

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

ESTUDO DE CATALISADORES DE FERRO FUNDIDO PARA A
SÍNTESE FISCHER-TROPSCH

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS (M.Sc.) EM FÍSICO-QUÍMICA

Luismar Marques Porto

FLORIANÓPOLIS, SC - BRASIL

JULHO DE 1987

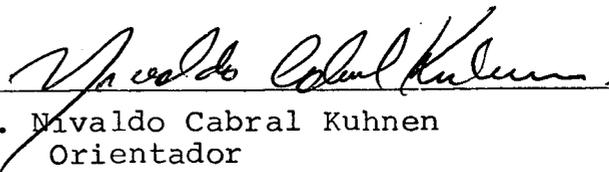
ESTUDO DE CATALISADORES DE FERRO FUNDIDO PARA A
SÍNTESE FISCHER-TROPSCH

Luismar Marques Porto

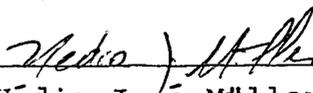
Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de

MESTRE EM CIÊNCIAS (M.Sc.) EM FÍSICO-QUÍMICA

e aprovada em sua forma final pelo Curso de Pós-Graduação em Físico-Química.

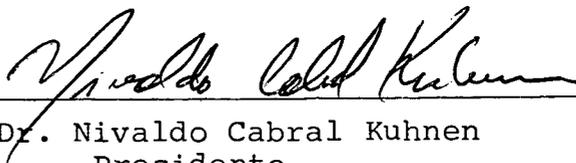


Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen
Orientador

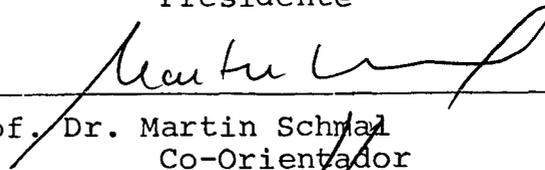


Prof. Dr. Hédio José Müller
Coordenador do Curso

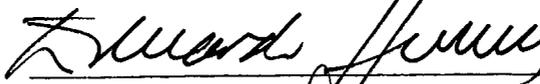
Banca Examinadora:



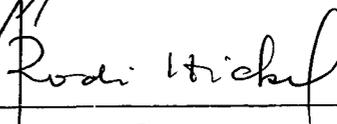
Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen
Presidente



Prof. Dr. Martin Schmal
Co-Orientador



Prof. Dr. Juan Jacobo Eduardo Humeres Allende



Prof. Dr. Rodi Hickel

À Dhebra,

in memoriam

AGRADECIMENTOS

- Aos professores Martin Schmal e Nivaldo C. Kuhnen, pela orientação.
- Ao Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, pela permissão para utilização de suas instalações, equipamentos e materiais.
- Ao Colegiado do Curso de Pós-Graduação em Físico-Química da UFSC, pela autorização de afastamento e de inúmeras prorrogações.
- Ao Departamento de Engenharia Química, pela autorização de afastamento.
- Ao Engenheiro Axel M.O. Reinhardt, pelas valiosas discussões.
- Aos amigos que trabalharam junto no PEQ-COPPE/UFRJ, em especial aos engenheiros Paulo Venegas e Vitor Mallman e aos funcionários Ayr, Manoel e Sidney.
- Aos professores Ariovaldo Bolzan e Leonel T. Pinto, pelo incentivo.
- A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SIMBOLOGIA

- A_i Área do pico cromatográfico para o componente i .
- a Parâmetro da equação de estado de Peng-Robinson, Eq. (117).
Coeficiente estequiométrico, Eq. (6) e Eq. (19).
- b Parâmetro da equação de estado de Peng-Robinson, Eq. (117).
Coeficiente estequiométrico, Eq. (6) e Eq. (19).
- C^+ Coeficiente estequiométrico, Eq. (19).
- C_i Concentração molar do componente i .
- C_n Molécula de hidrocarboneto contendo n átomos de carbono.
- C_n^+ Grupo de hidrocarbonetos contendo n ou mais átomos de carbono.
- C_n^- Hidrocarboneto saturado contendo n átomos de carbono.
- $C_n^=$ Hidrocarboneto olefínico contendo n átomos de carbono.
- c Coeficiente estequiométrico, Eq. (6) e Eq. (19).
- D_{le} Coeficiente de difusão efetivo, Eq. (85).
- d Coeficiente estequiométrico, Eq. (6) e Eq. (19).
- d_p Tamanho médio de partícula de catalisador, tomado como a média aritmética das aberturas da peneira entre as quais as partículas ficam retidas na classificação granulométrica.
- e Coeficiente estequiométrico, Eq. (6) e Eq. (19).
- H_A Constante da lei de Henry, Eq. (85).
- h Altura do leito catalítico.
- K Constante de equilíbrio.
- k_{ij} Parâmetro de interação, Eq. (122).
- k Constante de velocidade de reação.
- L Número de sítios ativos na superfície do catalisador, Eq. (4).
- M Átomo metálico, Eq. (22).

