



Ministério da  
Ciência e Tecnologia



INPE-16219-TDI/1540

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO CATALISADOR  
MONOLÍTICO À BASE DE NANOFIBRAS DE  
CARBONO PARA A PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS  
LIMPOS ATRAVÉS DA SÍNTESE DE  
FISCHER-TROPSCH**

Jomar Livramento Barros Furtado

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciências e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Ricardo Vieira e Gilberto Marques da Cruz, aprovada em 03 de julho de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/07.02.18.40>>

INPE  
São José dos Campos  
2009

## **PUBLICADO POR:**

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3945-6911/6923

Fax: (012) 3945-6919

E-mail: [pubtc@sid.inpe.br](mailto:pubtc@sid.inpe.br)

## **CONSELHO DE EDITORAÇÃO:**

### **Presidente:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

### **Membros:**

Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr. Haroldo Fraga de Campos Velho - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr<sup>a</sup> Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

## **BIBLIOTECA DIGITAL:**

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Jefferson Andrade Ancelmo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Simone A. Del-Ducca Barbedo - Serviço de Informação e Documentação (SID)

## **REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:**

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Marilúcia Santos Melo Cid - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

## **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:**

Viveca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da  
Ciência e Tecnologia



INPE-16219-TDI/1540

**DESENVOLVIMENTO DE UM NOVO CATALISADOR  
MONOLÍTICO À BASE DE NANOFIBRAS DE  
CARBONO PARA A PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS  
LIMPOS ATRAVÉS DA SÍNTESE DE  
FISCHER-TROPSCH**

Jomar Livramento Barros Furtado

Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciências e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Ricardo Vieira e Gilberto Marques da Cruz, aprovada em 03 de julho de 2009.

Registro do documento original:

<<http://urlib.net/sid.inpe.br/mtc-m18@80/2009/07.02.18.40>>

INPE  
São José dos Campos  
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

---

F984d Furtado, Jomar Livramento Barros.  
Desenvolvimento de um novo catalisador monolítico à base de nanofibras de carbono para a produção de combustíveis limpos através da síntese de Fischer-Tropsch / Jomar Livramento Barros Furtado. – São José dos Campos : INPE, 2009.  
151p. ; (INPE-16219-TDI/1540)

Tese (Doutorado em Combustão e Propulsão) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.  
Orientadores : Drs. Ricardo Vieira e Gilberto Marques da Cruz.

1. Fischer-Tropsch. 2. Nanofibras de carbono. 3. Cobalto. 4. Hidrogenação de CO. 5. Combustíveis limpos I.Título.

CDU 547.21

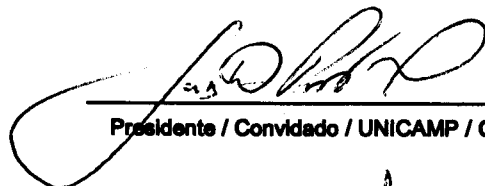
---

Copyright © 2009 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita da Editora, com exceção de qualquer material fornecido especificamente no propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2009 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming or otherwise, without written permission from the Publisher, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

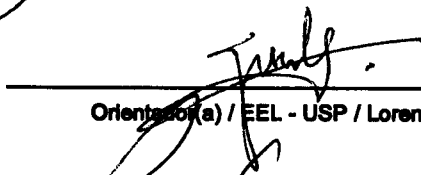
Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de Doutor(a) em  
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores

Dr. Gustavo Paim Valença



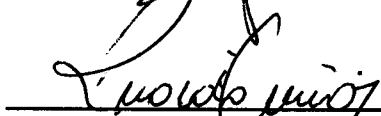
Presidente / Convidado / UNICAMP / Campinas - SP

Dr. Gilberto Marques da Cruz



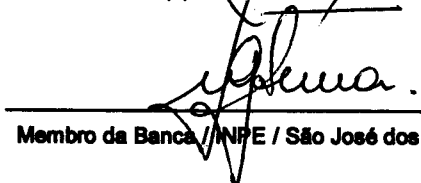
Orientador(a) / EEL - USP / Lorena - SP

Dr. Ricardo Vieira



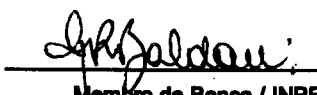
Orientador(a) / INPE / Cachoeira Paulista - SP

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira



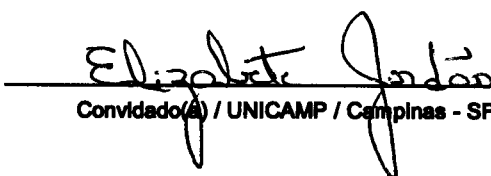
Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Maurício Ribeiro Balda



Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dra. Elizabete Jordão



Convidado(a) / UNICAMP / Campinas - SP

Aluno (a): Jomar Livramento Barros Furtado

São José dos Campos, 03 de julho de 2009



*“O mundo não está ameaçado pelas  
pessoas más, e sim por aquelas que  
permitem a maldade”.*

*Albert Einstein*





A meu pai, José Ribamar M.  
Furtado (*in memoriam*), que  
não teve a oportunidade de  
compartilhar este momento.



## **AGRADECIMENTOS**

A minha mãe, Maria José, pela educação, amor, ensinamentos e principalmente pelo incentivo dado em toda minha vida acadêmica.

A meus irmãos Herbet e João Batista pelo apoio, e em especial, a minha irmã Mariléia, pela motivação constante.

A minha noiva, Aline Marques, pelo seu amor incondicional, companheirismo, dedicação e principalmente pelos abraços acolhedores nas horas de angústia.

A meus orientadores: Dr. Gilberto Marques, pelas críticas e sugestões que contribuíram para o aprimoramento desta tese e em particular ao Dr. Ricardo Vieira, que me estendeu a mão em um momento difícil, me dando a oportunidade de continuar e concluir o doutorado, fornecendo suporte científico indispensável para a realização deste trabalho.

Aos amigos: Alcione, André, Andrey, Bruna, Cátia, César, Cristiano, Damião, Daniel, Janiciara, Judith, Nelize, Priscila, Queila, Ricardo, Rodrigo, Roger, Thiago, Waldinei, Weber e todos os outros não mencionados, mas que compartilharam momentos inesquecíveis ao longo dos últimos anos.

Aos professores Dr. Chen e Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo, pela ajuda na solução de muitos problemas enfrentados.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pela oportunidade de estudo e utilização de suas dependências. E a todos os professores e funcionários, que direta ou indiretamente contribuíram com a realização desta tese.

Aos membros da banca examinadora pela disposição em analisar este trabalho e pelas sugestões fornecidas.

À FAPESP e a CAPES pelo apoio financeiro.



## RESUMO

A síntese de Fischer-Tropsch (FT) é um processo de conversão do gás de síntese em combustíveis limpos. A natureza dos produtos desta reação depende, principalmente, do catalisador empregado (Fe, Co, Ni, Ru...), e de suas temperatura e pressão. Problemas de difusão dos reagentes e produtos no leito catalítico são comuns, podendo causar a desativação dos catalisadores pela obstrução dos poros em suportes à base de óxidos (tradicionalmente usados), afetando também a seletividade da reação. Como esta reação é altamente exotérmica, é necessário ainda dissipar o calor gerado, evitando assim uma eventual sinterização da fase ativa do catalisador. Fica evidenciada então a necessidade do desenvolvimento de um novo suporte catalítico que minimize estes problemas. Neste trabalho, foi fabricado um suporte monolítico à base de nanofibras de carbono, crescendo estes materiais sobre a superfície de feltro de grafite, utilizando para tanto, o processo de deposição química por vapor, através da decomposição do etano. O estudo da atividade dos catalisadores Co/NFC e de suas seletividades em hidrocarbonetos líquidos na reação de FT foi efetuado através das metodologias de Planejamento de Experimentos e de Superfície de Respostas. As variáveis selecionadas foram: a pressão total (8 a 22 bar), a temperatura de reação (194 a 236°C), o tempo de contato (1 a 7s) e a concentração da fase ativa (8 a 22%). As respostas utilizadas pelo modelo foram a conversão do CO e o rendimento em hidrocarbonetos. Foi mantida a razão molar CO/H<sub>2</sub> igual a 2 em todos os experimentos. Os resultados dos ensaios experimentais mostraram que temperaturas e pressões mais elevadas, e maiores tempos de contato e teores metálicos favorecem a conversão de CO. No que se refere a seletividade em hidrocarbonetos líquidos, foi observado que o rendimento em gasolina (C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>) é favorecido principalmente por altas temperaturas e concentração de cobalto, enquanto que o tempo de contato deve permanecer em faixa intermediária (2 a 4s). Por outro lado, a pressão desempenha pouca influência no rendimento desta fração. Já a fração diesel (C<sub>14</sub>-C<sub>19</sub>) é beneficiada por altas temperaturas e pressões, concentração de cobalto acima de 15% e tempos de contato moderados (2 a 4s). Nenhuma desativação foi observada quando do emprego dos catalisadores Co/NFC durante mais de 75 horas de reação. Um estudo comparativo preliminar foi efetuado empregando-se catalisadores 15% Co/NFC e 15% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fixando-se as demais condições reacionais em valores considerados ótimos para o primeiro material. Observou-se que o catalisador suportado sobre NFC apresentou uma conversão do CO cerca de três vezes superior àquela do material suportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados promissores obtidos neste trabalho foram atribuídos às altas condutividade térmica e área superficial, a inércia química, a ausência de poros fechados e a hidrofobicidade das NFC.



# DEVELOPMENT OF A NEW MONOLITH CATALYST BASED CARBON NANOFIBERS FOR PRODUCE CLEAN FUEL BY FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS

## ABSTRACT

The Fischer-Tropsch synthesis is a process to convert syngas ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) to a cleaner fuel. The nature of its products depends on the catalysts used (Fe, Co, Ni, Ru...), and the temperature and pressure of the reaction. Diffusion problems of the reactants and products within the catalytic bed are frequent, causing the deactivation of the catalysts by pore obstruction of oxide-based supports, consequently affecting the reaction selectivity. As this reaction is highly exothermic, it is necessary to release the heat generated to avoid an eventual sintering of the active phase. Therefore, it is necessary the development of a new catalytic support that minimizes these problems. In this work, it was produced a monolithic support by growing carbon CNF on graphite felt surface by chemical vapor deposition from ethane decomposition. The study of the activity and selectivity of the Co/CNF catalyst in the Fischer-Tropsch reaction was conducted applying the techniques of Design of Experiments and Central Composite Design. The variables chosen were pressure (8 to 22 bar), reaction temperature (194 to 236°C), contact time (1 to 7s) and concentration of the active phase (8 to 22%). Response surface models have been found to represent the CO conversion and hydrocarbons yield. In all experiments the molar ratio  $\text{CO}/\text{H}_2$  was kept equal to 2. It was verified that high temperatures and pressures, large contact time and metal loading favor the CO conversion. It was observed that the gasoline ( $\text{C}_8\text{-C}_{13}$ ) yield is improved mainly by high temperature and cobalt loading, and moderate contact times (2 to 4s). On the other hand, the pressure has little influence on the gasoline yield. However, diesel ( $\text{C}_{14}\text{-C}_{19}$ ) is enhanced by high temperature and pressure, cobalt loading over 15% and moderate contact times (2 to 4s). No deactivation was observed with the Co/CNF catalyst over 75 hours of reaction. A previous comparative study was done with 15% Co/CNF and 15% Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts, maintaining the best reaction conditions for the first catalyst. It was observed that the Co/CNF catalyst presented a CO conversion about tree times higher than that of the Co/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst. The good results obtained from this work are imputed to the high thermal conductivity and specific area, chemical inertia, absence of ink-bottle pores and CNF hydrophobicity.





## SUMÁRIO

Pág.

### LISTA DE FIGURAS

### LISTA DE TABELAS

### LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

### LISTA DE SÍMBOLOS

<b>1 INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	<b>29</b>
1.1 Objetivos do trabalho.....	32
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>33</b>
2.1 Introdução.....	33
2.2 Aspectos básicos da conversão do gás natural.....	33
2.3 Produção do gás de síntese.....	34
2.3.1 Reforma a vapor.....	35
2.3.2 Oxidação parcial catalítica do metano.....	36
2.3.3 Reforma auto-térmica.....	37
2.4 Síntese de Fischer-Tropsch.....	38
2.4.1 Síntese de Fischer-Tropsch a baixas temperaturas (LTFT).....	39
2.4.2 Síntese de Fischer-Tropsch a altas temperaturas (HTFT).....	43
2.5 Mecanismo da reação de Fischer-Tropsch.....	45
2.5.1 Mecanismo do carbeno.....	46
2.5.2 Mecanismo do hidroxicarbeno.....	47
2.5.3 Mecanismo de inserção de CO.....	49
2.6 Equação de Anderson-Schulz-Flory (ASF).....	50
2.7 Catalisadores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch.....	55
2.8 Suportes catalíticos para a síntese de Fischer-Tropsch.....	58
2.8.1 Os suportes à base de óxidos.....	59
2.8.2 Os suportes à base de carbono.....	63

<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>71</b>
3.1 Introdução.....	71
3.2 Unidade de bancada com reator de leito fixo para a síntese de Fischer-Tropsch.....	71
3.3 Preparação dos suportes.....	73
3.3.1 Preparação dos suportes à base de nanofibras de carbono .....	73
3.3.2 Alumina.....	75
3.4 Preparação dos catalisadores .....	75
3.4.1 Preparação do catalisador à base de nanofibras de carbono.....	75
3.4.2 Preparação do catalisador tradicional.....	76
3.5 Planejamento de experimentos .....	77
3.6 Descrição do procedimento da reação de FT.....	78
3.7 Tratamento dos dados .....	82
3.7.1 Cálculo da conversão de CO.....	83
3.7.2 Cálculo das seletividades e dos rendimentos em CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> e C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> .....	84
3.7.3 Seletividade em hidrocarbonetos líquidos .....	85
3.7.4 Cálculo do tempo de contato (t <sub>c</sub> ).....	86
3.8 Técnicas de caracterização dos catalisadores .....	87
3.8.1 Adsorção de nitrogênio (BET).....	87
3.8.2 Redução à Temperatura Programada (RTP).....	87
3.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	88
3.8.4 Picnometria.....	88
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>91</b>
4.1 Introdução.....	91
4.2 Caracterização dos catalisadores.....	92
4.2.1 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	92
4.2.2 Medidas de área superficial específica (BET) .....	93
4.2.3 Estudo de Redução à Temperatura Programada (RTP).....	94
4.3 Influência dos parâmetros reacionais .....	96

4.3.1	Estudo da influência da temperatura e da pressão na reação de Fischer-Tropsch.....	96
4.3.2	Influência da temperatura na reação .....	101
4.3.3	Influência da pressão na reação de FT .....	109
4.3.4	Estudo da influência da concentração de cobalto e do tempo de contato na reação de Fischer-Tropsch .....	114
4.3.5	Influência do tempo de contato na reação de Fischer-Tropsch .....	118
4.3.6	Influência do teor metálico.....	125
4.4	Apresentação dos resultados em termos de rendimentos em produtos de reação com vistas à produção em escala industrial .....	129
4.5	Comparação de desempenho dos catalisadores suportados em NFC com os suportados em alumina (suporte comercial) .....	134
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>137</b>
5.1	Conclusões.....	137
5.2	Sugestões.....	138
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>141</b>



## LISTA DE FIGURAS

2.1 - Reator TFBR produzido pela SASOL.....	41
2.2 - Reator SPR produzido pela SASOL.....	42
2.3 - Reator de leito fluidizado circulante (S-CFB).....	44
2.4 - Reator de leito fixo fluidizado (S-FFB).....	45
2.5 - Representação esquemática do mecanismo do carbeno.....	47
2.6 - Representação esquemática do mecanismo do hidroxicarbeno. ....	48
2.7 - Representação esquemática da formação de álcool e aldeído. ....	49
2.8 - Representação esquemática do mecanismo de inserção de CO.....	50
2.9 - Exemplo de uma curva de ASF para o cálculo do fator de crescimento da cadeia. Esta curva apresenta dois valores de $\alpha$ .....	53
3.1 - Esquema geral da unidade de síntese Fischer-Tropsch onde: (1) são reguladores de pressão, (2) controladores de fluxo, (3) válvulas de esfera de 2 vias, (4) manômetro, (5) reator em aço inoxidável, (6) forno elétrico tubular equipado com controlador de temperatura, (7) válvulas de esfera de 3 vias, (8) ampolas de amostragem, (9) controlador de pressão e (10) cromatógrafo a gás.....	72
3.2 - (A) Fotografia da unidade de síntese de NFC e (B) imagem de uma pastilha de feltro de grafite com a superfície das fibras recoberta por NFC (detalhe).....	74
3.3 - Fotografia da impregnação do suporte a base de NFC.....	76
3.4 - Fotografia da Unidade de Síntese de FT: (1) controladores mássicos de vazão, (2) reator FT inserido em um forno tubular, (3) ampolas de amostragem e (4) válvula <i>back pressure</i> .....	79
3.5 - Exemplos de cromatogramas: (A) produtos gasosos analisados por TDC e (B) produtos líquidos analisados por FID.....	82
4.1 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura: (A) Fibras de carbono nuas e (B) fibras recobertas por nanofibras de carbono.....	93

4.2 - Isoterma de adsorção do suporte à base de nanofibras de carbono.....	94
4.3 - Estudo de redução à temperatura programada: (A) 10% de cobalto suportado em alumina e (B) 10% de cobalto suportado em NFC. ....	95
4.4 - Curvas de superfície de resposta em função da conversão de CO (A) e da produção de CH <sub>4</sub> (B), em porcentagem, para a otimização da temperatura e da pressão da reação FT.....	98
4.5 - Curvas de superfície de resposta em função da seletividade em frações C <sub>8</sub> -C <sub>13</sub> (A) e C <sub>14</sub> -C <sub>19</sub> (B), em porcentagem, para a otimização da temperatura e da pressão da reação FT. ....	99
4.6 - Curvas de superfície de resposta em função da seletividade em hidrocarbonetos C <sub>19+</sub> , para a otimização da temperatura e da pressão da reação FT.....	100
4.7 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH <sub>4</sub> (B) obtidas nas reações FT-02 e FT-04 conduzidas a 15 bar, 20% de Co e 2s. ....	102
4.8 - Distribuição de hidrocarbonetos líquidos para as reações conduzidas a 15 bar, 20% de Co e 2s.....	103
4.9 - Curvas dos fatores de crescimento para as reações conduzidas a 236°C (FT-02), 215°C (FT-04), 15 bar, 20% de Co e 2s.....	103
4.10 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH <sub>4</sub> (B) obtidas nas reações FT-06 e FT-07 conduzidas a 10 bar, 20% de Co e 2s....	105
4.11 - Distribuição de hidrocarbonetos líquidos para as reações conduzidas a 10 bar, 20% de Co e 2s. ....	106
4.12 - Curvas dos fatores de crescimento para as reações conduzidas a 200°C (FT-06), 230°C (FT-07), 10 bar, 20% de Co e 2s.....	107
4.13 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH <sub>4</sub> (B) obtidas nas reações FT-09 e FT-10 conduzidas a 20 bar, 20% de Co e 2s....	108
4.14 - Distribuição de hidrocarbonetos líquidos para as reações conduzidas a 20 bar, 20% de Co e 2s. ....	108
4.15 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH <sub>4</sub> (B) obtidas nas reações FT-05 e FT-08, conduzidas a 215°C, 20% de Co e 2s....	110

4.16 - Distribuição de hidrocarbonetos líquidos para as reações conduzidas a 215°C, 20% de Co e 2s.....	111
4.17 - Curvas dos fatores de crescimento para as reações conduzidas a 22 bar (FT-05), 8 bar (FT-08), 215°C, 20% de Co e 2s.....	112
4.18 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH <sub>4</sub> (B) obtidas nas reações FT-06 e FT-09 conduzidas a 200°C, 20% de Co e 2s. ...	112
4.19 - Curvas de superfície de resposta em função da conversão de CO (A) e da produção de CH <sub>4</sub> (B), em porcentagem, para a otimização da concentração de cobalto e do tempo de contato.....	116
4.20 - Curvas de superfície de resposta em função da seletividade em frações C <sub>8</sub> -C <sub>13</sub> (A) e C <sub>14</sub> -C <sub>19</sub> (B), em porcentagem, para a otimização da concentração de cobalto e do tempo de contato.....	117
4.21 - Curva de superfície de resposta em função da seletividade em hidrocarbonetos C <sub>19+</sub> , em porcentagem, para a otimização da concentração de cobalto e do tempo de contato.....	118
4.22 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH <sub>4</sub> (B) obtidas nas reações FT-12 e FT-15 conduzidas com 10% de cobalto, 215°C e 15 bar.....	119
4.23 - Distribuição de hidrocarbonetos líquidos para as reações conduzidas com 10% de cobalto, 215°C e 15 bar.....	120
4.24 - Curvas dos fatores de crescimento para as reações conduzidas a 2s (FT-12), 6s (FT-15), 10% de Co, 215°C e 15 bar.....	120
4.25 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH <sub>4</sub> (B) obtidas nas reações FT-19 e FT-20 conduzidas com 15% de cobalto, 215°C e 15 bar.....	122
4.26 - Distribuição de hidrocarbonetos líquidos para as reações conduzidas com 15% de cobalto, 215°C e 15 bar.....	123
4.27 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH <sub>4</sub> (B) obtidas nas reações FT-11 e FT-17 conduzidas com 20% de cobalto, 215°C e 15 bar.....	124

4.28 - Distribuição de hidrocarbonetos líquidos para as reações conduzidas com 20% de cobalto, 215°C e 15 bar.....	125
4.29- Conversão do CO em função do teor de cobalto, mantidos constantes os parâmetros reacionais $t_c = 4s$ , $T = 215^\circ C$ e $P = 15 bar$ . .....	126
4.30 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH <sub>4</sub> (B) obtidas nas reações FT-14 e FT-16 conduzidas a 215°C, 15 bar e 4s.....	127
4.31 - Distribuição de hidrocarbonetos líquidos para as reações conduzidas a 215°C, 15 bar e 4s. ....	128
4.32 - Influência da temperatura e da pressão no rendimento em gasolina (A) e em diesel (B), em porcentagem, com vistas a produção comercial.....	131
4.33 - Influência da concentração de cobalto e do tempo de contato no rendimento em gasolina (A) e em diesel (B), em porcentagem, com vistas a produção comercial.....	132
4.34 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH <sub>4</sub> (B) para os catalisadores suportados em NFC e em alumina.....	134
4.35 – Rendimento em hidrocarbonetos líquidos para os catalisadores suportados em NFC e em alumina.....	135



## LISTA DE TABELAS

3.1 - Condições de reação para o estudo da temperatura e da pressão da reação.....	78
3.2 - Condições de reação para o estudo da concentração de cobalto e do tempo de contato. ....	78
3.3 - Relação da massa de catalisador em função do fluxo total dos gases (H <sub>2</sub> , CO e Ar) e do tempo de contato.....	80
4.1 - Descrição do planejamento de experimentos a partir das variáveis independentes: pressão (variável 1) e temperatura da reação (variável 2).....	97
4.2 - Descrição do planejamento de experimentos a partir das variáveis independentes: concentração da fase ativa (variável 1) e tempo de contato (variável 2).....	115
4.3 - Fração de CH <sub>4</sub> quando da conversão de CO, em função do teor metálico, mantidos constantes os demais parâmetros reacionais. ....	127
4.4 - Descrição do planejamento de experimentos a partir das variáveis independentes: pressão e temperatura da reação.....	130
4.5 - Descrição do planejamento de experimentos a partir das variáveis independentes: concentração de Co e tempo de contato. ....	132
4.6 - Descrição das condições de reação para a otimização da produção de gasolina e diesel na síntese de FT, com vistas à aplicação comercial de catalisadores Co/NFC. ....	133



## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ASF	Anderson-Schulz-Flory
BET	Brunauer-Emmet-Teller
CFB	Circulating Fluidised Bed - reator de leito circulante
FFB	Fixed Fluidised Bed - reator de leito fixo fluidizado
FID	Flame Ionisation Detector - detector de ionização de chama
FT	Fischer-Tropsch
GTL	Gas-To- Liquid
HTFT	High Temperature Fischer-Tropsch - Fischer-Tropsch a altas temperaturas
LTFT	Low Temperature Fischer-Tropsch - Fischer-Tropsch a baixas temperaturas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NFC	Nanofibras de Carbono
NTC	Nanotubos de Carbono
OP	Oxidação Parcial
OPC	Oxidação Parcial Catalítica
RAT	Reforma Autotérmica
RMC	Reforma com Membrana Catalítica
RTP	Redução a Temperatura Programada
RVM	Reforma a Vapor do Metano
SPR	Slurry Phase Reactor - reator a leito de lama
TCD	Thermal Conductivity Detector - detector de condutividade térmica
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TFBR	Tubular Fixed Bed Reactor - reator multi-tubular de leito fixo
WGF	Water Gas Shift - reação de deslocamento do gás d'água



## LISTA DE SÍMBOLOS

$\alpha$	Probabilidade (ou fator) de crescimento da cadeia
$\alpha_s$	Fator de sensibilidade do detector
$^{\circ}\text{C}$	Graus centígrados
$A_x$	Área do pico correspondente ao constituinte X
log	Logaritmo de base 10
M	Massa molar
$m_i$	Fração molar de um hidrocarboneto de comprimento de cadeia i
$m_n$	Fração molar de um hidrocarboneto de comprimento de cadeia n
$N_m$	Número de moléculas adsorvidas na monocamada
$N_x$	Número de moles de um produto X
P	Pressão
$r_p$	Velocidade de propagação da cadeia
$r_t$	Velocidade de terminação da cadeia
$r_x$	Fator de Dietz de um constituinte X
s	Segundos
$S_g$	Área específica do catalisador
$s_m$	Área ocupada por uma molécula na monocamada
T	Temperatura
$t_c$	Tempo de contato
$V_{\text{cat}}$	Volume do catalisador
$V_{\text{inicial}}$	Vazão inicial
$V_m$	Volume da monocamada
$V_t$	Vazão total
$w_n$	Fração mássica de um hidrocarboneto com comprimento de cadeia n



## 1 INTRODUÇÃO GERAL

O processo Fischer-Tropsch (FT) é uma tecnologia que foi introduzida, nos anos 20, para produção de combustíveis líquidos a partir do carvão. Franz Fischer e Hans Tropsch, do Kaiser Wolhelm Institute Fur Kohlenforschung, descobriram a reação química que converte o gás de síntese (mistura de monóxido de carbono e hidrogênio) em combustível sintético. Essa reação consiste basicamente em passar o gás de síntese por um reator contendo o catalisador, responsável em converter o gás em combustíveis líquidos. A natureza dos produtos dessa reação depende principalmente do catalisador empregado, da temperatura e da pressão da reação. O desenvolvimento desta tecnologia partiu do perfil geológico do território alemão que apresentava uma considerada escassez de petróleo. Por essa razão, buscava-se a produção de combustíveis que não utilizasse o óleo cru como principal fonte de matéria-prima. Como a Alemanha possuía grandes reservas de carvão, surgiu a possibilidade de desenvolver um novo processo de produção de gasolina e diesel, usando o carvão como matéria-prima. A idéia seria utilizar essa fonte de carbono (carvão), combinando suas moléculas com as moléculas de hidrogênio proveniente de compostos ricos em H<sub>2</sub>, como a água, por exemplo, a fim de produzir hidrocarbonetos de cadeias mais longas. O processo desenvolvido por estes autores consistia na reorganização das cadeias de carbono provocando mudanças na estrutura das moléculas. Desta forma era possível transformar os componentes do carvão e do gás natural em produtos como gasolina, diesel, querosene e outros (PINHEIRO, 2002).

A Alemanha Nazista utilizou o processo Fischer-Tropsch em escala industrial, principalmente para alimentar os motores da sua máquina bélica durante a segunda guerra mundial. Para se ter uma idéia, entre 1937 e 1938 a capacidade de produção de combustíveis sintéticos chegou a marca de 2,17 milhões de barris/ano, posteriormente aumentando essa capacidade para cerca de 5,4 milhões de barris/ano no começo da segunda guerra mundial em 1939 (STRANGES, 2003).

Esta tecnologia foi praticamente abandonada nos anos 50 devido ao desenvolvimento da indústria do petróleo que reduziu os preços dos combustíveis e ao desenvolvimento de mercados abundantes para o gás natural. Entretanto, a África do Sul continuou a utilizá-la como fonte de petroquímicos básicos devido principalmente ao embargo de combustíveis derivados do petróleo, ocasionados pelo “*Apartheid*”.

O processo FT hoje representa uma nova trajetória tecnológica na busca de combustíveis alternativos limpos em resposta as atuais exigências ambientais. A partir da década de 90, observou-se um novo interesse por essa tecnologia em virtude do aumento de reservas de gás e ao desenvolvimento do mercado para combustíveis sintéticos (ALMEIDA et al. (s.d.)). Desta forma, o processo FT encontra-se bem estabelecido e hoje as pesquisas estão sendo concentradas na busca da otimização dos diversos processos existentes, levando em consideração os aspectos técnicos e econômicos. Entretanto, problemas de difusão dos reagentes sobre o catalisador são comuns nesta reação, podendo causar a desativação dos catalisadores e obstrução dos poros dos suportes à base de óxidos (tradicionalmente usados), afetando também a seletividade da reação. Além disso, como a reação é altamente exotérmica, surge a necessidade de dissipar o calor gerado durante a reação a fim de evitar a sinterização do catalisador. Estes problemas mostram a necessidade de estudos para o desenvolvimento de um suporte catalítico que aumente a dispersão da fase ativa, a difusão dos reagentes e produtos e também facilite a dissipação do calor gerado sobre o catalisador.

A descoberta dos nanotubos de carbono (IJIMA, 1991) despertou interesse da comunidade científica pela síntese e utilização desses novos materiais nanoestruturados (nanotubos e nanofibras de carbono). Como observado na literatura, a área da ciência com aplicação mais promissora desses novos materiais, especialmente as nanofibras, é a da catálise, onde estas já vêm sendo utilizadas como suporte catalítico. As nanofibras de carbono apresentam várias vantagens em relação aos suportes tradicionais, tais como: (i) uma boa



fixação das partículas de metal depositadas na superfície do suporte, devido à presença de planos prismáticos reativos; (ii) uma superfície externa elevada, oferecendo um maior contato entre os reagentes e os sítios ativos do catalisador; (iii) ausência de poros fechados que diminui de maneira significativa os problemas de má difusão de reagentes e produtos especialmente em reações realizadas em meio líquido (VIEIRA, 2003a).

Porém, a utilização direta das nanofibras de carbono (NFC) como suporte apresenta alguns problemas de engenharia. O tamanho nanométrico das NFC torna seu uso inviável seja nos reatores de leito fixo devido a problemas de perda de carga, seja em reatores em modo leito de lama (*slurry*) devido a problemas de filtração. Além disso, por apresentar tamanhos nanométricos, estes materiais são de difícil manuseio, já que a formação de pó pode ser prejudicial à saúde humana.

A fim de eliminar os inconvenientes encontrados no uso de NFC na forma de pó, foi desenvolvido um novo tipo de material à base de nanofibras de carbono fixadas a um precursor macroscópico. A idéia seria combinar as características nanométricas das NFC com uma forma macroscópica pré-definida (LEDOUX et al., 2003).

O Procedimento consiste em fazer crescer NFC sobre um suporte macroscópico (feltro, espuma, tecido...) pelo método de deposição química por vapor na presença de um hidrocarboneto (fonte de carbono) e hidrogênio. Esse método consiste na decomposição catalítica de um hidrocarboneto ou do CO<sub>2</sub>, na presença de H<sub>2</sub>, sobre as partículas de um metal de transição (Ni, Fe, Co...) a altas temperaturas (acima de 600°C). No presente trabalho, o etano foi usado como fonte de carbono e o níquel foi empregado como catalisador. O feltro de grafite foi escolhido como precursor para o crescimento das NFC, em função de sua baixa densidade, alta condutividade térmica e ausência de porosidade.

Os compósitos à base de nanofibras de carbono foram impregnados com cobalto (fase ativa) e testados na reação de hidrogenação de monóxido de carbono pelo processo Fischer-Tropsch.

Assim, esta tese propõe a utilização de monólitos à base de nanofibras de carbono como suporte catalítico da reação de hidrogenação do CO para obtenção de hidrocarbonetos líquidos. Estes novos materiais têm apresentado elevada eficácia como suporte catalítico em reações que apresentam alta transferência de calor e massa.

### **1.1 Objetivos do trabalho**

Os objetivos gerais desta tese contemplam o desenvolvimento de pesquisa aplicada envolvendo a preparação de um novo tipo de catalisador monolítico à base de nanofibras de carbono e a avaliação do seu desempenho na síntese de Fischer-Tropsch, mais especificamente tais objetivos são:

- (a) implantar uma unidade de síntese de Fischer-Tropsch;
- (b) preparar catalisadores de cobalto, suportados em compósitos à base de feltro recobertos por nanofibras de carbono para a obtenção de catalisadores monolíticos;
- (c) testar os catalisadores preparados na síntese de Fischer-Tropsch com objetivo de produzir hidrocarbonetos líquidos (gasolina, diesel e óleo lubrificante);
- (d) investigar os fatores que influenciam a produção de hidrocarbonetos a partir da reação de Fischer-Tropsch, tais como: pressão, temperatura, tempo de contato e concentração da fase ativa e
- (e) comparar a eficiência do suporte à base de nanofibras de carbono com a do suporte catalítico tradicional, avaliando principalmente a atividade do catalisador e a seletividade em produtos de reação.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Introdução

A gaseificação é um processo ambientalmente limpo, gerando gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>) a partir da quebra das moléculas de compostos ricos em carbono (gás natural, carvão, petróleo, biomassa...). Diversos processos têm sido propostos para a transformação do gás de síntese em combustíveis líquidos. A síntese de FT é um desses processos. Essa síntese consiste na polimerização dos monômeros CH<sub>x</sub> formados a partir da reação entre os constituintes do gás de síntese, adsorvidos na superfície de um metal de transição. Esta reação é comercialmente conduzida em dois patamares de temperatura: a 340°C, utilizando o ferro como catalisador para produção de olefinas e de gasolina; e a 230°C, empregando o cobalto como catalisador, gerando diesel e parafinas lineares. Além das parafinas e olefinas, também são formados nesta reação produtos oxigenados, tais como: alcoóis, aldeídos e ácidos carboxílicos (DRY, 2004a).

