

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

ENIO COSTA

**EFEITO DA VARIAÇÃO DE LÍTIO EM CATALISADORES DE FERRO
TENDO POTÁSSIO E COBRE COMO PROMOTORES
PARA A SÍNTESE FISCHER-TROPSCH**

**Fortaleza – Ceará
2010**

ENIO COSTA

**EFEITO DA VARIAÇÃO DE LÍTIO EM CATALISADORES DE FERRO
TENDO POTÁSSIO E COBRE COMO PROMOTORES
PARA A SÍNTESE FISCHER-TROPSCH**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes

**Fortaleza – Ceará
2010**

C870e Costa, Enio
Efeito da variação de lítio em catalisadores de ferro tendo potássio e
cobre como promotores para a síntese Fischer - Tropsch/ Enio Costa, 2010.
95 f. ; il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes
Área de concentração: Processos Químicos e
Bioquímicos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de
Tecnologia. Depto. de Engenharia Química, Fortaleza, 2010.

1. Síntese de Fischer -Tropsch 2. Lítio 3. Reatores I. Fernandes,
Fabiano André Narciso (orienta.). II. Universidade Federal do Ceará –
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDD 660

ENIO COSTA

**EFEITO DA VARIAÇÃO DE LÍTIO EM CATALISADORES DE FERRO
TENDO POTÁSSIO E COBRE COMO PROMOTORES
PARA A SÍNTESE FISCHER-TROPSCH**

Dissertação submetida à Coordenação do
Curso de Pós-Graduação em Engenharia
Química, da Universidade Federal do
Ceará, como requisito parcial para a
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química.

Aprovada em 24/02/2010

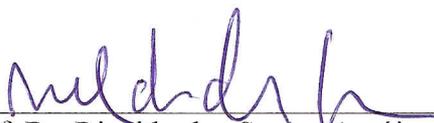
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes - Orientador
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Rodrigo Silveira Vieira
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – IFCE

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela dádiva da vida e pela presença constante, iluminando cada passo dado nesta conquista.

Aos meus pais, Maria Ester e João Hermeto, pela formação, pela dedicação e pelo apoio sempre presentes.

A minha irmã, Ênia Costa, por estar sempre por perto.

A Larissa Pinto de Lima, por seu precioso auxílio e incentivo a mim fornecidos durante todo o Mestrado.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes, por ter sido um excelente orientador, estando sempre à disposição, esclarecendo todas as dúvidas e fornecendo críticas e sugestões que permitiram a realização deste trabalho.

Aos professores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFC que tornaram a árdua caminhada mais fácil e enriquecedora.

Ao pessoal do Laboratório do Fabiano, Larissa, Gabriely, Leonardo, Francielle, Jader e Edson pelos auxílios e pela motivação incondicional.

A Maria, secretária da pós-graduação, pelo auxílio durante mestrado.

Ao Luis, zelador do Bloco DEQ/UFC, por estar sempre disposto a ajudar.

Ao NUCAT/COPPE/UFRJ pela acolhida afetiva, ensinamentos e colaboração, permitindo a realização de várias análises fundamentais para a elaboração deste trabalho.

Ao CNPQ, pelo suporte financeiro.

A todos os familiares, amigos e conhecidos que contribuíram positivamente com ações e pensamentos para o sucesso deste trabalho.

*“Os que aprendem herdarão a Terra,
enquanto que os que já sabem estão
magnificamente equipados para viver num
mundo que não existe mais.”*

Eric Hoffer

RESUMO

Diante das atuais exigências ambientais e uma possível instabilidade no mercado internacional de petróleo, o processo de Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) representa uma nova trajetória tecnológica na busca de combustíveis alternativos limpos. A SFT é uma reação de polimerização, na qual o gás de síntese ($H_2 + CO$) reage na presença de um catalisador produzindo uma mistura de hidrocarbonetos. A fim de se estudar o efeito das condições operacionais (temperatura e pressão) e do teor de lítio como promotor em catalisadores de ferro para a (SFT) foram sintetizados três catalisadores suportados em sílica. A composição desses catalisadores em base molar seguiu o padrão: $100Fe/5Cu/24K/240SiO_2$, variando apenas a concentração de lítio, em 06Li, 12Li e 24Li. Os catalisadores foram caracterizados através das técnicas de fluorescência de raios-X, difração de raios-X, análise termogravimétrica, análise textural e redução a temperatura programada. Foi realizado um planejamento experimental fatorial para cada catalisador e as variáveis respostas selecionadas foram o número médio de carbono (Nm), a dispersão e a curtose da distribuição dos produtos. A pressão variou de 240 a $270^\circ C$ e a pressão de 20 a 30 atm. As reações foram conduzidas em um reator de leito de lama de alta pressão e os produtos gerados foram analisados por cromatografia gasosa e identificados através de padrões internos e quantificados a partir de balanços molares e programa computacional de estimativa de área dos picos. A distribuição de hidrocarbonetos resultantes da reação da Síntese de Fischer-Tropsch apresentou comportamento de uma distribuição normal para fração diesel e graxa, semelhante ao comportamento de uma Gaussiana para todos os catalisadores nas condições estudadas. Os produtos líquidos obtidos nas corridas experimentais da SFT são constituídos principalmente de n-parafinas. Os resultados de todos os experimentos para os três tipos de catalisador apresentaram quantidades significativas de n-parafinas na faixa de 20 a 36 átomos de carbono. A análise estatística da perturbação das variáveis independentes do processo (temperatura, pressão e concentração de lítio no catalisador) sobre o número médio de carbonos mostra que apenas a concentração de lítio no catalisador tem um efeito significativo para um intervalo de confiança de 90%. A concentração de lítio apresenta influência negativa, indicando que sua utilização desfavorece a produção de hidrocarbonetos de maior peso molecular.

Palavras-chave: Síntese de Fischer-Tropsch, catalisador de ferro, promotores estruturais, lítio, reator leito de lama.

ABSTRACT

New environmental regulations and a possible instability in the international oil market have led to a renewed interest in the Fischer-Tropsch Synthesis (FTS), which is an alternative to produce more environmental friendly fuels. The FTS is a polymerization reaction, in which syngas ($H_2 + CO$) reacts in the presence of catalyst to produce hydrocarbons. Three iron-based catalysts supported in silica and promoted with lithium were synthesized and the effects of lithium content and operating conditions (temperature and pressure) were studied. The composition of the catalysts was based on $100Fe/5Cu/24K/240SiO_2$ (molar basis) with varying lithium concentration 06Li, 12Li e 24Li. The catalysts were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, textural analysis and temperature programming reduction. An experimental planning was carried out for each catalyst, varying the temperature from 240 to 270 °C and the pressure from 20 to 30 atm. The answer variables were the average carbon number (N_m), dispersion and curtosis of the product distribution. The reactions were carried out in a slurry bed reactor and the products were analyzed by gas chromatography. The products were identified by means of internal standards and quantified by mass balance. The product distribution of the FTS presented a normal distribution in the diesel and wax region. The distribution was similar to a Gaussian curve for all catalysts. The liquid products consisted mainly of n-parafins. The results for all catalysts presented significant quantities of n-parafins in the range of 20 to 36 carbons. The perturbation analysis of the independent variables (temperature, pressure and lithium content) showed that only the lithium content has a significant effect over the average carbon number, at a 90% confidence level. The lithium content presented a negative effect over the average carbon number.

Keywords: Fischer-Tropsch Synthesis, iron catalyst, structural promoters, lithium, slurry bed reactor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Etapas do Processo de Fischer-Tropsch.	22
Figura 2.2	Mecanismo de terminação e propagação de cadeia (Schulz, 1999).	24
Figura 2.3	Distribuição de hidrocarbonetos em função do fator de probabilidade de crescimento da cadeia - α (van de Laan, 1999).	25
Figura 2.4	Representação esquemática de três mecanismos básicos de reação de Fischer-Tropsch: (i) mecanismo de carbeno, (ii) mecanismo de hidroxicarbeno e (iii) mecanismo de inserção de CO (Furtado, 2009).	27
Figura 2.5	O mecanismo alquil para a iniciação e o crescimento da cadeia na reação de Fischer-Tropsch (Overett <i>et al.</i> , 2000).	29
Figura 2.6	O mecanismo alquênico da reação de Fischer-Tropsch (Overett <i>et al.</i> , 2000).	30
Figura 2.7	Esquema de reação do modelo de distribuição do produto para a readsorção de olefinas.	31
Figura 2.8	Modelo Cinético (superfície de polimerização não-trivial) da Síntese Fischer-Tropsch (Schulz e Claeys, 1999).	32
Figura 2.9	Reações secundárias de olefinas (Schulz <i>et al.</i> , 1988).	32
Figura 2.10	Reator de leito de lama.	35
Figura 2.11	Reator de leito fluidizado.	36
Figura 2.12	Distribuição de produtos com catalisador à base de ferro.	38
Figura 2.13	Distribuição de produtos com catalisador à base de cobalto.	41
Figura 2.14	Comparação cinética entre os catalisadores de ferro e cobalto (Espinosa <i>et al.</i> , 1999).	42
Figura 3.1	Diagrama esquemático do equipamento utilizado para análises de RTP (Farias, 2007).	52
Figura 3.2	Representação do aparato experimental utilizado na Síntese de Fischer-Tropsch.	53
Figura 4.1	Difratogramas dos seguintes catalisadores: 100Fe/240SiO ₂ , 100Fe/5Cu/24K/6Li/240SiO ₂ , 100Fe/5Cu/24K/12Li/240SiO ₂ e 100Fe/5Cu/24K/24Li/240SiO ₂ .	59
Figura 4.2	Perfil da RTP para os catalisadores: 100Fe/240SiO ₂ , 100Fe/5Cu/24K/12Li/240SiO ₂ e 100Fe/5Cu/24K/24Li/240SiO ₂ .	60
Figura 4.3	Análise termogravimétrica para os catalisadores: 100Fe/5Cu/24K/6Li/240SiO ₂ , 100Fe/5Cu/24K/12Li/240SiO ₂ e 100Fe/5Cu/24K/24Li/240SiO ₂ .	61

Figura 4.4	Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 06 Li nas condições operacionais de 20atm e 240°C.	65
Figura 4.5	Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 06 Li nas condições operacionais de 20atm e 270°C.	65
Figura 4.6	Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 06 Li nas condições operacionais de 25atm e 255°C.	66
Figura 4.7	Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 06 Li nas condições operacionais de 30atm e 240°C.	66
Figura 4.8	Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 06 Li nas condições operacionais de 30atm e 270°C.	67
Figura 4.9	Número médio de carbonos.	69
Figura 4.10	Dispersão da distribuição de produtos.	69
Figura 4.11	Curtose da distribuição de produtos.	69
Figura 4.12	Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 12 Li nas condições operacionais de 20atm e 240°C.	70
Figura 4.13	Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 12 Li nas condições operacionais de 20atm e 270°C.	71
Figura 4.14	Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 12 Li nas condições operacionais de 25atm e 255°C.	71
Figura 4.15	Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 12 Li nas condições operacionais de 30atm e 240°C.	72
Figura 4.16	Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 12 Li nas condições operacionais de 30atm e 270°C.	72
Figura 4.17	Número médio de carbonos.	74
Figura 4.18	Dispersão da distribuição de produtos.	74
Figura 4.19	Curtose da distribuição de produtos.	74
Figura 4.20	Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 24 Li nas condições operacionais de 20atm e 240°C.	75
Figura 4.21	Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 24 Li nas condições operacionais de 20atm e 270°C.	76
Figura 4.22	Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 24 Li nas condições operacionais de 25atm e 255°C.	76
Figura 4.23	Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 24 Li nas condições operacionais de 30atm e 240°C.	77
Figura 4.24	Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 24 Li nas condições operacionais de 30atm e 270°C.	77
Figura 4.25	Número médio de carbonos.	79
Figura 4.26	Dispersão da distribuição dos produtos.	79
Figura 4.27	Curtose da distribuição dos produtos.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Composição média do gás natural (% em mol).	16
Tabela 2.2	Unidades industriais de síntese de FT em operação.	23
Tabela 2.3	Equações da taxa de reação global de consumo de gás de síntese em um processo Fischer-Tropsch.	44
Tabela 3.1	Planejamento experimental para cada catalisador preparado.	54
Tabela 4.1	Resultados obtidos pela técnica de fluorescência de Raios-X para os três tipos de catalisadores suportados em sílica.	57
Tabela 4.2	Características estruturais e morfológicas das amostras de catalisadores.	63
Tabela 4.3	Características estruturais e morfológicas das amostras de catalisadores sem a adição de lítio.	63
Tabela 4.4	Parâmetros estatísticos para o Catalisador 06 Li.	69
Tabela 4.5	Parâmetros estatísticos para o Catalisador 12 Li.	73
Tabela 4.6	Parâmetros estatísticos para o Catalisador 24 Li.	78
Tabela 4.7	Faixa de Nm obtido para diferentes teores de lítio.	80
Tabela 4.8	Análise da perturbação das variáveis independentes.	81

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. Gás natural	15
2.1.1. O uso do gás natural	17
2.2. Produção de gás de síntese	19
2.2.1. Reforma a vapor	19
2.2.2. Oxidação parcial do metano	20
2.2.3. Reforma autotérmica	21
2.3. Síntese de Fischer-Tropsch	21
2.3.1. Probabilidade de formação e crescimento de cadeias de hidrocarbonetos	23
2.3.2. Mecanismo de formação cadeias de hidrocarbonetos: geração do monômero	26
2.3.3. Mecanismo alquil de crescimento e terminação de cadeias de hidrocarbonetos	28
2.3.4. Mecanismo alquênico de crescimento e terminação de cadeias de hidrocarbonetos	29
2.3.5. Readsorção de olefinas	30
2.4. Hidroprocessamento	33
2.5. Reatores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch	33
2.5.1. Reator de leito de lama	34
2.5.2. Reator de leito fluidizado	36
2.6. Catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch	37
2.6.1. Catalisadores de ferro	37
2.6.1.1. Efeito de promotores em catalisadores de ferro	39
2.6.2. Catalisadores de cobalto	40
2.6.3. Comparação entre catalisadores: Fe x Co	42
2.6.4. Expressões cinéticas globais propostas para catalisadores de ferro e cobalto baseado em síntese de Fischer-Tropsch	43
3. MATERIAIS E MÉTODOS	46
3.1. Síntese dos catalisadores	46

3.2. Calcinação dos catalisadores	47
3.3. Caracterização dos catalisadores	48
3.3.1. Análise de fluorescência de raios-x (FRX)	48
3.3.2. Análise de difração de raios-x (DRX)	49
3.3.3. Análise termogravimétrica (TG)	50
3.3.4. Análise textural	50
3.3.5. Redução à temperatura programada (RTP)	51
3.4. Síntese de Fischer-Tropsch	52
3.4.1. Análise dos produtos da reação	54
3.5. Planejamento experimental	54
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
4.1. Caracterização dos catalisadores	56
4.1.1. Fluorescência de raios-x	56
4.1.2. Difração de raios-x	58
4.1.3. Redução à temperatura programada	59
4.1.4. Análise termogravimétrica	60
4.1.5. Análise textural	62
4.2. Síntese de Fischer-Tropsch	63
4.2.1. Análise dos produtos da reação	63
5. CONCLUSÕES	83
5.1. Sugestões para trabalhos futuros	85
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86

1. INTRODUÇÃO

No início da década de 20 dois cientistas alemães, Franz Fischer e Hans Tropsch, desenvolveram um processo capaz de produzir hidrocarbonetos líquidos através de uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) na presença de catalisadores de metal, para serem utilizados como combustíveis e insumos para a indústria química. A síntese de Fischer-Tropsch (SFT), como ficou conhecida, foi utilizada em escala comercial na Alemanha, durante a Segunda Grande Guerra, nos Estados Unidos na década de 1950 e na África do Sul a partir da década de 1950 (Stranges, 1997).

A produção de hidrocarbonetos líquidos é realizada em duas etapas. Primeiramente o gás natural é transformado em gás de síntese (mistura de H₂ + CO) e depois esse gás é polimerizado a hidrocarbonetos.

Novos processos para a produção de gasolina, diesel, metanol e DME (dimetileter) vêm sendo desenvolvidos e utilizados nos últimos 10 anos. Um exemplo disso são os processos da *Sasol* e da *Shell Middle Destilates* (SMD) que utilizam de reatores de leito fluidizado para fazer a conversão do gás de síntese em gasolina, diesel e graxas (Petersen *et al.*, 2001). Estas tecnologias podem ser empregadas no Brasil, vindo ao encontro da meta de se aumentar o consumo e utilização do gás natural no país.

Diante das atuais exigências ambientais e uma possível instabilidade no mercado internacional de petróleo, o processo de síntese de Fischer-Tropsch representa uma nova trajetória tecnológica na busca de combustíveis alternativos limpos, isentos de NO_x e SO_x. A partir da década de 90, observou-se um novo interesse por essa tecnologia em virtude do aumento de reservas de gás e do desenvolvimento do mercado para combustíveis sintéticos (Furtado, 2009).

Nos últimos anos as pesquisas relacionadas com o processo de SFT estão voltadas à busca da otimização dos diversos processos existentes, levando em consideração os aspectos técnicos e econômicos. A redução de custo de produção, o desenvolvimento de novas tecnologias de reatores, o desenvolvimento de catalisadores mais ativos para a reação e o melhor entendimento do mecanismo reacional são pontos

que tanto a comunidade científica como os setores de pesquisa e desenvolvimento das indústrias petroquímicas ainda buscam resolver.

Ponto fundamental na SFT é o desenvolvimento de catalisadores, esses são normalmente preparados por deposição de um precursor do metal sobre a superfície do suporte através de processos como: precipitação, impregnação ou troca iônica. Os metais mais ativos para SFT são o ferro, o cobalto e o rutênio. Sabe-se ainda que o uso de um promotor alcalino, álcalis do grupo I, no catalisador faz com que se atinja elevadas atividade e estabilidade, proporcionando maiores rendimentos.

Diante do exposto acima, esta dissertação tem como objetivo geral estudar a utilização de catalisadores de ferro suportados em sílica no processo de conversão de gás natural em combustíveis líquidos (gasolina, querosene e diesel), visando otimizar a produção de óleo diesel.

Entre os objetivos específicos se destacam:

- ▶ Sintetizar e caracterizar catalisadores a base de ferro suportados em sílica utilizando lítio como promotor da reação;
- ▶ Estudar a atividade catalítica dos materiais sintetizados no processo de síntese de Fischer-Tropsch.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Gás natural

O gás natural é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos, na maior parte gasosa, cujo principal componente é o metano. É o combustível fóssil mais limpo entre os consumidos no mundo. Sua queima emite baixíssimas quantidades de dióxido de enxofre (SO₂) e material particulado (resíduos do processo de combustão) presentes na fumaça. Versátil, o gás natural pode ser utilizado em aplicações domésticas, industriais e automotivas, substituindo a gasolina, o álcool e o óleo diesel (PETROBRAS, 2009).

Os reservatórios de gás natural são constituídos de rochas porosas capazes de reter petróleo e gás. Em função do teor de petróleo bruto e de gás livre, classifica-se o gás, quanto ao seu estado de origem, em gás associado e gás não associado.

- *Gás associado*: Gás natural produzido de jazida onde ele é encontrado dissolvido no petróleo ou em contato com petróleo subjacente saturado de gás (ANP 2009). Neste caso, boa parte do gás é utilizada pelo próprio sistema de produção, podendo ser usada em processos conhecidos como re-injeção e gás *lift*, com a finalidade de aumentar a recuperação de petróleo do reservatório, ou mesmo consumida para geração de energia para a própria unidade de produção, que normalmente fica em locais isolados, como por exemplo, o Campo de Urucu no Estado do Amazonas.
- *Gás não-associado*: É o gás natural produzido de jazida de gás seco ou de jazida de gás e condensado, livre ou em presença de quantidades muito pequenas de petróleo (ANP, 2009). Nesse caso só se justifica comercialmente produzir o gás, como por exemplo, o Campo de San Alberto na Bolívia.

A composição do gás natural pode variar de campo a campo, devido ao tipo de matéria orgânica que lhe deu origem, aos processos naturais a que foi submetido, devido ao fato de estar ele associado ou não ao óleo e também em função de ter sido ou não processado em unidades industriais. Porém, em geral, o gás natural compõe-se,

principalmente, de metano, etano, propano e, em menores proporções, de outros hidrocarbonetos de maior peso molecular. Nessa composição o composto predominante é o metano (CH₄). Normalmente o gás natural apresenta baixos teores de impurezas como o nitrogênio (N₂), o dióxido de carbono (CO₂), a água e os compostos de enxofre. A Tabela 2.1 apresenta composições típicas do gás natural na sua forma associada e não associada (Triggia *et al.*, 2001).

Tabela 2.1 - Composição média do gás natural (% em mol).

Elementos	Associado	Não associado
Metano	81,57	85,48
Etano	9,17	8,26
Propano	5,13	3,06
Butanos	2,39	1,42
Pentanos	0,56	0,44
Hexanos	0,15	0,21
Heptanos e superiores	0,12	0,06
Nitrogênio	0,52	0,53
Dióxido de carbono	0,39	0,64

Fonte: Adaptado de Triggia *et al.*, 2001.

A maior reserva provada de gás natural é da Rússia, com 27% do total mundial, seguida pelo Irã (15%) e Qatar (14%). Na América Latina, as maiores reservas estão localizadas na Venezuela (2,4%) e na Bolívia (0,7%). O Brasil possui apenas 0,2% do total das reservas provadas de gás natural no mundo. As reservas de gás natural brasileiras estão concentradas no mar (77%) e principalmente na Região Sudeste (67%), nas Bacias de Campos, Santos e Espírito Santo, próximas dos grandes centros consumidores (São Paulo e Rio de Janeiro). A Região Norte possui uma grande reserva concentrada na Bacia do Rio Solimões, entre os Rios Urucu e Juruá (Prates *et al.*, 2006).

A produção nacional de gás natural tem alta correlação com a produção nacional de petróleo, uma vez que a maior parte do gás existente no país (76%) é do tipo associado, o que faz com que sua extração seja influenciada pela produção do petróleo. Essa

característica da produção brasileira é diferente do que ocorre na maioria dos países produtores de gás, onde as maiores ocorrências de gás natural são do tipo não-associado, que tem alta confiabilidade na sua extração, já que pressupõe um índice de perdas mais baixo. Além disso, a extração oferece maior grau de flexibilidade operacional, o que possibilita ajustes do nível de produção de gás com a sua própria demanda. Outra característica brasileira é que grande parte da produção (58%) é realizada no mar (*offshore*), o que implica elevados investimentos na exploração e na produção dos campos produtores (Prates *et al.*, 2006).

2.1.1. O uso do gás natural

O gás natural é a terceira fonte de energia primária mais importante no mundo, contribuindo com 22% da matriz energética, abaixo apenas do petróleo, com 41%, e do carvão, com 25%. Segundo a ANP (2009), essa participação tende a se elevar nos próximos anos.

O gás natural pode ser utilizado na geração de eletricidade em termoelétricas, seja operando continuamente, na base de grandes sistemas com predominância térmica, seja complementando sistemas hidrotérmicos. Ademais, o gás pode ser utilizado em várias atividades industriais, através da queima direta (permitindo um aumento competitivo e qualidade de fabricação de diversos produtos como cerâmica, vidros, têxteis e alimentos), na geração de vapor (a qual pode ser associada à geração elétrica através de sistemas de cogeração), mas também como matéria prima na indústria petroquímica.

Neste panorama, os processos de conversão do gás natural em combustíveis líquidos, através da tecnologia GTL (*Gas to liquid*) estão sendo desenvolvidos com a finalidade de um melhor aproveitamento. Existem dois processos disponíveis para a tecnologia GTL na obtenção de um petróleo sintético (*syncrude*), o processo de conversão direta do gás natural e o de conversão indireta através do gás de síntese. A conversão direta do gás natural, contendo entre 85% e 90% em volume de metano, elimina o investimento na unidade para a produção do gás de síntese, no entanto, a energia de ativação envolvida na reação é alta, tornando difícil o controle da reação. Em tempo já

foram desenvolvidos diversos processos de conversão direta, porém, até o momento, nenhum teve atratividade comercial.