m	Massa total de catalisador, Eq. (2).	
m_{LA}	Massa de líquido formado, separado na fase líquida aquosa.	a-
m_{LO}	Massa de líquido formado, separado na fase líquida orgânica.	or-
m_{LT}	Massa de líquido total formado.	
m_n	Fração molar do componente C_n .	
Mol_i	Massa molecular do componente i .	
N	Frequência de reação ("turnover number"), Eq. (4).	
N_i	Número de mols do componente i .	
n_A	Número de mols de um reagente A, Eq. (2) a Eq. (4).	
P_i	Pressão parcial do componente i .	
Q	Fluxo volumétrico de gás.	
$-R_i$	Velocidade de consumo de reagente i .	
RV	Razão volumétrica ($= Q_s/Q_e$)	
S	Superfície disponível de um catalisador, Eq. (3).	
S_i	Seletividade para o composto i .	
SV	Velocidade espacial, Eq. (45).	
s	Velocidade espacial, $Ncm^3/g \cdot min$.	
T_C	Temperatura crítica, Eq. (118)	
T_R	Temperatura reduzida, Eq. (118).	
U	Razão de consumo H_2/CO , definido por $\Delta N_{H_2}/\Delta N_{CO}$	
V	Volume.	
\dot{v}	Fluxo volumétrico de gás.	
$X_{i \rightarrow j}$	Conversão de i para j .	
x_i	Fração mássica do componente i .	
y_i	Fração molar do componente i .	
z	Fator de compressibilidade, Eq. (117).	

LETRAS GREGAS

- α Fator de probabilidade de crescimento da cadeia carbônica, Eq. (77);
Função de dependência com a temperatura para o parâmetro a , Eq. (118).
- γ Concentração relativa de hidrogênio, baseada na conc. de H_2 na superfície, Eq. (83).
- ϵ Distância relativa ao raio r_0 , numa partícula esférica de catalisador, Eq. (83);
Porosidade do leito catalítico;
Fator de contração ($= 100(1 - RV)$).
- η Fator de efetividade, Eq. (86).
- θ_i Fração da superfície de catalisador coberta pela espécie i .
- λ Condutividade térmica da mistura H_2 -CO.
- λ_s Condutividade térmica da partícula de catalisador.
- ρ_a Massa específica aparente.
- ρ_b Massa específica "bulk".
- ρ_B Massa específica do leito catalítico, Eq. (45).
- ρ_C Massa específica da partícula de catalisador, Eq. (83).
- ϕ Módulo de Thiele, Eq. (83).
- ω Fator acêntrico, Eq. (118).

ABREVIACÕES

Cat	Catalisador.
DCT	Detector de condutividade térmica.
DIC	Detector de ionização de chama.
FRT	Fator de resposta térmica relativa.
GLP	Gás liquefeito de petróleo.
FFD	Catalisador de ferro fundido desativado (já usado na síntese de amônia).
FFV	Catalisador de ferro fundido virgem.

SUB-ÍNDICES

e, ent	Entrada
eq	Equilíbrio
g	Fase gasosa
o	inicial
obs	observado
s	superfície
s, sai	saída

OUTROS



Ligação na superfície do catalisador.

*

Sítio ativo na superfície do catalisador.

Resumo da dissertação apresentada à UFSC como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.) em Físico-Química.

ESTUDO DE CATALISADORES DE FERRO FUNDIDO PARA A
SÍNTESE FISCHER-TROPSCH

Luismar Marques Porto

Julho, 1987

Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Co-Orientador: Prof. Dr. Martin Schmal

Programa: Físico-Química

Foram estudados dois catalisadores de ferro fundido (provenientes da magnetita) de síntese de amônia, sendo um deles virgem e outro já descartado do processo (desativado), visando suas potencialidades para a síntese Fischer-Tropsch.

Para o catalisador virgem foi analisada a influência das variáveis velocidade espacial, temperatura e tamanho médio de partícula. Os resultados mostraram efeitos pronunciados das duas últimas com relação às conversões e seletividade. Foi possível observar comportamento transiente do catalisador virgem pela evolução dos perfis axiais de temperatura e pela repetição do experimento inicial. Constatou-se alteração de seletividade pela presença de efeitos difusivos.

Para o catalisador descartado foi estudada a influência da temperatura de operação.

Os resultados mostraram que há boa seletividade e bom rendimento para os produtos da faixa gasolina e óleo Diesel, para ambos os catalisadores.

Abstract of thesis presented to UFSC as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.) on Physical Chemistry.

REDUCED FUSED-MAGNETITE AMMONIA TYPE
CATALYSTS STUDIES FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS

Luismar Marques Porto
July, 1987

Chairmen: Nivaldo Cabral Kuhnen, Ph.D.

Martin Schmal, Dr. Ing.

Department: Physical Chemistry

Two reduced fused-magnetite ammonia type catalysts were studied, one of them a fresh catalyst and the other a discharged (deactivated) one from the ammonia synthesis process, in order to investigate their performance for Fischer-Tropsch Synthesis.

The influence of space velocity, temperature and equivalent particle diameter was analysed for the fresh catalyst. The results showed pronounced effects for the last two variables on conversions and selectivity. It was possible to observe transient behavior of fresh catalyst by measuring the evolution of axial temperature profiles and by reproducing the initial run. Diffusion effects were noted to affect product selectivity.

For the discharged catalyst the influence of different operation temperatures was studied.

The results showed good selectivity and yield for gasoline and Diesel oil products for both catalysts.

