uma concentração de 50 ppm no gás de purga He. Para este estudo, verificou-se a influência da vazão e da temperatura. Nesta seção, para efeito ilustrativo escolheu-se o *n*-C<sub>7</sub> para

demonstrar a realização dos ensaios em branco, entretanto, esse procedimento foi realizado para todos os hidrocarbonetos estudados neste trabalho.

Como pode ser observado, em todos os casos apresentados nas **Figuras 8.17** há uma expressiva diferença nas curvas relativas aos ensaios realizados com a presença de catalisador e naqueles executados sem o mesmo na célula ZLC. Além disso, observa-se que quanto maior a vazão do gás de purga, menor é o tempo morto do sistema.

Conforme descrito por Cavalcante Jr et al. (2003), o decaimento da curva de dessorção para o ensaio em branco é brusco enquanto que, para o ensaio com o catalisador na coluna ZLC, o decaimento é mais brando, conforme pode ser evidenciado nas **Figuras 8.17**.



**Figura 8.17 (a)** – Experimento em branco utilizando *n*-C<sub>7</sub>, em diferentes vazões de gás de purga, na temperatura de 190 °C.

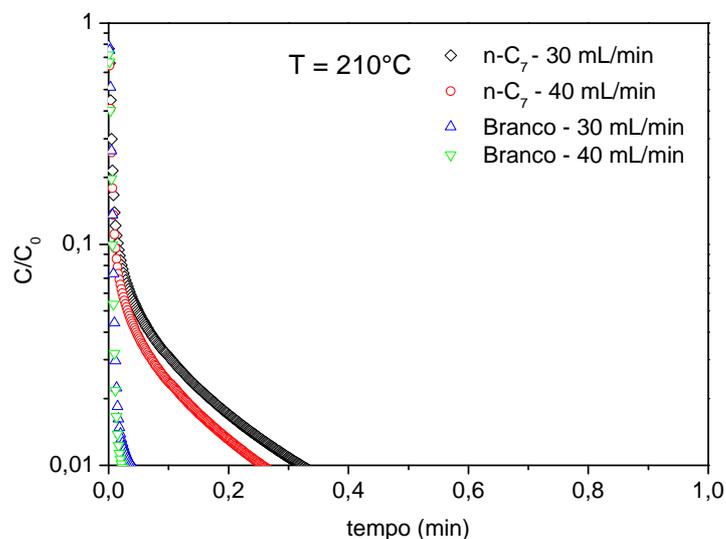


Figura 8.17 (b) – Experimento em branco utilizando n-C<sub>7</sub>, em diferentes vazões de gás de purga, na temperatura de 210 °C.

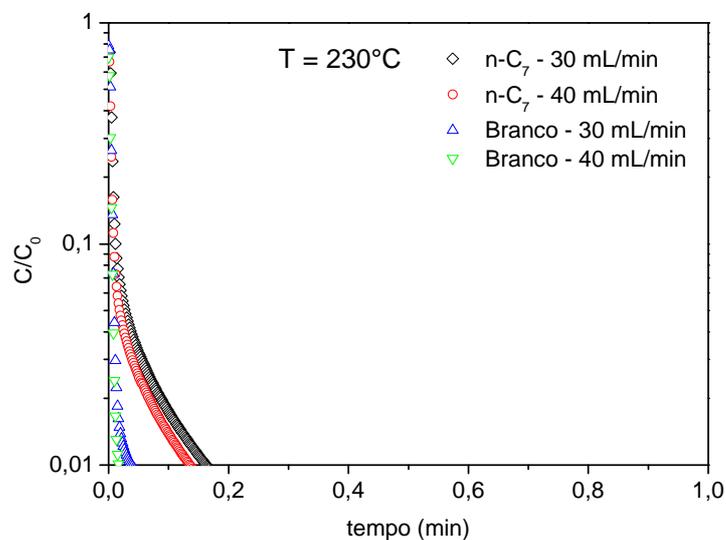


Figura 8.17 (c) – Experimento em branco utilizando n-C<sub>7</sub>, em diferentes vazões de gás de purga, na temperatura de 230 °C.

Outra informação relevante é em relação ao efeito da variação da temperatura sobre os ensaios em branco. Percebe-se que não há alteração no perfil de decaimento das curvas de dessorção para os testes sem catalisador enquanto que, há um aumento na inclinação das curvas de dessorção quando há incremento da temperatura, o que é esperado.

Os gráficos apresentados nas **Figuras 8.17** apontam para a ocorrência de adsorção do n-heptano no catalisador CFT-01, já que o comportamento da curva é divergente do perfil encontrado para o ensaio em branco. Além disso, percebe-se que o volume morto não tem influência no estudo de difusividade. Sendo assim, o tempo morto será desconsiderado neste estudo já que este é desprezível.

### **8.2.2 – Dados de Equilíbrio**

Para se verificar o atendimento da Lei de Henry nos experimentos realizados no sistema ZLC, conforme definido por Eic & Ruthven (1988) e Brandani et al. (1998), foram realizados experimentos, em diferentes concentrações e temperaturas de n-heptano (100 ppm, 50 ppm e 25 ppm), n-nonano (50 ppm e 25 ppm) e n-dodecano (10 ppm e 2,5ppm). As **Figuras 8.18 (a), (b) e (c)** apresentam os dados de equilíbrio de adsorção para diferentes hidrocarbonetos e a **Figura 8.18 (d)** mostra o efeito do tamanho da cadeia carbônica nos dados de equilíbrio, a 210 °C.

Percebe-se, pelas **Figuras 8.18 (a), (b) e (c)** a linearidade das curvas de equilíbrio e a influência da temperatura, conforme é o comportamento esperado - a capacidade de adsorção é reduzida com o aumento da temperatura, sob a mesma pressão parcial ou concentração.

A partir das isotermas apresentadas nas **Figura 8.18 (a), (b) e (c)**, a **Tabela 8.16** mostra os resultados da constante de Henry obtidos pelo coeficiente angular das retas e os obtidos a partir do parâmetro L (**Equação 5.9**).

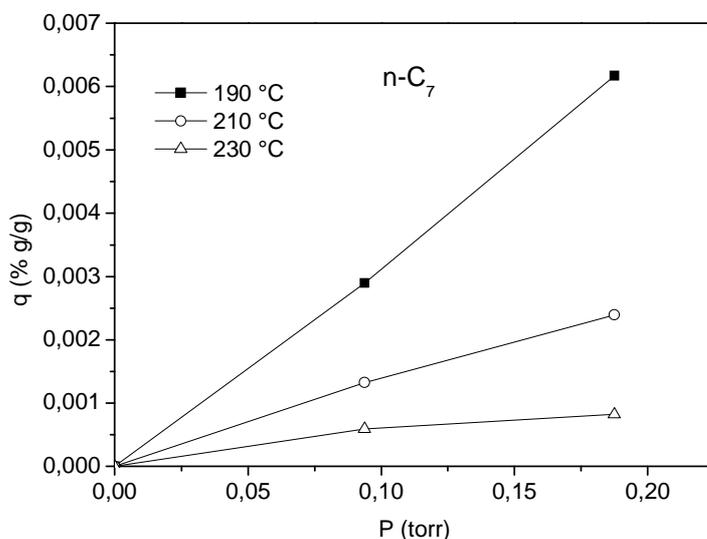


Figura 8.18 (a) – Dados de equilíbrio de adsorção a baixas concentrações para o n-C<sub>7</sub>.

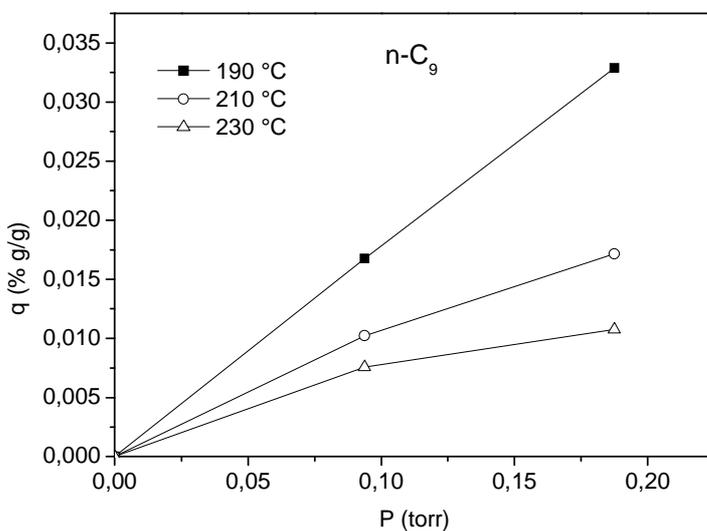


Figura 8.18 (b) – Dados de equilíbrio de adsorção a baixas concentrações para o n-C<sub>9</sub>.

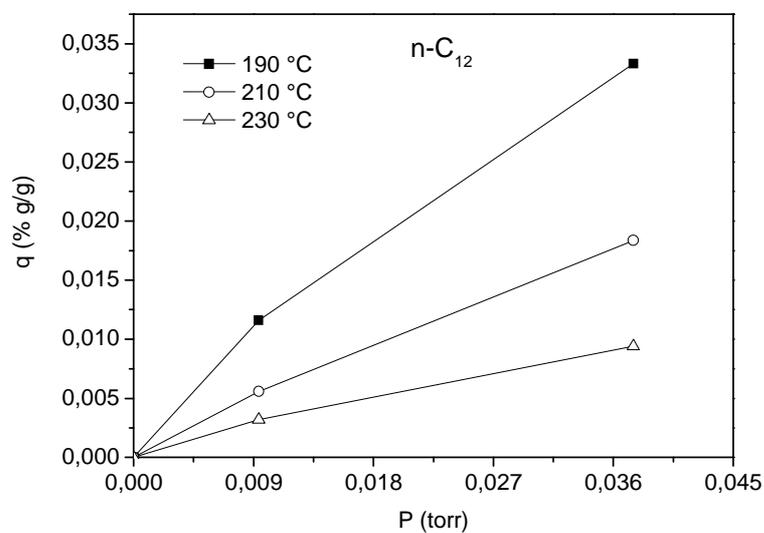


Figura 8.18 (c) – Dados de equilíbrio de adsorção a baixas concentrações para o n-C<sub>12</sub>.

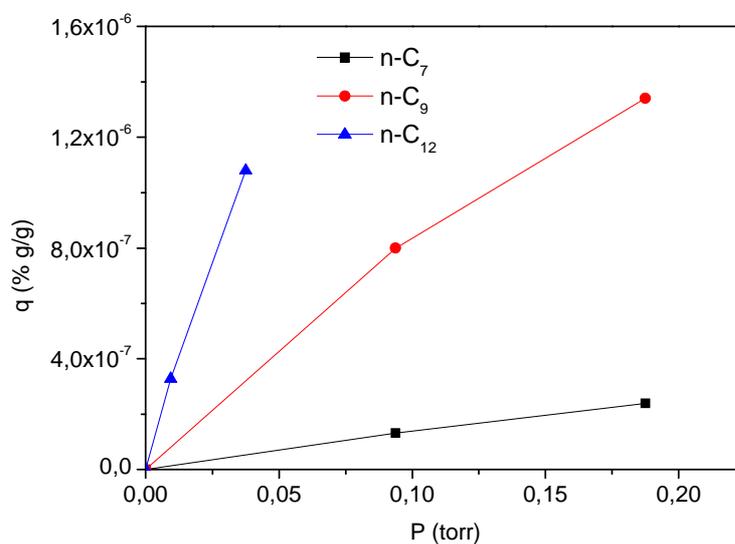


Figura 8.18 (d) – Dados de equilíbrio de adsorção a baixas concentrações para diferentes hidrocarbonetos a 210 °C.

Como pode ser observado na **Tabela 8.16**, os resultados da constante de Henry apresentados a partir dos dados de equilíbrio e os calculados utilizando o parâmetro L, apresentam-se próximos ou na mesma ordem de grandeza para o n-C<sub>7</sub> e n-C<sub>9</sub>. Para o n-C<sub>12</sub>, observa-se um desvio maior, o qual pode estar associado à integração realizada para o cálculo da capacidade de adsorção.

**Tabela 8.16** – Valor da constante de Henry a partir dos dados de equilíbrio de adsorção a diferentes temperaturas.

Sorbato	T (°C)	K (dados de equilíbrio)	K (calculado a partir de L)
n-C <sub>7</sub>	190	143,6	147 (25 ppm)
			131 (50 ppm)
	210	60,2	52,6 (25 ppm)
			41,9 (50 ppm)
	230	23,5	16,2 (25 ppm)
			16,5 (50 ppm)
n-C <sub>9</sub>	190	606,1	992 (25 ppm)
			1100 (50 ppm)
	210	341,3	649 (25 ppm)
			533 (50 ppm)
	230	232,5	513 (25 ppm)
			376 (50 ppm)
n-C <sub>12</sub>	190	2353,9	10900 (2,5 ppm)
			4810 (10 ppm)
	210	1339,4	5570 (2,5 ppm)
			2040 (10 ppm)
	230	721,7	3640 (2,5 ppm)
			1100 (10 ppm)

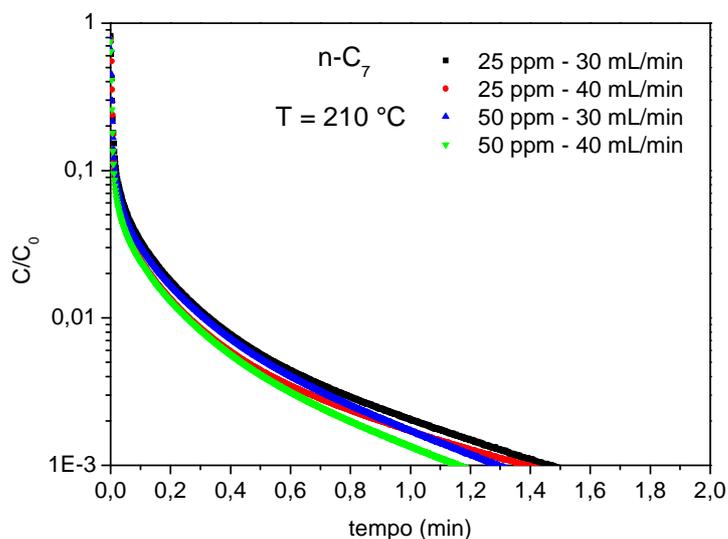
Diaz et al. (2004) apresentaram dados de equilíbrio de adsorção de hidrocarbonetos em Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados apontaram que a 220 °C a constante de Henry para o n-C<sub>9</sub> era 25,6 enquanto que, para o n-C<sub>12</sub> era 139,6. Esses resultados mostram-se divergentes em relação aos apresentados na **Tabela 8.16**. Uma explicação para esse fato encontra-se nas características texturais do material utilizado. Para o CFT-01 o diâmetro médio dos poros é de 62 Å, enquanto que para o adsorvente do trabalho de Diaz et al. (2004) tem-se 150 Å. Outra justificativa para a diferença nos valores de K pode estar relacionada à interação com o promotor (Pd), que pode reduzir a interação com o suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A **Figura 8.18 (d)** apresentou o mesmo comportamento encontrado no trabalho de Diaz et al. (2004), no qual nota-se que há um aumento na inclinação da reta com o aumento da massa molar.

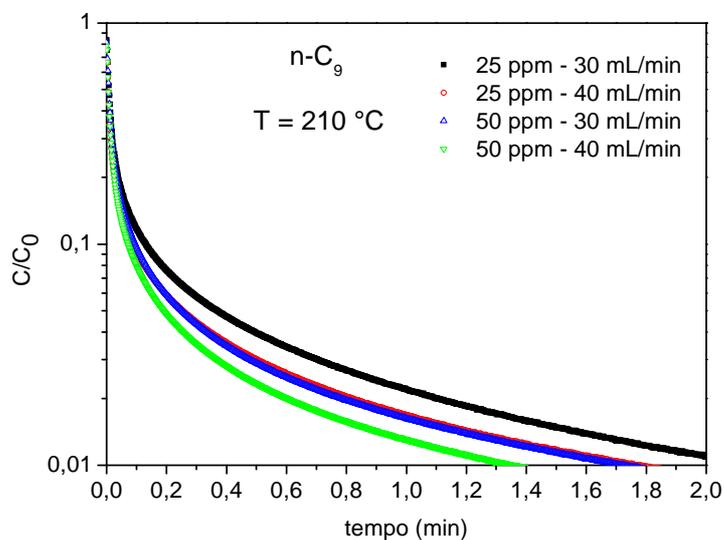
### **8.2.3 – Influência da concentração na difusividade.**

Para demonstrar que a difusividade obtida pelo método ZLC não apresenta influência da concentração do sorbato no gás de arraste, já que esta deve ser baixa o suficiente para atender a Lei de Henry, foram realizados experimentos com os hidrocarbonetos n-C<sub>7</sub>, n-C<sub>9</sub> e n-C<sub>12</sub> a diferentes concentrações desses componentes no gás de purga. A concentração foi escolhida com base na tabela de pressão de vapor para cada n-alceno supracitado, de forma que os mesmos não condensassem dentro das cápsulas de mistura ou então, nas tubulações.

As **Figuras 8.19 (a), (b) e (c)** apresentam as curvas de dessorção, para diferentes concentrações de sorbato e diferentes vazões de gás de purga a 210 °C. Conforme recomendada por Brandani et al. (2000), a verificação do efeito cinético ou do equilíbrio sobre a curva de dessorção foi realizada através do estudo da correlação C/C<sub>0</sub> versus Ft para os hidrocarbonetos n-C<sub>7</sub> e n-C<sub>9</sub>, e está representada, graficamente, nas **Figuras 8.20 (a) e (b)**.



**Figura 8.19 (a)** – Efeito da concentração do *n*-heptano nas curvas de desorção a 210 °C.



**Figura 8.19 (b)** – Efeito da concentração do *n*-nonano nas curvas de desorção a 210 °C.

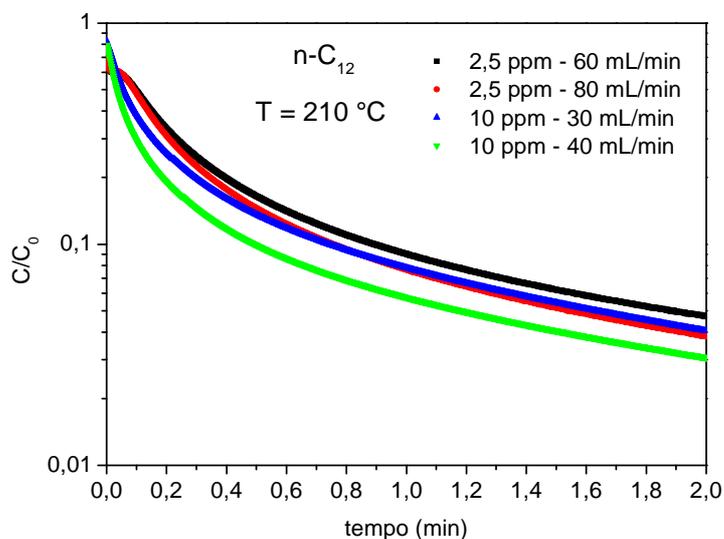


Figura 8.19 (c) – Efeito da concentração do n-dodecano nas curvas de desorção a 210 °C.

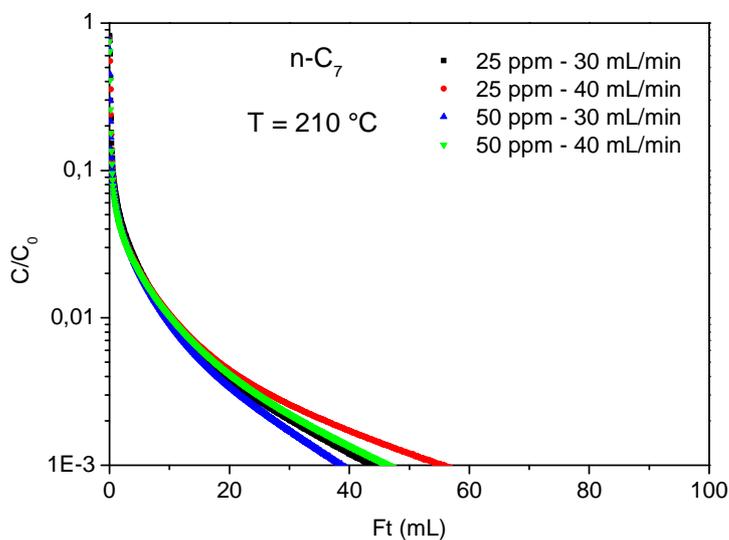
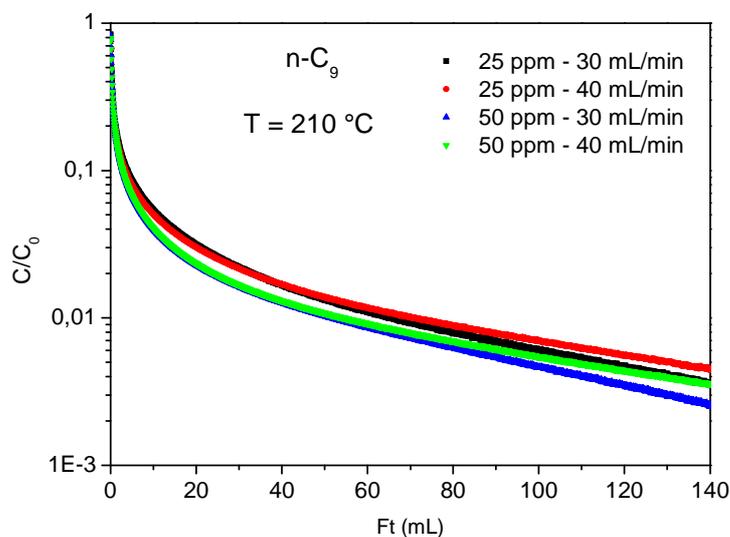


Figura 8.20 (a) – Influência da concentração do n-heptano a 210 °C.



**Figura 8.20 (b)** – Influência da concentração do *n*-nonano a 210 °C.

Observa-se, nas **Figuras 8.19 (a), (b) e (c)** o efeito da concentração do sorbato sobre as curvas de desorção. Percebe-se, entretanto que em todos os casos, na região dos tempos longos, as curvas de desorção se mantêm em paralelo uma sobre a outra apontando que não há mudança significativa na difusividade efetiva, mas somente variação da constante *L*.

Em relação às **Figuras 8.20 (a) e (b)**, percebe-se que o efeito cinético prevalece em todas as condições estudadas e apresentadas, já que as curvas de desorção, para diferentes vazões não se sobrepõem na região dos tempos longos, conforme o comportamento descrito por Brandani et al. (2000). No estudo realizado, e representado nesta figura, analisou-se somente o *n*-C<sub>7</sub> e *n*-C<sub>9</sub> para efeito ilustrativo, ressaltando-se que o mesmo comportamento acontece para os demais hidrocarbonetos investigados.

A **Tabela 8.17** apresenta os resultados quantitativos ilustrados nas **Figuras 8.19**. Para efeito comparativo, a **Tabela 8.18** indica os resultados obtidos a 230°C, nas mesmas condições de concentração. Brandani (1998) relata que para valores de *L* > 5, as curvas de desorção são independentes da vazão do

gás de purga, ou seja, não há efeito expressivo na difusividade. Esse comportamento pode ser evidenciado para todos os casos descrito nas **Tabelas 8.17 e 8.18**.