A conversão indireta, por sua vez, é uma rota bem desenvolvida e tecnologicamente mais simples. Os principais processos envolvidos são bem conhecidos por apresentarem tecnologias antigas, as quais são estabelecidas individualmente e economicamente viáveis. Porém, o problema maior ainda está ligado a uma melhor combinação das três etapas envolvidas nesse processo, levando em consideração o custo/benefício associado a cada uma delas.

O processo de conversão indireta possui uma etapa preliminar onde o gás natural é convertido em gás de síntese. Em seguida, o gás de síntese é convertido em hidrocarbonetos líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch (SFT).

Posteriormente o *syncrude* é hidrocraqueado, onde moléculas de hidrocarbonetos de alto peso molecular são quebradas em moléculas menores, obtendo assim produtos como gasolina, óleo diesel, óleos lubrificantes e outros (Ferreira, 2004).

A produção seguindo a tecnologia GTL apresenta vantagens econômicas, das quais podemos citar:

- O custo de transporte é menor do que o do gás natural. O gás natural liquefeito (GNL) possui uma densidade energética bastante significativa (cerca de 600 vezes maior que o GN em condições padrões de temperatura e pressão), sendo transportada uma maior quantidade de massa num menor espaço.
- Os produtos obtidos a partir desta tecnologia apresentam vantagens ambientais importantes em relação aos produtos tradicionais, dentre as quais podemos destacar: os derivados gerados apresentam um teor de enxofre bem menor e não há presença de NO_x .

Por estas razões, a participação mundial do gás natural na matriz energética mundial está crescendo a taxas superiores do que os dos derivados do petróleo (Davis, 2002).

2.2. Produção do gás de síntese

A produção do gás de síntese (ou *syngas*) é a primeira e a mais importante etapa para a produção de combustíveis líquidos pelo processo GTL, já que seus custos são responsáveis por grande parte do custo total de produção de hidrocarbonetos. Isto leva as empresas a buscarem o aperfeiçoamento do processo de produção do gás de síntese. Todas as tecnologias de produção do *syngas* exigem altas pressões e temperaturas, e como os gases de exaustão precisam ser resfriados antes da sua entrada na etapa de conversão do gás de síntese, são necessários equipamentos com alta resistência térmica (Furtado, 2009).

Existem várias tecnologias de conversão de gás natural em gás de síntese, dentre elas as principais são reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica.

2.2.1. Reforma a vapor

Este processo consiste na reação do metano (CH_4) com vapor d'água na presença de catalisador de níquel a elevadas temperaturas, produzindo uma mistura gasosa contendo monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2) e pequenas quantidades de água e dióxido de carbono (CO_2). As Equações 2.1 e 2.2 destacam essas reações.



A reação de reforma é altamente endotérmica e ocorre acima de 900°C , a pressões de 15 a 30 atm. O tempo de contato superficial é de 0,5 a 1,5 segundos, o que leva a tempos de residência de vários segundos. Excesso de vapor é usado para prevenir a formação de carbono no catalisador; e as razões molares $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_4$ na carga variam de 2:1 a 6:1, dependendo da aplicação final do gás de síntese (Napolitano, 2005).

Segundo Dry (2002), para a produção de hidrocarbonetos por SFT, apenas a obtenção do gás de síntese purificado pode atingir valores entre 60 a 70% do total dos custos do processo. Portanto, a diminuição dos custos na obtenção do gás de síntese é um fator a ser considerado na implantação desse processo.

Para a SFT é necessário, em média, uma mistura de H₂:CO com uma razão molar de 2:1, mas a razão molar entre o hidrogênio e o monóxido de carbono pode variar. Essa variação é dada em função do catalisador empregado e das condições operacionais de temperatura e pressão do processo.

Embora este método tenha sido continuamente melhorado com o aperfeiçoamento dos catalisadores, das condições de operação e de transferência de calor, a reforma a vapor apresenta uma grande desvantagem por necessitar de grandes quantidades de energia (Zhua *et al.*, 2001).

2.2.2. Oxidação Parcial do Metano

Este processo consiste na reação do metano com oxigênio a altas temperaturas, tendo como produtos da reação monóxido de carbono e hidrogênio (Equação 2.3). Devido à ausência de catalisador, o reformador opera a uma temperatura de saída de aproximadamente 1.400°C.



Nota-se que este processo leva a formação do gás de síntese numa proporção apropriada para a SFT.

Uma vez que a oxidação parcial é levemente exotérmica, a operação será menos dispendiosa do que outros processos do ponto de vista energético. Além disso, reações de oxidação são mais rápidas do que as reações de reforma, sugerindo que um processo de simples estágio para a geração de gás de síntese possa ser uma alternativa viável em relação às reformas, resultando possivelmente em reatores menores (Napolitano, 2005).

A adição de catalisadores na oxidação do metano dá origem a outro processo, a oxidação parcial catalítica do metano (OPCM). Segundo Furtado (2009), o uso de catalisadores de ródio (Rh) vem sendo amplamente utilizados na OPCM, pois apresentam taxa de conversão em torno de 100% e seletividade em H₂ e CO superior a 90%, com o tempo de reação de aproximadamente 10⁻³ segundos.

2.2.3. Reforma autotérmica

A reforma autotérmica é uma combinação das reações de reforma e oxidação parcial, neste caso, uma mistura de gás natural, oxigênio e água passam por um combustor ocorrendo uma oxidação parcial. Em seguida, o produto desta primeira reação passa por um catalisador onde ocorre a reação de reforma. Este processo tem como principal característica, uma baixa energia necessária, devido às contribuições opostas da reação de oxidação do metano que é exotérmica e da reforma a vapor que é endotérmica. Além disso, apresenta alta velocidade espacial, baixo consumo e fácil controle da razão de H₂:CO pela entrada de CH₄/O₂/H₂O (Freni *et al.*, 2000).

2.3. Síntese de Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é uma reação de polimerização do monóxido de carbono (CO) na qual o gás de síntese (H₂ + CO) reage na presença de um catalisador de ferro ou cobalto produzindo uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos de cadeias longas (Equação 2.4) (Davis, 2003).



Onde n é definido como $n = 1/(1- \alpha)$ e α é a taxa que relaciona as taxas de terminação e propagação da cadeia (Anderson, 1984).

Quando catalisadores de ferro são utilizados nas sínteses FT, reações de *Water Gas Shift* (WGS) podem ocorrer. O monóxido de carbono do gás de síntese reage com a água formada na SFT, produzindo dióxido de carbono e hidrogênio (Equação 2.5).



Os produtos da síntese de FT são livres de enxofre e compostos nitrogenados, contendo quantidades não negligenciáveis de compostos oxigenados. A natureza dos compostos oxigenados é determinada pelo tipo do catalisador e pelas condições da reação. Alcoóis, aldeídos e ácidos carboxílicos são produtos primários da reação que podem ser

considerados como produtos parcialmente hidrogenados resultantes da etapa de crescimento da cadeia. Cetonas e ésteres são produtos secundários formados em condições de operação mais severas (Claeys *et al.*, 2004; Dry, 2004).

O processo para a conversão do gás natural em produto líquido (GTL) via síntese de Fischer-Tropsch pode ser dividido em três etapas: geração do gás de síntese, conversão do gás de síntese (Síntese FT) e hidroprocessamento. A Figura 2.1 mostra de forma sucinta todas as etapas do processo Fischer-Tropsch desde a obtenção do gás natural até a fase final de hidrotratamento dos produtos.

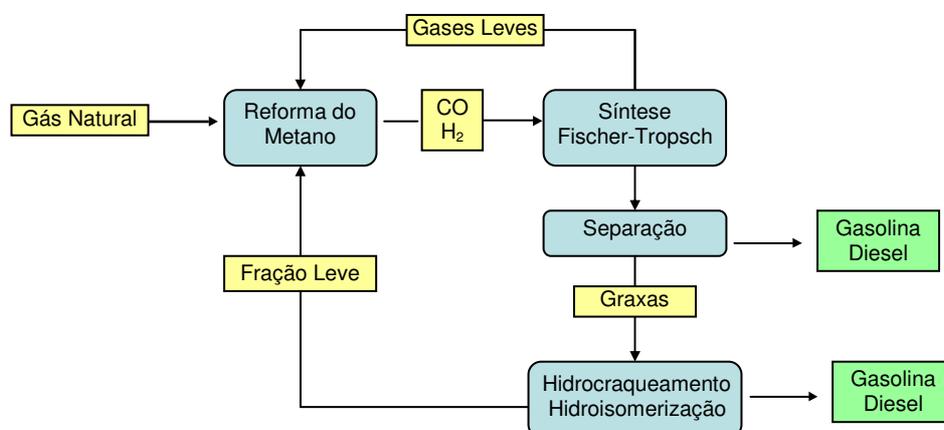


Figura 2.1 - Etapas do Processo de Fischer-Tropsch.

Embora essas três etapas sejam bem estabelecidas, e comercialmente aprovadas, o uso combinado não é largamente aplicado e otimizado, sendo um interessante desafio a obtenção de metodologias que combinem essas três etapas de forma que a obter custos efetivos mais baixos. Para se fazer a tecnologia GTL mais competitiva, o desafio vai além da otimização dos aspectos conhecidos desta tecnologia, mas incluem também aspectos como desenvolvimento de catalisadores e mecanismo de reação e que talvez ainda compreendam os primeiros estágios desse desenvolvimento (Farias, 2007).

Atualmente, existem poucas empresas que detem a tecnologia da síntese de Fischer-Tropsch. A Tabela 2.2 apresenta as plantas industriais que atualmente utilizam as tecnologias GTL e CTL (*Coal-to-Liquids*).

Tabela 2.2 - Unidades industriais de síntese de FT em operação.

Companhias	Localização	Produtos	Capacidade (barris/dia)	Carga
Sasol	África do Sul	Combustíveis e produtos especiais	150.000	Carvão
Petro S.A. (Mossgas)	África do Sul	Combustíveis e produtos especiais	22.500	Gás Natural
Shell	Malásia	Combustíveis e produtos especiais	12.500	Gás Natural
Sasol e Qatar Petroleum (Oryx)	Qatar	Combustíveis	34.000	Gás Natural

Fonte: Fonseca, 2009.

2.3.1. Probabilidade de formação e crescimento de cadeias de hidrocarbonetos

Na síntese de FT, a seletividade em hidrocarbonetos produzidos é determinada pelo desempenho do catalisador nas etapas de propagação e terminação da cadeia. A distribuição dos hidrocarbonetos derivados da síntese de FT pode ser descrita pelo modelo cinético de polimerização, o qual pode ser representada pelo modelo matemático proposto por Anderson-Schulz-Flory (ASF) (Equação 2.6).

$$F_n = n(1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (2.6)$$

Onde o termo F_n é a fração de átomos de carbono livre dentro de uma cadeia contendo n átomos de carbono e α determina a distribuição do número de carbono total dos produtos de FT. Essa distribuição determina uma relação entre o rendimento do produto e o número de carbonos, mostrando uma seletividade de gases até graxas. A Figura 2.2 apresenta o mecanismo de crescimento de cadeia.

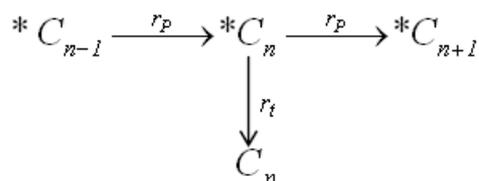


Figura 2.2 - Mecanismo de terminação e propagação de cadeia (Schulz, 1999).

Onde $*C_n$ é um intermediário da reação, C_n é um produto resultante de $*C_n$ por uma reação de terminação (não envolvendo crescimento de cadeia), e $*C_{n-1}$ é um precursor da reação. A velocidade de propagação da cadeia é representada por r_p e a velocidade de terminação da cadeia por r_t .

No estado estacionário ter-se-á,

$$[*C_n] = cte \quad (2.7)$$

ou seja:

$$\frac{d[*C_n]}{dt} = r_p[C_{n-1}] - (r_p + r_t)[*C_n] \quad (2.8)$$

$$\frac{d[*C_n]}{dt} = 0 \quad (2.9)$$

Substituindo (2.9) em (2.8) e rearranjando, obtemos a seguinte relação:

$$\frac{[*C_n]}{[C_{n-1}]} = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (2.10)$$

Deste modo, podemos definir a constante α como fator de probabilidade de crescimento da cadeia:

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (2.11)$$

Este resultado representa, por um lado, a probabilidade de que a cadeia seja propagada, e, por outro lado, a relação entre as concentrações de dois produtos “consecutivos” da reação, quando em regime estacionário.

A relação da distribuição de hidrocarbonetos em função de α (fator de probabilidade de crescimento da cadeia) é mostrada na Figura 2.3 e dependendo da faixa dos produtos desejados pode-se aperfeiçoar o processo para melhor obter-los. A faixa de α depende das condições reacionais e do tipo de catalisador empregado (van der Laan, 1999).

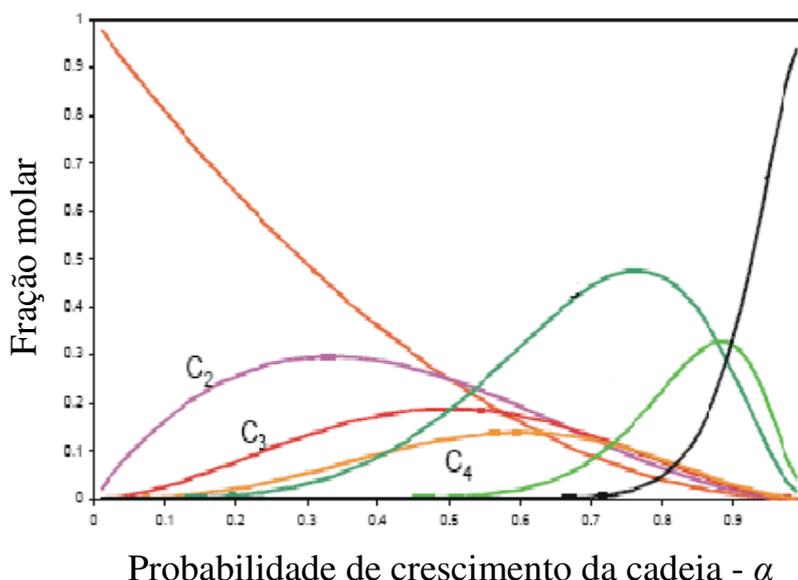


Figura 2.3 - Distribuição de hidrocarbonetos em função do fator de probabilidade de crescimento da cadeia - α (van de Laan, 1999).

Com o objetivo de priorizar a produção de hidrocarbonetos líquidos (gasolina, querosene e diesel) na síntese de FT é necessária uma mudança na distribuição de ASF. Uma forma de se fazer essa modificação envolve a redução de formação de hidrocarbonetos pesados, através dos efeitos dos promotores estruturais, aumentando a taxa de propagação (r_p) e diminuindo a taxa de terminação (r_t). Nesse contexto reduz-se a quantidade de compostos leves por restrições geométricas provocadas pela textura de poros dos catalisadores, evitando o aumento da cadeia de carbono, considerando que o mecanismo dessa reação é um processo de polimerização (Sapag *et al.*, 2001).

2.3.2. Mecanismo de formação de cadeias de hidrocarbonetos: geração do monômero

A síntese de FT é conhecida há mais de 75 anos, porém seu mecanismo de reação ainda não está completamente compreendido, uma vez que esta síntese envolve um esquema de reações complexas, compostas de muitas etapas intermediárias diferentes (Davis, 2003).

O completo entendimento dos inúmeros processos que ocorrem numa superfície metálica catalítica na síntese FT possibilitará o desenvolvimento de melhores catalisadores, aprimorando o processo em si e para tal, é preciso conhecer-se antes quais as espécies que se formam nessa superfície catalítica e como elas interagem entre si, formando, por consequência, as cadeias de hidrocarbonetos (Fonseca, 2009).

Na literatura é aceito que a reação de FT possa ser vista como uma polimerização de unidades de metileno ($\bullet CH_2-$), chamada de mecanismo de carbeno, como originalmente proposto por Fischer e Tropsch em 1926. Mecanismos que envolvem espécies de hidroxicarbeno ($\bullet CHOH$) e inserção de CO também foram propostos (Kummer e Emmet, 1953; Henrici-Olive e Olive, 1976). A Figura 2.4 mostra uma representação esquemática desses três mecanismos propostos para a síntese de FT.

O mecanismo de inserção do CO para crescimento de cadeia, inserções de CO sucessivas e hidrogenações das espécies acil resultantes, tornou-se menos aplicado devido à observação que a maioria dos catalisadores ativos para a reação de Fischer-Tropsch também dissocia o CO quando este é adsorvido na superfície catalítica na temperatura de reação de Fischer-Tropsch (Brodén *et al.*, 1976). Porém, a etapa de inserção do CO é utilizada frequentemente para considerar a formação de oxigenados, usualmente com funcionalidade terminal. É amplamente aceito que a iniciação do processo de Fischer-Tropsch envolve a adsorção e subsequente dissociação de CO na superfície do catalisador condição apoiada por evidências experimentais e estudos teóricos (Hoffmann e Sung, 1985). Não está totalmente claro como o H_2 se dissocia na superfície de catalisador. Contudo, a maioria dos pesquisadores aceita a dissociação do H_2 para formar espécies híbridas na superfície. Reações de hidrogênio com átomos de carbono na superfície (carboneto) levam conseqüentemente para a formação de metino ($\equiv CH$) e metileno

(=CH₂). As unidades de metileno assim formadas são unidades de monômero para a reação de polimerização global (Farias, 2007).

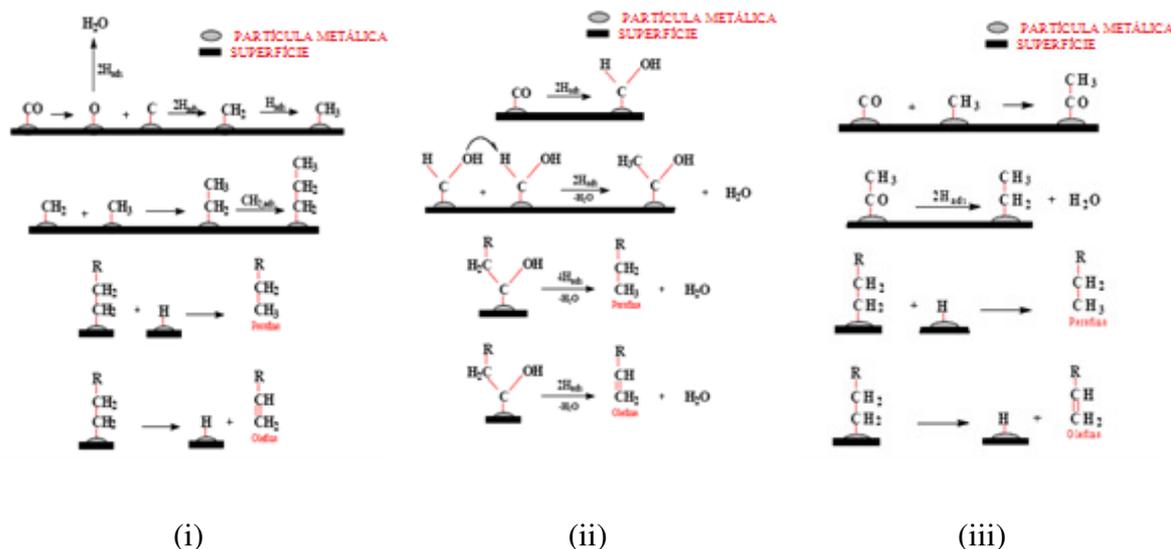


Figura 2.4 - Representação esquemática de três mecanismos básicos de reação de Fischer-Tropsch: (i) mecanismo de carbeno, (ii) mecanismo de hidroxicarbeno e (iii) mecanismo de inserção de CO (Furtado, 2009).

No mecanismo tipo carbeno (Figura 2.4-i), primeiramente ocorre a dissociação do CO e do H₂ sobre as partículas metálicas suportadas, formando o intermediário C₁ (carbono superficial livre de oxigênio) e hidrogênio adsorvido. Em seguida, o carbono reage com hidrogênio adsorvido, gerando os intermediários CH, CH₂ e/ou CH₃, pois os átomos de carbono são facilmente hidrogenados. Esses intermediários formados podem posteriormente ligar-se para formar hidrocarbonetos de cadeias mais longas. O crescimento da cadeia ocorre através da inserção de uma espécie CH_x em uma espécie C_xH_y, adsorvida na partícula metálica. A terminação da cadeia procede por: (a) desidrogenação de uma cadeia crescida para formar uma olefina; (b) hidrogenação de um intermediário C_xH_y para formar uma parafina ou (c) crescimento desproporcional de um intermediário C_xH_y para formar parafina ou olefina. Neste mecanismo, o metileno (CH₂ adsorvido) é a espécie intermediária chave (Ciobica *et al.*, 2002).

No mecanismo hidroxicarbeno (Figura 2.4-ii), inicialmente são formados intermediários hidroxicarbenos (CHOH), a partir da hidrogenação parcial de CO

adsorvido. Acredita-se que dois vizinhos intermediários do CO reajam com hidrogênio, formando dois intermediários hidroxicarbenos reativos. Posteriormente ocorre uma reação de condensação das duas espécies hidroxicarbeno (CHOH) com consecutiva eliminação de água, gerando intermediários RCHOH. O crescimento da cadeia do hidrocarboneto ocorre a partir da adição de hidrogênio aos intermediários RCHOH adsorvidos e subsequente eliminação da água. Neste mecanismo as espécies hidroxicarbeno são as intermediárias chaves (Davis, 2001).

O mecanismo de inserção de CO (Figura 2.4-iii) é caracteristicamente diferente dos dois mecanismos anteriores, pois o CO permanece inicialmente intacto. Hidrocarbonetos se ligam através da inserção de CO nas moléculas de hidrocarbonetos intermediários, formando C_xH_y , ou seja, o crescimento da cadeia ocorre pela inserção de um intermediário carbonil adsorvido na ligação metal-alquila. Para que a reação de acoplamento de C-C ocorra, as espécies resultantes são primeiramente hidrogenadas a uma cadeia alquila. O oxigênio terminal (remanescente da molécula do CO) é removido pela hidrogenação da superfície do intermediário C_xH_yO , com consecutiva dessorção de água. Evidências espectroscópicas indicam que o CO é reduzido a carbono elementar e posteriormente convertido nos intermediários CH e CH_2 . Modelos experimentais também mostram que o CH_2 intermediário pode ser formado e reagem para formar hidrocarbonetos de cadeias mais longas (Ciobica *et al.*, 2002). Neste mecanismo, o grupo carbonil é a espécie intermediária principal. O mecanismo de inserção de CO é baseado em complexos organometálicos e foi primeiramente proposto por Pichler e Schulz, em 1970 (Furtado, 2009).

2.3.3. Mecanismo alquil de crescimento e terminação de cadeia de hidrocarbonetos

Segundo Steynberg e Dry (2004) o mecanismo alquil é, atualmente, o mecanismo mais aceito para o crescimento das cadeias de hidrocarbonetos na síntese FT. Brady e Pettit, em 1980, concluíram que existe uma reação entre o metileno e o hidrogênio superficial formando um metil na superfície do catalisador, e o crescimento da cadeia se dá por sucessivas inserções de metileno na ligação metal-alquil (Figura 2.5). A etapa de terminação do crescimento da cadeia leva a uma eliminação do β -hidreto para formar α -

olefinas ou através de uma redução do hidreto superficial para formar alcanos (Overett *et al.*, 2000).