SUMÁRIO

	página
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Introdução	5
2.2. Histórico da Síntese Fischer-Tropsch	7
2.3. Catalisadores à Base de Ferro	12
2.3.1. Introdução	12
2.3.2. Catalisador de Ferro Fundido	13
2.3.3. Catalisador de Ferro Fundido Nitretado	14
2.4. Desativação do Catalisador	15
2.4.1. Envenenamento por Enxofre	15
2.4.2. Outras Formas de Desativação	17
2.5. Redução dos Catalisadores	18
2.6. Promotores	21
2.7. Atividade dos Catalisadores	23
2.8. Efeito das Variáveis de Operação e Seletividade dos Catalisadores	25
2.8.1. Temperatura	26
2.8.2. Velocidade Espacial	27
2.8.3. Tamanho de Partícula	28
2.9. Evolução da Metodologia de Análise dos Produtos	30
CAPÍTULO 3 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	34
3.1. Introdução	34
3.2. Estequiometria	37
3.3. Termodinâmica	40
3.4. Mecanismo	43
3.5. Cinética	45

3.6. Distribuição dos Produtos	50
3.7. Transferência de Calor e de Massa	54
3.8. Tecnologia do Processo Fischer-Tropsch	56
CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS	62
4.1. Equipamento Utilizado	62
4.1.1. Sistema de Alimentação dos Gases	64
4.1.2. Reator	66
4.1.3. Sistema de Amostragem de Produtos e Controle de Vazão e Pressão	68
4.1.3.1. Amostragem de Produtos	68
4.1.3.2. Medição e Controle de Vazão e Pressão.	70
4.1.4. Sistema Elétrico	73
4.1.5. Sistemas Auxiliares	75
4.1.5.1. Linha de Ar Comprimido	75
4.1.5.2. Dispositivos de Segurança	75
4.1.6. Modificações e Adaptações Introduzidas no Sis- tema de Reação	77
4.2. Catalisadores	78
4.2.1. Considerações Gerais	78
4.2.2. Catalisador de Ferro Fundido Virgem (FFV)	79
4.2.3. Catalisador de Ferro Fundido Desativado (FFD)..	82
4.2.4. Ativação dos Catalisadores	84
4.3. Metodologia de Operação	84
4.3.1. Calibração dos Instrumentos de Medição e Testes Preliminares	86
4.3.1.1. Termoelementos	86
4.3.1.2. Manômetros.....	86
4.3.1.3. Testes Pré-Operacionais	86
4.3.2. Procedimento Operacional	88

4.3.2.1. Procedimento Operacional para Ativação do Catalisador	88
4.3.2.2. Procedimento Operacional para a Obtenção do Regime Permanente	89
4.3.3. Teste de Reatividade com Leito Inerte	92
4.3.4. Procedimentos Experimentais	93
4.3.4.1. Catalisador de Ferro Fundido Virgem (FFV)	94
4.3.4.2. Catalisador de Ferro Fundido Desativado (FFD)	94
4.4. Metodologia de Análise dos Produtos	96
4.4.1. Análise do Gás de Alimentação e da Fração Gasosa Residual	96
4.4.2. Análise da Fração Líquida Orgânica	105
4.4.3. Análise da Fração Líquida Aquosa	111
4.4.4. Análise da Fração de Sólidos	113
4.5. Metodologia de Cálculo	113
4.5.1. Análise de Gases	113
4.5.2. Análise da Fração Líquida Orgânica	115
4.5.3. Análise da Fração Líquida Aquosa	115
4.5.4. Cálculo das Conversões	116
4.5.5. Cálculo das Seletividades	119
4.5.6. Cálculo do Fator de Efetividade	119
4.5.7. Cálculo da Razão de Consumo H_2/CO e da Entalpia de Reação	123
CAPÍTULO 5 - APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS	127
5.1. Perfis Axiais de Temperatura	127
5.1.1. Catalisador FFD	127
5.1.2. Catalisador FFV	130

5.1.2.1. Influência da Velocidade Espacial	131
5.1.2.2. Influência do Tamanho Médio de Partícula	133
5.1.2.3. Influência da Temperatura	135
5.1.2.4. Efeito de Desativação	135
5.2. Conversão e Seletividade	138
5.2.1. Catalisador FFD. Influência da Temperatura de Operação	138
5.2.2. Catalisador FFV	141
5.2.2.1. Influência da Velocidade Espacial	141
5.2.2.2. Influência do Tamanho Médio de Partícula	143
5.2.2.3. Influência da Temperatura	145
5.2.2.4. Efeito de Desativação	146
5.3. Distribuição dos Produtos	147
5.3.1. Catalisador FFD	147
5.3.2. Catalisador FFV	165
5.3.2.1. Influência da Velocidade Espacial	165
5.3.2.2. Influência do Tamanho Médio de Partícula	179
5.3.2.3. Influência da Temperatura	191
5.3.2.4. Efeito de Desativação	204
5.4. Razão Olefina/Parafina e Isomerização de Parafinas ...	207
5.5. Formação de Água e Acetona	209
5.6. Razão de Consumo e Entalpia de Reação	211
5.7. Velocidades de Reação	212
CAPÍTULO 6 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	214
6.1. Influência das Variáveis de Operação sobre a Conversão e Seletividade	214

6.1.1. Temperatura	214
6.1.2. Velocidade Espacial	217
6.2. Influência das Variáveis de Operação sobre a Distri- buição de Produtos	218
6.2.1. Catalisador FFD. Influência da Temperatura ...	218
6.2.2. Catalisador FFV	220
6.2.2.1. Influência da Temperatura	220
6.2.2.2. Influência da Velocidade Espacial ...	221
6.2.2.3. Influência do Tamanho Médio de Partí- cula	222
6.3. Fator de Efetividade	223
6.4. Desativação do Catalisador FFV	225
6.5. Razão Molar C_2^-/C_2^-	225
6.6. Formação de Produtos Oxigenados	226
6.7. Isomerização de Olefinas	227
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES	229
CAPÍTULO 8 - SUGESTÕES	233
APÊNDICE 1 - Especificação do Material Utilizado	235
APÊNDICE 2 - Rotina de Cálculo de Análise Cromatográfica do Gás Residual	239
APÊNDICE 3 - Mistura de Gases - Preparação de Gás de Síntese	241
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	244