A grande vantagem dos produtos desta reação é a ausência de enxofre, nitrogênio, níquel, vanádio e aromáticos, normalmente encontrados nos subprodutos da destilação do óleo cru, podendo ainda ser misturados aos combustíveis convencionais com o objetivo de melhorar a sua qualidade.

O processo de produção de combustíveis sintéticos pode ser dividido em duas etapas: primeiramente a conversão dos compostos ricos em carbono em gás de síntese e posteriormente, a transformação do gás de síntese em produtos líquidos, pelo processo Fischer-Tropsch.

### 2.2 Aspectos básicos da conversão do gás natural

Novas tecnologias estão sendo desenvolvidas e aplicadas para converter o gás natural em produtos líquidos (*gas-to-liquids* - GTL), com a finalidade de um melhor aproveitamento desse gás. 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. 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 mais desenvolvida e tecnologicamente mais simples. Os principais processos envolvidos são bem conhecidos por apresentarem tecnologias antigas, que 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 do processo FT. 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 et al., 2004).

### **2.3 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. Isso levou 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.

Atualmente, existem cinco processos diferentes para geração do gás de síntese: a reforma a vapor do metano (RVM), a oxidação parcial (OP), a oxidação parcial catalítica (OPC), a reforma auto-térmica (RAT) e a reforma com membrana catalítica (RMC). Este último é um processo mais recente e vem sendo estudado nos últimos anos por algumas empresas, como a Praxair Inc. e a BP Amoco (CORKE, 1998).

Abordaremos aqui os três processos mais importantes: a reforma a vapor, a oxidação parcial catalítica e a reforma auto-térmica.

### 2.3.1 Reforma a vapor

Neste processo, o metano reage com vapor d'água na presença de um catalisador de níquel, produzindo uma mistura gasosa contendo monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H<sub>2</sub>), pequenas quantidades de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e água. Para a produção de hidrocarbonetos pelo processo FT, apenas a obtenção do gás de síntese purificado pode atingir valores entre 60 a 70% do total dos custos do processo (DRY, 2002). Portanto, a diminuição dos custos na obtenção do gás de síntese é um fator a ser considerado na implantação do processo FT. A razão molar entre o hidrogênio e o monóxido de carbono varia em função da síntese desejada, do catalisador empregado e da temperatura do processo (DRY, 2002; ROSTRUP-NIELSEN, 2000). A reforma a vapor do metano (Equações 2.1 e 2.2), usada na indústria, produz uma mistura rica em H<sub>2</sub> (ROSTRUP-NIELSEN, 2000; TANG et al., 1995). E como a reforma a vapor é um processo extremamente endotérmico, o excesso de hidrogênio pode ser convenientemente separado nesta etapa e usado como fonte de energia complementar desta reação. A síntese FT requer uma mistura com uma razão molar (H<sub>2</sub>/CO) em torno de 2.



A equação 2.3 destaca a obtenção do gás de síntese com uma menor razão molar entre o H<sub>2</sub> e o CO, partindo da reforma do metano com dióxido de carbono.



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).

### 2.3.2 Oxidação parcial catalítica do metano

A oxidação parcial catalítica do metano (OPCM) ocorre na presença de catalisadores, utilizando vapor d'água e oxigênio. Uma característica peculiar do método de oxidação parcial é o baixo consumo de energia, em virtude de a reação ser levemente exotérmica (Equação 2.4) em contraste com a reação de reforma que é altamente endotérmica (Equação 2.1) (ZHUA et al., 2001; YORK et al., 2003).

A oxidação parcial do metano na presença de catalisador à base de ródio (Equação 2.4) é um eficiente meio para obter o gás de síntese, em virtude de apresentar uma razão H<sub>2</sub>/CO igual a 2, o que é desejável para a reação de FT.



A reforma a vapor sobre catalisador à base de níquel requer um tempo de contato em torno de 1 segundo para alcançar uma conversão razoável de CH<sub>4</sub>.

A reação de oxidação parcial catalítica do metano, usando ródio como catalisador, apresenta uma taxa de conversão em torno de 100% e a seletividade em H<sub>2</sub> e CO é superior a 90%, com o tempo de reação de aproximadamente 10<sup>-3</sup> segundos. Além disso, este processo apresenta grande potencial de conversão de gás natural em produtos líquidos como metanol e hidrocarbonetos, o qual facilita seu transporte em locais remotos (HICKMAN et al., 1993a; FRENI et al., 2000).

Existem na literatura alguns mecanismos propostos para a oxidação parcial do metano, dentre eles destacam-se o mecanismo direto e o mecanismo indireto (YORK et al., 2003). No mecanismo direto o H<sub>2</sub> e CO são produzidos diretamente do metano (ver Equação 2.4). Já no mecanismo indireto, primeiramente ocorre a combustão completa do metano (Equação 2.5) e depois o gás de síntese é produzido por reforma a vapor do metano e reforma do CO<sub>2</sub> com metano (ver equações 2.1 e 2.3).



Muitos trabalhos sobre os mecanismos foram realizados e alguns pesquisadores sustentam o mecanismo direto (YORK et al., 2003; HICKMAN et al., 1993a,b), outros apóiam o mecanismo indireto (SLAA et al., 1997; GUO et al., 2004; SATO et al., 2007) e alguns ainda preferem um mecanismo misto (LYUBOVSKY et al., 2005; BUYEVSKAYA et al., 1996). No entanto, os resultados da literatura indicam que o mecanismo depende de fatores como: temperatura, pressão, estado de oxidação do catalisador, carga de catalisador e natureza do suporte.

### 2.3.3 Reforma auto-térmica

A reforma auto-térmica (RAT) é uma combinação das reações de reforma e oxidação parcial, neste caso, uma mistura de gás natural, oxigênio e água passa 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  $H_2/CO$  pela entrada de  $CH_4/O_2/H_2O$  (FRENI et al., 2000). A combinação destas reações pode melhorar o controle da temperatura do reator e reduzir a formação de pontos quentes, evitando assim a desativação do catalisador por sinterização ou por depósitos de carbono (SOUZA et al., 2006; WILHELM et al., 2001). Outra vantagem da RAT em relação à reforma a vapor é a sua menor suscetibilidade a depósitos de carbono (DIAS et al., 2004).

## 2.4 Síntese de Fischer-Tropsch

O processo Fischer-Tropsch é basicamente a conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos, ou seja, a hidrogenação catalítica do CO na superfície de catalisadores à base de metais de transição. Este processo produz uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos de cadeias longas. Os produtos da síntese de FT são livres de enxofre e compostos nitrogenados, contendo quantidades não negligenciáveis de compostos oxigenados (DRY, 2004b). 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). A reação está sujeita a limitações difusionais que podem afetar fortemente a distribuição dos produtos finais. Tanto as limitações difusionais quanto as reações secundárias podem levar à desativação dos catalisadores (KAPTEIJN et al., 2005).

Post et al. (1989) estudaram as limitações difusionais na conversão catalítica do gás de síntese em hidrocarbonetos na reação de Fischer-Tropsch. Foi



observada uma diminuição considerável da conversão em função do aumento do tamanho dos grãos do catalisador. Segundo estes pesquisadores, a principal causa na diminuição da velocidade da reação é a mobilidade limitada das moléculas dos reagentes no interior dos poros preenchidos por líquidos. Os produtos primários da síntese de FT são olefinas e parafinas lineares, as quais são formadas por espécies alquila via  $\beta$ -eliminação de hidrogênio para formar olefinas ou por adição de hidrogênio para formar parafinas (PICHLER et al., 1967). Já compostos aromáticos, parafinas e olefinas ramificadas, são produtos secundários desta reação.

Muitos trabalhos encontrados na literatura mostram que a dessorção das olefinas é reversível o que pode levar a reações secundárias tais como: (1) hidrogenação, levando à parafina correspondente; (2) incorporação no crescimento da cadeia; (3) formação de olefinas internas via mudança na ligação dupla; (4) hidroformilação para formar alcoóis ou aldeídos e (5) hidrogenólises (LIU et al., 2007).

A temperatura e a pressão da reação são alguns dos parâmetros mais importantes no processo FT. Atualmente existem duas opções bem definidas: o processo FT a baixas temperaturas ( $< 250^{\circ}\text{C}$ ) e a altas temperaturas ( $> 250^{\circ}\text{C}$ ), e pressões na faixa de 10 a 40 bar. O objetivo principal é minimizar a produção de hidrocarbonetos leves ( $< \text{C}_4$ ) e maximizar a produção de graxa e nafta.

#### 2.4.1 Síntese de Fischer-Tropsch a baixas temperaturas (LTFT)

A reação de FT a baixas temperaturas ( $200 - 240^{\circ}\text{C}$ ), usando ferro ou cobalto como catalisador, é mais aplicada à produção de hidrocarbonetos de cadeias longas favorecendo a formação de frações líquidas e sólidas (ceras). A temperatura neste caso depende do tipo de catalisador usado (Fe ou Co), mas é sempre inferior a  $250^{\circ}\text{C}$ , a fim de minimizar a produção indesejada de metano e maximizar a seletividade em hidrocarbonetos de cadeias mais longas. O processo LTFT produz grandes quantidades de óleo diesel de alta

qualidade. Devido à linearidade dos hidrocarbonetos, a fração diesel tem número de cetano de aproximadamente 75. Atualmente o número de cetano exigido pelo mercado varia entre 40 e 50 (DRY, 1999). Testes realizados com óleo diesel produzido pelo processo SASOL mostraram que este é biodegradável. Os compostos aromáticos ficaram em torno de 2% em massa contra 32% do diesel combustível do USA (SCHWABERG et al., 1998).

A reação de FT é altamente exotérmica e por isso é necessário dissipar rapidamente o calor gerado, a fim de evitar o superaquecimento do catalisador que pode resultar em um aumento na taxa de desativação devido à sinterização e obstrução dos catalisadores, além de uma alta produção de metano (DRY, 2002). Entre os anos 1955 e 1993 o reator mais usado na síntese LTFT era o multi-tubular de leito fixo, (TFBR = Tubular Fixed Bed Reactor) (Figura 2.1). Este reator utilizado pela companhia SASOL, era constituído de 2050 tubos com 12m de comprimento e 5cm de diâmetro interno empacotados com extrudados do catalisador à base de ferro (ESPINOZA et al., 1999). Este tipo de reator apresentava alta eficiência na transferência do calor gerado pela reação e operava a uma temperatura em torno de 220°C e 25 bar de pressão, nos primeiros reatores, e 45 bar nos reatores lançados após 1987, os quais eram constituídos de 5000 tubos paralelos com capacidade de produção de 900 barris/dia (JAGER et al., 1995).

A vantagem do TFBR é que este reator não apresentava problemas de separação da cera produzida e o catalisador. Porém, apresentava várias desvantagens, tais como: o reator era muito complexo e tinha um custo extremamente elevado, além de necessitar de uma carga excessiva de catalisador. Outra inconveniência do TFBR era a perda de carga no leito catalítico (de 3 a 7 bar dependendo do reator).

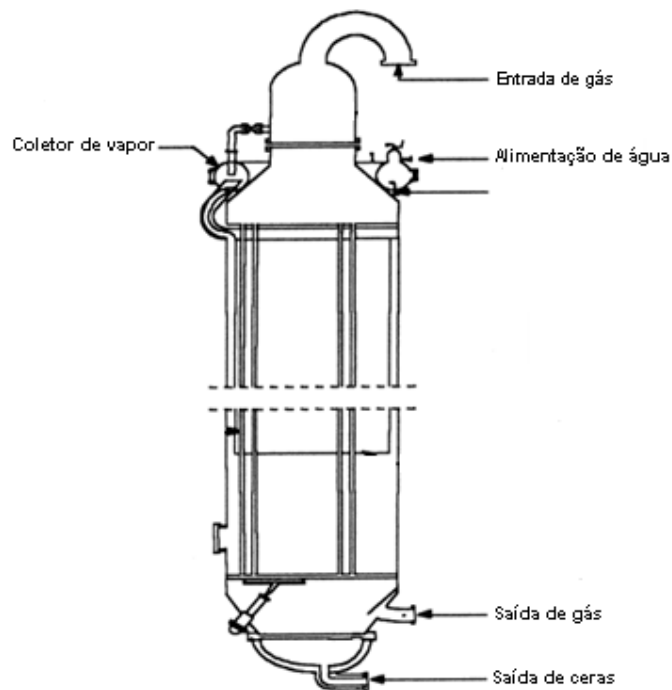


Figura 2.1 - Reator TFBR produzido pela SASOL.

Fonte: DRY et al. (2002).

Todas essas desvantagens apresentadas pelo reator TFBR levaram a companhia SASOL a desenvolver um novo reator a leito de lama (SPR = *Slurry Phase Reactor*). O SPR é mais simples do que o TFBR, além de sua fabricação ser mais fácil. O reator consiste simplesmente de um bloco preenchido com uma espiral refrigerante, onde o vapor é injetado no leito de lama (Figura 2.2). Os primeiros testes com este tipo de reator foram realizados em uma unidade experimental da SASOL em 1980 com um reator de 5cm de diâmetro. Após esta unidade piloto, foi desenvolvido um reator maior com 1m de diâmetro que permitiu compreender melhor o modo de funcionamento desse tipo de reator (ESPINOZA et al., 1999). O uso de reatores do tipo “leito de lama” foi estudado por vários pesquisadores nos anos 50. Kolbel et al. (1956) desenvolveram e trabalharam com uma unidade de 1,5m de diâmetro interno.

Na década de 50 a SASOL R&D comparou o desempenho dos reatores nos modos leito fixo e lama, em sua planta piloto, com 5cm de diâmetro interno, onde foram encontradas conversões e seletividades similares (DRY et al., 1981).

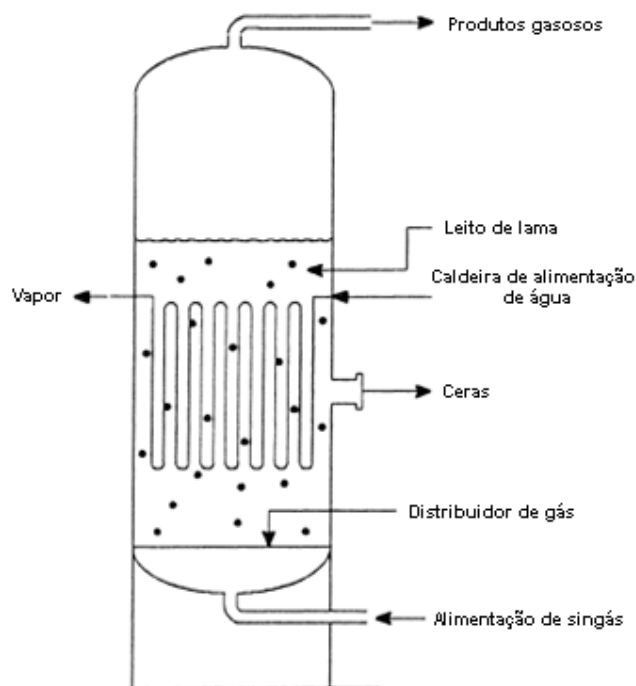


Figura 2.2 - Reator SPR produzido pela SASOL.

Fonte: DRY et al. (2002).

As vantagens do reator de lama sobre o reator multi-tubular são: (1) o custo deste reator é apenas 25% do custo de um sistema multi-tubular; (2) a pressão diferencial do reator é cerca de três vezes menor o que resulta em um menor custo com compressão de gás; (3) o menor carregamento do catalisador significa um consumo quatro vezes menor de catalisador por tonelada de produtos; (4) o leito lama é mais isotérmico e com isto pode operar em temperaturas mais elevadas, resultando em maiores conversões e (5) permite adicionar ou remover catalisador, sem a necessidade de parar a reação,

aumentando o tempo de reação. A desvantagem do sistema leito de lama é que qualquer envenenamento, como o  $H_2S$ , desativa todo o catalisador, enquanto que no reator de leito fixo o  $H_2S$  é absorvido pela camada superior de catalisador, deixando o leito ileso (DRY, 2002).

#### 2.4.2 Síntese de Fischer-Tropsch a altas temperaturas (HTFT)

A reação de FT a alta temperatura (300 - 350°C), empregando catalisadores à base de ferro, é empregada na produção de gasolina e olefinas lineares de baixo peso molecular. Devido à maior temperatura de operação, os hidrocarbonetos produzidos são mais leves ( $C_3-C_5$ ) e contém um maior número de moléculas ramificadas em comparação com as obtidas a baixas temperaturas. O número de cetano do diesel obtido pelo processo FT é cerca de 55. Este fato pode ser atribuído à presença de reações secundárias na superfície do catalisador, com a inserção de grupos  $CH_x$  nos carbonos não terminais, formando as ramificações na molécula. Os compostos oxigenados como alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos e aromáticos são produtos secundários formados também em altas temperaturas (DRY, 1983).

O reator usado tradicionalmente pela SASOL no processo a alta temperatura era o reator de leito circulante (CFB = *Circulating fluidised bed*) chamado Sythol-CFB (Figura 2.3), utilizado desde 1955 e operando com 25 bar de pressão e 340°C. Este reator apresentava uma capacidade muito maior do que o reator de leito fixo tubular (Arge) usado no processo a baixa temperatura.

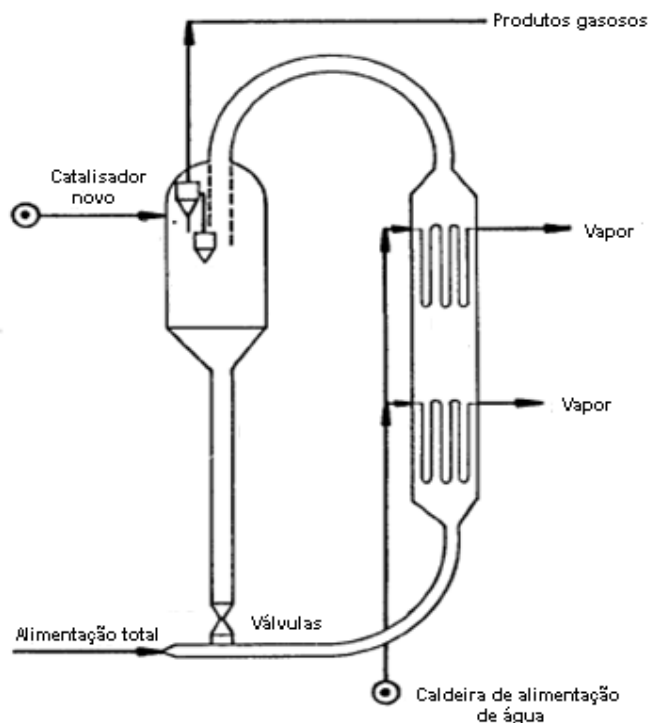


Figura 2.3 - Reator de leito fluidizado circulante (S-CFB).

Fonte: JAGER et al. (1990).

O CFB obtinha produtos primários mais leves e olefínicos do que os produzidos com o reator Arge. Tanto esse reator quanto o CFB produzem compostos oxigenados, porém o CFB com maior rendimento. As principais limitações do CFB incluem a complexidade da estrutura do reator e conseqüentemente alto custo, e o carbono tende a ser depositado sobre o catalisador à base de ferro e esse depósito aumenta com a elevação da temperatura e com a diminuição da razão  $H_2/CO$ .

As limitações do reator S-CFB poderiam ser eliminadas com um leito fluidizado convencional. Na década de 80, a Sasol em conjunto com a Companhia Badger desenvolveram um reator de leito fixo fluidizado (S-FFB) para substituir o CFB (Figura 2.4). Uma vez que o diâmetro do S-FFB é maior do que o S-CFB, foi possível colocar mais serpentinas de refrigeração e assim obter mais

espaço para a troca de calor, implicando em uma maior capacidade de conversão.

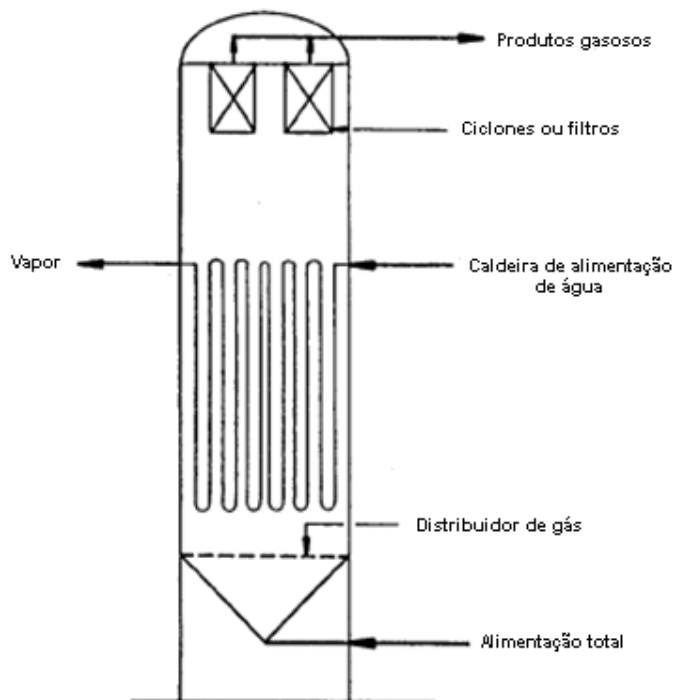


Figura 2.4 - Reator de leito fixo fluidizado (S-FFB).

Fonte: JAGER et al. (1990).

O reator S-CFB apresentava uma diminuição da atividade catalítica em função do tempo devido à deposição de carbono. Já no reator S-FFB, a deposição de carbono aumenta o tempo de residência do gás no leito fluidizado, reduzindo a possibilidade de perda da atividade catalítica e aumentando levemente a conversão (JAGER et al., 1990).

## 2.5 Mecanismo da reação de Fischer-Tropsch

A síntese de FT é conhecida há mais de 70 anos, porém seu mecanismo de reação ainda não está completamente elucidado, uma vez que esta síntese envolve um esquema de reações complexas, compostas de muitas etapas

intermediárias diferentes. Alguns mecanismos foram propostos na literatura, sendo o do carbeno, o do hidroxicarbeno e o de inserção de CO os mais citados (DRY, 1996).

### 2.5.1 Mecanismo do carbeno

No mecanismo do carbeno (Figura 2.5), primeiramente ocorre a dissociação do CO e do H<sub>2</sub> 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, CH<sub>2</sub> e/ou CH<sub>3</sub>, pois os átomos de carbono são facilmente hidrogenados. Estes 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<sub>x</sub> em uma espécie C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>, 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<sub>x</sub>H<sub>y</sub> para formar uma parafina ou (c) crescimento desproporcional de um intermediário C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> para formar parafina ou olefina. Neste mecanismo, o metileno (CH<sub>2</sub> adsorvido) é a espécie intermediária chave (CIOBICA et al., 2002).

Este mecanismo foi inicialmente proposto por Fischer e Tropsch, em 1926, formulando que a síntese ocorre pela hidrogenação de carbenos superficiais a grupos metileno. Estes grupos metileno polimerizam-se em espécies alquilas superficiais que originam os produtos da reação. Há um vasto número de estudos que apóiam o mecanismo do carbeno, sendo este o mais aceito para a síntese de Fischer-Tropsch.



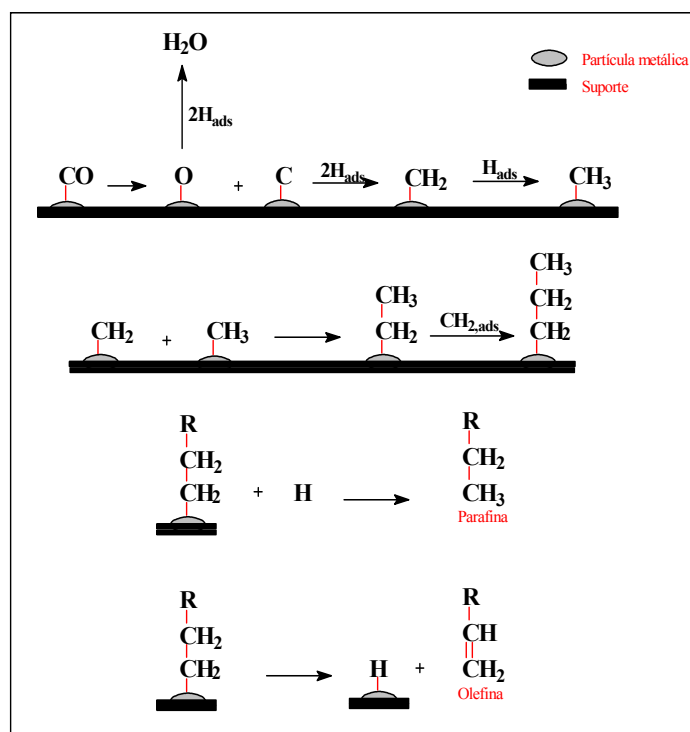


Figura 2.5 - Representação esquemática do mecanismo do carbeno.

### 2.5.2 Mecanismo do hidroxicarbeno

No mecanismo do hidroxicarbeno, inicialmente são formados intermediários hidroxicarbonos (CHOH), a partir da hidrogenação parcial de CO adsorvido. Acredita-se que dois vizinhos intermediários do CO reajam com hidrogênio, formando dois intermediários hidroxicarbonos 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 (Figura 2.6). Neste mecanismo as espécies hidroxicarbeno são as intermediárias chaves (DAVIS, 2001).

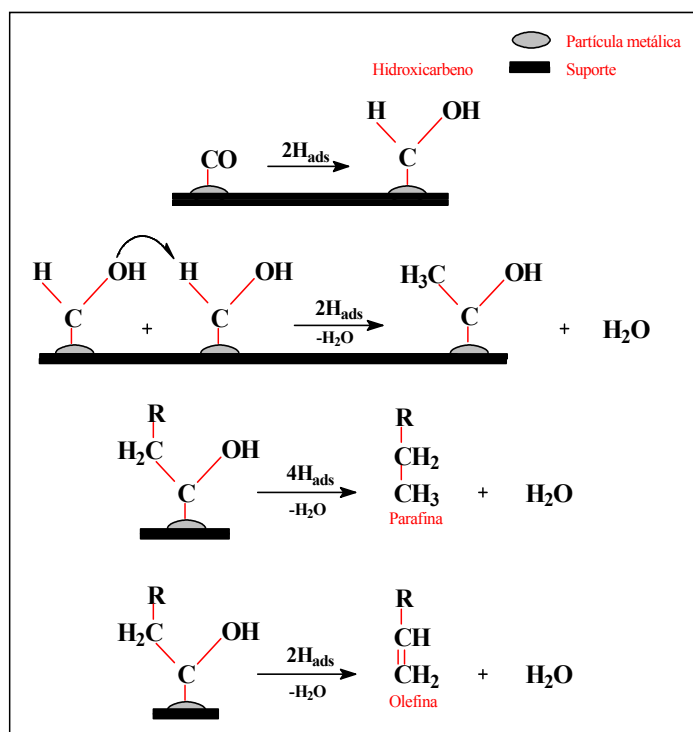


Figura 2.6 - Representação esquemática do mecanismo do hidroxicarbeno.

Este mecanismo explica a formação de hidrocarbonetos (parafínicos e olefínicos) pela eliminação do grupo OH, assistida pelo hidrogênio (Figura 2.6). Explica também a formação de alcoóis através da hidrogenação da espécie intermediária RCHOH e de aldeídos via dessorção do intermediário RCHOH, conforme apresentado na Figura 2.7. A base deste mecanismo está na ocorrência de uma co-alimentação de alcoóis durante a reação de Fischer-Tropsch e estes alcoóis participam no crescimento da cadeia (CIOBICA et al., 2002).

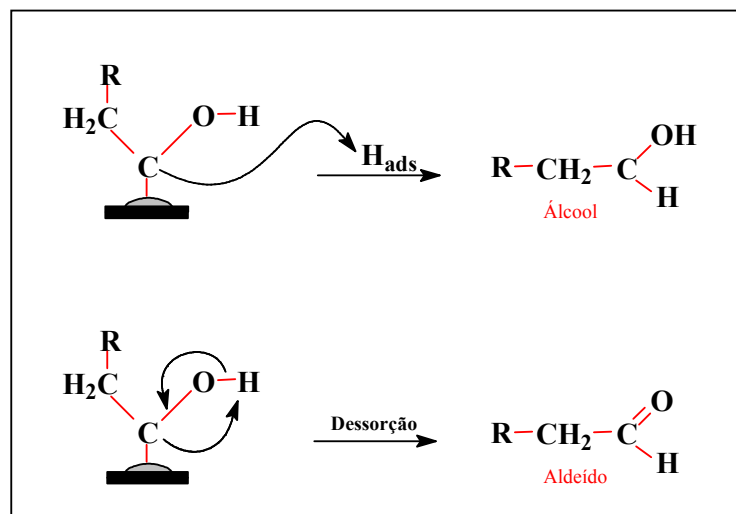


Figura 2.7 - Representação esquemática da formação de álcool e aldeído.

### 2.5.3 Mecanismo de inserção de CO

O mecanismo de inserção de CO é caracteristicamente diferente dos dois mecanismos anteriores, pois o CO permanece intacto. Hidrocarbonetos se ligam através da inserção de CO nas moléculas de hidrocarbonetos intermediários, formando C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>. Ou seja, o crescimento da cadeia ocorre pela inserção de um intermediário carbonil adsorvido na ligação metal-alquila (Figura 2.8). 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 finalmente removido pela hidrogenação da superfície do intermediário C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O, com consecutiva dessorção de água. Evidências espectroscópicas indicam que o CO é reduzido a carbono elementar e posteriormente convertido nos intermediários CH e CH<sub>2</sub>. Modelos experimentais também mostram que o CH<sub>2</sub> intermediário pode ser facilmente formado e posteriormente reagir para formar hidrocarbonetos de cadeias mais longas (CIOBICA et al., 2002). Neste mecanismo o grupo carbonil é a espécie intermediária chave. O mecanismo de inserção de CO é baseado

em complexos organometálicos e foi primeiramente proposto por Pichler e Schulz, em 1970.

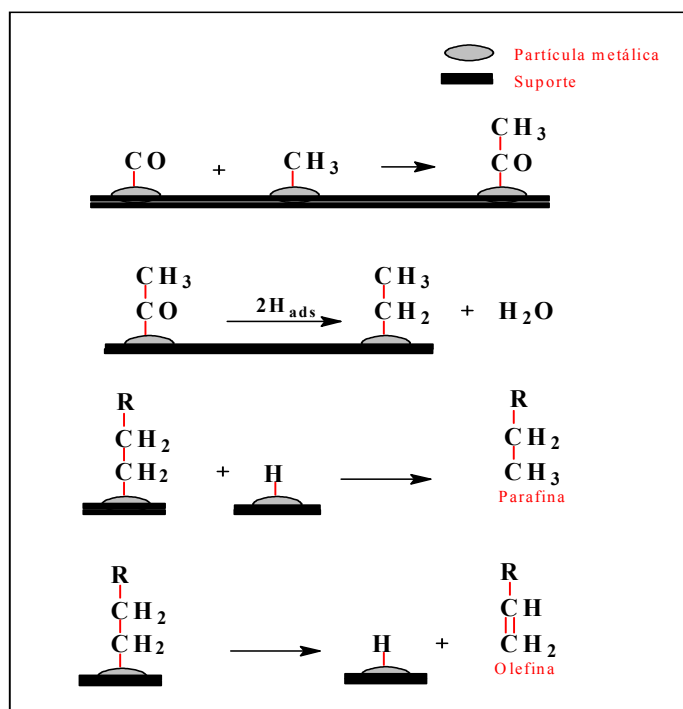


Figura 2.8 - Representação esquemática do mecanismo de inserção de CO.

A inserção do CO em um complexo metal-alkila ocorre frequentemente quando complexos à base de ferro ou rutênio são usados. Entretanto, a inserção do metileno pelo mecanismo do carbeno também é observada nos sistemas organometálicos. Não há ainda evidência experimental que considere a inserção de CO como mecanismo chave para a formação de hidrocarbonetos, durante a síntese de Fischer-Tropsch (PICHLER et al., 1970).

## 2.6 Equação de Anderson-Schulz-Flory (ASF)

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 é geralmente descrita pelo modelo cinético de polimerização dos fragmentos intermediários, que pode ser representada pelo modelo matemático proposto por Anderson-Schulz-Flory (ANDERSON, 1984; PICHLER et al., 1967; FLORY, 1936).

A velocidade de propagação da cadeia é representada por  $r_p$  e a velocidade de terminação da cadeia por  $r_t$ . Por definição, a probabilidade de crescimento da cadeia  $\alpha$  é:

$$\alpha = \frac{r_p}{(r_p + r_t)} \quad (2.6)$$

(a) a probabilidade de terminação será:  $1-\alpha$ ;

(b) a fração molar  $m_n$  de um hidrocarboneto de comprimento de cadeia  $n$  é:

$$m_n = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{n-1} \quad (2.7)$$

(c) da mesma forma, a fração molar de um hidrocarboneto de comprimento de cadeia  $i$  é:

$$m_i = (1 - \alpha) \cdot \alpha^{i-1} \quad (2.8)$$

(d) a fração mássica  $W_n$  do hidrocarboneto com comprimento de cadeia  $n$  é:

$$W_n = \frac{(m_n \cdot M_n)}{\sum [m_i \cdot M_i]} \quad (2.9)$$

Onde  $M_n$  e  $M_i$  são respectivamente as massas molares dos compostos com comprimento de cadeia  $C_n$  e  $C_i$ .