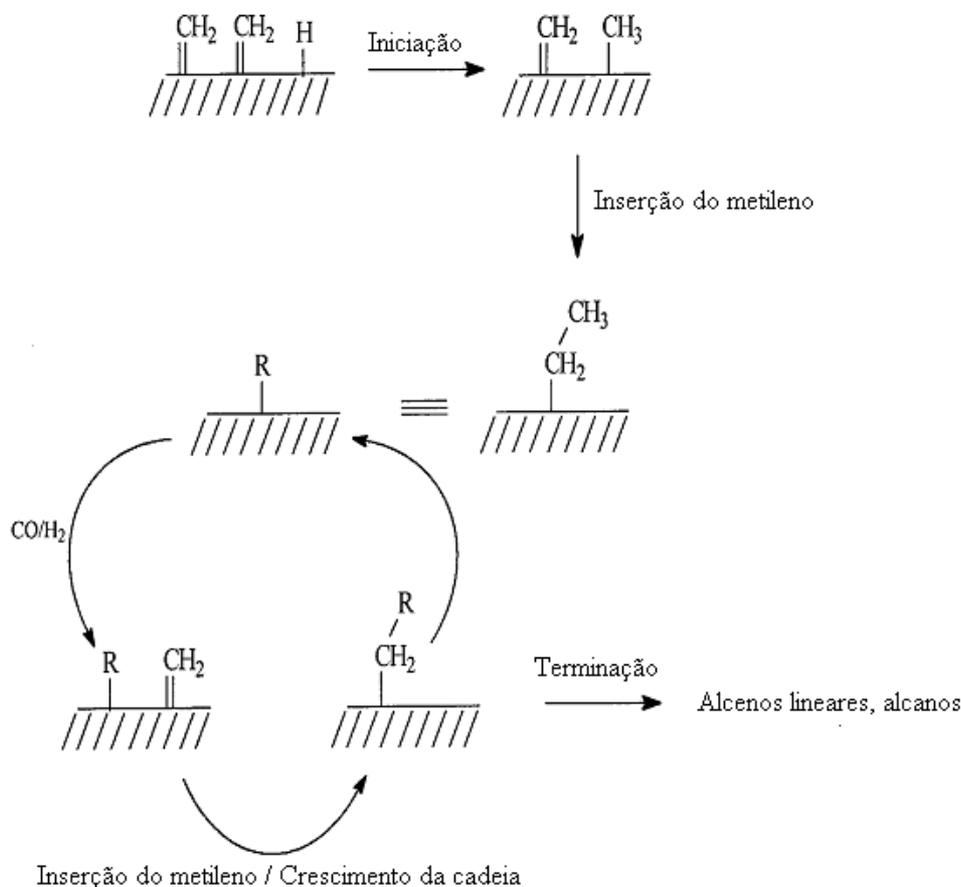


Figura 2.5 - O mecanismo alquil para a iniciação e o crescimento da cadeia na reação de Fischer-Tropsch (Overett *et al.*, 2000).

2.3.4. Mecanismo alquenil de crescimento e terminação de cadeia de hidrocarbonetos

O mecanismo de alquenil foi proposto por Maitlis, em 1989, como uma alternativa ao mecanismo alquil. Esse mecanismo propõe que a reação de Fischer-Tropsch é uma polimerização de metileno na superfície do catalisador, sendo formados pela quimisorção dissociativa do gás de síntese com a subsequente hidrogenação das espécies carboneto na superfície do catalisador. A reação é iniciada pela formação da espécie vinil na superfície ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) através da reação de uma espécie metino de superfície ($\equiv\text{CH}$) e

um metileno de superfície ($=CH_2$). O crescimento da cadeia ocorre pela reação da espécie vinílica com um metileno na superfície para formar uma espécie alil ($-CH_2CH=CH_2$). A espécie alil sofre isomerização para então formar uma espécie alquenil ($-CH=CHCH_3$) que posteriormente pode reagir. A etapa de terminação ocorre quando a espécie alquenil é reduzida pela reação com um hidrogênio superficial formando um alceno livre (Figura 2.6) (Overett *et al.*, 2000).

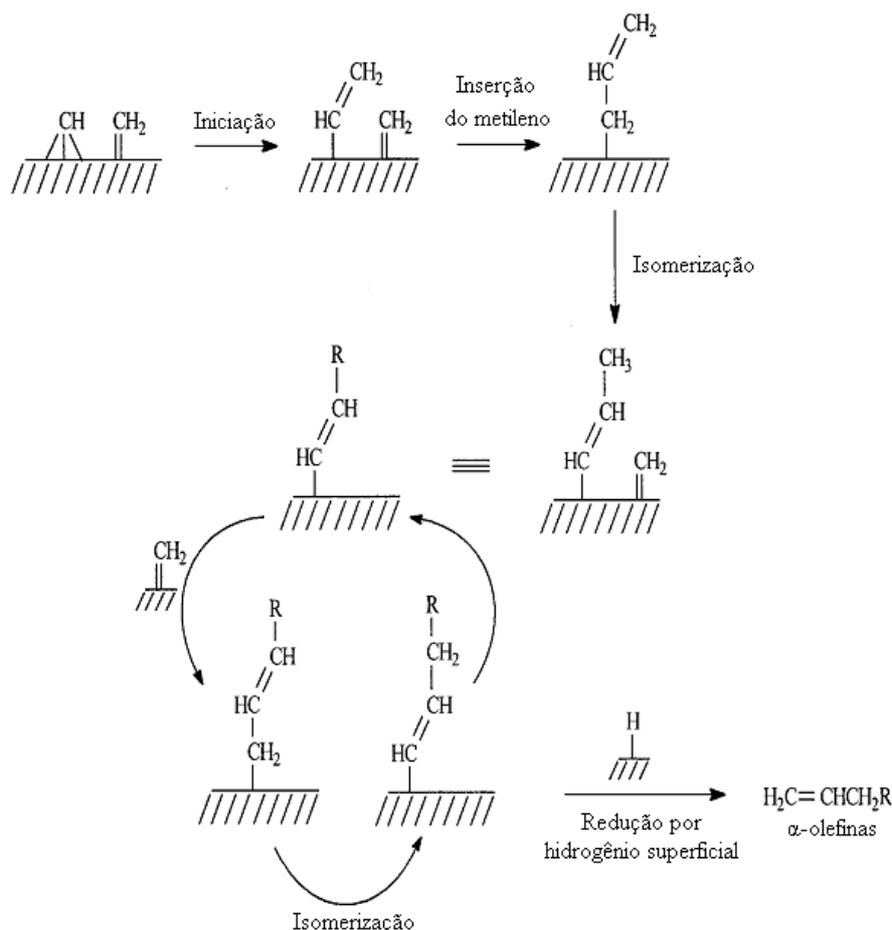


Figura 2.6 - O mecanismo alquenil da reação de Fischer-Tropsch (Overett *et al.*, 2000).

2.3.5. Readsorção de Olefinas

Olefinas, quando adicionada ao gás de síntese, podem iniciar o crescimento da cadeia (Claeys *et al.*, 1997; Schulz e Claeys, 1999). Mecanicamente, isto significa reversibilidade da síntese de Fischer-Tropsch para desorção de olefinas em sítios ativos

(Figura 2.7). A reversibilidade para a desorção de olefinas foi incluída em modelos cinéticos de síntese de Fischer-Tropsch (Schulz e Claeys, 1999). De forma interessante, esse efeito causa uma diminuição no conteúdo de olefinas nos produtos de reação com aumento no número carbono do produto parafínico.

A probabilidade de readsorção de olefinas em sítios ativos para os catalisadores de cobalto e ferro dependerá do número de carbonos envolvidos, e do tempo de residência da reação. Assim, a reversibilidade de desorção de olefinas (readsorção de olefinas) modifica a distribuição dos produtos molares em frações de número de carbono de tal modo que na distribuição logarítmica molar (gráfico-ASF) é obtida uma elevada probabilidade de aumento das cadeias carbônicas. (Schulz e Claeys, 1999).

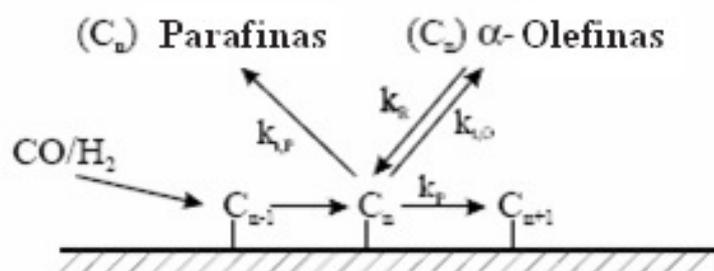


Figura 2.7 - Esquema de reação do modelo de distribuição do produto para a readsorção de olefinas.

A readsorção de olefinas em sítios ativos aumenta o peso molecular médio dos produtos e este é um efeito desejado quando direcionamos para um máximo rendimento na produção de combustível diesel em processos que incluem o hidrocraqueamento.

Schulz e Claeys (1999) propuseram um esquema cinético para síntese de Fischer-Tropsch no estado estacionário, em um reator *slurry*, com sistema bem agitado (Figura 2.8). As olefinas primárias podem ser adsorvidas não só em sítios ativos de Fischer-Tropsch, mas também (reversivelmente) como espécies de superfícies em diferentes sítios, onde elas podem também reagir e desorver como produtos finais (EP: parafinas e olefinas internas).

2.4. Hidroprocessamento

O hidroprocessamento é a etapa nos quais os hidrocarbonetos de alto peso molecular são decompostos em moléculas menores, de acordo com a linha de produtos desejados (nafta, óleo diesel, óleo lubrificante, parafinas e outros). Esse processo corresponde à terceira etapa do processo de SFT e é utilizado para o tratamento da graxa produzida no processo a baixas temperaturas. A graxa é composta basicamente de parafinas lineares e pequenas quantidades de olefinas e oxigenados. A hidrogenação das olefinas e dos compostos oxigenados, além do hidrocraqueamento da graxa, pode ser realizada em condições não muito severas, com a produção de nafta e óleo diesel (Vosloo, 2001).

A crescente demanda de produtos destilados com especificações cada vez mais restritas, tais como diesel com baixo teor de enxofre, e exigências de características (ex. volatilidade, estabilidade, etc.) mais rigorosas dos lubrificantes para máquinas automotivas conduziram a um crescente interesse das indústrias de refinamento em processos de hidroconversão de matérias primas pesadas e destilados a vácuo a encontrarem uma crescente demanda de mercado (Calemma *et al.*, 2000).

Durante o hidroprocessamento ocorrem, simultaneamente, duas reações: craqueamento e isomerização. O termo hidroisomerização é usado para indicar uma situação na qual a isomerização predomina sobre o craqueamento, caso contrário o termo hidrocraqueamento é usado. Dependendo das necessidades e das características da matéria prima, no hidrocraqueamento e na hidroisomerização são utilizadas catalisadores bifuncionais, ou seja, catalisadores caracterizados pela presença de sítios ácidos que provêm à função de isomerização e craqueamento (Sequeira Jr., 1994; Scherzer e Gruia, 1996).

2.5. Reatores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch

A reação de SFT emprega reatores multifásicos, também conhecidos como reatores multipropósitos, uma vez que duas ou mais fases são necessárias para conduzir a reação. A

maioria dos reatores multifásicos para a SFT envolve a fase gasosa e a fase líquida que estão em contato com uma fase sólida, o catalisador.

Ramachandran e Chaudhari (1983) destacam algumas aplicações dos reatores trifásicos, onde dois gases reagem na presença de um catalisador disperso num meio líquido inerte. São aplicações tais como: remoção de gases poluentes (SO_2 , H_2S) por oxidação numa lama contendo carbono como catalisador; síntese de hidrocarbonetos a partir da reação de CO e H_2 (síntese de Fischer-Tropsch) em um reator de lama na presença de uma suspensão catalítica; hidrogenação de acetileno; oxidação de etileno a óxido de etileno. A síntese de Fischer-Tropsch efetuada em reatores na forma de lama (slurry) vem sendo bastante estudada, e alguns trabalhos da literatura (Bukur *et al.*, 1995; Davis e Raje, 1997) apontam algumas vantagens dessa forma de operação comparada ao processo convencional na fase vapor.

2.5.1. Reatores de leito de lama

O reator de leito de lama (Figura 2.10) é um reator de escoamento multifásico no qual o reagente gasoso é borbulhado através de uma solução contendo as partículas de catalisador sólido. A característica básica desses reatores é a presença de três fases bastante distintas: gasosa, líquida e sólida (catalisador), o que lhes confere certa complexidade pelo efeito combinado de reação química e transferência de massa entre as fases envolvidas.

Os reatores de leito de lama podem operar em modo batelada ou contínuo. Uma das principais vantagens desses reatores é que o controle da temperatura e a recuperação do calor são facilmente alcançados. Além disso, pode-se manter a atividade catalítica global constante pela adição de pequenas quantidades de catalisador em cada ciclo, durante a operação batelada, ou pela alimentação constante durante a operação contínua (Fogler, 2002).

Em processos comerciais, a velocidade do gás é controlada para, que mesmo não sendo tão alta, seja elevada suficientemente para garantir a formação de bolhas grandes e pequenas, mantendo a eficácia na transferência de massa entre as fases, e para que o reator opere em regime heterogêneo. Além disso, o reator de leito de lama é provido com

milhares de tubos de resfriamento, que são utilizados para remover o alto calor liberado pela reação de FT.

Os reatores de leito de lama são otimizados para operar a baixas temperaturas e produzir altas conversões em graxas com baixas conversões em metano.

Um aspecto crítico do modelo do reator de lama é a separação do catalisador da graxa. A Empresa Sasol, pioneira na tecnologia em larga escala, teve sucesso no desenvolvimento de um sistema de separação catalisador/graxa muito eficiente. Nesse caso há a união das características do catalisador com as do sistema de separação, de forma que a perda do catalisador pode ser restrita a poucas partes por milhão (ppm) na produção de graxa pelo processo de FT. Manipulando as condições de operação (por exemplo: temperatura, pressão e composição do gás) pode-se controlar a distribuição dos produtos do processo de FT.

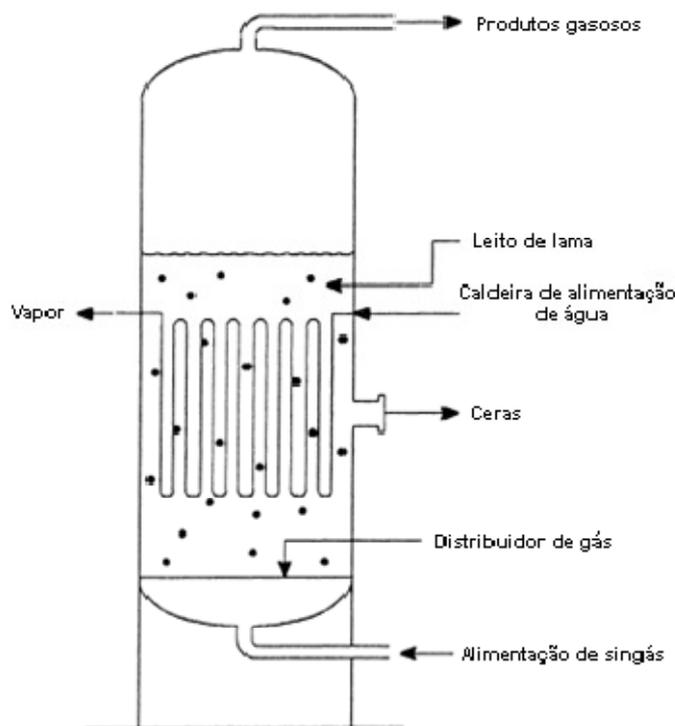


Figura 2.10 - Reator de leito de lama.

2.5.2. Reator de leito fluidizado

O reator de leito fluidizado (Figura 2.11) para a SFT é composto por duas fases distintas: uma sólida (catalisador) e uma gasosa. Neste tipo de reator não se tem a fase líquida e durante a reação, hidrocarbonetos são continuamente formados e o produto é removido com o gás de síntese não reagido.

Segundo Steynberg *et al.* (1999), estes reatores são utilizados pela empresa Sasol para produção de gasolina e α -olefinas.

Dentre as principais características dos reatores de leito fluidizado pode-se citar:

- Produção de hidrocarbonetos leves (faixa de C_2 a C_7).
- Possui um maior controle da temperatura.
- Operaram acima do ponto de orvalho dos hidrocarbonetos a serem produzidos, para evitar a formação de produtos líquidos que possam se depositar sobre o catalisador causando aglomeração de partículas.

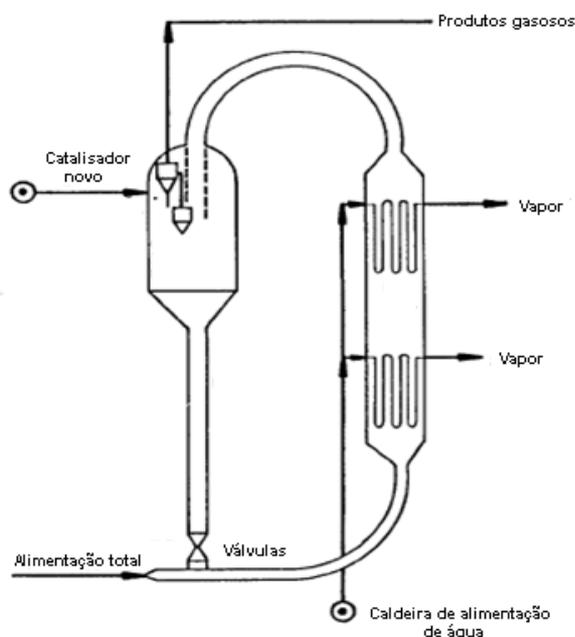


Figura 2.11 - Reator de leito fluidizado.

A grande vantagem dos reatores de leito fluidizado, quando comparado aos de leito fixo, reside num melhor controle da temperatura, evitando a ocorrência de pontos quentes (*hot spots*); na facilidade da troca de catalisador, no caso de desativação, e na redução dos efeitos de difusão intraparticular em catalisadores.

2.6. Catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch

Metais como Cobalto (Co), Ferro (Fe), Rutênio (Ru) e Níquel (Ni) podem ser usados como catalisadores da SFT (van Dijk, 2001). As inter-relações entre a composição do catalisador e as condições de síntese determinam a atividade e seletividade para um dado conjunto de parâmetros reacionais ou de processo. Segundo Hamelinck *et al.* (2004), a constante α é maior para os catalisadores à base de cobalto e rutênio em relação ao uso dos à base de ferro. Os catalisadores à base níquel reagem com o monóxido de carbono sob elevadas pressões, contudo, os líquidos formados não são atraentes em termos de processo. O rutênio é de alto interesse científico, sendo muito ativo, funcionando a uma temperatura de reação mais baixa (150°C) e produzindo os hidrocarbonetos de maior peso molecular, porém seu alto preço e suas limitadas reservas minerais o excluem de se tornar um produto de aplicação comercial. Hamelinck *et al.* (2004) também apontam que os catalisadores à base de cobalto são capazes de gerar hidrocarbonetos de elevado peso molecular, além de promover a hidrogenação e produzir limitada quantidade de produtos oxigenados sendo que algumas de suas características permitem ao catalisador de cobalto atingir taxas de conversão superiores à dos catalisadores à base de ferro.

Dentre os catalisadores citados os dois mais largamente utilizados são o Fe e o Co. A principal diferença entre esses catalisadores é a formação de produtos oxigenados (subprodutos) obtidos a partir da reação com o cobalto, e nos catalisadores de ferro, o dióxido de carbono e a água (Davis, 2003).

2.6.1 Catalisadores de ferro

Catalisadores de ferro para SFT necessitam de promotores alcalinos para atingir alta atividade e estabilidade. O catalisador estará pronto para ser colocado na reação

somente depois da redução com hidrogênio. Segundo Zhang *et al.* (2004), dois sítios ativos operam simultaneamente na superfície dos catalisadores de Ferro: carbeto de Fe e a magnetita (Fe_3O_4). A fase carbeto é ativa para dissociação do CO e formação de hidrocarbonetos, enquanto a fase óxido adsorve o CO para formar produtos predominantemente oxigenados.

Os catalisadores de ferro possuem duas rotas de seletividade para produção de hidrocarbonetos. A primeira tem apontado para a produção de uma mistura de hidrocarbonetos olefínicos de baixo peso molecular no processo de leito fluidizado (processo da *SASOL*). Devido à temperatura relativamente alta de reação, a média de peso molecular dos produtos é baixa e produtos na fase líquida são formados. A segunda direção do desenvolvimento do catalisador de ferro tem apontado para catalisadores de alta atividade para serem utilizados em reações a baixa temperatura onde a maior parte dos hidrocarbonetos produzidos são líquidos. A principal fração do produto obtido é composta de parafinas, que são refinadas para fins comerciais (Schulz e Cronjé, 1977). Porém, esta rota pode ser bastante seletiva para o hidrocrackeamento na produção de combustível diesel de alta qualidade.

Vessia (2005) apresentou resultados experimentais obtidos em um reator laboratorial pressurizado a 30 bar, operado a 280 °C, utilizando catalisador à base de ferro no qual se pode verificar a predominância de hidrocarbonetos na faixa de C_{10} - C_{18} , correspondente à faixa de inserção do óleo diesel (Figura 2.12).

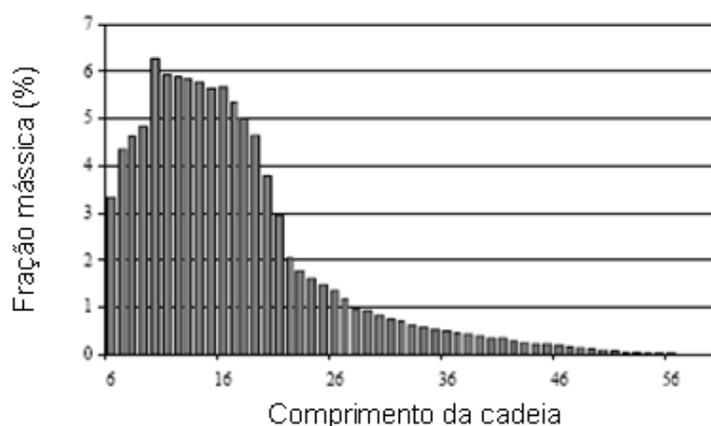


Figura 2.12 - Distribuição de produtos com catalisador à base de ferro.

O catalisador de ferro alcalinizado exibe alta atividade para a reação de *water gas shift*, sendo a mesma dependente da razão H_2/CO no gás de síntese para ter uma alta conversão em hidrocarbonetos. Esta razão é dependente do tipo de matéria prima utilizada. Usando o carvão, este resulta num gás de síntese com uma baixa relação de H_2/CO , esta carga só pode ser usada em combinação com um catalisador Fe-suportado. Porém, a atividade na reação de *WGS* do catalisador também resulta em uma baixa formação de coque no processo de transformação de gás em líquidos (O'Brien *et. al.*, 2000).

Zimmerman e Bukur (1990) e Zhang e Schrader (1985) propuseram que a magnetita seja a fase mais ativa para a reação de *WGS* em catalisadores do ferro. Lox *et al.* (1988) mostraram que a magnetita coexiste com os vários carbeto de ferro no catalisador durante reações do gás de síntese. Acredita-se que as reações dos *WGS* e de FT prosseguem em diferentes sítios ativos nos catalisadores precipitados de ferro (Jager e Espinosa, 1995).

2.6.1.1. Efeito de promotores em catalisadores de ferro

Sabe-se que os átomos de álcali adsorvidos nos metais de transição existem no estado parcialmente iônico, doando uma fração elevada de seus elétrons para a superfície metálica. Esta densidade adicional de elétrons nos átomos da superfície do metal parece ser o fator de maior importância para explicar a influência dos álcalis na ligação quimisorptiva das moléculas de CO e H_2 e a conseqüente promoção da atividade catalítica nas reações da síntese de Fischer-Tropsch (Overett *et al.*, 2000). Essa capacidade de alguns promotores de doar elétrons modificando as propriedades quimisorptivas dos metais de transição é denominada de efeito ligante. O efeito ligante pode ser igualmente utilizado para explicar a ação de átomos eletronegativos adsorvidos, tais como o enxofre, que atuam como veneno catalítico para os metais de transição, devido ao fato que estes elementos retiram elétrons da superfície do metal, enfraquecendo a ligação do CO na superfície do catalisador e diminuindo desta forma a sua atividade (Lox *et al.*, 1988). Ao contrário, óxidos de elementos eletropositivos, tais como os álcalis do grupo I, especialmente K_2O , promovem a atividade do catalisador doando elétrons ao metal.

O aumento na densidade eletrônica nos catalisadores pela presença de promotores alcalinos fortalece a ligação carbono-metal, aumentando desse modo a adsorção do CO e, conseqüentemente, o tempo de residência do intermediário formado pelo CO na superfície do catalisador. Por outro lado, a mesma transferência de elétrons inibe a adsorção do H₂, uma vez que o hidrogênio atua como um doador de elétrons quando adsorvido na superfície do metal (Bukur *et al.*, 1989).