**Tabela 8.17** – Efeito da concentração do sorbato sobre os parâmetros obtidos a partir da curva de dessorção de n-alcenos (T = 210 °C)

Sorbato	C (ppm)	F (mL/min)	L	K	$qx10^7$ (mol/g)	$D_{ef} \times 10^{10}$ (m <sup>2</sup> /s)
n-C <sub>7</sub>	25	30	235,3	50,5	1,3	11,4
	25	40	571,4			
	50	30	800,0	40,2	2,2	27,2
	50	40	500,0			
n-C <sub>9</sub>	25	30	57,1	622	8,0	9,9
	25	40	74,6			
	50	30	87,3	511	13,4	7,5
	50	40	115,6			
n-C <sub>12</sub>	2,5	60	18,0	5340	3,3	7,1
	2,5	80	18,7			
	10	30	12,0	1960	10,8	12,1
	10	40	18,3			

O comportamento mostrado nas **Figuras 8.20 (a) e (b)** está de acordo com os resultados apresentados nas **Tabelas 8.17 e 18** quanto ao parâmetro L. Segundo Hoang et al. (2005) quando L é maior que 10, é um indicativo que a dessorção é governada pela cinética, conforme requerido pelo método ZLC. Os dados apresentados em ambas as tabelas e na **Figura 8.20** corroboram a teoria de Hoang et al. (2005) e de Brandani et al. (2000), quanto ao comportamento cinético nas curvas de dessorção com o catalisador na forma de *pellet*.

Pode-se observar na **Tabela 8.17** que ocorre o aumento no valor de K com o aumento do número de átomos de carbono, o que já era previsto, pois quanto maior o valor dessa constante, mais interação entre o sorbato e o adsorvente acontece. O mesmo comportamento pode ser evidenciado na **Tabela 8.18**, entretanto, devido ao aumento da temperatura, ocorre uma redução na capacidade de adsorção e, assim, a constante de Henry também é reduzida, como pode ser observado.

Em se tratando da difusividade efetiva, percebe-se nas **Tabelas 8.17 e 8.18** que não há alterações expressivas com o aumento da cadeia carbônica e com a variação da temperatura. Este comportamento é bastante semelhante ao observado no estudo realizado com o catalisador na forma de pó. Possivelmente, a mesoporosidade do catalisador (diâmetro do poro muito maior que o diâmetro da molécula) não permite perceber, sensivelmente, a influência da temperatura e do tamanho da cadeia carbônica. Além disto, a interação entre o sorbato e o adsorvente pode também prevalecer sobre essas variáveis.

Ruthven et al. (2005) descreveram que o método ZLC não é adequado para o estudo da influência da concentração na adsorção. Assim, uma das premissas principais é realizar os experimentos em baixas concentrações, de forma que o efeito dessa propriedade seja desconsiderado. Esse comportamento pode ser percebido nos resultados apresentados nas **Tabelas 8.17 e 8.18** quanto à difusividade efetiva.

A capacidade de adsorção é fortemente influenciada para diferentes concentrações e temperaturas, como pode ser avaliado nas **Tabelas 8.17 e 8.18**. Comparando os dados para os n-alcenos entre n-C<sub>7</sub> e n-C<sub>9</sub>, já que os experimentos foram realizados nas mesmas condições de concentração, percebe-se que há um aumento na capacidade de adsorção com o incremento da concentração, pois há maior quantidade de moléculas disponíveis para a adsorção. Esse comportamento é esperado quando se tem a isoterma de Henry.

Em relação ao efeito da capacidade de adsorção para o n-C<sub>9</sub>, observa-se que há um ligeiro aumento desta propriedade quando comparada ao n-C<sub>7</sub>, em ambas as temperaturas estudadas. Esse comportamento deve-se ao fato

de que a entalpia de adsorção do n-nonano é maior que a do n-heptano. É sabido que segundo a Lei de Van't Hoff, a constante de Henry é proporcional à entalpia de adsorção, o que explica o comportamento entre os hidrocarbonetos supracitados. Para o n-C<sub>12</sub> percebe-se que há um aumento da capacidade de adsorção com o aumento da concentração do sorbato conforme previsto.

**Tabela 8.18** – Efeito da concentração do sorbato sobre os parâmetros obtidos a partir da curva de dessorção (T = 230 °C).

Sorbato	C (ppm)	F (mL/min)	L	K	$qx10^7$ (mol/g)	$D_{ef} \times 10^{10}$ (m <sup>2</sup> /s)
n-C <sub>7</sub>	25	30	2222,2	15,6	0,59	10,9
	25	40	2857,1			9,5
	50	30	869,6	15,9	0,82	27,4
	50	40	1818,2			14,6
n-C <sub>9</sub>	25	30	84,7	492	5,9	8,7
	25	40	96,6			8,7
	50	30	146,0	361	8,4	6,6
	50	40	173,9			6,9
n-C <sub>12</sub>	2,5	80	36,4	3490	1,9	7,0
	2,5	100	53,9			5,9
	10	30	19,9	1060	5,5	20,8
	10	40	24,6			20,3

Para todos os tipos de hidrocarbonetos estudados, a capacidade de adsorção é reduzida, com o aumento da temperatura, conforme pode ser constatado nas **Tabelas 8.17 e 8.18**. Este comportamento é esperado e descrito em diversos trabalhos como, por exemplo, Diaz et al. (2004).

No que se refere à influência da concentração do sorbato no estudo da difusividade dos hidrocarbonetos, percebe-se que de uma forma geral, as diferenças encontradas podem ser aceitas, devido ao erro experimental associado

como, por exemplo, ao preparo da mistura entre o sorbato e o gás de purga nas cápsulas do forno (ver Figura 6.5).

#### 8.2.4 – Influência da temperatura na difusividade.

De forma a complementar os resultados do item 8.2.3, fez-se um estudo da influência da temperatura na difusividade efetiva dos alcanos estudados neste trabalho. A condição escolhida para o caso do  $n\text{-C}_7$  e  $n\text{-C}_{12}$  foi à concentração de 50 ppm enquanto que para o  $n\text{-C}_{12}$  e  $n\text{-C}_{16}$  foram, respectivamente, 2,5 ppm e 0,3 ppm. As temperaturas investigadas foram 190 °C, 210 °C e 230 °C.

As Figuras 8.21 (a), (b), (c) e (d) apresentam a influência da temperatura no perfil das curvas de dessorção, para diferentes tipos de sorbato. Percebe-se nestas figuras que as vazões variaram para os hidrocarbonetos  $n\text{-C}_{12}$  e  $n\text{-C}_{16}$  devido à redução da concentração desses componentes no gás de purga e assim, para que o sinal emitido pelo cromatografo fosse aceitável, houve um incremento do fluxo de gás para a coluna do sistema ZLC.

Percebe-se nas Figuras 8.21, para todos os casos ilustrados, que há uma tendência de aumento do parâmetro L com o incremento da temperatura. Esse comportamento é esperado, uma vez que já é referido em diversos trabalhos na literatura (LIU et al. (2012); HUANG et al. (2008); HUANG et al. (2010)). Ainda em relação a esta figura, observa-se que para todos os casos as curvas de dessorção, em uma mesma temperatura, permanecem em paralelo para diferentes vazões utilizadas, conforme requer o método ZLC, indicando que não há variação da difusividade com a mudança da vazão de gás de purga.

A Tabela 8.19 apresenta os resultados quantitativos relacionados às curvas de dessorção apresentadas nas Figuras 8.21, para o  $n\text{-C}_{16}$ , a uma temperatura de 190 °C, já que para este hidrocarboneto não foi possível investigar o efeito da concentração. Os resultados obtidos para as temperaturas 210 °C e 230 °C foram apresentados respectivamente nas Tabelas 8.17 e 18.

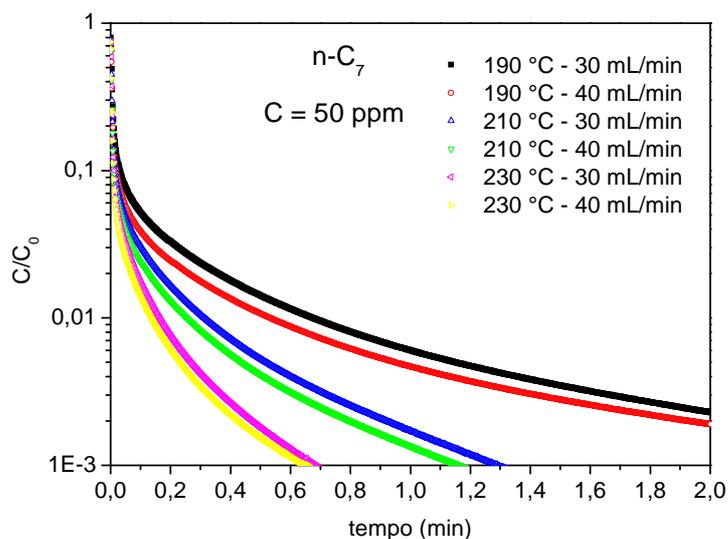


Figura 8.21 (a) – Influência da temperatura nas curvas de dessorção obtidas para o *n*-C<sub>7</sub>.

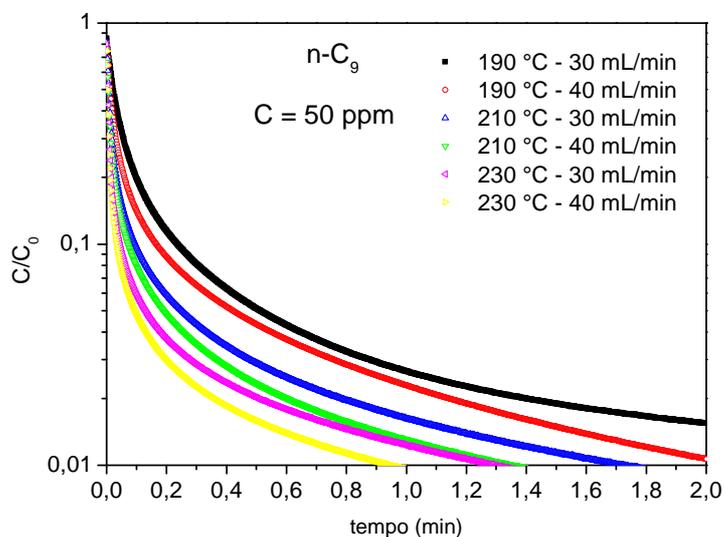


Figura 8.21 (b) – Influência da temperatura nas curvas de dessorção obtidas para o *n*-C<sub>9</sub>.

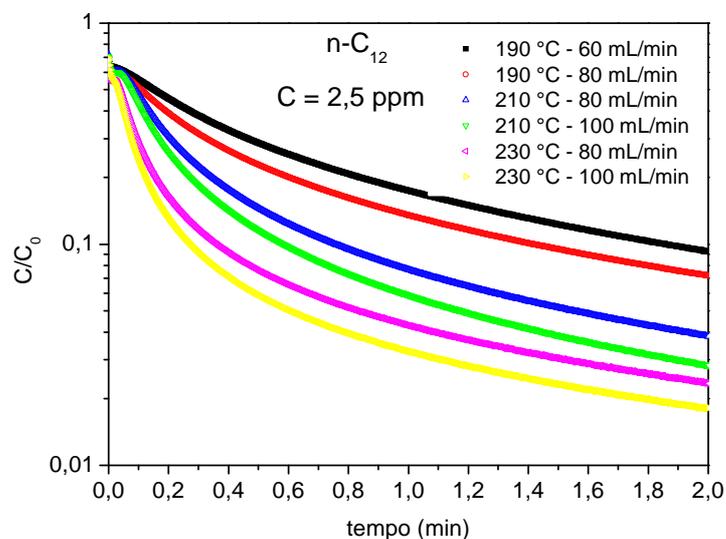


Figura 8.21 (c) – Influência da temperatura nas curvas de desorção obtidas para o  $n\text{-C}_{12}$ .

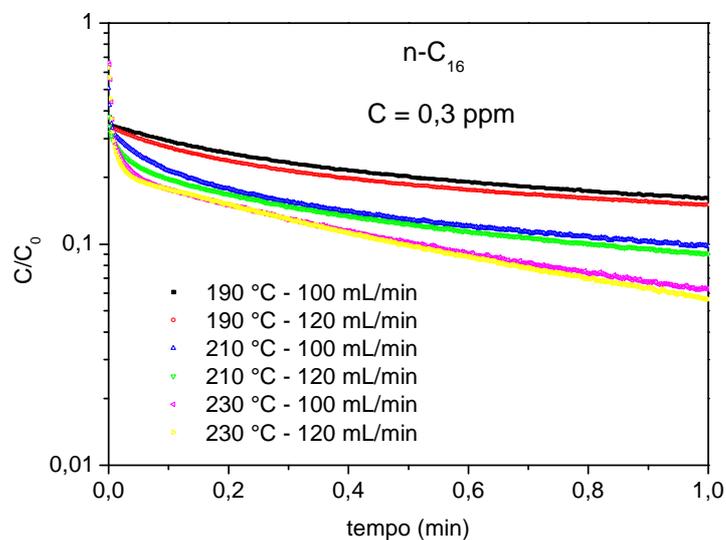


Figura 8.21 (d) – Influência da temperatura nas curvas de desorção obtidas para o  $n\text{-C}_{16}$ .

Os resultados apresentados nas **Tabelas 8.17 a 8.19** e nas **Figuras 8.21** confirmam o efeito da temperatura sobre o parâmetro L, como já mencionado em trabalhos publicados no estado da arte. Percebe-se, também, o efeito da temperatura sobre o valor da constante de Henry ( $K_{190\text{ °C}} > K_{210\text{ °C}} > K_{230\text{ °C}}$ ) para todos os hidrocarbonetos estudados, assim como o aumento da capacidade de adsorção com o aumento da cadeia carbônica, conforme o perfil encontrado no trabalho de Bardina et al. (2006).

Na análise dos resultados obtidos de difusividade efetiva em diferentes temperaturas, o comportamento se mantém o mesmo, ou seja, não há alterações significativas nesta propriedade com a variação do número de átomos de carbono e com o incremento da temperatura. A justificativa para isso já foi explicada no item 8.2.3.

**Tabela 8.19** - Parâmetros obtidos a partir das curvas de dessorção para os hidrocarbonetos estudados nesse trabalho.

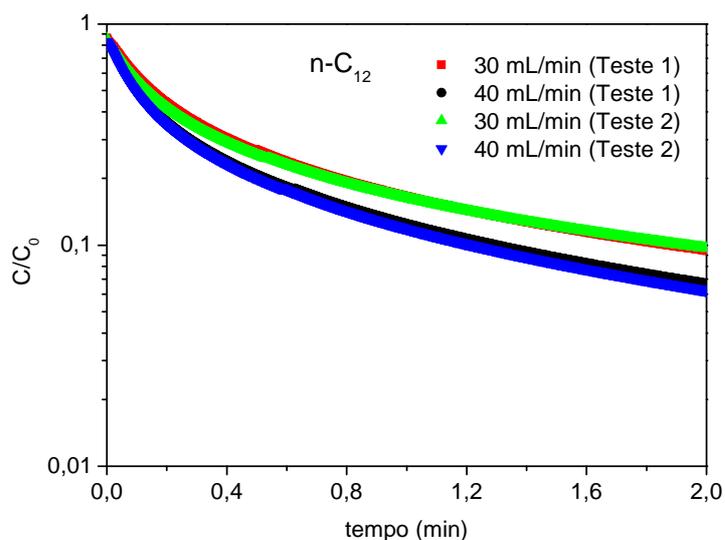
<i>T</i> (°C)	<i>Sorbato</i>	<i>C</i> (ppm)	<i>F</i> (mL/min)	<i>L</i>	<i>K x 10<sup>-3</sup></i>	<i>qx10<sup>7</sup></i> (mol/g)	<i>D<sub>ef</sub> x 10<sup>10</sup></i> (m <sup>2</sup> /s)	
190	n-C <sub>7</sub>	50	30	222,2	0,126	6,2	12,3	
			40	384,6			8,9	
	n-C <sub>9</sub>		30	76,3	1,05	25,7	3,9	
			40	75,8			5,9	
	n-C <sub>12</sub>		2,5	80	8,0	10,5	6,8	8,2
				100	11,9			7,0
210	n-C <sub>16</sub>	0,3	100	13,3	73,6	1,2	1,7	
			120	16,2			8,4	
			100	15,1	15	0,69	5,7	
			190	20,1			3,9	
230	n-C <sub>16</sub>	0,3	40	14,2	19,4		4,2	
			60	14,0			4,8	

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

### 8.2.5 – Estudo de repetitividade dos experimentos com o catalisador na forma de *pellet*.

Para se avaliar a repetitividade dos experimentos com o catalisador na forma de *pellet*, foi escolhida, como condição ilustrativa da análise, o uso do *n*-C<sub>12</sub> como sorbato, a uma concentração de 10 ppm no gás de purga a 190 °C. Na análise da repetitividade, foram realizadas duas réplicas (Teste 1 e Teste 2).

A **Figura 8.22** representa as curvas de dessorção, para diferentes vazões de gás de purga. Sendo assim, pode-se evidenciar qualitativamente que para a mesma condição de vazão, há similaridade entre os perfis de dessorção do *n*-C<sub>12</sub> do catalisador CFT-01.



**Figura 8.22** – Avaliação da repetitividade experimental para o *n*-C<sub>12</sub> nas seguintes condições: T = 190 °C; C<sub>sorbato</sub> = 10 ppm; catalisador na forma de *pellet*

Segundo a norma ISO 5725/1994, a repetitividade está relacionada com o grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de uma mesma amostra, efetuadas sob as mesmas condições de medição (mesmo operador, mesmo método, mesmo equipamento, mesmo local). Os experimentos realizados para a avaliação da repetitividade com o catalisador na forma de pellet foram realizados nas condições mencionadas na norma.

Os resultados experimentais utilizados para a discussão da repetitividade estão apresentados na **Tabela 8.20**, de forma a ser possível, também, se realizar uma avaliação quantitativa dos dados. Como pode ser percebido, os valores obtidos para os parâmetros L, K e  $D_{ef}$ , para as réplicas realizadas, estão próximos indicando que o equipamento, para as mesmas condições experimentais investigadas, apresentou uma boa repetitividade.

**Tabela 8.20** - Avaliação quantitativa da repetitividade do método ZLC para o equipamento do Instituto de Materiais e Processos da Universidade de Edimburgo (UK) no estudo com o catalisador na forma de pellet.

Sorbato	Vazão (mL/min)	Teste 1			Teste 2		
		L	K	$D_{ef} \times 10^{10}$ ( $m^2/s$ )	L	K	$D_{ef} \times 10^{10}$ ( $m^2/s$ )
n-C <sub>12</sub>	30	12,0	532	5,2	13,7	593	4,1
	40	12,7	476	7,3	10,8	339	9,1

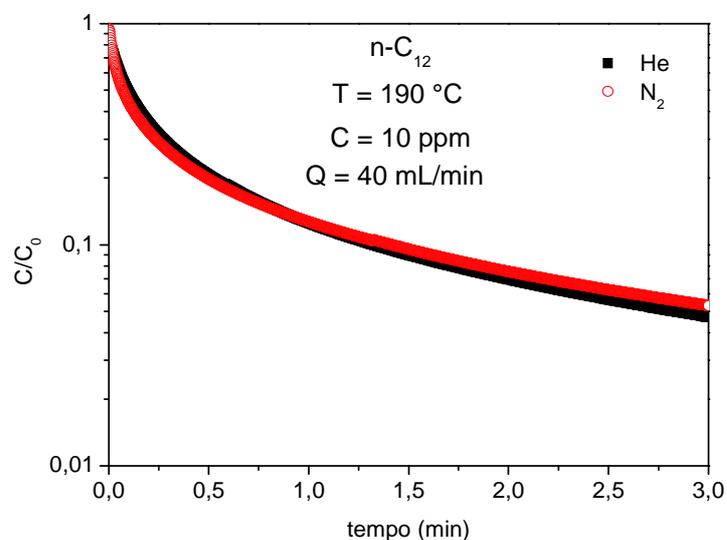
### 8.2.6 – Estudo da difusividade para diferentes tipos de gás de purga.

A teoria do método ZLC assume que a transferência de massa sobre o filme externo ao adsorvente / catalisador é rápida o suficiente para que a concentração do sorbato seja a mesma na fase “bulk” e na superfície do cristal. A validade dessa afirmação deve ser verificada usando diferentes tipos de gás de purga, pois apresentam diferentes difusividades moleculares. Eic & Ruthven (1988) afirmaram que se a transferência de massa é controlada pela difusão intracristalina ou

intrapartícula, a curva de dessorção medida sob a mesma condição a diferentes tipos de gás de purga, deve ser semelhante.

Na **Figura 8.23** observa-se o comportamento da curva de dessorção, para diferentes tipos de gás de purga (He e N<sub>2</sub>) nas seguintes condições: sorbato = *n*-C<sub>12</sub>; T = 190 °C; C = 10 ppm e vazão de gás de purga de 40 mL/min. Percebe-se nesta figura que as curvas são semelhantes, indicando que a transferência de massa é controlada pela difusão intrapartícula.

Ruthven et al. (2005) afirmaram que para verificar se houve a remoção da resistência externa ao catalisador para a transferência de massa do sorbato, pode-se realizar os experimentos com diferentes tipos de gás de purga. Nesse contexto, com base nos perfis das curvas de dessorção apresentadas na **Figura 8.23**, pode-se concluir que não há resistência ao filme externo, validando um dos requisitos do método ZLC.



**Figura 8.23** – Influência do tipo de gás de purga no estudo com o catalisador na forma de pellet – condições utilizadas: *n*-C<sub>12</sub>; T = 190 °C; C = 10 ppm e Q = 40 mL/min.

Outra avaliação apresentada no trabalho de Ruthven & Xu (1993) a respeito da remoção do coeficiente de película sobre o catalisador está no atendimento à condição  $\frac{3.k_e}{R_p} > \frac{15.D_{ef}}{R_p^2}$ . A partir dos dados obtidos, utilizando o catalisador na forma de pellet, na condição definida para o estudo com diferentes tipos de gás purga, tem-se que  $\frac{3.k_e}{R_p} = 6865 \text{ s}^{-1}$  e  $\frac{15.D_{ef}}{R_p^2} = 9,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , validando, portanto, a afirmação de que não há influência do efeito externo ao catalisador, conforme requer o método ZLC.

### 8.2.7 – Comparação entre os resultados obtidos entre o catalisador na forma de pó e pellet.

Para resumir o conjunto de resultados apresentados até o presente item, a **Tabela 8.21** exhibe os parâmetros analisados (L, K, q e  $D_{ef}$ ), de forma a facilitar o entendimento dos fenômenos que ocorreram durante os experimentos em todos os equipamentos utilizados neste trabalho. Para essa comparação, foi escolhido o n-C<sub>12</sub>.

Percebe-se na **Tabela 8.21**, que há uma discrepância entre os resultados apresentados, tanto se comparando os parâmetros obtidos na UFC com os da Universidade de Edimburgo, com o catalisador na forma de pó, como também entre os resultados obtidos com o catalisador na forma de pellet e pó adquiridos na Universidade de Edimburgo.

Em se tratando da diferença entre os resultados obtidos para o catalisador na forma de pó (**Tabela 8.21**), percebe-se que há uma ligeira redução da capacidade de adsorção, de acordo com os resultados obtidos na Universidade de Edimburgo, quando comparado aos da UFC. Há, entretanto, um aumento da difusividade efetiva. Possivelmente, essas diferenças se justificam devido à diferença dos equipamentos e da interação entre o sorbato com o adsorvente, embora, a ordem de grandeza dos resultados seja a mesma.

A elevada concentração utilizada nos experimentos realizados na UFC justifica-se devido à sensibilidade do equipamento, o qual requer maiores quantidades de sorbato na corrente de gás inerte para que a leitura, no cromatógrafo, seja confiável. No equipamento da Universidade de Edimburgo tem-se maior sensibilidade para leitura em concentrações mais baixas.

Comparando os resultados obtidos na Universidade de Edimburgo, como apresentados na **Tabela 8.21**, entre o catalisador na forma de pó e pellet, percebe-se que a capacidade de adsorção é maior para o catalisador em pó e, conseqüentemente, é menor a difusividade, quando comparada à do catalisador na forma de pellet. Percebe-se também que há um ligeiro aumento de L para os resultados com o catalisador na forma de pellet, e que isto aliado à redução da constante de Henry, pode explicar o aumento da difusividade efetiva, já que ocorre uma menor interação entre o sorbato e o adsorvente.