Substituindo as equações (2.7) e (2.8) na equação (2.9), teremos:

$$W_n = \frac{[(1 - \alpha) \cdot \alpha^{n-1}] \cdot M_n}{\sum [(1 - \alpha) \cdot \alpha^{i-1}] \cdot M_i} \quad (2.10)$$

Supondo que  $(M_n \cong n \cdot M_{CH_2})$  e  $(M_i \cong i \cdot M_{CH_2})$ , como  $M_{CH_2}$  é igual à massa molar do grupo  $CH_2$ , substituindo na equação (2.10):

$$W_n = \frac{((1 - \alpha) \cdot \alpha^{n-1}) \cdot n \cdot M_{CH_2}}{\sum [((1 - \alpha) \cdot \alpha^{i-1}) \cdot i \cdot M_{CH_2}]} \quad (2.11)$$

Simplificando a equação (2.11), obtêm-se:

$$W_n = \frac{\alpha^{n-1} \cdot n}{\sum [\alpha^{i-1} \cdot i]} \quad (2.12)$$

O limite matemático é demonstrado como segue:

$$\lim \alpha \sum (\alpha^{i-1} \cdot i) = \frac{1}{(1 - \alpha)^2} \quad (2.13)$$

Substituindo a equação (2.13) na equação (2.12) e rearranjando os termos:

$$\frac{W_n}{n} = (1 - \alpha)^2 \cdot \alpha^{n-1} \quad (2.14)$$

Aplicando logaritmo nos dois termos da equação (2.14), obtém-se:

$$\log\left(\frac{W_n}{n}\right) = \log[(1 - \alpha)^2 \cdot (\alpha^{n-1})] \quad (2.15)$$

A equação (2.16) mostra a forma simplificada da equação (2.15) de onde vem a forma logarítmica da equação de Anderson-Schulz-Flory (ASF):

$$\log\left(\frac{W_n}{n}\right) = n \log \alpha + \log\left[\frac{(1 - \alpha)^2}{\alpha}\right] \quad (2.16)$$

De acordo com essa equação, a curva de  $\log C_n$  em função de  $n$ , deve apresentar uma reta (curva ASF), onde a inclinação é igual a  $\log \alpha$  (PUSKAS et al., 2003). Entretanto, a reta ideal praticamente não existe. A principal curva de ASF mencionada pela literatura mostra uma linha reta somente na região de

C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, tornando assim a determinação experimental do fator de crescimento da cadeia um pouco arbitrária.

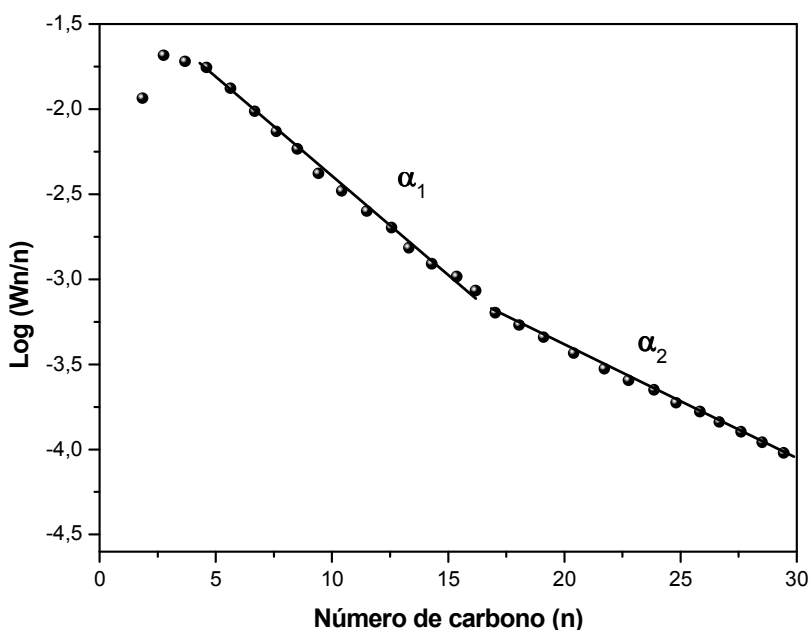


Figura 2.9 - Exemplo de uma curva de ASF para o cálculo do fator de crescimento da cadeia. Esta curva apresenta dois valores de  $\alpha$ .

Fonte: PUSKAS et al. (2003).

A maioria dos autores define o fator de crescimento somente pela parte reta da linha do gráfico de ASF. Sendo assim, na maioria dos casos, a probabilidade de crescimento de hidrocarbonetos líquidos ou sólidos não pode ser descrita por um só  $\alpha$ , mais frequentemente por dois ou até três  $\alpha$ . Valores de  $\alpha$  são influenciados pelas condições de reação e composição do catalisador. Por exemplo, o valor de  $\alpha$  aumenta com a diminuição da razão H<sub>2</sub>/CO, diminuição da temperatura de reação e aumento da pressão (BARTHOLOMEW, 1990).

Muitos trabalhos já publicados mencionaram desvios na distribuição ideal de ASF para os produtos além de C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>. Alguns autores fornecem algumas explicações para os desvios. Entre elas, a extrema dificuldade em alcançar

experimentos controlados e precisão nas análises quantitativas dos produtos, que vão de gases até ceras (PUSKAS et al., 2003).

Koenig e Gauge (1983), trabalhando com catalisadores de ferro em um reator de leito fixo, observaram que sem a promoção com álcali, o catalisador de ferro levou a uma distribuição de ASF ideal, com um baixo valor para a probabilidade de crescimento da cadeia. Porém, utilizando um catalisador de ferro promovido com potássio, a distribuição de produtos apresentou um traçado não ideal para a curva de ASF, sugerindo que a alcalinização do catalisador cria dois diferentes sítios catalíticos com distintos valores para  $\alpha$ .

Snel (1988) trabalhou com dois tipos de catalisadores: catalisador de ferro não promovido e catalisador de ferro promovido com cálcio. Para o catalisador não promovido, a distribuição dos produtos obedeceu a equação de ASF. Já para o catalisador promovido com cálcio, foi observado um desvio negativo na distribuição de ASF nas frações  $C_{7+}$ . O autor sugeriu que a modificação química do catalisador alterou o mecanismo da reação que limita a síntese de hidrocarbonetos mais pesados sem afetar a síntese de produtos leves. A possível explicação para este desvio envolveria um mecanismo duplo onde um tipo de sítio específico é seletivamente envenenado. Esta explicação teve base na observação da estrutura molecular onde os produtos foram principalmente lineares.

Iglesia et al. (1991) também observaram esse desvio no catalisador à base de rutênio usando um reator de leito fixo. A readsorção de  $\alpha$ -olefina conduz a um aumento na probabilidade de crescimento da cadeia ( $\alpha$ ) e na quantidade de parafinas em função do aumento do tamanho médio dos poros e do tempo de residência no leito. Os desvios da cinética de polarização e o aumento da quantidade de parafinas de hidrocarbonetos com altos pesos moleculares são quantitativamente descritos pelos efeitos de transporte no tempo de residência de olefinas intermediárias, sem a necessidade da presença de vários tipos de sítios de crescimento da cadeia. Em outras palavras, os autores atribuíram este



desvio às reações de inserção de olefinas pesadas nos produtos de reação. O modelo proposto permite explicar o aumento do peso molecular dos produtos quando o tempo de contato aumenta.

## 2.7 Catalisadores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch

A escolha do catalisador mais adequado ao processo é uma das principais etapas em uma planta de síntese de FT. Metais como Co, Fe, Ti, Ru e Ni podem ser usados como catalisadores nessa reação (VAN DIJK, 2001). Dentre estes, os dois mais largamente utilizados são o Fe e o Co, cada um tendo suas vantagens e desvantagens.

### *Cobalto*

A produção de hidrocarbonetos sobre catalisadores à base de cobalto teve seus primórdios em 1913 com a patente concedida à BASF (BASF, 1913). Noventa anos depois, a tecnologia de preparação dos catalisadores avançou de um simples óxido de cobalto suportado em asbesto para sofisticados catalisadores de cobalto suportados em alumina modificada, sílica ou titânia, promovidos com metais nobres ou óxidos básicos.

Os avanços dos catalisadores de cobalto podem ser convenientemente discutidos no contexto de cinco períodos históricos: (1) a descoberta (1902-1928); (2) o desenvolvimento comercial dos catalisadores de ferro e cobalto (1929-1949); (3) a era do ferro (1950-1974); (4) a redescoberta do cobalto (1975-1990) e (5) GTL com o retorno do cobalto (1991 - até o presente). Durante o primeiro período, os catalisadores de cobalto foram consagrados como os mais ativos e seletivos para a síntese de FT. No segundo período, processos comerciais baseados na tecnologia dos catalisadores de cobalto foram desenvolvidos na Alemanha e contribuíram de forma importante para a produção de gasolina e derivados a partir do carvão. No decurso do terceiro período (era do ferro), os catalisadores à base de ferro foram desenvolvidos e

comercializados principalmente na África do Sul, enquanto apenas poucos trabalhos tiveram seu foco nos catalisadores de cobalto para a síntese de FT. No quarto e quinto períodos, catalisadores de cobalto foram redescobertos e desenvolvidos para aplicações comerciais, principalmente para a conversão de gás natural em combustíveis líquidos (GTL) (BARTHOLOMEW, 2003).

Atualmente o cobalto tem se destacado como fase ativa, já que permite obter alto rendimento em 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 é devida 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). Dados da literatura sugerem que a incorporação de metais nobres pode resultar em: (1) fácil redução do cobalto; (2) aumento da dispersão; (3) aumento da resistência à desativação; (4) formação de ligas metálicas; (5) alta concentração de sítios ativos e (6) atividade intrínseca pela modificação dos sítios de superfície (KHODAKOV, 2009).

## Ferro

Catalisadores de ferro têm sido usados no processo Fischer-Tropsch principalmente nas reações que utilizam o *syngas* a partir do carvão, devido sua maior resistência à desativação pelo enxofre. O uso de catalisadores à base de ferro na síntese FT é muito atrativo devido ao seu baixo custo e sua alta atividade, ideal para a reforma vapor (NEWSOME, 1980). Esses catalisadores apresentam também maior desempenho em fontes de *syngas* ricas em CO e CO<sub>2</sub>, devido à sua alta atividade na reação de deslocamento do gás d'água (WGF - *water gas shift*), tendendo à conversão de todo CO e CO<sub>2</sub> na reação (DRY, 1996; JIN et al., 2000).

Como desvantagens, os catalisadores à base de ferro podem ser desativados devido à oxidação, sinterização das partículas metálicas, envenenamento e formação de depósitos de carbono (JAGER et al., 1995). Um dos maiores inconvenientes relativos ao emprego de catalisadores de ferro é sua degradação física, produzindo catalisadores frágeis devido à mudança de volume durante a reação, ocasionando entupimento do reator de leito fixo, gerando queda de pressão ou dificultando a separação do catalisador no reator de lama (KALAKKAD et al., 1995). A adição de promotores pode incrementar o desempenho dos catalisadores à base de ferro. O manganês promove a atividade catalítica desses catalisadores de ferro e aumenta a seletividade em olefinas de cadeias curtas, além de uma maior conversão de CO (DAS et al., 1994). O potássio promove a formação de olefinas e a seletividade em produtos de alto peso molecular, inibindo a geração de metano (ANDERSON et al., 1956). O cobre favorece a redutibilidade do óxido de ferro, embora seus efeitos sobre o suporte ainda não tenham sido bem entendidos (JIN et al., 2000).

Comparando os dois catalisadores, o cobalto é muito mais resistente a oxidação pelo vapor d'água, sugerindo que a adsorção de água é muito mais fraca sobre o cobalto. Por isso, 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 com condições equivalentes 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. O cobalto também é conhecido como sendo mais hidrogenante do que o ferro e a razão olefina/parafina é menor com o catalisador de cobalto. Por outro lado, a pressão da reação tem um efeito muito pequeno na seletividade em produtos com o uso do catalisador à base de ferro, enquanto que no caso do catalisador de cobalto, este efeito é pronunciado. (DRY, 1996; JAGER et al., 1995). O cobalto é intrinsecamente mais ativo do que o ferro na síntese de FT e também a cinética da reação é mais favorável em presença de cobalto (DRY, 1996). Ambos (Fe e Co) sofrem envenenamento irreversível pelo enxofre, além disso, a água re-oxida tanto o Fe como o Co, sendo o Co mais resistente do que o Fe à re-oxidação (ESPINOZA et al., 1999).

De uma maneira geral, os dois tipos de catalisadores apresentam vantagens e desvantagens, porém a escolha do catalisador mais adequado depende da matéria-prima disponível, da síntese desejada e do orçamento que se disponibiliza para o projeto.

## **2.8 Suportes catalíticos para a síntese de Fischer-Tropsch**

Os catalisadores mais empregados na síntese de FT são os à base de cobalto suportado em óxidos metálicos, preparados através de diferentes técnicas. Uma das principais desvantagens destes suportes é a reatividade em relação ao CoO, que durante a preparação pode resultar na formação de compostos mistos, redutíveis somente a altas temperaturas (VAN BERGE et al., 2000; LI et al., 2002).

### 2.8.1 Os suportes à base de óxidos

Diversos materiais têm sido sugeridos como suporte para catalisadores na reação de Fischer-Tropsch, dentre eles: sílica, alumina, titânia, magnésia zircônia, zeólitas, etc. A escolha do suporte para os catalisadores desta reação leva em conta vários fatores incluindo acidez, efeitos de dispersão, porosidade, modificações eletrônicas e forte interação metal-suporte (ADESINA, 1996). Um aspecto importante para o desenvolvimento de catalisadores com elevada atividade na síntese de FT é o incremento do número de sítios ativos estáveis sob certas condições de reação, em outras palavras, uma alta dispersão da fase ativa. Já foi comentado que o suporte exerce forte influência na redutibilidade, na atividade e na seletividade da reação (REUEL et al., 1984; IGLESIA et al., 1992). Por exemplo, os catalisadores de ferro suportados em sílica, empregados na síntese de FT, apresentam uma diminuição da redutibilidade e da atividade do catalisador, devido às variações na estrutura da superfície e interações entre o ferro e a sílica (ZHANG et al., 2006).

Kock et al. (1985) observaram que no catalisador de ferro suportado em magnésia, a fase FeO é estabilizada durante a redução na temperatura onde o FeO é metaestável, sugerindo que a estabilização temporária da fase FeO é um indicativo de uma considerável interação metal-suporte. Outros pesquisadores investigaram a influência do suporte na atividade e seletividade dos catalisadores de FT suportados em alumina ou sílica, onde seus resultados foram também atribuídos a tais interações (CAGNOLI et al., 1990; BUKUR et al., 1990).

Ernst et al. (1999) observaram que a presença de cobalto não reduzido (resultado de uma forte interação metal-suporte) conduz a um aumento na seletividade de frações C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> (gasolina), sugerindo que a distribuição de hidrocarbonetos resultante da reação, está relacionada ao grau de redução do metal. Por outro lado, um maior grau de redução do cobalto favorece a

produção de hidrocarbonetos com pesos moleculares elevados ( $C_{22+}$  com seletividade maior que 40%).

Xiong et al. (2005) investigaram o efeito da porosidade do suporte ( $Al_2O_3$ ) em catalisadores à base de Co. Os resultados mostraram que o tamanho dos poros influencia significativamente o crescimento dos cristalitos, na redutibilidade do catalisador e na atividade da síntese de FT. Os poros com diâmetros maiores proporcionam o crescimento dos cristalitos, diminuindo o número de sítios ativos na superfície do catalisador resultando assim, em um decréscimo na atividade da reação.

Bechara et al. (2001) também reportaram que a porosidade do suporte modifica as propriedades catalíticas através de seus efeitos na redutibilidade da fase ativa. Porém, a influência do suporte na atividade e seletividade do catalisador  $Co/Al_2O_3$  na síntese de FT ainda não foi completamente entendida, devido à complexidade do catalisador nesta reação.

Khodakov et al. (2002) mostraram que além da composição química, a estrutura porosa do suporte também apresenta um grande efeito na dispersão, na redutibilidade e no comportamento catalítico do cobalto suportado.

A literatura apresenta uma série de fatores a serem considerados na escolha de um suporte para esta reação, e que tanto a textura quanto as propriedades de superfície têm grande influência na dispersão e redutibilidade do catalisador e por isso na seletividade dos produtos formados. Um bom suporte catalítico precisa apresentar uma grande capacidade de carga metálica e uma alta dispersão da fase ativa. Além disso, por se tratar de uma reação extremamente exotérmica, o suporte deve facilitar a dissipação do calor gerado pela reação, evitando assim a formação de pontos quentes prejudiciais à fase ativa. O suporte precisa ainda apresentar uma morfologia que facilite o contato entre os reagentes e a fase ativa, bem como uma fácil remoção dos produtos formados.

Em relação ao tamanho de partículas, a maioria dos catalisadores na reação FT com partículas de cobalto em torno de 20nm, apresenta baixa dispersão. Por esta razão, 95% dos átomos deste metal não estão localizados na superfície e conseqüentemente, são cataliticamente inativos (OUKACI et al., 1999).

Muitos autores têm sugerido que os melhores resultados são obtidos sobre grandes partículas de metal. De fato, Reuel e Bartholomew (1984) demonstraram que a frequência de rotação do catalisador à base de cobalto aumenta com o aumento da dispersão do metal e tal fenômeno foi explicado pela mudança da superfície, com a diminuição da partícula metálica ou por modificações eletrônicas causadas pela maior interação metal-suporte. Ainda segundo Bartholomew, a atividade específica e o número médio de carbono dos produtos variam significativamente com o carregamento de metal, temperatura de redução e preparação do catalisador. Estas mudanças foram atribuídas às variações na dispersão, indicando que a reação de FT sobre  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  é sensível à estrutura.

Por outro lado, Iglesia et al. (1991,1997) relataram que partículas de cobalto entre 9-200nm não têm influência na frequência de rotação durante a síntese de FT, ou seja, é uma variável pouco dependente em relação à distribuição das partículas metálicas e à natureza do suporte ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), classificando assim esta reação como insensível à estrutura.

Li et al. (1999) estudaram o efeito do boro na hidrogenação do CO com catalisador de cobalto suportado em titânia. Os autores observaram que a conversão e a taxa de hidrogenação diminuem com o decréscimo da redutibilidade e com a diminuição da dispersão do cobalto, ambas causadas pela presença do boro. Eles observaram também que a frequência de rotação permanece constante, independentemente do nível de redução e da dispersão do catalisador, sugerindo que esta reação é insensível à estrutura do suporte.

Alguns grupos de pesquisadores constataram menor atividade catalítica sobre partículas pequenas, enquanto outros observaram o oposto. Esta discordância é causada, principalmente, pela dificuldade em gerar pequenas partículas de cobalto completamente reduzidas sobre a superfície de suportes à base de óxidos. O CoO pode reagir com esse tipo de suporte tanto durante a síntese quanto durante a redução, formando compostos mistos como:  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoSiO}_3$  ou  $\text{CoTiO}_3$ . Estes compostos mistos necessitam de temperatura de redução muito elevada para expor o metal, o que leva à perda de cobalto metálico, resultando em catalisadores com menor atividade (BEZEMER, 2006a; JACOBS et al., 2004; VAN BERGE et al., 2000).

Partículas pequenas apresentam uma superfície específica relativamente alta e desta forma são mais suscetíveis à reação com o suporte, resultando em um menor grau de redução do cobalto no catalisador. A explicação para esta menor atividade deve-se a um efeito secundário do tamanho das partículas (JOHNSON et al., 1991).

Iglesia et al. (1991,1997) também demonstraram que a seletividade em hidrocarbonetos depende de uma relação entre a difusão dos produtos e dos reagentes no suporte catalítico. Os problemas de difusão dos produtos da reação conduzem a um aumento da re-adsorção das  $\alpha$ -olefinas, gerando produtos de maiores pesos moleculares e parafinas. Ao mesmo tempo, este fenômeno reduz o acesso do CO ao interior dos poros, favorecendo assim a formação de produtos mais leves. Portanto, o efeito de transferência de massa é muito importante na síntese de FT, pois ainda que os reagentes estejam na fase gasosa, os poros do catalisador, em pouco tempo, ficam preenchidos por produtos líquidos causando perda de atividade do catalisador. A velocidade de difusão na fase líquida é três vezes menor do que na fase gasosa.

Iglesia et al. (1993) observaram também que o aumento do tempo de residência dos reagentes nos sítios ativos situados no interior dos poros, causado pela fraca difusão dos reagentes através do suporte catalítico, propicia



a formação de olefinas e parafinas de cadeias mais longas. Estas moléculas de cadeia longa encontram maiores dificuldades para saírem do interior dos poros, o que dificulta o acesso de novas moléculas de reagentes aos sítios ativos do catalisador.

Parâmetros estruturais, tais como: diâmetro do grão, porosidade, diâmetro médio dos poros e distribuição das partículas metálicas também apresentam um papel determinante na atividade e seletividade na síntese de FT. Assim, os reatores de leito fixo empregados nesta síntese necessitam de um suporte catalítico com granulometria que minimize a perda de carga, mantendo uma grande quantidade de sítios ativos suficientes para minimizar o volume do reator em função de uma alta conversão. Estes problemas relacionados com o tipo e a estrutura dos suportes tradicionalmente usados nesta reação motivaram o estudo de suportes alternativos, visando minimizar esses problemas e maximizar a seletividade e atividade dos catalisadores.

### 2.8.2 Os suportes à base de carbono

Na década de 80, Jones et al. (1986) investigaram a aplicação do carbono como suporte catalítico do ferro na reação de hidrogenação do CO. Eles observaram que os catalisadores Fe/carvão ativo são tão seletivos em olefinas quanto os catalisadores Fe/alumina e Fe/sílica. Esses autores relataram também que a atividade específica do Fe/C e a razão olefina/parafina crescem significativamente com o decréscimo do tamanho dos cristalitos metálicos.

Apesar do catalisador Fe/C apresentar alta seletividade em olefinas, os estudos de tais materiais sofreram descontinuação e pouco foi publicado sobre este assunto desde então. A microporosidade do suporte de carbono, característica básica deste material, influenciou no tamanho e na distribuição das partículas metálicas do catalisador e também causou limitações de transferência de massa alterando a cinética da reação.

A descoberta dos nanotubos de carbono (NTC) despertou um interesse crescente pela síntese e utilização destes materiais nanoestruturados. Os recentes resultados publicados mostram que a aplicação mais promissora destes novos materiais e especialmente das nanofibras de carbono (NFC) é na catálise (DE JONG et al., 2000). Estes materiais apresentam as seguintes vantagens em relação aos suportes catalíticos tradicionais: (i) baixa interação metal-suporte, (ii) elevada superfície específica, proporcionando maior contato entre os reagentes e os sítios ativos e (iii) ausência de poros fechados, diminuindo assim problemas de difusão, principalmente em reações em meio líquido.

Chin et al. (2005) desenvolveram um novo tipo de suporte que consiste em um fino filme multicamadas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e NTC para suportar os catalisadores FeCrAlY usados na reação de FT. A microestrutura deste catalisador apresentou uma ótima condutividade térmica, permitindo uma eficiente remoção do calor gerado durante a reação de FT, que é altamente exotérmica. Eles observaram que o calor gerado durante a reação pode ser conduzido ao longo do comprimento dos nanotubos, sendo rapidamente dissipado dos sítios ativos, diminuindo a seletividade em metano. Isto permitiu que a síntese pudesse ser operada a temperatura de até  $265^\circ\text{C}$  sem perda na seletividade, levando a um alto rendimento em função do tempo.

Bahome et al. (2005) empregaram NTC de paredes múltiplas como suporte do ferro na síntese de FT, utilizando Cu e/ou K como promotores nesse sistema. A síntese de FT foi conduzida em um micro-reator de leito fixo a  $225^\circ\text{C}$ , 8 bar e razão  $\text{CO}/\text{H}_2$  igual a 2. Os autores observaram que o K aumenta a produção de  $\text{CO}_2$  e olefinas leves, diminuindo a seletividade em metano quando comparado com o catalisador não suportado. O Cu aumentou a atividade do catalisador, porém não produziu efeito na seletividade dos produtos da reação de FT.

Mais tarde, Bahome et al. (2007) estudaram os efeitos dos promotores cobre e potássio na conversão do CO, na seletividade dos produtos e na atividade de

catalisadores bi-metálicos (Ru-Fe/NTC) na síntese de FT. Os autores observaram uma alta estabilidade dos catalisadores (120h de reação), indicando que as partículas de Fe-Ru apresentam boa estabilidade na superfície dos NTC durante a reação. Isto indica que as partículas metálicas não sofrem sinterização e nem são desativadas por recobrimento de carbono ou de hidrocarbonetos. Foi estudada ainda a influência do carregamento de metal (2,5, 5 e 10% Fe) na redutibilidade do catalisador. Os resultados mostraram que o decréscimo do carregamento acarretou aumento na temperatura de redução. Esse fenômeno foi atribuído ao efeito de dispersão o qual aumenta a interação do ferro com a superfície do carbono.

Chen et al. (2008) compararam catalisadores à base de ferro encapsulado no interior de NTC com catalisadores à base de ferro disperso nas paredes externas de NTC na síntese de FT. Eles observaram que o confinamento no interior dos NTC modifica as propriedades redox das espécies óxido de ferro encapsuladas e isto afeta as propriedades catalíticas dos catalisadores de ferro na síntese de FT. Estudos de redução a temperatura programada (RTP), mostraram que a redutibilidade das espécies ferro, aumenta quando elas estão encapsuladas devido a deficiência de elétrons da superfície interna dos NTC, pois a densidade de elétrons  $\pi$  das camadas de grafeno é diferente nas superfícies interna ou externa dos NTC. Em outras palavras, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  interage diferentemente com as paredes internas e externas dos NTC. O rendimento em hidrocarbonetos  $\text{C}_{5+}$  com catalisadores com ferro encapsulado foi o dobro do rendimento obtido com catalisadores com ferro disperso nas paredes externas dos NTC e cerca de seis vezes maior do que os resultados obtidos com catalisadores de ferro suportados em carbono ativo. O aumento da atividade catalítica foi atribuído ao efeito do confinamento do ferro dentro dos canais dos NTC. Os autores observaram também que há sinterização do metal nas paredes externas dos NTC. Já no interior destes, a sinterização das partículas não ocorre devido a restrição espacial dos canais nos NTC.

Tavasoli et al. (2008a) estudaram a aplicação de NTC como suporte catalítico do cobalto na reação de FT. Eles observaram que a maioria das partículas de cobalto foram homogeneamente distribuídas dentro e fora dos NTC. Os autores relataram um rendimento em hidrocarbonetos cerca de 75% maior do que aquele obtido com cobalto suportado em alumina. Por outro lado, os NTC causaram um leve decréscimo na distribuição dos produtos FT para hidrocarbonetos de pesos moleculares mais baixos.

Recentemente, as nanofibras de carbono (NFC) também começaram a ser estudadas como suporte catalítico em diversas reações químicas (DE JONG et al., 2000). Esses materiais são muito similares aos NTC. A distinção entre estes dois materiais não é muito clara. Os NTC são constituídos por folhas de grafite enroladas, dispostas paralelamente em relação ao eixo dos tubos, apresentando na sua superfície, planos basais poucos reativos. As NFC por sua vez, são constituídas por placas de grafite na forma de cones, empilhadas ao longo do eixo da fibra, apresentando os planos prismáticos bastantes reativos expostos na sua superfície (VIEIRA et al., 2003b).

As NFC apresentam propriedades similares às dos NTC, a única diferença é a presença dos planos prismáticos na superfície desse nanofilamento. Esta disposição do carbono na superfície das NFC pode facilitar a fixação e a dispersão da fase metálica sobre a superfície do material, proporcionando uma interação metal-suporte bastante peculiar (PHAM-HUU et al., 2001; LI et al., 2006).

Diversos pesquisadores têm estudado NFC como suporte catalítico em muitas reações químicas. Todos sugerem que as propriedades únicas destes nanomateriais são responsáveis pelo seu alto desempenho nas condições de reação mais adversas (WANG et al., 2008; CHINTHAGINJALA et al., 2007; ZHENG et al., 2007a; GAN et al., 2008; TOEBES et al., 2005). Entretanto, o emprego de NFC como suporte catalítico na reação de FT, ainda não foi

amplamente explorado e somente alguns trabalhos foram publicados na literatura como mostrado abaixo.

Bezemer et al. (2005, 2006b) empregaram NFC como suporte catalítico na reação de FT para estudar o efeito do tamanho da partícula de cobalto e da adição de promotores na reação de FT. Os resultados mostraram que o promotor (Mn) estava sempre associado com cobalto, diminuindo a razão Co/C para os catalisadores carregados com 1% de Mn. Análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) revelaram que esta diminuição não foi provocada pela sinterização da partícula de cobalto. A atividade (expressa pelo rendimento em  $C_{5+}$ ) apresentou um limite máximo com carregamento de 0,15% em Mn, enquanto que carregamentos maiores, embora aumentassem a seletividade, reduziam a atividade. Os autores sugeriram que a provável causa desta diminuição de atividade em função do carregamento, pode ser oriunda do bloqueio de sítios de cobalto na superfície. Eles observaram também que a frequência de rotação foi independente do tamanho das partículas de cobalto, enquanto a seletividade e a atividade sofriam forte influência com o tamanho das partículas. Por exemplo, a seletividade em hidrocarbonetos  $C_{5+}$  diminuiu de 85 para 51% quando o tamanho da partícula de cobalto diminuiu de 16 para 2,6nm, ambas suportadas em NFC na forma de pó.

Yu et al. (2006, 2007) também empregaram NFC como suporte para o cobalto na síntese de FT. Os resultados foram comparados aos dos suportes à base de alumina. Os testes de quimissorção de hidrogênio mostraram uma alta dispersão do catalisador (10,1%) sobre NFC, valor este considerado alto para o método de impregnação incipiente. Embora a área superficial da alumina fosse maior do que a das NFC, a dispersão alcançada foi bem menor sobre a alumina. Esta alta dispersão foi atribuída à grande quantidade de planos prismáticos associados com sítios nas NFC, os quais consistem principalmente de grupos carboxilas na superfície, que promovem a fixação das partículas de cobalto. Segundo os autores, a possível explicação para a alta seletividade foi dada pela ausência de microporos nas NFC, exercendo menor limitação de

transporte para reagentes e produtos. Eles mencionaram que as NFC foram tratadas com ácido nítrico concentrado a fim de incorporar grupos carboxilas na superfície e obter maior dispersão das partículas de cobalto, prevenindo possível sinterização. Porém, os catalisadores foram provavelmente desativados, pela oxidação das partículas de cobalto, devido aos grupos oxigenados gerados na superfície das NFC.

Entretanto, a utilização direta de NTC e NFC em reatores de configuração clássica ainda é limitada. O tamanho nanométrico do substrato dificulta o seu emprego em reatores de leito fixo, devido à perda de carga causada pelo alto grau de empacotamento e a problemas de arraste do catalisador pelo gás reacional.

A fim de eliminar estes inconvenientes, foi desenvolvido um novo tipo de material à base de NFC, unindo a forma macroscópica às características nanométricas destes materiais (LEDOUX et al., 2003). Tal procedimento consiste em fazer crescer NFC sobre a superfície de um suporte macroscópico (feltro, espuma, tecido...) com uma forma pré-definida, através do método de deposição química por vapor (VIEIRA et al., 2004).

Este novo suporte macroscópico à base de NFC foi empregado com sucesso em diversas reações, tais como: na decomposição catalítica da hidrazina (VIEIRA et al., 2005), na oxidação do  $H_2S$  em enxofre elementar (NHUT et al., 2002), na hidrogenação do cinamaldeído (LEDOUX et al., 2003) e na síntese do estireno (DELGADO et al., 2006).

Os bons resultados experimentais obtidos com o emprego do feltro de grafite recoberto por NFC, em diferentes reações, abrem uma perspectiva de serem obtidos também bons resultados na aplicação deste material como suporte catalítico do cobalto na síntese de Fischer-Tropsch.

As principais desvantagens em usar o suporte catalítico à base de alumina (suporte comercial) na síntese de FT são, basicamente, a baixa condutividade destes materiais, dificultando a transferência de calor gerada durante a reação; a baixa dispersão do catalisador (cobalto) sobre esse material e a má difusão de massa, causada pela rede de poros constituintes da alumina (YU et al., 2006).

As NFC, por sua vez, apresentam uma boa interação entre as partículas metálicas e a superfície do suporte, devida à presença de planos prismáticos reativos; uma elevada superfície externa proporcionando maior contato entre os reagentes e os sítios ativos; ausência de poros fechados, diminuindo assim problemas de má difusão, principalmente em reações em meio líquido e uma alta condutividade térmica, facilitando a difusão do calor gerado pela reação, pois a síntese de FT é altamente exotérmica. Já do ponto de vista industrial, estes materiais apresentam uma grande vantagem sobre os suportes tradicionais, ou seja, a facilidade de manuseio, por se tratar de um material monolítico.





### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Introdução

A síntese de Fischer-Tropsch é um processo de polimerização dos monômeros  $\text{CH}_x$ , formados a partir da hidrogenação do CO adsorvido na superfície de um metal de transição. Esta reação é normalmente conduzida em reator de leito lama em diferentes pressões e temperaturas. A não utilização comercial de reator de leito fixo nesta reação deve-se, principalmente, à falta de catalisadores macroscópicos com alta resistência mecânica e grandes capacidades de difusão de reagentes e produtos, bem com dissipação de calor.

Os suportes catalíticos desempenham um papel determinante na atividade e seletividade desta reação, uma vez que a limitação de transferência de carga, a dispersão da fase ativa e a interação metal-suporte podem interferir nesta reação, como visto no capítulo 2. No presente trabalho, foi empregado um monólito à base de nanofibras de carbono fixadas sobre um substrato de feltro de grafite como suporte catalítico para a reação de Fischer-Tropsch.

Neste capítulo descreveremos a unidade de síntese de FT montada para a execução dos testes catalíticos, a preparação dos suportes à base de nanofibras de carbono, a preparação dos catalisadores, as técnicas de caracterização dos catalisadores e os testes catalíticos efetuados em diferentes condições de síntese.

#### 3.2 Unidade de bancada com reator de leito fixo para a síntese de Fischer-Tropsch

O esquema da unidade de bancada, apresentado na Figura 3.1, é composto basicamente por um sistema de distribuição e controle de vazão dos gases de síntese, um reator de leito fixo inserido em um forno elétrico, um sistema de amostragem dos produtos líquidos formados na reação, um controlador de pressão e um cromatógrafo a gás, utilizado para análises *on line* dos produtos

gasosos da reação. Os fluxos dos gases empregados na síntese (Ar, CO e H<sub>2</sub>) são regulados por controladores mássicos de vazão da marca Aalborg, mantendo uma razão H<sub>2</sub>/CO igual a 2. O argônio foi utilizado como diluente para ajustar o tempo de contato entre os reagentes e a fase ativa.