O potássio foi por muito tempo usado como agente promotor para os catalisadores de ferro, promovendo um aumento no rendimento de alcenos e uma diminuição na fração de CH₄ produzido (O'Brien *et al.*, 1996, Dry, 1981).

Lítio, Césio e Rubídio podem aumentar a atividade catalítica para a síntese de Fischer-Tropsch e, principalmente, para a reação de WGS. Acredita-se que a forte basicidade dos metais do grupo IA possuem um efeito significativo tanto na atividade quanto na seletividade dos produtos da síntese de FT (Ngantsoue-Hoc *et al.*, 2002).

Embora os promotores melhorem a atividade de síntese de FT, elevadas quantidades dos mesmos podem cobrir uma grande área da superfície do catalisador de ferro, resultando num efeito limitado ou até mesmo na diminuição da conversão da síntese de Fischer-Tropsch (Luo *et al.*, 2003)

2.6.2. Catalisadores de cobalto

Os catalisadores de cobalto foram aplicados na primeira planta de Fischer-Tropsch pela empresa alemã Ruhrchemie, companhia de exploração de carvão, em 1935 (Pichler *et al.*, 1957). O desenvolvimento de catalisadores de cobalto de alto desempenho foram descritos por Fischer, Meyer e Koch como sendo bastante inovador.

Atualmente o cobalto tem se destacado como fase ativa, já que permite obter alto rendimento para hidrocarbonetos de cadeias longas, além de baixa produção de compostos oxigenados, alta estabilidade sob condições de operação e pouca tendência para formar carbetos (Ernst *et al.*, 1999). Como inconveniente, os catalisadores à base de cobalto têm a tendência de serem desativados em função do tempo. Esta desativação se deve à oxidação

do catalisador pelos compostos oxigenados formados durante a reação, em particular água, e pela formação de carbono sólido na superfície do catalisador, bloqueando o acesso dos reagentes aos sítios ativos (Madani, 2005). O catalisador desativado pode ser regenerado sob um fluxo de hidrogênio (re-redução). Este tratamento permite eliminar os produtos adsorvidos na superfície do catalisador e paralelamente reduzir o óxido formado em seu correspondente metal ativo. A dopagem pela adição de pequenas quantidades de metais nobres aumenta a taxa de conversão dos catalisadores à base de Co. Muitos estudos mostram que a introdução de um metal nobre (Ru, Rh, Pt e Pd) tem forte influência na estrutura e dispersão das partículas de cobalto, nas taxas de reação e na seletividade (Diehl *et al.*, 2009). A incorporação desses metais pode resultar em fácil redução do cobalto, aumento da dispersão, aumento da resistência à desativação, formação de ligas metálicas, alta concentração de sítios ativos e atividade intrínseca pela modificação dos sítios de superfície (Furtado 2009 e Khodakov, 2009).

Os catalisadores de cobalto são utilizados para a produção de diesel por Fischer-Tropsch a partir do gás natural proporcionando a máxima produção de graxas que posteriormente passam por um processo de hidrocraqueamento, chegando à seletividade na produção de combustível diesel de 80%.

Vessia (2005) apresentou resultados experimentais obtidos em um reator laboratorial pressurizado a 30 bar, operado a 240°C, utilizando catalisador à base de cobalto. Na Figura 2.13 é possível observar um alto rendimento de hidrocarbonetos de cadeias longas.

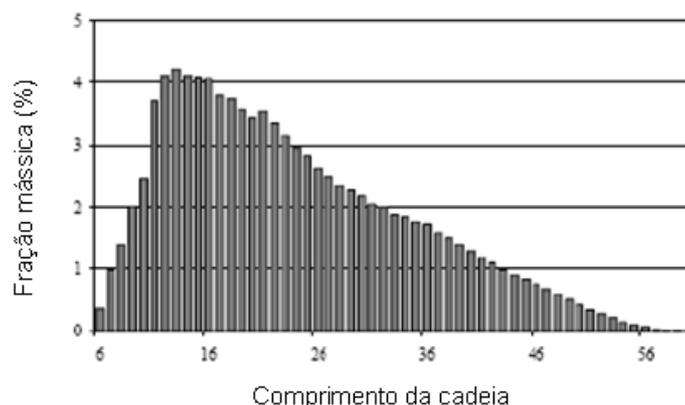


Figura 2.13 - Distribuição de produtos com catalisador à base de cobalto.

2.6.3. Comparação entre os catalisadores: Fe x Co

Entre os dois catalisadores para a Síntese Fischer-Tropsch, o cobalto é muito mais resistente a oxidação pelo vapor d'água, sugerindo uma adsorção de água muito mais fraca sobre o cobalto. Assim, a maioria das equações cinéticas para a síntese de FT, sobre catalisadores de cobalto, não contém o termo pressão parcial da água. Isto quer dizer que, em processos sob condições equivalentes e com uma altura do leito catalítico fixa, é esperado que o catalisador de cobalto resulte em maior conversão, já que a água produzida não inibe a taxa de reação, como ocorre com o catalisador de ferro.

Embora seja conhecido que o cobalto possui um maior número de sítios ativos do que o ferro, a alta densidade dos sítios de ferro por unidade de área superficial possa resultar numa maior atividade intrínseca desse catalisador. Esta vantagem dos catalisadores de ferro precipitado em relação aos catalisadores de cobalto suportados tendem a diminuir até o desaparecimento da conversão devido ao aumento da pressão parcial da água.

Em termos, existe uma condição operacional ótima para qualquer um dos catalisadores de ferro ou cobalto tornando-os mais produtivos. Uma comparação desta evidência experimental foi realizada por van Berge (1997), usando dados de catalisadores comerciais de ferro e cobalto, da Sasol, como mostrado na Figura 2.14. Como esperado, os catalisadores de ferro foram mais produtivos à altas velocidades espaciais e elevadas pressões. O fato de os catalisadores de cobalto terem sido mais produtivos a baixa velocidade espacial (elevada pressão de água) justifica a maior produtividade dos mesmos em altos regimes de conversão por passe.

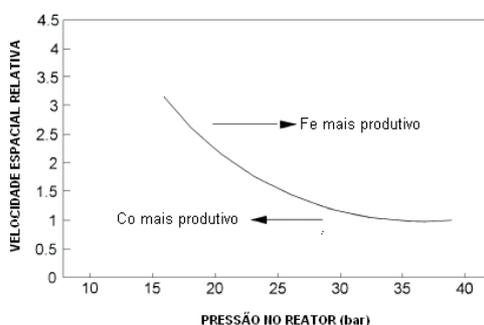


Figura 2.14 - Comparação cinética entre os catalisadores de ferro e cobalto (Espinosa *et al.*, 1999).

Hamelinck *et al.* (2004) apontam que, devido ao fato dos catalisadores à base de cobalto apresentarem uma melhor taxa de conversão, há cerca de 30% de redução do capital necessário para as instalações FT numa planta industrial. Os catalisadores de Co são muito mais dispendiosos do que os catalisadores à base de ferro e isso faz com que seja de suma importância que eles possuam uma longa vida de operação se comparados aos demais catalisadores metálicos em questão, pois esses mesmos podem perder sua atividade como resultado de oxidação, sinterização, incrustações ou algum tipo de envenenamento (Fonseca, 2009).

2.6.4. Expressões cinéticas globais propostas para catalisadores de ferro e cobalto baseado em SFT.

Em 1956, Anderson propôs uma equação cinética para os catalisadores de ferro e cobalto (Equações 2.2 e 2.3) para a síntese de Fischer-Tropsch.

$$\text{Catalisador de Ferro:} \quad -r_{FT} = \frac{k_{FT} P_{CO} P_{H_2}}{P_{CO} + b P_{H_2O}} \quad (2.12)$$

$$\text{Catalisador de Cobalto:} \quad -r_{FT} = \frac{k_{FT} P_{CO} P_{H_2}^2}{1 + b P_{CO} P_{H_2}^2} \quad (2.13)$$

Anderson (1965) relata que diversos estudos foram requeridos para estabelecer a validade dessas equações. Outras expressões de taxa foram propostas para os catalisadores de ferro e cobalto, como pode ser observado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Equações da taxa de reação global de consumo de gás de síntese em um processo Fischer-Tropsch.

Expressões cinéticas	Referências
kP_{H_2}	Anderson, 1956. Zimmerman e Bukur, 1990.
$kP_{H_2}^a P_{CO}^b$	Bub e Baerns, 1980.
$\frac{kP_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + aP_{H_2O}}$	Anderson, 1956. Zimmerman e Bukur, 1990. Dry, 1976.
$\frac{kP_{H_2}^2 P_{CO}}{P_{CO} P_{H_2} + aP_{H_2O}}$	Huff e Satterfield, 1984. Shen, Zhou e Zhang, 1994.
$\frac{kP_{H_2}^2 P_{CO}}{1 + P_{CO} P_{H_2}^2}$	Anderson, 1956.
$\frac{kP_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + aP_{CO_2}}$	Zimmerman e Bukur, 1990. Nettelhoff, Ledakowicz e Deckwer, 1985.
$\frac{kP_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + aP_{H_2O} + bP_{CO_2}}$	Zimmerman e Bukur, 1990
$\frac{kP_{CO}^{0.5} P_{H_2}^{0.5}}{1 + aP_{CO}^{0.5} + bP_{H_2}^{0.5}}$	Sarup e Wojciechowski, 1989.
$\frac{kP_{CO} P_{H_2}^{0.5}}{(1 + aP_{CO} + bP_{H_2}^{0.5})^2}$	Wojciechowski, 1988.
$\frac{kP_{H_2} P_{CO}}{(1 + bP_{CO_2})^2}$	Chanenchuk, Yates e Satterfield, 1991.

Fonte: Farias, 2007.

O ponto em comum entre todos os trabalhos citados na Tabela 2.3 é que todas as equações propostas para o cobalto contêm termos relativos ao hidrogênio e ao monóxido de carbono, enquanto que, as equações para o catalisador de ferro levam em conta a presença de água.

Isto significa que, para o caso de catalisadores de ferro, a taxa de reação decresce com o aumento da conversão, não somente devido ao consumo de reagentes, mas também

devido à formação dos produtos da reação, água e CO₂. Esta observação é muito importante para a otimização do projeto de reatores comerciais para a síntese de Fischer-Tropsch.

Assim, devido à variedade de expressões de taxa proposta na literatura, conclui-se que para um melhor projeto do reator, o estudo cinético deverá ser realizado levando em consideração as características do catalisador específico.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é abordada de forma descritiva a metodologia utilizada para a elaboração e execução deste trabalho. Todo o procedimento experimental é descrito envolvendo as etapas de síntese dos catalisadores, testes catalíticos, reações do processo Fischer-Tropsch e a completa descrição do emprego dos parâmetros mais significativos deste processo.

3.1. Síntese dos catalisadores

Neste estudo foram preparados três catalisadores distintos suportados em sílica com as seguintes razões molares: 100Fe/5Cu/24K/6Li/240SiO₂, 100Fe/5Cu/24K/12Li/240SiO₂ e 100Fe/5Cu/24K/24Li/240SiO₂. Essas razões foram definidas baseadas na literatura (Farias, 2007) e seguindo uma convenção usual dos catalisadores da SFT, em que a composição é informada baseada em 100 mols de ferro.

O processo utilizado na síntese destes catalisadores foi o da impregnação à umidade incipiente. Para cada catalisador foi seguido o mesmo procedimento. Inicialmente foram preparadas soluções aquosas saturadas de cada componente principal do catalisador, para isso foram utilizados os seguintes reagentes: nitrato de ferro, nitrato de cobre, bicarbonato de potássio e carbonato de lítio. As concentrações destas soluções foram definidas em base molar em relação ao promotor utilizado e de acordo com as razões molares citadas anteriormente. O cálculo foi realizado por intermédio da composição molar de cada componente, onde o mesmo é transformado da base molar para a mássica multiplicando-se pela sua respectiva massa molar. Através da soma total da massa de todos os componentes dos reagentes determina-se a massa total do catalisador, segundo as proporções pré-definidas.

Em seguida, prosseguiu-se a impregnação propriamente dita. Foram colocadas em contato parte da solução de nitrato de ferro e o suporte do catalisador (Sílica, Davidson Grace, modelo Syloid 77) em um balão sob evaporação rotativa (Tecnal TE-211) a uma temperatura de 60°C, mantida através de um banho térmico, e sob um vácuo de 650

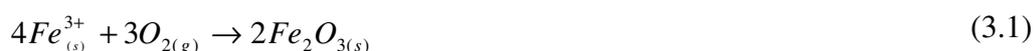
mmHg produzido por uma bomba de vácuo durante todo processo de síntese do catalisador.

Finalmente, prosseguindo com a impregnação, foram adicionados ao balão o restante da solução de nitrato de ferro e as soluções anteriormente preparadas. À medida que a quantidade de líquido dentro do balão ia se tornando escassa, era adicionado um volume de 3 mL de solução à mistura para que durante toda a síntese houvesse uma homogeneidade e uniformidade no conteúdo do balão a fim de se obter um catalisador com características uniformes.

Após este processo, cada catalisador foi secado em estufa (Fanem, A-HT) a 90°C por um tempo de 24 horas.

3.2. Calcinação do catalisador

Ao final da secagem, cada catalisador foi macerado manualmente e submetido ao processo de calcinação a fim de oxidar completamente os nitratos presentes no catalisador. De acordo com a literatura (Unmuth *et al.*, 1980), sabe-se que para temperaturas superiores a 200°C há a decomposição do nitrato de ferro com liberação de óxidos de nitrogênio (NO_x) e íons Fe³⁺, os quais são convertidos em Fe₂O₃ de acordo com a Equação 3.1.



O processo de calcinação foi realizado em uma mufla (EDG, FC-1 3P) com atmosfera de ar seguindo uma rampa de aquecimento com três estágios. O primeiro estágio parte da temperatura ambiente a uma taxa de aquecimento de 5°C/min e atinge a temperatura de 150°C permanecendo neste patamar por 30 minutos. Após este tempo, o segundo estágio inicia-se com uma taxa de aquecimento novamente de 5°C/min e ao atingir 250°C permanece nesta temperatura por novos 30 minutos. Em seguida, o último estágio é iniciado utilizando a mesma taxa de aquecimento e sendo conduzido até a temperatura final de 350°C, onde as amostras de catalisador permanecem durante um tempo de 4h.

3.3. Caracterização dos Catalisadores

3.3.1. Análise de fluorescência de raios-X (FRX)

As amostras de catalisadores sintetizadas foram submetidas à análise de fluorescência de raios-X para quantificação e determinação da composição química e a posterior comparação com os valores calculados na fase de preparação do catalisador.

O aparelho utilizado para tanto foi um equipamento de fluorescência de raios-X Rigaku Modelo RIX 3100.

Essa análise utiliza-se de uma fonte geradora de raios-X com energia suficiente para expulsar elétrons dos sub-níveis mais internos de um átomo. Deste modo, quando esta radiação é absorvida pela amostra ocorre a expulsão de elétrons (elétron primário) dos sub-níveis externos dos átomos, formando espécies excitadas. Estas, após um breve período de tempo, retornam ao estado fundamental, o que ocorre quando um elétron de um sub-nível mais externo ocupa o vazio deixado. O processo é acompanhado de liberação de energia sob a forma de radiação X ou ejeção de um segundo elétron. As radiações emitidas, que apresentam comprimentos de onda característicos dos elementos que compõe a amostra, são coletadas e a medida dos seus comprimentos de onda é feita fazendo-se com que elas incidam sobre um cristal analisador conhecido e medindo-se os ângulos de difração. Com isso é possível a identificação e a quantificação dos elementos presentes na amostra, sendo necessário, contudo, o uso de padrões apropriados (Farias, 2007).

Os resultados da composição química para os catalisadores de ferro, obtidos a partir das análises de FRX foram utilizados para verificar a eficiência do processo de impregnação adotado neste trabalho.

3.3.2. Análise de difração de raios-X (DRX)

As análises de DRX dos catalisadores após a impregnação com os metais foram utilizadas na identificação de óxidos que foram formados após a calcinação das amostras.

Quando um feixe de raios-X atinge um plano de átomos de um sólido cristalino, uma parte é difratada (refletida) e outra atravessa o plano indo atingir um plano subsequente. Se dois ou mais planos são considerados, as condições para difração em fase vão depender do caminho percorrido pelo feixe de raios X.

A condição para difração em fase é dada pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.2)$$

Em que:

θ = ângulo entre o feixe incidente e o plano em questão;

λ = comprimento de onda característico de radiação incidente;

d_{hkl} = distância interplanar para um dado conjunto de planos de reflexão identificados pelos índices de Miller (h, k, l) (característico do sólido);

n = ordem da difração.

A idéia básica da técnica é variar θ até que a Lei de Bragg seja satisfeita. Isto pode ser feito girando o cristal ou usando um grande número de cristais orientados ao acaso (método pó).

Assim, para um dado plano caracterizado por d_{hkl} existirá um número significativo de cristais nos quais este plano estará orientado em relação ao feixe segundo um ângulo θ adequado. Deste modo, para um dado sólido cristalino, os planos (h, k, l) característicos deste sólido difratarão a radiação incidente segundo ângulos bem definidos (dependendo do comprimento de onda da radiação utilizada), determinados por um detector. As amostras dos catalisadores de ferro foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) em um equipamento da Rigaku, modelo do difratômetro PW1800, utilizando-se de uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ com voltagem de 40KV e corrente de

40mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ , com varredura de 5-75 graus com velocidade do goniômetro de $0,5^\circ/\text{min}$ com um passo de 0,05 graus. Os difratogramas permitem certificar a obtenção de uma solução sólida e a existência de possíveis fases segregadas nos óxidos mistos.

3.3.3. Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica consiste em mensurar a variação de massa da amostra de catalisador durante um processo de aquecimento, no qual são definidas as taxa de aquecimento e a atmosfera cujo tal aquecimento é realizado.

Neste trabalho, as análises foram realizadas em uma termobalança da Metler modelo TGA/SDTA 851, com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ aquecidas sob uma mistura de $\text{N}_2 : \text{O}_2$ (razão 1 : 1) até 1000°C , no intuito de verificar a perda de massa das amostras nos tratamentos de redução. Em todas as análises utilizam-se cadinhos de platina de $70\mu\text{L}$ e uma massa da amostra de aproximadamente 15mg.

A partir das curvas termogravimétricas dos catalisadores de ferro em estudo, foram determinadas as temperaturas em que se inicia a redução dos materiais.

3.3.4. Análise textural

A análise textural se baseia nas caracterizações estruturais e morfológicas das amostras obtidas a partir dos dados de área superficial, volume e tamanho de poros.

Esta técnica se baseia na propriedade que têm as moléculas de um gás de serem atraídas por uma superfície sólida de tal forma que a concentração de moléculas na interface do sólido é maior do que na fase gasosa. Este enriquecimento na superfície é chamado de adsorção. No caso do interesse ser a caracterização textural, busca-se analisar a adsorção física, que se caracteriza por envolver interações adsorvente/adsorbato relativamente fracas e ser pouco seletiva. O adsorbato normalmente empregado é o N_2 . Embora qualquer gás condensável possa ser usado. Na prática, as medidas são mais

confiáveis para moléculas pequenas e esféricas. A idéia básica é variar a pressão parcial do N₂ gasoso em contato com a amostra e medir a quantidade de gás adsorvido (Rouquerol *et al.*, 1998).

A fim de caracterizar a textura dos catalisadores foram feitas análises de área específica através do método Brunauer-Emmet-Teller (BET) e distribuição de volume de poros dos catalisadores preparados. A técnica empregada foi a adsorção física de nitrogênio utilizando um equipamento Quantachrome modelo Autosorb-1MP.

Inicialmente, as amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 200°C durante 12 horas, para limpeza dos poros do catalisador. Após este procedimento, as amostras foram estabilizadas e em seguida pesadas e procedeu-se a obtenção das isotermas pelo método volumétrico.

3.3.5. Redução à temperatura programada (RTP)

A técnica consiste em monitorar reações mássicas ou de superfície de sólidos com sua atmosfera gasosa, pela análise contínua da fase gasosa. A amostra é submetida a um aumento programado de temperatura, enquanto uma mistura gasosa redutora flui através dela. O objetivo da utilização desta técnica foi determinar as espécies existentes nos óxidos mistos após o pré-tratamento de redução.

As variáveis que controlam e influenciam o processo da redução são: concentração e velocidade do fluxo do agente redutor, velocidade de incremento da temperatura, quantidade e tamanho das partículas das amostras e a geometria do equipamento utilizado.

Inicialmente, as amostras, pesando cerca de 30 mg, foram submetidas a um tratamento térmico a 350°C, por 60 minutos, sob fluxo de 50mL/min de argônio, com taxa de aquecimento de 10°C/min, a fim de certificar a remoção da umidade da amostra. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente. As reduções foram efetuadas da temperatura ambiente até 1000°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob fluxo de uma mistura contendo 1,53% H₂ e balanço em Ar com vazão de 30 mL/min. A

variação da concentração de H_2 do gás efluente do reator foi acompanhada através da medida em um detector de condutividade térmica (TCD) o qual enviava o sinal para um registrador. Todas as análises foram realizadas em um aparato para teste catalítico de acordo com a Figura 3.1.

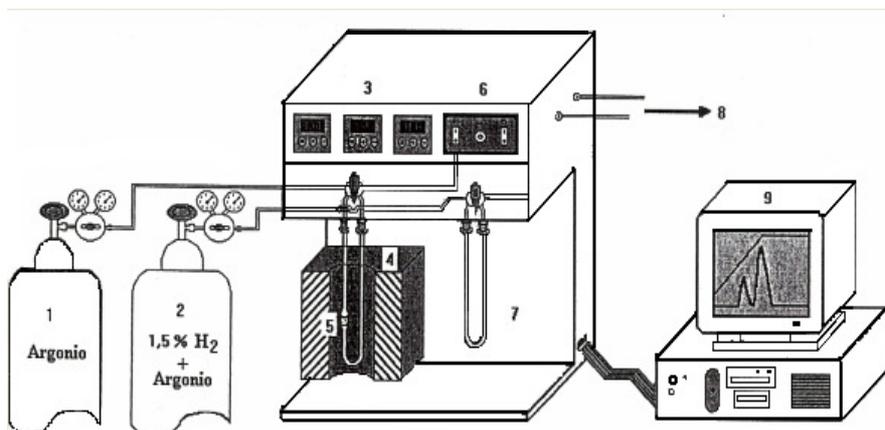


Figura 3.1 - Diagrama esquemático do equipamento utilizado para análises de RTP (Farias, 2007). 1 e 2 - Cilindros de gases; 3 - Controladores de temperatura do forno, das linhas aquecidas e do bloco do TCD; 4 - Forno; 5 - Reator de quartzo contendo a amostra; 6 - TCD; 7 - Saturador com sílica; 8 - Saída dos gases; 9 - Computador para coleta dos dados.

3.4. Síntese de Fischer-Tropsch (SFT)

As reações de polimerização do monóxido de carbono, síntese de Fischer-Tropsch, foram conduzidas em um reator de leito de lama (PARR 4571). Esse reator possui volume nominal de 1L, sistema de agitação magnética com eixos e pás perfuradas para favorecer a constante recirculação gasosa na mistura reacional. O sistema é dotado de aquecimento externo através de serpentina elétrica isolada e controle de temperatura com resfriamento automático através de circulação interna de água de refrigeração. A pressão no interior do reator foi controlada através da injeção de gás de síntese, respeitando as proporções de H_2 e CO predefinidas e conforme planejamento experimental a ser discutido adiante.

Nos experimentos, o reator foi alimentado com 300g de parafina composta de uma mistura de hidrocarbonetos na faixa e C_{28} a C_{32} , que atua como fase líquida (inerte) para a reação. Cerca de 6g de catalisador à base de ferro foram adicionados ao sistema para dar prosseguimento à reação. Na reação foram utilizados os seguintes gases: monóxido de carbono e hidrogênio, alimentados ao reator em fluxo segundo batelada alimentada independentemente, respeitando a proporção de 1:1, utilizando para isto, controladores de fluxo mássico (AALBORG modelo GFC17). A agitação foi ajustada em 800rpm e o tempo reacional de 14 horas.