ÍNDICE DE FIGURAS

	página
FIGURA 1 - Rotas alternativas para o aproveitamento do gás natural e carvão para obtenção de combustíveis e/ou produtos químicos	36
FIGURA 2 - Reator industrial de leito fixo	58
FIGURA 3 - Reator industrial de leito fluidizado	58
FIGURA 4 - Sistema de alimentação dos gases	63
FIGURA 5 - Reator	65
FIGURA 6 - Controle de vazão e coleta de produtos	69
FIGURA 7 - Sistema de medição de vazão por pressão diferencial com transmissão pneumática	71
FIGURA 8 - Sistema de medição de vazão por pressão diferencial com transmissão elétrica	71
FIGURA 9 - Sistema elétrico	74
FIGURA 10 - Difratoograma de raios-X do catalisador de ferro fundido desativado (FFD)	81
FIGURA 11 - Disposição de carregamento dos leitos catalíticos testados	83
FIGURA 12 - Cromatograma típico da análise do gás residual com coluna Porapak N e DCT	100
FIGURA 13 - Cromatograma típico da análise do gás residual com coluna de Peneira Molecular 5A e DCT	101
FIGURA 14 - Cromatograma típico da análise dos hidrocarbonetos do gás residual com coluna Porapak N e DIC..	102

FIGURA 15 - Cromatograma típico da análise da fração líquida orgânica	108
FIGURA 16 - Cromatograma típico da análise de compostos orgânicos da fração líquida aquosa	112
FIGURA 17 - Perfil axial de temperatura. Influência da temperatura de operação (catalisador FFD)	128
FIGURA 18 - Perfil axial de temperatura. Dependência com a velocidade espacial (catalisador FFV)	132
FIGURA 19 - Perfil axial de temperatura. Dependência com o tamanho de partícula (catalisador FFV)	134
FIGURA 20 - Perfil axial de temperatura. Influência da alta temperatura (catalisador FFV)	136
FIGURA 21 - Perfil axial de temperatura. Influência da desativação (catalisador FFV)	137
FIGURA 22 - Influência da temperatura na distribuição de produtos orgânicos (hidrocarbonetos lineares + oxigenados. Catalisador FFD)	151
FIGURA 23 - Influência da temperatura na distribuição de hidrocarbonetos (catalisador FFD)	153
FIGURA 24 - Influência da temperatura na distribuição de n-parafinas (catalisador FFD)	154
FIGURA 25 - Influência da temperatura na distribuição de olefinas (catalisador FFD)	155
FIGURA 26 - Influência da temperatura na distribuição de α -olefinas (catalisador FFD)	156
FIGURA 27 - Influência da temperatura na distribuição de β -olefinas (catalisador FFD)	158

FIGURA 28 - Influência da temperatura na distribuição de cis- - β -olefinas (catalisador FFD)	159
FIGURA 29 - Influência da temperatura na distribuição de trans- β -olefinas (catalisador FFD)	160
FIGURA 30 - Influência da temperatura na distribuição de com- postos oxigenados (catalisador FFD)	161
FIGURA 31 - Influência da temperatura na distribuição de al- coóis lineares na fração aquosa (catalisador FFD)	162
FIGURA 32 - Influência da temperatura na distribuição de hi- drocarbonetos na fração orgânica gasosa (catalisa- dor FFD)	163
FIGURA 33 - Dependência da formação de produtos gasosos com a temperatura (catalisador FFD)	164
FIGURA 34 - Dependência da formação de produtos na fase gaso- sa com a velocidade espacial	166
FIGURA 35 - Influência da velocidade espacial na distribuição de produtos orgânicos (hidrocarbonetos lineares + oxigenados)	167
FIGURA 36 - Influência da velocidade espacial na distribuição de hidrocarbonetos	168
FIGURA 37 - Influência da velocidade espacial na distribuição de n-parafinas	169
FIGURA 38 - Influência da velocidade espacial na distribuição de olefinas	170
FIGURA 39 - Influência da velocidade espacial na distribuição de α -olefinas	171

FIGURA 40 - Influência de velocidade espacial na distribuição de compostos oxigenados	173
FIGURA 41 - Influência da velocidade espacial na distribuição de β -olefinas	174
FIGURA 42 - Influência da velocidade espacial na distribuição de cis- β -olefinas	175
FIGURA 43 - Influência da velocidade espacial na distribuição de trans- β -olefinas	176
FIGURA 44 - Influência da velocidade espacial na distribuição de alcoóis lineares na fração aquosa	177
FIGURA 45 - Influência da velocidade espacial na distribuição de hidrocarbonetos na fração orgânica gasosa	178
FIGURA 46 - Influência do tamanho de partícula na distribuição de produtos orgânicos (hidrocarbonetos lineares + oxigenados)	180
FIGURA 47 - Influência do tamanho de partícula na distribuição de hidrocarbonetos	181
FIGURA 48 - Influência do tamanho de partícula na distribuição de n-parafinas	182
FIGURA 49 - Influência do tamanho de partícula na distribuição de olefinas	183
FIGURA 50 - Influência do tamanho de partícula na distribuição de α -olefinas	184
FIGURA 51 - Influência do tamanho de partícula na distribuição de β -olefinas	185
FIGURA 52 - Influência do tamanho de partícula na distribuição de cis- β -olefinas	186