Os valores da difusividade efetiva assim como a constante de Henry, possivelmente estão aliados a outros efeitos difusivos ou adsortivos, pois esperava-se que a difusão fosse na mesma ordem de grandeza tanto para o catalisador na forma de pó quanto para o pellet. Nesse cenário, possivelmente o K apresentado e ajustado conforme indicado por Ruthven & Xu (1993), no caso do catalisador na forma de pellet, pode não estar explicando todas as variáveis envolvidas na relação entre o sorbato e o catalisador.

Ainda em relação ao K, comparando-se os resultados apresentados na **Tabela 8.11** e na **8.16**, para o n-C<sub>12</sub>, pode-se perceber que os seus valores, obtidos a partir das isotermas, são próximos, para diferentes tamanho de partículas (pó e pellet). Esse fato corrobora a hipótese de Ruthven & Xu (1993) em relação a constante de Henry, de que, para o método o ZLC, o parâmetro K obtido a partir do L, considera-se que o adsorvente é cristal. Utilizando o adsorvente na forma pellet, a constante de Henry deve ser ajustada em função da porosidade e da fração mássica do suporte no adsorvente. Nesse contexto, possivelmente o parâmetro K obtido a partir da isoterma quantifica melhor a interação sorbato – adsorvente.

**Tabela 8.21** – Dados comparativos entre o estudo realizado com o catalisador na forma de pó e o pellet, utilizando o n-C<sub>12</sub> como sorbato.

Forma do CFT-01	Local de estudo	C (ppm)	T (°C)	L	$q \times 10^7$ (mol/g)	$K \times 10^{-4}$	$D_{ef} \times 10^{11}$ (m <sup>2</sup> /s)
pó	UFC	35000	190	31	48,9	233	0,07
			210	30	38,2	193	0,09
			230	34,1	32,5	180	0,08
pó	UE/UK	2,5	190	5,7	15,6	181	0,77
			210	6,6	14,4	163	0,72
			230	6,1	12,8	112	1,2
		10	190	8,1	35,9	133	0,72
			210	13,1	19,7	61	0,98
			230	15,4	17,2	43	1,3
pellet	UE/UK	2,5	190	9,9	6,8	1,1	75,7
			210	20,7	3,3	0,56	84,1
			230	45,1	1,9	0,36	64,4
		10	190	14,1	19,6	0,48	71,4
			210	21,1	10,8	0,20	120
			230	24,3	5,6	0,11	181

No estudo de Brandani et al. (1998) sobre a difusividade para diferentes tamanhos de partículas, utilizando zéolita Y, o comportamento das curvas de dessorção foi semelhante a do presente trabalho, ou seja, a transferência de massa foi mais rápida para partículas de maior tamanho, o que não é esperado em condições normais de experimentos. Espera-se que a difusividade seja a mesma ou menor para partículas de maior diâmetro. Esses autores justificaram que o efeito da não isothermicidade pode ter influenciado para o comportamento encontrado. Nesse contexto, a hipótese indicada por Brandani et al. (1998) pode

ser uma outra explicação para a diferença da difusividade efetiva dos hidrocarbonetos no catalisador CFT-01 na forma de pó e pellet.

Outra explicação para as diferenças entre as difusividades efetivas apresentadas na **Tabela 8.21** para o catalisador na forma de pó, deve-se ao fato de o aparato experimental da UFC não ter uma coluna de sílica para remoção de umidade enquanto que, o da Universidade de Edimburgo tem. O gás de arraste geralmente vem isento de umidade, entretanto, existem relatos de que pode haver água no gás. Sendo assim, observa-se que a difusividade efetiva, pelos resultados obtidos na UFC, é menor do que a da Universidade de Edimburgo. Possivelmente, durante a etapa de dessorção, o sorbato juntamente com a água, teria uma velocidade de escoamento menor do que com o sorbato isento de umidade, o que poderia explicar os resultados apresentados na **Tabela 8.21**.

Em síntese, dentro da avaliação realizada na **Tabela 8.21** pode-se concluir que o efeito difusivo está associado à capacidade de adsorção do sorbato na superfície e nos poros do catalisador e conseqüentemente, à sua interação com o adsorvente. Entretanto, a divergência entre os equipamentos pode estar mais associada ao fenômeno adsorativo que ocorre nas duas formas testadas do que à alguma outra variável operacional que pudesse proporcionar algum erro experimental.

### 8.3 – Estudo comparativo entre os resultados obtidos com o catalisador CFT-01 e os apresentados no estado da arte.

#### 8.3.1 – Estudo da difusividade de n-alcenos utilizando diferentes técnicas de análise.

Segundo Karger & Ruthven (1992) e Cremasco (1998), espera-se que ocorra a diminuição da difusividade com o aumento da cadeia carbônica, em meios porosos. Entretanto, existem relatos na literatura de que esse comportamento nem sempre ocorre (MOLLER et al., 2009; JOBIC et al., 2006).

Para consolidar os resultados ora apresentados neste capítulo, a **Figura 8.24** exibe o estudo da difusividade para n-alcenos, em diferentes métodos e tipos de adsorventes. Como parâmetros de comparação, foram utilizados os valores obtidos para o catalisador na forma de pó (obtido na UFC) e em pellet, a 210 °C.

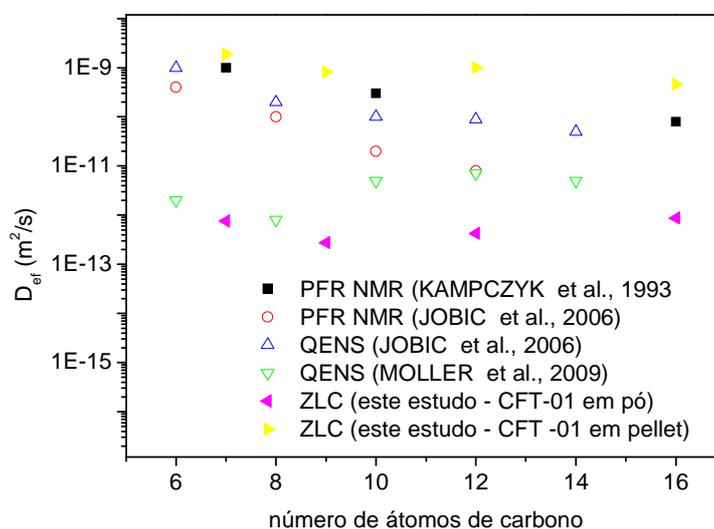


Figura 8.24 – Difusividade de n-alcenos por diferentes métodos

Como pode ser percebido na **Figura 8.24**, as divergências encontradas entre as difusividades, pelos diferentes métodos apresentados, em alguns casos foram significativas. Este resultado indica que a comparação entre os diferentes métodos mostrados é um desafio, já que cada técnica tem um desvio da idealidade e as suas considerações experimentais para que se torne confiável.

A **Tabela 8.22** apresenta as condições utilizadas para a estimativa da difusividade, a partir de diferentes métodos conforme ilustrado na **Figura 8.24**.

É sabido que o tipo de adsorvente e a temperatura são parâmetros importantes no estudo da difusividade. Por exemplo, materiais zeolíticos apresentam uma estrutura cristalina bem estabelecida e ordenada, o que facilita a difusão de uma molécula. Além disso, esse tipo de material apresenta uma boa capacidade de adsorção, o que torna o estudo da difusividade mais preciso, dependendo da técnica utilizada. Em relação ao efeito da temperatura, pode-se perceber que para os dados apresentados na **Figura 8.24**, o efeito é menor do que o observado para o uso de diferentes adsorventes.

**Tabela 8.22** – Condições utilizadas para o estudo de difusividade de n-alcenos

<i>Método</i>	<i>Autores</i>	<i>Adsorvente</i>	<i>T (°C)</i>
PFG NMR	KAMPCZYK et al. (1993)	Silica gel SIG40	30
PFG NMR	JOBIC et al. (2006)	Silicalita 1	150
QENS	JOBIC et al. (2006)	Na-ZSM 5	200
QENS	MOLLER et al. (2009)	Zeólita 5A	200
ZLC	Este estudo	Co suportado em Al	210

Observa-se ainda na **Figura 8.24** que, no caso dos resultados deste trabalho, quando comparado aos demais indicados na **Tabela 8.22**, que há um menor desvio com o catalisador na forma de pellet em relação aos demais métodos, quando comparado com o catalisador na forma de pó.

Em se tratando dos dados obtidos no presente trabalho e em comparação com os resultados adquiridos por outras técnicas, evidencia-se uma diferença significativa entre os valores de difusividade. Segundo Ruthven et al. (2008) as possíveis explicações para divergências entre os métodos de análise macroscópicos e microscópicos devem-se à inclusão de resistências extracristalinas à transferência de massa e calor, diferença na origem da amostra e pré-tratamento da mesma, barreiras na superfície do adsorvente, e diferença na escala de tempo das medidas.

Quanto à variação do número de átomos de carbono com a difusividade efetiva, observa-se na **Figura 8.24**, que, de uma forma geral, há redução do coeficiente de difusão com o aumento da cadeia carbônica. Exceção à esta observação encontra-se no trabalho realizado por Moller et al. (2009) conforme já relatado anteriormente.

A **Tabela 8.23** apresenta o diâmetro molecular crítico, obtido a partir da conhecida Equação de estado de Van der Waals. Como pode ser percebido nesta tabela, o diâmetro molecular crítico em todos os casos, é menor que o diâmetro do poro (62 Å), confirmando que não há restrição para a molécula entrar ou sair dos poros do catalisador CFT-01, em função da distância entre as paredes dos poros. No caso do estudo realizado para o catalisador CFT-01, percebe-se que a difusividade varia muito pouco com o aumento da cadeia carbônica, possivelmente devido a diferença entre o tamanho da molécula e do poro ( $d_{\text{poro}} / d_{\text{molécula}} \sim 11$ ).

**Tabela 8.23** – Diâmetro molecular crítico dos alcanos estudados neste trabalho

<i>Componente</i>	<i>Diâmetro molecular crítico (Å)</i>
n-C <sub>7</sub>	4,84
n-C <sub>9</sub>	5,23
n-C <sub>12</sub>	5,75
n-C <sub>16</sub>	6,29

Outra hipótese para explicar o comportamento da difusividade com o aumento do número de átomos de carbono utilizando o catalisador CFT-01, está na tortuosidade. Como pode ser verificado na **Tabela 7.4**, a tortuosidade é maior que 2, e alguns autores mencionam que, neste caso, esta propriedade pode influenciar a difusividade. Neste cenário, o efeito da tortuosidade poderia se sobrepor ao tamanho da cadeia carbônica.

### **8.3.2 – Estudo da difusividade de n-alcenos utilizando o método ZLC**

Como forma de comparar os dados de difusividade efetiva obtidos neste trabalho e os apresentados na literatura, para diferentes tipos de adsorventes, a **Tabela 8.24** indica os valores deste parâmetro, em diferentes condições de temperatura e tipos de hidrocarbonetos.

A **Tabela 8.24** mostra que os dados de difusividade encontrados no presente trabalho estão próximos dos encontrados na literatura, mesmo que os trabalhos realizados no estado da arte apresentem tipos de adsorventes diferentes. As discrepâncias nos valores de difusividade podem ocorrer devido a vários fatores, tais como diferentes tipos de adsorventes, condições de temperatura distintas, erro analítico, controle das variáveis operacionais, e formulação das misturas de hidrocarbonetos e gás de purga.

Laredo et al. (2013) obtiveram valores de difusividade de n-C<sub>7</sub> e n-C<sub>9</sub> maiores do que os encontrados no presente trabalho. Estes autores utilizaram peneira molecular como adsorvente, com área específica de 844 m<sup>2</sup>/g enquanto que, para o catalisador CFT-01, obteve-se uma área específica de 160 m<sup>2</sup>/g (**Tabela 7.3**). Observa-se que a peneira molecular tem maior capacidade de adsorção, apesar de ter menor diâmetro de poro (0,5 a 1,0 nm) quando comparado ao catalisador CFT-01 (6,2 nm). Possivelmente, o calor de adsorção entre o suporte do catalisador CFT-01 com os hidrocarbonetos supracitados, deve ter sido maior do que a entalpia entre a peneira molecular e os componentes estudados por Laredo et al. (2013), influenciando na difusividade.

**Tabela 8.24** – Comparação entre as difusividades deste trabalho e as encontradas na literatura utilizando o método ZLC.

Sorbato	T(°C)	<i>D</i> (m <sup>2</sup> /s) Este trabalho (pó)	<i>D</i> (m <sup>2</sup> /s) Este trabalho (pellet)	<i>D</i> (m <sup>2</sup> /s) Estado da arte	Adsorvente / Catalisador
n-C <sub>7</sub>	50			1,12 x 10 <sup>-13</sup> (a)	MCM-41
	150			2,00 x 10 <sup>-11</sup> (b)	Zeólita FAU
	200			2,52 x 10 <sup>-13</sup> (c)	Zeólita NaCaA
	200			1,77 x 10 <sup>-11</sup> (d)	Peneira molecular
	210	7,6 x 10 <sup>-13</sup>	18,9 x 10 <sup>-10</sup>		Catalisador CFT-01
	220			1,09 x 10 <sup>-13</sup> (e)	Zeólita 5A
	230	7,5 x 10 <sup>-13</sup>	15,6 x 10 <sup>-10</sup>		Catalisador CFT-01
n-C <sub>9</sub>	25			7,00 x 10 <sup>-11</sup> (f)	HZSM-5
	200			0,22 x 10 <sup>-13</sup> (c)	Zeólita NaCaA
	200			1,18 x 10 <sup>-11</sup> (d)	Peneira molecular
	210	2,7 x 10 <sup>-13</sup>	8,2 x 10 <sup>-10</sup>		Catalisador CFT-01
	230	1,9 x 10 <sup>-13</sup>	7,7 x 10 <sup>-10</sup>		Catalisador CFT-01
n-C <sub>12</sub>	200			0,14 x 10 <sup>-13</sup> (c)	Zeólita NaCaA
	210	4,3 x 10 <sup>-13</sup>	10,2 x 10 <sup>-10</sup>		Catalisador CFT-01
	230	4,3 x 10 <sup>-13</sup>	12,2 x 10 <sup>-10</sup>		Catalisador CFT-01
n-C <sub>16</sub>	210			0,13 x 10 <sup>-13</sup> (e)	Zeólita 5A
	210	8,8 x 10 <sup>-13</sup>	4,6 x 10 <sup>-10</sup>		Catalisador CFT-01
	230	7,9 x 10 <sup>-13</sup>	4,5 x 10 <sup>-10</sup>		Catalisador CFT-01

(a) QIAO & BHATIA (2005)

(b) LIMA et al. (2008)

(c) GUNADI & BRANDANI (2006)

(d) LAREDO et al. (2013)

(e) EIC & RUTHVEN (1988)

(f) BESCHAMAM & RIEKERT (1990)

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

Uma hipótese para a diferença na difusividade entre o presente trabalho e o de Laredo et al. (2013) é a influência da tortuosidade no percurso dos hidrocarbonetos até o meio externo do poro. Estes autores não forneceram informações suficientes para o cálculo da tortuosidade, entretanto, na hipótese de que este parâmetro não influencia a saída das moléculas do adsorvente, a difusividade do sorbato será maior do que as encontradas no presente trabalho.

Percebe-se que os dados de difusividade encontrados na literatura foram bastante próximos aos encontrados no presente trabalho, para o catalisador na forma de pó. Um exemplo é o artigo publicado por Qiao & Bhatia (2005), no qual estudou a difusão de parafinas lineares em sílica nanoporosa. Estes autores encontraram, para o adsorvente em tela, uma área específica de 1132,6 m<sup>2</sup>/g e um diâmetro de poro de 3,79 nm. Com os dados da análise textural, foi possível calcular a tortuosidade no qual foi de 1,2. Sendo assim, seguindo a teoria desenvolvida por Boudreau (1996), a tortuosidade para o estudo de Qiao & Bhatia (2005) influenciou na difusividade.

Outra evidência constatada na **Tabela 8.24** é a influência da temperatura na difusividade. Como já fora discutido anteriormente, para o estudo realizado com o catalisador CFT-01, na faixa de temperatura empregada na reação de Fischer-Tropsch, não foram percebidas diferenças significativas na difusividade, tanto para o catalisador na forma de pellet quanto para o pó. Entretanto, diversos trabalhos na literatura reconhecem a influência da temperatura na difusividade como, por exemplo, o trabalho realizado por Gunadi & Brandani (2006).

# **Capítulo 9**

## **Reação de Fischer-Tropsch em escala piloto**

*Um dos grandes desafios na ampliação de escala de um processo catalítico é conseguir garantir a similaridade de conversão e produtividade ( $g_{\text{produto}}/g_{\text{cat.h}}$ ), em todas as etapas do scale-up, de forma que possa garantir a confiabilidade operacional e rendimentos esperados. Neste contexto, uma avaliação criteriosa deve ser realizada em escala piloto, já que esta é uma etapa intermediária e decisiva entre a etapa de laboratório e a industrial.*

*Tendo isto em vista, o presente capítulo tem como principal objetivo, investigar a performance do catalisador CFT-01, na forma de pellet, em uma unidade piloto, assim como compará-la com os dados obtidos em escala de laboratório, para o mesmo catalisador, de forma que esse conjunto de dados e os resultados encontrados no CAPÍTULO 8 possam elucidar o mecanismo difusivo que ocorre no catalisador.*

### **9.1 – A Reação de Fischer-Tropsch**

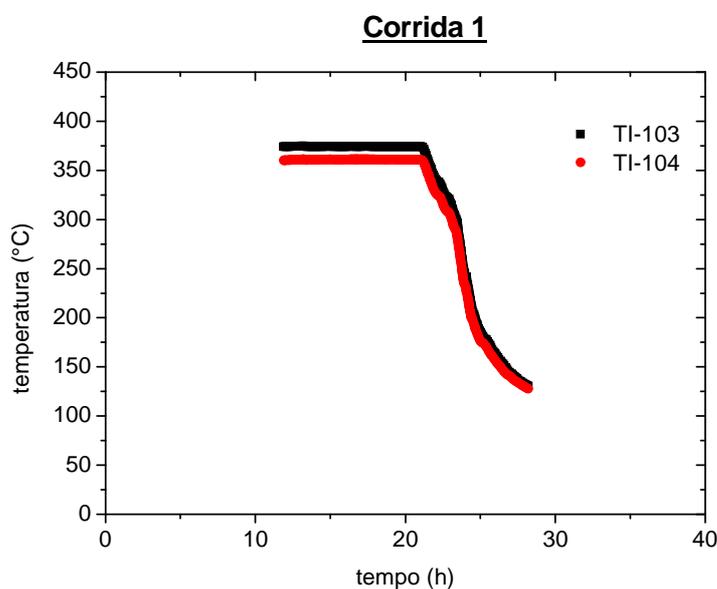
#### **9.1.1 – Secagem e ativação do catalisador**

As **Figuras 9.1 (a), (b) e (c)** apresentam o perfil de temperatura obtido durante a etapa de secagem e ativação do catalisador CFT-01. Como pode ser observada na **Figura 9.1 (a)**, a etapa de secagem e aumento de temperatura para a ativação não apareceu no gráfico. Isto ocorreu devido a problemas no sistema de aquisição e armazenamento de dados. Para a corrida 2 (**Figura 9.1 (b)**), observa-se que o tempo para chegar até a temperatura de ativação está diferente do tempo das corridas 1 e 3. Nesse experimento fez-se o aquecimento a uma taxa

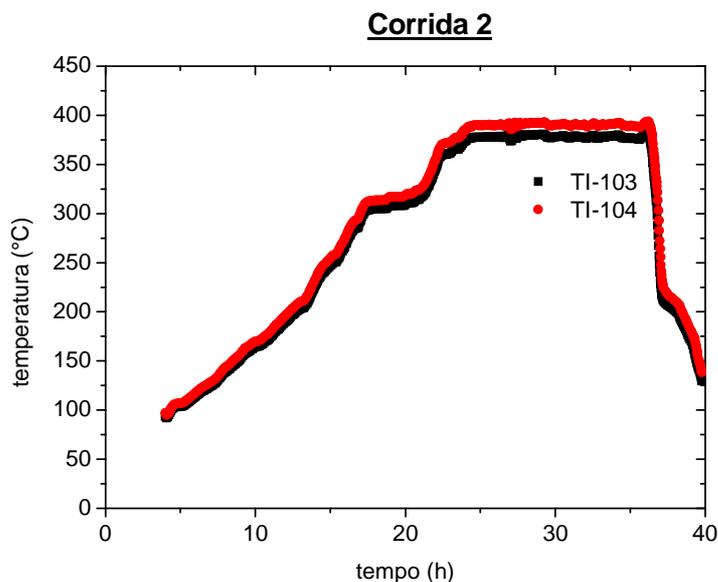
menor do que nas demais corridas. Na **Figura 9.1 (c)**, o perfil de temperatura está bastante semelhante ao esperado (**Figura 6.11**).

Em se tratando da posição dos termopares no reator, nestas duas etapas observa-se que o comportamento da temperatura ficou bastante próximo para os dados obtidos nos dois instrumentos. As rampas de temperaturas, em todos os testes, foram efetuadas conforme o procedimento operacional apresentado no CAPÍTULO 6 desta tese. A velocidade espacial foi mantida em 18,75 NL/g<sub>cat</sub>.h de hidrogênio puro.

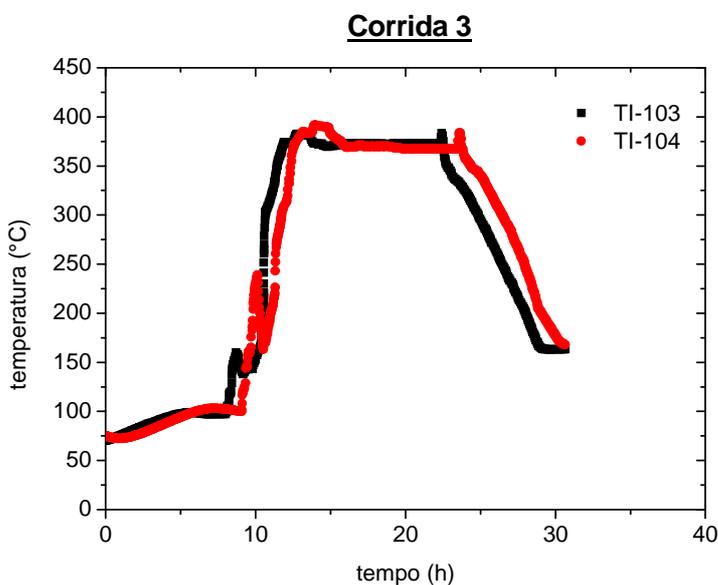
Segundo Karacaa et al. (2009), a redução do  $Co_3O_4$ , normalmente, ocorre em duas etapas, ou seja,  $Co_3O_4 \rightarrow CoO \rightarrow Co^0$ . Geralmente, a primeira e a segunda etapas ocorrem, respectivamente, entre 180 – 300 °C e 300 – 550 °C. Fraga et al.(2011) reportaram que a redução de temperatura programada (TPR), para o catalisador CFT-01, indica que ativação deste catalisador, deve ocorrer entre 300 – 600°C.



**Figura 9.1 (a)** – Perfil de temperatura nas etapas de secagem e ativação do catalisador CFT-01 – Corrida 1



**Figura 9.1 (b)** – Perfil de temperatura nas etapas de secagem e ativação do catalisador CFT-01 – Corrida 2



**Figura 9.1 (c)** – Perfil de temperatura nas etapas de secagem e ativação do catalisador CFT-01 – Corrida 3

## 9.1.2 – Reação de Fischer-Tropsch em escala piloto

### 9.1.2.1 – Avaliação da estabilidade operacional da FT-01.

Com o objetivo de garantir uma boa estabilidade operacional da FT-01, algumas medidas foram adotadas durante as Corridas 1, 2 e 3. Uma foi o uso de diluente do catalisador (esferas de sílica ou carbetos de silício) e a outra foi a utilização de alta vazão de nitrogênio na etapa reacional (**Tabelas 6.3 e 6.4**).