O esquema apresentado na Figura 3.2 apresenta simplificada o aparato experimental utilizado para proceder as reações da síntese de Fischer-Tropsch.

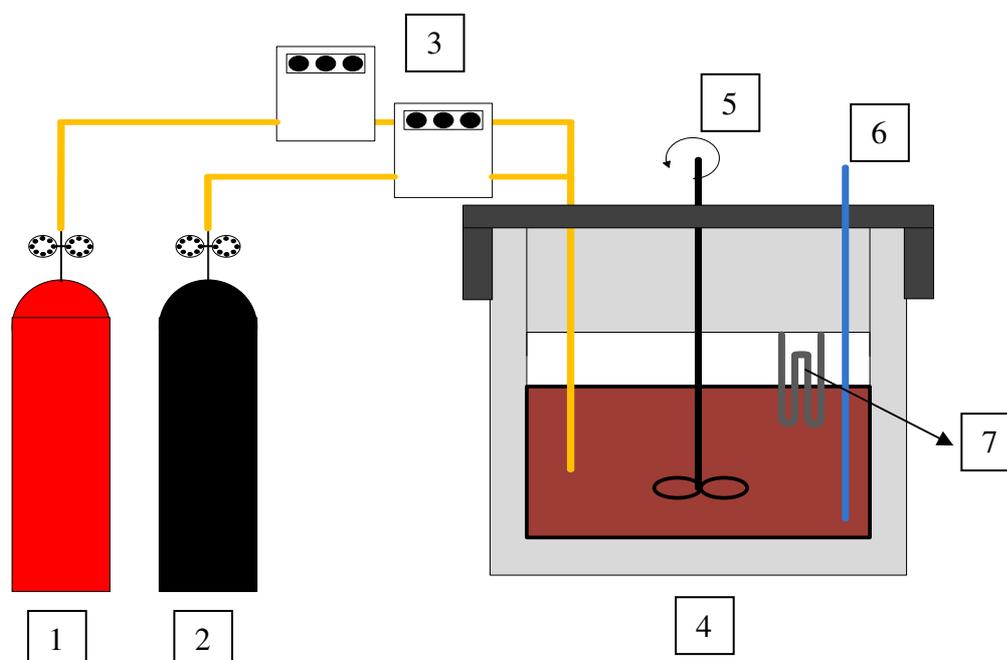


Figura 3.2 - Representação do aparato experimental utilizado na Síntese de Fischer-Tropsch. 1 - Cilindro contendo monóxido de carbono; 2 - Cilindro contendo hidrogênio; 3 - Controladores de fluxo mássico; 4 - Reator de alta pressão; 5 - Sistema de agitação magnética; 6 - Termopar; 7 - Serpentina de refrigeração interna.

3.4.1. Análise dos produtos de reação

O processo de análise consistiu em coletar uma amostra da fase líquida ao final da reação e, em seguida, esta amostra era solubilizada em n-Hexano (TEDIA) grau cromatográfico e após a total dissolução era submetida à análise por cromatografia gasosa.

Para a análise cromatográfica foi utilizado um cromatógrafo (Thermo, Trace GC Ultra) provido de uma coluna cromatográfica (OV-1, 30m × 0,53mm × 0,25µm) específica para hidrocarbonetos e equipado com detector de ionização por chama (FID). Os hidrocarbonetos gerados foram identificados através de padrões internos e quantificados a partir de balanços molares e programa computacional de estimativa de área dos picos do próprio equipamento (ChromSoft).

3.5. Planejamento experimental

Foi realizado um planejamento experimental fatorial do tipo quadrado (2^2) com adição de um ponto central para cada tipo de catalisador com o objetivo de avaliar o efeito do promotor de lítio e das condições operacionais (temperatura e pressão). As variáveis respostas selecionadas foram o número médio de carbono (Nm), a dispersão e a curtose da distribuição dos produtos. No planejamento foi utilizado o *software* Statistica v 7.0 e o resultado é mostrado na tabela seguinte:

Tabela 3.1 - Planejamento experimental para cada catalisador preparado.

Experimento	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Níveis	
1	240	20	-1	-1
2	240	30	-1	+1
3	255	25	0	0
4	270	20	+1	-1
5	270	30	+1	+1

A faixa de temperatura na qual foram realizados os experimentos é reportada na literatura como as temperaturas ideais para a Síntese de Fischer-Tropsch. A temperatura de 240°C é utilizada na produção de hidrocarbonetos pesados (diesel e graxa). E temperaturas próximas a 270°C são utilizadas na produção de gasolina e querosene (Jager e Espinosa,1995).

As pressões escolhidas para proceder as reações da SFT se devem a alta seletividade dos catalisadores de ferro em elevadas pressões para a produção de hidrocarbonetos de cadeia longa, e também, porque existem pouquíssimos estudos na área da SFT que utilizem pressões acima de 15atm.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados mais relevantes obtidos a partir dos experimentos realizados durante o desenvolvimento deste trabalho.

Para facilitar a interpretação e o entendimento dos dados, os três catalisadores sintetizados com as seguintes razões molares: $100\text{Fe}/5\text{Cu}/24\text{K}/6\text{Li}/240\text{SiO}_2$, $100\text{Fe}/5\text{Cu}/24\text{K}/12\text{Li}/240\text{SiO}_2$ e $100\text{Fe}/5\text{Cu}/24\text{K}/24\text{Li}/240\text{SiO}_2$ foram nomeados pela sua distinção principal, o teor de lítio, e serão indicados por: 06Li, 12Li e 24 Li, respectivamente.

Inicialmente será abordada a caracterização dos catalisadores na qual serão avaliados os resultados obtidos para a análise de fluorescência de raios-X, difração de raios-X, redução a temperatura programada, análise termogravimétrica e a análise textural pelo método BET. Em seguida serão avaliados os resultados da reação da Síntese de Fischer-Tropsch, Sendo apresentada a distribuição dos hidrocarbonetos produzidos com os experimentos em função das diferentes concentrações de lítio e das diferentes condições operacionais em que foram conduzidas as reações.

Os resultados serão comparados com dados consolidados da literatura em semelhantes condições para que se possa proceder a uma discussão embasada e abrangente das principais constatações obtidas.

4.1. Caracterização dos Catalisadores

4.1.1. Fluorescência de raios-X (FRX)

A composição mássica percentual dos catalisadores foi determinada pela fluorescência de raios-X e estes valores foram transformados para base molar e estão apresentados na última coluna da Tabela 4.1.

Como pode ser evidenciado, o lítio não está incluído na Tabela 4.1 devido ao equipamento que executa as análises de fluorescência de raios-x ser incapaz de detectar esse elemento.

Embora, este método de análise não consiga comprovar a existência de lítio na amostra, pode-se afirmar que há lítio nos catalisadores e em quantidade condizente com o teoricamente calculado. Os outros promotores que são listados na Tabela 4.1 foram impregnados pelo mesmo método e os sais utilizados para as soluções na impregnação foram semelhantes, além disso, o que mais evidencia este fato são as características apresentadas nos diversos resultados adiante neste capítulo, que suportam a existência de lítio no catalisador.

Portanto, pelos resultados apresentados na Tabela 4.1 pode-se concluir que a síntese dos três tipos de catalisador e a impregnação dos promotores foram satisfatórias.

Tabela 4.1 - Resultados obtidos pela técnica de fluorescência de raios-X para os três tipos de catalisadores suportados em sílica.

Catalisador 06 Li (100Fe / 5Cu / 24K / 6Li / 240SiO₂)				
Determinações	Massa Obtida (% massa)	Massa Molar (g/mol)	Composição Molar	Composição Normalizada
SiO ₂	52,24	28,09	185,98	254,54
Fe	40,81	55,85	73,06	100,00
K	5,09	39,10	13,01	17,80
Cu	1,86	63,55	2,93	4,02
Catalisador 12 Li (100Fe / 5Cu / 24K / 12LiK / 240SiO₂)				
Determinações	Massa Obtida (% massa)	Massa Molar (g/mol)	Composição molar	Composição Normalizada
SiO ₂	51,987	28,09	185,07	246,97
Fe	41,852	55,85	74,94	100,00
K	3,928	39,10	10,05	13,41
Cu	2,233	63,55	3,51	4,69

Continuação da Tabela 4.1 - Resultados obtidos pela técnica de fluorescência de Raios-X para os três tipos de catalisadores suportados em sílica.

Catalisador 24 Li (100Fe / 5Cu / 24K / 24Li / 240SiO₂)				
Determinações	Massa Obtida (% massa)	Massa Molar (g/mol)	Composição molar	Composição Normalizada
SiO ₂	49,84	28,09	177,44	240,61
Fe	41,19	55,85	73,74	100,00
K	6,66	39,10	17,03	23,10
Cu	2,31	63,55	3,63	4,93

4.1.2. Difração de raios-X (DRX)

As amostras dos catalisadores foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX). Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 5-75° com uma velocidade de goniômetro de 0,5°/min para identificação dos materiais (tipo de estrutura cristalina) e fez-se a determinação das fases cristalinas por comparação com os dados na literatura (Jin e Datye, 2000; Wu *et al.*, 2004).

Os resultados das análises para os catalisadores de ferro suportados em sílica com e sem adição de promotores estruturais são mostrados na Figura 4.1. Pode-se observar que nos quatro difratogramas apresentados, aparecem picos na faixa de 34°, 36° e 50°, característicos da fase α -Fe₂O₃. Essa faixa também compreende os picos referentes ao lítio (Li₂O), que se confundem com o ferro. A comparação entre o catalisador sem adição de promotores (FeSiO₂) e os demais fornece a constatação de que há o aparecimento de um pico na faixa de 31° a 32° correspondente ao lítio (Li₂CO₃), caracterizando, portanto a presença de lítio no catalisador (ICDD, 2010). Em termos visuais observou-se também que não há diferença significativa nas intensidades dos picos na faixa de 2θ estudada e ainda que à medida que o teor de lítio nos catalisadores é aumentado, a intensidade dos demais picos mantém-se estável, contrariando dados encontrados na literatura (Jin e Datye, 2000) que afirmam que a formação de estruturas cristalinas pelos promotores estruturais presentes nos catalisadores contribui para picos de maior intensidade.

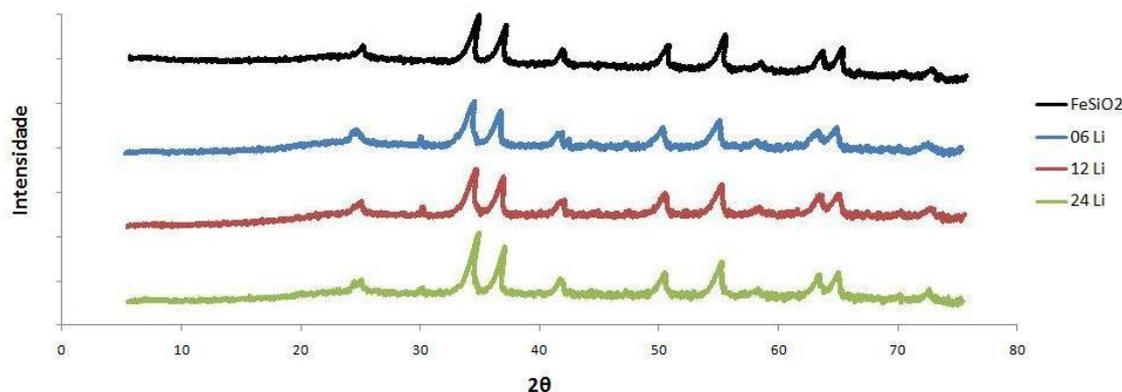


Figura 4.1 - Difratomogramas dos seguintes catalisadores: 100Fe/240SiO₂, 100Fe/5Cu/24K/6Li/240SiO₂, 100Fe/5Cu/24K/12Li/240SiO₂ e 100Fe/5Cu/24K/24Li/240SiO₂.

4.1.3. Redução à temperatura programada (RTP)

Os resultados das medidas de RTP em 1,53% H₂/Ar para os catalisadores suportados em sílica são mostrados na Figura 4.2. Todos os três perfis, na Figura 4.2, mostram dois picos de redução, o primeiro pico é facilmente evidenciado e o segundo apresenta um perfil mais ameno. Os picos são característicos do processo de redução em duas etapas do Fe₂O₃ para ferro metálico. Estes resultados já estão bem consolidados na literatura, em que o primeiro pico corresponde à redução de Fe₂O₃ para Fe₃O₄ (magnetita), e o segundo pico corresponde à subsequente redução de Fe₃O₄ para ferro metálico (Bukur *et al.*, 1999; Mansker *et al.*, 1999; Bukur e Sivaraj, 2002).

A adição de promotores químicos, tais como o K, Li e Cu facilitam a redução do catalisador, sua adsorção e dissociação de H₂ e CO na superfície catalítica (Yang, *et al.*, 2005). Nos resultados obtidos para os três catalisadores suportados em sílica, o lítio apresenta um efeito pronunciado nas análises por RTP, devido às interações entre o promotor e o suporte, e entre o suporte e metal. Onde o primeiro estágio de redução corresponde a faixa de temperatura de 300 - 450°C, como observado na literatura (Bukur e Sivaraj, 2002). O segundo estágio de redução, na faixa de temperatura de 500-650°C, foi observado em todos os catalisadores suportados.

Assim, a partir dos dados apresentados (Figura 4.2) pode-se inferir que o aumento da concentração de lítio no catalisador desloca o pico característico da primeira redução de ferro (Fe_2O_3 para Fe_3O_4) para direita, ou seja, a temperatura de redução do ferro é maior para teores mais altos de lítio. Como as reações da Síntese de Fischer-Tropsch foram conduzidas em um intervalo de temperatura de 240 - 270 °C pode se afirmar que durante o processo de reação o ferro presente no catalisador estava na forma de Fe_2O_3 . As temperaturas de redução completa de todos os catalisadores em estudos se apresentaram abaixo de 800°C, condizentes com a literatura (Bukur e Sivaraj, 2002).

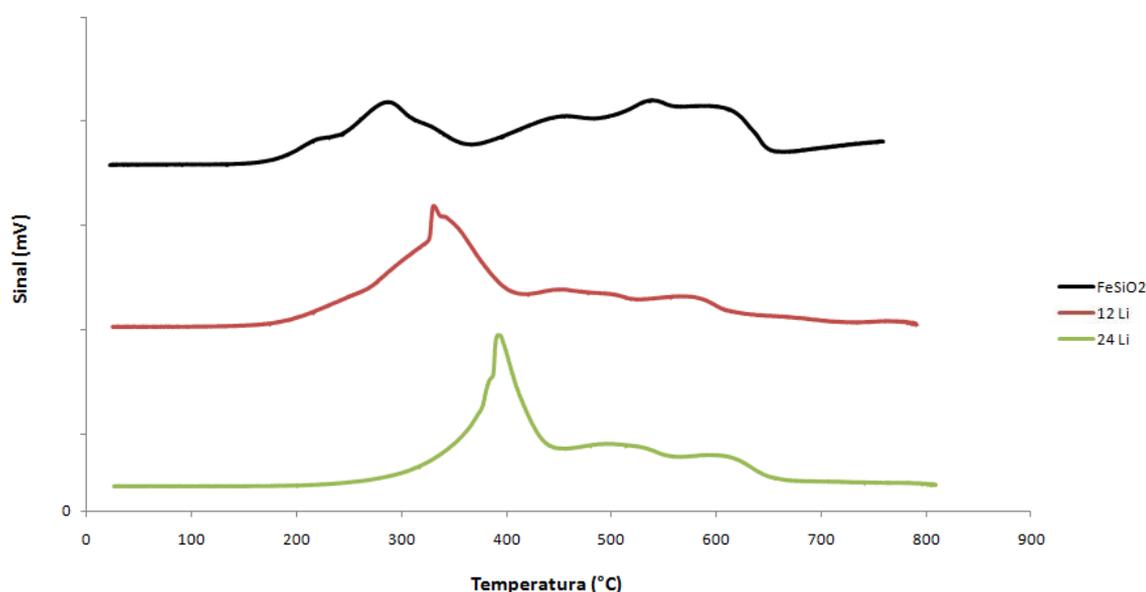


Figura 4.2 - Perfil da RTP para os catalisadores: $100\text{Fe}/240\text{SiO}_2$, $100\text{Fe}/5\text{Cu}/24\text{K}/12\text{Li}/240\text{SiO}_2$ e $100\text{Fe}/5\text{Cu}/24\text{K}/24\text{Li}/240\text{SiO}_2$.

4.1.4. Análise termogravimétrica

Os resultados das análises térmicas (TG) para os catalisadores de ferro suportado estão apresentados na Figura 4.3. A perda de peso, observada na Figura 4.3, abaixo de 300°C se deve à dessorção da água, evaporação de solventes, oxidação de resíduos de compostos orgânicos e decomposição de nitratos incorporados ao catalisador que não foram totalmente removidos na etapa de calcinação. A perda de peso entre 300-460°C corresponde à temperatura de redução do ferro III para ferro II de acordo como reportado

na literatura (Zhang *et al.*, 2006) e estes dados de TG concordam com os dados obtidos na análise de RTP. A terceira perda de peso corresponde à redução de ferro II para ferro metálico, que corresponde à faixa de temperatura entre 550-700°C.

A partir dos dados apresentados, pode-se afirmar que o aumento da quantidade de lítio nas amostras não apresenta variação significativa na análise termogravimétrica, sendo o comportamento das curvas das respectivas amostras muito semelhante.

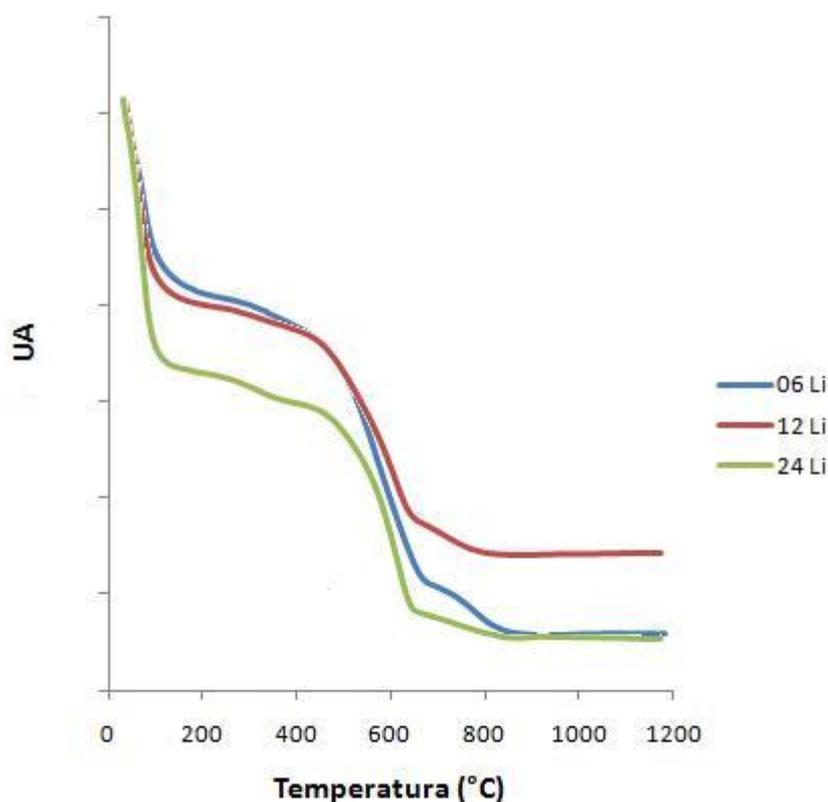


Figura 4.3 - Análise termogravimétrica para os catalisadores: 100Fe/5Cu/24K/6Li/240SiO₂, 100Fe/5Cu/24K/12Li/240SiO₂ e 100Fe/5Cu/24K/24Li/240SiO₂.

4.1.5. Análise textural

A área superficial é um parâmetro significativo para a caracterização de catalisadores. Por um lado, sendo a catálise um fenômeno de superfície, a área superficial está diretamente relacionada com a atividade catalítica. Por outro, a área superficial é um reflexo da estrutura porosa do catalisador: de dois catalisadores com a mesma porosidade, aquele com um tamanho médio de poros menor apresenta a maior área superficial (Farias, 2007).

A área superficial de um catalisador é normalmente determinada por medida de fisissorção de nitrogênio, usando a isoterma de BET (Brunauer-Emmet-Teller). Para obtenção das características estruturais e morfológicas das amostras de catalisadores foram determinados os dados de área superficial e volume de poros presentes na Tabela 4.2. Foi verificada uma diminuição da área superficial à medida que se adicionam promotores alcalinos (K e Li). A área total (BET) da magnetita promovida com óxido alcalino decresce, sendo esse decréscimo mais acentuado quanto mais básico for o promotor alcalino (Farias, 2007).

Estes resultados podem ser observados na Tabela 4.2 e 4.3 onde a partir da análise de BET podem ser visualizados os dados da análise textural tanto para os catalisadores contendo lítio, como para os catalisadores sem a adição de lítio.

Confrontando os dados da Tabela 4.2 com os dados da Tabela 4.3, pode-se verificar que a adição de Li como promotor estrutural ao catalisador contendo apenas Fe/Cu/K/SiO₂ reduz significativamente a área superficial. A partir dos resultados obtidos para os diversos tipos de catalisadores foi observada redução de área catalítica, o que parece ser decorrente da formação de cristais maiores na magnetita promovida com alcalinos (Dry e Oosthuizen, 1968). E pode ter havido o bloqueio de poros na estrutura.

Tabela 4.2 - Características estruturais e morfológicas das amostras de catalisadores.

Material	Área superficial (m ² /g)	Volume de poro (cc/g)	Volume de microporo (cc/g)
100Fe/240SiO ₂	155	-	-
100Fe/5Cu/24K/6Li/240SiO ₂	37	0,306	0,001
100Fe/5Cu/24K/12Li/240SiO ₂	36	0,180	0,003
100Fe/5Cu/24K/24Li/240SiO ₂	40	0,282	0,006

Tabela 4.3 - Características estruturais e morfológicas das amostras de catalisadores sem a adição de lítio.

Material	Área superficial (m ² /g)	Volume de poro (cc/g)
Sílica (Suporte)	286	0,928
100Fe/5Cu/6K/139SiO ₂	144	0,473
100Fe/5Cu/12K/139SiO ₂	138	0,471
100Fe/5Cu/18K/139SiO ₂	99	0,384

Fonte: Farias, 2007

A redução da área catalítica provocada pelo lítio na Síntese de Fischer-Tropsch pode implicar uma utilização de maiores quantidades de catalisador para prover a reação e garantir o pleno desenvolvimento da síntese e geração de hidrocarbonetos. Outro fator a ser observado é a escala do processo da SFT, que pode necessitar expansão para a utilização dessas maiores quantidades, como por exemplo, para as condições técnicas reacionais.

4.2. Síntese de Fischer-Tropsch

4.2.1. Análise dos produtos de reação

Os produtos obtidos nos experimentos de reação da Síntese de Fischer-Tropsch foram analisados por cromatografia gasosa. Essa análise fornece cromatogramas que, após cálculos para quantificação, aqui estão representados por gráficos. Os gráficos apresentam

curvas que relacionam a fração mássica percentual e o respectivo número de carbonos, para indicação da composição dos hidrocarbonetos gerados.

Para garantir que os dados apresentados são apenas dos hidrocarbonetos produzidos na reação, foi efetuado um balanço mássico para descontar a massa da parafina (inerte) que foi utilizada como fase líquida (lama) para a reação.

Os resultados estão apresentados nas figuras a seguir, (Figura 4.4 a Figura 4.8) sendo observado que os produtos líquidos da SFT apresentaram comportamento tipo distribuição normal para a fração de hidrocarbonetos semelhante ao comportamento de uma função Gaussiana.

Os produtos líquidos obtidos em todos os experimentos consistiram basicamente de n-parafinas. Apesar de ser reportado na literatura (Bukur *et al.*, 1995) que os catalisadores de ferro são também seletivos para α -olefinas, a quantidade de α -olefinas observadas nos produtos de reação foi desprezível devido ao modo de operação do reator (sistema fechado com recirculação) que permite que toda olefina seja readsorvida pelo catalisador e convertida em n-parafina em virtude da elevada concentração de hidrogênio no reator, conforme descrito na literatura para o mecanismo de readsorção de olefinas (Schulz e Claeys, 1999).