FIGURA 53 - Influência do tamanho de partícula na distribuição de trans- β -olefinas	187
FIGURA 54 - Influência do tamanho de partícula na distribuição de compostos oxigenados	188
FIGURA 55 - Influência do tamanho de partícula na distribuição de alcoóis lineares na fração aquosa	189
FIGURA 56 - Influência do tamanho de partícula na distribuição de hidrocarbonetos na fração orgânica gasosa.	190
FIGURA 57 - Influência da alta temperatura na distribuição de produtos orgânicos (hidrocarbonetos lineares + oxigenados)	193
FIGURA 58 - Influência da alta temperatura na distribuição de hidrocarbonetos	194
FIGURA 59 - Influência da alta temperatura na distribuição de n-parafinas	195
FIGURA 60 - Influência da alta temperatura na distribuição de olefinas	196
FIGURA 61 - Influência da alta temperatura na distribuição de α -olefinas	197
FIGURA 62 - Influência da alta temperatura na distribuição de β -olefinas	198
FIGURA 63 - Influência da alta temperatura na distribuição de cis- β -olefinas	199
FIGURA 64 - Influência da alta temperatura na distribuição de trans- β -olefinas	200
FIGURA 65 - Influência da alta temperatura na distribuição de compostos oxigenados	201

FIGURA 66 - Influência da alta temperatura na distribuição de alcoóis lineares na fração aquosa	202
FIGURA 67 - Influência da alta temperatura na distribuição de hidrocarbonetos na fração orgânica gasosa	203
FIGURA 68 - Influência da desativação na distribuição de hidrocarbonetos na fração orgânica gasosa	205
FIGURA 69 - Influência da desativação na distribuição de alcoóis lineares na fração aquosa	206

ÍNDICE DE TABELAS

página

TABELA 1	- Impacto das crises do petróleo sobre o preço de alguns derivados, nos EUA	3
TABELA 2	- Composição típica de um catalisador de ferro fundido, após a adição de promotores	14
TABELA 3	- Evolução da superfície específica do catalisador de ferro fundido virgem, durante redução com H ₂ (Método BET)	19
TABELA 4	- Seletividade dos produtos obtidos em instalações da SASOL, África do Sul	59
TABELA 5	- Propriedades dos hidrocarbonetos nas frações gasolina e Diesel (SASOL)	60
TABELA 6	- Comparação entre os catalisadores FFV e FFD e a magnetita natural, analisados por Difração de Raios-X	80
TABELA 7	- Composição do catalisador FFV	80
TABELA 8	- Manômetros	87
TABELA 9	- Fatores de resposta utilizados na análise de hidrocarbonetos (DIC) para % em massa	105
TABELA 10	- Compostos relacionados no cromatograma da Figura 15, correspondentes à análise da fração líquida orgânica	109
TABELA 11	- Fatores de resposta para alcoóis	111
TABELA 12	- Resultados de conversão e seletividade para o catalisador FFD	139

TABELA 13 - Resultados de conversão e seletividade para o catalisador FFV	142
TABELA 14 - Composição em % em massa para os produtos da fase líquida orgânica. Catalisador FFD	148
TABELA 15 - Composição em % em massa para os produtos da fase líquida orgânica. Catalisador FFV	149
TABELA 16 - Composição em % em massa para os produtos da fase líquida orgânica, distribuídos por classe de compostos, em diferentes frações	150
TABELA 17 - Relação molar eteno/etano nos hidrocarbonetos da fase gasosa, para o catalisador FFD, em função da temperatura de operação	207
TABELA 18 - Influência dos parâmetros de operação sobre a insaturação da corrente C ₂ e isomerização da corrente C ₄ (relações molares) para o catalisador FFV...	208
TABELA 19 - Quantidade de água e acetona formadas(% em massa) em função dos parâmetros operacionais para os catalisadores FFV e FFD na fração líquida aquosa ...	210
TABELA 20 - Valores calculados para a razão de consumo H ₂ /CO e para a entalpia de reação, catalisador FFV	211
TABELA 21 - Velocidades de reação para o catalisador FFV, calculadas com o auxílio da Equação (111) e Equação(110).	

ÍNDICE DE QUADROS

	página
QUADRO 1 - Influência da elevação dos valores de parâmetros de reação sobre a seletividade	25
QUADRO 2 - Conversão e distribuição de produtos para catalisador de ferro fundido em função do tamanho de partícula	29
QUADRO 3 - Resultado de análise dos produtos da SFT	30
QUADRO 4 - Principais características dos leitos catalíticos testados	83
QUADRO 5 - Condições de ativação dos leitos catalíticos sob fluxo de H ₂	85
QUADRO 6 - Condições operacionais do teste de reatividade do sistema de reação	93
QUADRO 7 - Condições operacionais e alguns resultados do catalisador de ferro fundido virgem	95
QUADRO 8 - Condições operacionais e alguns resultados do catalisador de ferro fundido desativado	97
QUADRO 9 - Condições de análise do gás residual e do gás de alimentação	99
QUADRO 10 - Condições de análise da fração líquida	107

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A síntese Fischer-Tropsch (SFT) é constituída por uma série de reações envolvendo os gases H_2 e CO que constituem o assim chamado gás de síntese, matéria-prima que, em tese, pode ser obtida de qualquer material carbonoso que sirva como fonte de obtenção de carbono.

As reações entre o hidrogênio e o monóxido de carbono são promovidas com o auxílio de catalisadores, usualmente baseados em metais do Grupo VIII da tabela periódica. Em geral estes metais estão associados a catalisadores sólidos, caso em que se tem um sistema catalítico heterogêneo (reagentes em fase gasosa e/ou líquida + catalisador em fase sólida).

Industrialmente o ferro tem sido o componente ativo preferido, sendo utilizado sob diversas formas.

Os produtos da Síntese Fischer-Tropsch (produtos FT) são misturas complexas onde predominam n-parafinas, α -olefinas e alcóis superiores como compostos de interesse comercial, que podem ser utilizados com vistas ao seu consumo na forma de matéria-prima para a indústria química ou como combustíveis, caso em que po-

dem ser separadas frações correspondentes ao GLP, gasolina, óleo Diesel, etc.

