

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 223

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH SOBRE CATALISADORES
CONVENCIONAIS E ESTRUTURADO PARA OBTENÇÃO
DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS**

Victor Vital Leão Bezerra

*Orientadores: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida
Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho*

Recife/PE

Fevereiro/2015

VICTOR VITAL LEÃO BEZERRA

**SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH SOBRE CATALISADORES
CONVENCIONAIS E ESTRUTURADO PARA OBTENÇÃO DE
COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos
Orientadores: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida e Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Recife
2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

B574s

Bezerra, Victor Vital Leão.

Síntese de Fischer-Tropsch sobre catalisadores convencionais e estruturado para obtenção de combustíveis líquidos / Victor Vital Leão Bezerra. - Recife: O Autor, 2015.

93 folhas, il.

Orientador: Prof. Dr. Luciano Costa Almeida.

Coorientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2015.

Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Síntese de Fischer-Tropsch. 3. Cobalto. 4. Promotor. 5. Sistema estruturado. 6. Variáveis de processo. I. Almeida, Luciano Costa (Orientador). II. Lima Filho, Nelson Medeiros. III. Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE/BCTG/2015-291

VICTOR VITAL LEÃO BEZERRA

**SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH SOBRE CATALISADORES
CONVENCIONAIS E ESTRUTURADO PARA OBTENÇÃO DE
COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS**

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 27 de fevereiro de 2015 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida/DEQ - UFPE

Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva/DEQ - UFAL

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho/DEQ - UFPE

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Edson e Sydia, que através de seus sacrifícios, permitiram essa conquista...

Também, a Camila Maria Teixeira de Almeida, por toda dedicação e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as bênçãos.

A minha mãe, Sydia Maria Vital, a pessoa mais importante de minha vida, a qual me fez ser o que sou e o que serei no futuro. Muito obrigado por tudo que a senhora sempre fez por nós. Mãe, amo a senhora, pois isso é por nós.

Ao meu pai, Edson Leão Bezerra e aos meus irmãos, Rafael Vital.

A minha companheira, Camila Maria Teixeira de Almeida, por toda compreensão, carinho e incentivo.

Ao meu orientador, Luciano Costa Almeida, por todos os ensinamentos, conselhos, incentivos e amizade.

Ao meu co-orientador, Nelson Medeiros de Lima Filho, pelo suporte e ensinamentos.

A Professora Laísse Maranhão, pelo apoio e suporte ao longo da dissertação.

A todos os meus amigos que fizeram ou fazem parte da minha vida até hoje.

Aos amigos do Laboratório de Processos Catalíticos: Diego Rafael, Mayara Bezerra e Débora Madruga, pela ajuda diária.

Ao Professor José Geraldo de Andrade, pelo suporte, incentivo e disponibilidade de seu laboratório.

A Professor Celmy M^a. B. de M. Barbosa, por todo apoio e incentivo ao longo da minha pesquisa.

Ao Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste, CETENE, pela imensa contribuição na caracterização dos catalisadores.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ) e a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e a Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 28, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

ΕΠÍΓΡΑΦΕ

“Audaces fortuna iuvat – A sorte favorece o audaz”

RESUMO

Como principal reação da tecnologia *Gas-to-Liquids* (GTL), a síntese de Fischer-Tropsch (SFT) surge como alternativa expoente para enriquecimento da cadeia do gás natural. Utilizando uma unidade de bancada que possibilita a reação e a análise dos produtos formados, foram realizadas reações a pressão constante de 2,0 MPa e relação molar de gás de síntese $H_2:CO=2:1$. Foi investigado o uso de catalisadores sólidos, não promovido ($20\%Co/\gamma-Al_2O_3$) e promovido ($0,5\%Pt-20\%Co/\gamma-Al_2O_3$) e um sistema estruturado ($0,5\%Pt-20\%Co/\gamma-Al_2O_3$ -micromonólito), observando a influência da temperatura (185 a 230°C) e velocidade espacial (0,3 a 1,2 mol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹). Constatou-se que nas reações da SFT ao se utilizar o catalisador $Co/\gamma-Al_2O_3$, nas condições operacionais de temperatura e velocidade espacial investigadas, foram obtidas variações na conversão de CO (3,4 a 56%), e nas seletividades de CH_4 (4,4 a 23,5%); de CO_2 (1,1 a 3,0%); de C_2-C_4 (0,8 a 2,7%) e de C_{5+} (76,5 a 95,6%), e uma probabilidade de crescimento da cadeia (α) de 0,81 a 0,94. Para o catalisador $Co-Pt/\gamma-Al_2O_3$, em diferentes condições operacionais de temperatura e velocidade espacial, foram obtidas variações na conversão de CO (3,7 a 99,8 %), e nas seletividades de CH_4 (3,7 a 23,8%); de CO_2 de (0,7 a 11,0 %); de C_2-C_4 de (1,1 a 4,4%) e de C_{5+} (71,9 a 95,2%), e uma probabilidade de crescimento da cadeia (α) de 0,79 a 0,93. A adição da platina não alterou a estrutura do catalisador, mas favoreceu na redução dos óxidos de cobalto. Observou-se que para todos os catalisadores investigados neste trabalho, o aumento da temperatura acarretou um aumento na conversão de CO, entretanto favoreceu a formação de metano. A diminuição da velocidade espacial, de modo geral, acarretou em um aumento na conversão de CO. Quando comparados os catalisadores sólidos, nas mesmas condições operacionais, o catalisador promovido por platina apresentou uma maior atividade catalítica. Quando comparado o catalisador estruturado com o catalisador sólido, não houve grande diferença na atividade catalítica, entretanto o catalisador estruturado apresentou uma maior afinidade para formação e C_{5+} . O sistema estruturado apresentou um excelente controle na dispersão do calor formado na reação.

Palavras-chaves: Síntese de Fischer-Tropsch. Cobalto. Promotor. Sistema estruturado. Variáveis de processo.

ABSTRACT

As main reaction technology Gas-to-Liquids (GTL), the Fischer-Tropsch synthesis appears as an alternative to valorize the natural gas chain. Using a bench unit, reactions were carried out at constant pressure of 2.0 MPa, molar ratio syngas $H_2:CO=2:1$. It was investigated the use of solid catalysts, not promoted ($20\%Co/\gamma-Al_2O_3$) and promoted ($0,5\%Pt-20\%Co/\gamma-Al_2O_3$) and a structured system ($0,5\%Pt-20\%Co/\gamma-Al_2O_3$ -micromonolite). The influence of temperatures (185 to 230°C) and space velocity (0,3 to 1,2 mol.gcat⁻¹.h⁻¹) were studied. It was found that in the FTS reactions, using the catalyst $Co/\gamma-Al_2O_3$ in operating conditions of temperature and space velocity investigated variants were obtained in CO conversion from 3.4 to 56%, and the selectivity to CH_4 4.4 to 23,5%; CO_2 1,1 to 3,0%; C_2-C_4 0,8 to 2,7% and the C_{5+} from 76,5 to 95,6%, and the chain growth probability (α) 0,81 to 0,94. Results of the $Pt-Co/\gamma-Al_2O_3$ show CO conversion from 3,7 to 99,8% were obtained, and the selectivity from CH_4 3,7 to 23, 8%; CO_2 0,7 to 11,0%; C_2-C_4 1,1 to 4,4% C_{5+} from 71,9 to 95,2%, and the chain growth probability (α) from 0.79 to 0,93. The addition of platinum not altering the structure of the catalyst, but favored in the reduction of cobalt oxides. It was observed that for all catalysts studied in this work, the increase in temperature led an increased of CO conversion, however favored the formation of methane. The reduction of space velocity, generally, resulted in an increase of CO conversion. When comparing the solid catalysts, under the same operating conditions, the catalyst promoted by platinum showed higher catalytic activity. The structured catalyst when compared with the solid catalyst, did not differences in catalytic activity, however, the structured catalyst had a higher affinity for formation for C_{5+} . The structured system showed excellent control in heat dispersion formed in the reaction.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis. Cobalt. Promoter. Structured system. Process variables.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Relação entre os valores do petróleo e gás natural no período 2000-2013	20
Figura 2.2	Mecanismo de condensação para a SFT	25
Figura 2.3	Mecanismo de inserção de CO para SFT	26
Figura 2.4	Mecanismo do carbetto para a SFT	26
Figura 2.5	Seletividade dos hidrocarbonetos formados em função do fator de probabilidade de crescimento da cadeia α , calculado com a equação 1 ...	27
Figura 2.6	a) monólitos cerâmicos; b) monólitos metálicos	35
Figura 3.1	Fluxograma da preparação dos catalisadores sólidos	39
Figura 3.2	Difração de raios-X ilustrando a Lei de Bragg	41
Figura 3.3	Esquema da construção do micromonólito. (a) lâminas de Fecralloy®, (b) construção dos microcanais e (c) construção do micromonólito	46
Figura 3.4	Micromonólito obtido de uma lâmina de Fecralloy®, com 1200 cel.in ⁻² , calcinado e usado como suporte do sistema estruturado	46
Figura 3.5	Esquema da unidade de bancada para a síntese de Fischer-Tropsch	48
Figura 3.6	Esquema de válvulas e colunas do cromatógrafo a gás	49
Figura 4.1	Difratogramas de raios-X do suporte e dos catalisadores calcinados (Co/ γ -Al ₂ O ₃ e Pt-Co/ γ -Al ₂ O ₃), identificando os óxidos de Co ₃ O ₄	52
Figura 4.2	Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores Co/ γ -Al ₂ O ₃ e Pt-Co/ γ -Al ₂ O ₃	54
Figura 4.3	Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a 77K do suporte e dos catalisadores. (a) γ -Al ₂ O ₃ ; (b) Co/ γ -Al ₂ O ₃ e (c) Pt-Co/ γ -Al ₂ O ₃	56
Figura 4.4	Conversão de CO utilizando catalisadores sólidos (a) 20%Co/ γ -Al ₂ O ₃ e (b) 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al ₂ O ₃ em função do tempo de reação, em diferentes velocidades espaciais: $v_1=0,3$, $v_2=0,4$, $v_3=0,6$ e $v_4=1,2$ mol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹ e temperaturas: T = 230°C (0 - 28h), T = 215°C (28 - 56h), T = 200° (56 - 84h) e T = 185°C (84 - 112h)	61
Figura 4.5	Seletividade a CH ₄ utilizando catalisadores sólidos (a) 20%Co/ γ -Al ₂ O ₃ e (b) 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al ₂ O ₃ , e seletividade a CO ₂ utilizando catalisadores sólidos (c) 20%Co/ γ -Al ₂ O ₃ e (d) 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al ₂ O ₃ , em função do tempo de reação, em diferentes velocidades espaciais: $v_1=0,3$, $v_2=0,4$, $v_3=0,6$ e $v_4=1,2$ mol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹ e temperaturas: T = 230°C (0 - 28h), T = 215°C (28 - 56h), T = 200° (56 - 84h) e T = 185°C (84 - 112h)	62
Figura 4.6	Seletividade a C ₅₊ utilizando catalisadores sólidos (a) 20%Co/ γ -Al ₂ O ₃ e (b) 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al ₂ O ₃ , em função do tempo de reação, em diferentes velocidades espaciais: $v_1=0,3$, $v_2=0,4$, $v_3=0,6$ e $v_4=1,2$ (mol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹) e temperaturas: T = 230°C (0 - 28h), T = 215°C (28 - 56h), T = 200° (56 - 84h) e T = 185°C (84 - 112h)	64

Figura 4.7	Conversão de CO e seletividades a CH ₄ , CO ₂ , C ₅₊ e C ₂ – C ₄ em função do tempo de reação, utilizando micromonólito na velocidade espacial de 0,6 mol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹ e diferentes temperaturas: T = 230°C (0 a 28h), T = 215°C (28 - 56h), T = 200° (56 - 84h) e T = 185°C (84 -112h)	70
Figura 4.8	Seletividade a CH ₄ (%) em função da conversão de CO (%) utilizando catalisadores sólidos, (a) não promovido e (b) promovido, e catalisador estruturado (c) em diferentes velocidades espaciais: v ₁ = 0,3, v ₂ = 0,4, v ₃ = 0,6 e v ₄ = 1,2 (mol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹) nas temperaturas de 185, 200, 215 e 230°C.....	72
Figura 4.9	Gráficos da energia de ativação aparente obtidos a partir da equação de Arrhenius (a) 0,5%Pt-20%Co/γ-Al ₂ O ₃ , (b) comparação entre 0,5%Pt-20%Co/γ-Al ₂ O ₃ e 20%Co/γ-Al ₂ O ₃ e (c) comparação entre 0,5%Pt-20%Co/γ-Al ₂ O ₃ e micromonólito, nas temperaturas de 185, 200, 215 e 230°C	74
Figura 4.10	Comparação entre os dados experimentais e simulados utilizando o catalisador promovido a 230°C e velocidades espaciais: v ₁ = 0,3, v ₂ =0,4, v ₃ = 0,6 e v ₄ = 1,2 mol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Principais reações na síntese de Fischer-Tropsch	27
Tabela 3.1	Propriedades da liga metálica Fecralloy® Goodfellow	47
Tabela 3.2	Condições utilizadas para a reação de Fischer-Tropsch	50
Tabela 4.1	Propriedades texturais dos catalisadores e suporte	57
Tabela 4.2	Caracterização dos catalisadores (20%Co/ γ -Al ₂ O ₃ e 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al ₂ O ₃) através da quimissorção de H ₂	59
Tabela 4.3	Valores de α , conversão de CO e seletividades a CH ₄ , CO ₂ , C ₅₊ e C ₂ – C ₄ em diferentes temperaturas e velocidades espaciais, no estado pseudo-estacionário, para o catalisador 20%Co/ γ -Al ₂ O ₃	66
Tabela 4.4	Valores de α , conversão de CO e seletividades a CH ₄ , CO ₂ , C ₅₊ e C ₂ – C ₄ em diferentes temperaturas e velocidades espaciais, no estado pseudo-estacionário, para o catalisador 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al ₂ O ₃	67
Tabela 4.5	Valores de α , conversão de CO e seletividades a CH ₄ , CO ₂ , C ₅₊ e C ₂ – C ₄ em diferentes temperaturas e velocidade espacial de 0,6 (mol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹), no estado pseudo-estacionário, para o micromonólito	70
Tabela 4.6	Energia de ativação aparente dos catalisadores sólidos e estruturado para diferentes velocidades espaciais nas temperaturas de reação de 185, 200, 215 e 230°C	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

\$/b	Dólar por Barril de Petróleo
\$/MMBTU	Dólar por Milhões de Unidade Termal Britânica
AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
ANP	Agencia Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis
BET	Brunauer, Emmett, Teller - Modelo para o Cálculo da Área Superficial Específica de Sólidos Porosos
BJH	Barrett, Joyner, Halenda - Modelo para Determinação de Parâmetros Texturais de Sólidos Porosos
BP	British Petroleum
BTL	Biomass-to-Liquids
C ₂ - C ₄	Hidrocarbonetos Leves (etano, propano e butano)
C ₅₊	Hidrocarbonetos Pesados
cel.pol ⁻²	Células por polegada ao quadrado
Co ⁰	Cobalto Metálico
COV	Componentes Orgânicos Voláteis
cp	Células por Polegada
CTL	Coal-to-Liquids
d.i.	Diâmetro Interno
DRX	Difração de Raios-X
EIA	Energy Information Administration
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
ExxonMobil	Exxon Mobil Corporation
E _a	Energia de Ativação Aparente ou Efetiva
Fecralloy	Liga metálica composta por ferro, cromo, alumínio itrio e zircônio
gás.gcat ⁻¹ .h ⁻¹	mols de gás de síntese dividido por grama de catalisador e hora
GTL	Gas-to-Liquids
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
Jet Fuel	Combustível para Aviação
k (T)	Constante de Velocidade
m/m	Relação Massa por Massa
m _{Alumina}	Massa de Alumina
ml.gcat ⁻¹ .h ⁻¹	Mililitros de gás de síntese dividido por grama de catalisador e hora

NO _x	Óxidos de Nitrogênio
NYACOL	Alumina Coloidal
P/P ₀	Pressão Parcial
R	Constante Universal dos Gases
r _{CH₄}	Taxa de Formação de Metano
r _{CO}	Taxa de Consumo de CO
RTP	Redução à Temperatura Programada
SASOL	South African Coal, Oil and Gas Corporation
SFT	Síntese de Fischer-Tropsch
SHELL	Royal Dutch Shell
SiC	Carbeto de Silício
SO _x	Óxidos de Enxofre
T	Temperatura
TCD	Detector de Condutividade Térmica
TEXACO	Texas Company Petroleum
TPD	Temperatura Programada de Dessorção
v/v	Relação Volume por Volume
v _e	Velocidade Espacial
vp	Volume de Poro
vt	Volume Total
WGS	Reação de Water Gas Shift
α	Fator de Probabilidade de Crescimento da Cadeia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	GÁS NATURAL NO MUNDO.....	18
2.1.1	Gás natural no Brasil	18
2.2	A TECNOLOGIA <i>GAS TO LIQUIDS</i>	19
2.2.1	Obtenção do gás de síntese	20
2.2.2	Aplicação	21
2.3	A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	23
2.3.1	A História	23
2.3.2	Mecanismo e cinética da síntese de Fischer-Tropsch	24
2.3.3	Influência das condições operacionais na síntese de Fischer-Tropsch	28
2.3.4	Catalisadores usados na síntese de Fischer-Tropsch	30
2.3.5	Catalisadores à base de cobalto	31
2.3.6	Catalisadores promovidos	32
2.3.7	Reatores na síntese de Fischer-Tropsch	33
2.4	SISTEMAS ESTRUTURADOS	34
2.4.1	Aplicação	36
3	METODOLOGIA	38
3.1	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES SÓLIDOS	38
3.1.1	Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores	38
3.1.2	Procedimento utilizados na preparação dos catalisadores	38
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	40
3.2.1	Espectrometria de absorção atômica	40
3.2.2	Difração de raios-X	41
3.2.3	Redução a temperatura programada	42
3.2.4	Análise textural	43
3.2.5	Quimissorção de hidrogênio	43
3.3	PREPARAÇÃO DO SISTEMA ESTRUTURADO.....	44
3.3.1	Reagentes utilizados na preparação do sistema estruturado	45
3.3.2	Procedimento utilizado na preparação do sistema estruturado	45
3.4	TESTE CATALÍTICO	48
3.4.1	Unidade escala de bancada	48

3.4.2	Procedimento experimental	49
3.5	DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	52
4.1.1	Difração de raios-X	52
4.1.2	Redução à temperatura programada	53
4.1.3	Análise textural	55
4.1.4	Quimissorção de hidrogênio	58
4.2	AVALIAÇÃO CATALÍTICA DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	60
4.2.1	Catalisadores convencionais	60
4.2.2	Catalisador estruturado	69
4.2.3	Avaliação comparativa entre os catalisadores	71
4.3	MECANISMO E MODELO MATEMÁTICO SIMPLIFICADOS PARA DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS	73
4.3.1	Determinação da energia de ativação aparente	73
4.3.2	Determinação do mecanismo e modelo simplificado para obtenção dos parâmetros cinéticos	76
5	CONCLUSÕES	81
	REFERÊNCIAS	83
	ANEXO	93

1 INTRODUÇÃO

Com os recursos energéticos não renováveis exaurindo-se, principalmente o petróleo, empresas do setor petrolífero buscaram novas reservas e matérias-primas que em conjunto com métodos alternativos possam produzir combustíveis. Tal busca, levou as empresas à exploração e à produção em áreas consideradas remotas, como exemplo, a do pré-sal brasileiro. Este, possuindo grandes reservas de petróleo e gás natural associado, constituído principalmente por metano (CH_4).

Com a necessidade de agregar valor à cadeia do gás natural, uma rota viável é a utilização da tecnologia *Gas-to-Liquids* (GTL), processo de transformação de reagentes gasosos, como o gás natural, em produtos líquidos, principalmente hidrocarbonetos isentos de contaminantes tais como enxofre, nitrogênio e oxigênio. Nessa reação, na presença de catalisadores, pode ser abordada basicamente em duas etapas. A primeira consiste na obtenção de uma mistura gasosa de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2), denominada de gás de síntese, a partir da reforma do gás natural, com a relação molar de CO/ H_2 sendo importante para a destinação de seu uso posterior. A etapa seguinte é a síntese de Fischer-Tropsch (SFT), na qual os produtos formados são uma mistura de água e hidrocarbonetos que variam de C_1 a C_{50} .

A SFT é considerada uma rota reacional de destaque, pois empresas como SASOL, SHELL e outras, conseguiram produzir combustível limpo e derivados de petróleo a partir do carvão e gás natural, principalmente. Além disso, possui grandes perspectivas devido a sua flexibilidade, podendo produzir uma gama de hidrocarbonetos líquidos que variam desde a gasolina ao diesel, ou formar parafinas e ceras (hidrocarbonetos de elevada massa molecular). A obtenção de uma determinada faixa destes produtos irá depender de parâmetros reacionais, tais como: catalisador, reator, pressão, composição de alimentação, velocidade espacial e temperatura.

Quanto aos catalisadores, os principais metais ativos são cobalto (Co), rutênio (Ru), ferro (Fe) e níquel (Ni). Os catalisadores à base de Ru são os mais ativos, entretanto seu alto valor impede sua aplicação industrial. Os compostos por Ni, apesar de possuírem elevada atividade, favorecem a formação de metano em condições industriais. Os constituídos de ferro, a altas temperaturas, produzem muitas olefinas e possuem pouca estabilidade. Os catalisadores à base de Co, apesar de serem mais caros que os de ferro, possuem elevada

seletividade a parafinas, a baixas temperaturas, e possuem maior estabilidade e baixo valor comercial quando comparados aos demais. Tais predicados, os destacam como principais catalisadores na SFT para produção de hidrocarbonetos de maior cadeia.

Apesar de trabalhos pioneiros e patentes usarem catalisadores a base de Co na SFT, principalmente quando a matéria-prima usada é o gás natural, existem promotores que podem melhorar consideravelmente suas características quanto à estabilidade, à seletividade e à atividade.

Entre os promotores utilizados em catalisadores à base de Co na SFT, pode-se destacar o rênio (Re), rutênio (Ru), platina (Pt) (COOK *et al.*, 2014; JACOBS *et al.*, 2002; JERMWONGRATANACHAI *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2002; MA *et al.*, 2012; HOFF *et al.*, 1993; VADA *et al.*, 1994 e WANG *et al.*, 2013).

Apesar da SFT possuir mais de 90 anos e dispor de catalisadores consolidados no setor industrial, ainda há necessidade para melhorias dos sistemas catalíticos e das limitações de transferência de calor e massa ao utilizar-se os reatores sólidos de leito fixo e leito de lama. Logo, a busca por soluções para os problemas impostos pelos fenômenos transporte, fez com que diversos pesquisadores os minimizassem utilizando um novo conceito de reatores baseados em sistemas estruturados, em especial os microcanais. Estes, possuem uma melhor distribuição do calor gerado na SFT e uma maior difusividade dos reagentes e produtos entre os sítios ativos, evitando gradientes de temperatura e concentração (ALMEIDA *et al.*, 2011; ARZAMENDI *et al.*, 2010; DEREVICH, ERMOLAEV e MORDKOVICH, 2012; HOLMEN *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2013; SHIN *et al.*, 2013 e TRONCONI, GROPPi e VISCONTI, 2014).

Ao utilizar-se os catalisadores em sistemas estruturados (microrreatores) na SFT, estes podem aumentar a conversão de monóxido de carbono (CO) e melhorar a seletividade dos produtos de interesse, diminuindo a formação de metano (CH₄). Resultado da comparação com as reações realizadas com catalisadores sólidos em reatores sólidos (ALMEIDA, 2010).

Outros fatores que podem influenciar na eficiência da SFT e seletividade dos produtos formados são condições operacionais, tais como temperatura, pressão e velocidade espacial (YANG *et al.*, 2014). À baixa pressão, a maioria dos produtos formados são hidrocarbonetos leves, com seu aumento favorecendo produtos de maior cadeia carbônica. E uma mudança na temperatura e na velocidade espacial pode influenciar em um maior consumo de CO, entretanto, isso geralmente acarretará numa maior produção de metano.

O presente trabalho apresenta como objetivo geral a produção de hidrocarbonetos sintéticos, através da síntese de Fischer-Tropsch (SFT), utilizando catalisadores sólidos ($20\% \text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e $0,5\% \text{Pt}-20\% \text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e estruturado ($0,5\% \text{Pt}-20\% \text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -micromonólito) à base de cobalto suportado em alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e promovido por platina (Pt).

Seus objetivos específicos são:

- Preparar e caracterizar catalisadores sólidos à base de cobalto suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, não promovido e promovido por platina (Pt), $20\% \text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $0,5\% \text{Pt}-20\% \text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivamente;
- Observar a influência das propriedades do catalisador diante da adição do promotor, a platina, através das técnicas de caracterização: difração de raios-X, redução à temperatura programada, análise textural e quimissorção de hidrogênio;
- Preparar de um catalisador estruturado através do recobrimento de um micromonólito com o catalisador $0,5\% \text{Pt}-20\% \text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- Teste catalítico da síntese de Fischer-Tropsch (SFT), com catalisadores sólidos ($20\% \text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $0,5\% \text{Pt}-20\% \text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e estruturado ($0,5\% \text{Pt}-20\% \text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -micromonólito) em reator de leito fixo;
- Verificar o efeito das condições operacionais na SFT, através da variação da velocidade espacial ($v_1= 0,3$, $v_2 = 0,4$, $v_3= 0,6$ e $v_4 = 1,2 \text{ mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) com os catalisadores sólidos, e verificar o efeito da variação de temperatura (185, 200, 215 e 230°C) nos catalisadores sólidos e estruturado;
- Avaliar o efeito do promotor (Pt) e do sistema estruturado em um catalisador sólido na SFT, através da conversão de CO e seletividades a CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$, CO_2 C_{5+} , além da probabilidade de crescimento da cadeia (α);
- Propor um mecanismo simples e desenvolver uma equação para o consumo de monóxido de carbono e formação de metano, para obtenção de parâmetros cinéticos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GÁS NATURAL NO MUNDO

Com a crescente crise energética e a conscientização ambiental, a busca por novas fontes e tecnologias menos agressivas ao meio ambiente, levou a inserção do gás natural como mais um insumo na matriz energética mundial. Uma das principais práticas atribuídas ao extraído da exploração e produção do petróleo de áreas consideradas remotas é a queima.

A queima do gás natural, pode ser considerado um dos problemas mais complexos do mundo, provocando emissões de CO₂ e outros gases do efeito estufa como, os óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x) e componentes orgânicos voláteis (COV) (GHORBANI, JAFARI e RAHIMPOUR, 2013).

Anualmente, cerca de 150 bilhões de metros cúbicos de gás natural são queimados, quantidade equivalente a 5% da produção mundial e, 23% e 30% das quantidades consumidas nos Estados Unidos e Europa, respectivamente (FARINA, 2010).

Ainda segundo Farina (2010), esta quantidade queimada é proporcional à emissão de 400 milhões de CO₂, feito realizado por cerca de 77 milhões de carros. Isso, sem mencionar o desperdício de um recurso natural que pode ser usado como insumo energético, agregando valor econômico do gás natural. Diante deste cenário, a substituição desta prática leva, as seguintes alternativas no uso do gás natural associado: reinjeção em poços, liberação para atmosfera na sua forma natural ou uso para fins energéticos (BRANCO, SZKLO e SCHAEFFER, 2010).

2.1.1 Gás natural no Brasil

A produção nacional de gás natural apresentou crescimento médio de 5,6% ao ano, atingindo 25,8 bilhões de m³ em 2012, quantidade 7,3% maior que em 2011 (ANP, 2013).

A produção *offshore* correspondeu a 19,7 milhões de m³, 76,3% do gás natural produzido no país. Por outro lado, a produção em terra caiu 0,4%, encontrando-se em 6,1 milhões de m³ (ANP, 2013).

O Brasil ficou na 34ª posição no ranking mundial de produtores de gás natural em 2012. Para o cálculo da posição brasileira, desprezou-se os volumes de queimas, perdas e reinjeção, no intuito de possibilitar a comparação com os dados mundiais publicados (ANP, 2013).