As variações de temperatura, no reator R-01, em função do tempo, durante a etapa reacional, são apresentadas nas **Figuras 9.2 (a), (b) e (c)**. Como pode ser evidenciado na **Figura 9.2 (a)**, em diversos momentos da reação ocorreram disparos de temperatura, mesmo com alta vazão de nitrogênio na carga. Um dos possíveis motivos para tanto é a quantidade de catalisador utilizada. O mesmo comportamento é observado na **Figura 9.2 (b)**. As proporções de catalisador nas Corridas 1 e 2 são as mesmas, indicando que, provavelmente, os disparos de temperatura se devem a: 1) inadequada quantidade de catalisador no reator; 2) ineficiente remoção do calor; e 3) o catalisador estar muito ativo e, por isso, precisar passar por uma etapa de envelhecimento, de forma a garantir uma maior autonomia operacional da FT-01.

Nas Corridas 1 e 2, foi observado que o primeiro disparo de temperatura ocorreu em torno de 200 °C e 180 °C, respectivamente. Para a Corrida 1, após o aumento expressivo de temperatura, a vazão de nitrogênio foi incrementada de 110 NL/h para 385 NL/h. Mesmo assim, teve-se muita dificuldade em se manter o controle da temperatura. Outra hipótese, além da quantidade de catalisador no reator, é o controle ineficiente realizado pelo banho de óleo térmico na remoção do calor de reação, para o qual, apesar das tentativas de ajustes na sintonia do controle, não se obteve sucesso.

Para a Corrida 2, observa-se que o perfil de temperatura continua irregular. Como forma de reduzir os efeitos causados pela exotermicidade da reação, nesse teste adotou-se a mesma estratégia realizada na Corrida 1, aumentando-se a vazão de nitrogênio. Foi verificado que, mesmo com altas vazões de N<sub>2</sub>,

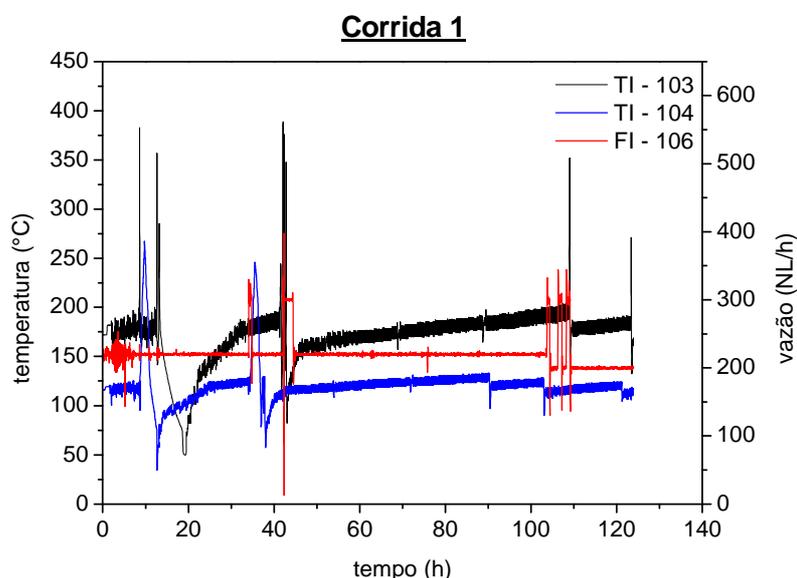
---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

ocorreram disparos de temperatura. Os efeitos da redução de nitrogênio são ilustrados na **Figura 9.2 (b)**, que permite se observar também a ocorrência de disparos de temperatura, principalmente na redução realizada após 250 h de reação.

Os vários disparos de temperatura ocorridos nas Corridas 1 e 2, ultrapassando as temperaturas de 400 °C e 300 °C, respectivamente, promoveram a degradação do catalisador, reduzindo a atividade catalítica. Isto explica o fato de não ter sido observada a formação significativa de produtos, nestes testes.

A **Figura 9.3** apresenta o catalisador FT-01 após o término da Corrida 2. Como pode ser visualizado, houve uma grande formação de pó fino. Esse fato pode ter ocorrido devido a grande variação de temperatura em pequenos intervalos de tempo sobre o catalisador (**Figura 9.2 (c)**), resultando na formação de coque e sinterização do mesmo. Além disto, a expansão e/ou contração de volume pode ter ocasionado um choque térmico no catalisador, reduzindo, portanto, a sua resistência mecânica.



**Figura 9.2 (a)** – Perfil de temperatura na etapa reacional – Corrida 1.

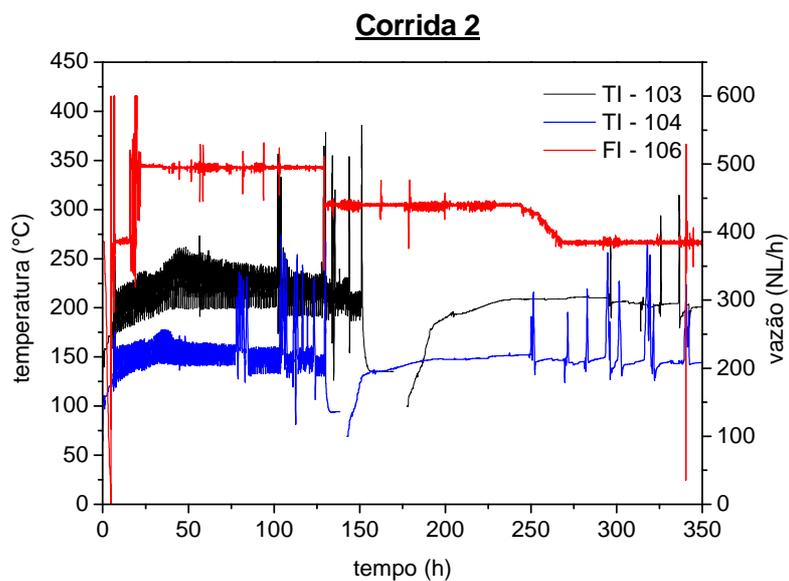


Figura 9.2 (b) – Perfil de temperatura na etapa reacional – Corrida 2.

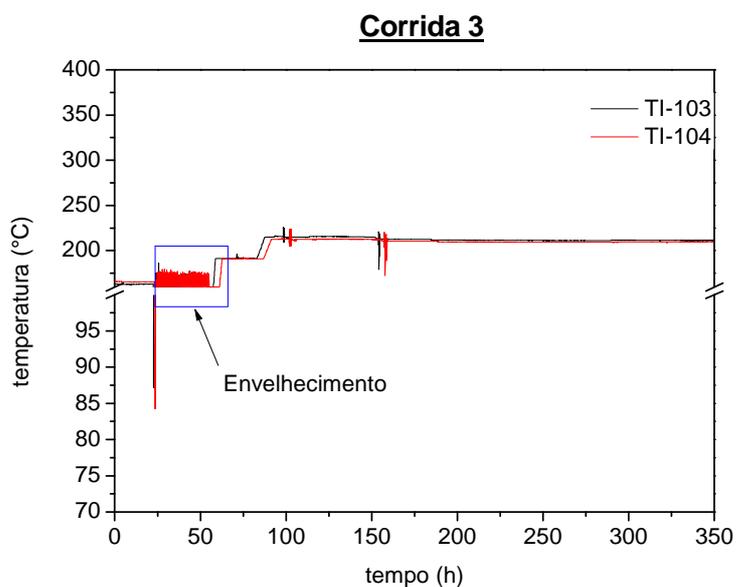


Figura 9.2 (c) – Perfil de temperatura na etapa reacional – Corrida 3.

Foi observado, nas Corridas 1 e 2, que ocorreu obstrução da linha na saída do reator, o que ocasionou o aumento da pressão na FT-01. Possivelmente, a formação de parafinas de alta massa molar e os finos de catalisador propiciaram esse acontecimento.

A Corrida 3 foi preparada realizando-se uma etapa preliminar à reação – envelhecimento do catalisador, com o objetivo de apassiva-lo em condições mais brandas (vazão de H<sub>2</sub> e CO maior que carga a uma temperatura menor que a de reação, conforme **Tabela 6.5**). O comportamento da temperatura, apresentado nas **Figuras 9.2 (a) e (b)**, corrobora o fato de que o catalisador é muito ativo e, por este motivo, deve passar por uma etapa de envelhecimento. Após a realização desta etapa e ao atingir a temperatura de operação, não foi detectado nenhum disparo de temperatura, conforme se pode perceber na **Figura 9.2 (c)**. Os picos observados na **Figura 9.2 (c)** os quais se desviam do *set point* de temperatura (210 °C), foram registrados devido a picos de tensão elétrica no local onde a FT-01 está instalada. Ainda na Corrida 3, após o envelhecimento do catalisador, não se utilizou nitrogênio como diluente.

Outro ponto que merece destaque nas **Figuras 9.2** é o fato que, nas Corridas 1 e 2, a temperatura está com o comportamento oscilatório em torno do *set point*, podendo isto indicar que, além da alta exotermicidade da reação como foi já discutido, possíveis problemas na sintonia das malhas de controle podem ter ocorrido. Além disto, em ambos os testes, observa-se uma diferença no perfil de temperatura nos dois termopares instalados no corpo do reator (TI-103 e TI-104). A diferença observada na temperatura pode indicar que o posicionamento dos termopares não foi adequado.

Em relação ao posicionamento dos termopares na Corrida 3 (**Figura 9.2 (c)**), observa-se que os perfis de temperatura para o TI-103 e TI-104 estão bastante coincidentes, podendo ser um indicativo de que os termopares estão posicionados corretamente. Outro fato que comprova isto é o fato que, nos outros termopares instalados no reator, a temperatura ficou em torno do *set point*. Na reação de Fischer-Tropsch, é importante garantir um perfil isotérmico ao longo do leito, evitando pontos quentes, os quais favorecem disparos de temperatura e

sinterização do catalisador, e pontos frios, nos quais a reação pode não ocorrer. Em ambos os casos, pode ocorrer redução na produtividade e conversão.



**Figura 9.3** – Finos de catalisador ou coque recolhidos ao término da Corrida 2.

A **Figura 9.4** apresenta uma amostra do material descarregado do reator, após a realização da Corrida 3. Uma diferença que merece destaque na Corrida 3, em relação as Corridas 1 e 2, é a utilização do carbeto de silício como diluente, ao invés de sílica.

O uso do carbeto de silício, como diluente de catalisadores, é bastante comum em reatores de unidades piloto de hidrotreatamento, apresentando as vantagens de boa estabilidade térmica, facilitar a dissipação de calor, e preencher bem os espaços vazios no reator, promovendo uma boa homogeneização da carga no leito catalítico. Neste cenário, além da solução do problema dos disparos de temperatura nas Corridas 1 e 2, a substituição do diluente pode ter sido decisiva para o êxito operacional da Corrida 3, já que, devido a exotermicidade da reação, o diluente deve dissipar bem o calor gerado no meio reacional.

Percebe-se, pela **Figura 9.4**, que o catalisador manteve a sua integridade física. Esta informação pode consolidar a suposição da influência dos disparos de temperatura na resistência mecânica do catalisador, conforme observado na **Figura 9.3**. Não foram verificadas alterações na perda de carga do reator.



**Figura 9.4** – Catalisador após o descarregamento do reator ao término da Corrida 3.

Após a análise dos resultados apresentados nas **Figuras 9.2, 9.3 e 9.4**, conclui-se que a corrida referência para este trabalho deve ser a Corrida 3. Os resultados que serão apresentados neste capítulo, a respeito de produtividade, seletividade e conversão serão pertinentes a esta corrida. Nas Corridas 1 e 2, devido aos problemas operacionais supracitados, não foi possível coletar amostras significativas de produtos da reação.

A **Tabela 9.1** apresenta o tempo de operação de cada corrida. Os gráficos apresentados nas **Figuras 9.2** foram preparados a partir do início da operação até um ponto significativo de cada teste. O tempo prolongado nas Corridas 1 e 2 justifica-se devido às tentativas de ajustes nos procedimentos operacionais, na sintonia de controle do banho térmico, e na verificação da produtividade do

catalisador, além de ajustes nos instrumentos. A Corrida 3 teve o maior tempo de operação pelos motivos já mencionados anteriormente.

**Tabela 9.1** – Tempo de operação dos testes realizados na FT-01.

<i>Corrida</i>	<i>Tempo (h)</i>
1	838,09
2	607,41
3	1559,52

#### 9.1.2.2 – Estudo da reação de Fischer-Tropsch.

Os estudos realizados na Corrida 3 foram feitos em duas temperaturas: 210 °C e 230 °C. Além disto, realizou-se uma avaliação da relação  $H_2/CO$ , para cada temperatura utilizada. O trabalho, não tem como principal objetivo realizar a otimização da operação da FT-01 e produtividade do catalisador e sim, buscar indícios de que pode ocorrer uma forte relação entre a conversão do catalisador e a difusividade efetiva dos hidrocarbonetos gerados na SFT. Sendo assim, todas as medidas operacionais realizadas partiram desta premissa.

##### 9.1.2.2.1 – A influência da velocidade espacial (GHSV) na conversão de CO e $H_2$

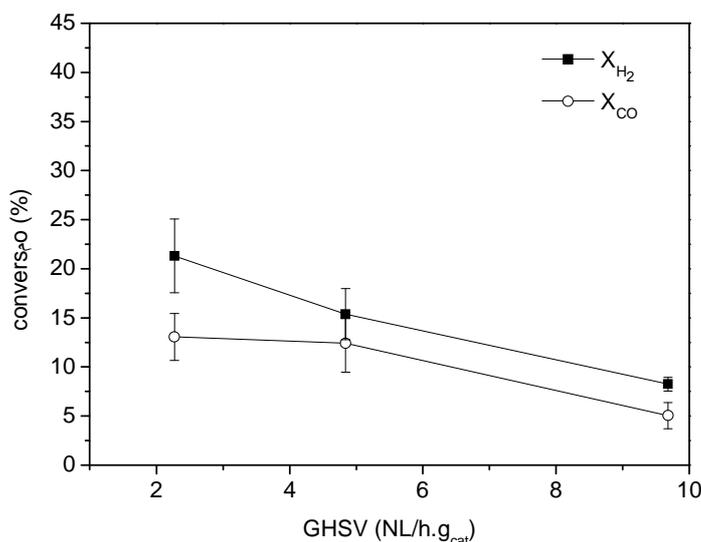
A **Figura 9.5** mostra o comportamento da conversão de  $H_2$  e CO com a variação da velocidade espacial. Para esta avaliação, as condições estabelecidas de temperatura, pressão e da relação  $H_2/CO$  foram, respectivamente, 210 °C, 20 bar e 1,6. O principal objetivo da redução da velocidade espacial é garantir a máxima conversão e produtividade de hidrocarbonetos de alta massa molar.

A velocidade espacial dos reagentes no reator deve permitir o máximo contato possível com a fase ativa, entretanto, se o tempo de residência for muito alto (baixa GHSV), reações secundárias poderão ser favorecidas, reduzindo a conversão de CO e  $H_2$  a hidrocarbonetos líquidos. Por outro lado, o aumento da

velocidade espacial promove a formação de hidrocarbonetos insaturados, o que não seria adequado para a produção de diesel.

Os dados apresentados por O’Brien et al. (2000) e Xiong et al. (2005), sustentam os resultados obtidos no presente trabalho. Como pode ser constatado na **Figura 9.5**, há uma tendência, tanto para o H<sub>2</sub> quanto para o CO, de redução da conversão com o aumento da velocidade espacial, mesmo considerando o desvio padrão para cada ponto experimental, que foi calculado a partir da repetitividade das amostras coletadas, nas mesmas condições de temperatura e velocidade espacial.

Os dados apresentados são uma média da conversão durante um período de tempo, conforme pode ser observado na **Tabela 9.2**. À medida que a velocidade espacial foi reduzindo, o tempo de operação foi aumentando, como forma de se avaliar a estabilidade operacional da unidade piloto FT-01, já que para diminuir a velocidade espacial, a vazão de nitrogênio (gás inerte diluente da carga) e de gás de síntese foi reduzida. Além disto, com o acompanhamento do aumento da conversão, em função da redução da GHSV, não se percebeu a necessidade de manter na condição de menor conversão de CO e H<sub>2</sub>.



**Figura 9.5** - Comportamento da conversão de H<sub>2</sub> e CO com a variação da velocidade espacial.

Outra observação que merece destaque, na **Figura 9.5**, é em relação ao desvio padrão. Percebe-se que para a velocidade espacial de 9,68 NL/h.g<sub>cat</sub>, o erro foi menor do que para a GHSV de 2,27 NL/h.g<sub>cat</sub>. Este fato pode ser justificado pela variação na composição dos produtos gerados devido a reações paralelas que porventura possam ter ocorrido. A **Figura 9.2 (c)** apresenta dois picos durante o período em que a unidade FT-01 estava em regime permanente a 210 °C. Sendo assim, até o cromatógrafo voltar à condição de estado estacionário novamente, desvios nos dados fornecidos por este equipamento foram identificados e foram desconsiderados.

**Tabela 9.2** – Tempo operacional para cada velocidade espacial investigada.

<i>GHSV (NL/h.g<sub>cat</sub>)</i>	<i>Tempo de operação (d)</i>
9,68	0,81
4,84	2,53
2,27	24,37

Outra informação relevante, a partir da Figura 9.5, é que com a redução da velocidade espacial em um fator de 4,26 vezes, a conversão de CO e H<sub>2</sub> aumentaram respectivamente de 5,1% e 8,3% para 13,1% e 21%. Observa-se também que as conversões de CO e H<sub>2</sub> mantêm, praticamente, a mesma proporção inicial da carga H<sub>2</sub>/CO = 1,6, o que era esperado. Para a GHSV de 9,68 NL/h.g<sub>cat</sub> e 2,27 NL/h.g<sub>cat</sub> a relação de conversão X<sub>H<sub>2</sub></sub>/X<sub>CO</sub> é equivalente, em ambos os casos, ou seja, de 1,63.

Considerando o diâmetro de poro do catalisador CFT-01 de 6,2 nm, e as condições de operação de temperatura de 210 °C, GHSV igual a 4,84 NL/h.g<sub>cat</sub> e relação H<sub>2</sub>/CO igual a 1,6, obteve-se uma conversão de CO de 12,40% (±2,93%), o que revela que existe uma forte influência da velocidade espacial e, possivelmente, da relação entre H<sub>2</sub> e CO, na conversão de CO.

Outro trabalho que ressalta a influência da velocidade espacial na conversão de CO e H<sub>2</sub> foi o publicado por Osa et al. (2011). Nesse artigo, uma das variáveis investigadas na conversão de hidrocarbonetos líquidos, a partir do catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi a velocidade espacial, nas condições de P = 20 bar, T = 220 °C e razão H<sub>2</sub>/CO = 2,0. Os resultados encontrados apontaram para uma tendência de aumento da conversão de CO e H<sub>2</sub> com a redução da GHSV. Para uma velocidade espacial de 4000 h<sup>-1</sup>, obteve-se uma conversão de CO e H<sub>2</sub> de, respectivamente, 34,7% e 42,2%. Estes dados corroboram os obtidos no presente trabalho, já que GHSV = 4000 h<sup>-1</sup> é ainda menor do que a velocidade espacial equivalente a 2,27 NL/h.g<sub>cat</sub>.

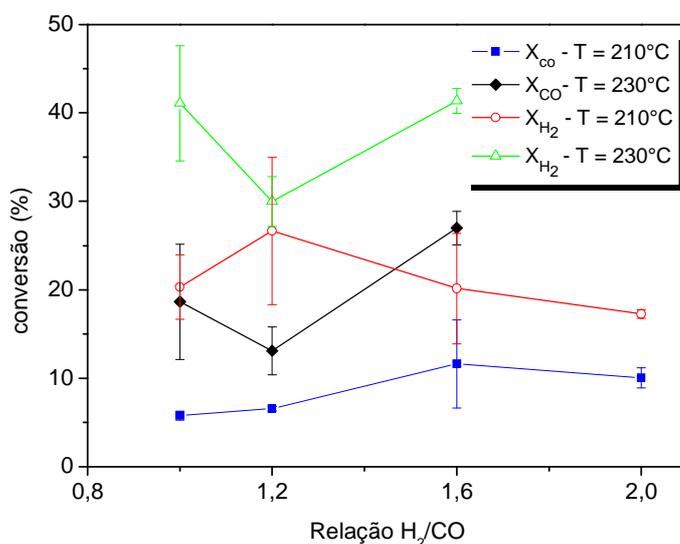
Com base nos dados aqui apresentados e discutidos, pode-se afirmar que a velocidade espacial tem relevante influência na conversão de CO e H<sub>2</sub>. A temperatura, a relação H<sub>2</sub>/CO e a morfologia são propriedades que podem ser decisivas para o bom êxito da reação de Fischer-Tropsch. Sendo assim, para os dados que serão discutidos em seguida, a velocidade espacial adotada será a de 2,27 NL/h. g<sub>cat</sub>, devido ter, a mesma, resultado na maior conversão de CO e H<sub>2</sub>.

#### 9.1.2.2.2 – Influência da temperatura e da razão H<sub>2</sub>/CO na conversão de CO e H<sub>2</sub>.

Outros parâmetros bastante estudados na literatura, para a otimização da reação de Fischer-Tropsch, são a temperatura e a relação molar entre H<sub>2</sub> e CO. Kim et al. (2009) afirmaram que a temperatura é uma das variáveis que mais influenciam na conversão de CO. Estes autores também relataram que a conversão de CO aumenta linearmente com o aumento da relação H<sub>2</sub>/CO.

Face ao exposto, investigou-se, no atual trabalho, o comportamento da conversão de CO e H<sub>2</sub>, com a variação da temperatura e da relação molar de H<sub>2</sub>/CO. Os experimentos, cujos resultados se encontram representados na **Figura 9.6**, foram realizados com velocidade espacial de 2,27 NL/h.g<sub>cat</sub> e pressão de 20 bar. Os dados experimentais da **Figura 9.6** foram obtidos a partir da média da conversão instantânea, por um período de tempo na condição de temperatura e relação H<sub>2</sub>/CO estabelecida.

Observa-se, na **Figura 9.6**, que ocorreu um ligeiro aumento da conversão de CO com o aumento da razão  $H_2/CO$ , entretanto, esta tendência não foi observada para o  $H_2$ , mesmo considerando-se o desvio padrão. Possivelmente, devido ao hidrogênio apresentar menor massa molar e diâmetro molecular crítico, pode não haver impedimento para o seu escoamento até a fase ativa, na qual vai reagir e formar um produto ou subproduto da reação. Ocupando a fase ativa, a sua conversão ocorre mais rapidamente do que com o CO.



**Figura 9.6** – Influência da temperatura e da razão  $H_2/CO$  na conversão de CO e  $H_2$ .

A observação constatada na **Figura 9.6**, em relação ao comportamento da conversão de CO com o aumento da razão  $H_2/CO$ , foi definida no trabalho de Rauch et al. (2013), no qual estes autores afirmaram que, com o incremento da relação entre  $H_2$  e CO, ocorre o aumento da conversão de CO e da seletividade a alcenos, diminuindo a seletividade a  $C_{5+}$  e o valor de  $\alpha$ , devido ao aumento da quantidade de hidrogênio. Isto, possivelmente, segundo eles, impede a combinação entre as espécies de carbono, formando hidrocarbonetos de menor massa molar ou olefinas.