No Brasil os estudos relativos à SFT têm acompanhado o crescente interesse recentemente despertado no campo da Catálise Heterogênea, motivados sobretudo por aspectos de ordem econômica e estratégica surgidos com os embargos de petróleo (1973 e 1979) e com a perigosa dependência externa em relação ao fornecimento de catalisadores. A Tabela 1 mostra o efeito do impacto dos embargos de petróleo no preço de alguns produtos derivados.

Na Região Sul do país o carvão é um recurso que tem sido pouco utilizado para a obtenção de produtos químicos — mesmo assim indiretamente — e se constitui fonte importante para a produção de gás de síntese. Espera-se que em futuro próximo¹ os produtos químicos e combustíveis derivados do gás de síntese obtido do carvão se tornem competitivos com os produtos oriundos do petróleo². Esta afirmação está baseada nas seguintes considerações:

1. O preço do petróleo deve crescer mais rapidamente do que o do carvão, principalmente devido ao aumento do custo de recuperação do petróleo remanescente. Aspectos políticos podem também provocar grandes impactos nesta área.
2. Os esforços de P&D devem tornar mais atrativos os processos de gaseificação para o desenvolvimento de tecnologias baseadas no gás de síntese.
3. Será desenvolvida uma indústria de combustíveis sintéticos.

TABELA 1 - Impacto das crises do petróleo sobre o preço de alguns derivados, nos E.U.A.¹

	Antes do embargo de 1973	junho/1980
Petróleo cru, US\$/bbl	3,0	32,0
Matérias-primas, US¢/lb:		
Etileno	3,0	24,0
Propileno	2,9	20,0
Butadieno	4,7	32,5
Benzeno	4,1	23,9
Tolueno	2,4	18,4
p-Xileno	4,5	29,0

SCHMAL³ e colaboradores estudaram a atividade e seletividade de catalisadores FT obtendo resultados animadores para catalisadores suportados, especialmente Fe/Nb₂O₅ e Co/Nb₂O₅. REINHARDT⁴ estudou o catalisador de síntese de amônia, concluindo que seus resultados de atividade e seletividade justificavam o aprofundamento deste estudo. O catalisador estudado por REINHARDT tem composição muito semelhante ao minério de ferro (magnetita) encontrado no Brasil.

Esses fatores motivaram a execução deste trabalho que tem como objetivo contribuir para o conhecimento dos catalisadores à base de ferro, potencialmente importantes, particularmente no que se refere aos efeitos provocados pela variação das condições operacionais sobre a distribuição de produtos da síntese.

Foram estudados dois catalisadores, ambos à base de ferro fundido, proveniente de magnetita. Um deles, chamado neste trabalho de catalisador FFV é um catalisador de síntese de amônia, vir-

gem, que tem sido sistematicamente estudado para SFT devido a sua grande semelhança com um dos catalisadores empregados pela SASOL, em processo comercial, na África do Sul; o outro catalisador estudado, aqui denominado catalisador FFD, é o mesmo catalisador de amônia mas já descartado deste processo por encontrar-se desativado para tal.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Apresenta-se, neste capítulo, inicialmente, uma pequena revisão, com a finalidade de situar o contexto histórico em que a síntese se desenvolveu e se encontra inserida. A seguir são revisados os pontos considerados mais importantes e que, de uma forma ou de outra, orientaram o presente trabalho e suas conclusões.

2.1. Introdução

Os estudos relativos à SFT podem ser divididos historicamente nas seguintes fases:

1ª fase: 1936 - 1955

2ª fase: 1955 - 1973

3ª fase: 1973 até os dias atuais.

A primeira fase começa com a descoberta da síntese e vai até o início de operação da SASOL I, na África do Sul. Os estudos realizados até 1945, bem como os efetuados na primeira década do pós-guerra, encontram-se muito bem sumarizados nos trabalhos de

STORCH et alii⁵ e de ANDERSON⁶. Cabe aqui ressaltar que os desenvolvimentos ocorridos até o final da 2ª Guerra Mundial deveram-se sobretudo aos alemães e, posteriormente, ao esforço dos americanos e ingleses para absorver e melhor adaptar a tecnologia alemã.

A segunda fase é marcada por dois fatos aparentemente contraditórios: o primeiro pela entrada em operação da primeira fábrica da SASOL, que levaria a África do Sul a investir firmemente na substituição do petróleo como alternativa energética, e o segundo pelo quase completo abandono das pesquisas realizadas em SFT pelos demais países, que preferiram desenvolver e utilizar tecnologias baseadas no petróleo.

A terceira fase tem início com a primeira crise do petróleo em 1973 e notabiliza-se principalmente a partir de 1979 — com a segunda crise —, pelo crescente interesse no estudo de possibilidades de substituição do petróleo e seus derivados, particularmente pelo estudo de rotas alternativas para a obtenção de combustíveis líquidos, entre as quais uma das mais promissoras é a SFT.

No Brasil o interesse pela síntese Fischer-Tropsch é relativamente recente. No âmbito da COPPE/UFRJ foram realizadas dois trabalhos de dissertação de Mestrado: MACEDO⁷ estudou vários catalisadores suportados em reator diferencial à pressão atmosférica e REINHARDT⁴ testou um catalisador comercial de síntese de amônia em reator piloto integral na faixa de pressão de 1-3MPa (10-30atm). Ambos obtiveram bons resultados de seletividade para as frações correspondentes à gasolina e ao óleo Diesel. Outros trabalhos estão sendo realizados na UNICAMP.