2.2 A TECNOLOGIA *GAS TO LIQUIDS*

As recentes descobertas de reservas de petróleo com grandes quantidades de gás natural associado, atraiu a atenção mundial sobre uma prática usual utilizada na exploração e produção destas áreas. Usualmente, o gás natural em excesso é queimado, causando problemas ambientais e econômicos. Logo, uma forma menos agressiva de lidar com o excesso de gás extraído, composto basicamente por metano (CH_4), é a tecnologia *gas-to-liquids* (GTL) que surge como uma ferramenta para minimizar perdas econômicas e reduzir prejuízos ambientais decorrentes da emissão de CO_2 e outros gases nocivos (GHORBANI, JAFARI e RAHIMPOUR, 2013).

A tecnologia GTL consiste em basicamente a transformação de gás natural em hidrocarbonetos líquidos de elevada pureza, ocorrendo em processos de múltiplas etapas através de reações catalíticas e geração de calor (DRY, 2004). Ela pode ser separada em duas etapas: a primeira consiste na obtenção do gás de síntese, este, uma mistura gasosa de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2), produzido pela desidrogenação e oxidação do metano (CH_4). A segunda, considerada a mais importante, é a produção de hidrocarbonetos líquidos (nafta, diesel, querosene, “Jet-Fuel”, parafinas) ou compostos oxigenados (dimetil-éter ou metanol), geralmente através da SFT, que é um processo baseado na hidrogenação de CO e polimerização do monômero CH_2 (DAI *et al.*, 2014).

Logo, a tecnologia GTL apresenta características interessantes diante das circunstâncias apresentadas pelo mundo na atualidade, como a crescente disponibilidade de gás natural, o aumento do preço do petróleo e a necessidade por tecnologias menos agressivas ao meio ambiente. Nesse contexto, o preço do gás natural em relação ao preço do petróleo, representa uma das principais razões delimitadoras de sua propagação, como pode ser visualizado na Figura 2.1.

Apesar de serem comercializados em escalas e valores diferentes, petróleo (\$/b) e gás natural (\$/MMBTU), pode-se correlacionar seus valores mercadológicos através de seus potenciais energéticos, utilizando-se a unidade termal britânica (BTU). Segundo conversões

da Petrobrás (2014), o barril de petróleo possui capacidade energética média de 5,46 MMBTU.

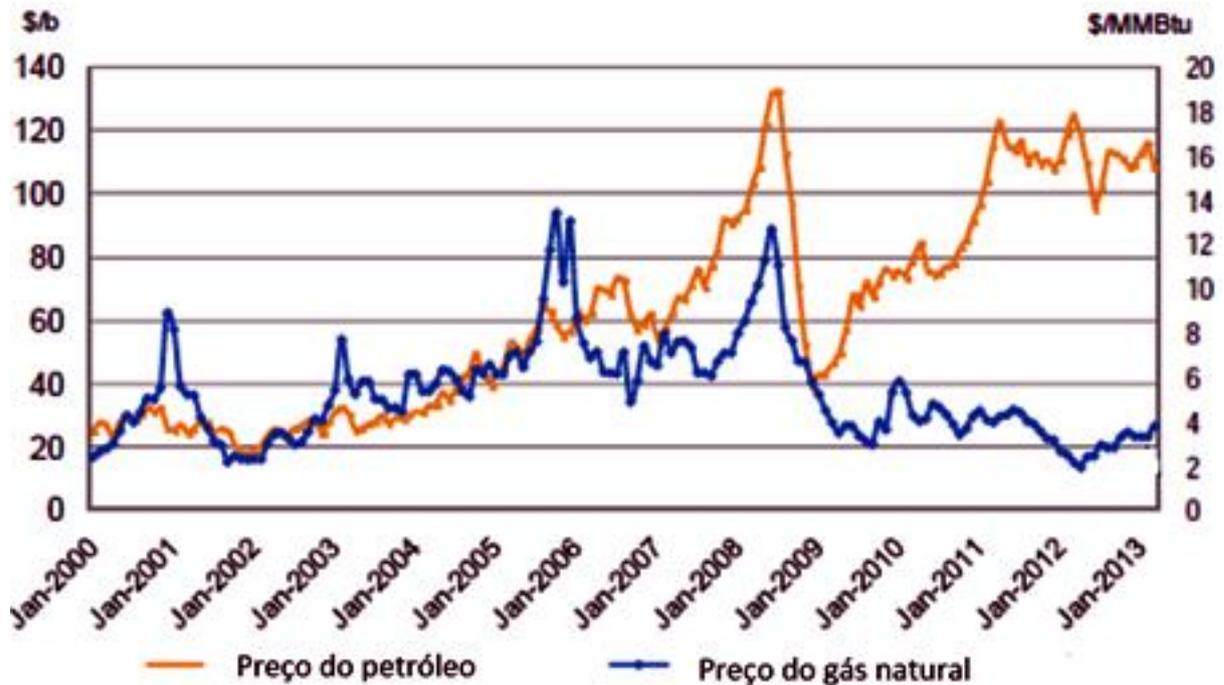


Figura 2.1 – Relação entre os valores do petróleo e gás natural no período 2000-2013.

Fonte: EIA (2014).

2.2.1 Obtenção do gás de síntese

Existem vários processos para a obtenção do gás de síntese, tais como: a reforma a vapor, a oxidação parcial, a reforma com CO_2 e a reforma autotérmica. Processos que são estabelecidos devido a suas aplicações na obtenção de hidrogênio, amônia e metanol.

A **reforma a vapor** é um processo catalítico endotérmico, realizado a altas temperaturas (1023-1173K) com grande aplicação industrial apesar do seu alto custo (CHEN *et. al.*, 2007).

A **oxidação parcial** é um processo não catalítico pouco exotérmico que consiste na oxidação parcial do gás natural com O_2 puro. Possui um custo elevado devido à necessidade da purificação do O_2 , além das temperatura e pressão operacionais serem elevadas (BHARADWAJ e SCHMIDT, 1995).

A **reforma com CO₂ ou reforma a seco** é uma reação mais endotérmica que a reforma a vapor. É aplicada para o transporte de calor. Sua utilização na geração do gás de síntese fornece uma mistura com relação molar de 1:1 de H₂/CO (CORTHALS *et al.*, 2008).

A **reforma autotérmica** é a combinação da oxidação parcial e da reforma a vapor. É um processo catalítico, no qual o catalisador à base de Ni é empregado em elevadas temperaturas (1173 -1273K) e moderadas pressões (1,6 - 2,0MPa), produzindo um gás de síntese com relação molar de H₂/CO com 2:1, este considerado ideal para a SFT (HALABI *et al.*, 2008).

2.2.2 Aplicação

Esta busca pela aplicação da tecnologia GTL pode ser baseada na necessidade de se agregar valor à cadeia produtiva do gás natural, em conjunto com as preocupações ambientais recentes. Logo, vários estudos buscaram satisfazer tais exigências, econômica e/ou ambiental, em várias localidades e com justificativas diversas.

Diante do cenário mundial, em relação ao gás natural, GHORBANI, JAFARI e RAHIMPOUR (2013) estudaram a eficiência desta tecnologia, o transformando na matéria-prima para síntese de Fischer-Tropsch, o gás de síntese. Esta é a principal rota da tecnologia GTL na obtenção de hidrocarbonetos e oxigenados, aumentando a disponibilidade de produtos no mercado, conceito sustentado como o estudo realizado por Rahimpour *et al.* (2012), que investigaram a utilização da tecnologia GTL na produção de energia, através da reforma de gases queimados em uma refinaria de gás no Irã.

Utilizando-se de um comparativo entre duas situações propostas, uma convencional e a outra inovadora, BRANCO, SZKLO e SCHAEFFER (2010) avaliaram a utilização de plantas GTL *offshore*, para diminuição da queima de gás natural no Brasil e viabilidade econômica. A primeira, convencional, é o aumento da produção de nafta e diesel, através de investimentos nas unidades de refino do petróleo. Entretanto, o problema ambiental causado pela queima ainda será o mesmo. Já a segunda, inovadora, é a tecnologia GTL, que diminui a queima do gás natural e ainda produz um diesel de alta qualidade. Comparando-se as duas situações citadas anteriormente, a segunda obteve uma redução de aproximadamente 337,51

toneladas de CO₂ emitidos na atmosfera no período de um ano (BRANCO, SZKLO e SCHAEFFER, 2010).

A Bolívia possui grandes reservas de gás natural, onde são produzidos cerca de 40 milhões de m³ por dia. Entretanto, sua demanda por diesel é muito maior que a oferta. E, devido à composição do petróleo disponível, processos de refino convencionais não podem ser usados. Com isso, Velasco *et al.* (2010) estudaram a possibilidade de se usar a tecnologia GTL em conjunto com a SFT, para produzir diesel e resolver os problemas acerca deste combustível, além de valorizar as reservas de gás natural do país, evitando que grande parte seja exportada com baixo valor de mercado.

Devido a incentivos governamentais nigerianos, houve a necessidade de se diminuir a queima do gás natural, prática sempre utilizada durante a exploração e produção do petróleo e refinados (STANLEY, 2009). Avaliou-se também, as perspectivas da tecnologia GTL para conversão do gás natural em diesel, nafta, querosene e óleos leves, que são produtos com alto valor comercial no mercado internacional, diminuindo a dependência de importação destes, aumentando a disponibilidade do mesmo no mercado interno e externo.

Além da preocupação econômica, a tecnologia GTL fornece produtos que podem minimizar prejuízos causados ao meio ambiente. Hassaneen *et al.* (2012) estudaram a comparação entre as emissões da queima de diesel convencional e de diesel por GTL, com este emitindo principalmente cerca de 5% a menos de CO₂, além de menores quantidades dos outros gases provenientes da combustão.

Os combustíveis produzidos, por esta rota, oferecem maiores valores de mercado que os obtidos a partir do refino do petróleo, por exemplo, seu diesel possui um alto número de cetano, baixo teor de enxofre e quantidades desprezíveis de aromáticos, assim, é considerado um combustível limpo e de alta performance (BERMÚDEZ *et al.*, 2011; SHIN *et al.* 2013 e SZETO *et al.*, 2012).

Sajjad *et al.*, 2014 apresentaram a viabilidade de se utilizar combustíveis produzidos pela tecnologia GTL em comparação ao diesel de petróleo e o biodiesel, ou seu uso de forma associada a estes. Também indicam que a adição de um combustível sintético produzido por Fischer-Tropsch, aos combustíveis usuais, pode impactar em um melhor desempenho do motor e emissões de poluentes.

Portanto, se a SFT for usada de forma extremamente eficiente, fornecendo produtos de elevado valor de mercado, a tecnologia GTL pode ser inserida definitivamente no cenário

mundial produzindo uma variedade de produtos petroquímicos (DE LA OSA *et al.*, 2012; LIRA, *et al.*, 2008 e TEISEH, CAPAREDA e REZEMON, 2012). Essa variedade de produtos gerados e seu apelo ambiental a torna a reação mais promissora para produção de hidrocarbonetos e compostos oxigenados de alto valor agregado, balanceando os custos de uma planta GTL (DE LA OSA *et al.*, 2012 e ZHANG *et al.*, 2010).

2.3 A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

2.3.1 A história

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) tem seu nome atribuído devido a dois pesquisadores, Franz Fischer e Hanz Tropsch, que na década de 1920 desenvolveram um processo que permitia converter metano em diesel de alta qualidade, lubrificantes e ceras. Esta reação foi desenvolvida na Alemanha após a primeira guerra mundial, devido a restrições comerciais impostas pela comunidade internacional, proibição de comercialização de petróleo e derivados, em conjunto com uma grande disponibilidade de carvão (DAVIS, 1997).

A síntese de Fischer-Tropsch ganhou destaque com seu uso na segunda guerra mundial, fornecendo combustível para o exército e força aérea alemã. Neste período, a Alemanha chegou a produzir cerca de 3,8 milhões de m³ de combustíveis provenientes da SFT, e a construção de nove plantas de operação do processo (STRANGES, 2007). Diante deste resultado, alguns países desenvolvidos buscaram aplicar esta reação de forma comercial, entretanto a exploração de petróleo e seu refino atingiram o ápice na mesma época, fazendo esta tecnologia perder espaço no cenário mundial (STRANGES, 2007).

Diante de sanções políticas impostas pela comunidade internacional, devido ao *apartheid*, a África do Sul ficou impossibilitada de importar petróleo. Impedido de obter combustíveis e derivados do petróleo do mercado externo, o governo sul-africano implantou a criação da SASOL (inicialmente chamada de *South African Synthetic Oil Limited*, hoje seu nome é *South African Coal, Oil and Gas Corporation*) na década de 1950. Dispondo de abundantes reservas de carvão, a empresa utilizou a SFT na obtenção de produtos necessários ao mercado interno, já que o processo tinha funcionado anteriormente na Alemanha (SCHULZ, 1999).

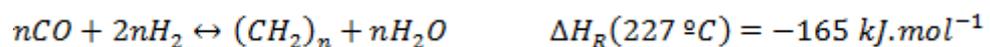
Com a crise do petróleo na década de 1970, provocada pela revolução iraniana, a SFT voltou a ser uma tecnologia investigada por empresas do ramo energético, tais como: BP, ExxonMobil, Shell e Texaco (STEYNBERG *et al.*, 1999). Pois, além de ser uma alternativa para suprir as necessidades dos produtos obtidos pelo petróleo, o diesel produzido pelo processo SFT possui melhores propriedades do que o obtido através do refino do petróleo. Algumas dessas propriedades são a quase ausência de enxofre e nitrogênio, baixo teor de aromáticos e possuem alto índice de cetano.

A descoberta de várias reservas de petróleo no mundo na década de 1990, aumentando sua disponibilidade e fazendo o preço do mesmo diminuir, acarretou em um impacto negativo na produção de combustíveis líquidos e derivados de petróleo através da SFT, tornando-a economicamente inviável diante das matérias-primas utilizadas na época (SCHULZ, 1999). Entretanto, o interesse na SFT não possui apenas apelo econômico, atraindo pesquisadores também pelos benefícios sociais e ambientais.

As tecnologias de transformação de matérias-primas de baixo valor comercial em hidrocarbonetos de elevado valor comercial são denominadas XTL (*Biomass-to-Liquids*, BTL; *Coal-to-Liquids*, CTL; *Gas-to-Liquids*, GTL). Dentre elas, destaca-se a transformação de gás natural, substância nociva e de disponibilidade vasta atualmente, em compostos petroquímicos e combustíveis menos agressivos ao meio ambiente.

2.3.2 Mecanismo e cinética da síntese de Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é um processo catalítico, bastante exotérmico, que pode ser separado em duas etapas: a primeira etapa é a formação de radicais, monômeros - (CH₂)-, através da hidrogenação do monóxido de carbono (CO); a segunda etapa é a polimerização dos radicais obtidos anteriormente, formando água e compostos de C1 até C50 (DRY, 2004 e ZHANG, KANG e WANG, 2010). Os principais catalisadores usados no processo são os que possuem a fase ativa composta por ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) ou rutênio (Ru). A reação pode ser representada por:



O mecanismo da reação pode ser apresentado pela seguinte ordem:

- 1- Adsorção de duas moléculas de hidrogênio;

- 2- Adsorção de uma molécula de CO;
- 3- Dissociação da molécula adsorvida de CO;
- 4- Transferência de dois átomos de hidrogênio para formar H₂O;
- 5- Dessorção da molécula de H₂O;
- 6- Transferência de dois átomos de hidrogênio para formar o radical CH₂;
- 7- Formação da ligação de C-C para gerar cadeias longas, polimerização.

Apesar de um mecanismo simplificado ter sido mostrado, ainda possuem particularidades a serem exploradas e questionamento a serem investigados. Pois ele não elucidada de forma clara se o H₂ se liga ao CO antes de dissociar-se ou espera o rompimento para associar-se ao radical C-.

Diante de tais questionamento, surgiram autores com mecanismos que se propuseram a explicar as etapas da reação. Esses mecanismos podem ser separados em 3 grupos: mecanismo de condensação, mecanismo de inserção do CO e mecanismo do carboneto.

O mecanismo de condensação é baseado no crescimento de uma cadeia de hidrocarbonetos que ocorre da reação normal de polimerização de condensação, através da adsorção das espécies CHOH com eliminação de água, conforme a Figura 2.2.

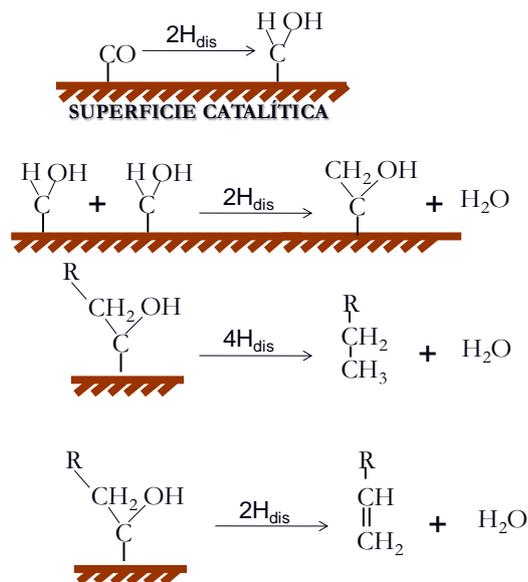


Figura 2.2 - Mecanismo de condensação para a SFT.

Fonte: ALMEIDA, 2010.

O mecanismo de inserção de CO é baseado no crescimento da cadeia de hidrocarbonetos através da inserção de um CO- intermediário que é adsorvido em um sítio

ativo formando um metal-alquil, que é posteriormente hidrogenado para formar ligações C-C, conforme Figura 2.3.

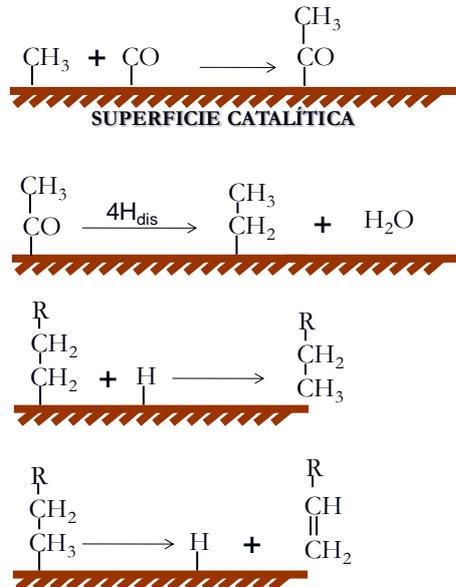


Figura 2.3 - Mecanismo de inserção de CO para SFT.

Fonte: ALMEIDA, 2010.

O mecanismo do carboneto é baseado na dissociação do CO, formando um intermediário C- que é hidrogenado gerando um radical -CH₂. Este radical se associa a outros radicais -CH₂ para formar o crescimento da cadeia, conforme Figura 2.4.

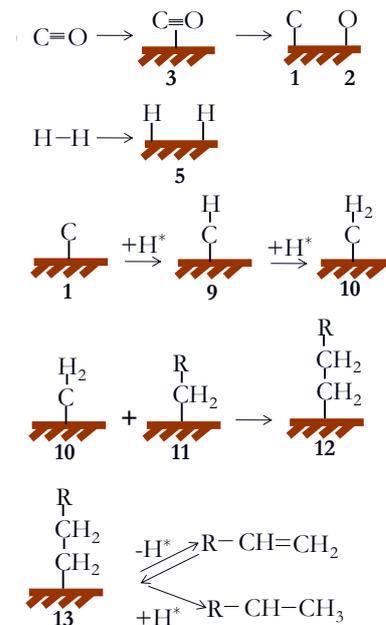


Figura 2.4 - Mecanismo do carboneto para a SFT.

Fonte: ALMEIDA, 2010.

Na síntese de Fischer-Tropsch ocorrem reações em paralelo e consecutivas, determinadas de acordo com as condições operacionais impostas. Dentre elas, as principais se encontram a seguir na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Principais reações na síntese de Fischer-Tropsch (ALMEIDA, 2010).

Parafinas	$(2n + 1) \cdot H_2 + nCO \rightarrow C_n H_{2n+2} + nH_2O$	(I)
Olefinas	$2n \cdot H_2 + nCO \rightarrow C_n H_{2n} + nH_2O$	(II)
WGS	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	(III)
Alcoóis	$2n \cdot H_2 + nCO \rightarrow C_n H_{2n+2}O + (n - 1) \cdot H_2O$	(IV)
Coque	$2CO \rightarrow C + CO_2$	(V)

A STF é uma reação de polimerização em etapas, na qual os produtos em geral, seguem uma distribuição de Anderson-Schulz-Flory (YANG, 2014). Diante desta distribuição, apresentada na Figura 2.5 e em conjunto com a Equação 1, pode-se estimar os produtos formados e correlacionar com a cinética proposta para prever a eficiência da reação.

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

Sendo: W_n é a fração em massa do produto contendo n átomos de carbono; n é o número de átomos de carbono do produto; α é a probabilidade de crescimento da cadeia, um dos parâmetros influenciados pelas condições operacionais.

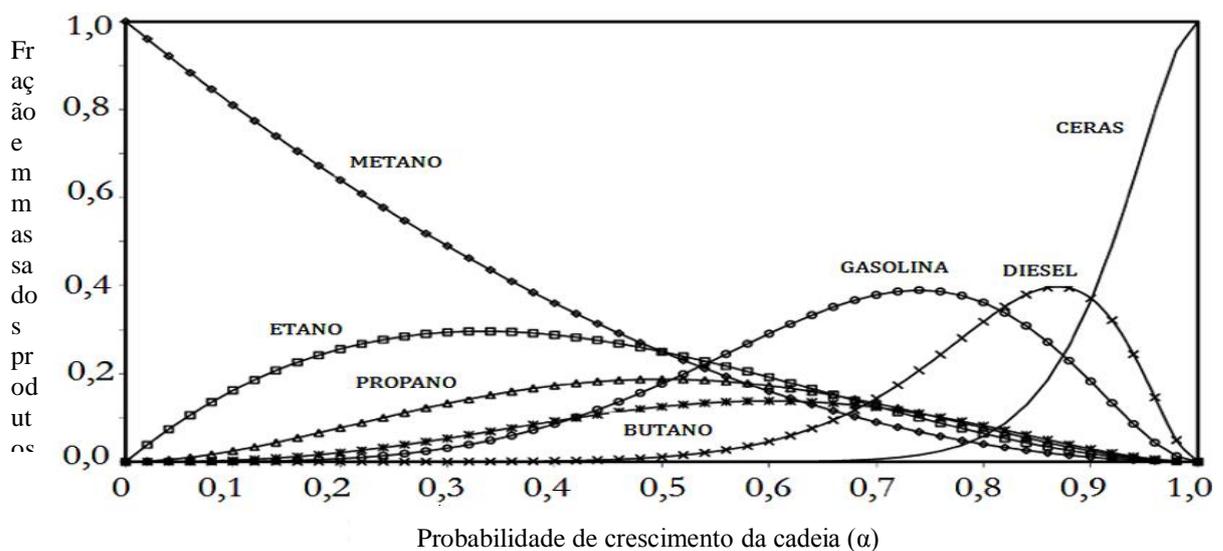


Figura 2.5 - Seletividade dos hidrocarbonetos formados em função do fator de probabilidade de crescimento da cadeia α , calculado com a Equação 1.

Adaptado: ALMEIDA, 2010.

A cinética está focada em dois métodos: um método que se concentra no consumo de CO usando expressões cinéticas empíricas ou modelos cinéticos relatados na literatura Botes, (2007) e Shin *et al.* (2014), o outro método procura identificar a distribuição dos produtos, principalmente hidrocarbonetos e oxigenados. Devido a facilidade de se determinar o consumo de CO em comparação aos produtos formados, pois as tecnologias de análise não possuem avanço suficiente para identificar todos os compostos gerados na SFT, o primeiro método é o mais difundido no estudo das reações envolvidas.

Com base para as cinéticas de catalisadores a base de Co, podemos citar os trabalhos desenvolvidos por Bhatelia *et al.*, 2014; Keyser, Everson e Espinoza (1998); Qian *et al.* (2013) e Van der Laan e Beenackers (2000) relataram equações cinéticas para modelos que avaliam o consumo de CO e dividiram os hidrocarbonetos em grupos de utilidade como: metano, etano, propano, butano, gasolina diesel e ceras.

2.3.3 Influência das condições operacionais na síntese de Fischer-Tropsch

O principal produto na síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é o metano (CH_4), devido a sua maior estabilidade e facilidade termodinâmica, entretanto sua formação é a mais indesejável como produto final (YANG *et al.*, 2014). Portanto, uma forma de otimizar a SFT é diminuindo a formação de produtos indesejáveis, ou seja, diminuindo a produção de metano.

Existem várias formas de manipular os produtos formados na SFT, entre eles destacam-se o catalisador utilizado, a temperatura de reação, a velocidade espacial dos reagentes, a pressão do sistema e a proporção molar entre H_2 e CO. E os parâmetros reacionais mais influentes sobre a seletividade dos produtos formados em reações com catalisadores de cobalto e rutênio são a temperatura e a pressão, através da mudança de reações secundárias (YANG *et al.*, 2014).

A distribuição dos produtos obtidos depende fortemente das reações secundárias sequenciais aos produtos primários formados, especialmente as olefinas. Reações secundárias de olefinas primárias podem ser hidrogenação (terminação da cadeia), reinserção de olefina (iniciação e proliferação da cadeia), craqueamento ou hidrogenólise e isomerização. Portanto,

as reações secundárias dominantes dos produtos primários formados dependem das condições operacionais impostas (YANG *et al.*, 2014)

Segundo Iglesia, Reyes e Madom (1991), temperaturas elevadas e baixa pressão de monóxido de carbono (CO) favorecem reações secundárias de craqueamento ou hidrogenólise sobre hidrocarbonetos primários formados.

Entretanto, Donelly e Satterfield (1989), informaram que um aumento na razão molecular entre H₂/CO favorece a formação de hidrocarbonetos de baixa massa molecular, ou seja, favorece as reações secundárias de hidrogenação e terminação da cadeia.

Segundo Dry (2002), um aumento na pressão total do sistema favorece a formação de hidrocarbonetos de maior massa molecular, ou seja, favorece as reações secundárias de iniciação e proliferação de cadeia.

Segundo Yang *et al.* (2014), uma diminuição na velocidade espacial do gás de síntese aumenta o tempo de residência dos reagentes no leito catalítico, logo aumentando a conversão de CO.

Iglesia, Reyes e Madom (1991) examinaram o efeito do tempo de residência na seletividade de hidrocarbonetos para catalisadores de Ru/TiO₂ em temperaturas de 476 a 483K, H₂/CO = 2:1, 0,55 a 0,60 Mpa utilizando um reator de leito fixo. O aumento do tempo de residência aumentou a massa molecular do produto formado, aumentando a quantidade de HC₅₊ e diminuindo a quantidade de CH₄.

Ma *et al.* (2012) investigaram o efeito da velocidade espacial em um catalisador de 25%Co/Al₂O₃ com diferentes promotores, com temperatura de reação de 493K, pressão de 2,2 Mpa e relação molar de H₂/CO = 2,1. Utilizaram a mudança na velocidade espacial para obter uma conversão de aproximadamente 50% para os diferentes catalisadores. A variação na velocidade espacial foi de 2,9 a 13,0 NL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ com a sua diminuição acarretando uma maior conversão de CO.

Shin *et al.* (2014) utilizando um catalisador 0,05%Pt-23%Co/Al₂O₃, pressão de 2,0Mpa, relação molar de H₂:CO = 2:1, em uma faixa de temperatura de 493 a 523K e velocidade espacial de 10 a 20 ml.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, que o aumento de temperatura aumentou a conversão de CO em cerca de 10% a cada 10°C e com o aumento da velocidade espacial a conversão de CO diminui cerca de 15%.

Yang *et al.* (2014) investigaram que em catalisadores de cobalto com promotores e em diferentes suportes o aumento da temperatura aumentou a conversão de CO com a seletividade dos produtos obtendo o mesmo comportamento, com o metano sendo o mais formado.

Apesar destas citações, a seletividade dos produtos obtidos em conjunto com várias conversões obtidas, por um conjunto de condições operacionais, ainda não é bastante clara.

2.3.4 Catalisadores usados na síntese de Fischer-Tropsch

Por se tratar de um processo catalítico, a principal forma de se obter os produtos desejados é através do uso de catalisadores que proporcionem atividade, estabilidade e seletividades satisfatórias.

Os catalisadores usados na SFT são os principais responsáveis pelos produtos obtidos, com o Fe (Arsalanfar, *et al.*, (2012); Li *et al.*, (2014); Mirzaei *et al.*, (2013)), Ni, Ru (Carballo *et al.*, (2011); Parnian *et al.*, (2014); Tavasoli, Pour e Ahangari, (2010); Xiong *et al.*, (2009)) e Co (Almeida, *et al.*, (2013b); Díaz, *et al.*, (2014); Karimi, *et al.*, (2014)) sendo os metais mais usados. Os catalisadores à base de ferro possuem mais baixo custo, tornando-se os mais atrativos para a SFT, entretanto favorecem a reação de *Water Gas Shift* (WGS), uma reação indesejada (VAN STEEN e CLAEYS, 2008).