Outro parâmetro avaliado, nestes experimentos, foi a temperatura, conforme pode ser observado na **Figura 9.6**. Nesta figura, percebe-se uma nítida influência da temperatura sobre a conversão de CO e H<sub>2</sub>, ou seja, maiores valores de conversão foram encontrados a 230 °C. Segundo Sari et al. (2009) e Tavasoli et al. (2010), o aumento da temperatura resulta no acréscimo da conversão de CO e da seletividade de CH<sub>4</sub>, da fração C<sub>2</sub> – C<sub>4</sub>, de olefinas e de oxigenados, e na diminuição da seletividade para C<sub>5+</sub> e do valor de  $\alpha$ .

Elevadas temperaturas resultam em uma mudança no mecanismo de reação, direcionando a reação para a formação de hidrocarbonetos leves, devido ao aumento da pressão parcial de H<sub>2</sub> no reator. Formam-se, assim, mais espécies hidrogenadas sobre a superfície do catalisador, levando à terminação da cadeia e à liberação dos hidrocarbonetos (FARIAS et al., 2008; SHARIFNIA et al., 2005). De posse dessas informações, percebe-se que tanto a relação H<sub>2</sub>/CO quanto a temperatura, influenciam no mecanismo de formação dos hidrocarbonetos de alta massa molar e, conseqüentemente, no valor de  $\alpha$ .

Mais um parâmetro usado para avaliar a performance SFT é a seletividade a metano. Nesta reação o CH<sub>4</sub> é um componente indesejado. O objetivo é aumentar o tamanho de cadeia e o metano já é um precursor do gás de síntese, ou seja, quanto maior é o teor de CH<sub>4</sub> menor é a eficiência da reação de Fischer-Tropsch. Ilustrando o que foi dito, a **Figura 9.7** apresenta o comportamento da seletividade a metano, variando-se a temperatura e a relação H<sub>2</sub>/CO.

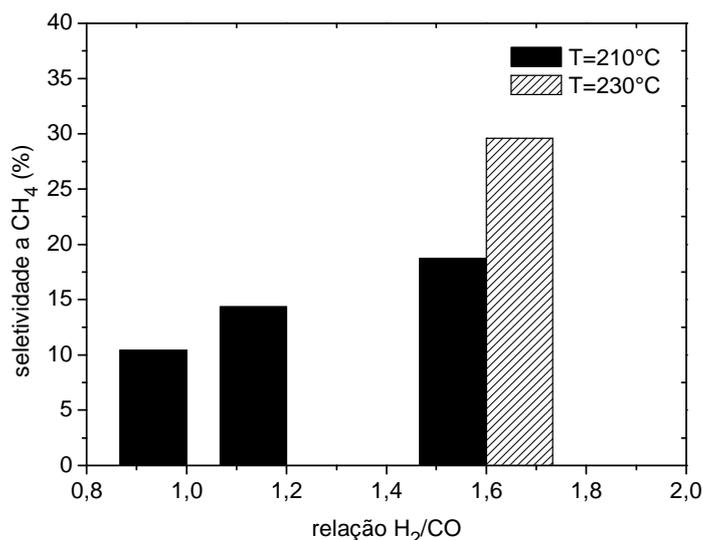
Conforme pode ser percebido na **Figura 9.7**, há influência tanto da temperatura quanto da relação H<sub>2</sub>/CO na seletividade a metano. Percebe-se que há uma tendência de aumento da seletividade a CH<sub>4</sub> com o incremento da temperatura, conforme o resultado obtido por Hilmen et al. (2001), ou seja, à medida que a conversão de CO aumenta (**Figura 9.5**), há acréscimo na seletividade a metano.

Dry (1996) afirmou que, independentemente do tipo de catalisador ou da composição do gás de síntese (relação H<sub>2</sub>/CO), quando a temperatura da reação é aumentada, a seletividade a CH<sub>4</sub> é incrementada e, então, a probabilidade de crescimento da cadeia diminui. Isto ocorre devido à elevação da taxa de

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

hidrogenação das unidades individuais  $\text{CH}_2$  (para  $\text{CH}_4$ ), reduzindo, assim, a concentração superficial das unidades de  $\text{CH}_2$ . O efeito global é governado pela termodinâmica, a qual favorece a formação de metano ao invés de hidrocarbonetos de cadeia longa.



**Figura 9.7** – Perfil da seletividade a metano para diferentes condições de temperatura e de razão molar de  $\text{H}_2/\text{CO}$ .

Além da influência da temperatura, evidencia-se, na **Figura 9.7**, o aumento da seletividade a metano com a elevação da razão  $\text{H}_2/\text{CO}$ , o que consolida a teoria apresentada por Dry (1996). Os valores médios máximos encontrados para as temperaturas de 210  $^\circ\text{C}$  e 230  $^\circ\text{C}$ , no presente trabalho, são, respectivamente de 18,7% e 29,6%. Para o último caso, a seletividade a metano está muito alta, apontando para uma baixa seletividade a hidrocarbonetos de alta massa molar.

Myrstad et al. (2009) investigaram o desempenho de um reator microcanal carregado com  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , para a SFT. Para uma GHSV de 16,2 NL/gcat.h e pressão de 30 bar, foi observado um aumento da conversão de CO com a elevação da temperatura ( $T = 215\text{ }^\circ\text{C} - X_{\text{CO}} = 49\%$ ;  $T = 225\text{ }^\circ\text{C} - X_{\text{CO}} = 80\%$ ) entretanto, para as duas temperaturas investigadas, a seletividade a metano não se manteve

constante. Com base nos dados do trabalho de Myrstad et al. (2009) e no presente estudo, observa-se que a seletividade tem grandes oscilações para pequenos gradientes de temperatura, assim como para a conversão de CO, para a qual se percebem expressivos aumentos com o incremento da temperatura, conforme já discutido anteriormente.

#### 9.1.2.2.3 – Produtividade de hidrocarbonetos.

Para se avaliar o rendimento da reação, em termos de produção de óleo leve, óleo pesado e água, foi observada, durante a Corrida 3, a massa gerada destes componentes. Durante os experimentos, para a produção de óleo pesado, podem ocorrer algumas interferências externas à reação, tais como: formação de filme dentro das tubulações e equipamentos, o que mascara a real produtividade da reação; e desativação do catalisador em decorrência do tempo de reação com consequente perda de produtividade.

A **Tabela 9.3** apresenta os dados de rendimentos para óleo leve e pesado, além de água, em diferentes condições de temperatura e razão  $H_2/CO$ . A premissa para a obtenção dos dados de produtividade foi o somatório de todas as massas obtidas durante os testes realizados na Corrida 3, massa de catalisador utilizada no reator (massa de produto/ (massa de catalisador x tempo)).

Pela **Tabela 9.3**, observa-se uma tendência de redução da quantidade de óleo leve e um aumento da massa de óleo pesado, com o incremento da temperatura. Além disso, à temperatura de 230 °C, a quantidade de água gerada na reação foi significativamente maior do que a 210 °C.

Alguns autores relataram o efeito da água na SFT. Das et al. (2004) reportaram que a seletividade a metano foi reduzida durante o período em que se adicionou, ao reator, 10% de água. Além disto, quando a quantidade de água aumentou para 20% e 30%, a seletividade a metano foi significativamente menor. Bertole et al. (2002) demonstraram que com a redução da seletividade a metano, houve um incremento na seletividade a  $C_{5+}$ , com o aumento da pressão parcial da água.

**Tabela 9.3** – Rendimentos de hidrocarbonetos e água para a Corrida 3, realizada na unidade piloto FT-01.

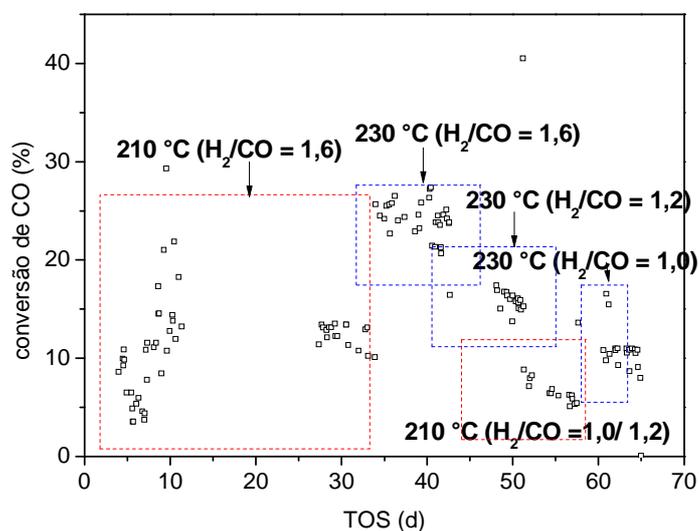
Parâmetros operacionais		Rendimento		
Temperatura (°C)	Relação H <sub>2</sub> /CO	Óleo leve (g/g <sub>cat</sub> .h)	Óleo pesado (g/g <sub>cat</sub> .h)	Água (g/g <sub>cat</sub> .h)
210	1,0	0,016	-	0,043
	1,2	0,024	0,0089	0,060
	1,6	0,021	0,011	0,097
	2,0	0,014	-	0,056
230	1,0	0,0097	-	0,048
	1,2	0,059	0,016	0,202
	1,6	0,0051	0,025	0,167
	2,0	-	-	-

A presença de água na SFT pode evitar a formação de coque sobre a superfície do catalisador, que poderia ocupar uma parte da fase ativa e, conseqüentemente, inibir a reação de Fischer-Tropsch. Além disto, a água é fonte de hidrogênio, o qual é necessário para formar  $-CH_2-$ ,  $-CH_3-$  e outras espécies alquiladas, provocando, portanto, um aumento no consumo de CO. Sendo assim, o aumento da pressão parcial da água pode aumentar a atividade catalítica e alterar a seletividade, devido à redução da formação de CH<sub>4</sub> e provocar, conseqüentemente, o incremento do tamanho da cadeia carbônica.

A **Tabela 9.3** permite, ainda, se perceber que na temperatura de 230 °C, há maior formação de óleo pesado e também de água gerada durante a reação. Possivelmente, o aumento da temperatura favorece o escoamento do óleo pesado formado nos poros do catalisador, no reator e nas tubulações e, com isto, aumenta o rendimento em óleo pesado gerado nestas condições, o que não quer dizer que o mesmo seja formado à 230 °C. O ensaio experimental para a temperatura de 230 °C e relação H<sub>2</sub>/CO igual a 2,0, não foi possível de ser realizado, devido à indisponibilidade de operação da FT-01.

Em relação ao óleo leve, observa-se que há maior produtividade para a temperatura de 210°C, o que estaria contradizendo o que Sari et al. (2009) e Tavasoli et al. (2010) relataram em seus estudos. Uma hipótese é que esses trabalhos tenham sido realizados em escala de bancada, com catalisadores diferentes na forma de pó, e no presente trabalho, apresentam-se os dados obtidos em planta piloto, como o catalisador na forma de pellet. É possível que, somente a forma de apresentação de um mesmo catalisador, já possa ocasionar alterações no comportamento da transferência de massa de reagentes e produtos.

Li & Davis (2004) relataram que a água na SFT pode ter o efeito de desativar o catalisador, reduzindo, com o tempo, a conversão de CO, já que a adsorção da água pode inibir, irreversivelmente, a atividade catalítica. No presente estudo, a programação experimental não permitiria a percepção da redução da conversão de CO, com o tempo, portanto não se pode dizer nada a respeito da desativação do catalisador, conforme pode ser evidenciado na **Figura 9.8**.



**Figura 9.8** – Perfil de conversão de CO com o tempo de operação, durante a Corrida 3.

Como se pode concluir, o efeito da água ainda é bastante divergente, para diferentes tipos de catalisadores de cobalto e deverá ser, ainda, motivo de bastante discussão na comunidade científica. Entretanto, conforme relatado, existem trabalhos consolidados na literatura, afirmando que a seletividade a metano é reduzida com o aumento da pressão parcial de água e, conseqüentemente, há um aumento na seletividade a óleos.

#### 9.1.2.2.4 – Seletividade a C<sub>5+</sub>

Uma das propriedades mais importantes na avaliação dos produtos da SFT é a seletividade a hidrocarbonetos. A partir deste parâmetro, é possível avaliar a eficiência da reação, do catalisador, da probabilidade de se ter um determinado tipo de produto, e o tipo de beneficiamento que o produto precisará sofrer depois da SFT. Entretanto, não há, ainda, um consenso a respeito do mecanismo da reação de Fischer-Tropsch. De qualquer forma, o comportamento da seletividade a C<sub>5+</sub>, depende do tipo de catalisador, temperatura, pressão, relação H<sub>2</sub>/CO, morfologia do catalisador, etc.

A **Figura 9.9** ilustra uma amostra de parafina coletada durante a operação da FT-01. A textura deste componente indica que existem compostos de alta massa molar em sua composição, conforme será detalhado posteriormente.

Elbashir (2005) afirmou que o modelo mais comum, que descreve a distribuição de hidrocarbonetos gerados na SFT, é o Anderson-Schultz-Flory (ASF). A premissa desse modelo é o processo de polimerização que ocorre durante a reação de Fischer-Tropsch, o qual se inicia na superfície do catalisador, a partir de um monômero que contém um átomo de carbono. O crescimento da cadeia ocorre pela adição de um outro monômero ao primeiro e assim por diante. Quando a cadeia para de crescer, devido à adição ou subtração de hidrogênio, os produtos são desorvidos da superfície do catalisador, deixando o sítio livre para uma nova polimerização.

Song et al. (2004) descreveram uma co-relação entre o parâmetro  $\alpha$  e a temperatura, conforme pode ser evidenciado na **Equação 9.1**, aplicada a catalisadores que têm o Co como fase ativa.

$$\alpha = \left( A \frac{y_{CO}}{y_{H_2} + y_{CO}} + B \right) [1 - 0,0039(T - 533)] \quad (\text{Equação 9.1})$$

Onde  $\alpha$  é o fator de probabilidade de crescimento da cadeia;  $y_{CO}$  e  $y_{H_2}$  são a concentração de CO e H<sub>2</sub> no gás de síntese; T é a temperatura da reação em K; A é igual a  $0,2332 \pm 0,074$ ; B é igual a  $0,6330 \pm 0,420$ .



**Figura 9.9** – Amostra de parafina coletada durante a Corrida 3.

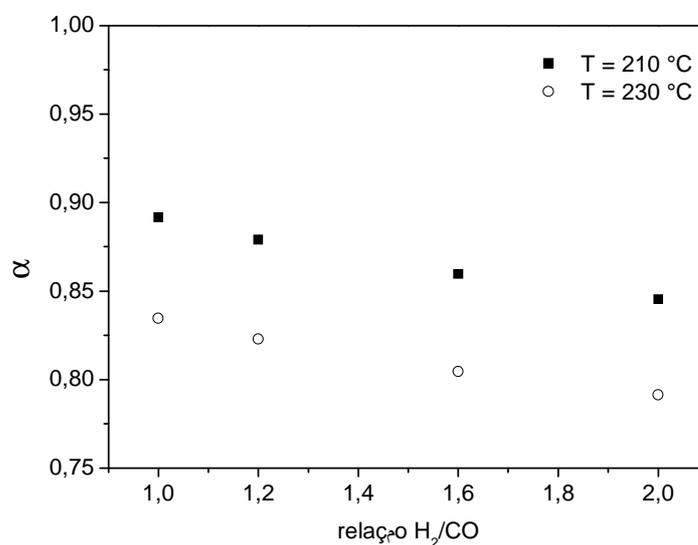
Com base nas condições estabelecidas neste trabalho, e a partir da **Equação 9.1**, determinou-se o comportamento de  $\alpha$  com a variação da relação H<sub>2</sub>/CO, conforme apresentado na **Figura 9.10**.

A **Figura 9.10** mostra uma redução do parâmetro  $\alpha$  com o aumento da relação H<sub>2</sub>/CO, para ambas as temperaturas estudadas. Esta tendência é esperada devido ao aumento da seletividade a metano, com a redução da pressão parcial de CO e com o aumento da temperatura (**Figura 9.7**). O que pode ser observado na **Figura 9.10**, é que na temperatura de 230 °C, há maior tendência a

formar hidrocarbonetos na faixa dos destilados médios, entretanto, pode haver também formação de lubrificantes e parafinas.

A **Figura 9.11** apresenta a curva de distribuição dos hidrocarbonetos, para as parafinas produzidas a 210 °C e 230 °C com a relação H<sub>2</sub>/CO de 1,0, 1,2, 1,6 e 2,0. Como podem ser evidenciadas, as curvas não apresentaram expressivas diferenças, com a variação da relação H<sub>2</sub>/CO.

A **Tabela 9.4** ilustra a correspondência entre a variação da relação H<sub>2</sub>/CO e o parâmetro  $\alpha$ , nas temperaturas de 210 °C e 230 °C. Percebe-se que o valor experimental do parâmetro  $\alpha$ , não variou significativamente, para diferentes relações H<sub>2</sub>/CO, nas temperaturas investigadas, contrariando o que Song et al. (2004) apresentaram no modelo descrito na **Equação 9.1**. Entretanto, os desvios encontrados em relação ao modelo, na temperatura de 210°C, não são expressivos quando comparados aos obtidos a 230 °C. Estes resultados indicam que possivelmente os parâmetros A e B, devem ser ajustados de forma que descrevam a probabilidade de formação da cadeia carbônica, para este estudo, dentro dos limites estabelecidos por estes autores.

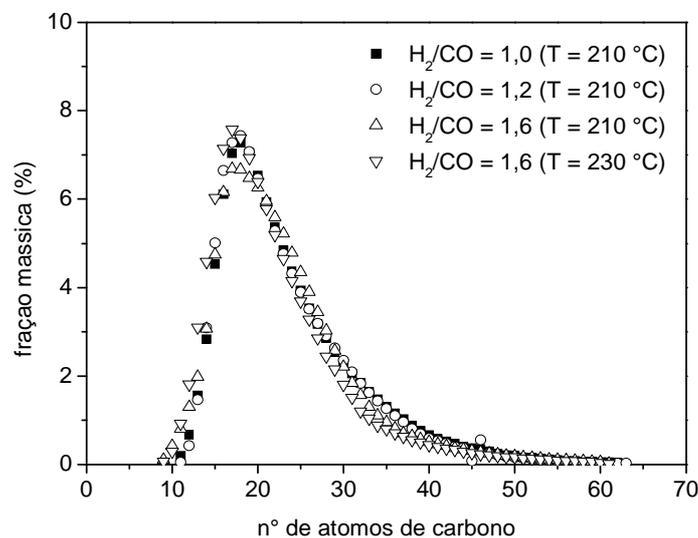


**Figura 9.10** – Perfil do parâmetro  $\alpha$  (obtido a partir do modelo publicado por Song et al., 2004) com a variação da relação H<sub>2</sub>/CO em diferentes temperaturas.

**Tabela 9.4** – Parâmetro  $\alpha$  obtido experimentalmente

<i>Temperatura</i>	<i>Relação H<sub>2</sub>/CO</i>	<i><math>\alpha</math></i>	<i>Desvio (%) em relação ao modelo de Song et al. (2004)</i>
210	1,0	0,8628	3,23
210	1,2	0,8562	2,58
210	1,6	0,8624	0,32
230	1,6	0,8616	6,61

Uma hipótese para não terem ocorrido significativas alterações nos valores do parâmetro  $\alpha$  é a do catalisador ser mesoporoso e, por isso, haver maior seletividade para formação de hidrocarbonetos na faixa do querosene de aviação e diesel, conforme pode ser observado na **Figura 9.11**. Com isto, o parâmetro em tela pode não ter significativas alterações.



**Figura 9.11** – Curva de distribuição dos hidrocarbonetos gerados na Unidade Piloto FT-01.

Segundo Rauch et al. 2013, a relação  $H_2/CO$  influencia, significativamente, na conversão de CO, conforme já demonstrado através da **Figura 9.6**, além de impactar na seletividade a  $C_{5+}$ , na distribuição dos produtos e na probabilidade de aumento da cadeia (parâmetro  $\alpha$ ). Estes autores afirmam que o tamanho da cadeia aumenta com a redução da relação  $H_2/CO$ , porém, para esta condição, percebe-se um aumento na produção de olefinas, já que há menor quantidade de hidrogênio livre para a reação, promovendo, assim, a formação de duplas ligações na cadeia carbônica.

A **Tabela 9.5** apresenta o comportamento da relação olefina/parafina, variando-se a razão  $H_2/CO$ . Observa-se que a tendência aqui indicada é a mesma apontada por Rauch et al. (2013), no qual há um aumento da produção de olefinas com a redução da razão  $H_2/CO$ .

**Tabela 9.5** – Relação olefina/parafina para diferentes relações  $H_2/CO$  a 210 °C

<i>Relação <math>H_2/CO</math></i>	<i>Olefina / parafina</i>
1,0	0,02976
1,2	0,02312
1,6	0,00311

Em relação aos dados apresentados na **Tabela 9.4**, a respeito do parâmetro  $\alpha$ , possivelmente, nas condições investigadas, as alterações ocorrem somente na seletividade, conforme apresentado na **Tabela 9.6**, entretanto, o efeito global de formação da cadeia deve sofrer influência de outras propriedades. Sapag et al. (2001) relataram que para a otimização da produção de hidrocarbonetos líquidos na SFT se faz necessária uma alteração na distribuição ASF. Uma alternativa para realizar esta mudança é reduzir a formação de hidrocarbonetos pesados, a partir de restrições geométricas provocadas pela textura dos poros dos catalisadores, evitando-se o aumento da cadeia de carbono,

considerando-se que o mecanismo desta reação é de um processo de polimerização.

**Tabela 9.6** – Seletividade em escala piloto do CFT-01.

<i>Condição operacional</i>				
Temperatura	210	210	210	230
Relação H <sub>2</sub> /CO	1,0	1,2	1,6	1,6
<i>Seletividade (%)</i>				
CH <sub>4</sub>	10,4	14,4	18,7	29,6
C <sub>2</sub> – C <sub>4</sub>	8,6	13,5	11,2	19,1
C <sub>5</sub> – C <sub>11</sub>	35,7	58,1	47,6	32,1
C <sub>12</sub> – C <sub>18</sub>	13,6	4,4	7,3	7,7
C <sub>19+</sub>	31,6	9,6	16,1	12,5

Em relação aos dados apresentados na **Tabela 9.6**, diversos autores (JAGER, (1998); DRY, (1996) e RAUCH, et al., (2013)) descrevem que o aumento da temperatura reduz a formação dos hidrocarbonetos mais pesados, como pode ser verificado nos resultados destacados nesta tabela.

Percebe-se, pela **Tabela 9.6**, que, para a relação H<sub>2</sub>/CO igual a 1,6, à temperatura de 210 °C e de 230 °C, obtiveram-se, as seletividades de C<sub>12+</sub> iguais a 23,4% e a 20,2%, respectivamente. Já para a faixa dos hidrocarbonetos entre C<sub>1</sub> – C<sub>4</sub>, houve um expressivo aumento da seletividade para a temperatura de 230 °C (48,7%) quando comparado à condição de 210 °C (29,9%). A explicação para este fenômeno é que o aumento de temperatura promove o aumento da pressão parcial de H<sub>2</sub> e, assim, um maior número de espécies deste componente está presente na superfície do catalisador, conduzindo à terminação da cadeia e à saída dos hidrocarbonetos (SHARIFNIA et al., 2005). O efeito difusivo dos reagentes e a saída dos produtos pode alterar a cinética da reação e, consequentemente, a sua seletividade.

Com respeito à variação da relação  $H_2/CO$ , na temperatura de 210 °C, pode-se observar na **Tabela 9.6**, que há uma tendência de redução da fração  $C_{19+}$  com o aumento desta relação. Este comportamento foi percebido também por Visconti et al. (2007), os quais também utilizaram  $Co/Al_2O_3$  como catalisador, na temperatura de 230 °C e pressão de 20 bar. Rauch et al. (2013) explicaram que a tendência da redução da seletividade a hidrocarbonetos pesados deve-se ao fato de se ter maior quantidade de hidrogênio livre com o aumento da relação  $H_2/CO$  e, com isto, este componente competir com o carbono na entrada do sítio ativo, impedindo a combinação das espécies de carbono.