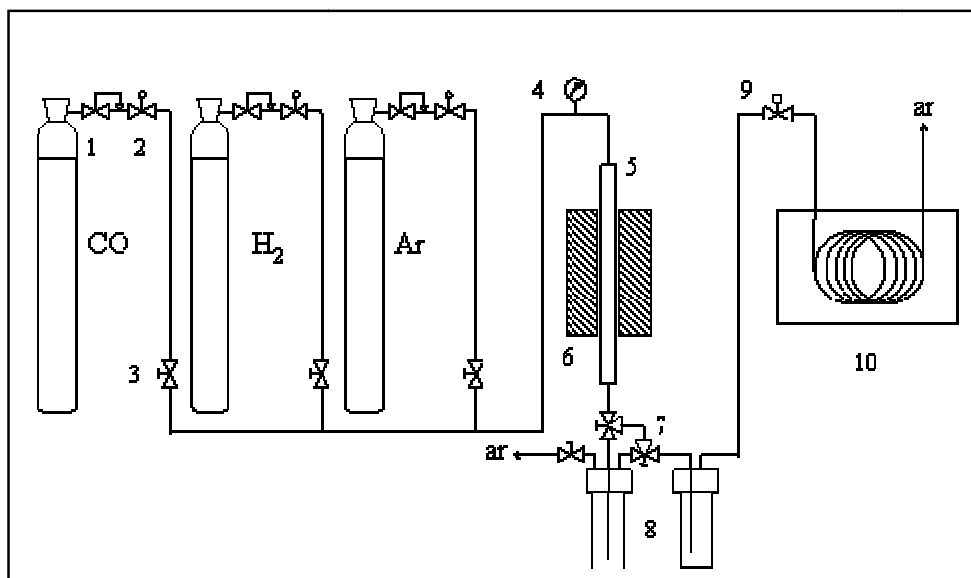


Figura 3.1 – Esquema geral da unidade de síntese Fischer-Tropsch onde: (1) são reguladores de pressão, (2) controladores de fluxo, (3) válvulas de esfera de 2 vias, (4) manômetro, (5) reator em aço inoxidável, (6) forno elétrico tubular equipado com controlador de temperatura, (7) válvulas de esfera de 3 vias, (8) ampolas de amostragem, (9) controlador de pressão e (10) cromatógrafo a gás.

O reator de leito fixo foi confeccionado em tubo de aço inox ½" Schedule 160, com 300mm de comprimento e 12mm de diâmetro interno. Esse reator é aquecido por um forno tubular com zona de aquecimento de 225mm, controlado por um regulador de temperatura do tipo PID, da marca Novus modelo N480D, ligado a um termopar tipo K inserido a meia altura do forno. A

temperatura do leito catalítico é monitorada com um termopar do tipo K inserido dentro do reator.

A pressão da reação é ajustada por um regulador de pressão, do tipo *back pressure*, marca Swagelok, instalado na saída da unidade (antes do cromatógrafo) e monitorada através de um manômetro digital da marca Wika.

### 3.3 Preparação dos suportes

Os suportes catalíticos empregados neste trabalho foram os compósitos à base de nanofibras de carbono fixadas na superfície das fibras constituintes do feltro de grafite. Também foram utilizados extrudados de  $\gamma$ -alumina como suporte tradicional empregado nesta reação, a fim de comparar os seus resultados com aqueles obtidos com o suporte à base de nanofibras de carbono.

#### 3.3.1 Preparação dos suportes à base de nanofibras de carbono

O feltro de grafite, fornecido pela Seecil Carbon Technologies, foi escolhido como material precursor para a preparação dos compósitos. Esse material é composto de microfibras de grafite produzidas a partir de fibra de *Rayon* entrelaçadas, medindo aproximadamente 15 $\mu$ m de diâmetro e alguns centímetros de comprimento. A superfície deste material (>1 m<sup>2</sup>/g) foi limpa através da imersão do feltro em ácido nítrico concentrado (65% P.A-MERCK) por 12h, para remover impurezas e introduzir grupos oxigenados na superfície do mesmo, incrementando assim a dispersão das partículas metálicas e reduzindo problemas de sinterização (YU et al., 2007).

Posteriormente, o feltro foi enxaguado com água destilada para a completa remoção do ácido nítrico e secado em estufa a 120°C durante 12h. Após esta etapa, o feltro de grafite foi cortado na forma de pastilhas cilíndricas, medindo 12mm de diâmetro (diâmetro interno do reator) e 5mm de altura (espessura original do feltro). As pastilhas foram impregnadas, pelo método incipiente, empregando uma única impregnação, respeitando o volume poroso do

substrato. Foi impregnado 2%, em peso, de níquel, utilizando nitrato de níquel hexa-hidratado (Acrôs) como sal precursor do metal, através de solução aquosa contendo 50% em volume de etanol. O material foi mantido à temperatura ambiente por 6h, seguindo etapas de secagem em estufa a 120°C por 12h e calcinação a 350°C por mais 2h.

As pastilhas impregnadas com Ni foram transferidas para um reator tubular de quartzo com 60mm de diâmetro. Esse reator foi então disposto horizontalmente em um forno tubular (Figura 3.2A) e no seu interior, o metal contido nas pastilhas foi reduzido a uma temperatura de 400°C durante 1h, sob fluxo de hidrogênio (100 ml/min). Posteriormente, esse fluxo foi substituído pela mistura reacional, contendo hidrogênio e etano, com a razão volumétrica de 4:1 ( $H_2:C_2H_6$ ), perfazendo uma vazão total de 125 ml/min. Este material foi mantido sob essa mistura a 700°C durante 2h e nestas condições, ocorreu o crescimento das nanofibras de carbono na superfície do feltro (Figura 3.2B). As condições de reação foram otimizadas para a obtenção de um compósito com aproximadamente 99  $m^2/g$  e um ganho em peso de 100% em NFC, em relação ao peso inicial do feltro (VIEIRA, 2003a).



Figura 3.2 - (A) Fotografia da unidade de síntese de NFC e (B) imagem de uma pastilha de feltro de grafite com a superfície das fibras recoberta por NFC (detalhe).

### 3.3.2 Alumina

Uma  $\gamma$ -alumina Harshaw 4183, disponível comercialmente, foi pré-calcinada a 400°C, apresentando uma superfície específica de 180 m<sup>2</sup>/g e um volume poroso de 1,09 cm<sup>3</sup>/g. O catalisador preparado com este suporte foi usado como referência, na comparação com os catalisadores preparados com nanofibras de carbono, por se tratar do suporte tradicionalmente usado na reação de Fischer-Tropsch.

## 3.4 Preparação dos catalisadores

### 3.4.1 Preparação do catalisador à base de nanofibras de carbono

Após a síntese dos compósitos, as pastilhas de feltro recobertas por NFC foram impregnadas com a fase ativa Co, a partir do Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Acrôs). A impregnação foi feita pelo método incipiente, empregando uma solução aquosa contendo 50% de etanol. Este método consiste na introdução, gota a gota, da solução do sal precursor até a saturação do suporte (Figura 3.3), em uma só impregnação, respeitando o seu volume poroso. Os suportes foram carregados com teores variadas de cobalto, determinados a partir do planejamento experimental (ver Tabela 3.1).



Figura 3.3 – Fotografia da impregnação do suporte à base de NFC

Após a impregnação, as pastilhas foram mantidas a temperatura ambiente, durante aproximadamente 6h, posteriormente foram secadas em estufa a 120°C durante 12h e finalmente calcinadas a 350°C em atmosfera inerte (hélio) durante 2h.

#### 3.4.2 Preparação do catalisador tradicional

A alumina, após calcinada, também foi impregnada com a fase ativa Co, a partir de uma solução aquosa de nitrato de cobalto (Acrös), utilizando o método de impregnação incipiente, como mencionado anteriormente. Após a impregnação, o catalisador foi secado a temperatura ambiente durante 6h, posteriormente secado em estufa a 120°C durante 12h e finalmente calcinado a 350°C durante 2h em atmosfera ambiente. É importante ressaltar que o catalisador suportado em alumina foi usado somente para comparar seus resultados com aqueles obtidos com catalisadores suportados em NFC. Assim, a concentração de cobalto para este catalisador foi somente definida após a otimização da carga de cobalto sobre nanofibras de carbono, como será mostrado mais adiante.

### 3.5 Planejamento de experimentos

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em várias pesquisas, nos mais variados ramos da ciência e é classificado como um método robusto que pode avaliar, ao mesmo tempo, vários parâmetros em um experimento de interesse, observando se há influências significativas quando estes são variados. A modelagem do processo foi efetuada através do método de superfícies de resposta, ajustando-se modelos quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir deste planejamento. Maiores informações sobre esta técnica podem ser obtidas no livro “Planejamento e otimização de experimentos” – Barros Neto, B, Scarminio, I.S. e Bruns, R.E. Editora da Unicamp, 1995. Os fatores de interesse estudados neste trabalho foram: o tempo de contato entre os reagentes e a fase ativa, a concentração do catalisador, a temperatura e a pressão total da reação. As respostas de interesse para este sistema foram as concentrações dos produtos formados. Assim, foram avaliadas a atividade e a seletividade dos catalisadores na obtenção de hidrocarbonetos líquidos.

Este trabalho foi dividido em dois planejamentos do tipo estrela. O primeiro foi utilizado para otimizar a pressão e a temperatura da reação, fixando o tempo de contato entre os reagentes e os sítios ativos em 2s e a concentração do catalisador cobalto em 20% em massa (Tabela 3.1). Posteriormente, fixando a temperatura da reação em 215°C e a pressão total em 15 bar, foi efetuado um segundo planejamento para a otimização da concentração de metal no catalisador e do tempo de contato entre os reagentes e a fase ativa na reação de hidrogenação do CO com vistas a produção de hidrocarbonetos líquidos (Tabela 3.2).

Tabela 3.1 - Condições de reação para o estudo da temperatura e da pressão da reação.

Experimentos	Var 1	Var 2	Pressão (bar)	Temp. (°C)
FT-01	0	0	15	215
FT-02	0	+√2	15	236
FT-03	0	-√2	15	194
FT-04	0	0	15	215
FT-05	+√2	0	22	215
FT-06	-1	-1	10	200
FT-07	-1	1	10	230
FT-08	-√2	0	8	215
FT-09	1	-1	20	200
FT-10	1	1	20	230

Tabela 3.2 - Condições de reação para o estudo da concentração de cobalto e do tempo de contato.

Experimentos	Var 1	Var 2	[Co] (%)	Tempo (s)
FT-11	+1	-1	20	2
FT-12	-1	-1	10	2
FT-13	0	0	15	4
FT-14	-√2	0	8	4
FT-15	-1	+1	10	6
FT-16	+√2	0	22	4
FT-17	+1	+1	20	6
FT-18	0	0	15	4
FT-19	0	+√2	15	7
FT-20	0	-√2	15	1

### 3.6 Descrição do procedimento da reação de FT

A seguir é mostrada uma fotografia da unidade de síntese de Fischer-Tropsch instalada nas dependências do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) no município de Cachoeira Paulista-SP. Esta é uma unidade de bancada que foi



montada e continuou sendo aprimorada no decorrer dos trabalhos deste estudo, visando investigar as influências das inúmeras variáveis que governam esta complexa reação de produção de combustíveis sintéticos.



Figura 3.4 – Fotografia da Unidade de Síntese de FT: (1) controladores mássicos de vazão, (2) reator FT inserido em um forno tubular, (3) ampolas de amostragem e (4) válvula *back pressure*.

Para as reações FT-01 à FT-10, o reator foi carregado com 10 pastilhas de catalisador (total de 1,5g), pois o tempo de contato para estas reações foi mantido invariável em 2s. Já para as reações FT-11 à FT-20 onde o tempo de contato é variado, a massa do catalisador usada no carregamento do reator depende do fluxo total dos gases ( $H_2$ , CO e Ar) e do tempo de contato, definidos a partir do planejamento de experimentos, como mostra a Tabela 3.3.

Depois do carregamento do reator, o catalisador é reduzido a  $350^\circ C$ , *in situ*, sob fluxo de hidrogênio (20 ml/min) durante 2h. Após esse período, a temperatura é conduzida até a temperatura de reação (conforme Tabela 3.1) e o fluxo de hidrogênio é substituído pelo gás argônio. A pressão total de reação

é ajustada de acordo com o previsto pelo planejamento de experimentos (Tabela 3.1). O objetivo da injeção do gás inerte é de evitar o início da reação antes da estabilização da pressão e de diluir a mistura reacional, evitando o aumento abrupto da temperatura no início da reação.

Tabela 3.3 - Relação da massa de catalisador em função do fluxo total dos gases ( $H_2$ , CO e Ar) e do tempo de contato.

Experimentos	Massa de catalisador (g)	Tempo de contato (s)	Fluxo total ( $cm^3/min$ )
FT-11	2,71	2	40,26
FT-12	2,41	2	52,62
FT-13	2,80	4	24,97
FT-14	2,51	4	27,40
FT-15	2,50	6	18,21
FT-16	3,17	4	25,65
FT-17	3,22	6	16,20
FT-18	2,98	4	26,01
FT-19	2,97	7	15,03
FT-20	3,05	1	102,0

Uma vez iniciada a reação, os gases reacionais, com vazões pré-ajustadas, passam através do leito catalítico, onde os produtos líquidos formados nesta reação são arrastados e retidos nas ampolas de amostragem (armadilhas). As ampolas de amostragem são resfriadas com água fria, a fim de facilitar a condensação dos hidrocarbonetos líquidos e da água formada na reação. A linha que liga o reator às ampolas foi aquecida a  $80^\circ C$  com o objetivo de evitar a condensação dos produtos de reação ao longo desta linha.

Os gases de saída do reator, não retidos nas ampolas de amostragem, contêm o gás de síntese ( $H_2$  e CO) não reagido,  $CO_2$  e hidrocarbonetos leves ( $< C_4$ ). O monitoramento da conversão do CO e da formação de produtos gasosos ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ , etc) durante a reação FT é efetuado através de um cromatógrafo a gás, munido de uma válvula de injeção pneumática de 6 vias,

uma coluna empacotada Chromossorb 102 (6,35mm x 12m) e um detector de condutividade térmica (TCD). Foi empregado o método de normalização de áreas para a quantificação dos compostos da fração gasosa injetada.

A quantificação dos hidrocarbonetos líquidos ( $C_{8+}$ ) também foi realizada em um cromatógrafo a gás, porém utilizando um detector de ionização de chama (FID), um sistema de injeção tipo “*split*” e uma coluna capilar HP-5 (0,25mm x 30m). A fração oleosa contendo hidrocarbonetos foi separada da fração aquosa da amostra por meio de uma pipeta Pasteur. Foi adicionado sulfato de sódio à fração oleosa para remoção de resquícios de água. Essa fração foi então filtrada, diluída em diclorometano anidro e acrescentados os padrões internos perdeuterados nC16D e nC20D antes da análise cromatográfica.

A seguir na Figura 3.5 são mostrados exemplos de cromatogramas dos produtos gasosos e líquidos analisados por TCD e FID respectivamente.

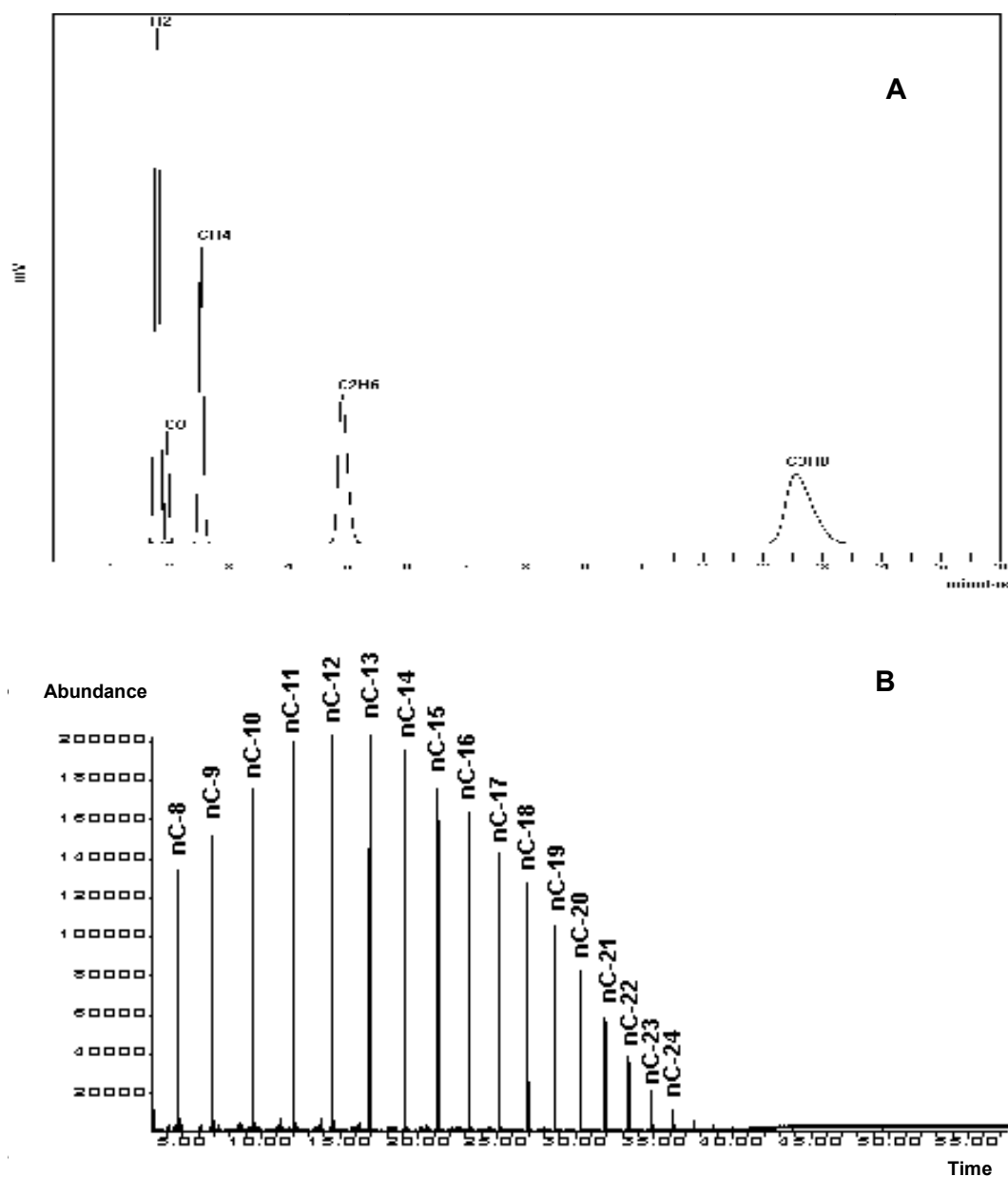


Figura 3.5 – Exemplos de cromatogramas: (A) produtos gasosos analisados por TDC e (B) produtos líquidos analisados por FID.

### 3.7 Tratamento dos dados

A seguir serão descritos os procedimentos realizados para os cálculos da conversão de CO, das seletividades e dos rendimentos em produtos gasosos

(CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), da seletividade em hidrocarbonetos líquidos e do tempo de contato.

### 3.7.1 Cálculo da conversão de CO

A concentração molar dos gases é medida através de análises em branco (curva de calibração). Para isso, os gases CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, e C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> foram utilizados para a construção das curvas de calibração. As concentrações dos produtos gasosos da reação de FT são determinadas a partir destas curvas. Com estes dados é possível calcular a conversão de monóxido de carbono e o rendimento dos diferentes produtos formados durante a reação. Os cálculos são realizados da seguinte maneira:

Primeiramente calcula-se a vazão molar inicial de CO pela equação:

$$CO_{inicial}(mol/min) = \frac{V_{inicial}(cm^3/min) \cdot PCO_{inicial}(\%)}{(25926 (cm^3/mol) \cdot 100)} \quad (3.1)$$

Onde, PCO<sub>inicial</sub> é a porcentagem molar de CO no fluxo inicial (16,66%); V<sub>inicial</sub> é a vazão inicial dos gases reagentes e varia de acordo com o tempo de contato desejado, conforme a Tabela 3.1; o valor 25926 (cm<sup>3</sup>/min) (denominador) é o volume molar do gás já corrigido para as condições (T = 298,15 K, P = 0,9435 atm) do local de realização dos experimentos.

A vazão de CO é ajustada com a ajuda de um controlador mássico da marca Aalborg, como mencionado anteriormente. A porcentagem de CO antes da reação é medida por cromatografia (curva de calibração).

Depois, calcula-se da mesma maneira o número de mol/min de CO após um determinado tempo de reação:

$$CO_t(mol/min) = \frac{V_t(cm^3/min) \cdot PCO_t(\%)}{(25926 (cm^3/mol) \cdot 100)} \quad (3.2)$$

Onde,  $PCO_t$  (%) é a porcentagem molar de CO no fluxo a um dado instante t, obtido por cromatografia (curva de calibração) e  $V_t$  é a vazão dos gases reagentes nesse instante t.

Com os dados de vazão molar inicial e vazão molar em um dado instante t calculadas pelas Equações (3.1) e (3.2), é possível calcular a conversão de CO nesse dado instante, pela seguinte equação:

$$CO_{convers\tilde{a}o}(\%) = \frac{CO_{inicial}(mol/min) - CO_t(mol/min)}{CO_{inicial}(mol/min)} \times 100 \quad (3.3)$$

Na equação (3.3) o numerador corresponde à quantidade de reagentes transformados em produtos no instante t.

### 3.7.2 Cálculo das seletividades e dos rendimentos em $CO_2$ , $CH_4$ , $C_2H_6$ , $C_3H_8$ e $C_4H_{10}$

Para o cálculo da seletividade em uma espécie química X em um determinado tempo t, primeiramente é necessário calcular o número de mol/min dessa espécie X nesse instante, usando a Equação (3.2). Esse cálculo é semelhante ao cálculo do número de mol/min de CO no tempo t.

A seletividade na formação de X é então definida como sendo a razão entre a quantidade desse produto X formado e a quantidade de CO convertido, de acordo com a seguinte equação:

$$Seletividade X_t(\%) = \frac{X_t(mol/min) \cdot nC_x}{CO_{inicial}(mol/min) - CO_t(mol/min)} \times 100 \quad (3.4)$$

Na equação (3.4), o número de mol/min de X deve ser multiplicado por  $nC_x$  que é o número de carbono contido na molécula X, de modo a manter um balanço entre o número de mol/min de X formado e o número de mol/min de CO transformado. Assim, o numerador corresponde ao número de mol/min de CO

transformado em X e o denominador é a quantidade total dos produtos formados a partir do CO, ou seja, o número de mol de CO reagidos.

O rendimento de uma espécie química X pode ser calculado pela seguinte equação:

$$\text{Rendimento } X_t(\%) = \frac{\text{Seletividade } X_t(\%) \cdot \text{CO}_{\text{conversão}}(\%)}{100} \quad (3.5)$$

É importante ressaltar que, se a seletividade de uma espécie química X for 100%, então o rendimento da reação nesta espécie química é igual à conversão de CO, ou seja, todo CO que entra no reator é convertido nesta espécie X. O resultado do teste catalítico é expresso por um gráfico da conversão de CO em função do tempo de reação. A diferença entre conversão de CO e a soma dos rendimentos dos compostos gasosos ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  e  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) é atribuída aos hidrocarbonetos de número de carbono maior que  $\text{C}_4$  que corresponde aos hidrocarbonetos líquidos e sólidos (considerando a inexistência de alcoóis).

### 3.7.3 Seletividade em hidrocarbonetos líquidos

Ao final de cada teste com duração de 24 horas, a mistura líquida recuperada na ampola de amostragem é analisada por cromatografia em fase gasosa usando o FID como detector. O cromatograma obtido fornece as áreas dos picos dos produtos detectados. A partir deste dado, é possível calcular a porcentagem molar de cada produto da reação FT.

O número de mols  $N_x$  de um produto X injetado é dado pela seguinte equação:

$$N_x = \frac{A_x}{\alpha \cdot r_x \cdot M_x} \quad (3.6)$$

Onde:

$A_x$  é a área do pico correspondente ao constituinte X;  $\alpha_s$  é o fator de sensibilidade do detector;  $r_x$  é o fator de Dietz do constituinte X e  $M_x$  é a massa molar do constituinte X.

Como o fator de Dietz é próximo de 1 para todos os hidrocarbonetos lineares, ramificados e olefínicos, e como o fator de sensibilidade  $\alpha_s$  é constante, a Equação (3.6) pode ser simplificada como segue:

$$N_x = C \times \frac{A_x}{M_x} \quad (3.7)$$

Sendo C uma constante, a porcentagem molar de cada produto será obtida pela seguinte equação:

$$n_x(\%)_{molar} = \frac{\frac{A_x}{M_x}}{\sum_{x=1}^N \frac{A_x}{M_x}} \quad (3.8)$$

#### 3.7.4 Cálculo do tempo de contato ( $t_c$ )

O tempo de contato é uma das variáveis estudadas neste trabalho e seu cálculo leva em conta o fluxo total dos gases reagentes (CO, H<sub>2</sub> e Ar) e o volume do catalisador de acordo com a equação 3.9.

$$t_c(s) = \frac{V_{cat}(cm^3)}{V_t(cm^3/min)} \times 60 \quad (3.9)$$

Onde:

$V_{cat}$  = Volume do catalisador;  $V_t$  = Vazão total dos gases. Na equação 3.9, o resultado da razão deve ser multiplicado por 60, a fim de converter minutos em segundos.



O volume do catalisador ( $V_{cat}$ ) é determinado por medida de picnometria de He como mencionado no item 3.8.4.

### 3.8 Técnicas de caracterização dos catalisadores

#### 3.8.1 Adsorção de nitrogênio (BET)

A determinação da área específica e do volume poroso dos suportes, por adsorção reversível do nitrogênio a  $-196^{\circ}\text{C}$ , foi realizada com o emprego de um aparelho volumétrico estático, da marca Coulter, modelo AS 3100.

Os suportes foram previamente secados a  $200^{\circ}\text{C}$  durante 2h, sob vácuo dinâmico antes de cada medida. A adsorção de nitrogênio foi feita a  $-196^{\circ}\text{C}$  e em diferentes pressões relativas, com a dessorção sendo realizada a temperatura ambiente. A partir das isotermas de adsorção, a área superficial específica e o volume de poros foram determinados pela teoria de B.E.T. e pelo método t-plot.

As informações obtidas por esta análise foram utilizadas principalmente para o controle do recobrimento da superfície das fibras de carbono constituintes do feltro pelas nanofibras de carbono.

#### 3.8.2 Redução à Temperatura Programada (RTP)

O método de Redução à Temperatura Programada (RTP) é uma técnica de caracterização, relativamente simples, que mede a quantidade de hidrogênio consumida de acordo com a temperatura a que a amostra é submetida. Assim, obtém-se, no gráfico de consumo de  $\text{H}_2$  em função do tempo, o perfil de consumo do catalisador, averiguando a redutibilidade do catalisador e possíveis interações entre o metal e o suporte.

A RTP foi realizada em um equipamento da marca Quantachrom, modelo CHEMBET 3000. A temperatura foi elevada de  $25^{\circ}\text{C}$  (temperatura ambiente)

até 900°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e fluxo de 130 ml/min. A mistura redutora foi H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> com 5% de H<sub>2</sub>.

### 3.8.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica de caracterização que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. Seu princípio de funcionamento é baseado na análise de elétrons secundários ou elétrons retro-espalhados resultante do bombardeamento da amostra com auxílio de um canhão de elétrons. O feixe fino de elétrons de alta energia que incide na superfície da amostra provoca uma interação. Parte do feixe é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em uma imagem. Cada feixe derivado fornece um tipo de informação, que está relacionada com a topografia da superfície, contornos e tamanhos de grãos, contrastes entre elementos de diferentes números atômicos, regiões interfaciais, taxa de nucleação, etc. Ocorre também a emissão de raios-X que fornece a composição química elementar de um ponto ou região da superfície, possibilitando a identificação de praticamente qualquer elemento presente na superfície da amostra. As imagens de MEV deste trabalho foram obtidas através de um microscópio Leica-Zeiss LEO 440. As amostras à base de NFC foram colocadas diretamente no equipamento, não necessitando qualquer tratamento superficial para incrementar a condutividade da mesma. As análises tiveram como principal objetivo o controle do recobrimento da superfície do feltro de carbono pelas NFC.

### 3.8.4 Picnometria

A picnometria é uma técnica usada para a determinação da densidade relativa de um sólido. As análises de densidade foram realizadas em um picnômetro multi-volume da marca Micromeritics, modelo 1305. O picnômetro de hélio é constituído por duas câmaras de volumes conhecidos (por calibração prévia): a câmara onde se coloca a amostra e a câmara de expansão, ligadas por uma

válvula (válvula de expansão). O método é baseado na variação da pressão de gás na câmara de volume conhecido. Antes de iniciar a análise propriamente dita, as amostras, foram secadas ao ar a 200°C durante 2h.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Introdução

A reação de FT deve ser realizada em condições otimizadas visando obter a conversão do CO mais elevada possível e a produção de hidrocarbonetos leves (entre  $C_1$  a  $C_4$ ) e de oxigenados mais baixa possível. A reação é extremamente complexa, onde o transporte dos reagentes ( $CO$ ,  $H_2$ ) para os sítios ativos e a evacuação dos produtos formados (hidrocarbonetos e água) no catalisador, apresentam um papel determinante. Problemas de difusão são comuns nesta reação, pois a hidrogenação do CO é realizada nos sítios ativos localizados sobre o suporte, que são frequentemente recobertos por produtos líquidos formados durante a reação. Com isso, a seletividade é fortemente influenciada por fenômenos de difusão que são governados por vários parâmetros de reação, tais como pressão, tempo de contato, temperatura e características estruturais do catalisador. Entretanto, a velocidade da reação é governada pela carga metálica e a acessibilidade da fase ativa, além de depender da temperatura. Como a reação de FT é altamente exotérmica, é necessário dissipar rapidamente o calor gerado a fim de evitar o superaquecimento do catalisador, que pode resultar em um aumento na taxa de desativação devido à sinterização e obstrução dos poros do catalisador, além de alta produção de compostos indesejados ( $CO_2$ ,  $CH_4$  etc) (DRY, 2002). Por esta razão, o calor gerado durante a reação é também um parâmetro importante, que deve ser controlado a fim de evitar a formação de pontos quentes na superfície do catalisador, os quais são nefastos à seletividade dos produtos de reação.

Neste capítulo, são apresentados os resultados de um estudo detalhado dos diferentes parâmetros de reação, tais como carga da fase ativa, tempo de contato, pressão total e temperatura, e suas influências sobre a conversão do monóxido de carbono e a seletividade em produtos. A reação foi conduzida em um reator de leito fixo constituído por catalisadores de cobalto suportados em

nanofibras de carbono. Este tipo de suporte apresenta uma alta condutividade térmica, exibe uma alta área de superfície, elevada resistência mecânica, excelente inércia química e hidrofobicidade que faz do mesmo uma possível opção para a reação de FT, frente aos suportes tradicionais à base de alumina, sílica, zeólitas, etc. É apresentado também um estudo comparativo da reação otimizada usando catalisadores suportados em alumina (suporte tradicional) e em NFC, mostrando como a natureza do suporte influencia na atividade e seletividade nesta reação. O cobalto foi escolhido como fase ativa, em virtude da excelente reatividade na reação de FT. O ferro apresenta algumas desvantagens como desativação pela água produzida no processo, além da sua degradação física que produz catalisadores frágeis, devido às mudanças de volume durante a reação, ocasionando entupimento do reator de leito fixo (reator empregado nesta tese) (JAGER et al., 1995; O'BRIEN et al., 2000).

## 4.2 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores usados neste trabalho foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise de Superfície Específica pelo método BET e Redução à Temperatura Programada (RTP), a fim de obter informações acerca da morfologia do suporte, área específica do catalisador e temperatura de redução da fase ativa.

### 4.2.1 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises por MEV têm como objetivo verificar a morfologia do suporte à base de nanofibras de carbono. Inicialmente, foram obtidas imagens das amostras “*in natura*” de feltro de grafite, mostrando apenas as microfibras de carbono nuas, ou seja, sem as nanofibras crescidas sobre o material. Pode-se observar que se trata de fibras de carbono obtidas a partir de fibras de celulose, com diâmetro médio de aproximadamente 10 $\mu$ m, apresentando uma seção reta irregular, não cilíndrica (Figura 4.1A). O feltro de carbono utilizado como precursor do suporte catalítico apresenta uma superfície específica de

aproximadamente  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ . Também foram obtidas imagens após a reação de crescimento das nanofibras de carbono, a fim de verificar a eficiência da reação (Figura 4.1B).

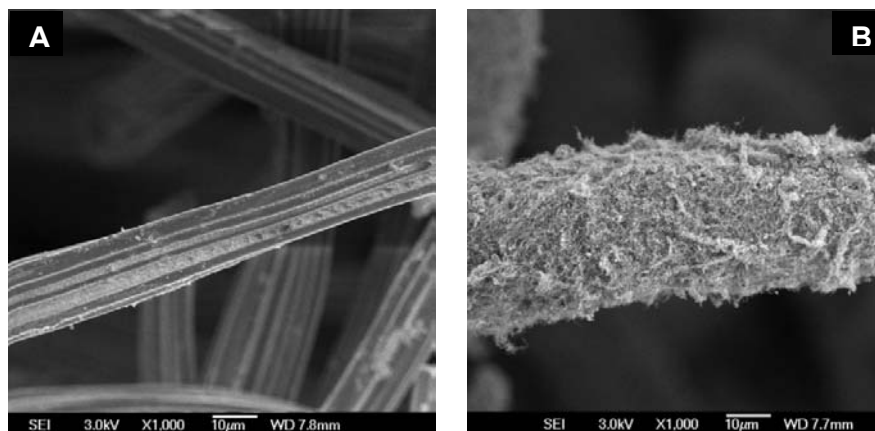


Figura 4.1 - Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura: (A) Fibras de carbono nuas e (B) fibras recobertas por nanofibras de carbono.

A Figura 4.1B mostra o recobrimento total da superfície do precursor (feltro de grafite) por uma camada de nanofibras de carbono, entrelaçadas e sintetizadas pelo método de deposição química por vapor. Este emaranhado de nanofibras confere ao compósito final uma maior resistência mecânica.