Apesar de possuírem seletividades semelhantes, os catalisadores de Ni, Ru e Co apresentam características próprias quanto a seletividade dos produtos. O Ni apresenta afinidade à formação de metano em condições de produção industrial (SPATH e DAYTON, 2003). Em condições normais os catalisadores de Ru e Co possuem pouca propensão a reação de WGS (YANG *et al.*, 2010) e são altamente ativos na SFT. O Ru apresenta elevado preço, logo sua aplicação em larga escala fica inviável economicamente.

O catalisador à base de Co, apesar de apresentar uma menor atividade quando comparado ao Ni e ao Ru, apresenta menos custo operacional, além de apresentar alta atividade, alta seletividade a hidrocarbonetos C₅₊, estabilidade elevada e baixa tendência para a reação de WGS, por isso é o catalisador mais usado na SFT (SADEQZADEH *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2013 e ZHANG *et al.*, 2005).

2.3.5 Catalisadores à base de cobalto

Muitos pesquisadores estudaram a aplicação de catalisador à base de Co na SFT, reportando que seu uso aumenta a seletividade a CH_5+ e diminui a formação de CH_4 , em condições operacionais normais (ALMEIDA *et al.*, 2013; SHIN *et al.*, 2014; PARNIAN *et al.*, 2014; YANG *et al.*, 2014 e WANG *et al.*, 2013).

Os estudos realizados por Iglesias *et al.* (1994), apresentaram a base da fundamentação para a preparação dos catalisadores a base de Co, assim como as propriedades catalíticas que influenciam a SFT. Alguns pontos em destaques mostram a importante contribuição deste grupo de pesquisadores e seus trabalhos como:

- O efeito de promotores em catalisadores de Co diminuindo a temperatura de redução, minimizando a formação de óxidos na superfície;
- Mostraram uma correlação linear entre a atividade e a dispersão metálica.

O catalisador à base de Co é atualmente o mais comum utilizado na SFT, devido à alta atividade, seletividade de hidrocarbonetos CH_5+ , baixa atividade para reação de WGS e tempo de vida maior (SADEQZADEH *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2013; ZHANG, 2005).

Wu *et al.* (2015) observaram uma estabilidade e ausência da reação de WGS, indesejável, para catalisadores à base de Co em reações com mais de 400 horas, evidenciando a sua vantagem em relação aos catalisadores à base de Fe.

Ehrensperger e Winterlin, (2014) estudaram o estado da superfície de um catalisador de Co suportado em alumina durante uma reação da SFT realizada a 220°C , relatando que não houve mudança dos sítios ativos através da formação de óxidos ou carbonetos

Seu uso em vários suportes, como a alumina, titânia e sílica em reator de leito fixo, com ou sem o promotor Re, foi investigada por Holmen e colaboradores (Tsakoumis *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2013 e Zhu *et al.*, 2013) obtendo resultados na faixa de 10-50% de conversão de CO. Evidenciando que a natureza do suporte e o Re não influenciaram significativamente a dependência da conversão de CO com a seletividade.

Davis e colaboradores (Ma *et al.*, 2011 e GNANAMANI *et al.*, 2012) obtiveram uma conversão de CO na faixa de 12-90%, utilizando Co suportado em alumina, com ou sem o promotor Ru, em reatores de leito fixo e tipo lama.

Bhatelia *et al.* (2014) obtiveram uma conversão de 15 a 75% utilizando um reator de leito fixo com condições operacionais de temperatura entre 210 e 220°C, pressão entre 15 e 20 bar e relação molar de H₂/CO entre 1,4 e 2,1.

2.3.6 Catalisadores promovidos

Os promotores podem contribuir melhorando a atividade, a facilidade na redução dos e aumentando a estabilidade dos catalisadores. Isso acontece devido ao mecanismo de transbordamento de hidrogênio (KARACA *et al.*, 2011 e KHODAKOV, 2009). Esse mecanismo é o responsável por fazer que a adição de pequenas quantidades de metais nobres facilite na redução da fase ativa aumentando as suas quantidades e a sua dispersão, assim melhorando a conversão de CO e a seletividade dos produtos formados na SFT para hidrocarbonetos saturados e de cadeia longa.

Os efeitos de um promotor em catalisadores de Co são reportados em vários estudos, principalmente em catalisadores à base de cobalto suportados em alumina. Um promotor bastante utilizado é a platina, devido a seu menor valor em comparação a outros metais nobres e apenas pequenas quantidades são necessárias para diminuir a interação criada entre os óxidos de cobalto e a alumina (JACOBS *et al.*, 2002; MIYAZAWA *et al.*, 2013; PARNIAN *et al.*, 2014; TAVASOLI *et al.*, 2006 e WANG *et al.*, 2013).

Vada *et al.* (1994) reportaram que a adição de Pt ou Re em um catalisador de Co suportado em alumina aumentou significativamente a atividade, mas mantendo a seletividade igual. Eles propuseram que o aumento da atividade estivesse relacionado com o aumento do número de sítios ativos ocasionados na melhor redução dos óxidos.

Park *et al.* (2011) estudaram o efeito da adição de promotor para aumentar a estabilidade de um catalisador de Co suportado em alumina em uma reação da SFT durante aproximadamente 1000 horas num reator do tipo lama. Verificaram que o catalisador promovido por Pt sofreu menor desativação que um catalisador promovido por Ru, que pode ter ocorrido devido a menor deposição de carbonos poliméricos.

Sun *et al.* (2012) observaram que a adição de platina em um catalisador de Co suportado em alumina diminui a temperatura necessária para redução dos óxidos de cobalto.

Também relataram que a melhor temperatura de redução de obtida se encontra na faixa de 300 a 380°C.

Jermwongratanachai *et al.* (2013) observaram que a adição de pequenas quantidades de platina melhorou na redução das espécies de Co presentes no catalisador. Entretanto com o aumento da concentração de Pt, houve um aumento na seletividade a CO₂ e a CH₄ que pode ser justificada devido a reações indesejáveis de WGS. Também observaram que não há coordenação Pt-Pt, somente coordenação Pt-Co, logo toda platina adicionada interage para diminuir a interação entre o óxido de cobalto e a alumina.

Pirola *et al.* (2014) relataram que através da espectroscopia EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*) ocorre uma interação entre os átomos de platina de cobalto. E isso fez com que um catalisador à base de Co suportado em sílica aumentasse em 3 vezes a conversão de CO com a adição de 0,5% (m/m) do promotor Pt.

2.3.7 Reatores na síntese de Fischer-Tropsch

A natureza extremamente exotérmica da SFT, combinada com a alta atividade do catalisador de Co geram grandes gradientes de temperatura no leito catalítico. Isso faz com que a remoção do calor gerado no reator torne-se um ponto crucial no processo, evitando o favorecimento na reação e metanação, predominante em altas temperaturas, além de temperaturas moderadas serem ideais para aumentar o tempo útil do catalisador e a predominância na reação de formação de hidrocarbonetos CH₅₊ (DAI *et al.*, 2014).

Vários tipos reatores são usados na SFT, destacando-se os reatores de leito fixo, os reatores de leito fluidizado e os reatores de leito de lama. Todos possuem vantagens e desvantagens em relação aos fenômenos de transferência de massa e calor. Apesar de usados, nenhum deles propiciam todas as características adequadas para esse tipo de reação.

Segundo Almeida (2010), os reatores do tipo lama apresentam um melhor controle de temperatura, entretanto apresentam algumas limitações a transferência de massa. Já os reatores de leito fixo possuem limitações para remoção do calor, gerando grandes gradientes de temperatura. Entretanto, nos reatores de leito fixo não há a necessidade de separação dos produtos e catalisadores, além da mudança de escala de sua capacidade ser simples (Yang *et al.*, 2010), também possuem uma maior produtividade e simplicidade de operação (DAVIS,

2005 e MIYAZAWA *et al.*, 2013). Segundo Guettel e Turek (2009), um reator ideal para a SFT precisa possuir as características seguintes:

- Leito fixo catalítico;
- Pequena distância difusional devido à elevada eficiência do catalisador;
- Altamente eficaz na difusão mássica no sistema gás-líquido;
- Operar isotermicamente a altas temperaturas.

Entretanto, nenhum reator convencional possui todas as características mencionadas anteriormente, logo operam abaixo das condições ótimas. Logo, a busca por sistemas que possam minimizar as limitações encontradas foi necessária, fazendo muitos pesquisadores sugerirem os sistemas utilizados em reações ambientais, os sistemas estruturados (LIU *et al.*, 2013).

2.4 SISTEMAS ESTRUTURADOS

Estes sistemas abrangem os suportes, catalisadores estruturados e os reatores estruturados. Os suportes estruturados são estruturas tridimensionais com poros ou canais que disponham de grandes áreas superficiais e baixa perda de carga do fluido. Podendo recobrir os poros ou canais com catalisadores e adsorventes, por exemplo. Os suportes são classificados em três grandes grupos: malhas metálicas, espumas, monólitos (cerâmicos ou metálicos), onde os monólitos metálicos, Figura 2.6, apresentam maior destaque.

Os monólitos são formados por um conjunto de canais longitudinais em paralelo, separados por finas paredes. Sua principal característica na utilização em processos catalíticos é devido ao tamanho dos canais e a relação com a densidade das áreas de reação, expressa em células por polegadas (cp). Comparando-se as propriedades dos catalisadores monolíticos com os catalisadores sólidos, reduz-se substancialmente os problemas de atrito, há uma maior flexibilidade de orientação e uma facilidade de manuseio devido a sua estrutura compacta Almeida, (2010), e possuem, em geral, as seguintes características:

- Baixa perda de carga;
- Grande área de superfície por unidade de massa e volume;
- Fluido escorre de forma uniforme;
- Reduz os efeitos limitantes causados pela transferência de massa;

- Comportam-se como sistemas quase adiabáticos.

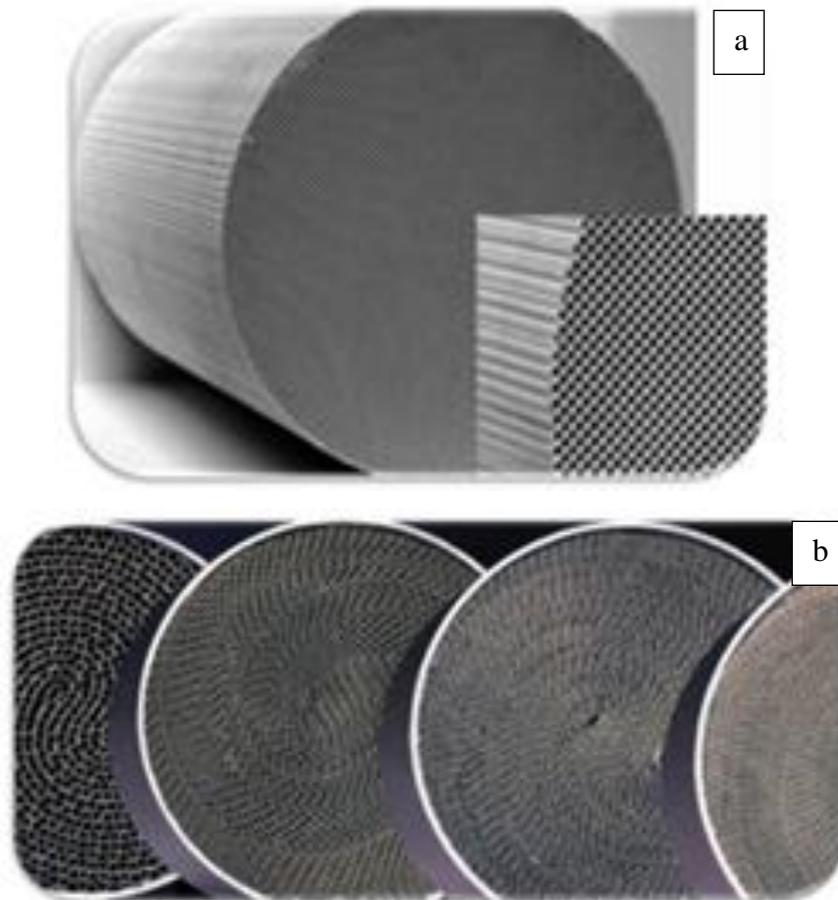


Figura 2.6 - a) monólito cerâmico; b) monólitos metálicos.
Adaptado: ALMEIDA, 2010.

Este mecanismo de distribuição de catalisadores sólidos em reatores de microcanais pode acarretar o aumento de desempenho de uma planta GTL. A sinergia gerada entre uma melhor hidrodinâmica de gás-líquido obtidos pelos microcanais e uma catálise eficiente obtida pelo catalisador depositado, proporciona um melhor rendimento da reação e uma seletividade de produtos desejados (ALMEIDA, 2010).

Portanto, as vantagens geradas pelos reatores de microcanais, apresentam uma perspectiva desta tecnologia tornar-se economicamente viável diante do uso de reações convencionais. Segundo Lerou *et al.* (2010), o crescente interesse industrial pelo uso da SFT em reatores de microcanais, torna-se atrativo em função da flexibilidade apresentada na utilização de espaços reduzidos e de difícil acesso, dispondo-se de uma planta compacta. Além disso, tem-se um processo ambientalmente favorável formando produtos comercialmente atrativos.

Diante das características apresentadas, os reatores estruturados de microcanais, ou microrreatores orientados, apresentam um maior interesse de sua aplicação no desenvolvimento do processo.

2.4.1 Aplicação

Esses sistemas possuem algumas vantagens quando comparados aos reatores convencionais. Segundo Liu *et al.* (2013), as principais vantagens são: menor perda de carga, menor área demandada para instalações e maior transferência de massa e calor. Por outro lado, mesmo possuindo propriedades desejadas e conceito simples para aplicação na SFT, seu desempenho está diretamente condicionado ao desenho dos canais, e principalmente às características dos catalisadores usados e aos depósitos nos microcanais. Assim, a interação do arranjo do reator com as condições operacionais tornam-se ferramentas importantes para melhor desempenho do processo (ZHAI *et al.*, 2010).

Ultimamente vários autores publicaram trabalhos sobre microrreatores, proporcionando avanços significativos para a utilização desta tecnologia no âmbito acadêmico e industrial (ALMEIDA *et al.*, 2013a; DEREVICH, ERMOLAEV E MORDKOVICH, 2012; HOLMEN *et al.*, 2013; KOLB, 2013; MALECHA, REMISZEWSKA e PIJANOWSKA, 2014; SIMSEK *et al.*, 2013; SHIN *et al.*, 2013; VISCONTI *et al.*, 2011 e ZHAO *et al.*, 2013). Diante destes estudos, destacaram-se a aplicação deste sistema no processo da tecnologia GTL via Fischer-Tropsch.

Chin *et al.* (2005) desenvolveram uma nova estrutura de catalisadores para a SFT, sobre espumas de Fecralloy com disposição do metal em uma fina camada de alumina pré-aquecida a 900°C. Estes suportes melhoram as propriedades de transferência, tornando-o ideal para o processo.

Guettel e Turek (2009) compararam o desempenho de quatro reatores diferentes utilizando a SFT. 1. Reator de leito fixo; 2. Reator tipo lama; 3. Monólito com reciclo; 4. Microrreator em regime laminar. Mostraram que o microrreator apresentou uma maior produtividade por unidade de volume de catalisador em comparação aos outros.

Lerou *et al.* (2010) destacaram algumas vantagens de utilização da SFT em microcanais, principalmente a minimização dos problemas impostos pelas limitações dos

fenômenos de transporte, as transferências de massa e de calor, aumentando a produtividade de 50% para até 300%. Além da utilização de espaços reduzidos em comparação aos reatores convencionais.

Diante destes resultados, em conjunto com sistemas de arrefecimento para a remoção de calor gerado. Arzamendi *et al.* (2010) investigaram a SFT em microrreatores de leito fixo com resfriamento por evaporação de água à alta pressão, evidenciando ser a melhor escolha para o processo.

Deshmukh *et al.* (2010) investigaram reatores de microcanais em várias escalas para a SFT, avaliando a seletividade de CH_5+ . Os reatores operaram à temperatura de 210°C e pressão de 24 bar. O maior reator testado, possuía cerca de 150g de catalisador, o qual apresentou uma conversão de CO de 72% e uma seletividade a CH_5+ de 85% e a seletividade a metano cerca de 10%, operados durante 4000 horas.

Almeida *et al.* (2011) investigaram diferentes suportes metálicos: 1. Espumas de alumínio; 2. monólitos em forma de colmeia com 350 cp; 3. Micromonólitos com 1180 cp com o catalisador de 0,5%Re-20% Co, em diferentes espessuras, utilizados na SFT. Em que a seletividade a CH_5+ foi maior para os monólitos de microcanais.

Chambrey *et al.* (2011) Compararam o desempenho de um reator convencional de leito fixo com um milireator de leito fixo. Utilizaram a platina como promotor em um catalisador de Co. As condições operacionais foram a temperatura a 200°C e a pressão a 20 bar, com uma relação molar H_2/CO de 2:1. Diante destas condições, o milireator apresentou uma maior atividade, com a vantagem sendo atribuída à melhor distribuição do calor gerado.

A utilização de espaços reduzidos proporcionou a possibilidade da instalação de uma planta GTL de microcanais *offshore*, via SFT, para produção de hidrocarbonetos, aproveitando-se o gás natural em excesso, que se encontra associado ao petróleo em áreas remotas (BRANCO, SZKLO e SCHAEFFER, 2010).

3 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias utilizadas na preparação e caracterização dos catalisadores sólidos (20%Co/ γ -Al₂O₃, 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃), na preparação do sistema estruturado (micromonólito) e nos testes catalíticos. Além da metodologia para simulação de resultados do catalisador 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃.

3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES SÓLIDOS

Esta seção está separada em duas subseções. A primeira informa os reagentes utilizados na preparação dos catalisadores em pó e a segunda relata o modo de preparação dos mesmos.

3.1.1 Reagentes utilizados na preparação dos catalisadores

- O suporte utilizado para os catalisadores sólidos foi a alumina comercial (γ -Al₂O₃), Sasol Catalox-150, SASOL;
- A fase ativa dos catalisadores (20%Co/ γ -Al₂O₃, 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃), cobalto metálico (Co⁰), foi obtida do sal precursor: Nitrato de cobalto hexahidratado [Co(NO₃)₂.6H₂O], da ISO FAR;
- A fase promotora do catalisador a base de cobalto, platina, foi obtida a partir de uma solução de hidróxido tetramina platina (II) [Pt(NH₃)₄(OH)₂] (9,09% v/v).

3.1.2 Procedimento utilizado na preparação dos catalisadores

Inicialmente calcinou-se a alumina comercial a 550 °C durante 5 horas com taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹. Fez-se um teste com esta alumina para determinação do volume de poros da mesma. Utilizando-se uma bureta com água, adicionou-se pequenas gotas em 1g de alumina, homogeneizando com uma espátula, até atingir um ponto de completa

aglomeração com aparência de uma pasta. Este é o estado do suporte indicando o ponto de umidade incipiente. O volume encontrado foi de $0,6 \text{ ml.g}^{-1}$. O volume de poro (vp) multiplicado pela massa utilizada de alumina (mAlumina), indica o volume máximo (vt) da solução (água e sal precursor da fase ativa) e da solução da fase promotora quando utilizada na impregnação, conforme Equação 2. Procedimento simplificado na Figura 3.1.

$$vt = vp \times mAlumina$$

(2)

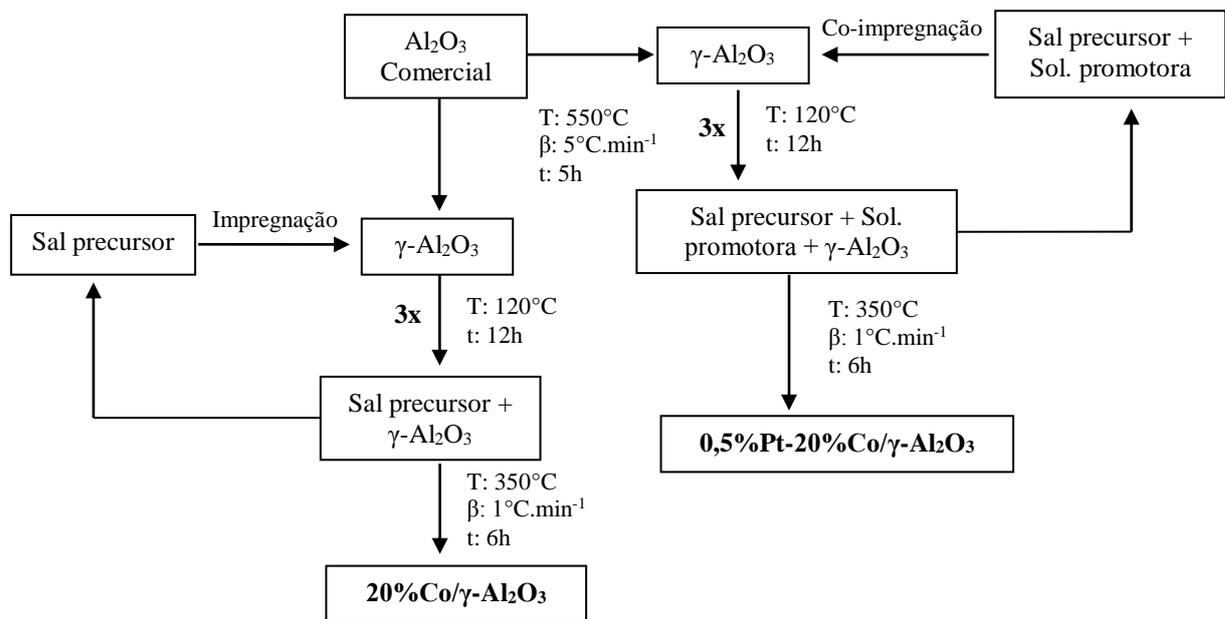


Figura 3.1 – Fluxograma da preparação dos catalisadores sólidos.

A técnica de impregnação por umidade incipiente foi a utilizada para impregnação da fase ativa (Co^0) de ambos catalisadores ($20\% \text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $0,5\% \text{-} 20\% \text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). A técnica de co-impregnação foi a utilizada para impregnação da fase promotora (Pt^0) do catalisador ($\text{Co-Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Diante da solubilidade do nitrato de cobalto hexahidratado em água ser de $1,34 \text{ g.ml}^{-1}$, verificou-se a possibilidade de uma impregnação a volume de poro do suporte, entretanto esta possibilidade não foi possível.

$20\% \text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: A impregnação foi realizada de forma sucessiva em três etapas. A cada etapa o catalisador foi seco a 120°C durante 12 h. Após a última impregnação, o catalisador foi calcinado a 350°C por 6h usando-se uma rampa de aquecimento de 1°C.min^{-1} Resultando em uma quantidade teórica de 20% m/m de cobalto metálico, proveniente do sal do sal precursor nitrato de cobalto hexahidratado

$0,5\% \text{Pt-} 20\% \text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Foi preparado de forma análoga ao catalisador ($20\% \text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), com o uso da técnica de co-impregnação. Resultando em uma quantidade teórica de

20% m/m de cobalto metálico, proveniente do sal do sal precursor nitrato de cobalto hexahidratado e em uma quantidade teórica de 0,5% m/m de platina metálica, proveniente da solução de hidróxido tetramina platina (II).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Esta seção é dividida em 5 subseções, nas quais encontram-se descritas as técnicas instrumentais utilizadas na caracterização do suporte e catalisadores calcinados. Estas técnicas são usadas para conhecimento da composição química, textura, estrutura e morfologia, dos catalisadores.

3.2.1 Espectrometria de absorção atômica

A espectroscopia de absorção atômica (AAS) é uma técnica analítica quantitativa utilizada para determinação de elementos químicos em solução. A mesma foi utilizada para determinar a quantidade de cobre metálico presente nos catalisadores em pó, corrigindo o valor obtido teoricamente.

Esta técnica é baseada na possibilidade de átomos de um elemento em estado livre serem capazes de absorver energia em comprimentos de onda característicos. Para produção de átomos em estado livre, usa-se uma chama, que fornece um sinal para o espectrômetro de absorção atômica registrando a energia liberada através de espectros. Esta teoria é baseada na lei de Lambert-Beer, que relaciona a concentração de átomos livres na chama com a absorbância, indicando suas proporcionalidades, conforme Equação 3.

$$\text{Absorbância} = \log I_0 / I_t = K \cdot C \cdot L' \quad (3)$$

Sendo: I_0 é a intensidade de incidência emitida pela fonte de luz, I_t intensidade transmitida, K é uma constante de proporcionalidade, C é a concentração do metal e L é o comprimento do caminho percorrido.

Com isso, foi necessária uma calibração para determinação do elemento cobalto. A calibração foi feita com soluções padrão de concentrações conhecidas, obtendo-se uma curva que relaciona a absorbância com a concentração.

Como a amostra se encontrava na forma sólida, fez-se necessária a digestão da mesma. Este procedimento foi realizado utilizando-se uma mistura de ácidos (2/3 HNO₃ e 1/3 de HCL em volume, denominada água régia) juntamente com de HF (3/5 do volume total) e aquecimento a 150°C até digestão total da amostra. O resíduo foi filtrado e solubilizado com água deionizada.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro de absorção atômica, AA-6300 SHIMADZU. As soluções padrões para a curva de calibração foram preparadas utilizando-se um padrão de Co da SpecSol (1000mg.L⁻¹). As análises foram realizadas no LAMSA localizado no departamento de Engenharia Química da UFPE.

3.2.3 Difração de raios-X

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica que investiga as fases cristalinas dos sólidos. A mesma consiste na incidência de um feixe de raios-X através da amostra a ser investigada, difratando-a em várias direções em função da simetria do agrupamento de átomos. Utilizando-se a Lei de Bragg, através do padrão de intensidade, pode-se interpretar a localização dos átomos no cristal. Sua ilustração encontra-se na Figura 3.2.

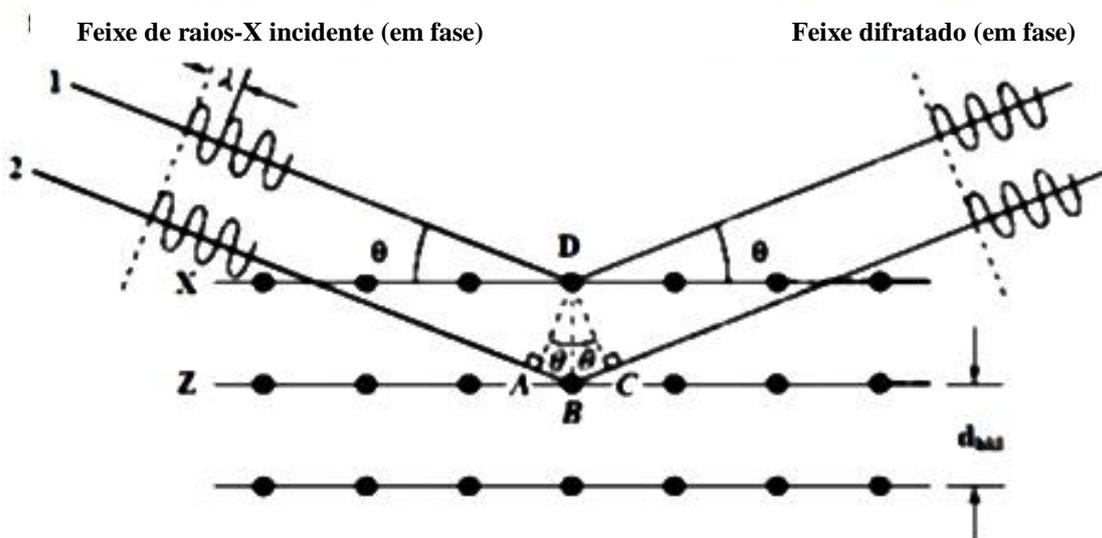


Figura 3.2 - Difração de raios-X ilustrando a Lei de Bragg.

A Lei de Bragg é descrita conforme a Equação 4:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta; \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (4)$$

sendo, n a ordem de difração, λ o comprimento de onda do raios-X, d a distância entre dois planos e θ o ângulo entre o raio-X incidente e o plano de rede.

Se o ângulo de incidência satisfizer à Equação 6, os raios-X serão refletidos pelo cristal. Caso contrário, a interferência será destrutiva.