#### 9.1.2.2.5 – Comparação entre os dados obtidos em escala de bancada e piloto.

Devido ao catalisador CFT-01 ter sido o que apresentou melhor resposta aos testes experimentais em escala de bancada, este foi selecionado para ser avaliado em escala piloto, conforme já comentado anteriormente. A **Tabela 9.7** apresenta as condições operacionais estabelecidas e os valores de conversão correspondentes para experimentos realizados nas duas escalas.

As condições operacionais entre os testes experimentais realizados nas unidades de bancada e piloto não são idênticas, entretanto, é possível perceber que a conversão de CO manteve-se praticamente constante. Este resultado era esperado, já que a conversão é característica do catalisador, entretanto isto não quer dizer que não existam limitações difusionais de forma a comprometer a seletividade dos componentes desejados.

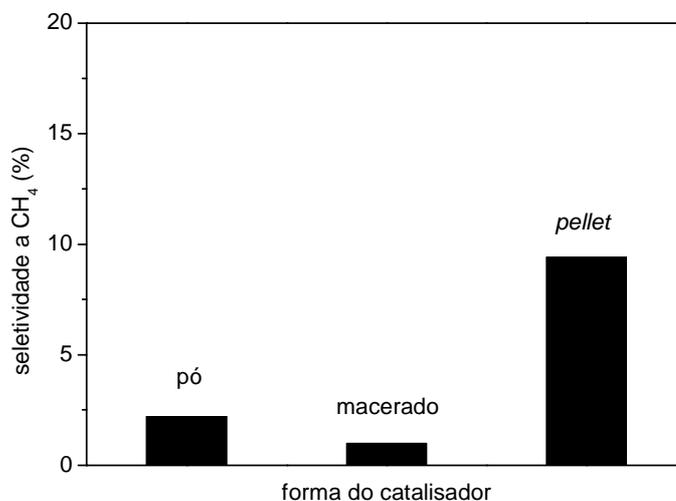
Possivelmente, os efeitos fluidodinâmicos, surgidos na transferência de massa dos reagentes para o *pellet* quando comparado com a forma pó ou macerada do mesmo catalisador, interferem, de forma decisiva, na difusão do  $H_2$  e CO até o sítio ativo. No catalisador em fase pó ou *pellet* macerado, há um menor comprimento livre até a fase ativa e, assim, a sua acessibilidade é mais fácil do que na forma *pellet*, a qual tem maior espessura, sendo necessária a realização de um maior percurso dos reagentes até o seu interior.

**Tabela 9.7** – Dados obtidos em escala de laboratório e em piloto

Escala de laboratório (FRAGA et al., 2011)			Escala piloto	
Temperatura (°C)	210	210	Temperatura (°C)	210
Pressão (bar)	10	10	Pressão (bar)	20
Razão H <sub>2</sub> /CO	2,0	2,0	Razão H <sub>2</sub> /CO	2,0
Forma física	pó	pellet macerado	Forma física	pellet
GHSV (NL/h.g <sub>cat</sub> )	X <sub>CO</sub> (%)	X <sub>CO</sub> (%)	GHSV (NL/h.g <sub>cat</sub> )	X <sub>CO</sub> (%)
3,83	14,7	13,2	2,27	13,06 ± 2,40

Iglesia et al. (1995) investigaram o efeito da seletividade a metano, para diferentes formas do catalisador (pó, *pellet* e *pellet* macerado). Os resultados demonstraram que a seletividade a CH<sub>4</sub> aumenta, expressivamente, quando a reação é realizada com o catalisador na forma de *pellet*. Com isso, as frações dos componentes mais pesados (C<sub>5+</sub>) diminuem. Este efeito também foi percebido no presente trabalho, conforme mostrado na **Figura 9.12**.

Segundo Iglesia et al. (1995) a taxa de reação e a seletividade a C<sub>5+</sub> diminuem com o aumento do tamanho do *pellet*, devido à redução da concentração de CO dentro do *pellet* e, com isso, a taxa de reação torna-se limitada pela difusão. Sendo assim, já que a difusão de hidrogênio é mais rápida do que a do CO, ele chega primeiro no sítio ativo e, desta forma, a reação de polimerização da cadeia tem sua taxa reduzida, impedindo a multiplicação do grupo funcional –CH<sub>2</sub>-. Esta hipótese explica o aumento da seletividade a metano, com o aumento do tamanho do *pellet*.



**Figura 9.12** – Seletividade a metano para diferentes formas do catalisador CFT-01, com uma conversão de CO em torno de 13%.

Em se tratando da seletividade obtida para o metano, no estudo em escala de laboratório, percebe-se que o catalisador em pó provoca um ligeiro aumento em relação ao pellet macerado. Uma hipótese para este resultado é a presença de ligantes entre as partículas, já que estes componentes fazem parte da composição do pellet e com isso, promovendo um melhor desempenho do catalisador.

Em síntese, as condições experimentais utilizadas na unidade piloto, alteraram a performance do catalisador CFT-01, contribuindo, assim, para a mudança na seletividade a C<sub>5+</sub> e no aumento da quantidade de CH<sub>4</sub>, na composição final. Como a aplicação deste catalisador é para a produção de hidrocarbonetos na faixa compreendida entre a gasolina e o diesel (C<sub>5</sub> – C<sub>18</sub>), os resultados revelaram-se bastante promissores (**Tabela 9.6**), porém não foi possível se realizar uma comparação entre as seletividades para hidrocarbonetos de alta massa molar, entre as escalas em estudo, em virtude de não se ter disponibilidade do equipamento de análise.

# **Capítulo 10**

## **Influência da difusividade nos dados de conversão e seletividade da reação de Fischer-Tropsch**

*Com base nos dados coletados do estudo difusivo de hidrocarbonetos no catalisador CFT-01 e no seu desempenho na etapa reacional, é possível prever qual o mecanismo de difusão de n-parafinas que ocorre assim como, propor melhoria neste catalisador de forma a garantir o escoamento dos produtos gerados na reação de Fischer-Tropsch.*

*Em se tratando de uma avaliação quantitativa a respeito da contribuição da difusividade dos reagentes e produtos na síntese de Fischer-Tropsch, não foram evidenciadas estudos no estado da arte de forma que permitisse uma comparação com os dados ora apresentados neste trabalho.*

*O presente capítulo tem como principal objetivo, discutir o efeito da difusividade limitante nos dados obtidos de conversão e seletividade, conforme apresentados no CAPÍTULO 9.*

### **10.1 – Estudo da difusividade limitante na dessorção dos hidrocarbonetos**

Conforme apresentado no trabalho de Keil (1999), a transferência de massa em um poro, pode ser descrita como o somatório de todos os tipos de fluxos que ocorrem no transporte da molécula. Sendo assim, como forma de conhecer a difusividade limitante no processo de dessorção dos hidrocarbonetos estudados nesse trabalho, foram calculadas as difusividades molecular ( $D_m$ ), a de Knudsen ( $D_k$ ) e a de Superfície ( $D_s$ ), conforme apresentado na **Tabela 10.1**, considerando os dados de porosidade e tortuosidade (**Tabela 7.4**). As condições para os

resultados apresentados nesta tabela são para o catalisador na forma de pó, estudado no LP1/UFC.

Para o cálculo da difusão molecular, utilizou-se o método de Fuller, Schetter e Giddings (**Equação 4.2**), considerando a mistura sorbato e hélio (gás de arraste). Para obtenção da difusividade de Knudsen, empregou-se a **Equação 4.3**. A difusividade superficial foi calculada levando-se em conta a tortuosidade e a porosidade.

Como pode ser evidenciado na **Tabela 10.1**, a difusividade molecular e a de Knudsen não têm expressiva importância quando comparadas aos dados de difusividade na superfície, tornando esta última a etapa limitante no estudo de difusão no catalisador CFT-01.

**Tabela 10.1** – Dados de difusividade dos alcanos estudados neste trabalho para o catalisador na forma de pó.

Sorbato	Temperatura (°C)	$D_m$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_k$ (m <sup>2</sup> /s)	$KD_s$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_s$ (m <sup>2</sup> /s)
n-C <sub>7</sub>	190	5,25 x 10 <sup>-5</sup>	1,67 x 10 <sup>-6</sup>	3,3 x 10 <sup>-12</sup>	1,0 x 10 <sup>-17</sup>
	210	5,61 x 10 <sup>-5</sup>	1,74 x 10 <sup>-6</sup>	3,1 x 10 <sup>-12</sup>	1,3 x 10 <sup>-17</sup>
	230	6,07 x 10 <sup>-5</sup>	1,81 x 10 <sup>-6</sup>	3,1 x 10 <sup>-12</sup>	1,5 x 10 <sup>-17</sup>
n-C <sub>9</sub>	190	4,59 x 10 <sup>-5</sup>	1,30 x 10 <sup>-6</sup>	1,2 x 10 <sup>-12</sup>	0,36 x 10 <sup>-17</sup>
	210	4,94 x 10 <sup>-5</sup>	1,36 x 10 <sup>-6</sup>	1,3 x 10 <sup>-12</sup>	0,35 x 10 <sup>-17</sup>
	230	5,30 x 10 <sup>-5</sup>	1,41 x 10 <sup>-6</sup>	0,89 x 10 <sup>-12</sup>	0,16 x 10 <sup>-17</sup>
n-C <sub>12</sub>	190	3,91 x 10 <sup>-5</sup>	0,98 x 10 <sup>-6</sup>	1,1 x 10 <sup>-12</sup>	0,04 x 10 <sup>-17</sup>
	210	4,22 x 10 <sup>-5</sup>	1,02 x 10 <sup>-6</sup>	1,3 x 10 <sup>-12</sup>	0,05 x 10 <sup>-17</sup>
	230	4,57 x 10 <sup>-5</sup>	1,06 x 10 <sup>-6</sup>	1,7 x 10 <sup>-12</sup>	0,07 x 10 <sup>-17</sup>
n-C <sub>16</sub>	190	3,35 x 10 <sup>-5</sup>	0,74 x 10 <sup>-6</sup>	2,9 x 10 <sup>-12</sup>	0,33 x 10 <sup>-17</sup>
	210	3,61 x 10 <sup>-5</sup>	0,77 x 10 <sup>-6</sup>	3,4 x 10 <sup>-12</sup>	0,46 x 10 <sup>-17</sup>
	230	3,87 x 10 <sup>-5</sup>	0,80 x 10 <sup>-6</sup>	3,6 x 10 <sup>-12</sup>	0,52 x 10 <sup>-17</sup>

O fato do catalisador CFT-01 ser mesoporoso, explica porque a difusividade de Knudsen e a molecular não influenciam expressivamente no transporte dos alcanos para o meio externo. A difusividade de Knudsen é diretamente proporcional ao diâmetro do poro, ou seja, para a região dos mesoporos, a chance do sorbato confrontar-se na parede do poro é menor, já que há mais espaço do que no microporos. Para a difusão molecular, o choque entre as moléculas fica menos intenso no escoamento do sorbato para os mesoporos, o que torna esse tipo de difusão com maior influência para os microporos.

O mecanismo de difusão depende do diâmetro de poro ou mais especificamente, sobre a relação entre o diâmetro do poro, o caminho livre médio e o diâmetro de colisão das moléculas de sorbato. À medida que o tamanho de poros diminui, a difusão de Knudsen e a de superfície tornam-se dominantes (RUTHVEN, 2006). Esse fenômeno descrito por Ruthven (2006), pode ser observado na **Tabela 10.1**, no qual, a difusão de superfície tem significativa contribuição na difusividade efetiva. Entretanto, como não foram realizados experimentos variando o diâmetro de poro no catalisador CFT-01, não é possível validar que a afirmação de Ruthven (2006) é verdadeira para este trabalho.

Keil (1999) afirmou que a difusão de superfície descreve o movimento molecular na etapa de adsorção (física ou química) na parede do poro. Segundo este autor, em condições severas de pressão, a difusividade de superfície contribui de forma decisiva no fluxo do sorbato para o meio externo. No presente trabalho, a pressão não foi uma variável estudada, entretanto, as elevadas temperaturas utilizadas durante os experimentos, podem ter permitido que a fisissorção fosse mais intensa, favorecendo a interação sorbato-catalisador.

Provavelmente, devido o catalisador CFT-01 ser majoritariamente mesoporoso, com diâmetro de poro de 62 Å, não há restrição de espaço dentro dos poros para que o sorbato percorra até o meio externo. Sendo assim, a adsorção ocorre na superfície do catalisador e assim, a interação química entre o suporte e o sorbato pode estar limitando a saída da molécula para fora do poro. Segundo RUTHVEN (2006), quando o tamanho dos poros se torna comparável ao

diâmetro efetivo da molécula, os componentes não escapam do campo de força das paredes dos poros, mesmo que a molécula esteja no centro do poro.

O mecanismo apresentado na **Figura 4.5**, pode ser um indicativo de como ocorre à difusão de superfície no catalisador CFT-01, já que este tipo de difusão apresenta-se como a etapa limitante no escoamento dos hidrocarbonetos, conforme apresentado na **Tabela 10.1**. Além das interações entre os hidrocarbonetos e o suporte ( $\gamma$ -alumina), outra hipótese conforme relatada no trabalho de Karger & Valiullin (2011) é que pode estar havendo condensação do sorbato sobre o poro, o que limitaria a transferência de massa até o meio externo, já que haveria redução do diâmetro do poro ou até a total obstrução do mesmo. Em catalisadores aplicados na SFT, esse fenômeno pode ser bastante comum, já que os produtos da reação podem ser moléculas de alta massa molar.

A **Tabela 10.1** aponta que houve variação de todos os tipos de difusividade com a temperatura, para todos os hidrocarbonetos estudados, mesmo que pequena. Esse fato não quer dizer que as temperaturas investigadas, não influenciem de forma decisiva na interação sorbato-adsorvente, conforme relatado anteriormente. O trabalho de Kappor & Yang (1990) descreveu essa premissa.

Ruthven et al. (2008) estudaram a difusividade de n-heptano em SBA-15 biporoso (micro e mesoporo), variando a microporosidade. Os resultados deste trabalho apontaram que quanto maior a microporosidade, menor é a difusividade efetiva. O estudo foi conduzido a 30°C e a energia de ativação apresentou a mesma tendência de aumento da difusividade. Esses resultados caracterizaram que quanto maior a mesoporosidade, maior a probabilidade da difusão de superfície ser a etapa limitante.

Outro fato importante identificado na **Tabela 10.1** é o efeito da redução da difusividade de superfície com o aumento do número de átomos de carbono, seguindo a seguinte tendência:  $D_S C_7 > D_S C_9 > D_S C_{12}$ , a qual é o perfil esperado para esse fenômeno. Na difusividade efetiva, esse comportamento não é tão claro devido a contribuições de outros tipos de difusividade, da porosidade e da tortuosidade. Para o n-C<sub>16</sub>, observa-se que os valores não acompanharam a

tendência dos demais hidrocarbonetos. Possivelmente isso ocorreu devido a baixa concentração desse sorbato na fase fluida nas condições experimentais utilizadas.

Conforme já mencionado no CAPÍTULO 7, o catalisador CFT-01 é mesoporoso com um pouco de microporosidade, e os dados da **Tabela 10.1** indicaram que a difusão de superfície é a etapa limitante no transporte dos hidrocarbonetos, validando, portanto, a tendência explicada por Ruthven et al. (2008).

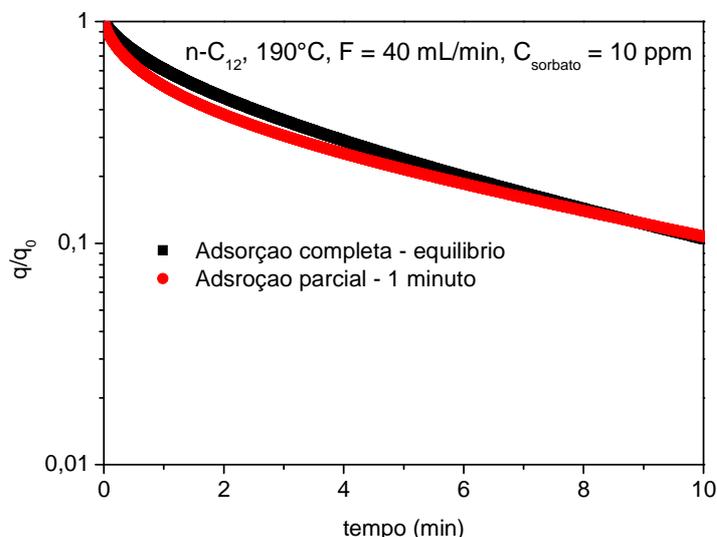
A **Tabela 10.2** apresenta os resultados de difusividade para o catalisador na forma de pellet. Como pode ser percebido nesta tabela, a difusividade de superfície é função da temperatura e do número de átomos de carbono, conforme esperado. Nos resultados apresentados nas **Tabelas 8.16, 8.17 e 8.18**, não se percebe nitidamente, o efeito da temperatura e do aumento da massa molar sobre a difusividade efetiva, devido possivelmente, a outros tipos de difusão associados, a porosidade e tortuosidade, conforme também ocorreu com o catalisador na forma de pó.

O efeito da difusividade de superfície como sendo a etapa controladora do processo difusivo para os hidrocarbonetos investigados neste trabalho se mantém para o catalisador na forma de pellet. Entretanto, percebe-se o efeito da constante de Henry sobre a difusividade de superfície. Comparando as **Tabelas 10.1 e 10.2** percebe-se que a difusividade efetiva, assim como a difusão de superfície estão sendo fortemente afetadas pelo parâmetro K, que deve estar associado ao efeito do tamanho da partícula e da porosidade do catalisador. Destaca-se ainda, ao confrontar as **Tabelas 10.1 e 10.2** que há uma diferença expressiva entre as difusividades de superfície que possivelmente sofreram influencia da interação entre o sorbato e o adsorvente. Além disso, as divergências entre os dados de difusão de superfície podem estar associadas a umidade presente no gás inerte e que não foi removida através da coluna de sílica, no aparato experimental da UFC. Certamente, será mais difícil a mobilidade do conjunto sorbato – água, o que pode interferir no tempo difusional.

**Tabela 10.2** – Dados de difusividade dos alcanos estudados neste trabalho para o catalisador na forma de pellet.

Sorbato	Temperatura (°C)	$D_m$ ( $m^2/s$ )	$D_k$ ( $m^2/s$ )	$KD_s$ ( $m^2/s$ )	$D_s$ ( $m^2/s$ )
n-C <sub>7</sub>	190	$5,25 \times 10^{-5}$	$1,67 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-7}$	$3,8 \times 10^{-11}$
	210	$5,61 \times 10^{-5}$	$1,74 \times 10^{-6}$	$0,86 \times 10^{-7}$	$17,3 \times 10^{-11}$
	230	$6,07 \times 10^{-5}$	$1,81 \times 10^{-6}$	$0,25 \times 10^{-7}$	$40,2 \times 10^{-11}$
n-C <sub>9</sub>	190	$4,59 \times 10^{-5}$	$1,30 \times 10^{-6}$	$6,5 \times 10^{-7}$	$0,27 \times 10^{-11}$
	210	$4,94 \times 10^{-5}$	$1,36 \times 10^{-6}$	$4,7 \times 10^{-7}$	$0,58 \times 10^{-11}$
	230	$5,30 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-7}$	$0,74 \times 10^{-11}$
n-C <sub>12</sub>	190	$3,91 \times 10^{-5}$	$0,98 \times 10^{-6}$	$56,2 \times 10^{-7}$	$0,04 \times 10^{-11}$
	210	$4,22 \times 10^{-5}$	$1,02 \times 10^{-6}$	$34,2 \times 10^{-7}$	$0,15 \times 10^{-11}$
	230	$4,57 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-6}$	$20,8 \times 10^{-7}$	$0,38 \times 10^{-11}$
n-C <sub>16</sub>	190	$3,35 \times 10^{-5}$	$0,74 \times 10^{-6}$	$92,7 \times 10^{-7}$	$0,001 \times 10^{-11}$
	210	$3,61 \times 10^{-5}$	$0,77 \times 10^{-6}$	$69 \times 10^{-7}$	$0,012 \times 10^{-11}$
	230	$3,87 \times 10^{-5}$	$0,80 \times 10^{-6}$	$92,3 \times 10^{-7}$	$0,010 \times 10^{-11}$

Gunadi & Brandani (2006) afirmaram em seus estudos que é possível avaliar se ocorre alguma resistência superficial na superfície adsorvente, o que poderia caracterizar a difusão de superfície. Segundo esses autores, se o sistema é controlado pela barreira superficial a concentração da fase adsorvida tanto para o teste com a adsorção completa, atingindo o equilíbrio, quanto para a parcial (não equilíbrio), devem apresentar o mesmo perfil, ou seja, uma curva se sobrepondo a outra. Esse comportamento foi observado no estudo realizado neste trabalho, utilizando n-C<sub>12</sub> como sorbato, a uma concentração de 10 ppm no gás de purga (N<sub>2</sub>) a 190 °C, conforme pode ser evidenciado na **Figura 10.1**.



**Figura 10.1** – Avaliação da resistência de superfície baseado no trabalho de Gunadi & Brandani (2006) utilizando o  $n-C_{12}$  como sorbato,  $N_2$  como gás de purga, vazão de  $40 \text{ mL/min}$  a  $190^\circ C$ .

A partir do comportamento apresentado na **Figura 10.1**, pode-se, além dos dados calculados nas **Tabelas 10.1** e **10.2**, demonstrar experimentalmente que ocorre difusividade de superfície devido às barreiras ocasionadas ao escoamento do sorbato sobre a superfície do catalisador.

## 10.2 – Influência da difusividade nos dados de conversão e seletividade na SFT utilizando o catalisador CFT-01.

De posse das conclusões obtidas nos trabalhos de Iglesia et al. (1993), Rytter et al. (2007) e de Witoon et al. (2011) e dos resultados obtidos no presente capítulo é possível observar que a difusão muito provavelmente é a etapa controladora da reação de Fischer-Tropsch, para esse tipo de catalisador. Isso porque o catalisador CFT-01 apresenta-se como majoritariamente mesoporoso e

assim, a difusão não é devidamente facilitada de forma que garanta o escoamento dos hidrocarbonetos para o meio externo.

Uma forma de avaliar a influência da difusividade no escoamento dos hidrocarbonetos pode ser realizada a partir dos dados apresentados nas **Tabelas 10.1 e 10.2**, na qual mostra que a difusividade de superfície é o tipo de difusão que controla a saída dos componentes estudados para o meio externo. É sabido que na difusão de superfície, há uma forte tendência de formação de camadas devido à interação entre o sorbato e o adsorvente e com isso, pode haver a condensação dos hidrocarbonetos dentro dos poros (conforme ilustração da **Figura 4.5**), e dificultando a acessibilidade aos sítios ativos e a saída dos produtos gerados na reação.

Não foram encontrados na literatura dados reais de difusividade obtidos durante a reação de Fischer-Tropsch, de forma que os dados coletados no presente trabalho fossem comparados, entretanto, muito provavelmente os valores obtidos para a conversão de CO e a baixa seletividade para C<sub>19+</sub> estão associados ao mecanismo difusivo dos hidrocarbonetos ao meio externo, já que a formação de camadas sobre a superfície do catalisador dificulta ou impede a acessibilidade dos reagentes e assim, a reação de polimerização da cadeia é prejudicada.

É sabido que o gás hidrogênio tem maior difusividade que o monóxido de carbono e por esse motivo, muito provavelmente consegue ter maior acessibilidade ao sítio ativo. Sendo assim, muitos artigos na literatura que descrevem o mecanismo da reação de Fischer-Tropsch, reportam que o H<sub>2</sub> tem também a função de terminação da cadeia carbônica. Esse fato pode explicar a baixa seletividade a C<sub>19+</sub>, para o caso da relação H<sub>2</sub>/CO menor que 1,2, já que devido à condensação dos hidrocarbonetos no poro, ocasionado pela difusividade superficial, a chegada do CO a fase ativa fica limitada e assim, a fração de hidrogênio na fase ativa torna-se maior, propiciando a finalização e liberação da cadeia carbônica antes do prolongamento desejado para formação de hidrocarbonetos de cadeia longa.