Nas figuras a seguir (Figura 4.4 a Figura 4.8) mostram-se a distribuição dos hidrocarbonetos gerados para cada condição operacional (temperatura e pressão) empregada nos experimentos utilizando o catalisador 06 Li (100Fe/5Cu/24K/6Li/240SiO₂).

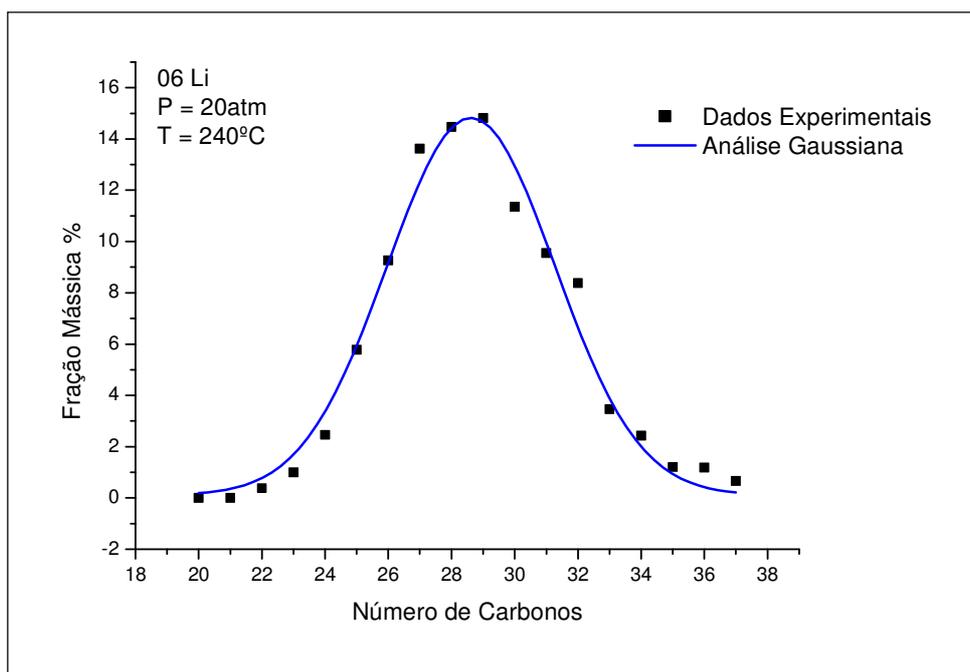


Figura 4.4 - Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 06 Li nas condições operacionais de 20atm e 240°C.

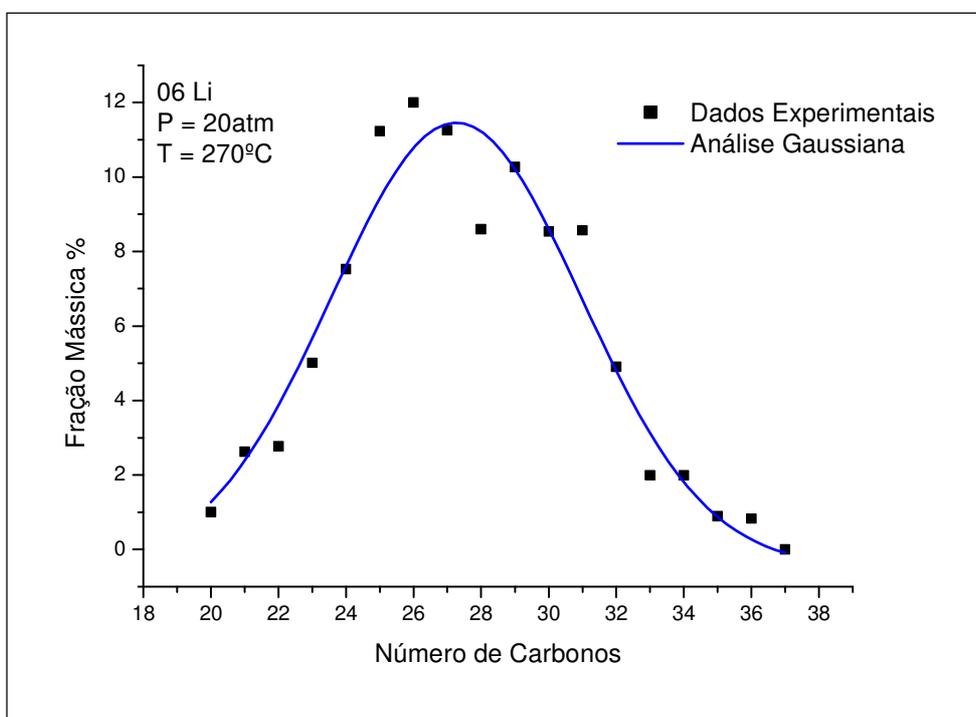


Figura 4.5 - Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 06 Li nas condições operacionais de 20atm e 270°C.

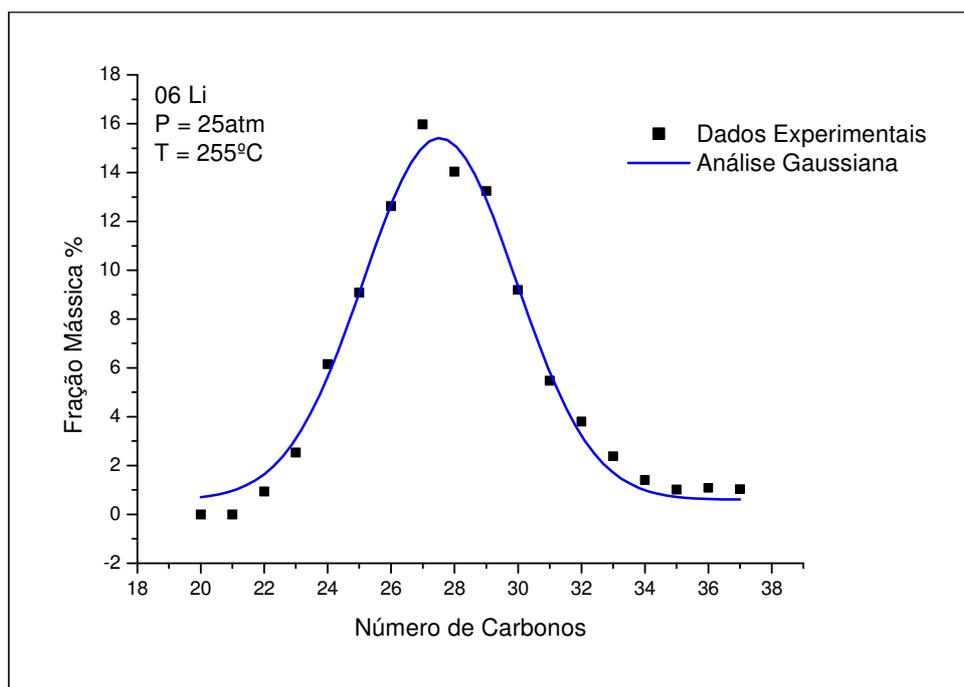


Figura 4.6 - Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 06 Li nas condições operacionais de 25atm e 255°C.

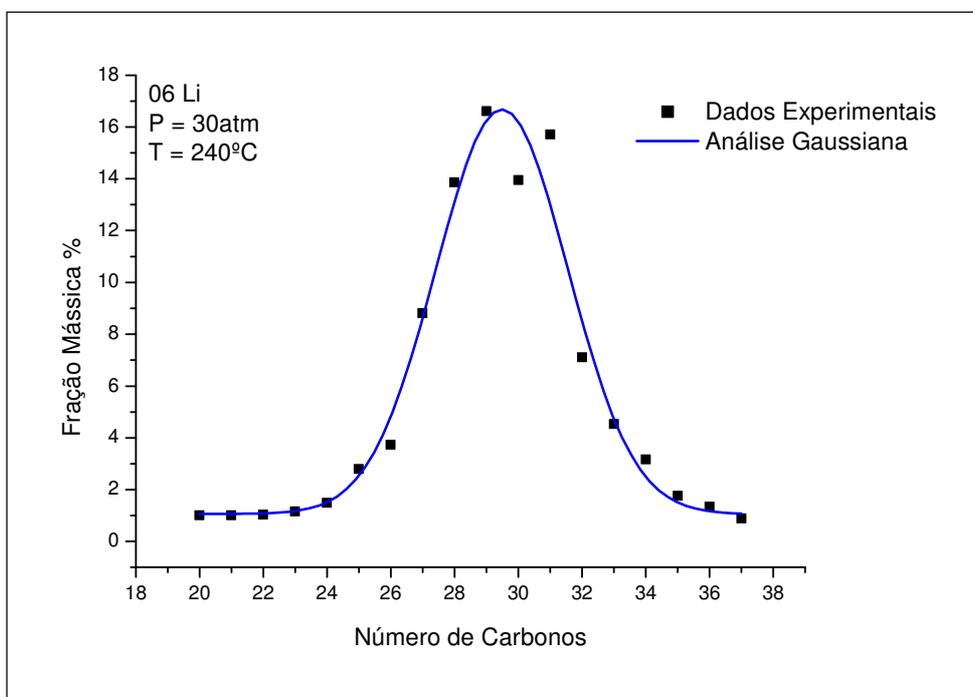


Figura 4.7 - Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 06 Li nas condições operacionais de 30atm e 240°C.

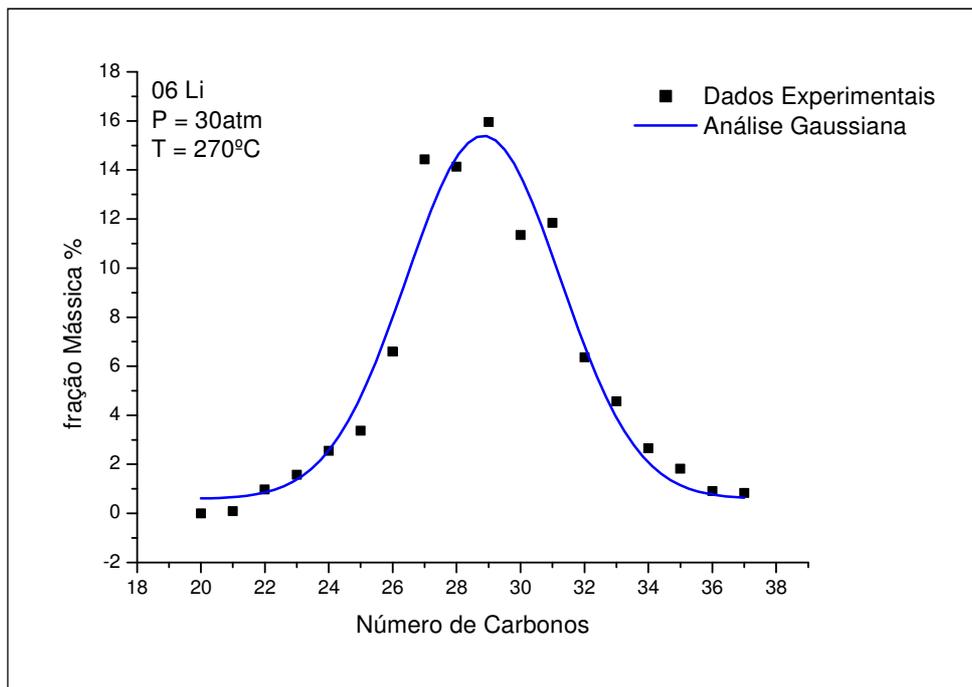


Figura 4.8 - Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 06 Li nas condições operacionais de 30atm e 270°C.

Uma análise estatística foi realizada com os resultados das corridas experimentais executadas com os catalisadores com a finalidade de observar a forma da curva de distribuição do número de carbonos dos compostos obtidos em função das condições operacionais. Para tanto, foram utilizados os seguintes parâmetros estatísticos: o número médio de carbonos (N_m), a dispersão e a curtose da distribuição dos produtos.

As medidas de assimetria da distribuição possibilitam analisar uma distribuição de acordo com as relações entre suas medidas de moda, média e mediana, quando observadas graficamente. Uma distribuição é dita simétrica quando apresenta o mesmo valor para a moda, a média e a mediana. A assimetria é o grau de afastamento que uma distribuição apresenta do seu eixo de simetria.

O efeito da pressão e da temperatura na distribuição dos produtos pode ser melhor interpretado examinando o número médio de carbonos. Este parâmetro estatístico, N_m , é calculado dividindo o primeiro momento pelo momento zero da distribuição dos produtos (Equação 4.1). Este parâmetro representa o aumento de comprimento de cadeia em função

da fração mássica da distribuição onde este está centrado na curva de distribuição e pode ser usado como parâmetro para se calcular o grau de polimerização da SFT.

$$Nm = \frac{\sum n \cdot \phi_n}{\sum \phi_n} \quad (4.1)$$

A distribuição pode ser também caracterizada pela dispersão da distribuição dos produtos (ou desvio padrão) da distribuição. Este parâmetro é utilizado para medir o grau aos quais os dados numéricos tendem a se dispersar em torno de um valor médio. A dispersão pode ser calculada através da Equação 4.2.

$$Z = \frac{(\sum \phi_n) \cdot (\sum n^2 \cdot \phi_n)}{(\sum n \cdot \phi_n)^2} \quad (4.2)$$

Curtose por definição é o grau de achatamento da distribuição, ou seja, o quanto uma curva de frequência será achatada em relação a uma curva normal de referência. Geralmente este parâmetro é utilizado para avaliar se distribuição esta bem centrada em torno do número médio de carbonos ou se a distribuição estiver deslocada para a direita ou para a esquerda. A medida de curtose pode ser calculada através da Equação 4.3.

$$Sk = \frac{(\sum n \cdot \phi_n) \cdot (\sum n^3 \cdot \phi_n)}{(\sum n^2 \cdot \phi_n)^2} \quad (4.3)$$

Em todas as equações, n é o número de carbonos e ϕ_n é a fração mássica.

Nas Figuras 4.9 a 4.11 estão representados graficamente os dados da Tabela 4.4. Esses dados indicam os efeitos das condições operacionais (temperatura e pressão) em função da distribuição dos produtos líquidos da reação para o Catalisador 06 Li.

Assim é possível perceber, a partir da análise gráfica, que a curtose e dispersão têm comportamentos semelhantes, apresentando ligeiro acréscimo para maiores temperaturas e menores pressões. Também é observado que para a maior temperatura testada (270°C) o aumento da pressão acarreta um aumento no número médio de carbonos (Nm). Esses resultados são condizentes com dados reportados da literatura (van Berge, 1997), que apontam uma alta seletividade do ferro para elevadas pressões.

Tabela 4.4 - Parâmetros estatísticos para o Catalisador 06 Li.

CATALISADOR 06Li (100Fe/5Cu/24K/06Li/240SiO ₂)				
T(°C)	P(atm)	Nm	Dispersão	Curtose
240	20	28,89	1,009	1,009
270	20	27,40	1,014	1,014
255	25	27,97	1,010	1,011
240	30	29,35	1,010	1,009
270	30	29,04	1,009	1,009

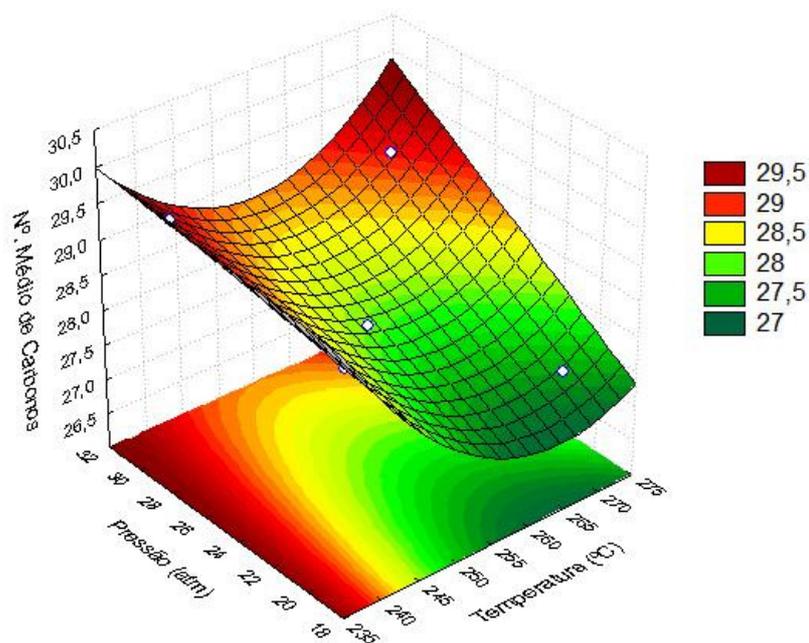


Figura 4.9 - Número médio de carbonos.

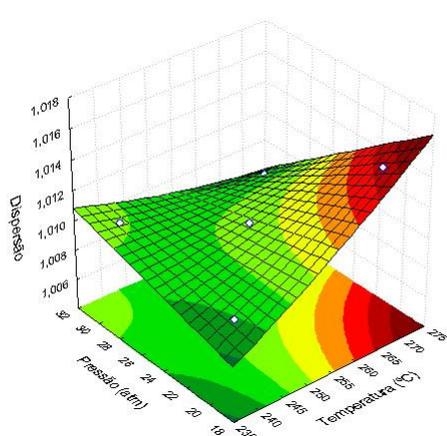


Figura 4.10 - Dispersão da distribuição de produtos.

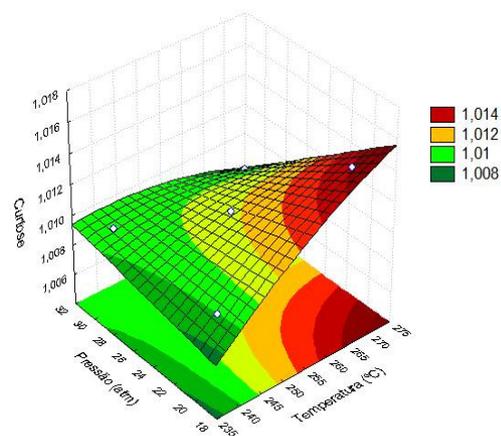


Figura 4.11 - Curtose da distribuição de produtos.

Como feito anteriormente, as Figuras 4.12 a Figura 4.16 mostram a distribuição dos hidrocarbonetos gerados para cada condição operacional (temperatura e pressão) empregada nos experimentos utilizando o Catalisador 12 Li (100Fe/5Cu/24K/12Li/240SiO₂).

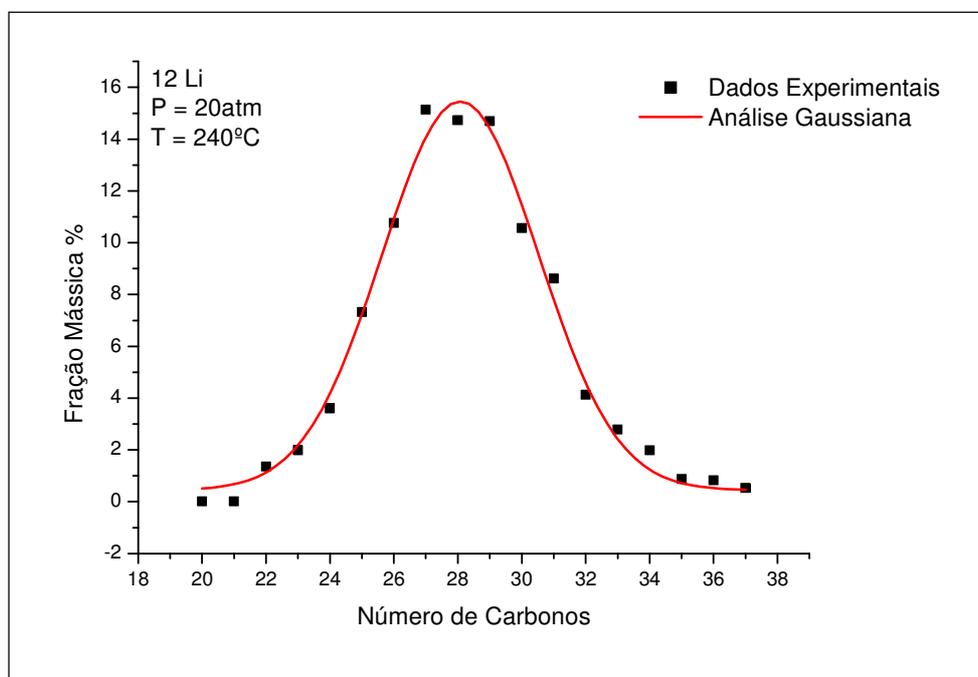


Figura 4.12 - Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 12 Li nas condições operacionais de 20atm e 240°C.

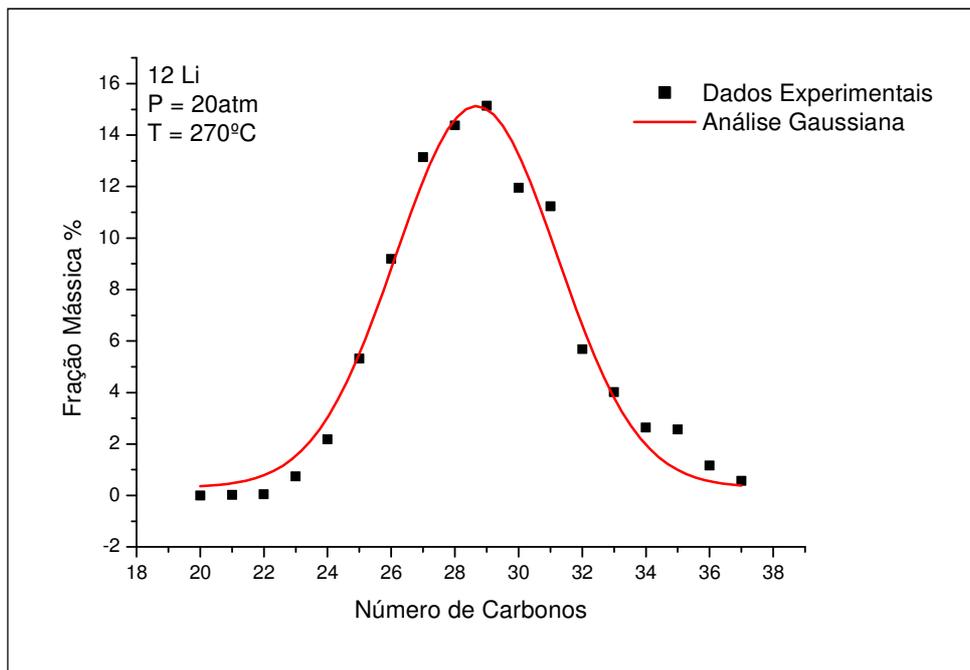


Figura 4.13 - Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 12 Li nas condições operacionais de 20atm e 270°C.

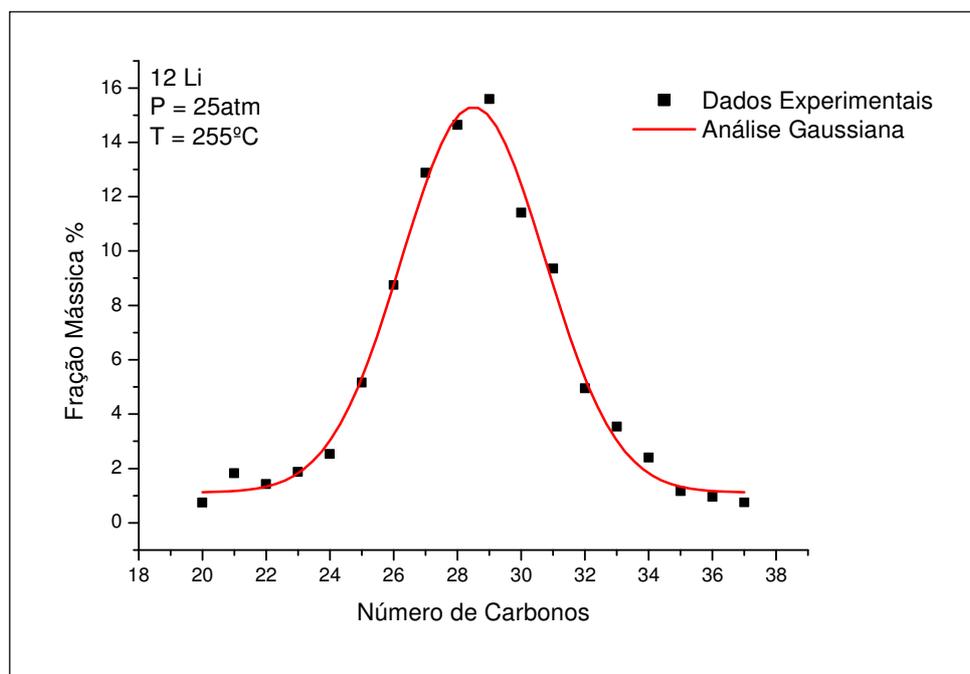


Figura 4.14 - Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 12 Li nas condições operacionais de 25atm e 255°C.