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (5)$$

O resultado de uma análise de DRX fornece um difratograma que registra a intensidade da radiação nos ângulos investigados. Quando a condição de Bragg for satisfeita, registram-se picos com intensidades relativas entre os planos cristalográficos.

O suporte e os catalisadores desse trabalho foram caracterizados por difração de raios-X empregando-se o método de pó. As amostras foram analisadas em difratômetro da marca Bruker, modelo D8 Advanced, utilizando radiações de Cu-K α ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), filtro de níquel, voltagem de 30 kV e corrente do tubo de 30 mA. As medições foram realizadas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). As condições operacionais de análise foram: varredura angular 2θ de 10° a 90° , passo angular de $0,05^\circ$ e tempo de passo igual a 1,25s.

3.2.4 Redução à temperatura programada

A técnica de redução à temperatura programada (RTP) foi proposta por Robertson *et al.* (1975). Ela consiste na redução das espécies redutíveis de uma amostra, passando-se uma corrente de gás que contém uma pequena quantidade conhecida de hidrogênio gasoso. A temperatura do meio é aumentada progressivamente à velocidade constante. Na saída do sistema, encontra-se um detector de condutividade térmica (TCD), que mede o consumo de hidrogênio durante o experimento, registrando uma diminuição da quantidade de hidrogênio na saída, registrando um pico através do sinal obtido.

As análises de RTP foram utilizadas para se determinar as melhores condições experimentais para redução dos catalisadores em pó produzidos, verificando o efeito da adição do promotor, no caso desta dissertação, a platina.

A mistura gasosa utilizada foi ar contendo 1,55% de H₂, partindo-se da temperatura ambiente até 800°C com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. As amostras foram analisadas no equipamento de medida de TPR/TPD e quimissorção por pulso modelo SAMP3 da Termolab Equipamentos Ltda. do Rio de Janeiro, que está localizado no departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, no laboratório de Catálise e Combustíveis.

3.2.5 Análise textural

As características texturais dos sólidos, no caso deste trabalho, suporte e catalisadores em pó, são definidas pela sua área específica, forma e tamanho de poro. A técnica de determinação das propriedades texturais de sólidos, utilizando-se a adsorção de um gás inerte, possui vasta aplicação nas diversas áreas tecnológicas, principalmente, a catálise. Este método é baseado nas informações obtidas na isoterma de adsorção-desorção do gás.

O equipamento utilizado para as análises do suporte e catalisadores em pó foi um Micromeritics ASAP 2000 y ASAP 2020. Os gases utilizados foram N₂ e He (ar líquido, pureza 99,999%). Mediu-se a temperatura normal de ebulição do N₂ (77K a pressão atmosférica). As medidas de adsorção-desorção de N₂ foram realizadas pelo procedimento volumétrico estatístico. A diferença entre a massa da amostra desgaseificada e gaseificada é utilizada para obtenção dos dados.

3.2.6 Quimissorção de hidrogênio

A quimissorção de hidrogênio é a técnica mais usual na determinação da dispersão metálica nos catalisadores. Suplantada na teoria cinética dos gases, considera que os mesmos possuem movimentação aleatória, e assim produzem colisões entre si e as paredes do recipiente em que se encontram. As moléculas que colidem com a parede, podem vir a ficarem aderidas por um breve intervalo de tempo, e com a transferência de energia mudam de fase, voltando rapidamente para a fase gasosa. Quando existe um excesso de moléculas adsorvidas na superfície, denomina-se como quantidade adsorvida.

A adsorção química pode ser associada a forças eletrostáticas ou forças covalentes, enquanto que a adsorção física é associada a forças de Van der Waals. Na quimissorção ocorre apenas a formação de uma camada adsorvente, mas na fisissorção ocorre formação de várias camadas.

A técnica consiste em se promover uma adsorção química entre o hidrogênio e os metais presentes no catalisador. Dispondo da quantidade de metal impregnado e da quantidade de hidrogênio adsorvido, pode-se calcular os átomos reduzidos.

Passou-se pulsos de H₂ de quantidade conhecida, sobre uma quantidade de amostra determinada. Analisou-se a quantidade de H₂ na saída por um TCD até se obter um sinal constante, indicando saturação da amostra. Conhecida a quantidade total de átomos de cobalto presentes na amostra e os que se encontram na superfície, é possível conhecer a dispersão do mesmo.

Após a redução total das espécies metálicas presentes no catalisador, utiliza-se pulsos de O₂, analisando-se o consumo com um TPD. Conhecendo-se a quantidade de O₂ consumida, e relacionando a oxidação do Co⁰ a Co₃O₄, obtém-se a porcentagem de átomos reduzidos.

Os catalisadores foram submetidos ao mesmo processo, primeiro foram reduzidos a 350°C por 6 horas, depois obteve-se as isotermas de adsorção de H₂ a 100°C e as isotermas de dessorção de O₂ a 400°C. A porcentagem de redução foi calculada, a partir da reoxidação (átomos de Co reduzidos) dividida entre o total de átomos de Co presentes no catalisador, conforme Equação 4. A dispersão dos átomos superficiais (calculados com o volume de H₂ adsorvido), foi calculada dividindo-se pelo total de átomos de Co presentes no catalisador, conforme Equação 6. O diâmetro de Co⁰ foi determinado, usando-se a suposição de que todas as partículas são esféricas, usando-se a Equação 7.

$$\%D = \frac{(n^{\circ} \text{ de Átomos de cobalto na superfície} \cdot 100)}{(n^{\circ} \text{ total de Átomos de cobalto}) \cdot (\text{fração reduzida})} \quad (6)$$

$$D_{\text{Co}} = \frac{96,2}{\%D} \quad (7)$$

3.3 PREPARAÇÃO DO SISTEMA ESTRUTURADO

Esta seção está dividida em duas subseções. A primeira lista os reagentes utilizados na preparação do sistema estruturado e a segunda relata como ele foi preparado.

3.3.1 Reagentes utilizados na preparação do sistema estruturado

- Alumina coloidal AL20, NYACOL Nano Technologies, Inc;
- Ácido nítrico 65% (2M), J. B. Baker;
- Catalisador calcinado: 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃, preparado na seção 3.1.2.

3.3.2 Procedimento utilizado na preparação do sistema estruturado

Esta seção é referente à metodologia utilizada na preparação do sistema estruturado utilizado (micromonólito) no teste catalítico relatado na seção 3.4. Sua construção consiste em basicamente duas etapas:

- Construção mecânica dos micromonólitos;
- Suspensão e recobrimento do micromonólito.

Construção mecânica dos micromonólitos: A liga metálica utilizada para construção do micromonólito foi a liga Fecralloy® fabricada pela empresa Goodfellow. Na Tabela 3.1, encontram-se as propriedades físicas e químicas da liga.

A construção do micromonólito, a partir de uma placa de Fecralloy®, consiste basicamente em três etapas. Elas estão representadas a seguir, na Figura 3.2.

- a) Foi cortada uma lâmina de Fecralloy® retangular com 3cm de largura e 36 cm de comprimento. A lâmina foi lavada com água e sabão, e enxaguada em água. Depois, foi lavada em acetona e colocada para secar à temperatura ambiente.
- b) A construção dos microcanais, a partir das lâminas de Fecralloy®, foi obtida com a ajuda de um equipamento desenhado na Espanha. O equipamento é formado por roldanas onduladas, conforme na Figura 1 (b) que produzem x células por polegada ao quadrado.

c) A formação do micromonólito é concluída, enrolando-se a placa de Fecralloy® ondulada sobre um mesmo eixo e fixando-a com um fio de metal.

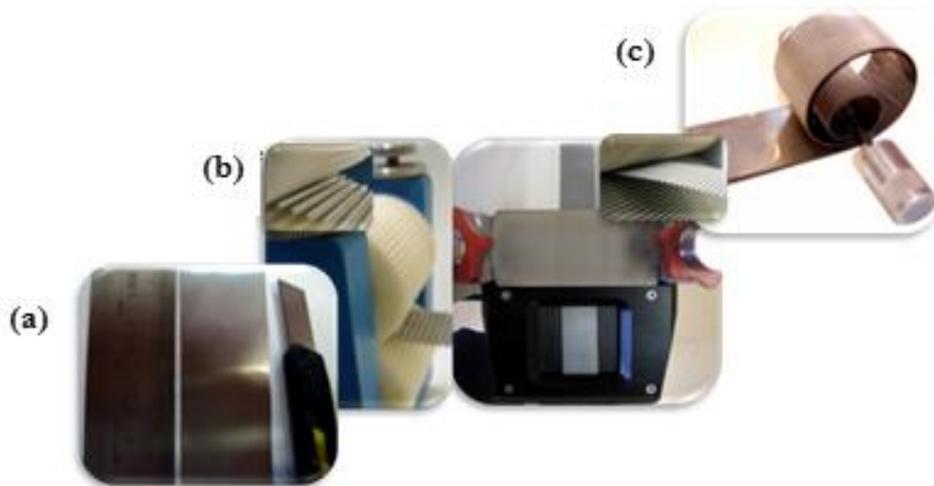


Figura 3.3 – Esquema da construção do micromonólito. (a) lâminas de Fecralloy®, (b) construção dos microcanais e (c) construção do micromonólito.

Fonte: Almeida (2010).

Após a obtenção do micromonólito, o mesmo sofre um pré-tratamento, que consiste em calciná-lo a 900 °C por 22 horas. O resultado final, para um micromonólito com 1200 cel.pol⁻², encontra-se a seguir, na Figura 3.4.

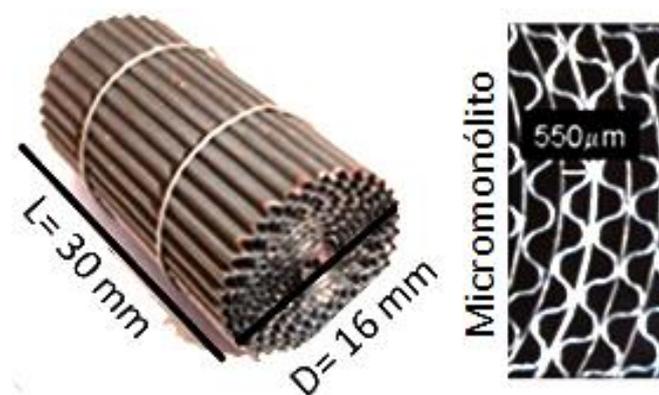


Figura 3.4 - Micromonólito obtido de uma lâmina de Fecralloy®, com 1200 cel.pol⁻², calcinado e usado como suporte do sistema estruturado.

Adaptado: Almeida (2010).

Suspensão e recobrimento do micromonólito: O recobrimento do suporte estruturado (micromonólito) foi realizado pela técnica de recobrimento por imersão, denominada *washcoating*.

A metodologia: A suspensão foi formada utilizando-se uma quantidade do catalisador sólido (0,5%Pt-20%Co/γ-Al₂O₃) produzido na seção 3.1.2. Este catalisador foi escolhido por apresentar maior atividade. Ele foi pulverizado em um moinho de bolas por 4 horas a 500 rpm

com agitação magnética. Com agitação leve, o catalisador pulverizado foi adicionado lentamente em um recipiente contendo água acidificada com HNO_3 ($\text{pH} = 3$). Após a adição do catalisador, agitou-se a solução durante 30 minutos com 300 rpm. Depois, adicionou-se lentamente a solução de NYACOL a 20% m/m, deixando a mistura sob agitação durante 18 horas até atingir a estabilidade.

O recobrimento do micromonólito ocorreu por *washcoating* na suspensão durante 1 minuto, depois foi centrifugado por 20 segundos e seco em um forno a 100°C por 15 minutos. Após secagem, foi pesado e conferido a massa de catalisador impregnada no sistema estruturado. Esse procedimento foi repetido até ser atingida a massa final do catalisador (0,5%Pt-20%Co/ γ - Al_2O_3), 0,250g sobre o sistema estruturado. Após atingida a massa desejada, levou-se o micromonólito para um forno tipo mufla e calcinou-o a 350°C por 6 horas com taxa de aquecimento de $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, conforme metodologia descrita em Almeida (2010).

Tabela 3.1 - Propriedades da liga metálica Fecralloy® Goodfellow.

Marca Registrada usual:	Fecralloy®
Descrição Geral:	Liga metálica com elevada resistência ao calor e à corrosão a altas temperaturas.
Composição:	Fe: 72,8%; Cr: 22%; Al: 5%; Y: 0,1%; Zr: 0,1%
Propriedades Elétricas	
Coeficiente de temperatura (K^{-1})	0,0001
Resistividade elétrica (μOhmcm^{-1})	134
Propriedades magnéticas	
Temperatura de Curie ($^\circ\text{C}$)	600
Propriedades mecânicas	
Expansão (%)	<25
Resistência à tração (MPa)	560
Propriedades físicas	
Densidade (g cm^{-3})	7,22
Ponto de fusão ($^\circ\text{C}$)	1380-1490
Propriedades térmicas	
Condutividade térmica ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	16 – 23
Coeficiente de expansão térmica	11,1 a 20-100 ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)

Adaptado: Almeida (2010).

3.4 TESTE CATALÍTICO

3.4.1 Unidade escala de bancada

A unidade onde ocorreu a síntese de Fischer-Tropsch (SFT) é composta basicamente de cilindros de gases, válvulas, linhas de gases, forno, reator, condensador e cromatógrafo. Os equipamentos serão descritos posteriormente na seção 3.4.2. Seu desenho encontra-se demonstrado no esquema da Figura 3.5.

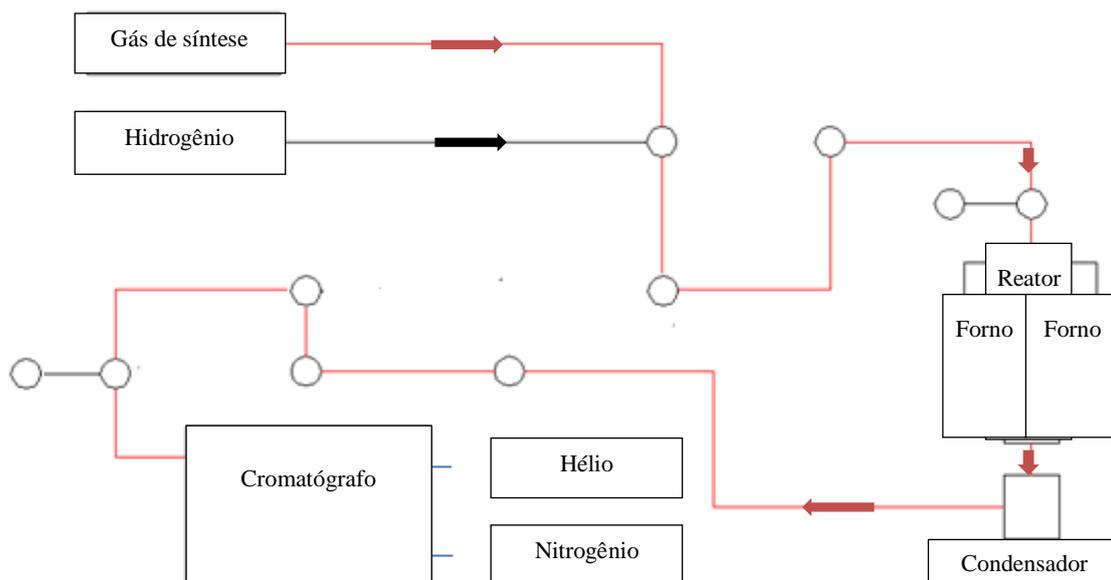


Figura 3.5 - Esquema da unidade de bancada para a síntese de Fischer-Tropsch.

Para análise dos produtos formados na SFT realizada na unidade, utilizou-se um cromatógrafo a gás. O mesmo é composto por um conjunto de válvulas e colunas, representadas no esquema a seguir, na Figura 3.6.

O cromatógrafo é formado por colunas (Figura 3.6) que possuem as seguintes designações:

- a) Coluna 1 – Não utilizou-se esta coluna.
- b) Coluna 2 – É uma coluna empacotada do tipo DC 200 que tem por objetivo remover os pesados.
- c) Coluna 3 – É uma coluna do tipo HAYESEP N que tem por objetivo separar os gases permanentes (N_2 , O_2 , H_2 , CH_4 , CO , CO_2) dos demais hidrocarbonetos.
- d) Coluna 4 – É uma coluna do tipo Peneira Molecular 5^a que tem como objetivo a separação de hidrocarbonetos leves, CO , CO_2 , H_2 e N_2

Essas colunas possuem uma sequência de válvulas que se movem em sentidos circulares com o objetivo de direcionar o fluxo de gás para cada momento da análise do mesmo. O detector posicionado no fim do cromatógrafo, responde, através de sinais, quais compostos estão sendo identificados.

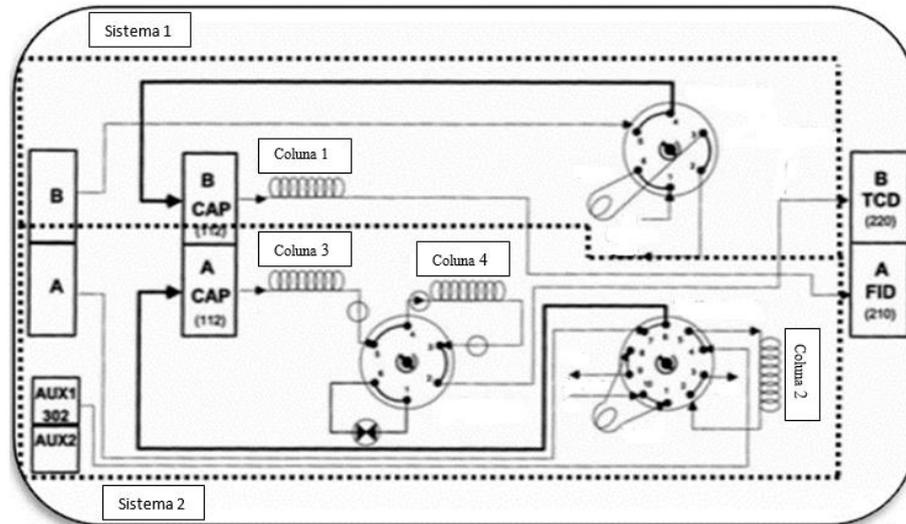


Figura 3.6 - Esquema de válvulas e colunas do cromatógrafo a gás.

3.4.2 Procedimento experimental

A Síntese de Fischer-Tropsch (SFT) foi realizada em uma unidade escala de bancada. O sistema está composto por um reator tubular (leito fixo) de aço inoxidável (d.i. 0,8 cm), um forno automático (ThermoScientific, Lindberg blue M) e um cromatógrafo a gás *online* (Agilent Technologies, 7890A GC System). O gás de síntese utilizado foi uma mistura gasosa com proporção molar de H₂:CO de 2:1, composta por 3% N₂, 10% CO, 20% H₂ e He 67%.

Os catalisadores utilizados (Co/ γ -Al₂O₃ e Pt-Co/ γ -Al₂O₃) foram diluídos com carvão de silício (SiC) com tamanho de partículas menor que 400 mesh, numa proporção mássica de 1:5. A redução catalítica foi realizada *in situ* com vazão de H₂ de 120 mL.min⁻¹.g_{cat}⁻¹, pressão de 1 bar, a 360°C com duração de 10 h e taxa de aquecimento de 1°C.min⁻¹. Ao término da redução, o reator foi resfriado para 170°C. O sistema foi submetido a pressão de 2,0 MPa, com uma mistura gasosa contendo o gás de síntese. Após atingida a pressão desejada, iniciou-se um aquecimento até 230°C com taxa de aquecimento de 1°C.min⁻¹, atingida essa temperatura, iniciou-se a reação. Para cada sequência de reações experimentais, a vazão de

gás de síntese foi fixada e variou-se a temperatura (T) de reação, iniciando-a em 230°C→215°C→200°C→185°C (utilizando-se uma taxa de resfriamento de 1°C.min⁻¹).

Cada sequência experimental teve duração de aproximadamente 120 h, sendo considerado para cada temperatura cerca de 30 h de reação (tempo suficiente para a reação alcançar o estado estacionário). Um condensador a 90°C foi utilizado para remoção de hidrocarbonetos pesados e produtos líquidos entre o reator e o cromatógrafo a gás. Os gases produzidos H₂, CH₄, CO₂, padrão interno N₂, hidrocarbonetos leves (C₂-C₄) e a conversão de CO, foram quantificados por meio de um (TCD). Finalizada as 120 horas de experimento, o reator foi descarregado e lavado (água e sabão, enxaguado com água). Completando o procedimento de lavagem com n-hexano aprisionado no reator a 400 °C por 3horase taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Foram realizadas sequências de reações experimentais para as velocidades espaciais (v_e) de 0,4, 0,8, 1,5 e 3,0 mols gás.gcat⁻¹.h⁻¹, mantendo-se a mesma vazão da mistura contendo o gás de síntese e variando-se a massa de catalisador.

Para o sistema estruturado foi realizado um procedimento experimental análogo ao do utilizado nos catalisadores em pó. Com a única diferença sendo o reator utilizado (d.i. 1,6 cm). Entretanto, só foi realizado o experimento com uma velocidade espacial (1,5 mols gás.gcat⁻¹.h⁻¹) para comparação dos resultados obtidos pelo catalisador em pó (0,5%Pt-20%Co/γ-Al₂O₃) e o sistema estruturado (micromonólito).

Tabela 3.2 - Condições utilizadas para a reação de Fischer-Tropsch.

Parâmetros	CONDIÇÕES
Quantidade de H ₂ para redução do catalisador	120 ml H ₂ . gcat. ⁻¹ min ⁻¹
Temperatura da redução	350°C
Temperatura da reação	185 A 230 °C
Pressão da reação	2,0 MPa
Relação molar H ₂ :CO	2
Velocidade espacial	0,3 – 1,2 mol (CO+H ₂).kgcat. ⁻¹ h ⁻¹

3.5 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

Um modelo matemático simples foi desenvolvido para descrever o comportamento do consumo do monóxido de carbono e formação do metano.

O modelo matemático abordado nesse estudo assume que:

- O reator em que ocorre a reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) opera em condições isotérmicas, alcançada com uma eficiente troca de calor;
- O gás atravessa o reator em regime pistonado, devido a um perfil constante de velocidade;
- A reação ocorre em estado estacionário.

Os dados experimentais serviram como base para obtenção dos parâmetros cinéticos, utilizando uma programação no FORTRAN 90 e de duas sub-rotinas, a DRK para o cálculo e a Box para a otimização dos parâmetros. Os dados obtidos da simulação foram comparados com os experimentais, testando a correlação do modelo com os experimentos realizados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.1.1 Difração de raios-X

Esta seção apresenta os difratogramas obtidos experimentalmente através da técnica de difração de raios-X (DRX), do suporte (γ - Al_2O_3) e dos catalisadores calcinados (20%Co/ γ - Al_2O_3 e 0,5%Pt-20%Co/ γ - Al_2O_3).

A difração de raios-X é utilizada para o estudo das fases cristalinas de diversos sólidos, constatando a existência de fases segregadas de óxidos em vários planos cristalográficos. Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ , com varredura de 10 a 85° para γ - Al_2O_3 e com varredura de 20 a 80° para 20%Co/ γ - Al_2O_3 e 0,5%Pt-20%Co/ γ - Al_2O_3 , indicando os picos referentes ao óxido Co_3O_4 , conforme na Figura 4.1.

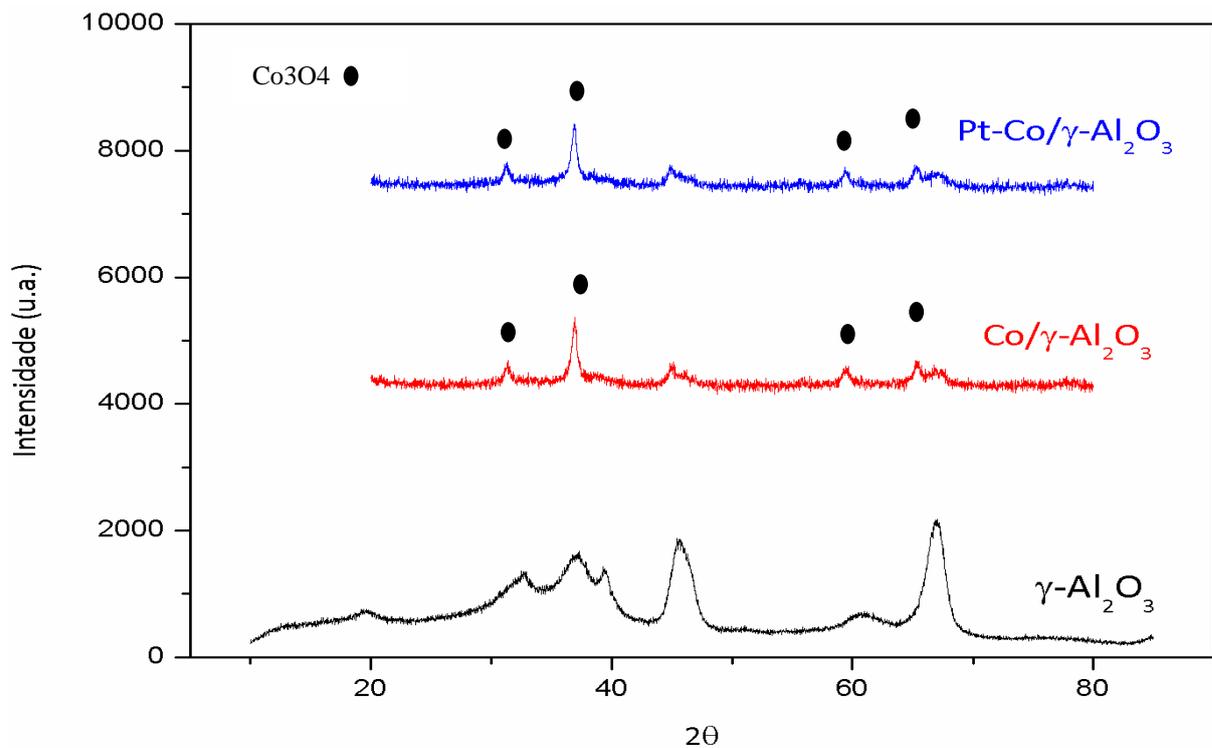


Figura 4.1 - Difratogramas de raios-X do suporte e dos catalisadores calcinados (20%Co/ γ - Al_2O_3 e 0,5%Pt-20%Co/ γ - Al_2O_3), identificando os óxidos de Co_3O_4 .

O difratograma do suporte (γ - Al_2O_3), mostrado na Figura 4.1, foi utilizado para demonstrar a ausência de contaminantes e servir como referência para os padrões de DRX dos catalisadores analisados ($\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Pt-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Segundo Sun *et al.* (2012) os picos de difração nos ângulos de $45,7^\circ$ e $66,5^\circ$ são atribuídos a fases de cristalitos da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Foi observado nos padrões de DRX dos catalisadores calcinados na Figura 4.1, a presença dos óxidos de cobalto Co_3O_4 e CoO , com picos de difração nos ângulos $31,3^\circ$; 37° ; $59,4^\circ$ e $65,3^\circ$, semelhantes aos padrões de DRX obtidos pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) que são $31,3^\circ$; $36,8^\circ$; $59,4^\circ$ e $65,4^\circ$. A fase espinela de CoAl_2O_4 está associada aos picos de difração nos ângulos $31,3^\circ$ e $36,8^\circ$, entretanto não se pode confirmar a presença desses cristalitos, pois encontram-se sobrepostos aos picos referentes aos cristalitos do Co_3O_4 . Dentre os sinais identificados, destaca-se o de maior intensidade no ângulo de 37° , igual ao encontrado por Jacobs *et al.* (2001), característico do óxido Co_3O_4 , indicado como uma importante espécie quando suportado em alumina.

Destaca-se também, a ausência dos picos de difração associados aos óxidos de platina, principalmente o Pt_2O , no catalisador $\text{Pt-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pois quando comparados, os difratogramas dos catalisadores possuem sinais idênticos. Tal característica pode ser atribuída à baixa sensibilidade da técnica de DRX para pequenas quantidades de platina utilizada.

Resultados similares aos apresentados na Figura 4.1 foram encontrados por Park *et al.* (2014) e Shimura *et al.* (2014), que observaram picos de difração semelhantes aos obtidos para o catalisador $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, e Jacobs *et al.* (2001); Li *et al.* (2002) e Sun *et al.* (2012) observaram picos de difração semelhantes aos obtidos para o catalisador $\text{Pt-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Todos identificaram o sinal de maior intensidade referente ao cristalito de Co_3O_4 , entre os ângulos de 36 a 37° no plano 2θ , e, os estudos baseados em catalisadores promovidos por platina apresentando ausência de picos referentes aos seus óxidos para pequenas quantidades utilizadas do metal.