#### 4.2.2 Medidas de área superficial específica (BET)

As informações obtidas por esta análise permitem o controle do recobrimento da superfície das fibras de carbono constituintes do feltro pelas nanofibras de carbono. A área específica média dos suportes catalíticos à base de nanofibras de carbono empregados na síntese de Fischer-Tropsch foi de  $99 \pm 8 \text{ m}^2/\text{g}$ . A Figura 4.2 apresenta uma curva típica de isoterma de adsorção dos suportes catalíticos à base de nanofibras de carbono. Esta figura mostra que o nitrogênio foi significativamente adsorvido a baixas pressões relativas ( $< 0,2$

$P/P_0$ ), implicando em uma estrutura microporosa (isoterma do tipo I), provavelmente causada pelas cavidades internas das nanofibras de carbono.

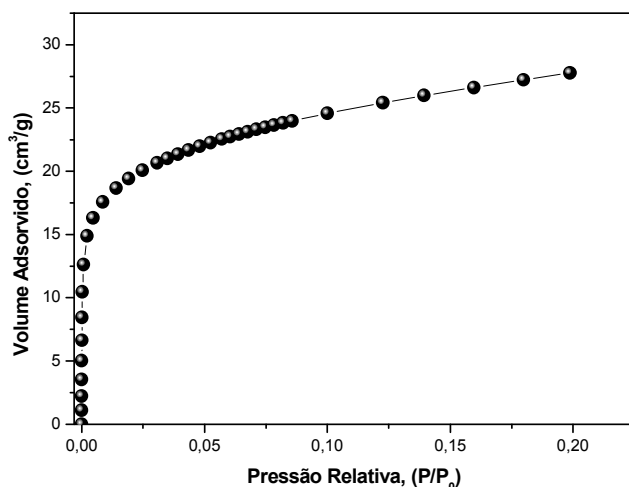


Figura 4.2 - Isoterma de adsorção do suporte à base de nanofibras de carbono.

#### 4.2.3 Estudo de Redução à Temperatura Programada (RTP)

Esta análise tem como objetivo verificar a temperatura de redução do cobalto suportado tanto em alumina quanto em NFC. Foram estudados os catalisadores suportados sobre estes dois tipos de materiais com carga de catalisador de 10% em peso.

A Figura 4.3A apresenta o perfil de temperatura do catalisador suportado em  $\gamma$ -alumina. O primeiro pico, com intensidade máxima em aproximadamente 320°C, corresponde à redução da espécie  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $\text{CoO}$ . O segundo pico, mais largo, com intensidade máxima em aproximadamente 600°C, é atribuído a uma segunda etapa de redução do  $\text{CoO}$  a cobalto metálico e é devido à interação das partículas de cobalto com o suporte  $\gamma$ -alumina, que produz um óxido misto para formar  $x\text{CoO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , o qual dificulta a redução a  $\text{Co}^0$  e desloca o espectro da RTP para temperaturas mais elevadas. Este comportamento também foi



observado por alguns autores (JONGSOMJIT et al., 2001; BAE et al., 2008; TAVASOLI et al., 2008b).

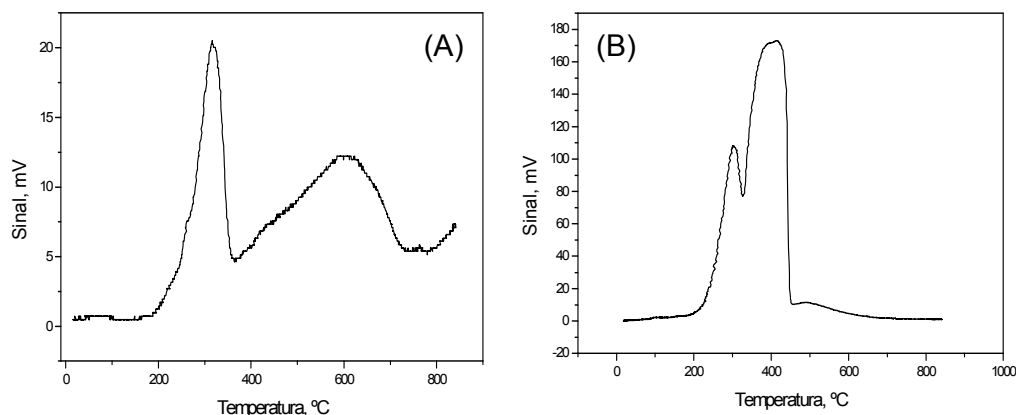


Figura 4.3 - Estudo de redução à temperatura programada: (A) 10% de cobalto suportado em alumina e (B) 10% de cobalto suportado em NFC.

A Figura 4.3B mostra o perfil da RTP do catalisador suportado em NFC, onde o primeiro pico com intensidade máxima em torno de 300°C corresponde à redução do cobalto. O segundo pico, observado em aproximadamente 400°C, refere-se à reação de  $H_2$  com as NFC e conseqüentemente, à decomposição destas para formar metano, o que está em boa concordância com os resultados observados na literatura (BEZEMER et al., 2006c). A ausência do pico a 600°C na Figura 4.3B sugere não haver interação significativa entre o metal ativo e o suporte no catalisador de Co/NFC. Isto indica que, usando NFC como suporte, a quantidade de sítios ativos ( $Co^{\circ}$  superficial) disponível para a reação pode ser maior quando comparada com os catalisadores suportados em alumina, uma vez que o emprego de altas temperaturas de redução provoca a sinterização da fase metálica.

### 4.3 Influência dos parâmetros reacionais

O planejamento fatorial foi aplicado neste trabalho a fim de avaliar as principais variáveis de interesse, tais como: o tempo de contato entre os reagentes e a fase ativa, a concentração do catalisador, a temperatura e a pressão total da reação. Para isso, foram realizadas várias reações e as respostas de interesse para o sistema foram as atividades dos catalisadores, as seletividades e os rendimentos dos produtos formados, conforme veremos a seguir.

#### 4.3.1 Estudo da influência da temperatura e da pressão na reação de Fischer-Tropsch

Um planejamento de experimentos foi utilizado para otimizar a temperatura e a pressão da reação, fixando o tempo de contato entre os reagentes e os sítios ativos em 2s e a concentração do catalisador cobalto em 20% em massa (Tabela 4.1). A razão molar  $H_2/CO$  foi mantida invariável em 2. Os resultados de conversão do CO e de seletividade em  $CH_4$  são aqueles obtidos pelo monitoramento dos gases na saída da unidade de síntese de Fischer-Tropsch, durante todo o período de reação. Os resultados relativos à seletividade em hidrocarbonetos formados foram calculados a partir da quantificação e análise da fração líquida produzida.

Tabela 4.1 - Descrição do planejamento de experimentos a partir das variáveis independentes: pressão (variável 1) e temperatura da reação (variável 2).

Reação	Variável 1	Variável 2	P (bar)	T (°C)	Conv. CO (%)	Rend CH <sub>4</sub> (%)	Sel. (%) C <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>	Sel. (%) C <sub>14</sub> -C <sub>19</sub>	Sel. (%) C <sub>19+</sub>
FT-01	0	0	15	215	22	4,5	59,2	36,1	4,7
FT-02	0	+1,4	15	236	68	17,0	71,2	25,7	3,1
FT-03	0	-1,4	15	194	21	1,5	0	0	0
FT-04	0	0	15	215	29	5,5	71,3	25,6	3,1
FT-05	+1,4	0	22	215	19	4,0	62,4	31,9	5,7
FT-06	-1	-1	10	200	14	2,1	60,5	32,9	6,6
FT-07	-1	1	10	230	44	11,0	69,2	26,7	4,1
FT-08	-1,4	0	8	215	20	4,5	67,2	29,2	3,6
FT-09	1	-1	20	200	12	1,5	51,8	43,0	5,2
FT-10	1	1	20	230	63	21,5	46,8	35,7	7,8

A partir deste modelo, as influências das variáveis nestas condições de síntese foram representadas pelas superfícies de respostas apresentadas nas figuras a seguir. As respostas são indicadas sobre o eixo z em função das variáveis independentes indicadas nos eixos x e y.

A Figura 4.4A mostra que a atividade da reação, ou seja, o aumento da conversão de CO cresce com o aumento da temperatura e ligeiramente com o aumento da pressão da reação. De fato, as reações que apresentaram as maiores conversões de CO foram as FT-02 e FT-10, realizadas a 236°C e 15 bar, e 230°C e 20 bar, respectivamente.

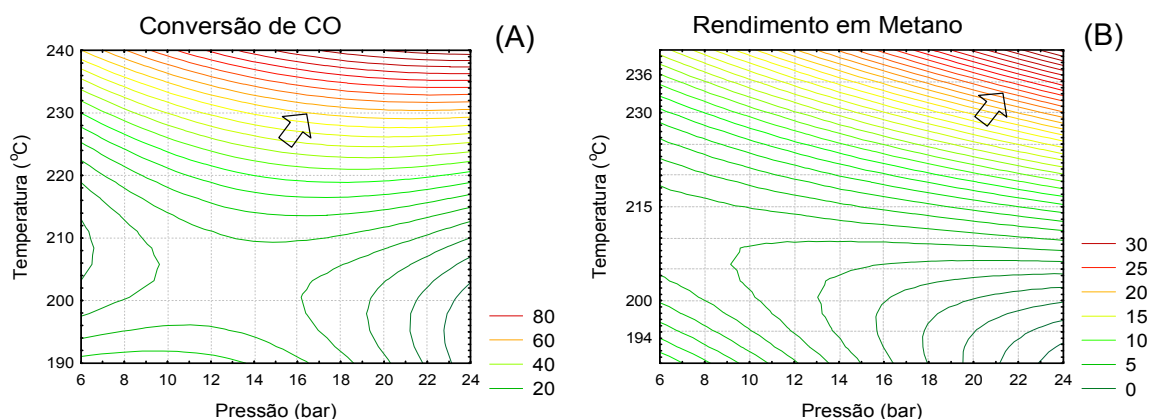


Figura 4.4 - Curvas de superfície de resposta em função da conversão de CO (A) e da produção de  $CH_4$  (B), em porcentagem, para a otimização da temperatura e da pressão da reação FT.

Da mesma forma, a produção de metano, indesejável nesta reação, também sofre forte influência do aumento da temperatura e moderadamente com o aumento da pressão (Figura 4.4B), como observado na reação FT-10 (230°C e 20 bar), que apresentou o maior rendimento neste gás. Tal resultado está de acordo com aquele reportado por Dry (2002), o qual verificou que temperaturas superiores a 240°C favorecem a produção de metano. Portanto, uma das maneiras de reduzir a produção indesejável de metano é evitar altas temperaturas de reação, apesar de que, agindo assim, a conversão de CO é diminuída. Os ajustes dos modelos quadráticos obtidos para a conversão de CO e para o rendimento em  $CH_4$  são descritos pelas equações 4.1 e 4.2 respectivamente.

$$CO_{conv} = 2005,98 - 11,33x - 18,89y - 0,11x \cdot x + 0,07x \cdot y + 0,04y \cdot y \quad (4.1)$$

$$CH_4 = 596,17 - 7,96x - 5,38y + 0,008x \cdot x + 0,037x \cdot y + 0,0122y \cdot y \quad (4.2)$$

Os resultados referentes à taxa de conversão do CO (> 60%), quando do emprego de  $T \geq 230^\circ\text{C}$ , estão bem acima daqueles relatados na literatura.

Hilmen et al. (2001) obtiveram uma taxa de conversão entre 30 e 50% e uma seletividade em metano de 9,3%, utilizando 12 e 20% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 210°C e 20 bar. Enache et al. (2004) alcançaram taxas de conversão do CO superiores a 35% e seletividade em metano em torno de 37%, empregando 10% de Co sobre alumina ou zircônia. Essas reações também foram conduzidas em condições similares às deste trabalho, i.e., 230°C e 20 bar.

De acordo com a Figura 4.5A, as melhores temperaturas para a produção de hidrocarbonetos com cadeias entre C<sub>8</sub> a C<sub>13</sub> estão entre 215 e 230°C. Entretanto, a curva de superfície de resposta sugere que baixas pressões são mais indicadas para a produção desta fração.

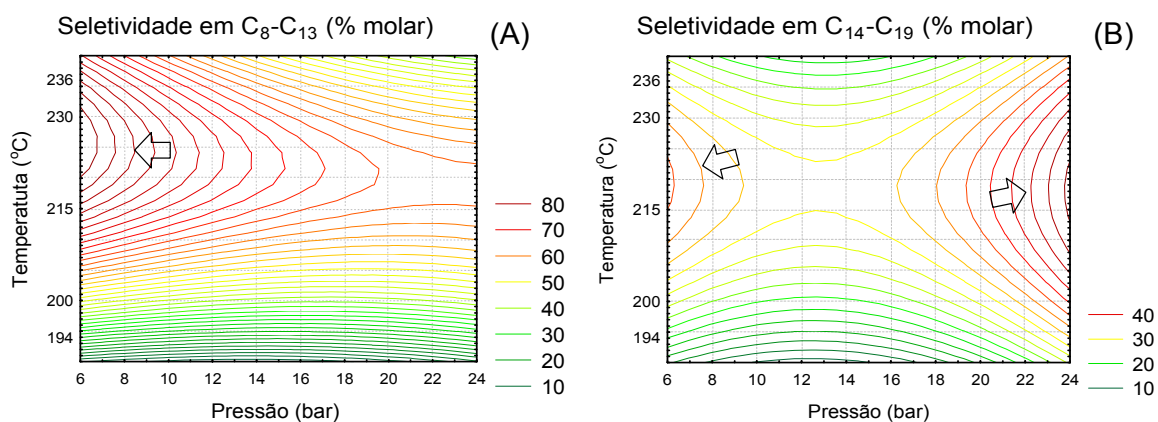


Figura 4.5 - Curvas de superfície de resposta em função da seletividade em frações C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> (A) e C<sub>14</sub>-C<sub>19</sub> (B), em porcentagem, para a otimização da temperatura e da pressão da reação FT.

Segundo o modelo de superfície de resposta, a pressão exerce pouca influência na fração compreendida entre C<sub>14</sub>-C<sub>19</sub> (Figura 4.5B). No entanto, a melhor faixa de temperatura para uma maior seletividade nesta fração encontra-se entre 215 e 223°C. Os ajustes dos modelos quadráticos referentes

as seletividades em hidrocarbonetos  $C_8-C_{13}$  e  $C_{14}-C_{19}$  são descritos pelas equações 4.3 e 4.4 respectivamente.

A Figura 4.6 sugere que para uma maior seletividade em hidrocarbonetos  $C_{19+}$ , torna-se necessário trabalhar com temperaturas e pressões mais altas. Entretanto, Schwaberg et al. (1998) e Dry (2002) relataram que a temperatura deve ser inferior a  $250^\circ\text{C}$  afim de evitar a formação de compostos indesejados ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ...). Em relação a pressão, assim como observado neste trabalho, Bartholomew (1990) também sugere o emprego de pressões mais altas para uma maior seletividade nesta fração. Efetivamente, o aumento da temperatura favorece a redução do catalisador, de tal forma que um alto grau de redução do cobalto incrementa a produção de hidrocarbonetos com pesos moleculares mais elevados (ERNST et al., 1999).

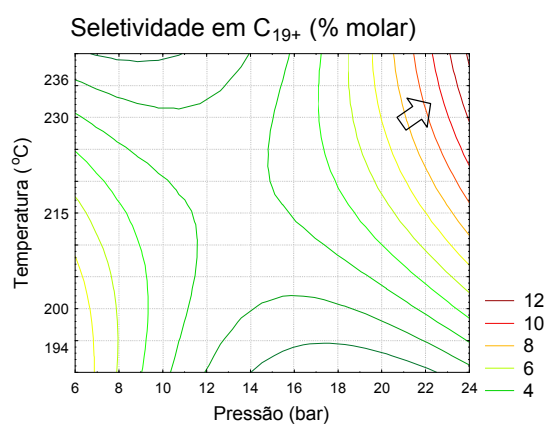


Figura 4.6 - Curvas de superfície de resposta em função da seletividade em hidrocarbonetos  $C_{19+}$ , em porcentagem, para a otimização da temperatura e da pressão da reação FT.

Para a fração  $C_{19+}$ , o ajuste do modelo quadrático, é descrito pela equação 4.5.

$$C_{19+} = -35,7 - 4,87x + 0,66y + 0,045x \cdot x + 0,017x \cdot y - 0,002y \cdot y \quad (4.5)$$

#### 4.3.2 Influência da temperatura na reação

Para verificar a influência da temperatura na reação de hidrogenação do CO foram selecionados pares de experimentos obtidos em condições similares, exceto que em diferentes temperaturas de reação.

##### (a) Reações conduzidas a 15 bar

Observando as curvas apresentadas na Figura 4.7, pode-se notar que altas temperaturas (236°C) favorecem a conversão de CO, mas incrementam também a produção de CH<sub>4</sub>, indesejável na reação de FT. A queda na conversão de CO durante as primeiras horas de reação (Figura 4.7A) pode ser atribuída a problemas de difusão dos produtos no interior da rede das nanofibras, semelhante ao comportamento observado sobre catalisadores suportados em óxidos, conforme relatado por Kapteijn et al. (2005) e Post et al. (1989). Por sua vez, Dry (2004a) além de imputar a desativação a problemas de difusão dos produtos, atribuiu à deficiente remoção de calor gerado a uma alta produção de CH<sub>4</sub>.

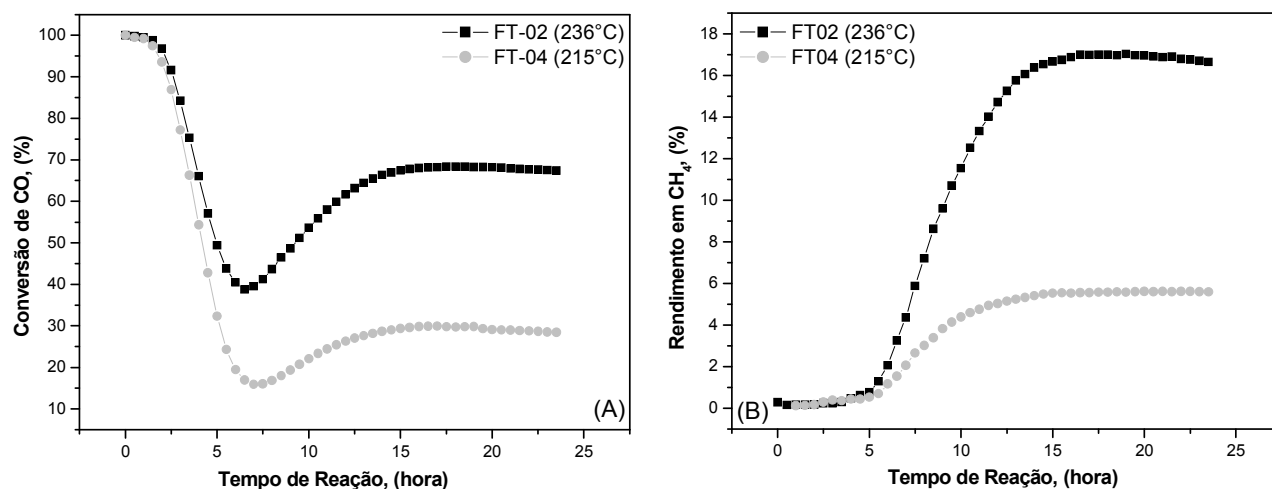


Figura 4.7 – Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH<sub>4</sub> (B) obtidas nas reações FT-02 e FT-04 conduzidas a 15 bar, 20% de Co e 2s.

O rendimento em CH<sub>4</sub> é praticamente desprezível durante as primeiras 5 horas de reação, podendo-se deduzir que a produção em hidrocarbonetos líquidos é alta durante este mesmo período. Alguns autores têm sugerido a existência de um sítio catalítico especial que facilita a reação de metanação (SCHULZ et al., 1994; 1995) como explicação da alta produção de CH<sub>4</sub>, também observada na reação FT-02. Outros, porém, propuseram que o alto rendimento em CH<sub>4</sub> pode ser atribuído, em parte, às reações secundárias de hidrocarbonetos (KOMAYA et al., 1994; KUIPERS et al., 1996). Contudo, até este momento, podemos apenas inferir que a alta temperatura exerce forte influência na conversão de CO e na produção de CH<sub>4</sub>.

A Figura 4.8 mostra a distribuição de hidrocarbonetos líquidos constituintes da fração orgânica das reações conduzidas a 15 bar (FT-02 e FT-04).



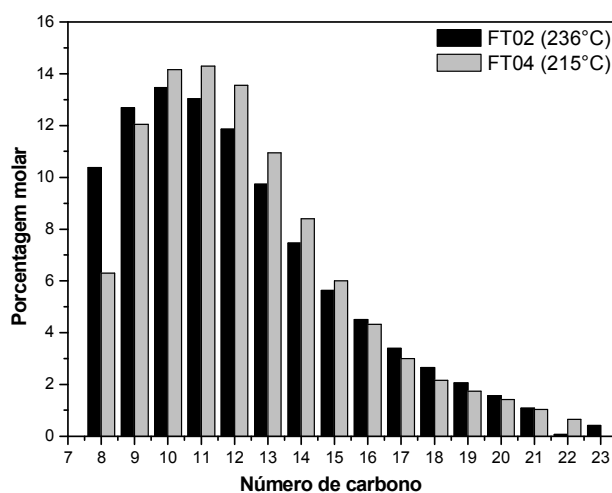


Figura 4.8 - Distribuição de hidrocarbonetos líquidos para as reações conduzidas a 15 bar, 20% de Co e 2s.

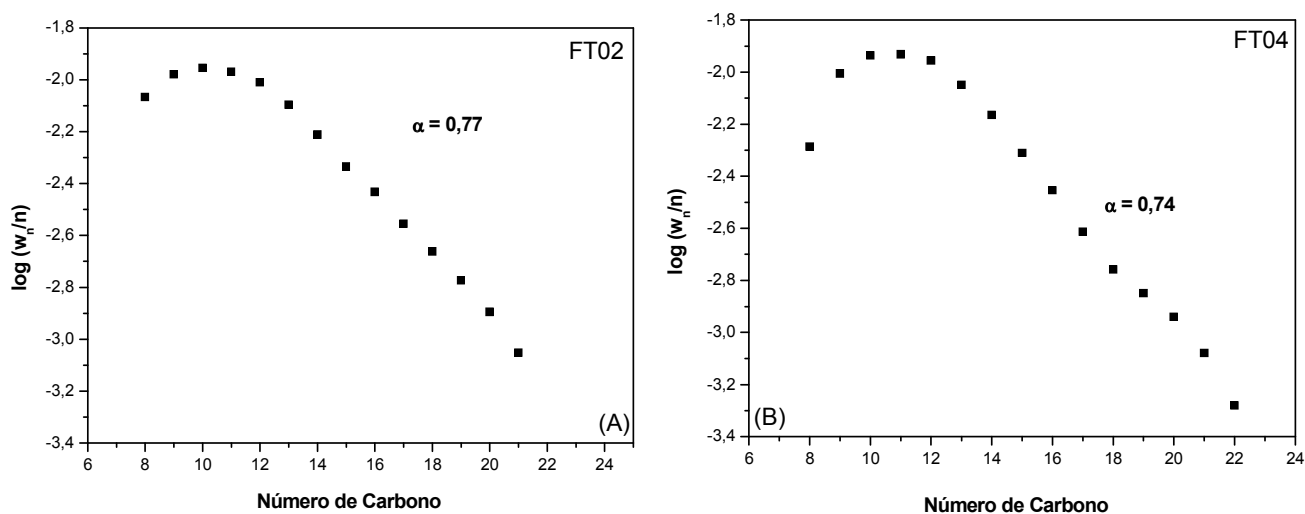


Figura 4.9 – Curvas dos fatores de crescimento para as reações conduzidas a 236°C (FT-02), 215°C (FT-04), 15 bar, 20% de Co e 2s.

Observa-se que a produção de hidrocarbonetos entre C<sub>10</sub> e C<sub>14</sub> da reação FT-04 é ligeiramente maior do que aquela da reação FT-02, embora essa reação tenha apresentado a maior conversão de CO. Isto evidencia que a maior parte

do CO na reação FT-02 está sendo convertida em compostos gasosos, sendo que a maior produção de  $C_8$  a  $236^\circ\text{C}$  seria um indicativo de que o emprego de uma alta temperatura tende a favorecer a produção de hidrocarbonetos mais leves.

A distribuição de hidrocarbonetos é governada pelo modelo de Anderson-Schultz-Flory (ASF), desenvolvido para descrever o crescimento da cadeia (ver item 2.6). De acordo com esse modelo, o processo de polimerização na síntese de FT se inicia na superfície do catalisador por um monômero que contém um átomo de carbono, enquanto o crescimento da cadeia ocorre pela adição de outro monômero ao primeiro e assim por diante. Tão logo terminado o crescimento da cadeia (pela adição ou subtração de hidrogênio), as moléculas dos produtos desorvem da superfície do catalisador, criando um sítio livre para uma nova polimerização (ELBASHIR, 2005).

As curvas apresentadas na Figura 4.9 mostram que os fatores de crescimento da cadeia para as reações FT-02 e FT-04 são muito semelhantes, confirmando o comportamento observado na curva de distribuição de hidrocarbonetos mostrada na Figura 4.8.

Bartholomew (1990) constatou que o valor de  $\alpha$  (probabilidade de crescimento das cadeias de hidrocarbonetos) aumenta com a diminuição da temperatura da reação, o que não foi constatado neste trabalho, já que os valores de  $\alpha$  a  $215^\circ\text{C}$  e  $236^\circ\text{C}$  são praticamente o mesmo.

Cumprido destacar que na reação FT-03 não foi detectada a formação de hidrocarbonetos líquidos, sendo coletada somente água na ampola de amostragem após 24 horas de reação. Portanto todo o CO injetado no reator foi convertido em metano e em compostos oxigenados como alcoóis, aldeídos e ácidos carboxílicos, porém em níveis desprezíveis, tornando dispensável a discussão. Esse experimento mostra que baixas temperaturas ( $194^\circ\text{C}$ ) são nefastas para a produção de hidrocarbonetos  $C_{5+}$ , corroborando com a literatura, a qual emprega temperaturas entre  $200$  e  $250^\circ\text{C}$ , utilizando ferro ou

cobalto como catalisador e pressões elevadas em reatores de leito fixo ou leito de lama, para a produção de hidrocarbonetos na reação de FT (DRY, 2002).

(b) Reações conduzidas a 10 bar

As curvas de conversão de CO e de rendimento em CH<sub>4</sub>, apresentadas na Figura 4.10, mostram o mesmo comportamento daquelas referentes às reações FT-02 e FT-04 efetuadas a 15 bar (Figura 4.7), ou seja, uma queda acentuada da conversão de CO nas primeiras 5 horas de reação, seguida de uma estabilização, devida ao estabelecimento de um regime permanente de difusão e consequente re-exposição de sítios ativos. Observa-se novamente uma forte influência da temperatura na conversão de CO, favorecendo também a formação de CH<sub>4</sub>, mesmo trabalhando a pressões mais baixas (10 bar).

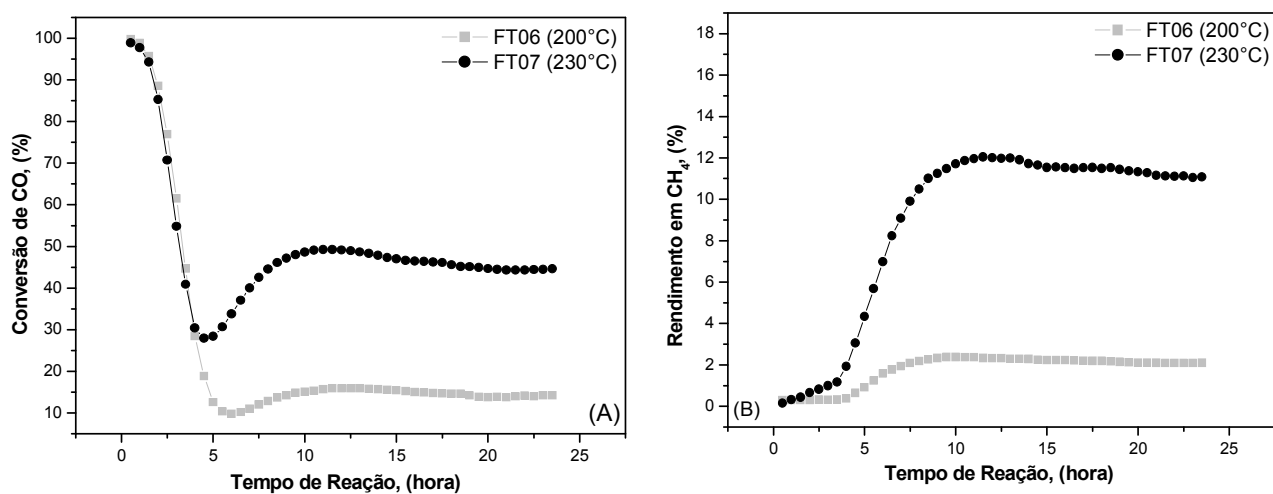


Figura 4.10 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH<sub>4</sub> (B) obtidas nas reações FT-06 e FT-07 conduzidas a 10 bar, 20% de Co e 2s.

Segundo Bartholomew (1990) o aumento da pressão favorece o crescimento das cadeias dos hidrocarbonetos. Comparando os resultados dos testes FT-02 e FT-07 (Tabela 4.1) observa-se que a diminuição da pressão, de 15 para 10 bar aparentemente não afeta as seletividades em produtos líquidos, mas

qualquer conclusão aqui seria precipitada, uma vez que houve variação da temperatura de reação entre estas duas reações, de 236°C para 230°C. Efetivamente Bartholomew (1990) relata que uma diminuição da temperatura de reação desfavorece a formação de hidrocarbonetos de cadeias mais longas, ou seja, pode-se pensar que nas reações FT-02 e FT-07, as variações de pressão e temperatura compensam seus efeitos.

Dos parâmetros que afetam o crescimento das cadeias dos hidrocarbonetos produzidos, a temperatura tem influência significativa e inequívoca. De fato, na Figura 4.11, observa-se que a reação FT-07, conduzida a 230°C, apresenta maior seletividade em hidrocarbonetos entre C<sub>8</sub> e C<sub>10</sub>. Entretanto, a reação FT-06 mostrou maior seletividade para hidrocarbonetos mais pesados (C<sub>10+</sub>). Isto é confirmado pelos valores dos fatores de crescimento da cadeia, onde observa-se que a reação FT-06 apresenta um maior valor para  $\alpha$  (0,79) correspondente à fração C<sub>10+</sub> do que a reação FT-07 (0,76), conforme apresentado na Figura 4.12.

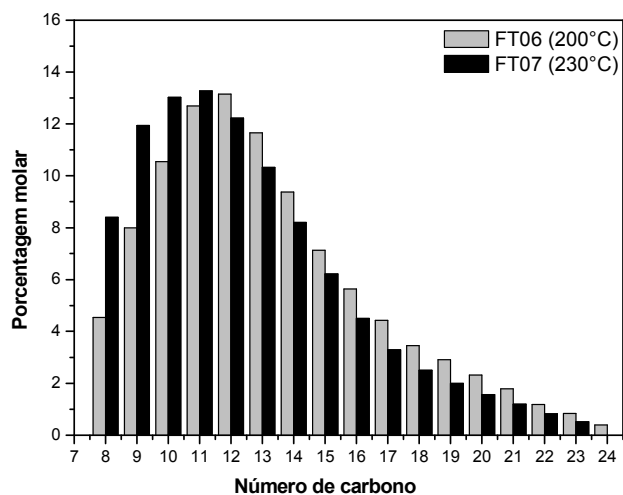


Figura 4.11 - Distribuição de hidrocarbonetos líquidos para as reações conduzidas a 10 bar, 20% de Co e 2s.

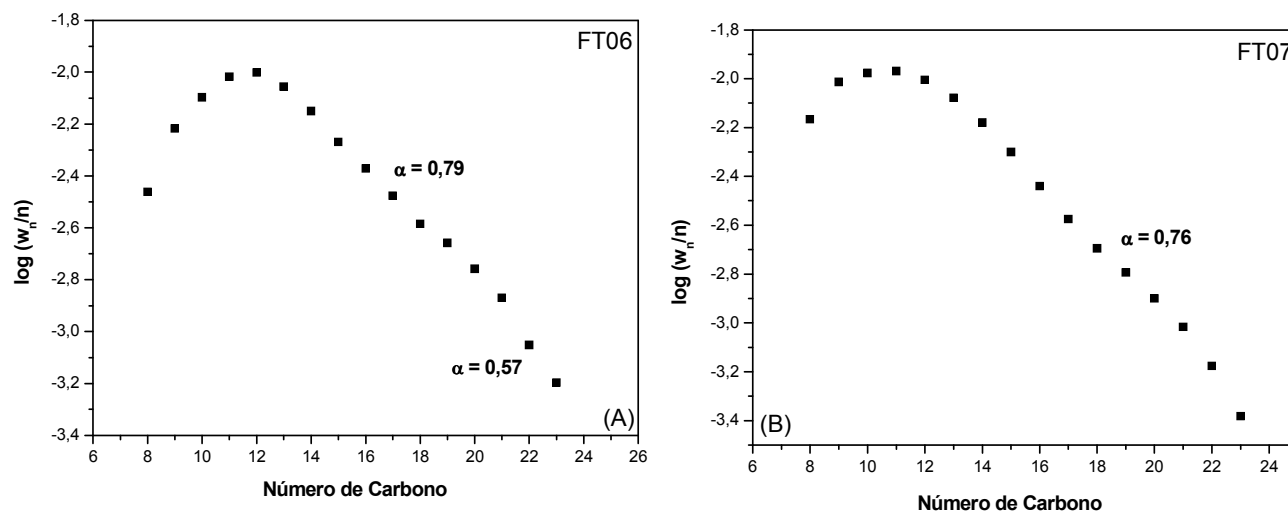


Figura 4.12 - Curvas dos fatores de crescimento para as reações conduzidas a 200°C (FT-06), 230°C (FT-07), 10 bar, 20% de Co e 2s.

(c) Reações conduzidas a 20 bar

Da mesma maneira, foi efetuada uma comparação entre duas reações conduzidas a 20 bar, porém com diferentes temperaturas (Figura 4.13). A reação FT-09 foi realizada a 200°C, enquanto a reação FT-10 foi conduzida a 230°C. Pode-se observar a mesma tendência encontrada para as reações conduzidas a 10 e 15 bar, ou seja, altas temperaturas favorecem a conversão de CO, bem como a formação de compostos gasosos indesejáveis nesta reação.