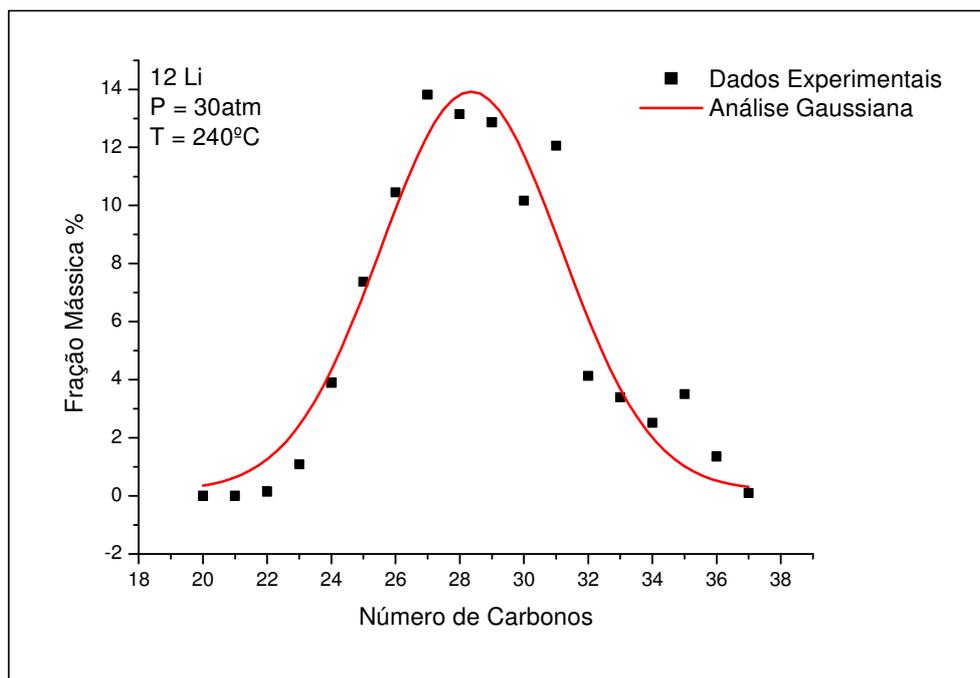


Figura 4.15 - Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 12 Li nas condições operacionais de 30atm e 240°C.

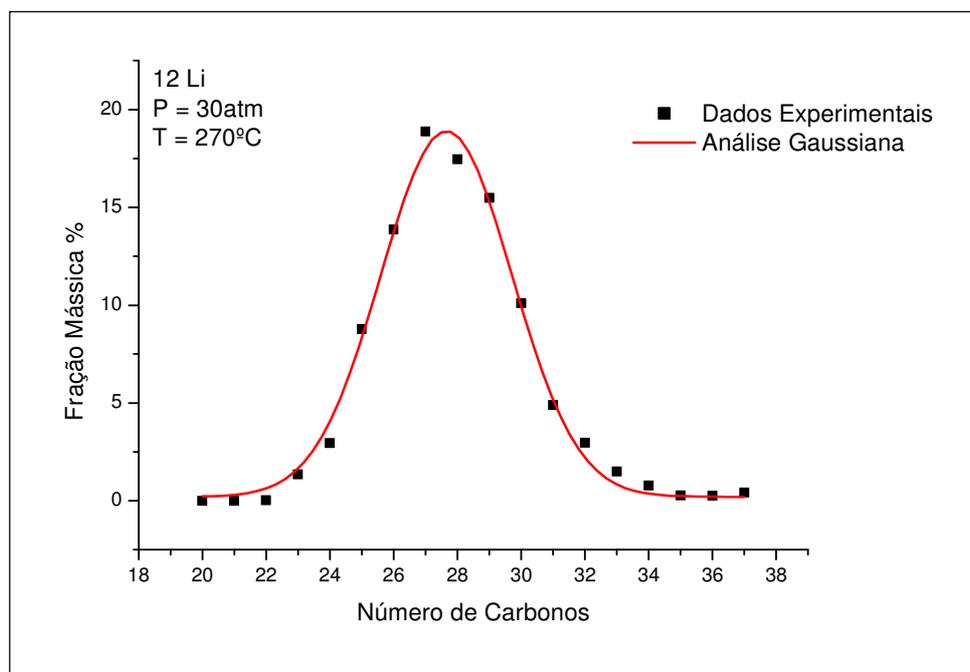


Figura 4.16 - Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 12 Li nas condições operacionais de 30atm e 270°C.

Seguindo a mesma metodologia de análise, são apresentadas a Tabela 4.5 e as Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 a fim de indicar os efeitos das condições operacionais (temperatura e pressão) em função da distribuição dos produtos líquidos da reação para o Catalisador 12 Li.

A Figura 4.17 apresenta um comportamento atípico para a produção de hidrocarbonetos em função das condições operacionais. Sendo verificado um aumento do número médio de carbonos para condições inversas de temperatura e pressão. Assim, baixas pressões associadas a elevadas temperaturas resultaram em aumento de Nm, bem como em condições de altas pressões associadas a menores temperaturas.

Tabela 4.5 - Parâmetros estatísticos para o Catalisador 12 Li.

CATALISADOR 12Li (100Fe/5Cu/24K/12Li/240SiO₂)				
T(°C)	P(atm)	Nm	Dispersão	Curtose
240	20	28,30	1,009	1,009
270	20	29,03	1,009	1,009
255	25	28,48	1,011	1,011
240	30	28,75	1,010	1,010
270	30	27,90	1,006	1,007

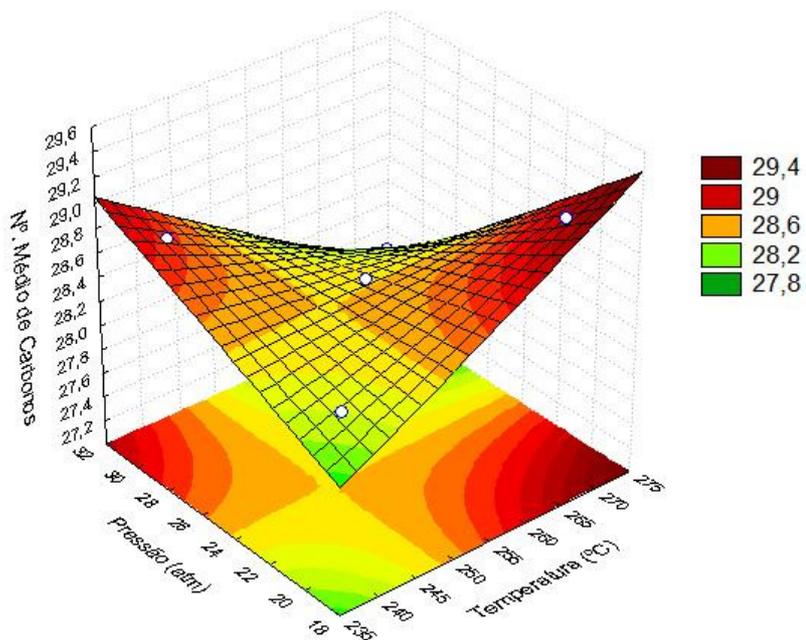


Figura 4.17 - Número médio de carbonos.

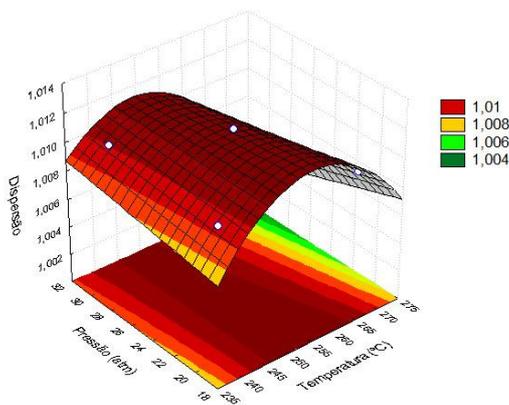


Figura 4.18 - Dispersão da distribuição de produtos.

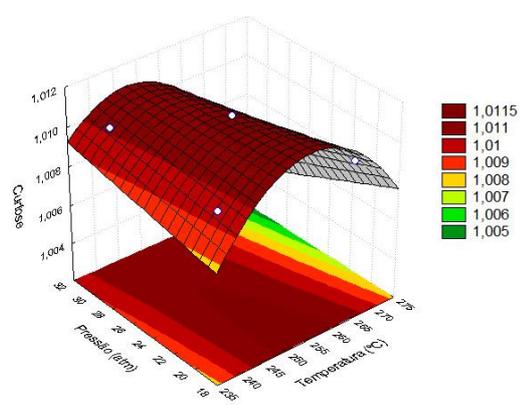


Figura 4.19 - Curtose da distribuição de produtos.

As Figuras 4.20 a Figura 4.24 mostram a distribuição dos hidrocarbonetos gerados para cada condição operacional (temperatura e pressão) empregada nos experimentos com o Catalisador 24 Li (100Fe/5Cu/24K/24Li/240SiO₂).

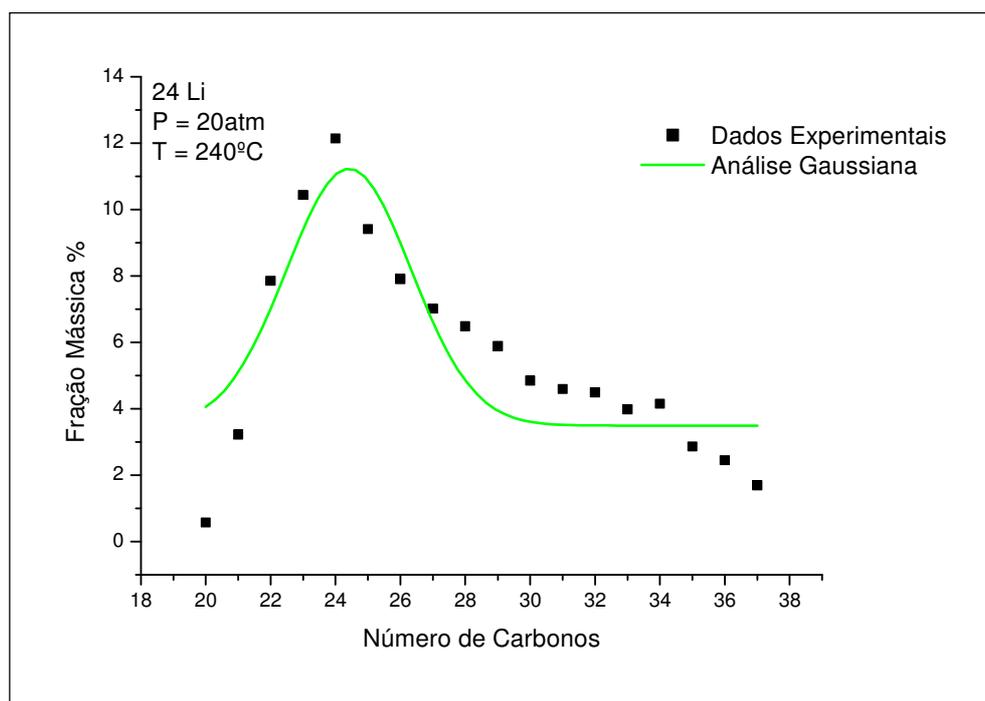


Figura 4.20 - Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 24 Li nas condições operacionais de 20atm e 240°C.

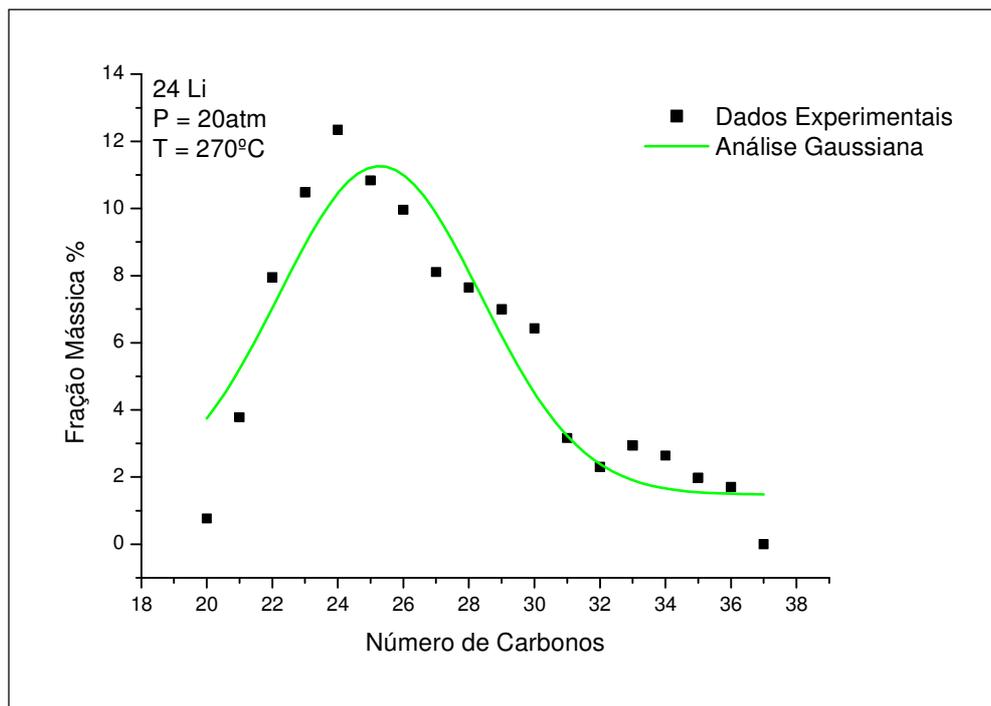


Figura 4.21 - Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 24 Li nas condições operacionais de 20atm e 270°C.

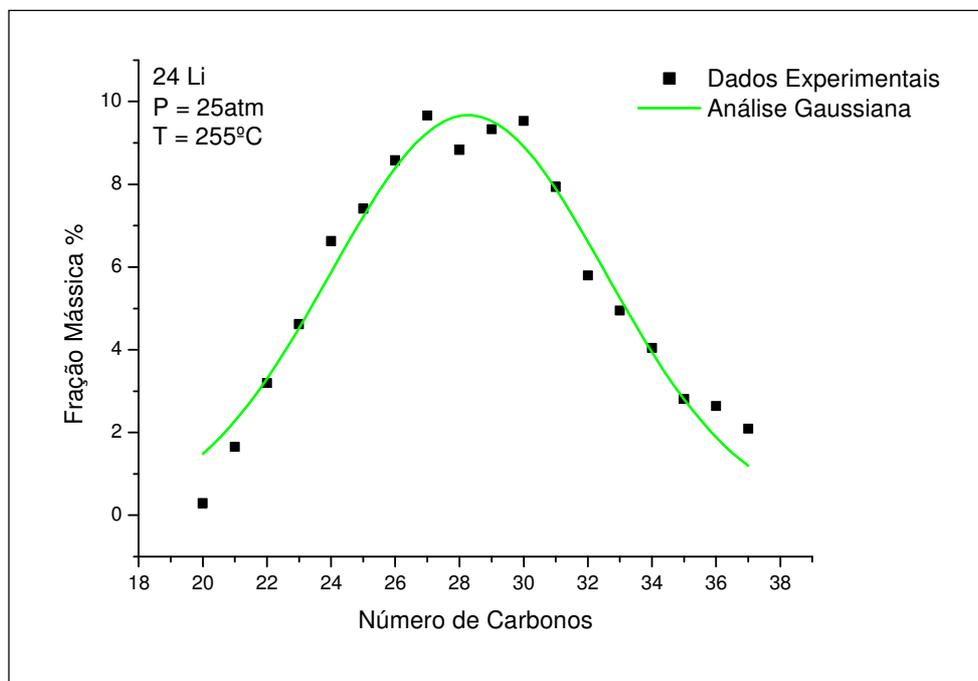


Figura 4.22 - Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 24 Li nas condições operacionais de 25atm e 255°C.

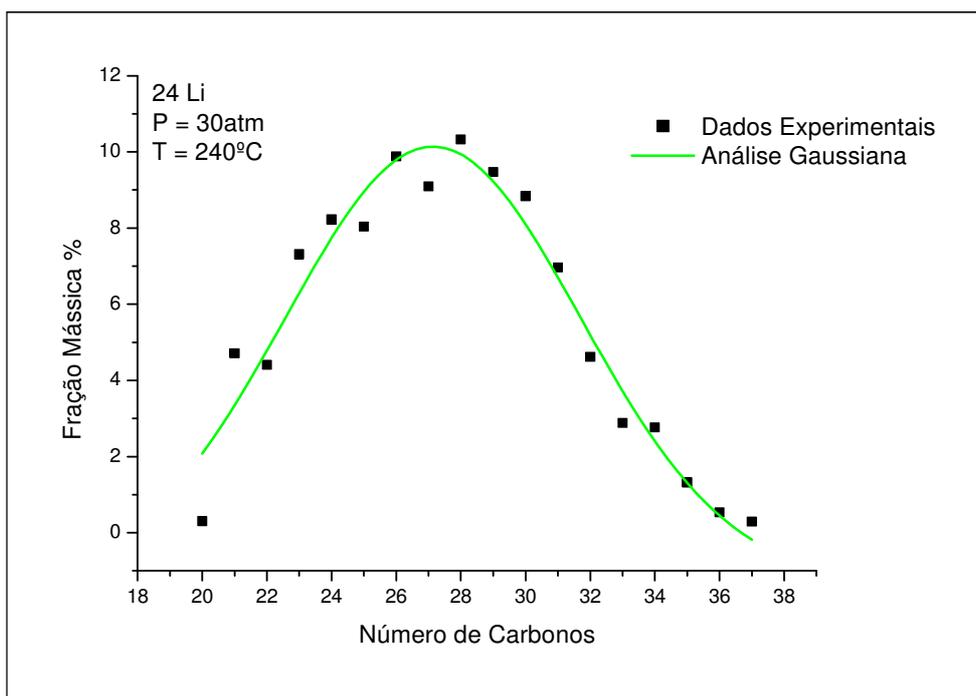


Figura 4.23 - Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 24 Li nas condições operacionais de 30atm e 240°C.

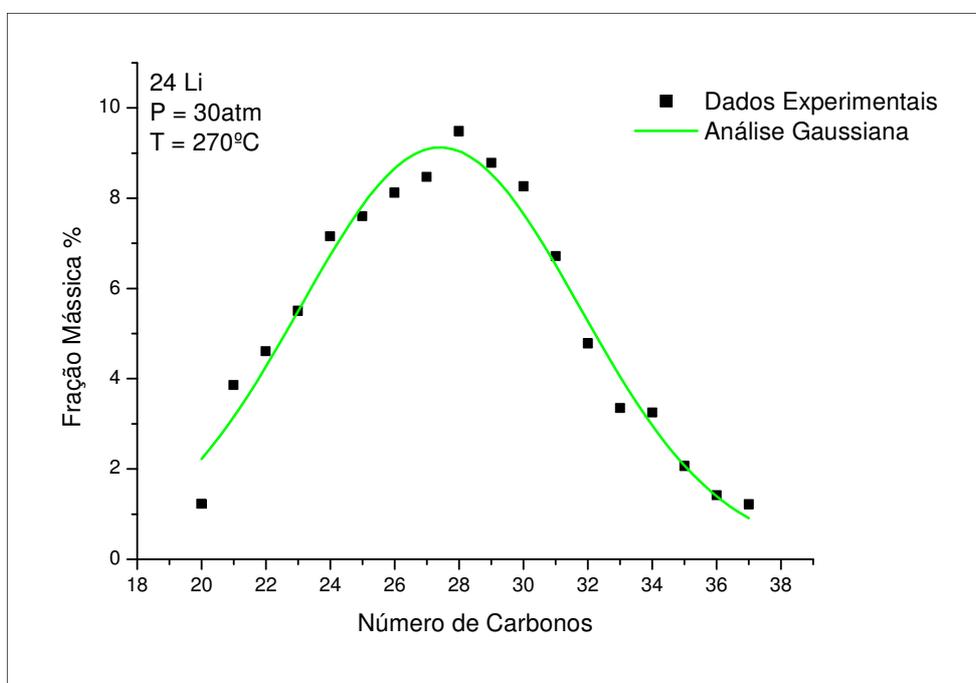


Figura 4.24 - Distribuição dos hidrocarbonetos gerados para o Catalisador 24 Li nas condições operacionais de 30atm e 270°C.

A Tabela 4.6 e as Figuras 4.25, 4.26 e 4.27 são apresentadas a fim de indicar os efeitos das condições operacionais (temperatura e pressão) em função do número médio de carbonos extraídos dos resultados experimentais nas corridas que foram realizadas com o Catalisador 24 Li.

A interpretação gráfica dos dados apresentados fornece que para uma faixa de temperatura mediana, próxima de 255 °C, e elevadas pressões se obtém uma maior fração de compostos pesados. A curtose e a dispersão apresentaram comportamentos semelhantes, apresentando valores menores para pressões e temperaturas moderadas.

Tabela 4.6 - Parâmetros estatísticos para o Catalisador 24 Li.

CATALISADOR 24Li (100Fe/5Cu/24K/24Li/240SiO₂)				
T(°C)	P(atm)	Nm	Dispersão	Curtose
240	20	27,21	1,025	1,025
270	20	26,54	1,020	1,020
255	25	28,52	1,018	1,018
240	30	27,68	1,024	1,023
270	30	27,51	1,020	1,020

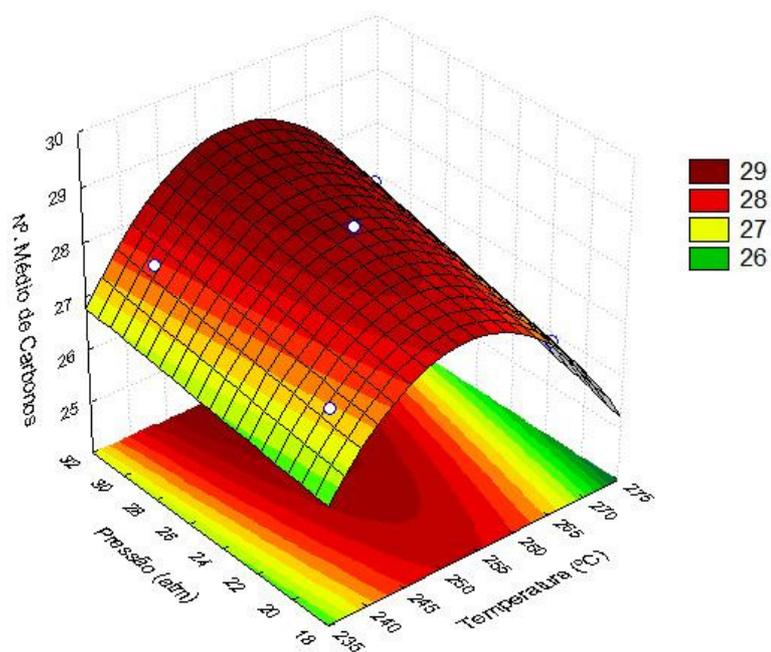


Figura 4.25 - Número médio de carbonos.

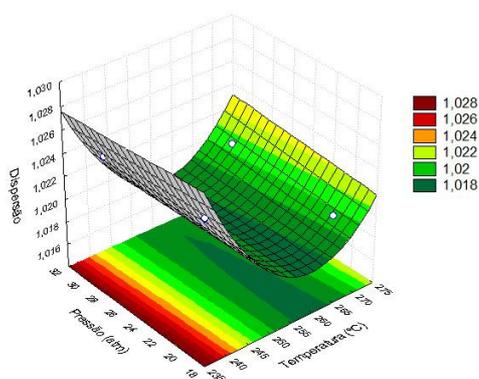


Figura 4.26 - Dispersão da distribuição dos produtos.