4.1.2 Redução à temperatura programada

Esta seção apresenta perfis obtidos experimentalmente da redução à temperatura programada (RTP) dos catalisadores calcinados utilizados ($20\%\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $0,5\%\text{Pt-}20\%\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Esta técnica consiste em indicar as temperaturas em que ocorrem a redução das espécies, em forma de óxidos, contidas nos catalisadores. Portanto, o conhecimento da RTP indica a temperatura com a maior formação de espécies metálicas de cobalto, no caso deste trabalho, tornando-se fundamental para a distribuição dos produtos e atividade da síntese de Fischer-Tropsch (SUN *et al.*, 2012).

Os perfis foram obtidos através do consumo de gás hidrogênio (H_2), iniciando à temperatura ambiente até $800^\circ C$, com o aumento da temperatura a uma taxa constante de $10^\circ C \cdot min^{-1}$, quantificado por um detector de condutividade térmica (TCD), conforme Figura 4.2.

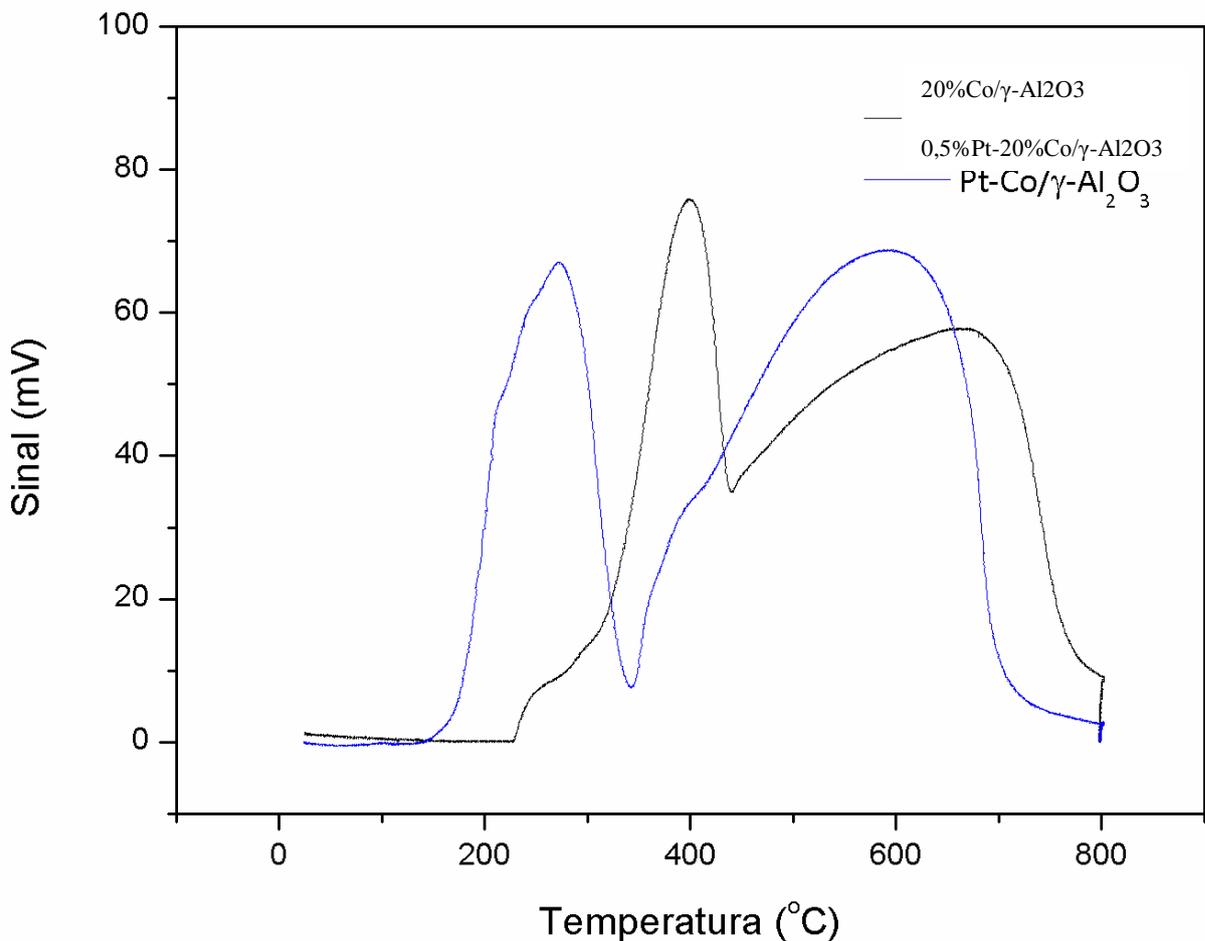


Figura 4.2 – Perfil de redução a temperatura programada dos catalisadores $20\%Co/\gamma-Al_2O_3$ e $0,5\%Pt-20\%Co/\gamma-Al_2O_3$.

Observando-se os perfis de RTP na Figura 4.2, encontram-se duas regiões com pico de redução para ambos os catalisadores. Para o catalisador $Co/\gamma-Al_2O_3$ o primeiro pico encontra-se na região entre 250 a $450^\circ C$, e um segundo pico encontra-se na região entre 450 a $750^\circ C$, e para o catalisador $0,5\%Pt-20\%Co/\gamma-Al_2O_3$ o primeiro pico encontra-se na região entre 150 a $350^\circ C$, e o segundo pico encontra-se na região entre 350 a $700^\circ C$.

As duas regiões de redução identificadas em cada perfil de RTP são características de catalisadores à base de cobalto, e observa-se uma área maior da segunda quando comparada à primeira. Segundo Jacobs *et al.* (2007), o primeiro pico consiste da redução do óxido Co_3O_4 : $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{H}_2 \rightarrow 3\text{CoO} + \text{H}_2\text{O}$, enquanto o segundo pico é responsável por uma redução do óxido CoO : $3\text{CoO} + 3\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Co}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$, justificando a diferença de área entre as regiões de redução dos perfis de RTP. Também pode ser atribuído à segunda região de redução, óxidos de cobalto remanescentes na forma de Co_3O_4 .

Os catalisadores de cobalto suportados em alumina quando calcinados, produzem óxidos de Co_3O_4 com fortes interações com o suporte, podendo ser justificadas pela alta exotermicidade da decomposição do nitrato de cobalto (CoNO_3), formando espécies mais difíceis de serem reduzidas. A Figura 4.2 evidencia através da comparação dos perfis de RTP que o uso de um promotor, neste caso a platina, favoreceu significativamente a redução dos óxidos de cobalto do catalisador, baixando a temperatura de redução da segunda região de aproximadamente 450°C para aproximadamente 350°C . Confirmando a atuação da Pt como promotor do catalisador $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para favorecer a redução dos óxidos de Co relatados em outros trabalhos (COOK *et al.*, 2014; JACOBS *et al.*, 2003 e JERMWONGRATANACHAI *et al.*, 2014).

Os dados das RTPs demonstrados na Figura 4.2, corroboram com outros resultados obtidos na literatura para catalisadores $\text{Pt-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, observados por outros autores: Sadeqzadeh *et al.* (2011) encontraram a melhor temperatura de redução em aproximadamente 350°C , Cook *et al.* (2012) encontraram a melhor temperatura de redução entre 300 a 400°C e Sun *et al.* (2012) encontraram uma temperatura ótima de redução entre 327 a 427°C .

Evidenciado por Almeida (2010), uma terceira região de redução, próximo a 950°C , pode ser atribuída aos aluminatos de cobalto (CoAl_2O_4), formados em catalisadores de cobalto suportado em alumina. Essa espécie química é resultado da forte interação do metal cobalto com o suporte alumina, com sua redução só ocorrendo a temperaturas elevadas segundo Hoff *et al.* (1993) e Wang *et al.* (2013). Entretanto, não se pode observar a presença de aluminatos de cobalto nos catalisadores através dos perfis de TPR da Figura 4.2. Esta limitação ocorreu devido às condições operacionais de análise, que teve a maior temperatura de redução em 800°C .

4.1.3 Análise textural

Esta seção apresenta informações sobre as propriedades texturais do suporte e dos catalisadores calcinados. Os parâmetros texturais investigados foram: área específica, volume de poro e tamanho de poro. Também foi identificado a quantidade nominal de platina e a quantidade experimental de cobalto nos catalisadores.

Os parâmetros texturais foram obtidos através da técnica de adsorção-dessorção de um gás inerte. Esta técnica consiste na fisissorção de um gás inerte, neste caso, nitrogênio a 77K na faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,0 a 1,0. As áreas específicas foram determinadas pelo método de BET (Brunauer, Emmett e Teller) e o diâmetro médio e o volume de mesoporos foram determinados a partir do método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

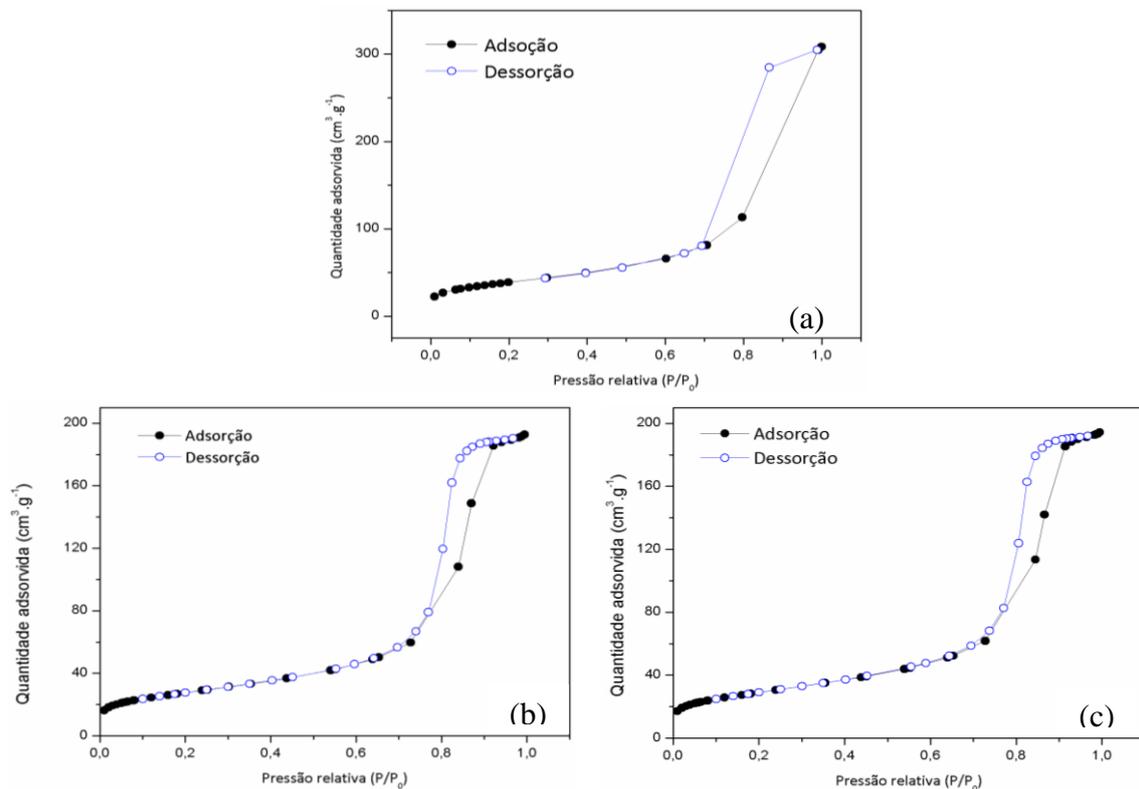


Figura 4.3 - Isothermas de adsorção e dessorção de N_2 a 77K do suporte e dos catalisadores (a) $\gamma-Al_2O_3$; (b) 20%Co/ $\gamma-Al_2O_3$ e (c) 0,5%Pt-20%Co / $\gamma-Al_2O_3$.

Na Tabela 4.1, encontram-se sumarizados os dados dos parâmetros texturais: área específica de BET, volume de poro e tamanho de poro, obtidos das isothermas de adsorção-dessorção do N_2 mostradas na Figura 4.3. Assim como, a quantidade nominal de platina e a quantidade de cobalto obtida experimentalmente por AAS em cada catalisador calcinado.

A quantidade de cobalto impregnado foi obtida pela técnica analítica de espectroscopia de absorção atômica (AAS). Esta, é baseada na capacidade de átomos de um elemento em estado livre absorver energia em comprimentos de onda característicos.

Tabela 4.1 - Propriedades texturais dos catalisadores e suporte.

Propriedades	γ -Al ₂ O ₃	20%Co/ γ -Al ₂ O ₃	0,5%Pt-20%Co/ γ -Al ₂ O ₃
Área BET (m ² /g)	140	97	102
Volume de Poro (cm ³ /g)	0,47	0,30	0,30
Tamanho de Poro (Å)	96,0	97,0	96,0
Teor Pt (nominal) (%)	-	-	0,5
Teor Co (AAS) (%)	-	16,2	16,5

Os valores dos parâmetros texturais são importantes para avaliar a disposição dos metais diante do suporte, principalmente do cobalto que possui uma massa muito maior que a platina, logo o óxido de cobalto na forma de Co₃O₄ é a principal espécie presente nos catalisadores (JACOBS *et al.*, 2002).

A alumina utilizada como suporte possuía área específica de BET de 140 m²/g antes da impregnação e calcinação. E, segundo Jermwongratchai *et al.* (2013), considerando-se que a alumina é a única responsável pela área específica BET nos catalisadores, após a adição dos metais e calcinação, deveria sofrer uma redução para aproximadamente 109 m²/g (22,1% de Co₃O₄) no catalisador 20%Co/ γ -Al₂O₃ e 108 m²/g (22,6% de Co₃O₄) no catalisador 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃. Verifica-se que os resultados apresentados na Tabela 4.1 estão próximos do teórico, 97 m²/g para 20%Co/ γ -Al₂O₃ e 102 m²/g para 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃.

A platina pode ter influência sobre a estrutura de um catalisador aumentando sua área específica BET e diminuindo o tamanho de poro médio (PIROLA *et al.*, 2014 e SCHANKE *et al.*, 1995). Apesar de haver um aumento da área específica de BET com a adição da platina, a diferença é desprezível, quando comparadas entre os catalisadores (20%Co/ γ -Al₂O₃ e 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃). Também não houve variação no tamanho do poro, logo, este efeito pode ser considerado irrelevante no caso dos catalisadores investigados nesse trabalho.

Os valores mostrados na Tabela 4.1 para os volumes de poro dos catalisadores, em comparação ao volume de poro do suporte, sofreram uma redução de aproximadamente 33%,

podendo ter ocorrido aglomerações de óxidos de cobalto, ocupando os poros. Quando os valores do volume de poro estão próximos ao do suporte, os resultados de BET sugerem que não houve bloqueio do poro por partículas metálicas (MA *et al.*, 2012 e PENDYALA *et al.*, 2014)

Os dados obtidos da área específica BET, volume de poro e tamanho de poro para o catalisador 0,5%Pt–20%Co/ γ -Al₂O₃, foram semelhantes a outros trabalhos utilizando catalisador similar (COOK *et al.*, 2014; JERMWONGRATACHAI *et al.*, 2013 e JACOBS *et al.*, 2002).

4.1.4 Quimissorção de hidrogênio

Esta seção apresenta resultados obtidos através da técnica de quimissorção de hidrogênio, esta técnica é bastante utilizada na quantificação de características da fase ativa de catalisadores, como: fração reduzida de metal, dispersão metálica e tamanho de cristal metálico. A determinação é feita através da dessorção à temperatura programada de H₂. A quantidade de hidrogênio dessorvida dos catalisadores formando uma monocamada sobre os cristalitos dos metais foi determinada por metodologia similar à adotada por (JACOBS *et al.*, 2002).

Verifica-se que a adição de promotores pode melhorar as coordenações de metal, conseqüentemente ocorre uma maior dispersão da fase ativa, gerando um aumento na densidade local de sítios ativos de Co⁰, identificadas pela técnica de quimissorção de hidrogênio (COOK *et al.*, 2012). Estes resultados podem ser corroborados com os obtidos pela redução à temperatura programada, considerando algumas suposições. Para efeito de cálculos, a técnica pode mostrar o quão importante a adição de promotores pode melhorar também outras propriedades catalíticas, tais como a dispersão e tamanho dos cristais, conforme a Tabela 4.2.

Os parâmetros foram determinados através de pulsos de oxigênio nos catalisadores reduzidos a 500 °C. Para sua determinação o cálculo utilizado foi considerando a estequiometria de re-oxidação de Co⁰ a Co₃O₄. Os resultados obtidos para os catalisadores 20%Co/ γ -Al₂O₃ e 0,5%Pt–20%Co/ γ -Al₂O₃ mediante a técnica de DTP de H₂ são mostrados na Tabela 4.2, a seguir.

A análise da DTP de H₂ serve como estimativa para as propriedades dos catalisadores relacionadas aos sítios ativos dos mesmos. Logo, pode-se verificar uma correlação entre as propriedades investigadas na quimissorção de H₂, pois com cristais de menor diâmetro favorece a formação de menores aglomerados gerando uma maior dispersão de metais (Li *et al.* 2002).

Tabela 4.2 - Caracterização dos catalisadores (20%Co/ γ -Al₂O₃ e 0,5%Pt–20%Co/ γ -Al₂O₃) através da quimissorção de H₂.

Propriedades	20%Co/ γ -Al ₂ O ₃	0,5%Pt–20%Co/ γ -Al ₂ O ₃
Fração reduzida (%)	72,7	85,1
Dispersão metálica (%)	2,2	2,7
Tamanho do cristal D(Co ⁰) (nm)	32,5	30,7

Observando-se a Tabela 4.2, verifica-se uma variação nos resultados obtidos do catalisador promovido por platina (0,5%Pt–20%Co/ γ -Al₂O₃) quando comparada às propriedades do catalisador não promovido (20%Co/ γ -Al₂O₃). Constata-se um aumento de aproximadamente 20% na fração reduzida de Co e na dispersão metálica com a adição da platina, e uma diminuição de aproximadamente 10% no diâmetro do cristal de Co⁰.

Resultados similares foram encontrados por Ma *et al.* (2012), no qual reportaram que a adição de Pt gerou um aumento da fração de reduzida de 55,4 para 68,4%, aumento da dispersão metálica de 5,5 para 8,3% e uma diminuição no diâmetro de aglomerados de 18,6 para 12,4 nm. Jermwongratanachai *et al.* (2013), verificaram um aumento na redução de 35,6 para 61,3 %, dispersão metálica de 7,1 para 10,3 % e diminuição no diâmetro de aglomerado de 14,6 para 10 nm.

Já outros autores como Pendyala *et al.* (2014) reportaram que a adição da Pt não afetou a densidade local de sítios ativos, a redutibilidade ou o tamanho de aglomerados, entretanto outros autores encontraram uma variação após a adição do promotor.

Os resultados obtidos na Tabela 4.2 evidenciaram a influência do promotor, neste caso a Pt, como agente de modificação do catalisador, principalmente na fase ativa, no qual foi mostrado através do aumento na disponibilidade de sítios ativos, efeito reportado por outros trabalhos (JACOBS *et al.*, 2002; LI *et al.*, 2002 e SUN *et al.*, 2012).

4.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na síntese de Fischer-Tropsch utilizando os catalisadores sólidos não promovido (20%Co/ γ -Al₂O₃) e promovido (0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃), e catalisador estruturado (0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃-micromonólito). As condições operacionais investigadas foram: velocidades espaciais 0,75; 1,00; 1,50 e 3,00 (mol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹) e temperaturas 185, 200, 215 e 230°C.

A influência dos catalisadores utilizados e dos parâmetros reacionais foi avaliada utilizando-se os seguintes indicativos: conversão de monóxido de carbono (%CO) e seletividades a metano (%CH₄), hidrocarbonetos leves (%C₂-C₄), dióxido de carbono (%CO₂), hidrocarbonetos pesados (%C₅₊), além da probabilidade de crescimento da cadeia (α).

Os testes catalíticos foram realizados conforme o procedimento na seção 3.4 e em conjunto com as equações apresentadas no ANEXO 1. Uma reação em branco, sem catalisador, foi realizada antes de cada reação com o intuito de constatar a ausência de catalisadores e produtos residuais de reações anteriores.

4.2.1 Catalisadores Convencionais

Os catalisadores à base de cobalto possuem elevada atividade para a SFT, fazendo-se necessário o conhecimento de sua estabilidade durante a reação. Saib *et al.* (2010), Shimura *et al.* (2014) e Tsakoumis *et al.* (2010) relataram que a atividade do catalisador diminui em reações de campanhas longas, sugerindo que essa desativação ocorre devido a alterações estruturais dos átomos de Co, sinterização, alteração na superfície e carbonização.

A adição de promotores nos catalisadores à base do cobalto tem como objetivo melhorar a atividade dos catalisadores na SFT. Segundo Jermwongratanachai *et al.* (2013) e Ma *et al.* (2012), essa influência pode ser justificada devido ao fato da platina aumentar a fração de átomos de carbono reduzidos, aumentando a densidade de sítios ativos locais, corroborado com dados obtidos pelas caracterizações por RTP e quimissorção de H₂.

Os resultados obtidos a partir das reações da SFT utilizando os catalisadores sólidos, referentes ao comportamento da conversão de CO em função do tempo de reação encontram-se ilustrados na Figura 4.4.

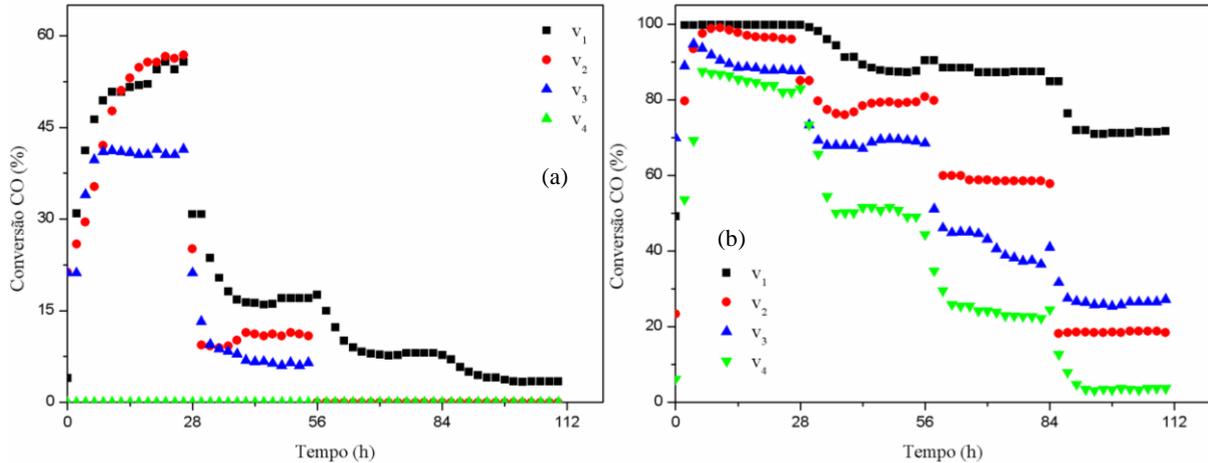


Figura 4.4 – Conversão de CO utilizando catalisadores sólidos (a) 20% Co/ γ -Al₂O₃ e (b) 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃ em função do tempo de reação, em diferentes velocidades espaciais: $v_1=0,3$, $v_2=0,4$, $v_3=0,6$ e $v_4=1,2$ mol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ e temperaturas: T = 230°C (0 a 28h), T = 215°C (28 a 56h), T = 200°C (56-84h) e T = 185°C (84-112h).

A Figura 4.4 (a) mostra que para as reações realizadas com o catalisador 20%Co/ γ -Al₂O₃ na velocidade espacial de 3,0 mol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, e temperaturas investigadas no trabalho, não houve conversão de monóxido de carbono (CO) em produtos. Ausências de conversões de CO também são visualizadas nas reações com velocidades espaciais de 1,5 e 1,0 mol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, nas temperaturas de 185 e 200°C.

Ainda na Figura 4.4 (a), nota-se que a diminuição da temperatura em uma reação à velocidade espacial constante provoca um decréscimo na conversão de CO. De modo análogo, em uma temperatura constante, o aumento da velocidade espacial acarreta a diminuição do consumo de CO.

A Figura 4.4 (b) ilustra o comportamento da conversão de CO em função do tempo para o catalisador 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃, variando-se a temperatura e a velocidade espacial. Observa-se a nítida influência da platina ao longo das reações da SFT, fato evidenciado pelo consumo de CO em temperaturas mais baixas e velocidades espaciais elevadas. Observa-se que fixada a temperatura e variando-se a velocidade espacial, ocorre uma diminuição na conversão de CO. De forma similar, fixando-se a velocidade espacial e variando-se a temperatura, o mesmo comportamento é observado. Esse fato ilustra a semelhança na atuação dos catalisadores sólidos frente à influência das mudanças de velocidade espacial e temperatura da reação.

Ao compararmos os catalisadores sólidos percebe-se que o catalisador promovido com platina apresentou maiores valores de conversão de CO para cada temperatura e velocidade espacial investigadas. Valores de conversões próximos foram obtidos ao variar a velocidade

espacial de 0,4 a 0,6 mol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, em 230°C. Isso pode ter ocorrido devido à variação da velocidade espacial não ter sido suficiente para evitar a difusão dos reagentes nos poros do catalisador, conforme sugerido por (LIU *et al.*, 2013).

Na Figura 4.4 observa-se que a diminuição da velocidade espacial acarreta em um aumento na conversão de CO. Com o passar do tempo esta relação continua ocorrendo, indicando que a desativação dos catalisadores sólidos, promovidos ou não, é insignificante em reações com até 100 horas. Gnanamani *et al.* (2011) e Liu *et al.* (2013) relataram que a estabilidade dos catalisadores pode ser afetada pela elevada taxa de remoção de produto intermediário impedindo a formação de carbonáceos no catalisador.

Os resultados obtidos a partir das reações da SFT utilizando os catalisadores sólidos, referente ao comportamento das seletividades a CH₄ e CO₂ em função do tempo de reação encontram-se ilustrados na Figura 4.5.