Sapag et al. (2001) observaram o mesmo efeito quando compararam o desempenho de catalisadores de cobalto com carregamento entre 5 e 20% na síntese de FT. As reações foram realizadas a 20 bar e a temperaturas entre 200 e 280°C. Eles também constataram que para todos os catalisadores, a conversão de CO aumenta com o aumento da temperatura.

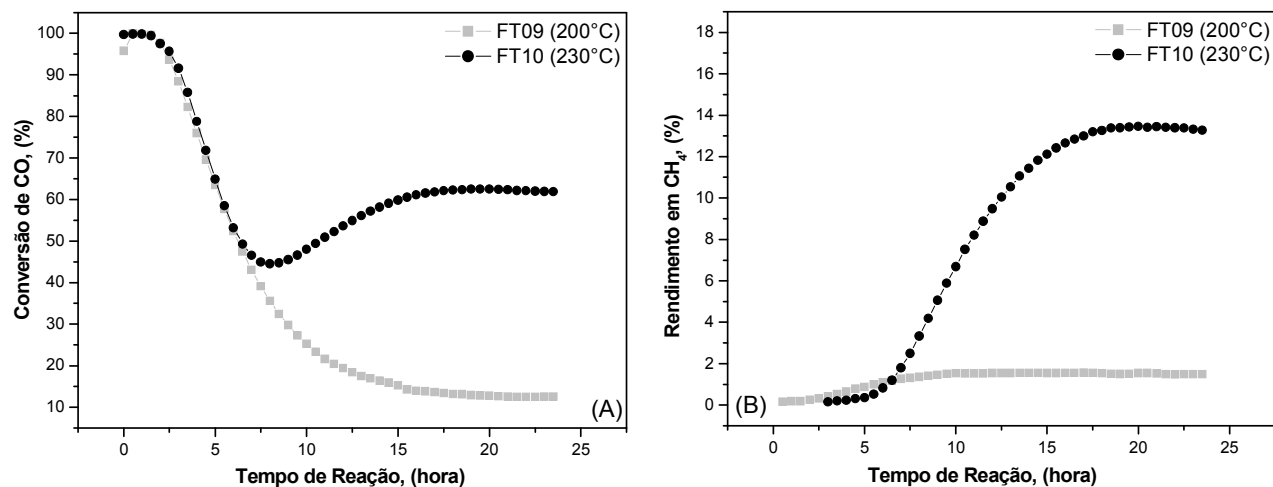


Figura 4.13 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH<sub>4</sub> (B) obtidas nas reações FT-09 e FT-10 conduzidas a 20 bar, 20% de Co e 2s.

Em relação à fração líquida obtida nas reações efetuadas a 20 bar, pôde-se observar que a seletividade em compostos com cadeias de C<sub>11</sub> a C<sub>15</sub> é favorecida pela temperatura mais baixa (Figura 4.14).

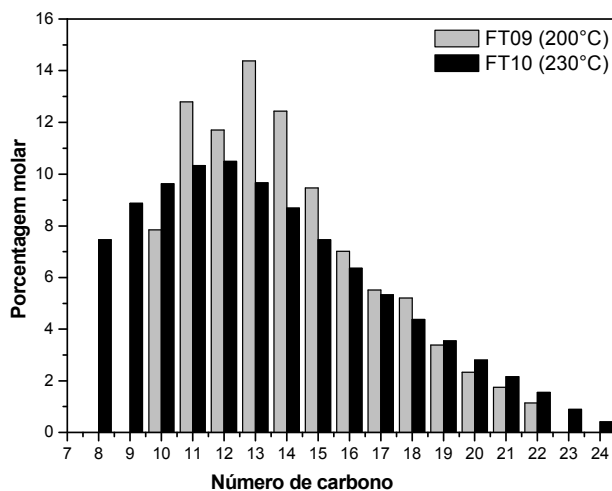


Figura 4.14 - Distribuição de hidrocarbonetos líquidos para as reações conduzidas a 20 bar, 20% de Co e 2s.

### 4.3.3 Influência da pressão na reação de FT

Ao se comparar os resultados obtidos nas reações FT-07 e FT-10 (Tabela 4.1), nas quais apenas a pressão foi variada, de 10 para 20 bar, é possível constatar que a pressão mais elevada incrementa a conversão de CO e o rendimento em CH<sub>4</sub> de forma acentuada, mas, simultaneamente, aumenta a seletividade em produtos C<sub>14+</sub>. Esse último resultado confirma que, pressões mais elevadas favorecem o crescimento das cadeias dos hidrocarbonetos produzidos, ao fim de 24 horas de reação, entretanto, tal efeito é bem menos significativo do que aquele provocado por variações da temperatura.

Análises dos produtos líquidos, após 24 horas de reação, não são suficientes para avaliar a influência da pressão total sobre a atividade do catalisador nas primeiras horas de reação. Para tanto, foram escolhidas as reações FT-05 e FT-08, ambas conduzidas à temperatura de 215°C, porém com pressões bastante distintas, ou seja, 22 e 8 bar, respectivamente.

A Figura 4.15A mostra que a pressão mais elevada (22 bar) favorece a conversão do CO no início da reação, mantida no nível de 100% durante 5 horas e posteriormente, diminuindo gradativamente até se estabilizar a aproximadamente 22% após 17 horas de reação. Concomitantemente, o rendimento em CH<sub>4</sub> cresce lentamente, até se estabilizar em 4% após 17 horas de reação. Ao contrário, quando do emprego de uma pressão bem inferior, de apenas 8 bar, a diminuição da conversão de CO e o aumento do rendimento em CH<sub>4</sub> são imediatos e abruptos, embora seus valores se estabilizem no mesmo nível quando do emprego da pressão de 22 bar. É possível supor que tal diferença de comportamento esteja ligada à difusão de produtos e reagentes, mais difícil a 8 bar. A 22 bar, a pressão parcial do hidrogênio, mais alta, leva à formação de produtos saturados de cadeias curtas, enquanto que a 8 bar, a pressão parcial do hidrogênio, bem menor, favorece o crescimento das cadeias dos produtos, tão logo a reação se inicia.

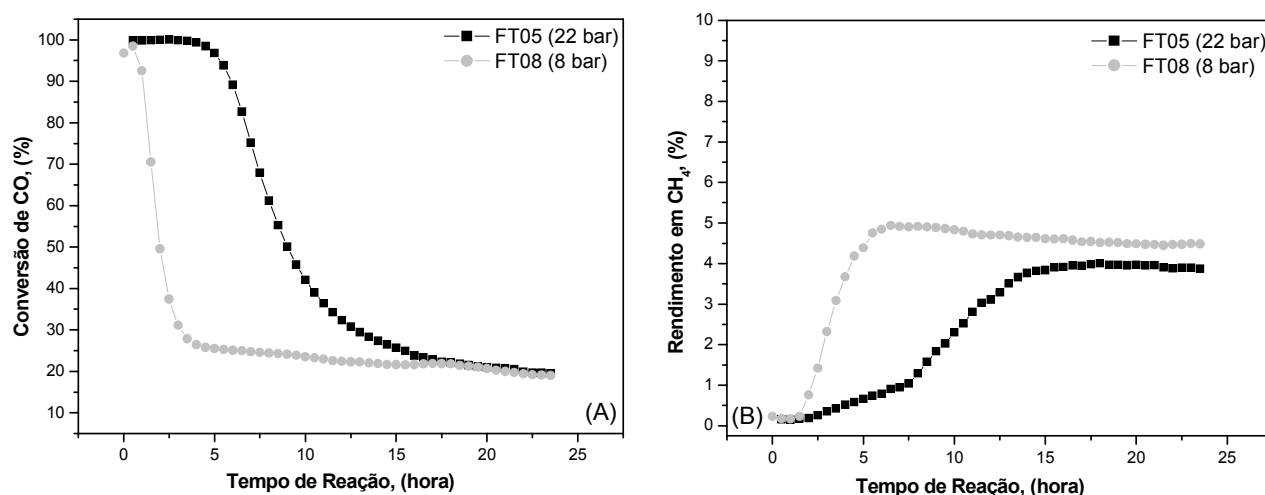


Figura 4.15 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH<sub>4</sub> (B) obtidas nas reações FT-05 e FT-08, conduzidas a 215°C, 20% de Co e 2s.

Esta diferença de comportamento não conflita com os resultados de Zheng et al. (2007b) que observaram que o aumento da pressão beneficia a conversão de CO, enquanto a seletividade em metano decresce.

A distribuição de hidrocarbonetos destas reações (Figura 4.16) mostra maior seletividade em hidrocarbonetos entre C<sub>10</sub>-C<sub>12</sub> para a reação FT-08 (215°C e 8 bar), porém as frações mais pesadas (C<sub>15+</sub>) são levemente favorecidas pelo aumento da pressão. Essa mesma tendência é confirmada também pelos valores de  $\alpha$  (Figura 4.17A e B). A reação FT-05 apresentou um valor de  $\alpha$  (0,73) superior ao da reação FT-08 (0,71) na região de C<sub>15+</sub>, mostrando a tendência em formar produtos mais pesados com a elevação da pressão, corroborando com Bartholomew (1990) que observou um aumento no valor de  $\alpha$  com a elevação da pressão.

Os resultados mostrados pela distribuição de hidrocarbonetos e pelos fatores de crescimento da cadeia estão em concordância com os resultados encontrados por Madani (2005). O autor comparou o efeito da pressão (20 e 40



bar) na distribuição de hidrocarbonetos na fração orgânica usando catalisadores de cobalto suportados em carbeto de silício e observou uma modificação na distribuição dos hidrocarbonetos líquidos quando a pressão aumenta. Ele atribuiu este comportamento ao fato de que a alta pressão, o CO é adsorvido mais fortemente na superfície do catalisador, inibindo as reações secundárias como a hidrogenação, hidroformilação ou a oligomerização das  $\alpha$ -olefinas.

Em relação aos valores dos fatores de crescimento da cadeia ( $\alpha$ ), resultados similares foram obtidos por Bahome et al. (2005) que empregaram nanotubos de carbono na reação de FT, conduzida a 275°C e 8 bar de pressão. Para todas as reações, o maior valor de  $\alpha$  encontrado por esses autores foi de 0,73.

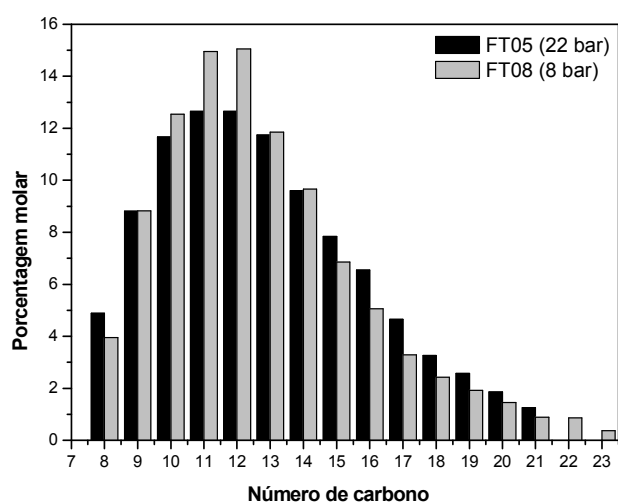


Figura 4.16 - Distribuição de hidrocarbonetos líquidos para as reações conduzidas a 215°C, 20% de Co e 2s.

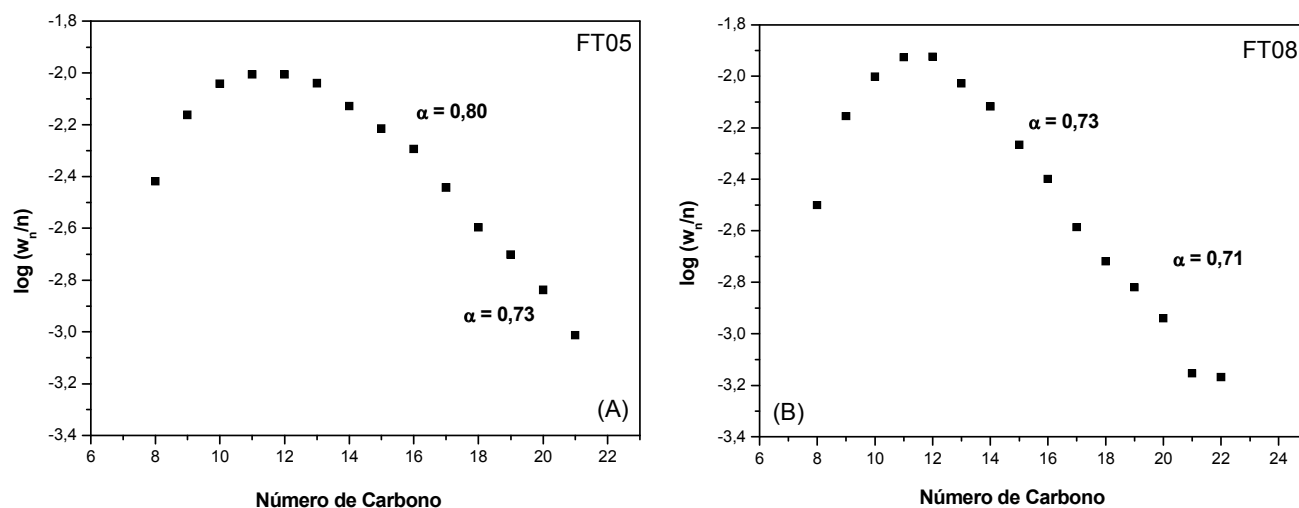


Figura 4.17 - Curvas dos fatores de crescimento para as reações conduzidas a 22 bar (FT-05), 8 bar (FT-08), 215°C, 20% de Co e 2s.

A fim de confirmar o efeito da pressão na conversão de CO e no rendimento em  $\text{CH}_4$ , foram comparadas mais duas reações com pressões extremas. As reações FT-06 e FT-09 foram realizadas a 10 e 20 bar, respectivamente.

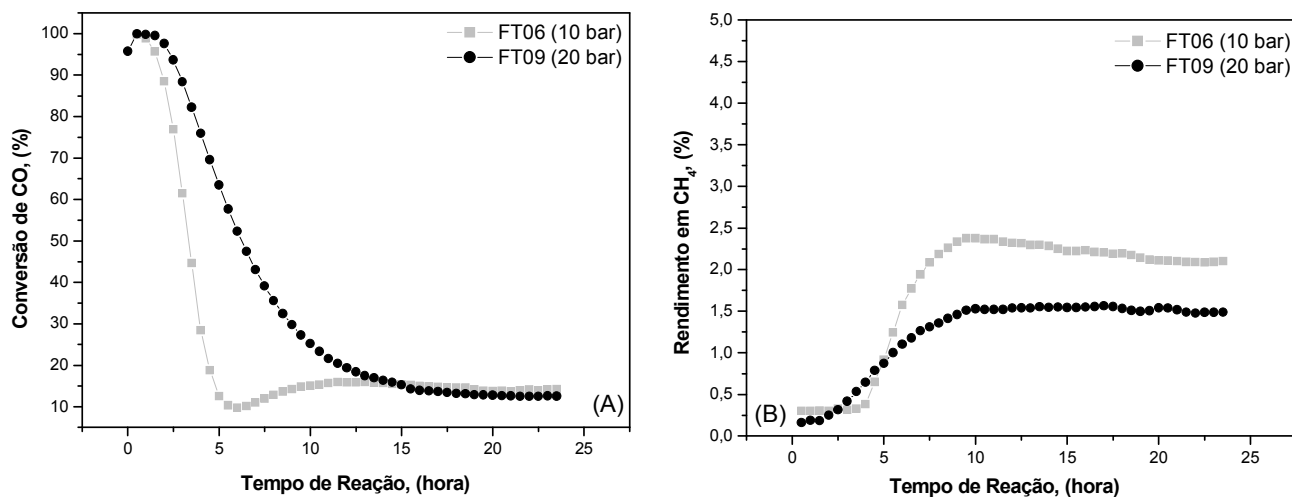


Figura 4.18 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em  $\text{CH}_4$  (B) obtidas nas reações FT-06 e FT-09 conduzidas a 200°C, 20% de Co e 2s.

A Figura 4.18A mostra um comportamento semelhante ao observado nas reações FT-05 e FT-08, ou seja, pressões mais elevadas beneficiam a conversão de CO, no início da reação. Entretanto, após a estabilização do teste, a taxa de conversão permanece praticamente a mesma para as duas reações, em concordância com os resultados observados nas reações FT-05 e FT-08. A mesma tendência é observada para o rendimento em CH<sub>4</sub>, ou seja, pouca influência com a elevação da pressão (Figura 4.18B).

É possível constatar, analisando os resultados aqui apresentados, que as melhores condições para uma maior seletividade das frações de hidrocarbonetos com cadeias entre C<sub>8</sub> e C<sub>13</sub>, foram 215°C e 15 bar (FT-01 e FT-04), apresentando, também nestas condições, um baixo rendimento em CH<sub>4</sub> (4,5 ou 5,6%). Além disso, a conversão de CO foi satisfatória (29%). Donnelly et al. (1988) obtiveram uma maximização da fração de hidrocarbonetos C<sub>8</sub> a C<sub>13</sub> quando  $\alpha_1$  apresentava o valor de 0,75, semelhante aos resultados obtidos no presente trabalho (0,74).

Para a fração C<sub>14</sub>-C<sub>19</sub>, as maiores seletividades foram obtidas quando a reação foi conduzida a 200°C e 20 bar (FT-09), apesar da baixa conversão de CO (12,5%). Entretanto, o baixo rendimento em metano (apenas 1,5%) mostra que, nestas condições de temperatura e pressão, a seletividade em produtos C<sub>14</sub>-C<sub>19</sub> é alta.

Quanto à seletividade em hidrocarbonetos C<sub>19+</sub>, os melhores resultados foram obtidos nas condições da reação FT-10 (230°C e 20 bar), a qual apresentou uma excelente conversão de CO (63%) e um rendimento em metano de 13%. Isso sugere que a combinação entre alta temperatura e elevada pressão favorece a produção destes hidrocarbonetos.

Pelo exposto acima, nota-se que a escolha das melhores condições de temperatura e pressão depende dos produtos almejados. Embora a reação FT-02 seja aquela com maior conversão de CO (68%), por outro lado, esta foi a

que mais produziu compostos gasosos e conseqüentemente, baixa seletividade para hidrocarbonetos líquidos, em particular para aqueles na faixa de C<sub>19+</sub>.

(A) Através dos resultados obtidos nesta primeira série de experimentos, observou-se que o crescimento da cadeia de algumas reações, por ser influenciado por 2 fatores (temperatura e pressão), não pode ser descrito por apenas um valor de alpha ( $\alpha$ ) como previsto pelos cálculos teóricos de Anderson-Schultz-Flory (curva de ASF). Em algumas reações efetuadas neste trabalho, foram necessários dois valores de alpha ( $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ ) para descrever a probabilidade de crescimento da cadeia destas reações. Estas observações são coerentes com aquelas encontradas na literatura (PUSKAS et al., 2003). Os autores atribuíram esse fenômeno a um desvio das concentrações entre os reagentes e os sítios ativos, à medida que a reação procede ao longo do leito catalítico. Numerosos estudos reportaram desvios no comportamento ideal (linear) para a distribuição dos produtos desta reação, levando a diferentes curvaturas para a relação log (W<sub>n</sub>/n) versus n, assim como observado no presente estudo.

#### 4.3.4 Estudo da influência da concentração de cobalto e do tempo de contato na reação de Fischer-Tropsch

Partindo da hipótese de que não há forte interação entre as variáveis estudadas, foram fixadas desta vez, a temperatura da reação em 215°C e a pressão em 15 bar, condições que favorecem uma maior seletividade em C<sub>8+</sub>, a fim de otimizar dois outros parâmetros reacionais sabidamente importantes: teor metálico do catalisador e tempo de contato entre reagentes e os sítios ativos. Foi então montado um novo planejamento de experimentos para a otimização destes dois parâmetros na reação de hidrogenação do CO (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 - Descrição do planejamento de experimentos a partir das variáveis independentes: concentração da fase ativa (variável 1) e tempo de contato (variável 2).

Reação	Variável 1	Variável 2	Conc. Co (%)	$t_c$ (s)	Conv. CO (%)	Rend. CH <sub>4</sub> (%)	Sel. (%) C <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>	Sel. (%) C <sub>14</sub> -C <sub>19</sub>	Sel. (%) C <sub>19+</sub>
FT-11	1	-1	20	2	28,3	6,5	52,3	35,3	12,4
FT-12	-1	-1	10	2	18	6,4	27,7	55,8	16,5
FT-13	0	0	15	4	26,1	5,5	78,7	19,5	1,8
FT-14	-1,4	0	8	4	21,5	3,9	23,0	61,5	15,5
FT-15	-1	1	10	6	28,5	7,4	66,2	28,6	5,2
FT-16	1,4	0	22	4	48	12,9	65,3	30,8	3,9
FT-17	1	1	20	6	42,4	8,0	62,3	31,5	6,2
FT-18	0	0	15	4	35	7,6	10,7	77,8	11,5
FT-19	0	1,4	15	7	17,1	2,9	50,5	44,5	5,0
FT-20	0	-1,4	15	1	7	1,9	11,4	78,5	10,1

A Figura 4.19A indica um ganho máximo na conversão do CO nas seguintes condições: tempo de contato entre 4 e 5s e concentração de Co acima de 22%. A produção de metano, por sua vez, aparentemente é um pouco menos dependente do tempo de contato e o rendimento máximo deste hidrocarboneto pode ser alcançado com  $t_c$  entre 3 e 6s. Entretanto, concentrações elevadas de catalisador parecem favorecer o rendimento em CH<sub>4</sub>, conforme observado na Figura 4.19B. Acredita-se que uma diminuição da concentração do catalisador poderia diminuir a produção indesejada de metano, mas, simultaneamente, haveria uma redução da conversão de CO.

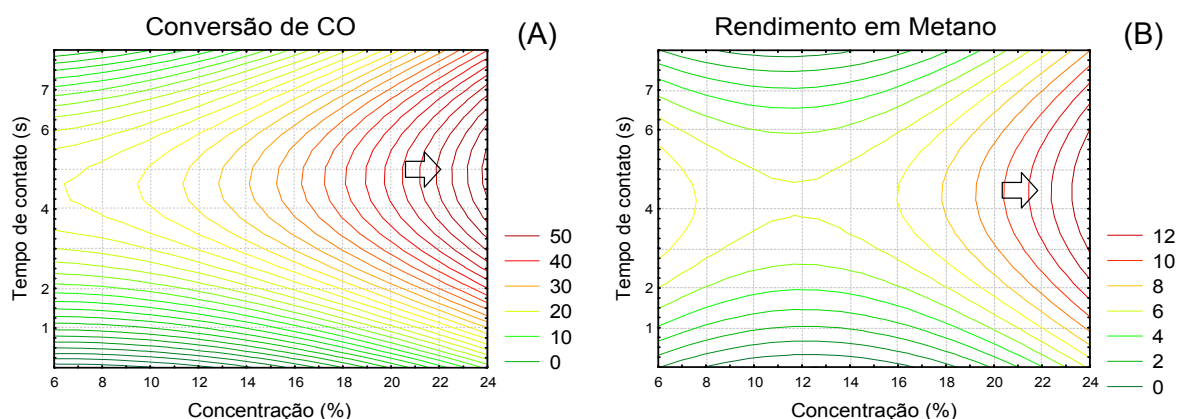


Figura 4.19 - Curvas de superfície de resposta em função da conversão de CO (A) e da produção de  $\text{CH}_4$  (B), em porcentagem, para a otimização da concentração de cobalto e do tempo de contato.

Os ajustes dos modelos quadráticos obtidos para a conversão de CO e para o rendimento em  $\text{CH}_4$  são descritos pelas equações 4.6 e 4.7 respectivamente.

$$CO_{conv} = -10,13 - 1,04x + 15,3y + 0,083x \cdot x + 0,08x \cdot y - 1,75y \cdot y \quad (4.6)$$

$$CH_4 = 6,915 - 1,3x + 3,18y + 0,05x \cdot x + 0,012x \cdot y - 0,4y \cdot y \quad (4.7)$$

A Figura 4.20A mostra que a concentração do catalisador acima de 20% em peso e o tempo de contato entre 3 e 5s aumentam a seletividade da fração de hidrocarbonetos entre  $\text{C}_8$  a  $\text{C}_{13}$ . Por outro lado, a Figura 4.20B propõe que a seletividade em  $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{19}$  pode ser maximizada trabalhando com baixos tempos de contato e com concentrações de cobalto entre 6 e 16%.

As equações 4.8 e 4.9 mostram os ajustes dos modelos quadráticos referentes as seletividades em hidrocarbonetos  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{13}$  e  $\text{C}_{14}$ - $\text{C}_{19}$ .

$$C_8 - C_{13} = -37,11 + 0,90x + 23,81y + 0,13x \cdot x - 0,71x \cdot y - 0,85y \cdot y \quad (4.8)$$

$$C_{14} - C_{19} = 89,35 + 2,42x - 19,04y - 0,21x \cdot x + 0,6x \cdot y + 0,68y \cdot y \quad (4.9)$$

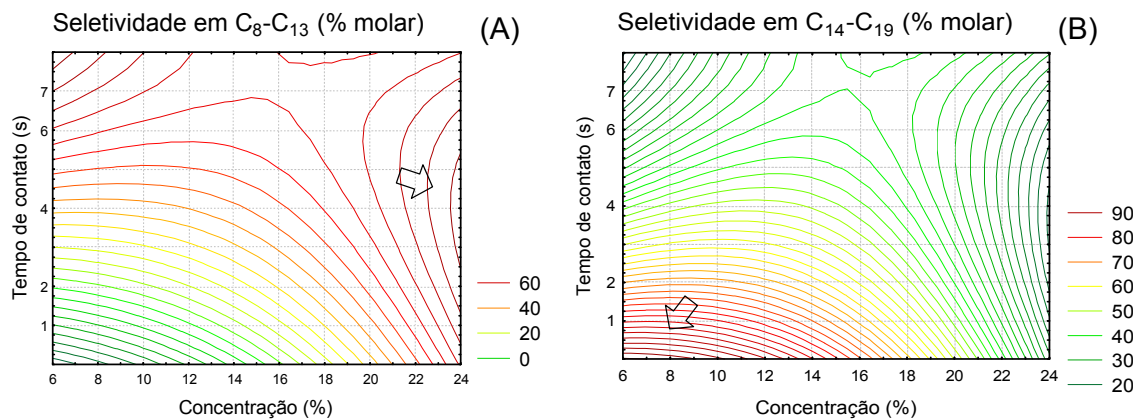


Figura 4.20 - Curvas de superfície de resposta em função da seletividade em frações  $C_8-C_{13}$  (A) e  $C_{14}-C_{19}$  (B), em porcentagem, para a otimização da concentração de cobalto e do tempo de contato.

A maior seletividade em hidrocarbonetos  $C_{19+}$  (Figura 4.21) requer concentrações de cobalto de 8 a 11%. O tempo de contato segue a mesma tendência da seletividade para a fração  $C_{14}-C_{19}$ , ou seja, abaixo de 3s.

O ajuste do modelo quadrático referente à seletividade na fração  $C_{19+}$  é descrito pela equação 4.10.

$$C_{19+} = 47,76 - 3,32x - 4,76y + 0,077x \cdot x + 0,12x \cdot y + 0,17y \cdot y \quad (4.10)$$

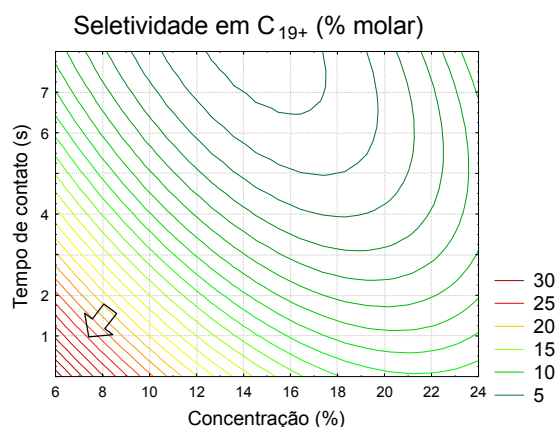


Figura 4.21 - Curva de superfície de resposta em função da seletividade em hidrocarbonetos C<sub>19+</sub>, em porcentagem, para a otimização da concentração de cobalto e do tempo de contato.

#### 4.3.5 Influência do tempo de contato na reação de Fischer-Tropsch

A influência do tempo de contato na reação de FT foi estudada variando este parâmetro e fixando as demais condições de reação, tais como, a pressão (15 bar), a temperatura (215°C) e a concentração de cobalto (8, 10, 15, 20 e 22% em peso).

##### (a) Reações com 10% de cobalto

O carregamento de cobalto para as reações FT-12 e FT-15 foi mantido em 10% em peso, variando, porém o tempo de contato ( $t_c$ ). Para ajustar o  $t_c$  em 2s, foi fixado o fluxo total da reação FT-12 em  $52,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  ( $\text{H}_2 = 17,6$ ;  $\text{CO} = 8,8$  e  $\text{Ar} = 26,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ), enquanto que para a reação FT-15, com  $t_c$  de 6s, o fluxo total foi de  $18,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  ( $\text{H}_2 = 6,2$ ;  $\text{CO} = 3,1$  e  $\text{Ar} = 8,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Através das figuras apresentadas a seguir é possível observar um leve aumento na conversão de CO com o aumento do tempo de contato (Figura 4.22A). Por outro lado, o rendimento em CH<sub>4</sub> (Figura 4.22B), no começo da reação, tem uma tendência oposta ao observado para a conversão de CO.



Porém, após a estabilização da reação, o tempo de contato mostra pouca influência na produção de  $\text{CH}_4$ .

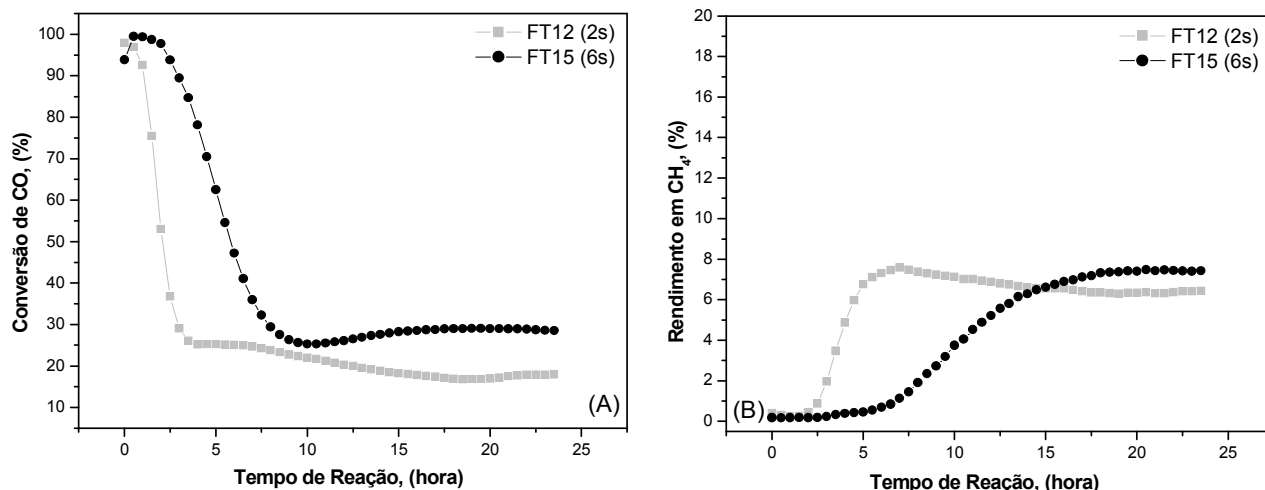


Figura 4.22 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em  $\text{CH}_4$  (B) obtidas nas reações FT-12 e FT-15 conduzidas com 10% de cobalto, 215°C e 15 bar.

Aparentemente, o tempo de contato não exerce grande influência na produção de  $\text{CH}_4$ , porém, como mostra a Figura 4.23, a distribuição de hidrocarbonetos parece ser fortemente afetada pelo  $t_c$ .

A reação FT-15 mostrou maior seletividade na fração  $\text{C}_8\text{-C}_{13}$ , enquanto a reação FT-12 foi mais seletiva na produção de  $\text{C}_{14+}$ . Isto sugere que um maior tempo de contato favorece a produção de hidrocarbonetos mais leves. Estas observações podem também ser confirmadas pelo fator de crescimento da cadeia (Figura 4.24A e B), onde a reação FT-12 apresenta os maiores valores de  $\alpha$  referentes à produção de  $\text{C}_{14+}$ , quando comparada com a reação FT-15.

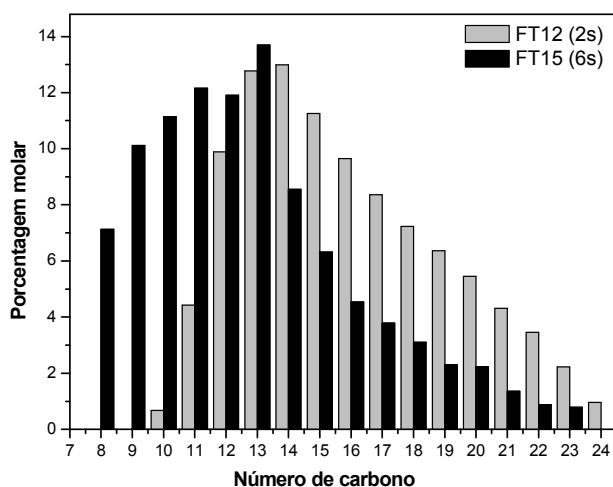


Figura 4.23 - Distribuição de hidrocarbonetos líquidos para as reações conduzidas com 10% de cobalto, 215°C e 15 bar.