2.2. Histórico da Síntese Fischer-Tropsch

No início do presente século, precisamente em 1902, SABATIER & SENDERENS relataram a obtenção de metano pelas reações de hidrogenação de monóxido de carbono e de dióxido de carbono, usando níquel e cobalto reduzidos, como catalisadores, à pressão atmosférica e temperaturas de 200 a 300°C^{5, 6*}. A síntese de hidrocarbonetos a partir de gás de síntese (mistura de H₂ e CO) teve início, portanto, na mesma época em que a catálise moderna dava seus primeiros passos.

Nos anos de 1913 e 1914 apareceram patentes da Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF) protegendo o processo de obtenção de produtos líquidos — por reação de H₂ e CO — que continham alcoóis, aldeídos, cetonas, ácidos graxos e alguns hidrocarbonetos alifáticos^{5, 6**}. Os catalisadores utilizados eram óxidos de cobalto e ósmio contendo álcali, suportados em asbestos. As condições, muito severas, eram de 100 a 200atm (10-20 MPa) e 300 a 400°C^{***}.

Como fruto desse trabalho e após vários anos de pesquisa no Kaiser Wilhelm Institut Für Kohlenforschung, na Alemanha, Franz FISCHER e Hans TROPSCH produziram, em 1923, um produto por eles chamado de "Synthin", líquido oleoso resultante do processo "Synthol", reação de H₂ com CO a 100-150atm e 400-450°C, sobre limalha de ferro alcalizado. O Synthin era um óleo ainda bastante oxigenado, com poucos hidrocarbonetos, semelhante ao obtido com o processo da BASF. Testes posteriores usando-se catalisado-

*Esta reação seria posteriormente utilizada nos anos 50 para purificação de H₂ contendo baixo teor de CO⁸.

**Desenvolveu-se nesta mesma época o processo Haber-Bosch de síntese da amônia, também da BASF⁹.

***Estes trabalhos levaram ao desenvolvimento da síntese do metanol, ainda pela BASF⁵.

res de níquel e de cobalto a pressões mais baixas, inclusive pressão atmosférica, renderam maior teor em hidrocarbonetos e resultaram no temporário abandono das pesquisas com a utilização de catalisadores à base de ferro obtido à época por decomposição*.

Em 1925, após um trabalho sistemático de laboratório, FISCHER relatou pela primeira vez a obtenção de hidrocarbonetos mais pesados. O catalisador era constituído de uma mistura em partes iguais (em peso) de óxido de ferro comercial (obtido do oxalato) e óxido de zinco, e reduzida a 400°C.

Logo a seguir, em 1926, FISCHER relatou o resultado de vários trabalhos realizados à pressão atmosférica com metais do Grupo VIII da tabela periódica. Como resultado dessas pesquisas FISCHER descobriu o inconveniente de se utilizar temperaturas de redução superiores a 350°C, que sinterizavam os catalisadores, reduzindo suas áreas metálicas e, por consequência, suas atividades. Tentativas realizadas com diversas misturas de ferro, cobalto e níquel, acrescidos a óxidos de difícil redução, mostraram resultados negativos, devidos à baixa atividade dos catalisadores obtidos⁵.

Deve-se a SMITH, DAVIS & REYNOLDS, do U.S. Bureau of Mines, citados por ANDERSON⁶, os primeiros testes com o catalisador de síntese de amônia, realizados em 1928. Este catalisador era obtido a partir da redução de magnetita fundida, tendo os óxidos de potássio e alumínio como promotores. É interessante observar que os resultados obtidos, à pressão atmosférica e 300°C, foram bastante desanimadores, considerando que: não foram detectados hi-

*Estes estudos levariam mais tarde, em 1931, à descoberta do que seria um catalisador comercial padrão: 100 Co (ou Ni): 18ThO₂:100 Kieselguhr^{5, 6}. O Kieselguhr é uma terra diatomácea usada comercialmente como auxiliar de filtração.

drocarbonetos de peso molecular mais alto do que metano (0,5%); CO_2 aparecia no gás efluente também em baixa concentração (0,5%) e nenhum óleo foi conseguido por condensação do gás residual.

Em 1931, FISCHER e colaboradores conseguiram um bom catalisador, relativamente estável, para trabalhar à pressão atmosférica, cuja proporção em peso era: 100 Ni: 18 ThO_2 : 100 Kieselguhr. Um catalisador com a mesma proporção, mas com a substituição somente do Ni por Co, apresentou melhores resultados.

A procura de um promotor mais barato que a tória (ThO_2) e o inconveniente de se utilizar cobalto, metal de difícil aquisição pelos alemães na época, levou, em 1932, ao catalisador 100 Ni: 25 MnO : 10 Al_2O_3 : 100 Kieselguhr. Entretanto teste realizado em 1934 com este catalisador, pela Ruhrchemie AG, em uma unidade-piloto (1.000 t/ano) mostrou sua baixa seletividade, curta campanha e uma perda excessiva tanto no metal como nos promotores durante a síntese e regeneração. Por outro lado, estas tentativas frustradas incentivaram a substituição por promotores mais baratos. Subseqüentes estudos realizados por RÖLEN na Ruhrchemie conduziram ao que seria o catalisador comercial alemão utilizado durante toda a Segunda Grande Guerra: 100Co: 5 ThO_2 : 8 MgO : 200 Kieselguhr. Estudos efetuados pelos ingleses na British Fuel Research Station, entre 1935 e 1939, com catalisadores de Co - ThO_2 - Kieselguhr deram resultados semelhantes aos obtidos pelos alemães.