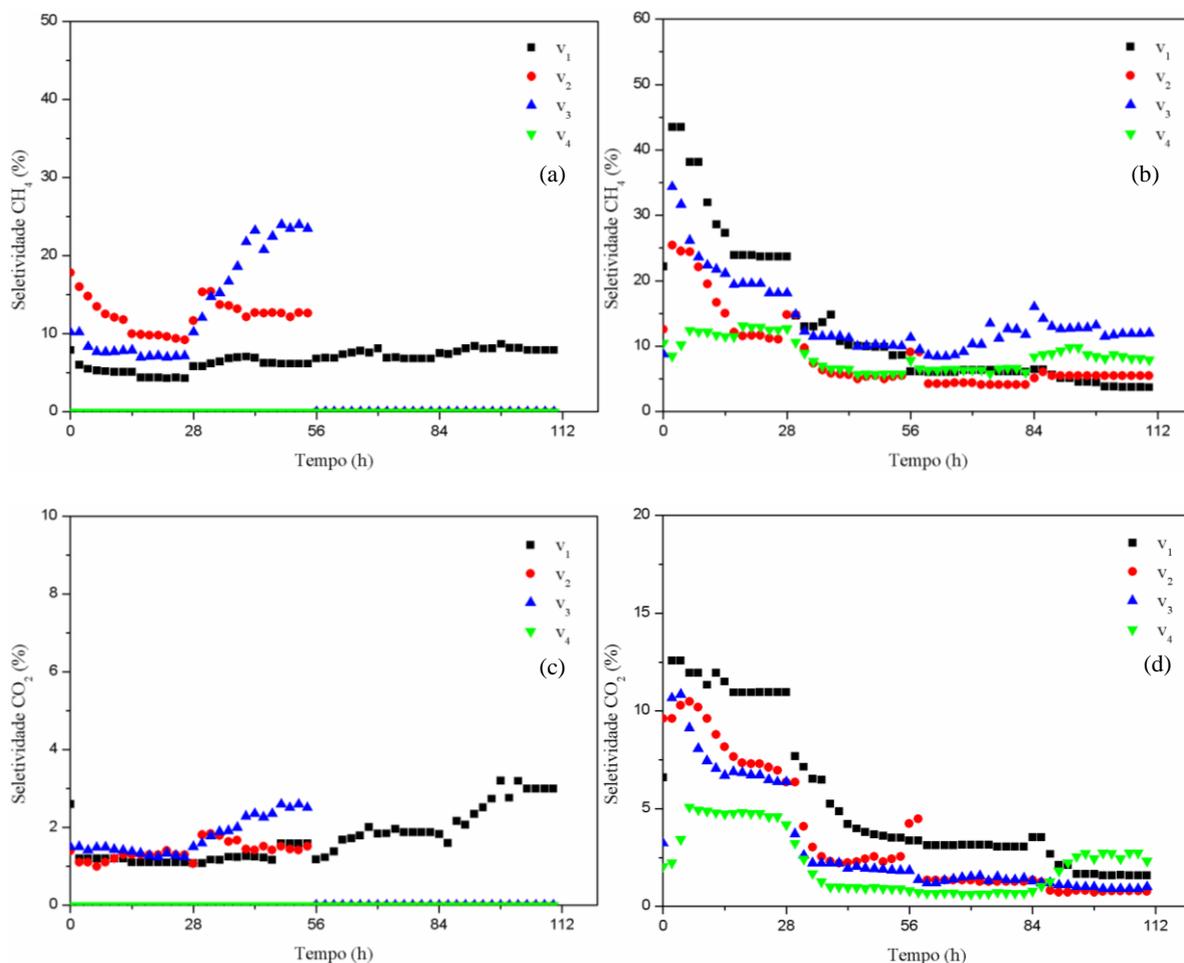


Figura 4.5 – Seletividade a CH₄ utilizando catalisadores sólidos (a) 20% Co/ γ -Al₂O₃ e (b) 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃, e seletividade a CO₂ utilizando catalisadores sólidos (c) 20%Co/ γ -Al₂O₃ e (d) 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃, em função do tempo de reação, em diferentes velocidades espaciais: $v_1 = 0,3$, $v_2 = 0,4$, $v_3 = 0,6$ e $v_4 = 1,2$ mol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ e temperaturas: T = 230°C (0 a 28h), T = 215°C (28 a 56h), T = 200° (56-84h) e T = 185°C (84-112h).

Na Figura 4.5 (a) nota-se que para a velocidade espacial de $0,75 \text{ mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ houve um leve aumento na seletividade a CH_4 com a diminuição de temperatura. Este efeito se torna mais nítido com o aumento da velocidade espacial. Em uma reação à temperatura constante, o aumento da velocidade espacial favorece a produção de CH_4 , e sua formação torna-se maior com a diminuição da temperatura.

As curvas apresentadas na Figura 4.5 (b) mostram, de modo geral, que para uma velocidade espacial constante, a diminuição da temperatura acarretará na diminuição na seletividade a CH_4 . Esse efeito é acentuado à medida em que se diminui a velocidade espacial. Em temperaturas elevadas (230°C), o aumento da velocidade espacial desfavorece a formação de CH_4 . Efeito contrário é constatado na temperatura de 185°C . Em temperaturas mais baixas (215 e 200°C) não se observa a clara influência da velocidade espacial na seletividade a CH_4 .

Na Figura 4.5 (c) verifica-se um pequeno crescimento na seletividade a CO_2 com o aumento da temperatura, para uma velocidade espacial constante. A 200°C observa-se um acréscimo na formação de CO_2 com o aumento da velocidade espacial.

Observa-se na Figura 4.5 (d) que para uma velocidade espacial constante, a diminuição da temperatura acarretará na diminuição na seletividade a CO_2 . Mantendo-se fixa a temperatura em 230°C , o aumento da velocidade espacial irá influenciar na diminuição da seletividade a CO_2 .

Existem várias explicações para a tendência ao aumento da seletividade a metano com a diminuição da velocidade espacial. As duas principais explicações são o efeito da readsorção de olefinas e a presença de água. O aumento da polimerização de monômeros de carbono é favorecido pela inibição das reações de hidrogenação terminais. Além disso, a presença de água desempenha um papel importante no controle da seletividade do metano em diferentes níveis de conversão de CO (YANG *et al.*, 2014).

Ao comparar-se os catalisadores sólidos constata-se um aumento nas seletividades a CH_4 e CO_2 ao se utilizar platina como promotor em uma reação a 230°C . Segundo Jermwongratanachai *et al.* (2013), a platina aumenta a seletividade a CO_2 por ser um sítio ativo para a reação de *Water Gas Shift* (WGS), $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$. Quanto mais ativa for a reação de WGS, maior será a quantidade de hidrogênio disponível no meio, gerando uma competição entre as reações de hidrogenação terminais e as reações de produção de monômeros de carbono, dificultando o crescimento da cadeia de hidrocarbonetos e

favorecendo a formação de metano conforme relatado por Lögberg *et al.*(2010) e Schulz, Claeys e Harms (1997).

Os resultados obtidos a partir das reações da SFT utilizando os catalisadores sólidos, referente ao comportamento da seletividade a C_{5+} em função do tempo de reação encontram-se ilustrados na Figura 4.6.

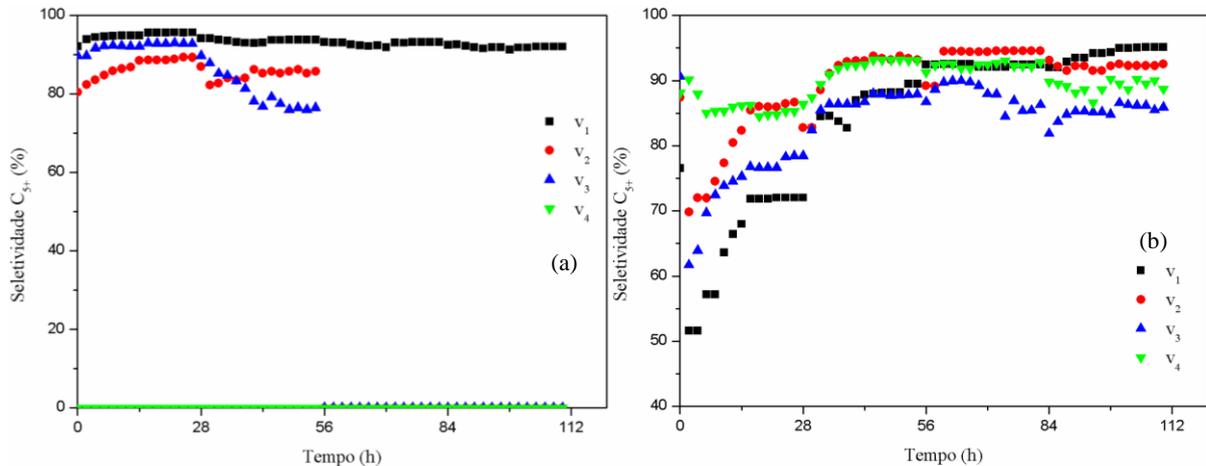


Figura 4.6 – Seletividade a C_{5+} utilizando catalisadores sólidos (a) 20%Co/ γ -Al $_2$ O $_3$ e (b) 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al $_2$ O $_3$, em função do tempo de reação, em diferentes velocidades espaciais: $v_1=0,3$, $v_2=0,4$, $v_3=0,6$ e $v_4=1,2$ mol.g $_{cat}^{-1}$.h $^{-1}$ e temperaturas: T = 230°C (0 a 28h), T = 215°C (28 a 56h), T = 200° (56-84h) e T = 185°C (84-112h).

Na Figura 4.6 (a) nota-se que a ocorrência de uma variação significativa para seletividade a C_{5+} , com a diminuição da temperatura, só pode ser observada para a velocidade espacial de 1,5 (mol.g $_{cat}^{-1}$.h $^{-1}$). Em temperatura constante, abaixo de 215°C, percebe-se a diminuição da seletividade a C_{5+} à medida em que se aumenta a velocidade espacial.

As curvas contidas na Figura 4.6 (b) mostram que os efeitos decorrentes da variação da velocidade espacial são bastante significativos na temperatura de 230°C. Nesta temperatura, o aumento da velocidade espacial irá acarretar o aumento da seletividade a C_{5+} . Para temperaturas inferiores, esse efeito é minimizado à medida em que se diminui a velocidade espacial. Fixando-se a velocidade espacial, geralmente ocorre um aumento na seletividade a C_{5+} com a diminuição da temperatura.

Os valores da seletividade a C_{5+} estão associados à conversão de CO, além das seletividades a CO $_2$, CH $_4$ e hidrocarbonetos leves. Analisando as curvas contidas nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6, constata-se que a maioria das reações seguem o padrão relatado por Bukur *et al.* (2012) e Ma *et al.* (2011). Esses autores afirmam que estudos referentes aos catalisadores à base de cobalto, com ou sem promotores, indicam um decréscimo na seletividade a CH $_4$ e um

aumento na seletividade a C_{5+} à medida em que se aumenta a conversão de CO, nas condições típicas de STF.

Neste trabalho foi verificada uma exceção para a reação da SFT utilizando catalisador promovido com platina, a 230°C, em que os dados obtidos, apresentaram comportamento contrário ao relatado anteriormente. Esse fato pode ser associado à obtenção de elevadas conversões que influenciam no crescimento da seletividade a CH_4 de forma exponencial (YANG *et al.*, 2014).

Na Tabela 4.3 encontram-se sumarizados os dados obtidos nas reações da SFT utilizando o catalisador 20%Co/ γ -Al₂O₃, como ilustrado nas Figura 4.4 (a), 4.5 (a e c) e 4.6 (a). Estes valores são referentes aos encontrados no estado pseudo-estacionário de cada campanha, tempo entre 16 a 28h da reação, para cada condição operacional investigada.

Analisando os valores contidos na Tabela 4.3, de modo pontual, observa-se que nas reações da SFT ao se utilizar o catalisador 20%Co/ γ -Al₂O₃, em diferentes condições operacionais de temperatura e velocidade espacial, obteve-se uma variação na conversão de CO de 3,4 a 56%, e uma variação nas seletividades a CH_4 , CO₂, C₂-C₄ e C_{5+} de 4,4 a 23,5%; 1,1 a 3,0%; 0,8 a 2,7% e 76,5 a 95,6%, respectivamente. A diferença na probabilidade de crescimento da cadeia (α) variou de 0,81 a 0,94.

Nota-se conversões de CO próximas a 54,5 e 56% para as reações C14 e C24, respectivamente. O aumento de 1/3 entre as velocidades espaciais das reações não altera o consumo de CO, constatando, nesse caso, que a temperatura é o principal parâmetro reacional. Conforme Li *et al.* (2002) relataram, a velocidade espacial pode ser aumentada até um certo valor, a partir do qual a mesma não irá influenciar no aumento da conversão de CO.

Ainda para as reações C14 e C24, no que diz respeito à seletividade, o acréscimo da velocidade espacial influenciou em uma menor probabilidade de se obter hidrocarbonetos de maior cadeia, visto que o valor de α foi reduzido de 0,94 para 0,89. Essa redução é refletida em uma maior formação, aproximadamente o dobro, de hidrocarbonetos de menor cadeia, CH_4 e C₂ – C₄.

Tabela 4.3 – Valores de α , conversão de CO e seletividades a CH₄, CO₂, C₅₊ e C₂ – C₄ em diferentes temperaturas e velocidades espaciais, no estado pseudo-estacionário, para o catalisador 20%Co/ γ -Al₂O₃.

Reação	V. espacial (mol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹)	Temperatura (°C)	CO (%)	CH ₄ (%)	C ₂ -C ₄ (%)	CO ₂ (%)	C ₅₊ (%)	(α)
C14	0,3	230	54,5	4,4	0,8	1,1	95,6	0,94
C13		215	17,0	6,2	1,3	1,6	93,8	0,92
C12		200	8,1	6,8	1,8	1,9	93,2	0,92
C11		185	3,4	7,9	1,1	3,0	92,1	0,91
C24	0,4	230	56,0	9,7	1,5	1,3	88,8	0,89
C23		215	11,0	12,6	2,7	1,5	85,7	0,87
C22		200	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C21		185	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C34	0,6	230	40,6	7,1	1,5	1,3	92,9	0,92
C33		215	6,4	23,5	2,7	2,5	76,5	0,81
C22		200	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C21		185	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C34	1,2	230	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C33		215	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C22		200	ND	ND	ND	ND	ND	ND
C21		185	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND – não detectado.

A partir dos dados obtidos nas reações C11, C12, C13 e C14 da Tabela 4.3, constata-se que a temperatura é a principal responsável pelo consumo de CO e formação de CH₄. Ao se variar a temperatura de 230 a 185°C obtém-se um decréscimo na conversão de CO de cerca de 16 vezes e um aumento na produção de CH₄ de aproximadamente 2 vezes. Entretanto, essa variação de temperatura não foi suficiente para alterar de forma significativa os valores de α que apresentam uma diferença de 2%.

Avaliando as reações C24 e C34 percebe-se que um aumento de 50% na velocidade espacial acarreta em uma diminuição linear de cerca de 30% na conversão de CO e na seletividade a CH₄, resultados esses similares aos obtidos por Li *et al.* (2002).

Na Tabela 4.4 encontram-se sumarizados os dados obtidos nas reações da SFT utilizando o catalisador 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃, como ilustrado nas Figura 4.4 (b), 4.5 (b e d) e 4.6 (b). Estes valores são referentes aos encontrados no estado pseudo-estacionário de cada campanha, tempo entre 16 a 28h da reação, para cada condição operacional investigada.

Tabela 4.4–Valores de α , conversão de CO e seletividades a CH₄, CO₂, C₅₊ e C₂ – C₄ em diferentes temperaturas e velocidades espaciais, no estado pseudo-estacionário, para o catalisador Co-Pt/ γ -Al₂O₃.

Reação	V. Espacial (mol.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹)	Temperatura (°C)	CO (%)	CH ₄ (%)	C ₂ -C ₄ (%)	CO ₂ (%)	C ₅₊ (%)	(α)
P14	0,3	230	99,8	23,8	4,4	11,0	71,9	0,79
P13		215	87,6	9,9	2,5	3,5	88,2	0,88
P12		200	87,5	6,1	1,5	3,1	92,4	0,91
P11		185	71,5	3,7	1,1	1,6	95,2	0,93
P24	0,4	230	96,5	11,6	2,4	7,3	86,0	0,87
P23		215	79,3	5,3	1,5	2,4	93,4	0,92
P22		200	58,5	4,1	1,3	1,3	94,5	0,93
P21		185	18,8	5,5	2,3	0,8	92,3	0,91
P34	0,6	230	87,9	19,5	3,7	6,7	76,7	0,82
P33		215	69,4	10,1	2,1	1,9	87,9	0,88
P32		200	37,8	12,2	2,0	1,4	85,9	0,88
P31		185	26,5	11,9	2,0	0,9	86,2	0,87
P44	1,2	230	83,8	12,7	2,4	4,8	85,0	0,86
P43		215	50,8	5,7	1,1	0,9	93,2	0,92
P42		200	22,7	6,5	1,2	0,7	92,2	0,91
P41		185	3,7	8,1	2,8	2,7	89,5	0,89

Avaliando os dados contidos na Tabela 4.4 observa-se que nas reações da SFT ao se utilizar o catalisador Co-Pt/Al₂O₃, em diferentes condições operacionais de temperatura e velocidade espacial, obteve-se uma variação na conversão de CO de 3,7 a 99,8 %, e uma variação nas seletividades a CH₄, CO₂, C₂-C₄ e C₅₊ de 3,7 a 23,8 %; 0,7 a 11,0 %; 1,1 a 4,4 % e 71,9 a 95,2 %, respectivamente. A diferença na probabilidade de crescimento da cadeia (α) variou de 0,79 a 0,93.

Os mesmos valores de conversões de CO foram obtidos para as reações P12 e P13, constatando-se que a temperatura é o principal parâmetro responsável por influenciar as seletividades. No que diz respeito à seletividade, o decréscimo de 15°C acarretou em uma diminuição linear de cerca de 40% na formação de hidrocarbonetos de menor cadeia, CH₄ e C₂ - C₄. No entanto, essa variação de temperatura não foi suficiente para alterar de forma significativa os valores de α que apresentaram uma diferença de 3%.

Di Fronzo *et al.* (2014) e Shin *et al.* (2014) afirmaram que a temperatura é o principal parâmetro responsável para obtenção do aumento na conversão de CO. Nesse contexto, apesar das reações P13 e P34 possuírem valores diferentes de temperaturas, observa-se que as mesmas apresentam valores de conversão de CO iguais. Esse fato pode ter sido ocasionado devido à diferença nas velocidades espaciais, conforme relatado por Tavasoli *et al.* (2006).

Almeida *et al.* (2011) afirmaram que a diminuição da velocidade espacial acarreta no aumento da seletividade a C₅₊. Entretanto, um comportamento contrário foi observado para as reações P13 e P34, obtendo-se um aumento de 15% na seletividade a C₅₊. Esse fato pode ser associado à existência de pontos quentes no leito catalítico que tendem a aumentar a seletividade a CH₄, conforme relatado por Shin *et al.* (2014). Outra explicação plausível para diminuição da seletividade a C₅₊ é a possível ocorrência de reações de WGS, fato observado pelo aumento acentuado na seletividade a CO₂, justificado pela presença de platina na estrutura catalítica, conforme observado por Marion e Hugues (2007).

Segundo Everson, Woodburn e Kirk (1978), as reações da SFT que ocorrem no intervalo de temperatura entre 230 a 255°C apresentam valores próximos de conversão de CO à medida que se altera a velocidade espacial. Nesse contexto, observa-se que as reações P14, P24, P34 e P44 (T=230°C) seguem o mesmo comportamento apenas para velocidades espaciais abaixo de 1,0 (mol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹). Essa limitação também é percebida para as reações C14, C24 e C34 encontradas na Tabela 4.3. Esses resultados podem ser atribuídos às limitações sofridas pelos catalisadores sólidos à medida em que os mesmos são submetidos a velocidades espaciais elevadas. Esse fato ocasiona dificuldade difusional nos poros internos

dos catalisadores, de forma que nem todos os sítios ativos processaram as reações, conforme relatado por Liu *et al.* (2013).

4.2.2 Catalisador Estruturado

Conforme relatado por Liu *et al.* (2013), as forças de capilaridade existentes nos catalisadores em pó retêm líquidos em seus poros e entre suas partículas, formando caminhos preferenciais nos reatores de leitos empacotados. Diante desse inconveniente da SFT, associado às limitações de transferência de calor e massa com as variações de temperatura e velocidade espacial, buscou-se alternativas para viabilizar a redução dessas limitações.

Segundo Almeida *et al.* (2011) e Liu *et al.* (2013) os problemas relatados acima são incomuns nos catalisadores estruturados, devido ao fato do leito catalítico ser distribuído em camadas de vários canais, cobertos por uma fina película de líquido que tende a favorecer o transporte de calor e massa.

Os resultados referentes à conversão de CO e seletividades a CH₄, CO₂, C₅₊, em função do tempo, para as reações da SFT utilizando catalisador estruturado (micromonólito) encontram-se ilustrados na Figura 4.7.

Nota-se que a diminuição da temperatura provoca um decréscimo na conversão de CO. Esse comportamento é mais impactante para temperaturas mais baixas. Em relação às seletividades, observa-se que a formação de CH₄ e CO₂ apresentam o mesmo comportamento do CO, com visíveis variações entre as curvas para temperaturas mais elevadas e maior proximidade nas temperaturas mais baixas. A temperatura apresenta influência sobre a seletividade de C₅₊ de modo semelhante, visto que a produção de CH₄, C₂-C₄ e CO₂ é inversamente proporcional à produção de hidrocarbonetos pesados.

A influência da temperatura sobre a SFT, apresenta similaridade para os catalisadores sólidos e estruturado. Esse comportamento é condizente ao observado por Visconti *et al.* (2011), que compararam a diferença entre um catalisador em pó e um monólito recoberto do catalisador sólido, em um reator tubular de leito fixo de escala laboratorial nas condições de processo industrial da SFT, confirmando a adequação do sistema estruturado para esta reação.

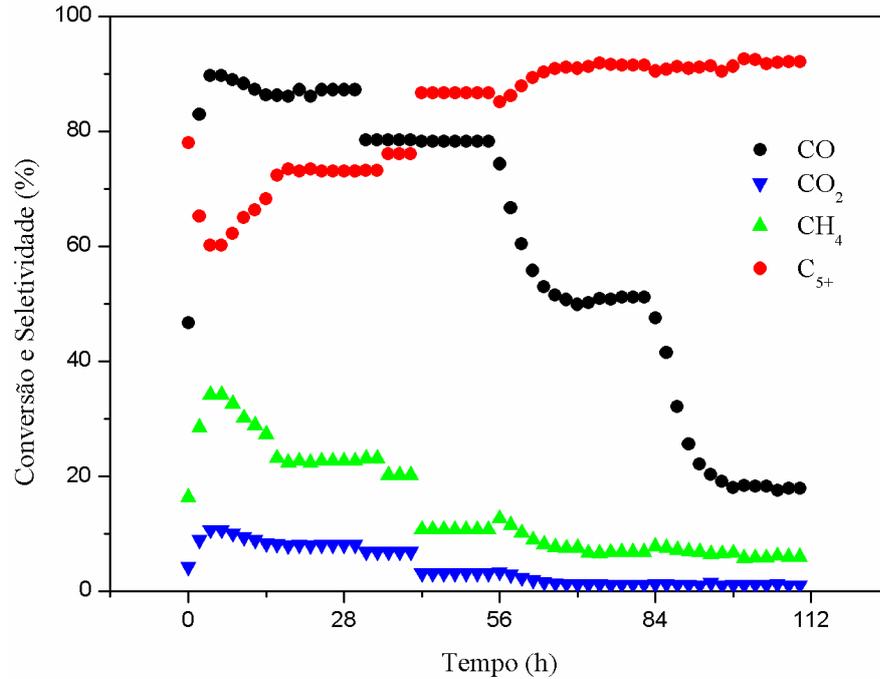


Figura 4.7 - Conversão de CO e seletividades a CH_4 , CO_2 , C_{5+} e $\text{C}_2 - \text{C}_4$ em função do tempo de reação, utilizando micromonólito na velocidade espacial de $1,5 \text{ mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e diferentes temperaturas: $T = 230^\circ\text{C}$ (0 a 28h), $T = 215^\circ\text{C}$ (28 a 56h), $T = 200^\circ$ (56-84h) e $T = 185^\circ\text{C}$ (84-112h).

Os valores obtidos a partir das reações da SFT utilizando catalisador estruturado (micromonólito) encontram-se listados na Tabela 4.5. Estes valores são referentes aos encontrados no estado pseudo-estacionário de cada campanha, tempo entre 16 a 28h da reação, para cada condição operacional investigada.

Tabela 4.5 - Valores de α , conversão de CO e seletividades a CH_4 , CO_2 , C_{5+} e $\text{C}_2 - \text{C}_4$ em diferentes temperaturas e velocidade espacial de $1,5 \text{ (mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1})$, no estado pseudo-estacionário, para o micromonólito.

Reação	V. Espacial ($\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	CO (%)	CH_4 (%)	$\text{C}_2\text{-C}_4$ (%)	CO_2 (%)	C_{5+} (%)	(α)
M34	1,5	230	86,8	22,7	5,5	8,1	73,1	0,80
M33		215	78,2	10,8	2,5	3,2	86,7	0,87
M32		200	51,0	6,8	1,5	1,2	91,6	0,91
M31		185	18,1	5,9	1,8	1,1	92,2	0,91

Percebe-se que a distribuição de probabilidade da cadeia (α) apresenta os mesmos valores para as reações M31 e M32. As mesmas reações apresentam valores próximos de seletividades a CH_4 , $\text{C}_2\text{-C}_4$, CO_2 e C_{5+} , com uma diferença máxima de 15%. Adiminuição da

temperatura, de 200°C para 185°C, acarretou em um decréscimo de 65% na conversão de CO. A variação da temperatura influenciou consumo de CO de forma bastante significativa entretanto, não alterou a proporção de produtos formados.

Comparando as reações M34 e M33, nota-se um aumento no valor de (α) de aproximadamente 10% à medida em que se diminui a temperatura. Esse fato é refletido nas seletividades dos produtos indesejáveis, pois ocorreu uma diminuição de cerca de 50% na formação de CH₄, C₂-C₄ e CO₂, gerando um aumento próximo a 20% na seletividade a C₅₊. Esse aumento na formação de hidrocarbonetos pesados, ocorreu com uma redução de apenas 10% no consumo de CO.

Apesar de não ter sido realizado testes de microscopia e aderência, os micromonólitos apresentaram uma homogeneidade e fixação no recobrimento realizado na estrutura. Isso mostrou que a metodologia, nunca realizada antes no laboratório anteriormente foi planejada e executada com êxito.

4.2.3 Avaliação comparativa entre os catalisadores

Uma forma efetiva para determinar a atividade de um catalisador, frente aos outros, é através de comparações dos resultados obtidos nas SFT. As comparações entre seletividades de produtos obtidos entre catalisadores, só podem ser realizadas em condições de isoconverções.

E segundo Ma et al. (2012), para se avaliar o impacto dos promotores na atividade dos catalisadores usados na síntese de Fischer-Tropsch (SFT) são necessárias a utilização das mesmas condições operacionais. Assim como, a utilização de catalisadores estruturados, pode melhorar os problemas de transferência de massa e calor apresentados em leito catalítico empacotado através da disposição estrutural dos seus canais (GRIBOVAL-CONSTANT *et al.*, 2002 e LIU *et al.*, 2013).

A Figura 4.8 apresenta a influência da conversão de CO em relação à seletividade a CH₄ considerando toda série de experimentos realizados neste trabalho. É de conhecimento geral que o metano é o principal produto indesejável da SFT. Nesse sentido, a formação deste pode ser utilizado como indicativo da produção de hidrocarbonetos líquidos (C₅₊).

Um fator que pode influenciar nos resultados obtidos é o uso de um componente inerte misturado aos catalisadores sólidos, no caso deste trabalho o carbeto de silício (CSi), para evitar a formação de pontos quentes. Em contrapartida, o micromonólito teve como material do revestimento apenas o catalisador 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃, ausente de qualquer componente inerte. Portanto, a estrutura serviu como a responsável pela dissipação do calor formado durante a reação, evidenciando sua utilidade na minimização das limitações dos fenômenos de transporte.

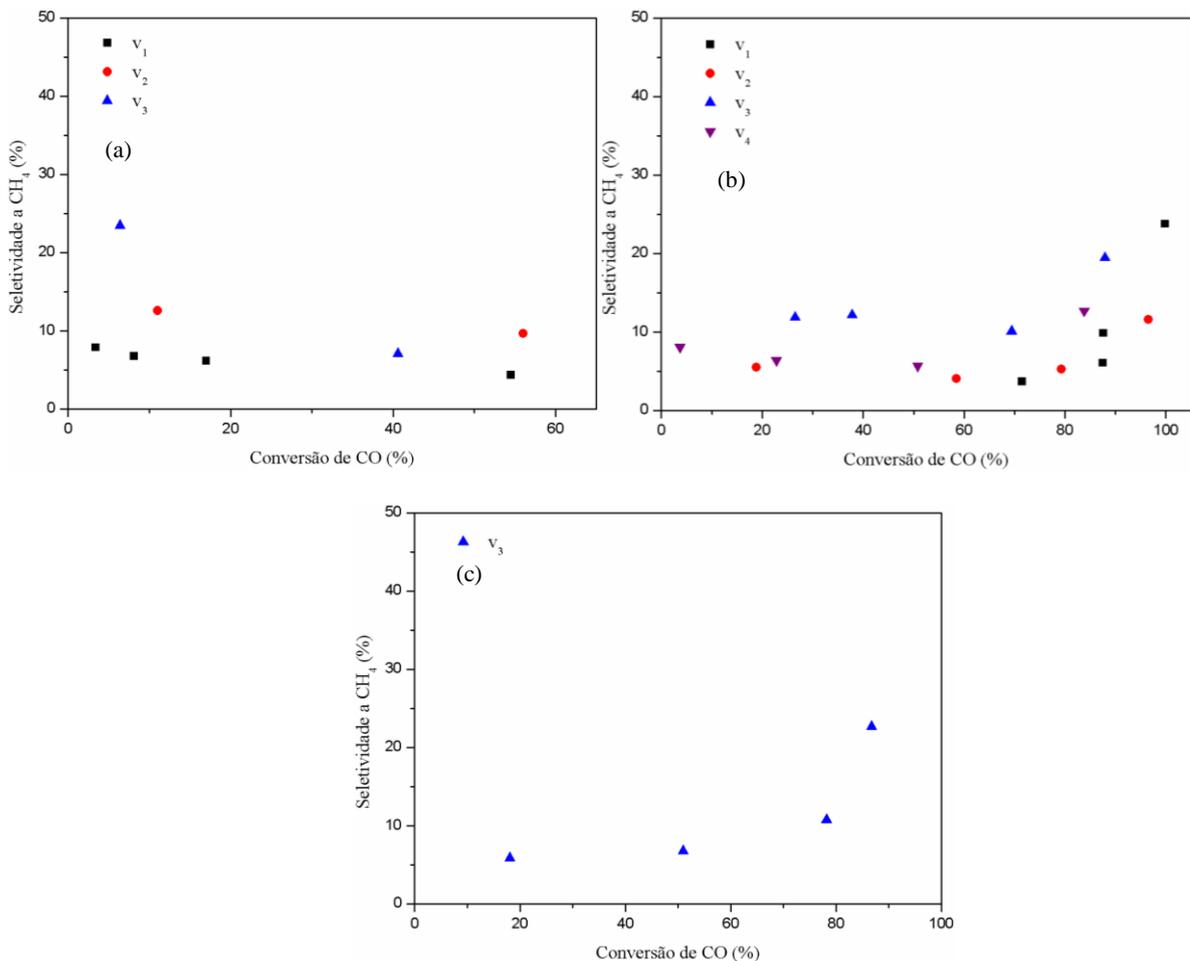


Figura 4.8 - Seletividade a CH₄ (%) em função da conversão de CO (%) utilizando catalisadores sólidos, (a) não promovido e (b) promovido, e catalisador estruturado (c) em diferentes velocidades espaciais: v₁= 0,3, v₂= 0,4, v₃= 0,6 e v₄= 1,2 (mol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹) nas temperaturas de 185, 200, 215 e 230 °C.