Em se tratando da relação  $H_2/CO$  igual a 1,0, percebe-se uma expressiva diferença na seletividade a  $C_{19+}$  em relação as demais condições investigadas (**Tabela 9.6**). Esse fato pode ser um indicativo de que quanto menor a pressão parcial de hidrogênio, pode-se promover um maior tempo de residência no sítio ativo e assim, o aumento da cadeia carbônica.

Para o objetivo final do catalisador CFT-01, que é a geração de hidrocarbonetos intermediários (produção de querosene de aviação e diesel principalmente), os resultados de seletividade foram bastante promissores indicando que a mesoporosidade é importante de forma a garantir o produto na faixa esperada.

# **Capítulo 11**

## **Conclusões e Sugestões**

### **11.1- Conclusões**

O presente trabalho trata do estudo do comportamento difusivo de n-alcenos em um catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch, utilizando o método de ZLC. Além das experiências de laboratório, foram realizados experimentos em uma planta piloto para verificar o desempenho do catalisador e a sua seletividade a hidrocarbonetos de alta massa molecular, visando-se investigar o efeito da difusão sobre a cinética da reação.

Alguns autores, da literatura especializada na reação de Fischer-Tropsch, afirmam que a cinética da reação é fortemente afetada pela difusão dos reagentes e produtos. Não se encontraram na literatura, entretanto, evidências sobre o tipo de difusão que pode afetar o mecanismo da reação, nem, tampouco, estudos relativos à quantificação desta propriedade.

Neste contexto, o estudo ora apresentado revela-se pioneiro, trazendo, como principais contribuições científicas, pesquisas sobre: 1) aplicação do método ZLC para catalisadores suportados em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2) repetitividade e reprodutibilidade do método ZLC; 3) efeito do tamanho da partícula na difusividade efetiva obtida a partir do sistema ZLC; 4) ampliação de escala do estudo reacional de um catalisador aplicado à síntese de Fischer-Tropsch; 5) apresentação quantitativa do efeito da difusividade sobre a seletividade dos hidrocarbonetos gerados na SFT.

Os experimentos realizados sem o catalisador dentro da coluna do sistema ZLC, indicaram que não há influência do volume morto no estudo de difusividade, já que o tempo em que a concentração ( $C/C_0$ ) se reduz a  $10^{-2}$  é muito pequeno, quando comparado aos tempos dos ensaios realizados com catalisador, tanto na forma de pó quanto da forma em pellet.

Em virtude de não se dispor de dados da literatura a respeito de estudo de difusividade de n-parafinas em catalisadores aplicados à síntese de Fischer-Tropsch, foi necessário estabelecer condições adequadas para que o método ZLC fosse utilizado com vistas à obtenção da difusividade efetiva das n-parafinas. A primeira etapa realizada no LP1/UFC foi a investigação da granulometria mais apropriada para esse estudo, com o catalisador na forma de pó. Com base (a) nos testes em diferentes vazões e tipos de gás de purga, (b) no estudo para diferentes massas de catalisador na coluna ZLC, (c) na simulação realizada a partir do modelo matemático do ZLC e (d) no estudo estatístico, concluiu-se que o diâmetro de partícula que melhor respondeu aos requisitos do método foi o de 214  $\mu\text{m}$ , utilizando-se 5 mg de catalisador na coluna do sistema ZLC.

Para a avaliação da repetitividade e reprodutibilidade do método, foram realizados experimentos em dois equipamentos distintos, um localizado no LP1/UFC e o outro na Universidade de Edimburgo. Os resultados obtidos para difusividade, baseados no teste F, apresentaram boa repetitividade, entretanto, a reprodutibilidade ficou comprometida. Como motivos que contribuíram para este resultado, atribuem-se a ausência de uma coluna de sílica para remoção de umidade, a diferença na automação dos equipamentos e a sensibilidade dos sistemas ZLC às baixas concentrações do sorbato.

Observou-se o efeito da constante de Henry nos resultados apresentados de difusividade efetiva, tanto para o catalisador na forma de pó, quanto de pellet. Percebeu-se, também, uma discrepância entre os valores de K obtidos a partir dos dados de equilíbrio e os estimados a partir do parâmetro L, procedente do modelo do sistema ZLC. Estes resultados corroboram o fato de que, além da interação do sorbato com o catalisador, o efeito do tamanho do pellet altera os valores de K, já que o modelo ZLC tem como premissa o uso de cristais.

O efeito da temperatura e do tamanho da cadeia carbônica sobre a difusividade efetiva não é claro nos dois casos estudados (catalisador na forma de pó e pellet). Possivelmente, isto ocorreu devido a outros efeitos intrínsecos na difusividade efetiva, já que esta é um somatório de vários outros tipos de difusão. Entretanto, percebe-se que não há modificação significativa na difusividade efetiva

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

com a variação da concentração do sorbato no gás de purga, conforme esperado, já que para o método ZLC trabalha-se na região de Henry.

A partir dos experimentos realizados na Universidade de Edimburgo, percebeu-se que a difusividade efetiva para o catalisador na forma de pellet foi maior do que para o mesmo na forma de pó. Baseando-se no trabalho de Brandani et al. (2000), formulou-se a hipótese de que este comportamento está associado à não isotermicidade do pellet ou seja, o centro do pellet pode não estar na mesma temperatura da superfície, o que alteraria o comportamento difusivo.

Os dados de difusividade de n-parafinas encontrados no presente trabalho foram comparados aos da difusividade de semelhantes hidrocarbonetos obtidos a partir de diferentes técnicas e em tipos distintos de adsorventes. Os resultados apresentados neste estudo foram diferentes dos encontrados na literatura, devido, possivelmente, às seguintes causas: 1) características próprias do catalisador, que são diferentes dos outros adsorventes usados como comparativos; 2) diferença na origem da amostra e pré-tratamento da mesma; 3) barreiras na superfície do adsorvente; e 4) diferença na escala de tempo das medidas.

Em se tratando da comparação dos resultados de difusividade efetiva do presente estudo com os encontrados na literatura, para o método ZLC, observa-se que há uma similaridade quanto à ordem de grandeza obtida. É sabido que a difusividade é dependente da porosidade, tortuosidade, concentração de sorbato na superfície do catalisador e da temperatura. Sendo assim, o comportamento da difusividade das n-parafinas do presente estudo está coerente com o que é encontrado na literatura, para os mesmos alcanos avaliados, sabendo-se que os adsorventes são distintos.

O diâmetro molecular crítico de todos os n-alcanos estudados neste trabalho são bem menores do que o diâmetro médio do poro do catalisador CFT-01, evidenciando que não há restrição ao percurso da molécula quanto ao comprimento do poro. Entretanto, possivelmente, há uma forte influência da tortuosidade no escoamento dos hidrocarbonetos, na interação entre sorbato e adsorvente e no tamanho do catalisador.

Com base nos dados obtidos de difusividade efetiva, para o catalisador na forma de pó e em pellet, os resultados indicaram que a difusividade de superfície é a etapa limitante do processo difusivo dos n-alcenos. A difusividade molecular e a de Knudsen não influenciam, significativamente no mecanismo difusivo, o que já era esperado para um catalisador mesoporoso como o CFT-01. Sendo assim, a interação sorbato – catalisador influencia fortemente a migração das moléculas de n-alcenos para o meio externo, já que a difusão de superfície depende desta relação. Os efeitos da temperatura e do tamanho da cadeia carbônica ficaram evidentes a partir dos dados obtidos de difusão de superfície, o que indica que a difusividade efetiva é alterada por outros fenômenos difusivos.

O catalisador CFT-01 apresentou-se com a fase ativa bem distribuída sobre o suporte. Quanto à porosidade, o mesmo caracterizou-se como majoritariamente mesoporoso, com alguma microporosidade. Foi evidenciado que a tortuosidade é 2,16 e, portanto, segundo alguns artigos publicados, pode haver comprometimento do mecanismo de difusão dos hidrocarbonetos.

Quanto à operação da unidade piloto FT-01, foi avaliada a quantidade de catalisador no reator, de forma a se escolher a melhor condição, dentro das estudadas, para evitar disparos de temperatura durante a reação de Fischer-Tropsch. A condição que não levou a nenhum disparo de temperatura foi a proporção 1:4 (catalisador/diluyente). A proporção 2:1 levou, em diversas etapas da operação, a disparo de temperatura e, por esta razão, não foi possível se garantir uma estabilidade operacional. Foi observado também que, nos experimentos em que ocorreram disparos de temperatura, o catalisador não manteve a integridade física, tornando-se pó, enquanto que, para o experimento em que a temperatura do reator se manteve constante ao longo da reação, o catalisador manteve a integridade estrutural.

Com base no teste realizado na proporção de catalisador – diluyente 1:4, foram investigadas a influência da velocidade espacial, da temperatura e da relação  $H_2/CO$  na conversão dos reagentes. As conversões de CO e  $H_2$  diminuíram com o aumento da velocidade espacial e, por este motivo, a avaliação

da temperatura e da relação  $H_2/CO$  foi realizada com a menor velocidade espacial estudada ( $2,27 \text{ NL/h. g}_{\text{cat}}$ ).

Em se tratando da influência da temperatura sobre a conversão de CO e  $H_2$ , evidenciou-se que há uma forte influência da primeira sobre a segunda. Um exemplo disto é quando, para uma mesma relação  $H_2/CO$  de 1,6, a conversão de CO aumenta de  $11,63 \pm 4,97\%$  a  $T = 210 \text{ }^\circ\text{C}$  para  $24,27 \pm 1,70\%$  a  $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ . A produtividade de óleo pesado aumentou quando ocorreu o incremento de temperatura.

Quanto à variação da relação  $H_2/CO$ , observou-se que ocorreram poucas variações da conversão de CO e  $H_2$  com o aumento deste parâmetro, mostrando que o efeito da temperatura se sobrepõe à quantidade de hidrogênio nos reagentes.

No que diz respeito à seletividade a  $C_{5+}$ , não foram percebidas alterações significativas no parâmetro  $\alpha$ , com a variação da relação  $H_2/CO$  e com a temperatura. Quanto à relação olefina/parafina, na temperatura de  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ , constatou-se a redução desta proporção com o aumento da relação  $H_2/CO$ . Foi evidenciado que há uma tendência de decréscimo na seletividade a hidrocarbonetos de alta massa molar, com o aumento da relação  $H_2/CO$ , possivelmente devido à maior quantidade de  $H_2$ , facilitando a terminação da cadeia e liberando a molécula do sítio ativo.

Foram comparados os dados obtidos em escala de bancada e piloto. Os resultados apontaram para um incremento expressivo da seletividade a  $CH_4$  no teste em escala piloto, para uma mesma conversão de CO (em torno de 13%). Uma hipótese para este comportamento é o fato da difusão em um catalisador na forma de *pellet* ser mais restrita, devido ao maior comprimento médio do percurso e à tortuosidade, limitando a chegada do CO até o sítio ativo. Sendo assim, o  $H_2$  se difunde mais rapidamente, permitindo a finalização da cadeia e a liberação da fase ativa.

Existe uma unanimidade, na literatura, a respeito de ser a difusão dos produtos a etapa controladora da cinética da reação de Fischer-Tropsch. Não foram, entretanto, encontrados dados quantitativos no estado da arte que

---

*Estudo de difusividade de hidrocarbonetos em catalisador mesoporoso aplicado à síntese de Fischer-Tropsch e avaliação de seu desempenho*

permitissem se realizar a comparação da difusividade de n-parafinas no catalisador CFT-01. Possivelmente, os valores obtidos de conversão em todas as escalas testadas e a baixa seletividade para C<sub>19+</sub> podem ser explicados pela baixa difusividade encontrada para os hidrocarbonetos estudados neste trabalho. Isto porque se verificou que o maior efeito não está associado somente ao tamanho da cadeia e sim, à interação sorbato – adsorvente e à resistência na superfície da estrutura mesoporosa do catalisador.

Dentre os tipos de difusão calculados, a que apresentou menor valor foi à difusividade de superfície, indicando que esta é o tipo de difusão que governa o escoamento dos produtos até o meio externo. Neste tipo de difusão, pode haver uma tendência à condensação de produtos sobre a parede dos poros e, com isto, poderiam ocorrer restrições expressivas dentro do poro, impedindo que os produtos ou reagentes fluíssem. Sendo assim, os resultados deste fenômeno seriam a limitação de acessibilidade do CO ao sítio ativo, a menor conversão de CO, e a produção de hidrocarbonetos de menor tamanho de cadeia, já que, muito provavelmente, ocorreria um aumento na seletividade a CH<sub>4</sub>. Entretanto, como o objetivo do CFT-01 é produzir hidrocarbonetos de cadeia intermediária, para produção de nafta, querosene de aviação e diesel, a polimerização da cadeia deve ser interrompida de forma que não prolongue o seu raio crítico e, assim, permita a geração do produto na faixa desejada.

## 11.2- Sugestões para trabalhos futuros

Devido à complexidade e ao pioneirismo do tema estudado neste trabalho, o desenvolvimento desta tese de doutorado abre várias possibilidades de continuação de estudos a partir dos resultados obtidos nesta pesquisa. Dentre as sugestões para trabalhos futuros, destacam-se:

- Estudo de difusividade efetiva de n-alcenos, variando-se o diâmetro de poro no catalisador, para a síntese de Fischer-Tropsch assim como, verificação do seu efeito sobre a conversão dos reagentes e a seletividade dos produtos;
- Avaliação da difusividade efetiva em catalisador do tipo *egg-shell*, com observação dos dados experimentais da reação obtidos em escala de laboratório e piloto;
- Estudo do efeito da forma geométrica do *pellet* na difusividade efetiva de hidrocarbonetos;
- Otimização das condições operacionais do catalisador CFT-01, assim como avaliação da formação de coque durante a reação e, verificação da curva de desativação do mesmo.
- Instalação de uma coluna de sílica para remoção da umidade no laboratório da UFC e verificação do seu efeito nos dados de difusividade efetiva;
- Estudo da difusividade efetiva, utilizando-se o método ZLC, para misturas de hidrocarbonetos em um catalisador aplicado à síntese de Fischer-Tropsch;

- Avaliação da difusividade efetiva dos n-alcenos em um catalisador mesoporoso aplicado a SFT, utilizando outras técnicas de medidas de difusão.

# Referências

- BANAS, K.; BRANDANI, F.; RUTHVEN, D.M.; STALLMACH, F.; KARGER, J. *Combining macroscopic and microscopic diffusion studies in zeolites using NMR techniques*. **Magnetic Resonance Imaging**, v. 23, p. 227 – 232, 2005.
- BARCIA, P.S.; SILVA, J.A.C.; RODRIGUES, A.E. *Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 79, p. 145 – 163, 2005.
- BARDINA, I. A.; ZHUKOVA, O.S.; KOROLEVA, N.V.; LANGERUDI, N.S.; LAMIN, S.N. *Adsorption properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as measured by gas chromatography*. *Russian Journal of physical Chemistry*, v. 81 (3), p. 479 – 482, 2007.
- BARTHOLOMEW, C.H. *History of cobalt catalyst design for FTS*. **National Spring of the American Institute of chemical Engineers**, New Orleans, 2003.
- BEEKMAN, J.W. *Mathematical description of heterogeneous materials*. **Chemical Engineering Science**, v. 45, p. 2603 – 2610, 1990.
- BERTOLE, C.J.; MIMS, C.A.; KISS, G. *The effect of water on the cobalt-catalyzed Fischer-Tropsch synthesis*. **Journal of Catalysis**, v. 210, p. 84 – 96, 2002.
- BESCHMANN, S.F.; RIEKERT, L. *Kinetics of sorption of benzene and n-paraffins in large crystals of MFI zeolites*. **Zeolites**, v. 10, p. 798 – 801, 1990.
- BESSELL, S. *Support effects in cobalt-based Fischer-Tropsch catalysis*. **Applied Catalysis**, v. 96, p. 253 – 268, 1993.
- BHARADWAJ, S.S.; SCHMIDT, L.D. *Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas*. **Fuel Processing technology**, v. 42, p. 109 – 127, 1995.
- BORBA, C.E. *Modelagem da Remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo*. Tese de Doutorado em Engenharia Química, UNICAMP, 2006.
- BORG, O.; DIETZEL, P.D.C; SPJELKAVIK, A.I.; TVETEN, E.Z.; WALMSLEY, J.C.; DIPLAS, S.; ERI, S.; HOLMEN, A.; RYTTER, E. *Fischer-Tropsch synthesis: cobalt particle size and support effects on intrinsic activity and product distribution*. **Journal of Catalysis**, v. 259, p. 161 – 164, 2008.

- BORG, O.; ERI, S.; BLEKKAN, E.A.; STORSAETER, S.; WIGUM, H.; RYTTER, E.; HOLMEN, A. *Fischer-Tropsch synthesis over  $\gamma$ -alumina-supported cobalt catalysts: Effect of support variables*. **Journal of Catalysis**, v. 248, p. 89 – 100, 2007.
- BOUDREAU, B.P. *The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments*. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, p. 3139 – 3142, 1996.
- BRANDANI, F.; ROUSE, A.; BRANDANI, S.; RUTHVEN, D.M. *Adsorption kinetics and dynamic behavior of a carbon monolith*. **Adsorption**, v. 10, p. 99 – 109, 2004.
- BRANDANI, F.; RUTHVEN, D. M.; COE, C.G. *Measurement of adsorption equilibrium by Zero length column (ZLC) technique. Part 1: Single component systems*. **Industrial Engineering and Chemical Research**, v. 42, p. 1451 – 1461, 2003.
- BRANDANI, S. *Analytical solution for ZLC desorption curves with bi-porous adsorbent particles*. **Chemical Engineering Science**, v. 51, p. 3283 – 3288, 1996.
- BRANDANI, S. *Effects of nonlinear equilibrium on zero length column experiments*. **Chemical Engineering Science**, v. 53, p. 2791 – 2798, 1998.
- BRANDANI, S.; JAMA, M.A.; RUTHVEN, D.M. *ZLC measurements under non-linear conditions*. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 1205 – 1212, 2000.
- BRANDANI, S.; RUTHVEN, D.M. *Analysis of ZLC Desorption curves for gaseous systems*. **Adsorption**, v. 2, p. 133 – 143, 1996.
- CAVALCANTE JR, C.L.; AZEVEDO, D.C.S.; SOUZA, I.G.; SILVA, A.C.M.; ALSINA, O.L.S.; LIMA, V.E.; ARAUJO, A.S. *Sorption and diffusion of p-xylene and o-xylene and in aluminophosphate molecular sieve  $AlPO_4-11$* . **Adsorption**, v. 6, p. 53 – 59, 2000.
- CAVALCANTE JR, C.L.; SILVA, N.M.; AGUIAR, E.F.S.; SOBRINHO, E.V. *Diffusion of paraffins in dealuminated Y Mesoporous Molecular Sieve*. **Adsorption**, v. 9, p. 205 – 212, 2003.
- CAVALCANTE JR., C.L.; EIC, M.; RUTHVEN, D.M.; OCCELLI, M.L. *Diffusion of n-paraffins in offretite-erionite type zeolites*. **Zeolites**, v. 15, p. 293 – 307, 1995.
- CHIANG, H.L.; TSAI, J.H.; CHANG, D.H.; JENG, F.T. *Diffusion of hydrogen sulfide and methyl mercaptan onto microporous alkaline activated carbon*. **Chemosphere**, v. 41, p. 1227 – 1232, 2000.
- CHUI, Q.S.H.; ANTONOFF, H.B.; OLIVIERI, J.C. *Utilização de índices  $r$  e  $r'$  obtidos: determinação de água por Karl Fischer*. **Química Nova**, v. 25 (4), p. 657 – 659, 2002.

- CIOLA, R. *Fundamentos da catálise*. Editora da USP, São Paulo, 1981.
- CREMASCO, M.A. *Fundamentos de Transferência de Massa*. Editora da Unicamp, 1ª Edição, 1998.
- CUSSLER, E.L. *Diffusion mass transfer in fluid systems*. Cambridge University Press, 2ª Edição, 1997.
- DABROWSKI, A. *Adsorption from theory to practice*. **Advances in colloid and Interface Science**, v. 93, p. 135 – 224, 2001.
- DAS, T.K.; CONNER, G.J.; LI, J.; CHAUDHARI, K.; DAVIS, B.H. *Fischer-Tropsch synthesis: Effect of water on activity and selectivity for a cobalt catalyst*. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 147, p. 331 – 336, 2004.
- DEMIRBAS, A. *Progress and recent trends in biofuels*. **Progress in energy and combustion science**, v. 33, p. 1 – 18, 2007.
- DÍAS, E.; ORDÓÑEZ, S.; VEGA, A; COCA, J. *Adsorption properties of a Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using inverse gas chromatography*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 70, p. 109 – 118, 2004.
- DIJK, H.A.J. *The Fischer-Tropsch synthesis: A mechanistic study using transient isotopic tracing*. Tese de Doutorado, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2001.
- DING, L.P.; BHATIA, S.K.; LIU, F. *Kinetics of adsorption on activated carbon: applications of heterogeneous vacancy solution theory*. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 3909 – 3928, 2002.
- DING, M.; YANG, Y.; LI, Y.; WANG, T.; MA, L.; WU, C. *Impact of H<sub>2</sub>/CO ratios on phase and performance of Mn-modified Fe-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst*. **Applied Energy**, In press, corrected Proof, 2013.
- DRY, M.E. *Practical and Theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process*. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, p. 319 – 344, 1996.
- DRY, M.E. *The Fischer-Tropsch process: 1950 – 2000*. **Catalysis Today**, v. 71, p. 227 – 241, 2002.
- DUNCAN, W.L.; MOLLER, K.P. *A zero length criterion for ZLC chromatography*. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 5415 – 5420, 2000.
- EIC, M.; RUTHVEN, D.M. *A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity*. **Zeolites**, v. 8, p. 40 – 45, 1988 (a).

EIC, M.; RUTHVEN, D.M. *Diffusion of linear paraffins and cyclohexane in NaX and 5A zeolite crystals*. **Zeolites**, v. 8, p. 472 – 479, 1988 (b).

EIC, M.; RUTHVEN, D.M. *Intracrystalline diffusion of linear paraffins and benzene in silicalite studied by the ZLC method*. **Zeolites: Facts, Figure, Future**, v. 49, p. 897 – 905, 1989.

ERKEY, C.; RODDEN, J.B.; AKGERMAN, A. *Diffusivities of synthesis gas and n-alkanes in Fischer-Tropsch Wax*. **Energy & Fuels**, v. 4, p. 275 – 276, 1990.

ERNST, B.; LIBS, S.; CHAUMETTE, P.; KIENNEMANN, A. *Preparation and characterization of Fischer-Tropsch active Co/SiO<sub>2</sub> catalysts*. **Applied Catalysis**, v. 186, p. 145 - 168, 1999.

FARIAS, F.E.M.; SALES, F.G.; FERNANDES, F.A.N. *Effect of operating conditions and potassium content on Fischer-Tropsch liquid products produced by potassium-promoted iron catalysts*. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 17, p. 175 – 178, 2008.

FOGLER, H.S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. **Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.**, 3ª Edição, 1999.

FRAGA, A.C.; AGUIAR, E.F.S.; SANTOS, I.B. *Caracterização dos catalisadores FT*. Relatório Técnico RT CB 001/11, CENPES / PETROBRAS, 2011.

GEERLINGS, J.J.C.; WILSON, J.H.; KRAMER, G.J.; KUIPERS, H.P.C.E.; HOCK, A.; HUISMAN, H.M. *Fischer-Tropsch technology – from active site to commercial process*. **Applied catalysis**, v. 186, p. 27 – 40, 1999.