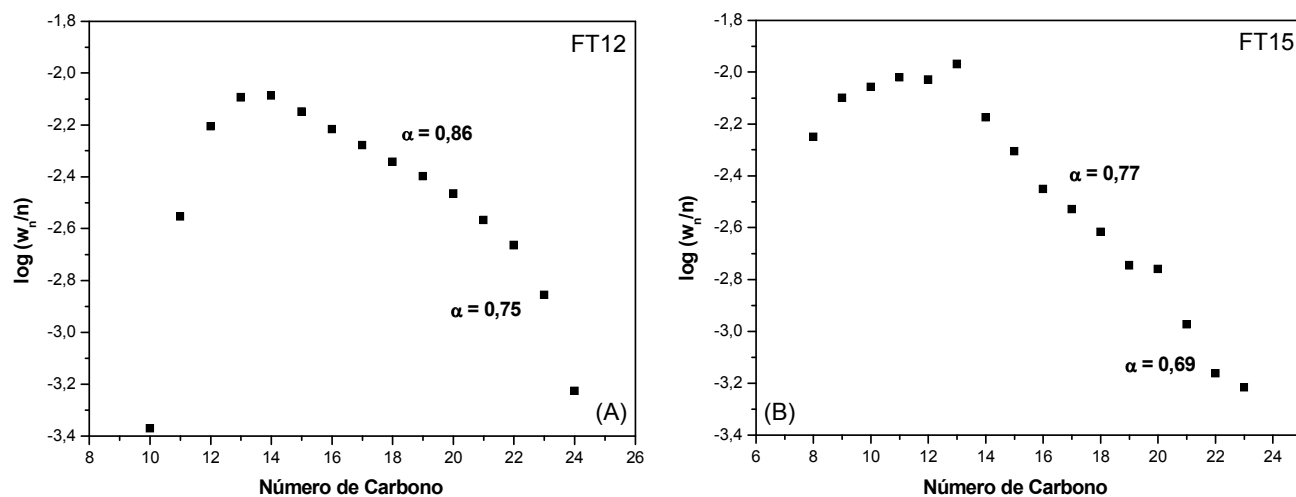


Figura 4.24 - Curvas dos fatores de crescimento para as reações conduzidas a 2s (FT-12), 6s (FT-15), 10% de Co, 215°C e 15 bar.

Iglesia et al. (1993) durante testes de FT com catalisadores à base de Ru e de Co, observaram um aumento na seletividade em  $C_{4+}$  com o acréscimo do tempo de contato e atribuíram tal comportamento às reações secundárias das  $\alpha$ -olefinas através de adsorções sucessivas, favorecidas por alto tempo de

contato. Os fenômenos de re-adsorção das  $\alpha$ -olefinas são influenciados pelas condições de reação tais como: pressão, temperatura e carga de catalisador. Os autores fixaram as demais condições de reação para estudar a influência do tempo de contato. Xiong et al. (2005) observaram semelhante comportamento, ou seja, o aumento da seletividade em hidrocarbonetos  $C_{5+}$  em função da diminuição da velocidade espacial, ou seja, em função do aumento do tempo de contato.

Diferentemente dos resultados apresentados pelos autores recém citados, neste trabalho um menor tempo de contato leva a um aumento da seletividade em hidrocarbonetos de maiores cadeias de carbono. Uma possível explicação para esta diferença está ligada aos suportes utilizados. Iglesia et al. (1993) e Xiong et al. (2005) utilizaram óxidos metálicos como suporte, os quais se caracterizam pela presença de poros tipo garrafa e por uma rede intrincada e tortuosa de poros de grande diâmetro interconectados por microporos. Nesse caso, a difusão de produtos é mais difícil e o crescimento das cadeias é favorecido pelo aumento do tempo de contato, já que baixas velocidades espaciais da mistura reacional apresentam menor capacidade em arrastar e remover os produtos do leito catalítico. Ao contrário, quando do emprego de NFC como suporte dos catalisadores, a existência de uma rede de fibras com espaços nanométricos e sem obstruções significativas favorece a difusão dos produtos e sua readsorção ao longo das fibras. No entanto, se a velocidade espacial for baixa ( $t_c$  alto), o arraste dos produtos pela mistura reacional será deficiente, fazendo com que grande parte dos sítios ativos não esteja livre, diminuindo as readsorções ao longo das fibras e limitando, assim, o crescimento das cadeias dos hidrocarbonetos produzidos.

#### (b) Reações com 15% de cobalto

Foram selecionadas duas reações com catalisadores contendo 15% de cobalto, FT-19 e FT-20, com tempos de contato de 7 e 1s, respectivamente. Com o tempo de contato de 1s (FT-20), a atividade do catalisador decresce

rapidamente nas primeiras horas de teste, alcançando estabilidade após aproximadamente 3 horas de reação, porém com uma baixa taxa de conversão de CO (Figura 4.25A). Reid et al. (1977) relataram que a síntese de FT é extremamente sensível a problemas de difusão, devido à formação de um filme de hidrocarbonetos pesados na superfície do catalisador. Este filme pode dificultar a difusão dos produtos formados uma vez que a velocidade de difusão das moléculas através de um líquido é mais baixa que num meio gasoso. É possível que o alto fluxo de reagentes ( $102 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) tenha causado a formação de grandes quantidades de hidrocarbonetos pesados na superfície do catalisador, dificultando assim o acesso dos reagentes aos sítios ativos, e conseqüentemente levando a uma baixa atividade na reação FT-20. A reação com tempo de contato de 7s (FT-19) também apresentou uma baixa taxa de conversão de CO, entretanto a desativação do catalisador foi mais lenta. Porém, a reação começa a se acelerar após 17 horas de reação, provavelmente devido a uma maior desobstrução dos sítios ativos necessitando-se de tempos maiores para uma melhor avaliação do catalisador nestas condições de síntese.

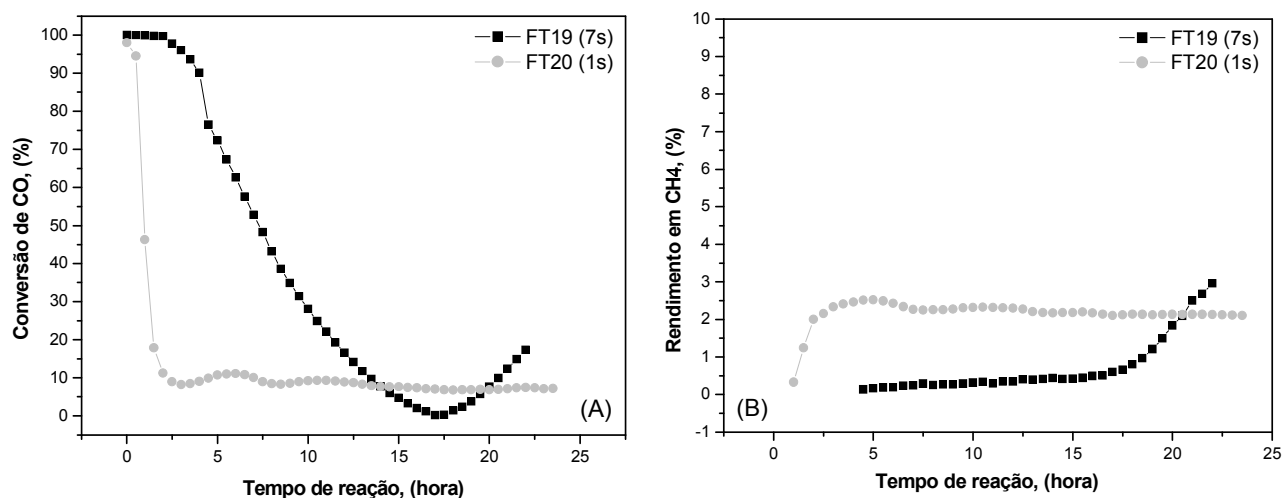


Figura 4.25 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH<sub>4</sub> (B) obtidas nas reações FT-19 e FT-20 conduzidas com 15% de cobalto, 215°C e 15 bar.

Em relação à produção de  $\text{CH}_4$ , nota-se que tempos de contato extremos inibem a produção deste hidrocarboneto (Figura 4.25B).

Na Figura 4.26 é possível observar que a reação FT-19 apresentou a maior seletividade para a fração  $\text{C}_{10}$  a  $\text{C}_{14}$ , enquanto a reação FT-20 para a fração  $\text{C}_{14+}$ . Esta diferença de seletividades explica a desativação rápida do catalisador com o emprego de tempo de contato de 1s, já que produtos  $\text{C}_{14+}$  são de mais difícil difusão e remoção do leito catalítico. No caso da utilização de um tempo de contato de 7s, a alta seletividade em produtos  $\text{C}_{10}$  a  $\text{C}_{14}$ , de mais fácil difusão, justifica uma desativação mais lenta.

Apesar da baixa produtividade, devido à pequena taxa de conversão do CO apresentada por estas reações, é possível observar, de maneira geral, que baixos tempos de contato favorecem a seletividade em hidrocarbonetos com maior peso molecular ( $\text{C}_{14+}$ ).

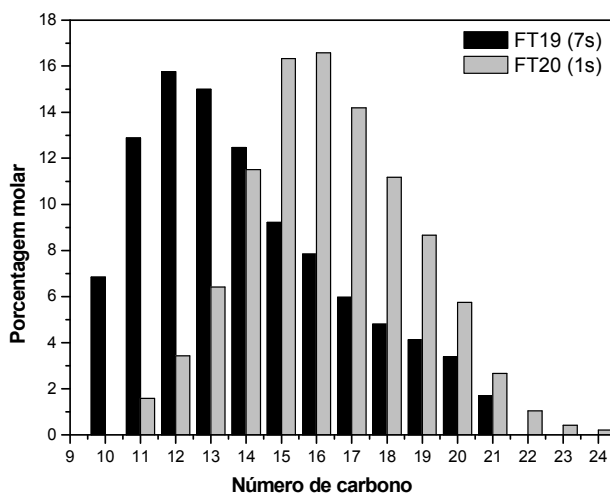


Figura 4.26 - Distribuição de hidrocarbonetos líquidos para as reações conduzidas com 15% de cobalto, 215°C e 15 bar.

## (c) Reações com 20% de cobalto

Comparando as reações FT-11 e FT-17, com 20% de cobalto e o tempo de contato de 2 e 6s, respectivamente, pôde-se observar a mesma tendência ocorrida para as reações com 10 e 15% de cobalto. A reação FT-17, com tempo de contato maior, sofreu uma desativação mais lenta (Figura 4.27A). Contudo, observou-se um rendimento em CH<sub>4</sub> (Figura 4.27B) semelhante ao da reação FT-11 após a estabilização da reação, em concordância com as reações também conduzidas nesta mesma faixa de tempo de contato, porém com 10% de carga de cobalto.

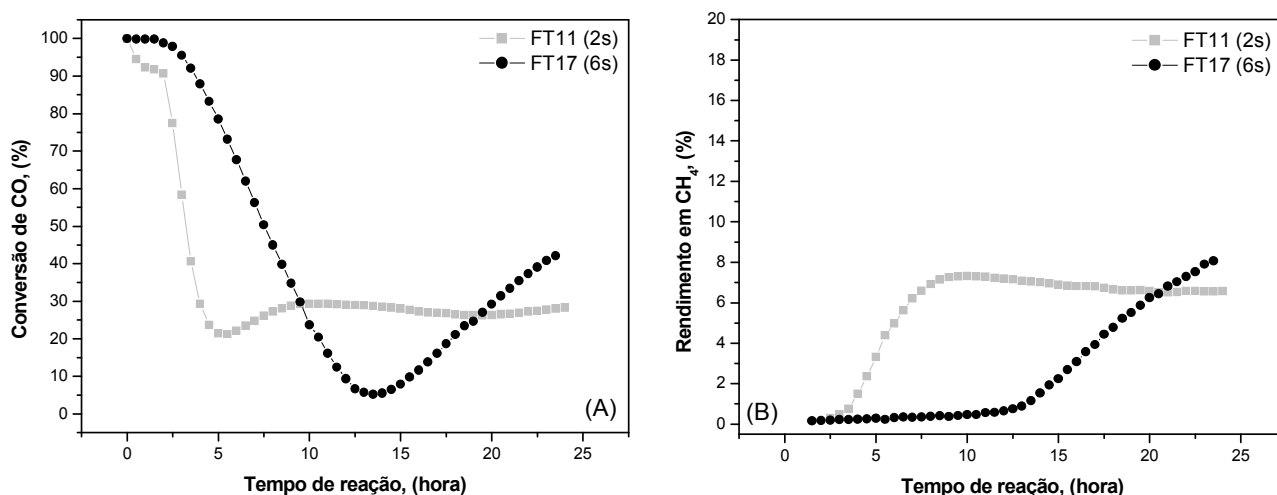


Figura 4.27 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH<sub>4</sub> (B) obtidas nas reações FT-11 e FT-17 conduzidas com 20% de cobalto, 215°C e 15 bar.

Apesar das seletividades em C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> não serem muito diferentes quando do emprego dos dois tempos de contato, é possível constatar que a desativação mais rápida com t<sub>c</sub> de 2s pode ser imputada à maior seletividade em C<sub>14+</sub>, dificultando a difusão de reagentes e produtos na rede das fibras.

Um exame dos dados constantes da Tabela 4.2 mostra que as menores conversões de CO foram obtidas nas reações FT-19 e FT-20, com tempos de contato de 1s e 7s, enquanto que as seletividades em hidrocarbonetos com estes dois  $t_c$  são fortemente diferenciadas (ver Figura 4.26).

A Figura 4.28, referente à distribuição de hidrocarbonetos das reações FT-11 e FT-17, mostra que, praticamente, nestas condições de síntese, com  $t_c$  de 2s e 6s, e 20% de Co, o tempo de contato não exerce influência considerável na distribuição de hidrocarbonetos líquidos. Porém o maior  $t_c$  leva a um forte aumento da taxa de conversão de CO e conseqüentemente, a uma maior produção de hidrocarbonetos líquidos.

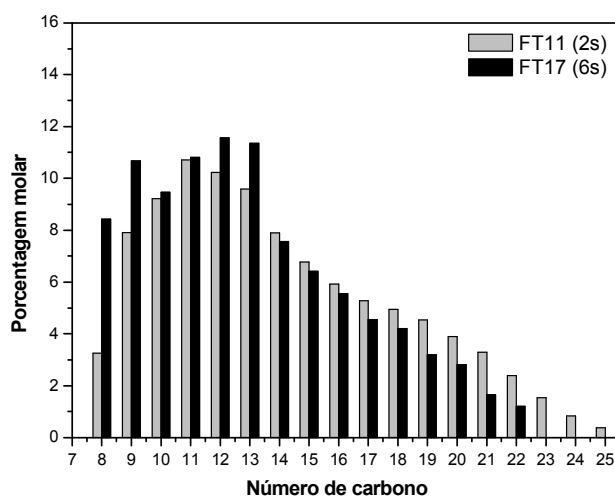


Figura 4.28 - Distribuição de hidrocarbonetos líquidos para as reações conduzidas com 20% de cobalto, 215°C e 15 bar.

#### 4.3.6 Influência do teor metálico

Os melhores resultados de conversão de CO foram obtidos com catalisadores contendo 20 ou 22% de cobalto (ver Tabela 4.2), indicando que altos teores do metal levam a maiores atividades, o que pode ser atribuído ao aumento do número de sítios ativos. Isto permite supor, não ocorrer variações acentuadas

da dispersão metálica, quando o teor de Co passa de 8 a 22%, como mostra a Figura 4.29.

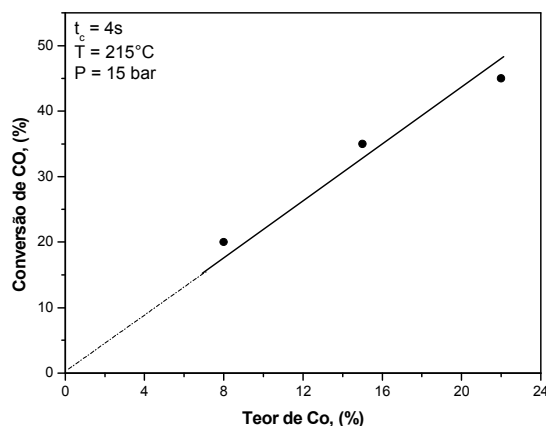


Figura 4.29 – Conversão do CO em função do teor de cobalto, mantidos constantes os parâmetros reacionais  $t_c = 4s$ ,  $T = 215^\circ\text{C}$  e  $P = 15 \text{ bar}$ .

Os resultados mostrados na Figura 4.30A confirmam que um maior carregamento de cobalto (FT-16), favorece a conversão, uma vez que mais sítios ativos estão expostos. Madani (2005) observou um comportamento semelhante, ou seja, uma queda na conversão de CO para o catalisador menos carregado.

Na Figura 4.30B pode-se observar que a produção de  $\text{CH}_4$  também aumenta com o incremento da concentração da fase ativa (Co). Porém o rendimento em  $\text{CH}_4$  varia proporcionalmente com a conversão do CO, ou seja, a formação de  $\text{CH}_4$  corresponde a aproximadamente 25% do CO convertido, qualquer que seja o teor metálico (ver tabela 4.3). Isto indica, mais uma vez não haver variação da dispersão da fase metálica quando o teor de cobalto passa de 8 para 22%.



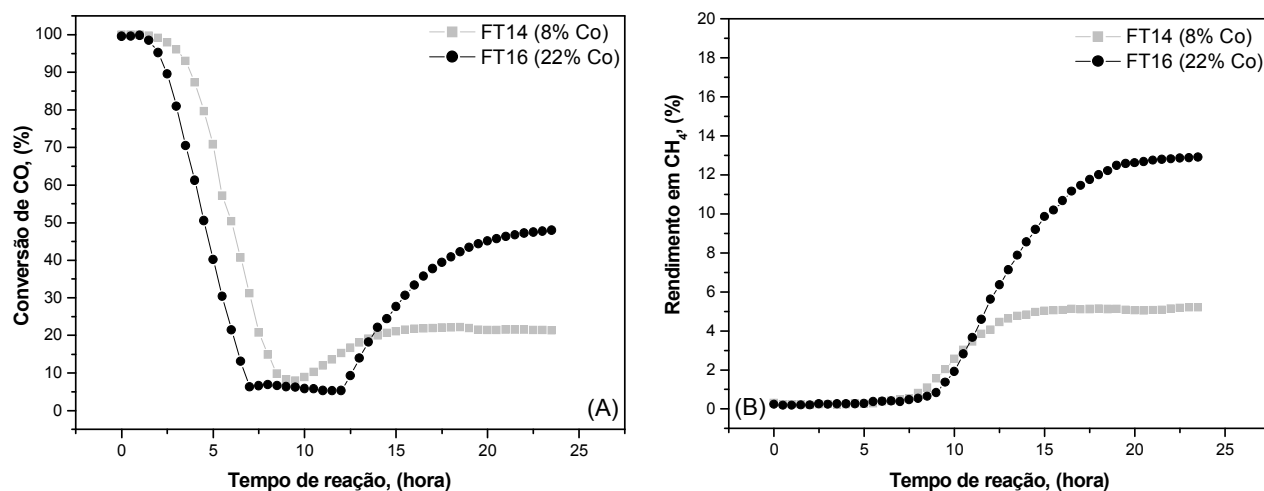


Figura 4.30 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH<sub>4</sub> (B) obtidas nas reações FT-14 e FT-16 conduzidas a 215°C, 15 bar e 4s.

Tabela 4.3 - Fração de CH<sub>4</sub> quando da conversão de CO, em função do teor metálico, mantidos constantes os demais parâmetros reacionais.

Reação	Conc. Co (%)	Conv. CO (%)	Rend. CH <sub>4</sub> (%)	<u>Rend.CH<sub>4</sub> (%)</u> <u>Conv. CO (%)</u>
FT-14	8	20,0	5,0	0,25
FT-18	15	35,0	7,6	0,22
FT-16	22	45,0	13,0	0,29

Entretanto, a concentração de metal no catalisador demonstra ter grande influência na distribuição de hidrocarbonetos líquidos (Figura 4.31). Foi observado que a seletividade na fração entre C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub> é favorecida por uma maior concentração de cobalto, enquanto que a seletividade em C<sub>12+</sub> é maximizada por um baixo carregamento de metal. Uma possível explicação para tal diferença de seletividades estaria ligada à densidade dos sítios ativos sobre a superfície do suporte. Como o número de sítios cresce proporcionalmente com o aumento do teor metálico, no caso do catalisador contendo 22%, os sítios ativos estão mais próximos entre si, favorecendo a

presença de hidrogênio adsorvido nas vizinhanças de hidrocarboneto adsorvido, o que favorece a formação de hidrocarbonetos saturados de cadeias mais curtas. Ao contrário, um baixo teor metálico leva a menores densidades dos sítios, diminuindo a presença de hidrogênio adsorvido nas vizinhanças de hidrocarbonetos adsorvidos, o que favorece o crescimento das cadeias de carbono.

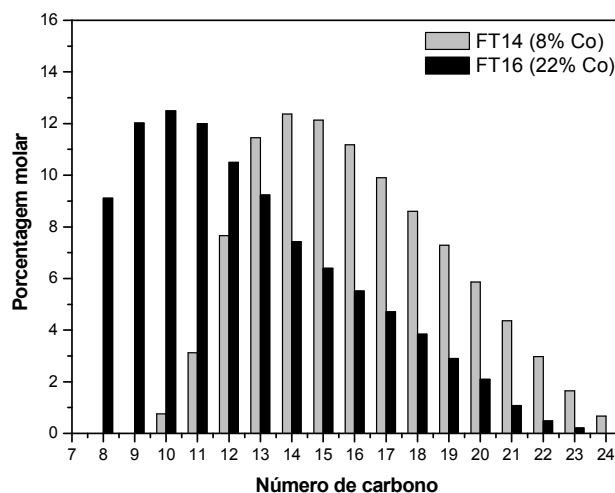


Figura 4.31 - Distribuição de hidrocarbonetos líquidos para as reações conduzidas a 215°C, 15 bar e 4s.

A influência da presença de hidrogênio adsorvido nas vizinhanças de hidrocarbonetos é coerente com o resultado de um estudo cinético da reação de hidrogenação de CO sobre 11,7% de Co/TiO<sub>2</sub>, a 20 atm e na faixa de 180 a 240°C, apresentado por Zennaro et al. (2000). Esses autores mostraram que a ordem parcial em relação ao H<sub>2</sub> é de 0,74, enquanto que aquela em relação ao CO é de -0,24.

A explicação aqui apresentada para a variação da seletividade em hidrocarbonetos com o aumento do teor metálico é discordante daquela apresentada por Ernst et al. (1999), os quais atribuíram à presença de cobalto não reduzido ao aumento na seletividade em fração C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub>. O fato de, no

presente trabalho, ter sido evidenciado que o número de sítios ativos varia proporcionalmente com o aumento do teor metálico, indica não haver variações significativas das dimensões das partículas metálicas nem de seu estado de redução. Conseqüentemente, pode-se imputar ao tempo de contato as variações de seletividade na produção de hidrocarbonetos.

#### **4.4 Apresentação dos resultados em termos de rendimentos em produtos de reação com vistas à produção em escala industrial**

O objetivo principal deste estudo da reação de FT é a otimização dos parâmetros de síntese, visando obter os maiores rendimentos em hidrocarbonetos líquidos de interesse comercial. Sendo assim, os resultados relativos aos rendimentos em gasolina, em diesel e em lubrificantes, formados nesta reação, foram calculados a partir da fração líquida produzida, considerando-se que a soma dos percentuais da fração C<sub>8</sub> a C<sub>13</sub> (gasolina), C<sub>14</sub> a C<sub>19</sub> (diesel) e C<sub>19+</sub> (lubrificantes) totaliza 100% de conversão em produtos líquidos.

Desta forma, o efetivo rendimento em produtos líquidos foi calculado como sendo o produto da seletividade (fração molar) em cada fração pela conversão de CO. Assim, a Tabela 4.4 apresenta os valores referentes aos rendimentos em gasolina, diesel e lubrificantes obtidos na reação de FT em diferentes condições de pressão e temperatura, com tempo de contato fixado em 2s e concentração de Co em 20%.

Como as frações C<sub>19+</sub> (pesados) encontradas neste trabalho foram praticamente desprezáveis, direcionou-se o estudo de otimização para a produção de gasolina e diesel.

Tabela 4.4 - Descrição do planejamento de experimentos a partir das variáveis independentes: pressão e temperatura da reação.

Reação	T (°C)	P (bar)	Conv.CO	Gasolina	Diesel	Pesados
FT-01	215	15	22	13,0	7,9	1,0
FT-02	236	15	68	48,4	17,5	2,1
FT-03	194	15	21	0	0	0
FT-04	215	15	29	20,7	7,4	0,9
FT-05	215	22	19	11,9	6,0	1,1
FT-06	200	10	14	8,8	4,6	0,9
FT-07	230	10	44	30,5	11,7	1,8
FT-08	215	8	20	13,4	5,8	0,7
FT-09	200	20	12	6,2	5,2	0,6
FT-10	230	20	63	29,5	22,5	4,9

Obs. Valores de conversão e rendimento em gasolina, diesel e lubrificantes estão expressos em porcentagem.

A Figura 4.32 mostra que a temperatura exerce forte influência no rendimento em gasolina e diesel. O modelo sugere que os maiores rendimentos devem ser obtidos em temperaturas acima de 230°C, o que está em concordância com a literatura (DRY, 2004), confirmando que comercialmente gasolina e olefinas são produzidas a 230°C, utilizando cobalto como catalisador. Por outro lado, pode-se observar na Figura 4.32A que a pressão desempenha pouca influência na produção de gasolina, indicando que os melhores resultados encontram-se na faixa entre 12 e 20 bar. Entretanto, na produção de diesel, a influência da pressão da reação é mais significativa, sendo possível observar que pressões acima de 22 bar conduzem a maiores rendimentos (Figura 4.32B).

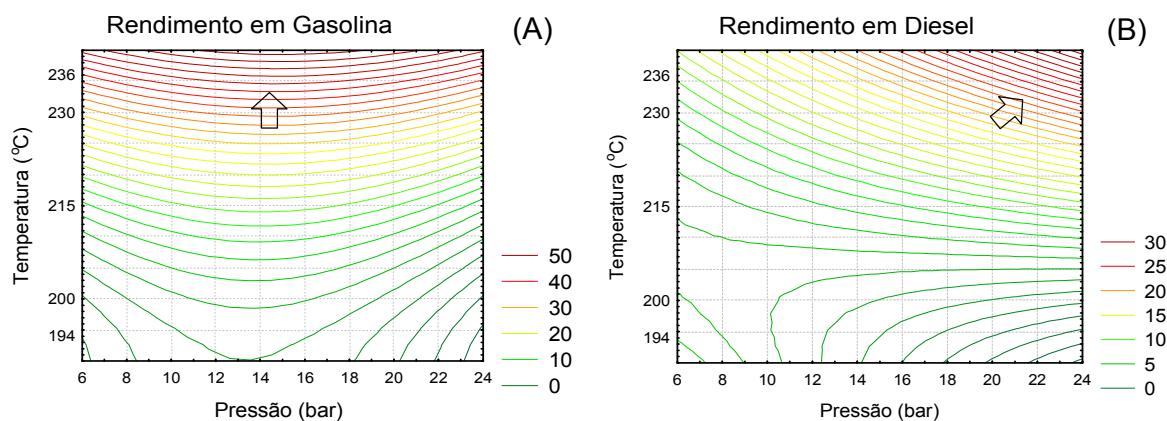


Figura 4.32 – Influência da temperatura e da pressão no rendimento em gasolina (A) e em diesel (B), em porcentagem, com vistas a produção comercial.

As equações 4.11 e 4.12 mostram os ajustes dos modelos quadráticos para os rendimentos em gasolina e em diesel, referentes ao estudo da temperatura e da pressão da reação.

$$\text{Gasolina} = 599,6 + 1,2x - 6,4y - 0,08x \cdot x + 0,005x \cdot y + 0,017y \cdot y \quad (4.11)$$

$$\text{Diesel} = 336,9 - 7,09x - 3,0y + 0,0026x \cdot x + 0,034x \cdot y + 0,0068y \cdot y \quad (4.12)$$

A Tabela 4.5 por sua vez, foi montada a partir da Tabela 4.2, através do produto da seletividade das frações líquidas pela conversão de CO, em diferentes concentrações de catalisador e tempos de contato na reação de FT. Cumpre ressaltar que a temperatura e a pressão destas reações foram fixadas em 215°C e 15 bar, respectivamente.

Tabela 4.5 - Descrição do planejamento de experimentos a partir das variáveis independentes: concentração de Co e tempo de contato.

Reação	Co(%)	$t_c$ (s)	Conv.CO	Gasolina	Diesel	Pesados
FT-11	20	2	28	15,2	10,2	3,6
FT-12	10	2	18	5,0	10,0	3,0
FT-13	15	4	26	20,5	5,1	0,5
FT-14	8	4	15	3,5	9,2	2,3
FT-15	10	6	29	19,2	8,3	1,5
FT-16	22	4	48	30,7	14,5	1,8
FT-17	20	6	42	26,2	13,2	2,6
FT-18	15	4	35	3,7	27,2	4,0
FT-19	15	7	17	8,6	7,6	0,9
FT-20	15	1	7	0,8	5,5	0,7

Obs. Valores de conversão e rendimento em gasolina, diesel e lubrificantes estão expressos em porcentagem.

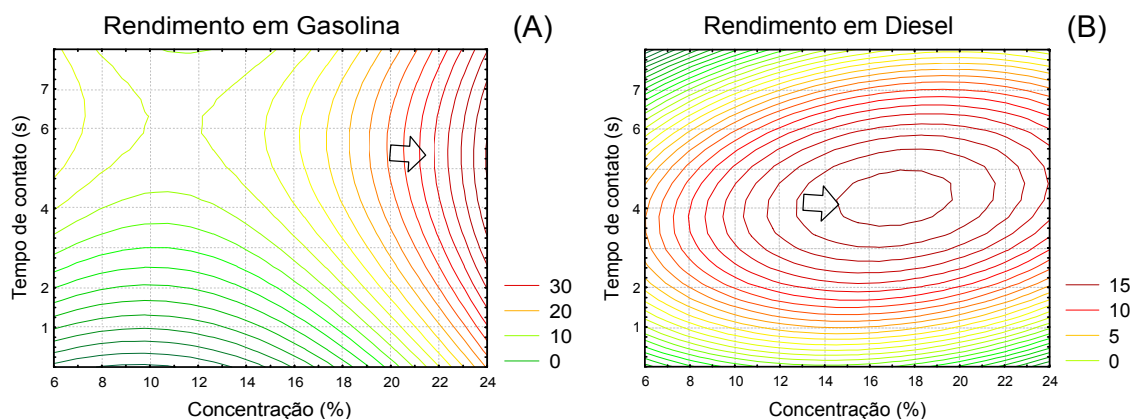


Figura 4.33 – Influência da concentração de cobalto e do tempo de contato no rendimento em gasolina (A) e em diesel (B), em porcentagem, com vistas a produção comercial.

A Figura 4.33A mostra que o rendimento em gasolina é favorecido por concentrações de cobalto acima de 20% e tempo de contato moderado (cerca

de 4s). Por outro lado, para se obter um rendimento máximo em diesel, o modelo sugere as seguintes condições para a reação de FT: tempo de contato entre 3,5 e 5s e concentração de Co entre 15 e 19% como pode ser observado na Figura 4.33B.

Os ajustes dos modelos quadráticos para o rendimento em gasolina e em diesel, referentes ao estudo do tempo de contato e da concentração de cobalto, são apresentados nas equações 4.13 e 4.14.

$$\text{Gasolina} = 3,30 - 2,91x + 7,98y + 0,15x \cdot x - 0,08x \cdot y - 0,57y \cdot y \quad (4.13)$$

$$\text{Diesel} = -17,09 + 2,25x + 6,74y - 0,08x \cdot x + 0,12x \cdot y - 1,03y \cdot y \quad (4.14)$$

Pelo exposto acima, utilizando Co/NFC como catalisador, as condições de síntese para a obtenção de gasolina e de diesel podem ser ajustadas, grosso modo, de maneira a otimizar o rendimento em qualquer um destes produtos. Assim, a Tabela 4.6 apresenta as condições otimizadas para a produção de gasolina e de diesel na síntese de Fischer-Tropsch, buscando sempre uma boa conversão do CO e minimizando a formação de metano.

Tabela 4.6 - Descrição das condições de reação para a otimização da produção de gasolina e diesel na síntese de FT, com vistas à aplicação comercial de catalisadores Co/NFC.

Condições de Reação	Gasolina	Diesel
Pressão (bar)	15	> 20
Temperatura (°C)	> 230	> 230
Concentração de Co (%)	> 20	15-19
Tempo de contato (s)	4-6	3,5-4,5

#### 4.5 Comparação de desempenho dos catalisadores suportados em NFC com os suportados em alumina (suporte comercial)

Foi realizado um estudo comparativo entre um catalisador de cobalto suportado em NFC e um catalisador de cobalto suportado em alumina. As reações foram conduzidas em condições otimizadas para o emprego de catalisadores Co/NFC, ou seja, 230°C, 15 bar, 15% de Co e 4s. Os resultados mostraram que após a estabilidade da reação em aproximadamente 20 horas, a conversão de CO para a reação realizada com o catalisador suportado em NFC é praticamente o triplo daquela conduzida com o catalisador suportado em alumina (Figura 4.34A). Esse teste também teve a finalidade de avaliar a estabilidade dos catalisadores com o tempo de reação. Foi observado que ambos os catalisadores apresentaram atividades estáveis, mesmo após 75 horas de reação.