Comparando os catalisadores sólidos e estruturado constatou-se uma maior conversão com uma menor produção de metano, com melhor desempenho para o segundo em temperaturas mais baixas, 200 e 185°C. Resultado semelhante foi obtido por Yang *et al.* (2014) ao utilizar uma faixa de temperatura de 220 a 250°C.

Entretanto, na faixa de temperatura de 200 a 230°C os catalisadores comparados apresentaram desempenho similares. Esse fato pode ter ocorrido devido ao uso do gás de síntese diluído, diminuindo a diferença entre a eficiência da remoção de calor do leito catalítico através dos efeitos de condução e convecção térmica.

Na Figura 4.8 (a) percebe-se uma diminuição sutil na seletividade a CH_4 com o aumento da conversão de CO, para o catalisador 20%Co/ γ - Al_2O_3 . Ao ser utilizado o catalisador 0,5%Pt-20%Co/ γ - Al_2O_3 , observa-se que a partir do consumo de CO superior a 70%, há um crescimento exponencial na formação de metano, como pode ser observado na Figura 4.8 (b). Comportamento similar foi observado para o micromonólito na Figura 4.8 (c). Esse resultado também foi relatado por Yang *et al.* (2014), que atribuíram-no à elevada pressão parcial de H_2O que tende a oxidar parte do Co, melhorando a reação de WGS e aumenta a seletividade a CH_4 .

Ainda na Figura 4.8, para conversões próximas a 50%, nota-se uma variação na seletividade a CH_4 entre 4 a 10%. Esse resultado foi similar ao relatado por Yang *et al.* (2014) que utilizou catalisadores a base de cobalto, obtendo uma conversão CO em torno de 50% e uma variação na seletividade a CH_4 entre 5,7 a 11%.

4.3 MECANISMO E MODELO MATEMÁTICO SIMPLIFICADOS PARA DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS CINÉTICOS

4.3.1 Determinação da energia de ativação aparente

De acordo com Kapteijn, de Deugd e Moulijn (2005) e Ma *et al.* (2014) a energia de ativação aparente pode ser calculada através da equação Arrhenius. A Figura 4.9 ilustra o gráfico de Arrhenius da atividade catalítica dos catalisadores sólidos e estruturado, em função da temperatura.

A partir do coeficiente angular das curvas apresentadas nos gráficos na Figura 4.9 é possível calcular a energia de ativação aparente para cada um dos catalisadores utilizados (20%Co/ γ - Al_2O_3) Figura 4.9 (a), (0,5%Pt-20%Co/ γ - Al_2O_3) Figura 4.9 (b) e (0,5%Pt-20%Co/ γ - Al_2O_3 -micromonólito) Figura 4.9 (c), em uma determinada velocidade espacial, ao se variar a temperatura de reação.

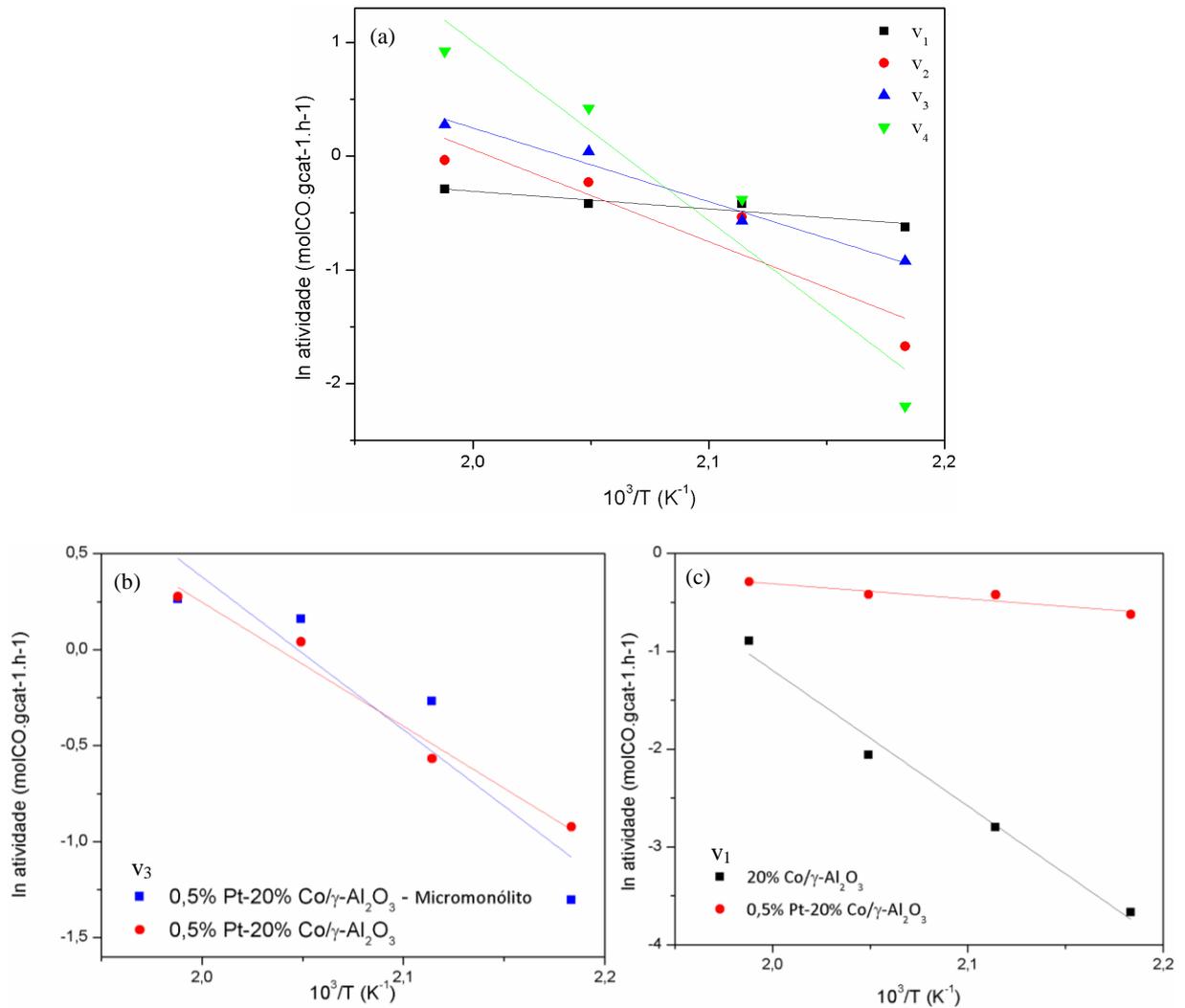


Figura 4.9 – Atividade Vs. $1/T$, obtidos a partir da equação de Arrhenius (a) 0,5%Pt-20% Co/ γ -Al₂O₃, (b) comparação entre 0,5%Pt-20% Co/ γ -Al₂O₃ e 20%Co/ γ -Al₂O₃ e (c) comparação entre 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃ e micromonólito, nas temperaturas de 185, 200, 215 e 230°C.

Os valores das energias de ativação aparente dos catalisadores sólidos e estruturado nas temperaturas de reação de 185, 200, 215 e 230°C, com o 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃ nas velocidades espaciais $v_1=0,3$, $v_2=0,4$, $v_3=0,6$ e $v_4=1,2$ mol.gcat⁻¹.h⁻¹; com o 20%Co/ γ -Al₂O₃ na velocidade espacial v_1 e com o micromonólito na velocidade espacial v_3 encontram-se na Tabela 4.6.

A partir dos dados contidos na Tabela 4.6 percebe-se uma variação de 12 a 130 kJ.mol⁻¹. Os valores de energia de ativação calculados apresentaram-se próximos aos obtidos por Kapteijn *et al.* (2005). Estes obtiveram valores entre 20 e 120 kJ.mol⁻¹, para diferentes composições de alimentação e espessuras das camadas dos monólitos.

Tabela 4.6 – Energia de ativação aparente dos catalisadores sólidos e estruturado para diferentes velocidades espaciais nas temperaturas de reação de 185, 200, 215 e 230 °C.

Catalisador (velocidade espacial)	Energia de ativação aparente (kJ.mol. ⁻¹)
20%Co/γ-Al ₂ O ₃ (v ₁)	116
0,5%Pt-20%Co/γ-Al ₂ O ₃ (v ₁)	13
0,5%Pt-20%Co/γ-Al ₂ O ₃ (v ₂)	67
0,5%Pt-20%Co/γ-Al ₂ O ₃ (v ₃)	54
0,5%Pt-20%Co/γ-Al ₂ O ₃ (v ₄)	130
0,5%Pt-20%Co/γ-Al ₂ O ₃ -micromonólito (v ₃)	66

Constatou-se que a energia de ativação aparente de um mesmo catalisador em diferentes velocidades espaciais, sofreram uma diminuição à medida em que se aumenta o fluxo de gás de síntese. Esse fato pode ser justificado devido as limitações difusionais, pois ocorre uma menor penetração dos reagentes pelos poros dos catalisadores, conforme relatado por Kapteijn *et al.* (2005).

Fixando-se a velocidade espacial, percebeu-se uma variação entre as energias de ativação aparente dos catalisadores sólidos. A energia obtida ao se utilizar o catalisador promovido encontra-se 10 vezes menor que a energia obtida ao se utilizar o catalisador não promovido. Esse fato pode ser justificado devido à disponibilidade de uma maior quantidade de sítios ativos, evidenciado pela maior fração de Co reduzido e pela maior quantidade de aglomerados espalhados ao longo do catalisador.

Ao se comparar as energias de ativação dos catalisadores sólidos (54 kJ.mol⁻¹) e estruturado (66 kJ.mol⁻¹), a uma mesma velocidade espacial, nota-se um valor 10 % menor para a primeira. Essa diferença pode ser considerada desprezível quando esse resultado é associado aos valores de conversões obtidos anteriormente.

Batheila *et al.* (2014) obtiveram energias de ativação aparentes em uma faixa de 80 a 120 kJ.mol⁻¹ para a SFT global. Almeida *et al.* (2011) obtiveram uma energia de 91 kJ.mol⁻¹ para a SFT em um micromonólito. Ao comparar os resultados desse trabalho com os encontrados por outros autores, nota-se que houve diferenças na faixa de energia de ativação aparente obtida. Isso pode ser justificado pelo uso de condições operacionais diferentes, como temperatura, velocidade espacial e composição de alimentação, além da atividade da catalítica (mol de CO consumido/mol de Co⁰).

4.3.2 Determinação do mecanismo e modelo simplificado para obtenção dos parâmetros cinéticos

Para o desenvolvimento da cinética utilizou-se como base o mecanismo do carbeno. Considerando o CO como reagente limitante, H₂ em excesso e CH₄ como principal produto formado. Logo, o número de átomos de carbono do produto investigado é n equivale a um.

As Equações 8, 9 e 10 representam as etapas principais consideradas para o estudo. Na Equação 8, o monóxido de carbono se adsorve a superfície. Na Equação 9, o hidrogênio se adsorve à superfície. E na Equação 10, acontece a reação entre ambos com a formação de olefina e de água. Sendo “k” a constante de velocidade para cada reação e “s” representação do sítio ativo.



Para a formação do metano, n igual a um, a Equação 5.3 pode ser escrita no formato da Equação 11.



As Equações 12 e 13 mostram a formação do produto metano.



Para a formação dos hidrocarbonetos pesados, a Equação 10 pode ser escrita no formato da Equação 14.



As Equações 15 e 16 mostram a formação dos produtos de cadeia carbônica longa.





A partir dessas reações, pôde-se escrever as taxas de reações para o consumo do monóxido do carbono e para a formação do metano. Para isso, as seguintes hipóteses foram consideradas:

- O gás hidrogênio está em excesso, logo sua concentração, C_{H_2} , varia pouco comparada a concentração de CO, C_{CO} ;
- O metano e a água apresentam fraca adsorção sobre os sítios do catalisador;
- A quantificação se dá em estado estacionário, logo a velocidade de formação do carbeno é praticamente igual a sua velocidade de consumo;
- K representa a constante de adsorção para cada substância.

Com essas suposições, determinam-se as equações das velocidades citadas.

As Equações 17 a 24 permitiram encontrar relações entre os intermediários formados e os reagentes quantificados.

$$\frac{dC_{CH_2}}{dt} = \frac{k_1' K_{CO} C_{CO} K_{H_2} C_{H_2}}{(1+K_{CO} C_{CO})(1+K_{H_2} C_{H_2})} - \frac{k_2 K_{CH_2} C_{CH_2} K_{H_2} C_{H_2}}{(1+K_{CH_2} C_{CH_2})(1+K_{H_2} C_{H_2})} \quad (17)$$

$$\frac{dC_{CH_2}}{dt} \cong 0 \quad (18)$$

$$\frac{k_1' K_{CO} C_{CO} K_{H_2} C_{H_2}}{(1+K_{CO} C_{CO})(1+K_{H_2} C_{H_2})} = \frac{k_2 K_{CH_2} C_{CH_2} K_{H_2} C_{H_2}}{(1+K_{CH_2} C_{CH_2})(1+K_{H_2} C_{H_2})} \quad (19)$$

$$K_{CH_2} C_{CH_2} = \frac{k_1' K_{CO} C_{CO}}{k_2 + k_2 K_{CO} C_{CO} - k_1' K_{CO} C_{CO}} \quad (20)$$

As Equações 17, 18, 19, 20 e 21 permitiram encontrar uma relação entre o intermediário e os reagentes quantificados.

$$\frac{dC_{C_{5+}^*}}{dt} = \frac{k_1'' K_{CO} C_{CO} K_{H_2} C_{H_2}}{(1+K_{CO} C_{CO})(1+K_{H_2} C_{H_2})} - \frac{k_3 K_{C_{5+}^*} C_{C_{5+}^*} K_{H_2} C_{H_2}}{(1+K_{C_{5+}^*} C_{C_{5+}^*})(1+K_{H_2} C_{H_2})} \quad (21)$$

$$\frac{dC_{C_{5+}^*}}{dt} \cong 0 \quad (22)$$

$$\frac{k_1'' K_{CO} C_{CO} K_{H_2} C_{H_2}}{(1+K_{CO} C_{CO})(1+K_{H_2} C_{H_2})} = \frac{k_3 K_{C_{5+}^*} C_{C_{5+}^*} K_{H_2} C_{H_2}}{(1+K_{C_{5+}^*} C_{C_{5+}^*})(1+K_{H_2} C_{H_2})} \quad (23)$$

$$K_{C_{5+}^*} C_{C_{5+}^*} = \frac{k_1'' K_{CO} C_{CO}}{k_3 + k_3 K_{CO} C_{CO} - k_1'' K_{CO} C_{CO}} \quad (24)$$

As Equações 25, 26 e 27 se referem a taxa de formação do metano.

$$r_{CH_4} = \frac{k_2 K_{CH_2} C_{CH_2} K_{H_2} C_{H_2}}{(1 + K_{CH_2} C_{CH_2})(1 + K_{H_2} C_{H_2})} \quad (25)$$

$$k_2'' = \frac{k_2 K_{H_2} C_{H_2}}{1 + K_{H_2} C_{H_2}} \quad (26)$$

$$r_{CH_4} = \frac{k_2'' K_{CH_2} C_{CH_2}}{1 + K_{CH_2} C_{CH_2}} \quad (27)$$

Rearranjando a Equação 27, encontrou-se a taxa de formação do metano, apresentada na Equação 28.

$$r_{CH_4} = \frac{k_2''' K_{CO} C_{CO}}{1 + K_{CO} C_{CO}} \quad (28)$$

$$k_2''' = k_1' k_2' \quad (29)$$

$$k_2' = \frac{K_{H_2} C_{H_2}}{1 + K_{H_2} C_{H_2}} \quad (30)$$

De forma análoga, pôde-se encontrar a taxa de reação para os produtos pesados, explicitada nas Equações 29 e 30

$$r_{C_{5+}} = \frac{k_3 K_{C_{5+}} C_{C_{5+}} K_{H_2} C_{H_2}}{(1 + K_{C_{5+}} C_{C_{5+}})(1 + K_{H_2} C_{H_2})} \quad (31)$$

$$r_{C_{5+}} = \frac{k_3''' K_{CO} C_{CO}}{1 + K_{CO} C_{CO}} \quad (32)$$

$$k_3''' = k_1'' k_2' \quad (33)$$

As Equações 32 a 35 se referem a velocidade de consumo do CO.

$$r_{CO} = -\frac{k_1' K_{CO} C_{CO} K_{H_2} C_{H_2}}{(1 + K_{CO} C_{CO})(1 + K_{H_2} C_{H_2})} - \frac{k_1'' K_{CO} C_{CO} K_{H_2} C_{H_2}}{(1 + K_{CO} C_{CO})(1 + K_{H_2} C_{H_2})} \quad (34)$$

$$r_{CO} = -\frac{(k_2''' + k_3''') K_{CO} C_{CO}}{1 + K_{CO} C_{CO}} \quad (35)$$

Com o auxílio dos dados calculados e otimizados através da programação em FORTRAN, foram obtidas as constantes de velocidade ilustradas nas Equações 29, 30 e 33, além de concentrações molares finais de CO e CH₄. Fazendo-se uso dos dados obtidos, pôde-

se comparar os resultados experimentais com os fornecidos pela modelagem para os parâmetros: consumo de CO, formação de CH₄ e formação de C₅₊.

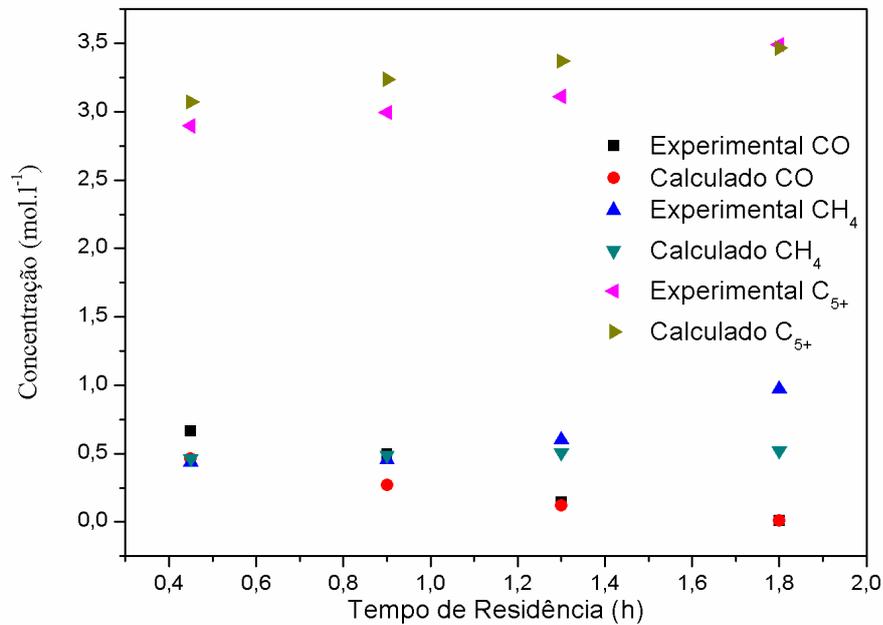


Figura 4.10 - Comparação entre os dados experimentais e simulados utilizando o catalisador promovido a 230°C e velocidades espaciais: $v_1=0,3$, $v_2=0,4$, $v_3=0,6$ e $v_4=1,2$ mol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹.

A Figura acima mostra os dados obtidos através de uma modelagem simplificada de reações realizadas a uma temperatura (230 °C) em diferentes velocidades espaciais. A mesma mostra uma comparação entre os valores experimentais do consumo de CO e formação de CH₄ e C₅₊ e os obtidos pelo modelo proposto. Apesar das simplificações sugeridas para o modelo, foi observada uma boa correlação entre os dados obtidos. E assim, sendo estimadas as seguintes constantes de velocidade: K_{CO} (equilíbrio): $1,2 \times 10^1$ h⁻¹, k (consumo CO): $9,2$ h⁻¹, k (formação CH₄): $1,2$ h⁻¹ e k (formação C₅₊): $8,0$ h⁻¹.

Como observado na Figura 4.10, os dados obtidos pela modelagem, apesar de simplificada, apresentaram uma boa correlação para a formação de C₅₊ e uma correlação razoável para o consumo de CO e formação de CH₄. Uma forma de melhorar a correlação destes parâmetros, seria a adição de equações de reações paralelas e sequenciais que ocorrem durante a SFT, apesar de isso aumentar a robustez da modelagem, criaria mais variáveis necessárias para obtenção de resultados, nos quais já podem ser obtidos com uma boa margem de exatidão.

Os parâmetros cinéticos encontrados através da modelagem, podem ser utilizados para determinação de algumas características do processo. Diante destas informações pode-se

buscar melhorar e validar o método, que terá funcionalidade na predição do comportamento da reação, direcionando o entendimento no que se concerne a busca na seletividade de determinados produtos.

5 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos nas caracterizações dos catalisadores utilizados neste trabalho, conclui-se que:

- O pico de difração de maior intensidade para os catalisadores 20%Co/ γ -Al₂O₃ e 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃ encontra-se no ângulo de 36,8°;
- Não foi observada a presença de picos de difração referentes aos óxidos de platina no difratograma do catalisador 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃;
- A adição de platina favoreceu a redução de óxidos de cobalto a temperaturas mais baixas, além do aumento da fração de átomos de cobalto reduzidos;
- A utilização do promotor influencia na diminuição dos cristais de cobalto, aumentando a disponibilidade de aglomerados na superfície do suporte;

Com base nos resultados obtidos nos testes catalíticos realizados neste trabalho, conclui-se que:

- O aumento da temperatura acarreta em uma maior conversão de CO, além de favorecer a formação de CH₄ para os catalisadores 20%Co/ γ -Al₂O₃, 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃ e 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃-micromonólito;
- De um modo geral, a diminuição na velocidade espacial aumenta a conversão de CO para todos os catalisadores investigados;
- A adição da platina resultou em uma maior conversão de CO, mas não afetou significativamente o comportamento da seletividade;
- O catalisador estruturado foi confeccionado e utilizado na reação de forma satisfatória;
- Em mesmas condições operacionais, o catalisador estruturado apresentou melhor atividade catalítica quando comparado ao catalisador 20%Co/ γ -Al₂O₃;
- Em mesmas condições operacionais, o catalisador estruturado apresentou maior seletividade a C₅₊ quando comparado ao catalisador 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃;
- O catalisador estruturado serviu como um excelente substituto para o incerte que é adicionado ao reator para evitar a formação de pontos quentes;

Com base nos resultados obtidos para determinação do modelo simplificado e parâmetros cinéticos, conclui-se que:

- O aumento na velocidade especial acarretou no aumento da energia de ativação aparente para o catalisador 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃;
- A adição do promotor diminuiu de forma significativa a energia aparente do catalisador 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃ quando comparada a do catalisador 20%Co/ γ -Al₂O₃;
- A energia aparente do catalisador estruturado foi semelhante a do catalisador 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃, em mesmas condições operacionais;
- O modelo simplificado para o catalisador 0,5%Pt-20%Co/ γ -Al₂O₃ não representou de forma satisfatória o comportamento da reação.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, L. C. **Sistema estruturados para a Síntese de Fischer-Tropsch**. 247 f. Tese (Doutorado) -Faculdade Químicas de San Sebastián, Espanha. 2010.
- ALMEIDA, L. C.; ECHAVE, F. J.; SANZ, O.; CENTENO, M. A.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L. M.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; ODRIUZOLA, J. A.; MONTES, M. Fischer-Tropsch synthesis in microchannels. **Chemical Engineering Journal**. v. 167, p. 536-544.2011.
- ALMEIDA, L. C.; SANZ, O.; D'OLHABERRIAGUE, J.; YUNES, S.; MONTES, M. Microchannel reactor for Fischer-Tropsch synthesis: Adaptation of a commercial unit for testing microchannel blocks. **Fuel**, v. 110, p. 171-177. 2013a.
- ALMEIDA, L. C.; SANZ, O.; MERINO, D.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L. M.; MONTES, M. Kinetic analysis and microstructured reactors modeling for the Fischer-Tropsch synthesis over a Co-Re/Al₂O₃ catalyst. **Catalysis Today**, v. 215, p. 103-111. 2013b.
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 22 set. 2014. 2013.
- ARSALANFAR, M.; MIRZAEI, A. A.; ATASHI, H.; BOZORGZADEH, H. R.; VAHID, S.; ZARE, A. An investigation of the kinetics and mechanism of Fischer-Tropsch synthesis on Fe-Co-Mn supported catalyst. **Fuel Processing Technology**. v. 96, p. 150-159. 2012.
- ARZAMENDI, G.; DIÉGUEZ, P. M.; MONTES, M.; ODRIUZOLA, J. A.; FALABELLA S. A.; GANDÍA, L. M. Computational fluid dynamics study of heat transfer in a microchannel reactor for low-temperature Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical Engineering Journal**, v. 160, p. 915-922. 2010.
- BERMÚDEZ, V.; LUJAN, J. M.; PLA, B.; LINARES, W. G.. Comparative study of regulated and unregulated gaseous emissions during NEDC in a light-duty diesel engine fuelled with Fischer Tropsch and biodiesel fuels. **Biomass and Bioenergy**. v. 35, p. 789-798. 2011.
- BHARADWAJ, S. S., SCHIMIDT, L. D. Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. **Fuel Processing Technology**. v. 42, p. 109-127. 1995.
- BHATELIA, T.; LI, C.; SUN, Y.; HAZEWINKEL, P.; BURKE, N.; SAGE, V. Chain length dependent olefin re-adsorption model for Fischer-Tropsch synthesis over Co-Al₂O₃ catalyst. **Fuel Processing Technology**. v. 125, p. 277-289. 2014.
- BOTES, F. G. Water-gas-shift kinetics in the iron-based low-temperature Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**. v. 328, p. 237-242. 2007.
- BRANCO, D. A. C.; SZKLO, A. S.; SCHAEFFER, R. CO₂e emissions abatement costs of reducing natural gas flaring in Brazil by investing in offshore GTL plants producing premium diesel. **Energy**, v. 35, p. 158-167. 2010.

BUKUR, D. B.; PAN, Z.; MA, W.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H. Effect of CO Conversion on the Product Distribution of a Co/Al₂O₃ Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst Using a Fixed Bed Reactor. **Catalysis Letters**. v. 142, p. 1382-1387. 2012.

CARBALLO, J.; YANG, M. G. J.; HOLMEN, A.; GARCÍA-RODRÍGUEZ, S.; ROJAS, S.; OJEDA, M.; FIERRO, J. L. G. Catalytic effects of ruthenium particle size on the Fischer–Tropsch Synthesis. **Journal of Catalysis**. v. 284, p. 102-108. 2011.