GRANDE, C.A. *Propane / Propylene separation by adsorption processes*. Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade do Porto, Portugal, 2004.

GREGG, S.J.; SING, K.S.W. *Adsorption, surface área and porosity*. **Academic Press Limited**, London, 303 p, 1982.

GUIMARÃES, A.P.; MOLLER, A.; STAUDT, R.; AZEVEDO, D.C.S.; LUCENA, S.M.P.; CAVALCANTE JR, C.L. *Diffusion of linear paraffins in silicalite studied by the ZLC method in the presence of CO<sub>2</sub>*. **Adsorption**, v. 16, p. 29 – 36, 2010.

GUNADI, A.; BRANDANI, S. *Diffusion of linear paraffins in NaCaA studied by the ZLC method*. **Microporous and Mesoporous materials**, v. 90, p. 278 – 283, 2006.

HEINK, W.; KARGER, J.; PFEIFER, H.; VARTAPETIAN, R.S.; VOLOSHCHUK, A. M. *PFG NMR study of multicomponent self-diffusion on active carbons*. **Carbon**, v. 31, p. 1083 – 1087, 1993.

HERDEN, H.; KARGER, J.; PFEIFER, H.; KUBE, C.; SCHOLLNER, R. *PFG NMR study of self-diffusion of low carbon chain length paraffins in carbonaceous adsorbents*. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 162, p. 281 – 283, 1992.

HILMEN, A.M.; BERGENE, E.; LINDVAG, O.A.; SCHANKE, D.; ERI, S.; HOLMEN, A. *Fischer-Tropsch synthesis on monolithic catalysts of different materials*. **Catalysis Today**, v. 69, p. 227 – 232, 2001.

HOANG, V.T.; HUANG, Q.L.; MALEKIAN, A.; EIC, M.; DO, T.O. KALIANUINE, S. *Diffusion characterization of a novel mesoporous zeolitic material*. **Adsorption**, v. 11, p. 421 – 426, 2005.

HUANG, Q.; EIC, M.; XIAO, H.; KALIAGUINE, S. *Characterization of the diffusion path in micro and meso porous materials from ZLC analysis*. **Adsorption**, v.16, p. 531 – 539, 2010.

HUANG,L.; HUANG, Q.; XIAO, H.; EIC, M. *Al-MCM-48 as a potencial hydrotreating catalyst support: II – Diffusion property study*. **Microporous and Mesoporous materials**, v. 114, p. 121 – 128, 2008.

HUFTON, J.R.; RUTHVEN, D.M. *Diffusion of light alkanes in silicalite studied by the zero length column method*. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, p. 2379 – 2386, 1993.

IGLESIA, E. *Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts*. **Applied Catalysis**, v. 161, p. 59 – 78, 1997.

IGLESIA, E.; SOLED, S.L.; BAUMGARTNER, J.E.; REYES, S.C. *Synthesis and catalytic properties of eggshell cobalt catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis*. **Journal of Catalysis**, v. 153, p. 108 – 122, 1995.

IGLESIA, E.; SOLED, S.L.; FIATO, G.H. *Natural Gas conversion II*. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 81, p. 433, 1994.

IGLESIA, E.; SOLED, S.L.; FIATO, R.A. *Fischer-Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity*. **Journal of catalysis**, v. 137, p. 212 – 224, 1992.

INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION (ISO 5725). *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results, Part 2 – Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurements method*, Suíça, 1994.

JAGER, B. *Developments in Fischer-Tropsch technology*. **Studies in Surface and Catalysis**, v. 119, p. 25 – 34, 1998.

- JAN-BAPTIST, W.P.; VERHEIJEN, P.J.T.; MOULIJN, J.A. *Improved estimation of zeolite diffusion coefficient from Zero-length column experiments*. **Chemical Engineering Science**, v. 55, p. 51 – 65, 2000.
- JARGER, B.; ESPINOZA, R. *Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis*. **Catalysis Today**, v. 23, p. 17 – 28, 1995.
- JIANG, M.; EIC, M. *Transport properties of ethane, butane and their binary mixtures in MFI type zeolite and zeolite membrane samples*. **Adsorption**, v. 9, p. 225 – 234, 2003.
- JIN, Y.; DATYE, A.K. *Phase transformations in iron Fischer-Tropsch catalysts during temperature-programmed reduction*. **Journal of Catalysis**, v. 196, p. 8- 17, 2000.
- JOBIC, H. *Diffusion of linear and branched alkanes in ZSM-5. A quasi-elastic neutron scattering study*. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 158, p. 135 – 142, 2000.
- JOBIC, H.; SCHIMIDT, W.; KRAUSE, C.B.; KARGER, J. *PFG NMR and QENS diffusion study of n-alkane homologues in MFI-type zeolites*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, p. 299 – 306, 2006.
- JUNG, J.S.; KIM, S.W.; MOON, D.J. *Fischer-Tropsch synthesis over cobalt based catalyst supported on different mesoporous silica*. **Catalysis Today**, v. 185, p. 168 – 174, 2012.
- KALAKKAD, D.S.; SHROFF, M.D.; KOHLER, S.; JACKSON, N.; DATYE, A.K. *Attrition of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts*. **Applied catalysis**, v. 133, p. 335 – 350, 1995.
- KAMPCZYK, U.R.; KARGER, J.; CARO, J.; NOACK, M.; KLOBES, P.; KUHN, B.H. *PFG NMR self-diffusion study of n-paraffins adsorbed on silica gel*. **Journal of colloid and Interface Science**, v. 159, p. 366 – 371, 1993.
- KANEKO, K. *Determination of pore size and pore distribution – Adsorbents and catalysis*. **Journal of Membrane Science**, v. 96, p. 59 – 89, 1994.
- KAPOOR, A.; YANG, R.T. *Surface diffusion on energetically heterogeneous surfaces-an effective medium approximation approach*. **Chemical Engineering Science**, v. 45, p. 3261 – 3270, 1990.
- KARACAA, H.; FONGALANDA, P.; GRIBOVAL-CONSTANTA, A.; KHODAKOV, A.; HORTMANNB, K.; DONKB, S. *Intergranular and intragranular cobalt repartitions in alumina supported Fischer-Tropsch catalysts promoted with platinum*. **Comptes Rendus Chimie**, v. 12, p. 668 – 676, 2009.

KÄRGER, J.; KAMPCZYK, U.R.; CARO, J.; NOACK, M.; KLOBES, P.; KUHN, B.R. *PFM NMR self-diffusion study of n-paraffins adsorbed on silica gel*. **Journal of colloid and interface science**, v. 159, p. 366 – 371, 1993.

KÄRGER, J.; RUTHVEN, D.M. *Diffusion in zeolites and other microporous solids*. John Wiley, New York, USA, 1992.

KÄRGER, J.; RUTHVEN, D.M. *On the comparasion between macroscopic and NMR measurements of intracrystalline diffusion in zeolites*. **Zeolites**, v. 9, p. 267 – 281, 1989.

KÄRGER, J.; VALIULLIN, R. *Diffusion in porous media*. **Encyclopedia of Magnetic Resonance**, Online, 2011.

KÄRGER, J.; VASENKOV, S. *Quantitation of diffusion in zeolite catalysts*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 85, p. 195 – 206, 2005.

KEIL, F.J. *Diffusion and reaction in porous networks*. **Catalysis Today**, v. 53, p. 245 – 258, 1999.

KHODAKOV, A.Y.; CONSTANT, A.G.; BECHARA, R.; ZHOLOBENKO, V.L. *Pore size effects in Fischer-Tropsch synthesis over cobalt-supported mesoporous silicas*. **Journal of Catalysis**, v. 206, p. 230 – 241, 2002.

KIM, Y.H.; JUN, K.W.; JOO, H.; HAN, C.; SONG, I.K. *A simulation study on gas-to-liquid (natural gas to Fischer-Tropsch synthetic fuel) process optimization*. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 427 – 432, 2009.

KLERK, A. *Hydroprocessing peculiarities of Fischer-Tropsch syncrude*. **Catalysis today**, v. 130, p. 439 – 445, 2008.

KRELL, A.; MA, H. *Nanocorundum – advanced synthesis and processing*. **Nanostructured Materials**, v. 11, p. 1141 – 1153, 1999.

KRISHNAMOORTHY, S.; TU, M.; OJEDA, M.P.; PINNA, D.; IGLESIA, E. *An investigation of the effects of water on rate and selectivity for the Fischer-Tropsch synthesis on cobalt-based catalysts*. **Journal of catalysis**, v. 211, p. 422 – 433, 2002.

LAREDO, G.C.; CASTILLO, J.; MARROQUIM, J.O. *Gas-phase diffusion of linear and multi-branched alkanes on a carbon molecular sieve by the ZLC method*. **Separation and Purification Technology**, v. 103, p. 36 – 42, 2013.

- LESAIN, C.; GLOMM, W.R.; BORG, O.; ERI, S.; RYTTER, E.; OYE, G. *Synthesis and characterization of mesoporous alumina with large pore size and their performance in Fischer-Tropsch synthesis*. **Applied Catalysis A: General**, v. 351, p. 131 – 135, 2008.
- LI, J.; DAVIS, B.H. *Effect of water on the catalytic properties of supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts*. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 147, p. 307 – 313, 2004.
- LIAO, B.; EIC, M.; RUTHVEN, D.M.; OCCELLI, M.L. *Diffusion of C<sub>10</sub> – C<sub>24</sub> n-paraffins and perfluorotributylamine in clay catalysts*. **Studies in Surface and Catalysis**, v. 97, p. 251 – 258, 1995.
- LIMA, P.M.; GONÇALVES, C.V.; CAVALCANTE JR, C.L.; CARDOSO, D. *Sorption kinetics of linear paraffins in zeolite BEA nanocrystals*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, p. 352 – 357, 2008.
- LIMOUSIN, G.; GAUDET, J.P.; CHARLET, L.; SZENKNECT, S.; BARTHES, V.; KRIMISSA, M. *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*. **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 249 – 275, 2007.
- LIU, C.; LI, J.; ZHANG, Y.; CHEN, S.; ZHU, J.; LIEW, K. *Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalysts supported on nanostructured alumina with various morphologies*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 363 – 364, p. 335 – 342, 2012.
- LIU, X.; LI, X.; SUEHIRO, Y.; FUJIMOTO, K. *Elucidation of reaction network and effective control of carbon number distribution in the three phase Fischer-Tropsch synthesis*. **Applied Catalysis**, v. 333, p. 211- 218, 2007.
- LIU, Z.; FAN, W.; XUE, Z.; MA, J.; LI, R. *Diffusion of n-alkanes in mesoporous 5A zeolites by ZLC method*. **Adsorption**, v. 19, p. 201 – 208, 2013.
- MACEDO, J.C.D. *Estudo seletivo de catalisadores suportados aplicados a síntese de Fischer-Tropsch*. Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1984.
- MADON, R.J.; IGLESIA, E. *Hydrogen and CO intrapellet diffusion effects in ruthenium-catalyzed hydrocarbon synthesis*. **Journal of Catalysis**, v.149, p. 428 – 437, 1994.
- MARTINEZ, A.; ROLLAN, J.; ARRIBAS, M.A.; CERQUEIRA, H.S.; COSTA, A.F.; AGUIAR, E.F.S. *A detailed study of the activity and deactivation of zeolites in hybrid Co/SiO<sub>2</sub> – zeolite Fischer-Tropsch catalysts*. **Journal of Catalysis**, v. 249, p. 162 – 173, 2007.

MAURER, S.; MERSMANN, A.; PEUKERT, W. *Henry coefficients of adsorption predicted from solid Hamaker constants*. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 3443 – 3453, 2001.

MEDVED, I.; CERNY, R. *Surface diffusion in porous media: A critical review*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, p. 405 – 422, 2011.

MICKE, A.; KOCIRIK, M.; BULOW, M. *Theory of zero length column chromatography with the condition of a well-stirred sorbing zone*. **Microporous materials**, v. 1, p. 363 – 371, 1993.

MOGALICHERIA, A.K.; ELMALIK, E.E.; ELBASHIR, N.O. *Enhancement in the intraparticle diffusion in the supercritical phase Fischer-Tropsch synthesis*. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 62, p. 59 – 68, 2012.

MOLLER, A.; GUIMARÃES, A.P.; GLASER, R.; STAUDT, R. *Uptake-curves for the determination of diffusion coefficients and sorption equilibria for n-alkanes on zeolites*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, p. 23 – 29, 2009.

MYRSTAD, R.; ERI, S.; PFEIFER, P.; RYTTER, E.; HOLMEN, A. *Fischer-Tropsch synthesis in a microstructured reactor*. **Catalysis Today**, v. 1485, p. 301 – 304, 2009.

O'BRIEN, R.J.; XU, L.; BAO, S.; RAJE, A.; DAVIS, B.H. *Activity, selectivity and attrition characteristics of supported iron Fischer-Tropsch catalysts*. **Applied Catalysis A: General**, v. 196, p. 173 – 178, 2000.

O'BRIEN, R.J.; XU, L.; SPICER, R.L.; BAO, S.; MILBURN, D.R.; DAVIS, B.H. *Activity and selectivity of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts*. **Catalysis Today**, v. 36, p. 325 – 334, 1997.

OSA, A.R.L.; LUCAS, A.; ROMERO, A.; VALVERDE, J.L.; SANCHEZ, P. *Fischer-Tropsch diesel production over calcium-promoted Co / alumina catalyst: Effect of reaction conditions*. **Fuel**, v. 90, p. 1935 – 1945, 2011.

PARK, I.; DO, D.D. *Measurement of the effective diffusivity in porous media by the diffusion cell method*. **Catalysis Reviews: Science and Engineering**, v. 38, p. 189 – 247, 1996.

PELUSO, E.; GALARRAGA, C.; LASA, H. *Eggshell catalyst in Fischer-Tropsch synthesis intrinsic reaction kinetics*. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 1239 – 1245, 2001.

PERRY, R.H.; CHILTON, C.H. *Chemical Engineers, Handbook*, 5. Ed., McGraw-Hill Kogakusha, 1973.

POST, M.F.M.; VAN'T HOOG, A. C.; MINDERHOUD, J.K.; SIE, S.T. *Diffusion limitations in Fischer-Tropsch catalysts*. **Aiche Journal**, v.35, n.7, p. 1107 – 1114, 1989.

QIAO, S.Z.; BHATIA, S.K. *Diffusion of linear paraffins in nanoporous silica*. **Industrial Engineering and Chemical Research**, v. 44, p. 6477- 6484, 2005. (a)

QIAO, S.Z.; BHATIA, S.K. *Diffusion of n-decane in mesoporous MCM-41 silicas*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 86, p. 112 – 123, 2005. (b)

RAMOS, A. L.D.; MARQUES, J.J.; SANTOS, V.; FREITAS, L.S.; SANTOS, R.G.V.M.; SOUZA, M.M.V.M. *Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectiva para o Brasil*. **Química Nova**, v. 34, p. 1704 – 1716, 2011.

RAUCH, R.; KIENNEMANN, SAUCIUC, A. *Fischer-Tropsch synthesis to biofuels (BTL process). The role of catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-Chemicals*. 1<sup>st</sup> Edition, p. 397 – 443, 2013.

RIBEIRO, M.C. *Ligas à base de cobalto depositadas quimicamente – propriedades magnéticas e catalíticas*. Tese de Doutorado em Química, USP, 2009.

RODRIGUES, J.F.; VALVERDE, J.L.; RODRIGUES, A.E. *Measurement of effective self diffusion coefficient in a gel type cation exchanger by the zero length column method*. **Industrial Engineering and Chemical Research**, v. 37, p. 2020 – 2028, 1998.

ROMANIELO, L.L. *Modelagem Matemática e Termodinâmica da adsorção gasosa*. Tese de Doutorado em Engenharia Química, UNICAMP, 1999.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. *Adsorption by powders & Porous solids: Principles, Methodology and applications*. **Academic Press**, 1999.

RUTHVEN, D.M. *Adsorption (Chemical Engineering)*. **Encyclopedia of Physical Science and Technology** (Third Edition), p. 251 – 271, 2003.

RUTHVEN, D.M. *Encyclopedia of Chemical Technology*. v. 1, p. 94 – 126, 1997.

RUTHVEN, D.M. *Principles of adsorption and adsorption process*. John Wiley & Sons, New York, 1984.

RUTHVEN, D.M. *Transport in microporous solids: an historical perspective Part I: Fundamental principles and sorption kinetics*. **Fluid Transport in Nanoporous Materials**, v. 219, p. 9 – 39, 2006.

RUTHVEN, D.M.; BRANDANI, S. *Measurement of diffusion in porous solids by zero length column (ZLC) methods*. **Membrane Science and Technology**, v. 6, p. 187 – 212, 2000.

RUTHVEN, D.M.; BRANDANI, S., EIC, M. *Measurement of diffusion in microporous solids by macroscopic methods*. **Adsorption and diffusion molecular sieves**, v. 7, p. 45 – 84, 2008.

RUTHVEN, D.M.; LOUGHLIN, K.F. *The diffusional resistance of molecular sieve pellets*. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 28, p. 550 – 552, 1972.

RUTHVEN, D.M.; POST, M.F.M. *Diffusion in zeolite molecular sieves*. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 137, p. 525 – 577, 2001.

RUTHVEN, D.M.; STAPLETON, P. *Measurement of liquid phase counter-diffusion in zeolites by ZLC method*. **Chemistry Engineering Science**, v. 48, p. 89 – 98, 1993.

RUTHVEN, D.M.; VIDONI, A. *ZLC diffusion measurements: Combined effect of surface resistance and internal diffusion*. **Chemical Engineering Science**, v. 71, p. 1 – 4, 2012.

RUTHVEN, D.M.; XU, Z. *Diffusion of oxygen and nitrogen in 5A zeolite crystals and commercial 5A pellets*. **Chemical Engineering Science**, v. 48 (18), p. 3307 – 3312, 1993.

SAGE, V.; BURKE, N. *Use of probe molecules for Fischer-Tropsch mechanistic investigations: A short review*. **Catalysis Today**, v. 178, p. 137 – 141, 2011.

SAIB, A.M.; CLAEYS, M.; STEEN, E.V. *Silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts: effect of pore diameter of support*. **Catalysis Today**, v. 71, p. 395 – 402, 2002.

SAPAG, K.; ROJAS, S.; GRANADOS, M.L.; FIERRO, J.L.G; MENDIOROZ, S. *CO hydrogenation with Co catalyst supported on porous media*. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 167, p. 81 – 89, 2001.

SARI, A.; ZAMANI, Y.; TAHERI, S.A. *Intrinsic kinetics of Fischer-Tropsch reactions over an industrial Co-Ru /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in slurry phase reactor*. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1305 – 1313, 2009.

SATTERFIELD, C.N. *Heterogeneous catalysis in Industrial Practice*, 1991.

SCHEN, L.; CHEN, Z. *Critical review of the impact of tortuosity on diffusion*. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 3748 – 3755, 2007.

SCHIRMER, W. N.; LISBOA, H.M.; MOREIRA, R.F.P.M.; ROSOLEN, J.M. *Modelagem da adsorção de compostos orgânicos voláteis sobre nanotubos de carbono cup-stacked usando o modelo da força motriz linear*. **Acta Scientiarum Technology**, v. 32, p. 159 – 166, 2010.

SCHULZ, H. *Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis*. **Applied catalysis**, v. 186, p. 3 – 12, 1999.

SHARIFNIA, S.; MORTAZAVI, Y.; KHODADADI, A. *Enhancement of distillate selectivity in Fischer-Tropsch synthesis on a Co / SiO<sub>2</sub> catalyst by hydrogen distribution along a fixed-bed reactor*. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1253 – 1264, 2005.

SILVA, A.J.N.; MAIA, D.A.S.; GUIMARÃES, A.P.; GONÇALVES, C.V.; AZEVEDO, D.C.S.; CAVALCANTE JR, C.L. *Medidas de difusão de parafinas lineares e ramificadas em cristais de zeolito beta pelo método cromatográfico da coluna de comprimento zero (ZLC)*. 4º Congresso Brasileiro de Petróleo e Gás Natural, Campinas, 2007.

SILVA, J.A.C; RODRIGUES, A.E. *Analysis of ZLC technique for diffusivity measurements in bidisperse porous adsorbent pellets*. **Gas separation & Purification**, v. 10, p. 207 – 224, 1996.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. *Princípios de análise instrumental*. Bookman, 2002.

SONG, D.; LI, J. *Effect of catalyst pore size on the catalytic performance of silica supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts*. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 247, p. 206 – 212, 2006.

SONG, H.S.; RAMKRISNA, D.; TRINH, S.; WROGHT, H. *Operating strategies for Fischer-Tropsch Reactors: A model-directed study*. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 21, p. 308 – 317, 2004.

SOUZA, J.R. *Síntese de Fischer-Tropsch sobre perovskitas La<sub>y</sub>Cu<sub>0,4</sub>Fe<sub>0,6</sub>O<sub>3</sub>*. Tese de Doutorado em Engenharia Química, UFRN, 2010.

STORSAETER, S.; TOTDAL, B.; WALMSLEY, J.C.; TANEM, B.S., HOLMEN, A. *Characterization of alumina-, silica-, and titania-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts*. **Journal of Catalysis**, v. 236, p. 139 – 152, 2005.

SUN, W. *Adsorption equilibria and mass transport characteristics of porous solids*. Ph. Doctor Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Porto, Portugal, 1993.

- SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. **Chemical Engineering Monographs**, v. 25, 1990.
- TAVASOLI, A.; POUR, A.N.; AHANGARI, M.G. *Kinetics and product distribution studies on ruthenium-promoted cobalt / alumina Fischer-Tropsch synthesis catalyst*. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 19, p. 653 – 659, 2010.
- VAN DER BROOKE, L.J. P. *The Maxwell–Stefan theory for micropore diffusion*. Amsterdam, 1994 (PhD Thesis)- Universiteit Van Amsterdam.
- VISCONTI, C.G; TRONCONI, E.; LIETTI, L.; ZENNARO, R.; FORZATTI, P. *Development of a complete kinetic model for the Fischer-Tropsch synthesis over Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 5338 – 5343, 2007.
- WAN, H.J.; WU, B.S.; TAO, Z.C.; LI, T.Z.; AN, X.; XIANG, H.W.; LI, Y.W. *Study of an iron-based Fischer-Tropsch synthesis catalyst incorporated with SiO<sub>2</sub>*. **Journal of molecular catalysis**, v. 260, p. 255 – 263, 2006.
- WEBER, W.J.; SMITH, E.H. *Simulation and design models for adsorption processes*. **Environment Science & Technology**, v. 21, p. 1040 – 1050, 1987.
- WENDER, I. *Reactions of synthesis gas*. **Fuel Processing Technology**, v. 48, p. 189 – 297, 1996.
- WITTOON, T.; CHAREONPANICH, M.; LIMTRAKIL, J. *Effect of hierarchical meso-macroporous silica supports on Fischer-Tropsch synthesis using cobalt catalyst*. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 1498 – 1505, 2011.
- XIONG, H.; ZHANG, Y.; WANG, S.; LI, J. *Fischer-Tropsch synthesis: the effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> porosity on the performance of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. **Catalysis Communications**, v. 6, p. 512 – 516, 2005.
- YANG, R.T. *Gas separation by adsorption processes*. *Series on Chemical Engineering*, v.1, 1<sup>a</sup> Edição, 1997.
- ZAMAN, S.F.; LOUGHLIN, K.F.; AL-KHATTAF, S.S. *Kinetics of desorption of 1,3-diisopropylbenzene and 1,3,5-triisopropylbenzene. 1. Diffusion in Y-zeolite crystals by zero-length-column method*. **Industrial Engineering and Chemical Research**, v. 44, p. 2027 – 2035, 2005.
- ZHAN, X.; DAVIS, B.H. *Assessment of internal diffusion limitation on Fischer-Tropsch product distribution*. **Applied Catalysis**, v. 236, p. 149 – 161, 2002.