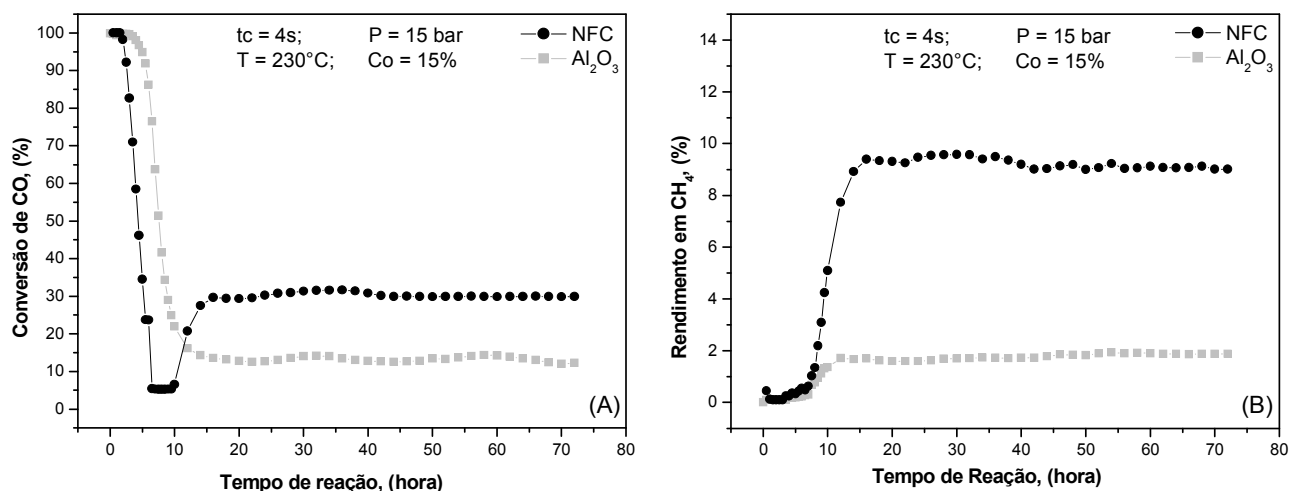


Figura 4.34 - Curvas de conversão de CO (A) e rendimento em CH<sub>4</sub> (B) para os catalisadores suportados em NFC e em alumina.

A figura 4.35 mostra o rendimento em hidrocarbonetos líquidos produzidos sobre os dois catalisadores. Pode-se observar que o catalisador suportado sobre NFC mostrou rendimentos muito superiores aos dos obtidos com o



catalisador suportado sobre alumina, porém a distribuição dos produtos líquidos é praticamente a mesma.

Nestas condições o rendimento em gasolina, em diesel e em lubrificantes usando Co/NFC foram de 16, 10,5 e 3,5% respectivamente.

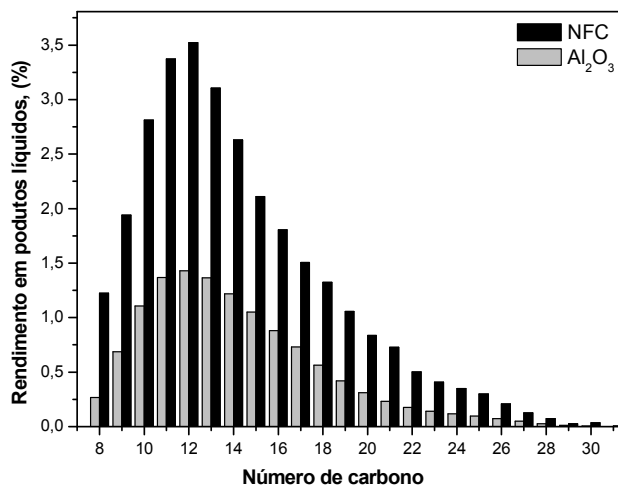


Figura 4.35 – Rendimento em hidrocarbonetos líquidos para os catalisadores suportados em NFC e em alumina.

Apesar de ter sido efetuada esta comparação em uma única condição reacional, otimizada para Co/NFC, mas não necessariamente para Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o fato da conversão de CO ser quase três vezes maior sobre o primeiro material do que sobre o segundo, sem alterar a distribuição dos produtos líquidos, é um resultado promissor, o qual incentiva que este estudo comparativo seja continuado e aprofundado.



## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 Conclusões

Dos resultados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que:

- ✓ o suporte catalítico à base de NFC foi empregado com sucesso na reação de hidrogenação do CO, devido à suas altas superfícies específicas e condutividade térmica, além da sua peculiar morfologia, proporcionando assim a redução de problemas difusionais de massa e de calor;
- ✓ ficou evidenciado que tal suporte permite a deposição de altos teores de cobalto sem variações significativas do tamanho médio das partículas metálicas;
- ✓ a metodologia de planejamento de experimentos, empregada neste trabalho, permitiu determinar as influências de diversos parâmetros reacionais (temperatura, pressão total, tempo de contato e teor metálico) na síntese de Fischer-Tropsch, permitindo otimizá-los com um mínimo de experimentos;
- ✓ temperaturas em torno de 230°C favorecem a conversão de CO e a seletividade em hidrocarbonetos de cadeias mais curtas, porém incrementam a produção de CH<sub>4</sub> indesejável na reação de FT. Por outro lado, temperaturas abaixo de 200°C são prejudiciais à produção de hidrocarbonetos líquidos;
- ✓ apesar de a razão molar H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ter sido mantida constante na proporção estequiométrica, foi observado que a conversão de CO e o rendimento em CH<sub>4</sub> são incrementados por elevadas pressões totais (22 bar), sugerindo que pressões parciais do hidrogênio mais altas, favorecem a formação de produtos saturados de cadeias curtas.

- ✓ tempos de contato entre 2 e 4s apresentaram os maiores valores de conversão do CO, uma vez que tempos muito pequenos limitam a reação e tempo excessivamente elevados levam à formação de produtos pesados de difícil difusão;
- ✓ teores elevados de cobalto favorecem maiores conversões de CO e o rendimento em hidrocarbonetos leves, devido a maior densidade superficial de sítios ativos. Ao contrário, baixos teores de metal levam a maiores rendimentos em hidrocarbonetos pesados, consequência de uma baixa densidade de sítios ativos na superfície do catalisador;
- ✓ quaisquer que tenham sido as condições reacionais, não foi observada qualquer desativação dos catalisadores Co/NFC, mesmo após mais de 75 horas de emprego;
- ✓ uma comparação preliminar dos desempenhos de catalisadores 15% Co/NFC e 15% Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, efetuada em condições reacionais otimizadas para o primeiro material indicaram que este apresenta uma conversão de CO e rendimentos em hidrocarbonetos líquidos cerca de três vezes superiores àqueles do catalisador suportado sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e
- ✓ o emprego desses novos catalisadores monolíticos em reator de leito fixo permite uma operação mais simples em regime contínuo bem como uma maior facilidade de manipulação e carregamento.

## 5.2 Sugestões

Para a continuidade dos trabalhos aqui efetuados, sugere-se:

- ✓ investigar a influência do emprego de razões H<sub>2</sub>/CO, superiores à estequiométrica e inferiores a 3, visando otimizar este parâmetro de tal forma a

obter maiores conversões do monóxido de carbono sem produzir hidrocarbonetos de cadeias muito curtas;

✓ caracterizar catalisadores Co/NFC por microscopia eletrônica, com o objetivo de determinar diâmetros médios e distribuição de tamanhos das partículas metálicas, em função dos teores de cobalto. Com este estudo será possível determinar a dispersão e distribuição da fase metálica sobre um suporte que sabidamente interage pouco com a fase ativa;

✓ efetuar reações de Fischer-Tropsch, em condições semelhantes às empregadas neste trabalho mas utilizando um reator tubular de diâmetro interno mais estreito, visando assim aumentar a remoção de calor gerado durante o processo e melhor controlar a temperatura reacional e

✓ estudar o emprego do ferro suportado neste novo material à base de NFC na síntese de Fischer-Tropsch, pelo fato deste metal ser mais barato e mais resistente à desativação pelo enxofre. A principal desvantagem do emprego do ferro seria a possível desativação pela presença de água produzida na reação de hidrogenação de CO. Contudo a hidrofobicidade das NFC poderia minimizar a relevância deste fenômeno. Outra possível vantagem do emprego de Fe/NFC seria a baixa interação metal-suporte, a qual poderia permitir a manutenção do ferro no seu estado metálico, evitando assim a desativação do catalisador no decorrer da reação.



## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADESINA, A. A. Hydrocarbon synthesis via Fischer-Tropsch reaction: travails and triumphs. **Applied Catalysis A**, v. 138, n. 2, p. 345-367, 1996

ALMEIDA, E. L. F.; DUNHAM, F. B.; BOMTEMPO, J.V.; BICALHO, R. G. **O renascimento de uma tecnologia madura: o processo Fischer-Tropsch de conversão de gás em combustíveis líquidos**. Rio de Janeiro: UFRJ, s.d.

ANDERSON, R.B. **The Fischer-Tropsch synthesis**. New York: Academic Press. 1984.

ANDERSON, R.B.; EMMET, P.H. Hydrogenation of CO and CO<sub>2</sub>. In: \_\_\_\_\_. **Catalysis**. New York: Rheinhold, 1956. v. 4, p. 2–19.

BAE, J. W.; LEE, Y.J.; PARK, J. Y.; JUN, K. W. Influence of pH of the impregnation solution on the catalytic properties of Co/γ-Alumina for Fischer-Tropsch synthesis. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 5, p. 2885-2891, 2008.

BAHOME, M. C.; JEWELL, L. L.; HILDEBRANDT, D.; GLASSER, D.; COVILLE, N. J. Fischer–Tropsch synthesis over iron catalysts supported on carbon nanotubes. **Applied Catalysis A**, v. 287, n. 1, p. 60–67, 2005.

BAHOME, M. C.; JEWELL, L. L.; PADAYACHY, K.; HILDEBRANDT, D.; GLASSER, D.; DATYE, A. K.; COVILLE, N. J. Fe-Ru small particle bimetallic catalysts supported on carbon nanotubes for use in Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A**, v. 328, n. 2, p. 243–251, 2007.

BARTHOLOMEW, C. H. History of cobalt catalyst design for FTS. In: AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS, 2003. **Proceedings...** New Orleans: Spring National Meeting, 2003. p. 1-14.

\_\_\_\_\_. Recent technological developments in fischer-tropsch catalysis. **Catalysis Letters**, v. 7, n. 1-4, p. 303-316, 1990.

BASF. **Process for production of hydrocarbons and their derivatives**. German, n. DRP 293,787, 8 mar. 1913.

BECHARA, R.; BALLOY, D.; VANHOVE, D. Catalytic properties of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system for hydrocarbon synthesis. **Applied Catalysis A**, v. 207, n. 1-2, p. 343–353, 2001.

BEZEMER, G. L.; FALKE, U.; Van DILLENA, A. J.; DE JONG, K. P. Cobalt on carbon nanofiber catalysts: auspicious system for study of manganese promotion in Fischer–Tropsch catalysis. **Chemical Communications**, n. 6, p. 731–733, 2005.

BEZEMER, G. L. **Cobalt supported on carbon nanofibers as catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis**. 2006. Doctorate These – Universiteit Utrecht, Netherlands, 2006a.

BEZEMER, G. L.; BITTER, J. H.; KUIPERS, H. P. C. E.; OOSTERBEEK, H.; HOLEWIJN, J. E.; XU, X.; KAPTEIJN, F.; VAN DILLEN, A. J.; DE JONG, K. P. Cobalt particle size effects in the Fischer-Tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 12, p. 3956-3964, Mar. 2006b.

BEZEMER, G. L.; RADSTAKE, P. B.; KOOT, V.; VAN DILLEN, A. J.; GEUS, J. W.; DE JONG, K. P. Preparation of Fischer-Tropsch cobalt catalysts supported on carbon nanofibers and silica using homogeneous deposition-precipitation. **Journal of Catalysis**, v. 237, n. 2, p. 291-302, 2006c.

BUKUR, D. B.; LANG, X.; MUKESH, D.; ZIMMERMAN, W. H.; ROSYNEK, M. P.; LI, C. Binder/support effects on the activity and selectivity of iron catalysts in the Fischer-Tropsch synthesis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 8, p. 1588-1599, Aug. 1990.

BUYEVSKAYA, O. V.; WALTER, K.; WOLF, D.; BAERNS, M. Primary reaction steps and active surface sites in the rhodium-catalyzed partial oxidation of methane to CO and H<sub>2</sub>. **Catalysis Letters**, v. 38, n. 1-2, p. 81-88, 1996.

CAGNOLI, M.V.; MARCHETTI, S.G.; GALLEGOS, N.G.; ALVAREZ, M.; MERCADER, R.C YERAMIAN, A. A. Influence of the support on the activity and selectivity of high dispersion Fe catalysts in the Fischer-Tropsch reaction. **Journal of Catalysis**, v. 123, n. 1, p. 21-30, May 1990.

CHEN, W.; FAN, Z.; PAN, X.; BAO, X. Effect of confinement in carbon nanotubes on the activity of Fischer-Tropsch iron catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 29, p. 9414-9419, 2008.

CHIN, Y. H.; HU, J.; CAO, C.; GAO, Y.; WANG, Y. Preparation of a novel structured catalyst based on aligned carbon nanotube arrays for a microchannel Fischer-Tropsch synthesis reactor. **Catalysis Today**, v. 110, n. 1-2, p. 47-52, Dec. 2005.

CHINTHAGINJALA, J. K.; SESHAN, K.; LEFFERTS, L. Preparation and application of carbon-nanofiber based microstructured materials as catalyst supports. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 1-2, p. 3968-3978, Jun. 2007.

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, n. 2, p. 136-144, Dec. 2002.



- CLAEYS, M.; STEEN, E. V. Basic studies. In: STEYNBERG, A. P.; DRY, M. E. (Ed.). **Fischer–Tropsch technology**. Amsterdam: Elsevier, 2004. p. 601–680.
- CORKE, M. J. GTL technologies focus on lowering costs. **Oil and Gas Journal**, v. 96, n. 38, p. 71- , Sept. 1998.
- DAS, C.K.; DAS, N.S.; CHOUDHURY, D.P.; RAVICHANDRAN, G.; CHAKRABARTY, D.K. Hydrogenation of carbon monoxide on unsupported Fe-Mn-K catalysts for the synthesis of lower alkenes: promoter effect of manganese. **Applied Catalysis A**, v. 111, n. 2, p. 119-132, 1994.
- DAVIS, B.H. Fischer-Tropsch synthesis: current mechanism and futuristic needs. **Fuel Processing Technology**, v. 71, p. 157-166, Jun. 2001.
- DE JONG, K. P.; GEUS, J. W. Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications. **Catalysis Reviews – Science and Engineering**, v. 42, n.4, p. 481-510, 2000.
- DELGADO, J. J.; VIEIRA, R.; REBMANN, G.; SU, D. S.; KELLER, N.; LEDOUX, M. J.; SCHLÖGL, R. Supported carbon nanofibers for the fixed-bed synthesis of styrene. **Carbon**, v. 44, n. 4, p. 809-812, 2006.
- DIAS, J.A.C.; ASSAF, J. M. The advantages of air addition on the methane steam reforming over Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Power Sources**, v. 137, n. 2, p. 264–268, Oct. 2004.
- DIEHL, F.; KHODAKOV, A.Y. Promotion of cobalt Fischer-Tropsch catalysts with noble metals: a review. **Oil and Gas Science and Technology** , v. 64, n. 1, p. 11-24, 2009.
- DONNELLY, T. J.; YATES, I. C.; SATTERFIELD, C. N. Analysis and prediction of product distributions of the Fischer-Tropsch synthesis. **Energy Fuels**, v. 2, n. 6, p. 734-739, 1988.
- DRY, M. E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. **Applied Catalysis A**, v. 138, n. 2, p. 319-344, 1996.
- \_\_\_\_\_. Present and future applications of the Fischer-Tropsch process. **Applied Catalysis A**, v. 276, n. 1-2, p. 1-3, Nov. 2004a.
- \_\_\_\_\_. Fischer–Tropsch reactions and the environment. **Applied Catalysis A**, 1999. v. 189, n. 2, p. 185–190, Dec. 1999.
- \_\_\_\_\_. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. **Catalysis Today**, 2002. v. 71, pp. 227-241.

\_\_\_\_\_. Chemical concepts used for engineering purposes. In: STEYNBERG, A. P.; DRY, M. E. (Ed.). **Fischer–Tropsch technology**. Amsterdam: Elsevier, 2004b. p. 196–257.

\_\_\_\_\_. The Sasol Fischer–Tropsch processes. In: LEACH, B. (Ed.). **Applied industrial catalysis**. New York: Academic Press, 1983. v. 2, p. 167–213.

DRY, M.E.; ANDERSON, IN, J.R.; BOUDART, M. The Fischer-Tropsch synthesis catalysis. Berlin: Springer, 1981. (Catalysis Science and Technology, 1) p. 159–255.

ELBASHIR, N. O.; ROBERTS, C. B. Enhanced incorporation of r-olefins in the Fischer-Tropsch synthesis chain-growth process over an alumina-supported cobalt catalyst in near-critical and supercritical hexane media. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 44, 3, p. 505-521, Feb. 2005.

ENACHE, D.; ROY, A. M.; REVEL, R. Differences in the characteristics and catalytic properties of cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts supported on zirconia and alumina. **Applied Catalysis A**, v. 268, n. 1-2, p. 51-60, Aug. 2004.

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

ESPINOZA, R.L.; STEYNBERG, A.P.; JAGER, B.; VOSLOO, A.C. Low temperature Fischer–Tropsch synthesis from a sasol perspective. **Applied Catalysis A**, v. 186, n. 1-2, p. 13–26 Oct. 1999

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

FLORY, P.J. Molecular size distribution in linear condensation polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 58, n.10, p. 1877-1885, 1936.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. **Journal of Power Sources**, v. 87, n. 1-2, p. 28–38, Apr. 2000.

GAN, L.; DU, H.; LI, B.; KANG, F. Enhanced oxygen reduction performance of Pt catalysts by nano-loops formed on the surface of carbon nanofiber support. **Carbon**, v. 46, n. 15, p. 2140-2143, 2008.

GUO, C.; ZHANG, J.; LI, W.; ZHANG, P.; WANG, Y. Partial oxidation of methane to syngas over BaTi<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v. 98, n. 4, p. 583–587, 2004.

- HICKMAN, D. A.; SCHMIDT, L. D. Production of Syngas by Direct Catalytic Oxidation of Methane. **Science**, v. 259, n. 5093, p. 243-246, Jan. 1993a.
- HICKMAN, D. A.; HAUPFEAR, E. A.; SCHMIDT, L. D. Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Rh monoliths. **Catalysis Letters**, v. 17, n. 3-4, p. 223-237, Sept. 1993b.
- HILMEN, A.M.; BERGENE, E.; LINDVÅG, O.A.; SCHANKE, D.; ERIB, S.; HOLMENC, A. Fischer–Tropsch synthesis on monolithic catalysts of different materials. **Catalysis Today**, v. 69, n. 1-4, p. 227–232, 2001.
- IGLESIA, E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. **Applied Catalysis A**, v. 161, n. 1-2, p. 59-78, Nov. 1997.
- IGLESIA, E.; REYES, S. C.; MADON, R. J. Transport-enhanced  $\alpha$ -olefin readsorption pathways in Ru-catalyzed hydrocarbon synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 129, n. 1, p. 238-256, May. 1991.
- IGLESIA, E.; SOLED, S.L.; FIANTO, R.A. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity. **Journal of Catalysis**, v. 137, n. 1, p. 212-224, 1992.
- IGLESIA, E.; REYES, S. C.; MADON, R. J.; SOLED, S. L. Selectivity control and catalyst design in the Fischer-Tropsch synthesis: sites, pellets, and reactors. **Advances in Catalysis**, v. 39, p. 221-302, 1993.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Letters to Nature**. v. 354, p. 56-58, 1991.
- JACOBS, G.; PATTERSON, P. M.; DAS, T. K.; LUO, M.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and XAFS characterization of reoxidation phenomena. **Applied Catalysis A**. v. 270, p. 65–76, 2004.
- JAGER, B.; ESPINOZA, R. Advances in low temperature Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v. 23, n.1, p. 17-28, 1995.
- JAGER, B.; DRY, M. E.; SHINGLES, T.; STEYNBERG, A.P. Experience with a new type of reactor for Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Letters**, v. 7, n. 1-4, p. 293-302, 1990.
- JIN, Y.; DATYE, A. K. Phase transformations in iron Fischer–Tropsch catalysts during temperature-programmed reduction. **Journal of Catalysis**, v. 196, n.1, p. 8–17, 2000.
- JOHNSON, B.G., BARTHOLOMEW, C.H. and GOODMAN, D.W. The role of surface structure and dispersion in CO hydrogenation on cobalt. **Journal of Catalysis**, v. 128, n. 1, p. 231-247, Mar. 1991.

JONES, V. K., NEUBAUER, L. R. and BARTHOLOMEW, C. H. Effects of crystallites size and support on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of Fe/carbon. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 20, p. 4832-4839, 1986.

JONGSOMJIT, B.; PANPRANOT, J.; GOODWIN, J. G. JR. Co-support compound formation in alumina-supported cobalt catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 204, n. 1, p. 98-109, Nov. 2001.

KALAKKAD, D. S.; SHROFF, M. D.; KÖHLER, S.; JACKSON, N.; DATYE, A.K. Attrition of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A**, v. 133, n. 2, p. 335-350, Dec. 1995.

KAPTEIJN, F.; DEUGD, R. M.; MOULIJN, J. A. Fischer-Tropsch synthesis using monolithic catalysts. **Catalysis Today**, v. 105, n. 3-4, p. 350-356, 2005.

KHODAKOV, A. Y. Fischer-Tropsch synthesis: relations between structure of cobalt catalysts and their catalytic performance. **Catalysis Today**, v. 144, n. 3-4, p. 251-257, 2009.

KHODAKOV, A. Y.; GRIBOVAL, C. A.; BECHARA, R.; ZHOLOBENKO, V. L. Pore size effects in Fischer-Tropsch synthesis over cobalt-supported mesoporous silicas. **Journal of Catalysis**, v. 206, n. 2, p. 230-241, Mar. 2002.

KOCK, A. J. H. M.; FORTUIN, H. M.; GEUS, J.W. The reduction behavior of supported iron catalysts in hydrogen or carbon monoxide atmospheres. **Journal of Catalysis**, v. 96, n. 1, p. 261-275, 1985.

KOENIG, L.; GAUBE, J. Fischer-Tropsch-synthese-neuere ountersuchungen und Entwicklungen. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 55, n. 1, p. 14-22, 1983.

KOLBEL, H.; ACKERMANN, P.; ENGELHART, F. Neue entwicklung zur kohlenwasserstoff-synthese II: Fischer-Tropsch synthese im flussigen medium. **Erdol and Kohle Erdgas Petrochemie**, v 9, n. 4, p. 225-303, 1956.

KOMAYA, T.; BELL, A. T. Estimates of rate coefficients for elementary processes occurring during Fischer-Tropsch synthesis over Ru/TiO<sub>2</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 146, n. 1, p. 237-248, Mar. 1994.

KUIPERS, E. W.; SCHEPER, C.; WILSON, J. H.; VINKENBURG, I. H.; OOSTERBEEK, H. Non-ASF product distributions due to secondary reactions during Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 158, n. 1, p. 288-300, Jan. 1996.

LEDOUX, M. J.; VIEIRA, R.; PHAM-HUU, C.; KELLER, N. New catalytic phenomena on nanostructured (fibers and tubes). **Journal of Catalysis**, v. 216, n. 1-2, p. 333-342, May 2003.

LI, J.; COVILLE, N. J. The effect of boron on the catalyst reducibility and activity of Co/TiO<sub>2</sub> Fischer Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A**, 1999, v. 181, n. 1, p. 201-208, May, 1999.

LI, J.L.; JACOBS, G.; DAS, T.; ZHANG, Y.Q.; DAVIS, B. Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on the catalytic properties of a Co/SiO<sub>2</sub> catalyst. **Applied Catalysis A**, v. 236, n.v1-2, p. 67-76, Sept. 2002.

LI, P.; LI, T.; ZHOU, J. H.; SUI, Z. J.; DAI, Y. C.; YUAN, W. K.; CHEN, D. Synthesis of carbon nanofiber/graphite-felt composite as a catalyst. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 95, n. 1-3, p. 1-7, Oct. 2006.

LIU, X.; LI, X.; SUEHIRO, Y.; FUJIMOTO, K. Elucidation of reaction network and effective control of carbon number distribution in the three phase Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A**, v. 333, n. 2, p. 211–218, 2007.

LYUBOVSKY, M.; ROYCHOUDHURY, S.; LAPIERRE, R. Catalytic partial “oxidation of methane to syngas” at elevated pressures. **Catalysis Letters**, v. 99, n. 3-4, p. 113-117, Feb. 2005.

MADANI, B. **Synthèse de Fischer-Tropsch sur catalyseur à base de cobalt supporté sur carbure de silicium**. 2005. Doctorate These - L'Université Louis Pasteur de Strasbourg, Paris, 2005.

NEWSOME, D.S. The water-gas shift reaction. **Catalysis Reviews – Science and Engineering**, v. 21, n. 2, p. 275 – 318, 1980.

NHUT, J. M.; VIEIRA, R.; PESANT, L.; TESSONNIER, J. P.; KELLER, N.; EHRET, G.; PHAM-HUU, C.; LEDOUX, M. J. Synthesis and catalytic uses of carbon and silicon carbide nanostructures. **Catalysis Today**, v. 76, n.v1, p-11-32, 2002.

OUKACI, R.; SINGLETON, A. H.; GOODWIN, J. G. J. Comparison of patented Co F–T catalysts using fixed-bed and slurry bubble column reactors. **Applied Catalysis A**, v. 186, n. 1-2, p. 129–144, Oct. 1999.

O'BRIEN, R.J.; XU, L.; BAO, S.; RAJE, A.; DAVIS, B. H. Activity, selectivity and attrition characteristics of supported iron Fischer–Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A**, v. 196, n. 2, p. 173–178, Apr. 2000.

PHAM-HUU, C.; KELLER, N.; EHRET, G.; CHARBONNIERE, L. J.; ZIESSEL, R.; LEDOUX, M. J. Carbon nanofiber supported palladium catalyst for liquid-phase reactions: An active and selective catalyst for hydrogenation of cinnamaldehyde into hydrocinnamaldehyde. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 170, n. 1-2, p. 155–163, May 2001.

PICHLER, H.; SCHULZ, H. Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus CO und H<sub>2</sub>. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 42, p. 1162-1174, 1970.

PICHLER, H.; SCHULZ, H.; ELSTNER, M. Gesetzmäßigkeiten bei der Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxid und Wasserstoff. **Brennstoff-Chemie**, v. 48, n. 3, p. 78- , 1967.

PINHEIRO, B. B. **Produção de combustíveis sintéticos a partir do gás natural: evolução e perspectivas**. 2002. Monografia - Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, 2002.

POST, M. F. M.; VAN'T HOOG, A. C.; MINDERHOUD, J. K.; SIE, S. T. Diffusion limitations in Fischer-Tropsch catalysts. **Aiche Journal**, v. 35, n. 7, p. 1107-1114, July. 1989.

PUSKAS, I.; HURLBUT, R.S. Comments about the causes of deviations from the Anderson-Schulz-Flory distribution of the Fischer-Tropsch reaction products. **Catalysis Today**, v. 84, n. 1-2, p. 99-109, Aug. 2003.

REID, R.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. **The properties of gases and liquids**. 3. ed. New York : McGraw-Hill, 1977.

REUEL, C.R.; BARTHOLOMEW, C.H. Effects of support and dispersion on the carbon monoxide hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt. **Journal of Catalysis**, v. 85, n. 1, p. 78-88, 1984.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. New aspects of syngas production and use. **Catalysis Today**, v. 63, n. 2-4, p. 159-164, 2000.

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**, v. 167, n. 1-2, p. 81-89, 2001.

SATO, K.; FUJITA, S.; SUZUKI, K.; MORI, T. High performance of Ni-substituted calcium aluminosilicate for partial oxidation of methane into syngas. **Catalysis Communications**, v. 8, p. 1735-1738, 2007.

SCHULZ, H.; VAN STEEN, E.; CLAEYS, M. Selectivity and mechanism of Fischer-Tropsch synthesis with iron and cobalt catalysts. **Natural Gas Conversion II**, v. 81, p. 455-460, 1994.

\_\_\_\_\_. Specific inhibition as the kinetic principle of the Fischer-Tropsch synthesis. **Topics in Catalysis**, v. 2, n. 1-4, p. 223-234, 1995.

SCHWABERG, P.W.; MYBURGH, I.S.; BOTHA, J.J.; ROETS, P.N.; DANCUART, L.P. In: WORLD CLEAN AIR CONGRESS, 11., 1998, Durban, South Africa,. **Proceedings...**, Australia: IUAPPA, 1998.

- SLAA, J.C.; BERGER, R.J.; MARIN, G.B. Partial oxidation of methane to synthesis gas over Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at high temperatures. **Catalysis Letters**, v. 43, p. 63-70, 1997.
- SNEL, R. Deviations of Fischer-Tropsch products from an Anderson-Schulz-Flory distribution. **Catalysis Letters**, 1988, v. 1, p. 327-330, 1988.
- SOUZA, M. M. V. M.; NETO, O. R. M.; SCHMALL, M. Synthesis gas production from natural gas on supported Pt catalysts. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 15, p. 21-27, 2006.
- STRANGES, A. N. **Germany's synthetic fuel industry**. Texas: Department of History Texas A&M University College Station, 2003.
- TANG, S. B.; QIU, F. L.; LU, S. J. Effect of supports on the carbon deposition of nickel catalysts for methane reforming with CO<sub>2</sub>. **Catalysis Today**, v. 24, n. 3, p. 253-255, 1995.
- TAVASOLI, A.; ABBASLOU, R. M. M.; DALAI, A. K. Deactivation behavior of ruthenium promoted Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A**, v. 346, n. 1-2, p. 58-64, 2008a.
- TAVASOLI, A.; ABBASLOU, R. M. M.; TREPANIER, M.; DALAI, A. K. Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalyst supported on carbon nanotubes in a slurry reactor. **Applied Catalysis A**, v. 345, n. 2, p. 134-142, 2008b.
- TOEBES, M. L.; NIJHUIS, T. A.; HÁJEK, J.; BITTER, J. H.; VAN DILLEN, A. J. MURZIN, D. Y.; DE JONG, K. P. Support effects in hydrogenation of cinnamaldehyde over carbon nanofiber-supported platinum catalysts: kinetic modeling. **Chemical Engineering Science**, v. 60, n. 21, p. 5682- 5695, Nov. 2005.
- VAN BERGE, P.J; VAN DE LOOSDRECHT, J.; BARRADAS, S.; VAN DER KRAAN, A.M. Oxidation of cobalt based Fischer-Tropsch catalysts as a deactivation mechanism. **Catalysis Today**, v. 58, n. 4, p. 321-334, 2000.
- VAN DIJK, H. A. J. **The Fischer-Tropsch synthesis: A mechanistic study using transient isotopic tracing**. Doctorate These - Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, Nederland, 2001.
- VIEIRA, R. **Synthèse et utilisation de nouveaux catalyseurs nanostructurés de décomposition de l'hydrazine pour des applications spatiales**. 2003. 115p. Doctorat These - L'Université Louis Pasteur de Strasbourg, Paris, 2003a.
- VIEIRA, R.; LEDOUX, M. J.; PHAM-HUUA, C. Synthesis and characterisation of carbon nanofibres with macroscopic shaping formed by catalytic decomposition

of  $C_2H_6/H_2$  over nickel catalyst. **Applied Catalysis A**, 2004, v. 274, n. 1-2, p. 1–8, Oct. 2004.

VIEIRA, R.; PHAM-HUU, C.; AMADOU, J.; LEDOUX, M. J. Mecanismo de crescimento de nanofibras de carbono sobre Ni/C. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 13.; CONGRESSO DE CATÁLISE DO MERCOSUL, 3., 2005, Foz do Iguaçu. **Anais...**, 13º Congresso Brasileiro de Catálise, 3º Congresso de Catálise do Mercosul. São Carlos, SP: SBcat, 2005. v. 2, p. 748-752.

VIEIRA, R.; PHAM-HUU, C.; KELLER, N.; LEDOUX, M. J. Novos materiais à base de nanofibras de carbono como suporte de catalisador na decomposição da hidrazina. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 665-669, 2003b.

WANG, C.; QIU, J.; LIANG, C.; XING, L.; YANG, X. Carbon nanofiber supported Ni catalysts for the hydrogenation of chloronitrobenzenes. **Catalysis Communications**, v. 9, n. 3, p. 1749–1753, 2008.

WILHELM, D.J.; SIMBECK, D.R.; KARP, A.D.; DICKENSON, R.L. Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook. **Fuel Processing Technology**. v. 71, n. 1-3, p. 139–148, 2001.

XIONG, H.; ZHANG, Y.; WANG, SHUGUO.; LI, JINLIN. Fischer–Tropsch synthesis: the effect of  $Al_2O_3$  porosity on the performance of  $Co/Al_2O_3$  catalyst. **Catalysis Communications**, v. 6, n. 8, p. 512–516, 2005.

YORK, A. P.E., XIAO, T. and GREEN, M. L.H. Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. **Topics in Catalysis**, v. 22, n. 3-4, p. 345–358, 2003.

YU, Z.; BORG, Ø.; CHEN, D.; ENGER, B. C.; FRØSETH, V.; RYTTER, E.; WIGUM, H.; HOLMENA, A. Carbon nanofiber supported cobalt catalysts for Fischer–Tropsch synthesis with high activity and selectivity. **Catalysis Letters**, v. 109, n. 1–2, p. 43-47, Jun. 2006.

YU, Z.; BORG, Ø.; CHENA, D.; RYTTER, E.; HOLMENA, A. Role of surface oxygen in the preparation and deactivation of carbon nanofiber supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 45, n.1-4, pp. 69-74, 2007.

ZENNARO, R., M., TAGLIABUE and BARTHOLOMEW, C. H. Kinetics of Fischer–Tropsch synthesis on titania-supported cobalt. **Catalysis Today**, v. 58, n. 4, p. 309–319, 2000.

ZHANG, C. H.; WAN, H. J.; YANG, Y.; XIANG, H. W.; LI, Y. W. Study on the iron–silica interaction of a co-precipitated  $Fe/SiO_2$  Fischer–Tropsch synthesis catalyst. **Catalysis Communications**, v. 7, n. 9, p. 733-738, Sept. 2006.



ZHENG, J. S.; ZHANG, X. S.; LI, P.; ZHU, J.; ZHOU, X. G.; YUAN, W. K. Effect of carbon nanofiber microstructure on oxygen reduction activity of supported palladium electrocatalyst. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 5, p. 895-900, May 2007a.

ZHENG, J. S.; LIU, Y.; LI, J.; SHI, B. Deuterium tracer study of pressure effect on product distribution in the cobalt-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A**, v. 330, p. 63–68, 2007b.

ZHUA, J., ZHANGA, D.; KING, K.D. Reforming of CH<sub>4</sub> by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses. **Fuel**, 2001. v. 80, n. 7, p. 899-905, 2001.