CHAMBREY, S.; FONGARLAND, P.; KARACA, H.; PICHÉ, S.; GRIBOVAL-CONSTANT, A.; SCHWEICH, D.; LUCK, F.; SAVIN, S.; KHODAKOV, A. Y. Fischer–Tropsch synthesis in milli-fixed bed reactor: Comparison with centimetric fixed bed and slurry stirred tank reactors. **Catalysis Today**. v. 171, p. 201-206. 2011.

CHEN, Z.; GRACE, J. R.; LIM, C. J.; LI, A. Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized-bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 32, p. 2359-2366. 2007.

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, p. 47-52. 2005.

COOK, K. M.; PEREZ, H. D.; BARTHOLOMEW, C. H.; HECKER, W. C. Effect of promoter deposition order on platinum-, ruthenium-, or ruthenium-promoted cobalt Fischer–Tropsch catalyst. **Applied Catalysis A: General**. v. 482, p. 275-286. 2014.

COOK, K. M.; POUDYAL, S.; MILLER, J. T.; BARTHOLOMEW, C. H.; HECKER, W. C. Reducibility of alumina-supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts: Effects of noble metal type, distribution, retention, chemical state, bonding, and influence on cobalt crystallite size. **Applied Catalysis A: General**. v. 449, p. 69-80. 2012.

CORTHALS, S.; NEDERKASSEL, J. V.; GEBOERS, J.; DE WINNE, H.; VAN NOYEN, J.; MOENS, B.; SELS, B.; JACOBS, P. Influence of composition of MgAl₂O₄ supported NiCeO₂ZrO₂ catalysts on coke formation and catalyst stability for dry reforming of methane. **Catalysis Today**. v. 138, p. 28-32, 2008.

DAI, X. P.; LIU, P. Z.; SHI, Y.; XU, J.; WEI, W. S. Fischer–Tropsch synthesis in a bench-scale two-stage multitubular fixed-bed reactor: Simulation and enhancement in conversion and diesel selectivity. **Chemical Engineering Science**, v. 105, p. 1-11. 2014.

DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: Overview of reactor development and future potentialities. **Topics in Catalysis**. v. 32, p. 143-168. 2005.

DE LA OSA, A. R.; DE LUCAS, A.; SILVA, L. S.; MAROTO, J. D.; VALVERDE, J. L.; SÁNCHEZ, P. Performing the best composition of supported Co/SiC catalyst for selective FTS diesel production. **Fuel**, v. 95, p. 587-598. 2012

DEREVICH, I. V.; ERMOLAEV, V. S.; MORDKOVICH, V. Z. Modeling of hydrodynamics in microchannel reactor for Fischer–Tropsch synthesis. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 55, p. 1695-1708. 2012.

DESHMUKH, S.R., TONKOVICH, A.L.Y, JAROSCH, K.T., SCHRADER, L., FITZGERALD, S.P., KILANOWSKI, D.R., LEROU, J.J. e MAZANEC, T.J.. Scale-up of

microchannel reactors for Fischer–Tropsch synthesis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**. V. 49, p. 10883–10888. 2010.

DI FRONZO, A.; PIROLA, C.; COMAZZI, A.; GALLI, F.; BIANCHI, C. L.; DI MICHELE, A.; VIVANI, R. NOCCHETTI, M. BASTIANINI, M.; BOFFITO, D. C. Co-based hydrotalcites as new catalysts for the Fischer–Tropsch synthesis process. **Fuel**, v. 119, p. 62–69. 2014.

DÍAZ, J.; DE LA OSA, A. A. R.; SÁNCHEZ, P.; ROMERO, A.; VALVERDE, J. L. Influence of CO₂ co-feeding on Fischer–Tropsch fuels production over carbon nanofibers supported cobalt catalyst. **Catalysis Communications**, v. 44, p. 57–61. 2014.

DONNELLY, T. J.; SATTERFIELD, C. N. Product distributions of the Fischer–Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts. **Applied Catalysis**, v. 52, p. 93–114. 1989.

DRY, M. E. Present and future applications of the Fischer–Tropsch. **Applied Catalysis A: General**. v. 276, p. 1–3. 2004.

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

EHRENSPERGER, M.; WINTTERLIN, J. In situ high-pressure high-temperature scanning tunneling microscopy of a Co(0001) Fischer–Tropsch model catalyst. **Journal of Catalysis**. v. 319, p. 274–282. 2014.

EVERSON, R. C.; WOODBURN, E. T.; KIRK, A. R. M. Fischer–Tropsch reaction studies with supported ruthenium catalysts: I. Product distributions at moderate pressures and catalyst deactivation. **Journal of Catalysis**. v. 53, p. 186–197. 1978.

FARINA, M.F. Flare Gas Reduction: Recent Global Trends and Policy Considerations Global Strategy and Planning. **GE Energy Global Strategy and Planning**. 2010.

GHORBANI, A.; JAFARI, M.; RAHIMPOUR, M. R. A comparative simulation of a novel gas to liquid (GTL) conversion loop as an alternative to a certain refinery gas flare. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 11, p. 23–38. 2013.

GNANAMANI, M. K.; JACOBS, G.; SHAFER, W. D.; RIBEIRO, M. C.; PENDYALA, V. R. R.; MA, W.; DAVIS, B. H. Fischer Tropsch synthesis: Deuterium isotopic study for the formation of oxygenates over CeO₂ supported Pt–Co catalysts. **Catalysis Communications**. v. 25, p. 12–17. 2012.

GNANAMANI, M. K.; SHAFER, W. D.; SPARKS, D. E.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: Effect of CO₂ containing syngas over Pt promoted Co/γ-Al₂O₃ and K-promoted Fe catalyst. **Catalysis Communications**. v. 12. P. 936–939. 2011.

GRIBOVAL-CONSTANTA, A.; KHODAKOV, A.Y.; BECHARA R.; ZHOLOBENKO V. L. Support mesoporosity: a tool for better control of catalytic behavior of cobalt supported Fischer Tropsch catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**. V. 144, p. 609–616. 2002.

GUETTEL, R.; TUREK, T. Comparison of different reactor types for low temperature Fischer–Tropsch synthesis: A simulation study. **Chemical Engineering Science**. V. 64, p. 955-964. 2009.

HALABI, M. H.; DE CROON, M. H. J. M.; VAN DER SCHAAF, J.; COBDEN, P. D.; SCHOUTEN, J. C. Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer. **Chemical Engineering Journal**. v. 137, p. 568-578, 2008.

HAMELINCK, C. N.; FAAIJ, A. P. C.; UIL, H. D.; BOERRIGTER, H. Production of FT transporration fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential. **Energy**. v. 28, p. 1743-1771. 2004.

HASSANEEN, A.; MUNACK, A.; RUSCHEL, Y.; SCHROEDER, O.; KRAHL, J. Fuel economy and emission characteristics of Gas-to-Liquid (GTL) and Rapeseed Methyl Ester (RME) as alternative fuels for diesel engines. **Fuel**. v. 97, p. 125-130. 2012.

HOFF, A.; BLEKKAN, E. A.; HOLMEN, A.;SCHANKE, D. The Effect of Metallic Promoters on Supported Cobalt Catalysts. v. **75**, p. 2067-2070.1993.

HOLMEN, A.; VENVIK, H. J.; MYRSTAD, R.; ZHU, J.; CHEN, D. Monolithic, microchannel and carbon nanofibers/carbon felt reactors for syngas conversion by Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v. 216, p. 150-157. 2013.

IGLESIA, E. Appl. Catal. A. v. 161, p. 59-78. 1997.

IGLESIA, E., S. L. SOLED, R. A. FIATO e G. H. VIA. Dispersion, support, and bimetallic effects in Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 81, p. 433-442. 1994.

IGLESIA, E.; REYES, R. C.; MADON, R. J. Transport-enhanced α -olefin readsorption pathways in Ru-catalyzed hydrocarbon synthesis. **Journal of Catalysis**. v. 129, p. 238–256. 1991.

JACOBS, G.; DAS, T. K.; PATTERSON, P. M. LI, LI.; SANCHEZ, L.; DAVIS, B. H. Fischer Tropsch synthesis XAFS: XAFS studies of the effect of water on a Pt-promoted Co/Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**. v. 247, p. 335–343. 2003.

JACOBS, G.; JI, Y.; DAVIS, B. H.; CRONAUER, D.; KROPF, A. J.; MARSHALL, C. L. Fischer–Tropsch synthesis: Temperature programmed EXAFS/XANES investigation of the influence of support type, cobalt loading, and noble metal promoter addition to the reduction behavior of cobalt oxide particles. **Applied Catalysis A: General**. v. 333, p. 177-191. 2007.

JACOBS, G.; ZHANG, Y.; DAS, T.; K. LI.; J. PATTERSON, P. M.; DAVIS, B. H. Deactivation of a Ru promoted Co/Al₂O₃ Catalyst for FT Synthesis. **Studies in Surface Science and Catalysis**. V. 139. 2001.

JACOBS, G.; PATTERSON, P. M.; ZHANG, Y.; DAS, T.; LI, J.;DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: deactivation of noble metal-promoted Co/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 233, p. 215-226. 2002.

JERMWONGRATANACHAI, T.; JACOBS, G.; MA, W.; SHAFER, W. D.; GNANAMANI, M. K.; GAO, P.; KITTYANAN, B.; DAVIS, B. H.; KLETTLINGER, J. L. S.; YEN, C. H.; CRONAUER, D. C.; KROPFA, J.; MARSHALL, C. L. Fischer–Tropsch synthesis: Comparisons between Pt and Ag promoted Co/Al₂O₃ catalysts for reducibility, local atomic structure, catalytic activity, and oxidation–reduction (OR) cycles. **Applied Catalysis A: General**. v. 464-465, p. 165-180. 2013.

JERMWONGRATANACHAI, T.; JACOBS, G.; SHAFER, W. D.; PENDYALA, V. R. R.; MA, W.; GNANAMANI, M. K.; HOPPS, S.; THOMAS, G. A.; KITTYANAN, B.; KHALID, S.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: TPR and XANES analysis of the impact of simulated regeneration cycles on the reducibility of Co/alumina catalysts with different promoters (Pt, Ru, Re, Ag, Au, Rh, Ir). **Catalysis Today**, v. 228, p. 15-21. 2014

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

KARACA, H.; SAFONOVA, O. V.; CHAMBREY, S.; FONGARLAND, P.; ROUSSEL, P.; GRIBOVAL-CONSTANT, A.; LACROIX, M.; KHODAKOV, A. Y. Structure and catalytic performance of Pt-promoted alumina-supported cobalt catalysts under realistic conditions of Fischer–Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**. v. 277, p. 14-26. 2011.

KARIMI, A.; NASERNEJAD, B.; RASHIDI, A. M.; TAVASOLI, A.; POURKHALIL, M. Functional group effect on carbon nanotube (CNT)-supported cobalt catalysts in Fischer–Tropsch synthesis activity, selectivity and stability. **Fuel**. v. 117, p. 1045-1051. 2014.

KEYSER, M. J.; EVERSON, R. C.; ESPINOZA, R. L. Fischer–Tropsch studies with cobalt–manganese oxide catalysts: Synthesis performance in a fixed bed reactor. **Applied Catalysis A: General**. v. 171, p. 99-107. 1998.

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

KOLB, G. Review: Microstructured reactors for distributed and renewable production of fuels and electrical energy. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**. v. 65, p. 1-44. 2013.

LEROU, J. J.; TONKOVICH, A. L.; SILVA, L.; PERRY, S.; MCDANIEL, J. Microchannel reactor architecture enables greener processes. **Chemical Engineering Science**. v. 65, p. 380-385. 2010.

LI, J.; ZHAN, X.; ZHANG, Y.; JACOBS, G.; DAS, T.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on the deactivation of Pt promoted Co/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 228, p. 203-212. 2002.

LI, T.; WANG, H.; YANG, Y.; XIANG, H.; LI, Y. Study on an iron–nickel bimetallic Fischer–Tropsch synthesis catalyst. **Fuel Processing Technology**. v. 118, p. 117-124. 2014.

LIRA, E.; LÓPEZ, C. M.; OROPEZA, F.; BARTOLINI, M.; ALVAREZ, J.; GOLDWASSER, M.; LINARES, F. L.; LAMONIER, J. F.; PÉREZ ZURITA, M. J. HMS mesoporous silica as cobalt support for the Fischer–Tropsch Synthesis: Pretreatment, cobalt

loading and particle size effects. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 281, p. 146-153. 2008.

LIU, Y.; EDOUARD, D.; NGUYEN, L. D.; BEGIN, D.; NGUYEN, P.; PHAM C.; PHAM-HUU, C. High performance structured platelet milli-reactor filled with supported cobalt open cell SiC foam catalyst for the Fischer–Tropsch synthesis. **Chemical Engineering Journal**. v. 222, p. 265-273. 2013.

LÖGDBERG, S.; LUALDI, M.; JÄRÅS, S.; WALMSLEY, J. C.; BLEKKAN, E. A.; RYTTER, E.; HOLMEN, A. On the selectivity of cobalt-based Fischer–Tropsch catalysts: Evidence for a common precursor for methane and long-chain hydrocarbons. **Journal of Catalysis**. v. 274, p. 84-98. 2010.

MA, W.; JACOBS, G.; KEOGH, R. A.; BUKUR, D. B.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: Effect of Pd, Pt, Re, and Ru noble metal promoters on the activity and selectivity of a 25%Co/Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**. v. 437-438, p. 1-9. 2012.

MA, W.; JACOBS, G.; SPARKS, D. E.; GNANAMANI, M. K.; PENDYALA, V. R. R.; YEN, C. H.; KLETTLINGER, J. L. S.; TOMSIK, T. M.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: Support and cobalt cluster size effects on kinetics over Co/Al₂O₃ and Co/SiO₂ catalysts. **Fuel**. v. 90, p. 756-765. 2011.

MA, WENPING.; JACOBS, GARY.; GAO, PEI.; JERMWONGRATANACHAI, THANI.; SHAFER, WILSON D.; PENDYALA, VENKAT.; RAMANA RAO.; YEN, CHIA H.; KLETTLINGER, JENNIFER L. S.; DAVIS, BURTRON H. Fischer–Tropsch synthesis: Pore size and Zr promotional effects on the activity and selectivity of 25%Co/Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**. v. 475, p. 314-324. 2014.

MALECHA, K.; REMISZEWSKA, E.; PIJANOWSKA, D. G. Surface modification of low and high temperature co-fired ceramics for enzymatic microreactor fabrication. **Sensors and Actuators B: Chemical**. v. 190, p. 873-880. 2014.

MARION, M. C.; HUGUES, F. Modification of cobalt catalyst selectivity according to fischer-tropsch process conditions. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 167, p. 91-96. 2007.

MIRZAEI, A. A.; POURDOLAT, A.; ARSALANFAR, M.; ATASHI, H.; SAMIMI, A. R. Kinetic study of CO hydrogenation on the MgO supported Fe–Co–Mn sol–gel catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v.19, p. 1144-1152. 2013.

MIYAZAWA, T.; HANAOKA, T.; SHIMURA, K.; HIRATA, S. Mn and Zr modified Co/SiO₂ catalysts development in slurry-phase Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**. v. 467, p. 47-54. 2013.

PARK, J. C.; ROH, N. S.; CHUN, D. H.; JUNG, H.; YANG, J. Cobalt catalyst coated metallic foam and heat-exchanger type reactor for Fischer–Tropsch synthesis. **Fuel Processing Technology**. v. 119, p. 60-66. 2014.

PARK, S. J.; BAE, J. W.; LEE, Y. J.; HA, K. S.; JUN, K. W.; KARANDIKAR, P. Deactivation behaviors of Pt or Ru promoted Co/P–Al₂O₃ catalysts during slurry-phase Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis Communications**. v. 12. p. 539-543. 2011.

PARNIAN, M. J.; KHODADADI, A. A.; TAHERI NAJAFABADI, A.; MORTAZAVI, Y. Preferential chemical vapor deposition of ruthenium on cobalt with highly enhanced activity and selectivity for Fischer–Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**. v. 470, p. 221-231. 2014.

PENDYALA, V. R. R.; JACOBS, G.; MA, W.; KLETTLINGER, J. L. S.; YEN, C. H.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: Effect of catalyst particle (sieve) size range on activity, selectivity, and aging of a Pt promoted Co/Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Journal**. v. 249, p. 279-284. 2014.

PETROBRÁS - PETRÓLEO BRASILEIRO S.A. Disponível em: <http://www.investidorpetrobras.com.br/pt/servicos/formulas-de-conversao/conversoes-de-precos-para-gas-natural.htm>. Acessado em: 10 dez. 2014. 2014

PIROLA, C.; SCAVINI, M.; GALLI, F.; VITALI, S.; COMAZZI, A.; MANENTI, F.; GHIGNA, P. Fischer–Tropsch synthesis: EXAFS study of Ru and Pt bimetallic Co based catalyst. **Fuel**. v. 132, p. 62-70. 2014.

QIAN, W.; ZHANG, H.; YING, W.; FANG, D. The comprehensive kinetics of Fischer–Tropsch synthesis over a Co/AC catalyst on the basis of CO insertion mechanism. **Chemical Engineering Journal**. v. 228, p. 526–534. 2013.

RAHIMPOUR, M. R.; DEHNAVI, M. R.; ALLAHGHOLIPOUR, F.; IRANSHAHI D.; JOKAR, S. M. Assessment and comparison of different catalytic coupling exothermic and endothermic reactions: A review. **Applied Energy**. v. 99, p. 496-512. 2012.

SADEQZADEH, M.; HONG, J.; FONGARLAND, P.; CURULLA-FERRÉ, D.; LUCK, F.; BOUSQUET, J.; SCHWEICH, D.; KHODAKOV, A. Y. Mechanistic Modeling of Cobalt Based Catalyst Sintering in a Fixed Bed Reactor under Different Conditions of Fischer–Tropsch Synthesis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 51, p. 11955-11964. 2012.

SADEQZADEH, M.; KARACA, H.; SAFONOVA, O. V.; FONGARLAND, P.; CHAMBREY, S.; ROUSSEL, P.; GRIBOVAL-CONSTANT, A.; LACROIX, M.; CURULLA-FERRÉ, D.; LUCK, F.; KHODAKOV, A. Y. Identification of the active species in the working alumina-supported cobalt catalyst under various conditions of Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis Today**. v. 164, p. 62-67. 2011.

SAIB, A. M.; MOODLEY, D. J.; CIOBÎCĂ, I. M.; HAUMAN, M. M.; SIGWEBELA, B. H.; WESTSTRATE, C. J.; NIEMANTSVERDRIET, J. W.; VAN DE LOOSDRECHT, J. Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalyst. **Catalysis Today**. v. 154, p. 271-282. 2010.

SAJJAD, H.; MASJUKI, H. H.; VARMAN, M.; KALAM, M. A.; ARBAB, M. I.; IMTENAN, S.; ASHRAFUR RAHMAN, S. M. Engine combustion, performance and emission characteristics of gas to liquid (GTL) fuels and its blends with diesel and bio-diesel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 30, p. 961–986. 2014

SCHANKE, D.; HILMEN, A. M.; GERGENE, E.; KINNARI, K.; RYTTER, E.; ADNANES, E.; HOLMEN, A. Study of the deactivation mechanism of Al₂O₃-supported cobalt Fischer–Tropsch Catalysts. **Catalysis Letters**. v. 34, p. 269-284. 1995

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

SCHULZ, H.; CLAEYS, M.; HARMS S. Effect of water partial pressure on steady state Fischer–Tropsch activity and selectivity of a promoted cobalt catalyst. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 107, P. 193-200. 1997.

SHIMURA, K.; MIYAZAWA, T.; HANAOKA, T.; Hirata, S. Fischer–Tropsch synthesis over alumina supported cobalt catalyst: Effect of crystal phase and pore structure of alumina support. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 394, p. 22-32. 2014.

SHIN, M.S.; PARK, N.; PARK, M. J.; CHEON, J. Y.; KANG, J. K.; JUN K. W.; HÁ, K. S. Modeling a channel-type reactor with a plate heat exchanger for cobalt-based Fischer–Tropsch synthesis. **Fuel Processing Technology**. v.118, p. 235-243. 2014.

SHIN, M.S.; PARK, N.; PARK, M. J.; JUNK. W.; K. S. HA. Computational fluid dynamics model of a modular multichannel reactor for Fischer–Tropsch synthesis: Maximum utilization of catalytic bed by microchannel heat exchangers. **Chemical Engineering Journal**. v. 234, p. 23-32. 2013.

SIMSEK, E.; KARAKAYA, M.; AVCI, A. K.; ONSAN, Z. I. Oxidative steam reforming of methane to synthesis gas in microchannel reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 38, p. 870-878. 2013.

SPATH, P. L.; DAYTON, D. C. Preliminary screening – technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas. Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory. **2003**.

STANLEY, I. O. Gas-to-Liquid technology: Prospect for natural gas utilization in Nigeria. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. v. 1, p. 190-194. 2009.

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

STRANGES, A. N. A history of the fischer-tropsch synthesis in Germany 1926–45. **Studies in Surface Science and Catalysis**. v.163, p. 1-27. 2007.

SUN, Y.; SUN, Q. W.; JIANG, F. K.; LIU, J. S.; ZHANG, Z. S. Effects of calcination and reduction temperatures on the performance of Co-Pt-ZrO₂/Y-Al₂O₃ catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**. v. 40, p. 54-58. 2012.

SZETO, K. C.; HARDOU, L.; MERLE, N.; BASSET, J. M.; THIVOLLE-CAZAT, J. PAPAIOANNOU, C.; TAOUFIK, M. Selective conversion of butane into liquid hydrocarbon fuels on alkane metathesis catalysts. **Catalysis Science & Technology**. v.2(7), p. 1336. 2012.

TAVASOLI, A.; KHODADADI, A.; MORTAZAVI, Y.; SADAGHIANI, K.; AHANGARI, M. G. Lowering methane and raising distillates yields in Fischer–Tropsch synthesis by using promoted and unpromoted cobalt catalysts in a dual bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 87, p. 641-647. 2006.

TAVASOLI, A.; POUR, A. N.; AHANGARI, M. G. Kinetics and product distribution studies on ruthenium-promoted cobalt/alumina Fischer-Tropsch synthesis catalyst. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 19, p. 653-659. 2010.

TEISEH, E.A.; CAPAREDA, S.; REZENOM, Y. H. Cobalt based hybrid Fischer–Tropsch synthesis catalyst for improved selectivity of hydrocarbons in the JP-8 carbon number range from a synthesis gas obtained from the pyrolysis of the MixAlco process derived sludge. **Applied Catalysis A: General**, v. 437-438, p. 63-71. 2012.

TRONCONI, E.; GROPPI, G.; VISCONTI, C. G. Structured catalysts for non-adiabatic applications. **Current Opinion in Chemical Engineering**. V. 5, p. 55-67. 2014.

TSAKOUMIS, N. E.; DEHGHAN, R.; JOHNSEN, R. E.; VORONOV, A. E.; VAN BEEK, W.; WALMSLEY, J. C.; BORG, O.; RYTTER, E.; CHEN, D.; RØNNING, M.; HOLMEN, A. A combined in situ XAS-XRPD-Raman study of Fischer–Tropsch synthesis over a carbon supported Co catalyst. **Catalysis Today**, v. 205, p. 86-93. 2013.

TSAKOUMIS, N. E.; RØNNING, M.; BORG, Ø.; RYTTER, E.; HOLMEN, A. Deactivation of cobalt based Fischer–Tropsch catalysts: A review. **Catalysis Today**. v. 154, p. 162-182. 2010.

VADA, S.; KAZI, A. M.; BEDU-ADDO, F. K.; CHEN, B.; GOODWIN Jr, J. G. La Promotion of Co Fischer-Tropsch Catalysts. v. 81, p. 443-448. **1994**.

VAN DER LAAN, G. P.; BEENACKERS, A.A.C.M. Intrinsic kinetics of the gas–solid Fischer–Tropsch and water gas shift reactions over a precipitated iron catalyst. **Applied Catalysis A: General**. v. 193, p. 39–53. 2000.

VAN STEEN, E.; CLAEYS, M. Fischer–Tropsch catalysts for the biomass-to-liquid process. **Chem. Eng. Technol.** v. 31, p. 655–666. 2008.

VELASCO, J. A.; LOPEZ, L.; VELÁSQUEZ, M.; BOUTONNET, M.; CABRERA, S.; JÄRÅS, S. Gas to liquids: A technology for natural gas industrialization in Bolivia. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. v. 2, p. 222-228. 2010.

VISCONTI, C. G.; TRONCONI, E.; GROPPI, G.; LIETTI, L.; IOVANE, M.; ROSSINI, S.; ZENNARO, Z. Monolithic catalysts with high thermal conductivity for the Fischer–Tropsch synthesis in tubular reactors. **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 1294-1307. 2011.

WANG, H.; ZHOU, W.; LIU, J. X.; SI, R.; SUN, G.; ZHONG, M. Q.; SU, H. Y.; ZHAO, H. B.; RODRIGUEZ, J. A.; PENNYCOOK, S. J.; IDROBO, J. C.; LI, W. X.; KOUY, M. A. D. Platinum-modulated cobalt nanocatalysts for low-temperature aqueous-phase Fischer-Tropsch synthesis. **J Am Chem Soc**, v. 135, p. 4149-4158. 2013.

Wu, H.; Yang Y.; Suo, H.; QING, M.; YAN, L.; WU, B.; XU, J.; XIANG, H.; LI, Y. Effects of ZrO₂ promoter on physic-chemical properties and activity of Co/TiO₂–SiO₂ Fischer–Tropsch catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 396, p. 108–119. 2015.

XIONG, H.; ZHANG, Y.; LIEW, K.; LI, J. Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts with high cobalt loading for Fischer–Tropsch synthesis. **Fuel Processing Technology**, v.90, p. 237-246. 2009.

YANG, J.; MA, W.; CHEN, D.; HOLMEN A.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: A review of the effect of CO conversion on methane selectivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 470, p. 250-260. 2014.

YANG, J.; QI, Y.; ZHU, J.; ZHU, Y. A.; CHEN, D.; HOLMEN, A. Reaction mechanism of CO activation and methane formation on Co Fischer–Tropsch catalyst: A combined DFT, transient, and steady-state kinetic modeling. **Journal of Catalysis**, v.308, p. 37-49. 2013.

YANG, J.; YANG, I. J. H.; KIM, H. J.; JUNG, H.; CHUN, D. H.; LEE, H. T. Highly effective cobalt catalyst for wax production in Fischer–Tropsch synthesis. **Fuel**, v. 89, p. 237-243. 2010.

ZHAI, X.; DING, S.; CHENG, Y.; JIN, Y.; CHENG, Y. CFD simulation with detailed chemistry of steam reforming of methane for hydrogen production in an integrated micro-reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, p. 5383-5392. 2010.

ZHANG, Q.; KANG, J.; WANG, Y. Development of Novel Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity. **Chem. Cat. Chem**, v. 2, p. 1030-1058. 2010.

ZHANG, Y.; XIONG, H.; LIEW, K.; LI, J. Effect of magnesia on alumina-supported cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 237, p. 172-181. 2005.

ZHAO, Y.; CHEN, G.; YE, C.; YUAN, D. Q. Gas–liquid two-phase flow in microchannel at elevated pressure. **Chemical Engineering Science**, v. 87, p. 122-132. 2013.

ZHU, J.; YANG, J.; LILLEBØ, A. H.; ZHU, H.; YU, Y.; HOLMEN, A.; CHEN, D. Compact reactor for Fischer–Tropsch synthesis based on hierarchically structured Co catalysts: Towards better stability. **Catalysis Today**, v. 215, p. 121-130. 2013.

ANEXO 1

Cálculo da conversão de CO, seletividades de um componente i e fator de probabilidade de crescimento da cadeia, α .

Cálculo de Conversão de % CO:

$$\%CO = \frac{n_{CO}^0 - n_{CO}}{n_{CO}^0} \quad A1$$

no qual, n_{CO}^0 são os mols iniciais de CO e n_{CO} são os mols finais de CO.

Cálculo da seletividade de um componente i:

$$\%SC_i = \varepsilon \frac{\frac{A_i/A_{N_2}}{F_{ri}}}{\frac{1}{F_{rCO}} \left[\left(\frac{A_{CO}^0}{A_{N_2}^0} \right) - \left(\frac{A_{CO}}{A_{N_2}} \right) \right]} \quad A2$$

O fator de probabilidade de crescimento da cadeia se calculou utilizando a seguinte equação (HAMELINCK *et al.*, 2004):

$$\alpha = 0,75 - 0,373 \times \sqrt{-\text{LOG}(\%SC5+)} + 0,25 \times (\%SC5+) \quad A3$$