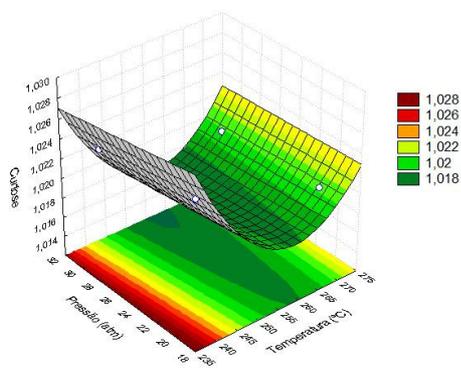


Figura 4.27 - Curtose da distribuição dos produtos.

A partir das Tabelas 4.4 a 4.6, foi construída a Tabela 4.7 que apresenta a faixa do número médio de carbonos (Nm) obtidos para os catalisadores contendo diferentes proporções de lítio. Dessa forma é possível observar a diminuição do Nm com o aumento do teor de Li nos catalisadores.

Tabela 4.7 - Faixa de Nm obtido para diferentes teores de lítio.

Teor de Li	Nm
6	27,40 - 29,35
12	27,90 - 29,03
24	26,54 - 28,52

A variação causada pelo lítio comparada a catalisadores sintetizados por Farias (2007) que tem composição bastante semelhante, porém sem a presença do lítio, foi avaliada levando em consideração o número médio de carbonos, Nm.

O Nm para todas as corridas experimentais com catalisadores sem lítio é apontado em 27,83 por Farias (2007) e com lítio a média ficou em 28,52. Observou-se que o Nm sofre um pequeno aumento em relação ao Nm obtido por Farias (2007), da ordem de 2,5%. Nas condições em que se obteve o maior número médio de carbonos para os dois catalisadores, foi percebido um aumento de 1,8% no Nm com a utilização dos catalisadores contendo lítio. Já nas condições em que se obteve o menor número médio de carbonos para os dois catalisadores, o aumento foi de 3,9%, também para o catalisador com lítio.

A variação da concentração de lítio de 06 para 12 (base molar) provoca uma redução de 0,11% no valor de Nm. Já para a variação de 12 para 24 Li, o número médio cai 3,5%. A condição em que se obteve o maior Nm (29,35) ocorreu para 240°C/30atm utilizando o Catalisador 06 Li, Enquanto o menor número médio de carbonos (26,54) foi obtido para a condição T/P de 270°C/20atm com o Catalisador 24 Li.

A avaliação em conjunto dos três catalisadores preparados neste trabalho e das condições operacionais do processo da SFT foi estudada através da análise de perturbação das variáveis independentes do processo.

O *software* STATISTICA v7.0 foi utilizado para o planejamento experimental, bem como no cálculo dos principais efeitos que influenciaram a reação. A análise dos efeitos dos principais fatores estudados (temperatura, pressão e concentração de lítio) está apresentada na Tabela 4.8. Para a realização do estudo estatístico, foram utilizados os dados das Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente para avaliar as condições utilizadas nas corridas experimentais contendo os catalisadores 06 Li, 12 Li e 24 Li.

A temperatura (T), pressão (P) e o teor de lítio (Li) foram indicados como variáveis independentes e o número médio de carbonos, como variável dependente. A análise mostra que apenas a concentração de lítio no catalisador teve um efeito significativo para um intervalo de confiança de 90%.

Assim, o teor de lítio apresenta influência negativa na Síntese Fischer-Tropsch em estudo, indicando que sua utilização desfavorece a produção de hidrocarbonetos de maior peso molecular.

Tabela 4.8 - Análise da perturbação das variáveis independentes.

Variável independente	Efeito	Erro Padrão	P
Média*	28,51635	0,597558	0,000000
T	-0,44136	0,475683	0,389286
T ²	-0,38669	1,054287	0,726370
P	0,47290	0,475683	0,358537
Li*	-1,03837	0,516493	0,091102
Li ²	-0,70212	1,024884	0,518872
T×P	0,01427	0,471491	0,976841
T×Li	0,16620	0,567051	0,779325
P×Li	-0,02772	0,567051	0,962597

*Significativo para um intervalo de confiança de 90%.

Por outro lado, esses resultados para o lítio, podem ser vantajosos em diversas situações encontradas. A síntese de hidrocarbonetos por Fischer-Tropsch normalmente está associada a outros processos para obtenção de produto final como o de

hidrocraqueamento, no qual moléculas de alto peso molecular são decompostas em menores de acordo com a linha de produtos desejados. Desta forma, a utilização de lítio nos catalisadores em condições em que se obteve uma média de hidrocarbonetos na faixa C₂₆ - C₂₇ pode ser indicada conjuntamente com o para a conversão de moléculas maiores a formar C₆ e C₇, produzindo gasolinas.

Um procedimento semelhante pode ser indicado para um Nm mais pesado, C₂₈ - C₂₉, onde um hidrocraqueamento brando seria capaz de, em uma etapa, converter tais moléculas para a faixa do diesel.

5. CONCLUSÕES

O desenvolvimento deste trabalho permitiu um maior aprofundamento nos estudos da Síntese de Fischer-Tropsch. Como foi constantemente discutido durante todo o trabalho, o processo SFT envolve uma gama de parâmetros que têm capacidade de influenciar significativamente o processo. Esses parâmetros vão desde o tipo de catalisador a ser utilizado e as condições operacionais da reação até o tipo de reator empregado. Tais parâmetros se subdividem individualmente em diversos fatores que também tem capacidade de influenciar o respectivo parâmetro. Portanto, percebe-se que um simples passo na execução de uma tarefa, tem poder de influenciar o resultado final em grandes proporções.

A fim de obter sucesso nos objetivos definidos inicialmente o presente trabalho foi dividido em diversas etapas: planejamento experimental, síntese de catalisadores, reação da Síntese de Fischer-Tropsch, análise dos produtos gerados e tratamento dos dados obtidos.

Os resultados provenientes das etapas supracitadas e do trabalho como um todo forneceram diversas conclusões:

Apesar da incapacidade de detecção do lítio, os resultados de composição química obtidos pela técnica de Fluorescência de Raios-X mostraram que o método utilizado na síntese dos catalisadores e na impregnação dos promotores foi satisfatório, indicando que as concentrações desses metais nos catalisadores foram bem próximas às calculadas.

Os difratogramas de raios-X dos catalisadores sintetizados para a elaboração deste trabalho evidenciaram que durante a calcinação os nitratos de ferro se decompõem formando os óxidos Fe_2O_3 . Foi constatada a presença de lítio no catalisador através dos difratogramas. A intensidade dos picos característicos desses óxidos permaneceu constante para diferentes teores de lítio no catalisador.

A análise de RTP para os catalisadores mostram os picos característicos de um processo de redução em duas etapas do Fe_2O_3 para ferro metálico. O aumento da

concentração de lítio no catalisador aumenta a temperatura de redução do ferro. Assim, a adição de lítio permite a utilização de condições operacionais numa faixa mais larga para temperatura sem que o ferro III se reduza a ferro II.

Os perfis de perda de massa com aumento de temperatura na presença de agente redutor indicaram comportamentos semelhantes para as diferentes concentrações de lítio nos catalisadores. Tais perfis sugerem perdas devido à presença de água adsorvida e decomposição de outros compostos bem como das reduções características. Os dados da TG condizem com os dados da análise de RTP.

A análise textural dos catalisadores forneceu resultados que apontam perda de área catalítica, possivelmente por decorrência da formação de cristais maiores na magnetita promovida com metais alcalinos. A adição do promotor estrutural lítio ao catalisador reduz significativamente a área superficial, mesmo em pequenas concentrações.

A distribuição de hidrocarbonetos resultantes da reação da Síntese de Fischer-Tropsch apresentou comportamento de uma distribuição normal para fração diesel e graxa, semelhante ao comportamento de uma Gaussiana para todos os catalisadores nas condições estudadas. Os produtos líquidos obtidos nas corridas experimentais da SFT são constituídos principalmente de n-parafinas.

Os resultados de todos os experimentos para os três tipos de catalisador apresentaram quantidades significativas de n-parafinas na faixa de 20 a 36 átomos de carbono.

A análise estatística da perturbação das variáveis independentes do processo (temperatura, pressão e concentração de lítio no catalisador) sobre o número médio de carbonos mostra que apenas a concentração de lítio no catalisador tem um efeito significativo para um intervalo de confiança de 90%.

A concentração de lítio apresenta influência negativa, indicando que sua utilização desfavorece a produção de hidrocarbonetos de maior peso molecular.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

Visando complementar o estudo realizado neste trabalho, sugere-se para trabalhos futuros:

- Estudar a influência do lítio na *Water Gas Shift*;
- Estudar a atuação do lítio em catalisadores de ferro visando à formação de hidrocarbonetos ramificados.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, R. B. Catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis, vol. 4, Van Nostrand Reinhold, New York, 1956.

ANDERSON, R. B. The Fischer-Tropsch Synthesis, 1^a ed., Academic Press, New York, 1984.

ANP - Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <http://www.anp.gov.br> - acessado em setembro de 2009.

BRADY, R. C.; PETTIT, R. Reactions of diazomethane on transition-metal surfaces and their relationship to the mechanism of the Fischer-Tropsch reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v 102, p. 6181-6182, 1980.

BRODÉN, G.; RHODIN, T. N.; BRUCKER, C. Synchrotron radiation study of chemisorptive bonding of co on transition-metals - polarization effect on Ir(100). *Surface Science*, v. 59, p. 593-611, 1976.

BUB, G.; BAERNS, M. Prediction of the performance of catalytic fixed bed reactors for Fischer-Tropsch synthesis. *Chemical Engineering Science*, v. 35, p. 348-355, 1980.

BUKUR, D. B.; LANG, X. S.; ROSSIN, J. A. Activation studies with a promoted precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 28, p. 1130-1140, 1989.

BUKUR, D. B.; NOWICKI, L.; MANNE, R. K.; LANG, X. Activation studies with a precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: II. Reaction Studies. *Journal of catalysis*, v. 155, p. 366-375, 1995.

BUKUR, D. B.; LANG, X. S.; DING, Y. J. Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst in a slurry reactor. *Applied Catalysis A – General*, v. 186, p. 255-275, 1999.

BUKUR, D. B.; SIVARAJ, C. Supported iron catalysts for slurry phase Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A – General*, v. 231, p. 201-214, 2002.

CALEMMA, V.; PERATELLO, S.; PEREGO, C. Hydromerization and hydrocracking of long chain n-alkanes on Pt/amorphous $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Applied Catalysis A – General*, v. 190, p. 207-218, 2000.

CHANENCHUK, C. A.; YATES, I. C.; SATTERFIELD, C. N. The Fischer-Tropsch synthesis with a mechanical mixture of a cobalt catalyst and a copper-based water gas shift catalyst. *Energy Fuels*, v. 5, p. 847–855, 1991.

CIOBICA, I. M.; KRAMER, G. J.; GE, Q.; NEUROCK, M.; VAN SANTEN, R. A. Mechanisms for chain growth in Fischer–Tropsch synthesis over Ru(0001). *Journal of Catalysis*, v. 212, p. 136–144, 2002.

CLAEYS, M.; SCHULZ H.; HARMS, S. Effect of water partial pressure on steady state Fischer-Tropsch activity and selectivity of a promoted cobalt catalyst. *Studies in surface science and catalysis*, v. 107, p. 193-2000, 1997.

CLAEYS, M.; STEEN, E. V. Basic studies. In: STEYNBERG, A. P.; DRY, M. E. (Ed.). *Fischer–Tropsch technology*. Amsterdam: Elsevier, p. 601–680, 2004.

DAVIS, B. H.; RAJE A. P. Fischer-Tropsch synthesis over iron-based catalysts in a slurry reactor. Reaction rates, selectivities and implications for improving hydrocarbon productivity. *Catalysis Today*, v. 36, p. 227-241, 1997.

DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs. *Fuel Processing Technology*, v. 71, p. 157-166, 2001.

DAVIS, B. H. Overview of reactors for liquid phase Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today*, v. 71, p. 249-300, 2002.

DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: relationship between iron catalyst composition and process variables. *Catalysis Today*, v. 84, p. 83-98, 2003.

DIEHL, F.; KHODAKOV, A. Y. Promotion of cobalt Fischer-Tropsch catalysts with noble metals: a review. *Oil and Gas Science and Technology*, v. 64, p. 11-24, 2009.

DRY M. E.; OOSTHUIZEN, G. J. The correlation between catalyst surface basicity and hydrocarbon selectivity in Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of catalysis*, v. 11, p. 18-24, 1968.

DRY, M. E. Advances in Fischer-Tropsch chemistry, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.*, v. 15, p. 282–286, 1976.

DRY, M. E. Technology of the Fischer-Tropsch process. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, v. 23, p. 265-278, 1981.

DRY, M. E. The Fischer-Tropsch process:1950-2000. *Catalysis Today*, v. 71 p. 227-241, 2002.

DRY, M. E. In: STEYNBERG, A. P.; DRY, M. E. (Ed.). *Fischer–Tropsch technology*. Amsterdam: Elsevier, p. 196–257, 2004.

ERNST, B.; LIBS, S.; CHAUMETTE, P.; KIENNEMANN, A. Preparation and characterization of Fischer–Tropsch active Co/SiO₂ catalysts. *Applied Catalysis A*, v. 186, n. 1-2, p. 145–168, 1999.

ESPINOZA, R. L.; STEYNBERG, A. P.; JAGER, B.; VOSLOO, A. C. Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective. *Applied Catalysis A - General*, v. 186, p. 13-26, 1999.

FARIAS, F. E. M. Produção de Combustíveis Líquidos através da Síntese de Fischer-Tropsch. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Ceará, 2007.

FERREIRA, R. L. Esforço tecnológico no desenvolvimento de processos GTL, um estudo com base em patentes. 2004. 142p. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

FOGLER, S. C. Elementos de Engenharia das Reações Químicas, 3ª ed., Editora LTC, 2002.

FONSECA, A. D. Biomass-to-Liquids: uma contribuição ao estudo da obtenção de biocombustíveis sintéticos através da síntese Fischer-Tropsch. Dissertação (Mestrado em Energia), Universidade de São Paulo, 2009.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. *Journal of Power Sources*, v. 87, n. 1, p. 28–38. 2000.

FURTADO, J. L. B. Desenvolvimento de um novo catalisador monolítico à base de nanofibras de carbono para a produção de combustíveis limpos através da síntese de Fischer-Tropsch. Tese (Doutorado em Combustão e Propulsão), Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, 2009.

HAMELINCK, C. N.; FAAIJ, A. P. C.; DEN UIL, H.; BOERRIGTER, H. Production of FT transportation fuels from biomass; Technical options, process analysis and optimisation and development potential. *Energy*, v. 29, p. 1743-1771, 2004.

HENRICI-OLIVE, G.; OLIVE, S. Fischer-Tropsch Synthesis - Molecular-Weight Distribution of primary products and reaction-mechanism. *Angewandte Chemie-International*, v. 15, p. 136-141. 1976.

HOFFMANN, R.; SUNG, S. How carbon-monoxide bonds to metal-surfaces. *Journal Of The American Chemical Society*, v. 107, p. 578-584. 1985.

HUFF, JR.; G. A.; SATTERFIELD, C. N. Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a reduced fused-magnetite catalyst. *Ind. Eng. Chem. Process*, v. 23, p. 696–705, 1984.

ICDD, JCPDS-ICDD Database, International Centre for Diffraction Data, 2010.

JAGER, B.; ESPINOZA, R. Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today*, v. 23, p. 17-28, 1995.

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.

KHODAKOV, A. Y. Fischer-Tropsch synthesis: relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance. *Catalysis Today*, v. 144, p. 251–257, 2009.

KUMMER J. T; EMMETT P. H. Fischer-Tropsch synthesis mechanism studies - the addition of radioactive alcohols to the synthesis gas. *Journal of the American Chemical Society*, v. 75, p. 5177-5183, 1953.

LOX, E. S.; MARIN, G. B.; DE GRAVE; BUSSIÈRE, P. Characterization of a promoted precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis*, v. 40, p. 197-218. 1988.

LUO, M.; O'BRIEN, R. J.; BAO, S.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: induction and steady-state activity of high-alpha potassium promoted iron catalysts. *Applied Catalysts A – General*, v. 239, p. 111-120, 2003.

MADANI, B. Synthèse de Fischer-Tropsch sur catalyseur à base de cobalt supporté sur carbure de silicium. Tese (Doutorado), L'Université Louis Pasteur de Strasbourg, 2005.

MAITLIS, P. M. A new view of the Fischer-Tropsch polymerization reaction. *Pure and Applied Chemistry*, v. 61, p. 1747-1754, 1989.

MANSKER, L. D., JIN, Y. M., BUKUR, D. B. Characterization of slurry phase iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. *Applied catalysis A – General*, v. 186, p. 277-296, 1999.

NAPOLITANO, M. N. Estudo da oxidação parcial do metano a gás de síntese usando catalisadores de platina suportada. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, 2005.

NETTELHOFF, H.; KOKUUN, R.; LEDAKOWICZ, S; DECKWER, W. D. Studies on the kinetics of Fischer-Tropsch synthesis in slurry phase. *German chemical engineering*, v. 8, p. 177-185, 1985.

NGANTSOUE-HOC, W.; ZHANG, Y.; O'BRIEN, R. J.; LUO, M.; DAVIS, B. H. Fischer-Tropsch synthesis: activity and selectivity for Group I alkali promoted iron-based catalysts. *Applied Catalysis A - General*, v. 236, p. 77-89. 2002.

O'BRIEN, R. J.; XU, L.; SPICER, R. L.; DAVIS, B. in: *Proceedings of the symposium on syngas conversion to high value chemicals presented at the 21 th ACS Annual meeting, New Orleans, 252-253, 1996.*

O'BRIEN, R. J.; BAO, L. X. U.; 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.

OVERETT, J. M.; HILL, R. O.; MOSS, J. R. Organometallic Chemistry and surface science: mechanistic models for the Fischer-Tropsch synthesis. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 206-207, p. 581-605, 2000.

PRATES, C. P. T.; PIEROBON, E. C.; COSTA, R. C.; FIGUEIREDO, V. S. Evolução da oferta e da demanda de gás natural no Brasil. *BNDES Setorial*, Rio de Janeiro, n. 24, p. 35-68, 2006. Disponível em:

http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2402.pdf - acessado em agosto de 2009.

PETERSEN, J. H.; MIKKELSEN, A., HOFFMANN, S.V.; Structure and formation of surface alloys by adsorption of Li on Al(110). *Surface science*, v. 487, p. 28-38, 2001.

PETROBRAS - Disponível em <http://www.petrobras.com.br> - acessado em setembro de 2009.

PICHLER, H.; ROELEN, O.; SCHNUR, F. Kohlenoxidhydrierung, in: *Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie*, 3ª ed, vol. 9, Urban a. Schwarzenbrg Munchen-Berlin, p. 685, 1957.

RAMACHANDRAN, P. A.; CHAUDHARI, R. V. *Three-Phase Catalytic Reactors*, Gordon and Breach Science Publisher, New York, 1983.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Academic Press Inc., 1998.

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.

SARUP, B.; WOJCIECHOWSKI, B. W. Studies of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst. II. Kinetics of carbon monoxide conversion to methane and to higher hydrocarbons, *Can. J. Chem. Eng.*, v. 67, p. 62–74, 1989.

SCHERZER, J.; GRUIA, A. J. *Hydrocracking Science and Technology*. Marcel Dekker, NY, Capítulos 3 e 7. 1996.

SEQUEIRA JR., A. *Lubrificant Base Oil and Wax Processing*. Marcel Dekker, NY, Capítulos 6 e 8, 1994.

SCHULZ, H.; CRONJÉ, J. H. Fischer-Tropsch Synthese, in: *ullmanns enzyklopadie der technischen chemie*, 4ª ed., vol.14, Verlag Chemie, Weinheim, 329, 1977.

SCHULZ, H.; BECK, K.; ERICH, E. Kinetics of Fischer-Tropsch selectivity. Fuel Processing Technology, v. 18, p. 293-304, 1988.

SCHULZ, H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. Applied Catalysis A – General, v. 186, p. 3-12, 1999.

SCHULZ, H.; CLAEYS, M. Kinetic modelling of Fischer-Tropsch product distributions. Applied catalysis A – General, v. 186, p. 91-107, 1999.

SHEN, W. J.; ZHOU, J. L.; ZHANG, B. J. Kinetics of Fischer-Tropsch synthesis over precipitated iron catalyst, *J. Nat. Gas Chem.* 4, 385 - 400, 1994.

STEYNBERG, A. P; ESPINOZA, R. L; JAGER, B.; VOSLOO, A. C. High temperature Fischer-Tropsch synthesis in commercial practice. Applied Catalysis A - General, v. 186, p. 41-54, 1999.

STEYNBERG, A.; DRY, M. Fischer-Tropsch Technology, Amsterdam: Elsevier, v.152, 2004.

STRANGES, A. N. The US bureau of mine's synthetic fuel programme, 1920-1950: German connections and American Advances. *Annals of Science*, v. 54, p. 29-68, 1997.

TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; VEROTTI FILHO, C.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; THOMAS, J. E.; SOUZA FILHO, J. E.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V. Fundamentos de engenharia de petróleo, 3ª ed., Editora Interciência, Rio de Janeiro-RJ, 2001.

UNMUTH, E. E.; SCHWARTZ, L. H.; BUTT, J. B. Iron alloy fischer-tropsch catalysts I. Oxidation-reduction studies of the Fe-Ni system. *Journal of catalysis*, v. 61, p. 242-255, 1980.

VAN BERGE, P. J. Studies In Surface Science And Catalysis 107(Natural Gas Conversion IV), 207, 1997.

VAN DER LAAN, G. P. Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis. Thesis University of Groningen. 1999.

VAN DIJK, H. A. J. The Fischer-Tropsch synthesis: A mechanistic study using transient isotopic tracing. Tese (Doutorado), Technische Universiteit Eindhoven, 2001.

VESSIA, Ø. Biofuels from lignocellulosic material – In the Norwegian context 2010 – Tecnology, Potential and Costs. Norwegian University of Science and Technology – NTNU, Trondheim, Norway, 2005.

VOSLOO, A. C. Fischer–Tropsch: a futuristic view, Fuel Processing Technology, v. 71, p. 149–155, 2001.

WOJCIECHOWSKI, B. W. The kinetics of the Fischer Tropsch synthesis, Catal. Rev.-Sci. Eng., v. 30, p. 629–702, 1988.

WU, B.; BAI, L.; XIANG, H.; LI, Y-W.; ZHANG, Z. E.; ZHONG, B. An active iron catalyst containing sulfur for Fischer-Tropsch synthesis. Fuel, v. 83, p. 205-212, 2004.

YANG, Y.; XIANG, H. W.; TIAN L.; WANG, H.; ZHANG, C. H. TAO, Z. C.; XU, Y. Y. ZHONG, B.; LI, Y. W. Structure and Fischer-Tropsch performance of iron-manganese catalyst incorporated with SiO₂, Applied Catalysis A – General, v. 284, p. 105-122, 2005.

ZHANG, H. B.; SCHRADER, G. L. Characterization of a fused iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis by in situ laser raman-spectroscopy. Journal of Catalysis, v. 95, p. 325-332, 1985.

ZHANG, Y.; SHINODA, M.; TSUBAKI, N. Development of bimodal cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. Catalysis Today, v. 93, p. 55-63, 2004.

ZHANG, C-H.; WAN, H-J.; YANG, Y.; XIANG, H. W.; LI, Y-W. Study on the iron-silica interaction of a co-precipitated Fe/SiO₂ Fischer-Tropsch synthesis catalyst. Catalysis Communications, v. 7, p. 733-738, 2006.

ZHUA, J.; ZHANGA, D.; KING, K. D. Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses. *Fuel*, v. 80, p. 899-905, 2001.

ZIMMERMAN, W. H.; BUKUR, D. B. Reaction kinetics over iron catalysts used for the Fischer-Tropsch synthesis, *Can. J. Chem. Eng.* 68, 292–301, 1990.