Em 1936 FISCHER & PICHLER deram um grande passo em direção à SFT ao descobrirem a "síntese à média pressão" (5-15atm) com catalisador de cobalto suportado em Kieselguhr. Este fato novo, em contraposição à experiência prévia com catalisadores obtidos por decomposição, que tinham dado maus resultados à média pressão, abria caminho para o futuro desenvolvimento dos catalisa-

dores à base de ferro, em substituição aos de cobalto. Esse acontecimento foi de tal importância que poderíamos chamar a síntese Fischer-Tropsch de síntese Fischer-Pichler*. Foi no inverno de 1936-1937 que FISCHER & PICHLER conseguiram quase que dobrar o rendimento da síntese com o uso do catalisador de ferro ao passar a pressão de trabalho de 1 atm para 15 atm (catalisador precipitado), e, ainda multiplicar por várias vezes a campanha do catalisador.

Com base nesse trabalho e em estudos posteriores o governo alemão promoveu em 1943, os "testes de Schwarzheide", esforço conjunto de seis diferentes organizações** para desenvolver o mais adequado catalisador à base de ferro para a época^{5, 6}. Embora nenhum dos catalisadores testados tenha sido inteiramente aprovado, sem dúvida os alemães obtiveram adições significativas à sua experiência e promoveram o que seria no futuro o catalisador industrial por excelência.

Segundo MAKAMBO¹¹, em 1943 as usinas Fischer-Tropsch já produziam 740.000 toneladas de hidrocarbonetos na Alemanha, 30.000 toneladas na França e 310.000 toneladas no Japão e Mandchúria.

Nos Estados Unidos os trabalhos do Bureau of Mines com a SFT só foram retomados em 1942, após doze anos de interrupção. A vitória dos Aliados sobre os Países do Eixo levou para a posse dos

*Na verdade, ao que tudo indica, os trabalhos de PICHLER foram mais relevantes do que os de TROPSCH, à época um colaborador de FISCHER⁵. Deve-se também principalmente a PICHLER, ZIESECKE & FISCHER a descoberta da síntese de iso-parafinas a partir de gás d'água ($H_2 + CO$) conhecida como iso-síntese^{5, 10}. Também devida a PICHLER & FISCHER temos a síntese de polimetileno⁴.

**As organizações eram: Kaiser Wilhelm Institut für Kohlenforschung (KWI), Lurgi, Ruhrchemie, Rheinpreussen, I.G. Farbenindustrie e Brabag. A causa de todo este esforço foi o repentino corte no fornecimento de cobalto aos alemães pelo Zaire (ex-Congo Belga).

EUA e da Inglaterra a experiência alemã acumulada até 1945, fato que teve seu início antes mesmo do término da 2ª Grande Guerra Mundial, conforme relatam STORCH e colaboradores⁵. A absorção dessa experiência, acrescida da aplicação dos desenvolvimentos ocorridos na caracterização de catalisadores durante as últimas décadas, possibilitou aos EUA a implantação, no pós-guerra, de algumas unidades-piloto, cujo período de atividade foi bastante curto*.

Deste período até o primeiro grande embargo do petróleo árabe em 1973, os estudos relativos à SFT resumiram-se a algumas tentativas de esclarecimento do mecanismo de reação¹², avaliação do processo¹³ e testes com catalisadores de ferro nitretados e carbonitretados¹⁴. O aperfeiçoamento da tecnologia de refinação do petróleo e a consequente consolidação da indústria petroquímica no pós-guerra colocaram à margem o processo Fischer-Tropsch em todo o mundo, exceção feita à África do Sul, onde os fatores econômicos tiveram menor peso relativo.

Paralelamente ao abandono da SFT como processo industrial, entretanto, ocorreram avanços significativos no campo da catálise heterogênea, bem como no desenvolvimento de modernas técnicas analíticas, possibilitando uma rápida retomada das pesquisas após o embargo do petróleo.

É justamente com a possibilidade da elucidação da cinética e do mecanismo da síntese, acompanhadas dos bons resultados que hoje se podem conseguir via análise dos produtos, que a SFT achase inserida nos planos de desenvolvimento como uma importante rota alternativa para a obtenção não só de energéticos, mas também de matérias-primas para a indústria química.

*Fato histórico interessante, é que das nove unidades FT em operação apenas duas não foram destruídas durante a guerra.

Esses bons resultados aliados à utilização de novas técnicas de caracterização dos catalisadores possibilitaram que os estudos da SFT fossem retomados, na tentativa de melhor se conhecer a estrutura dos catalisadores^{15, 16} e relacionar suas atividades em termos de sítios ativos ("turnover numbers")^{17, 18}.

Os estudos atuais seguem, pois, um novo direcionamento, no sentido de melhor se compreender os passos que constituem a síntese e o conseqüente "projeto" dos catalisadores, com a aplicação dos novos conhecimentos da Química de Superfícies. Esses estudos podem levar à obtenção de catalisadores mais seletivos e de maior campanha (tempo de vida útil do catalisador). Na França, por exemplo, há um grande interesse na obtenção de olefinas, como demonstram os recentes trabalhos de PIJOLAT¹⁹, NAHON²⁰, RENARD²¹ e MAKAMBO¹¹.

2.3. Catalisadores à Base de Ferro

2.3.1. Introdução

Dentro das possibilidades de hidrocondensação do monóxido de carbono, a síntese Fischer-Tropsch particulariza-se pelos seguintes aspectos²²:

- 1) Os catalisadores devem ser baseados em metais de transição, com as características que seguem:
 - Capazes de formar metal-carbonilas;
 - Possuir atividade para hidrogenação;
 - Devem estar sujeitos a forte envenenamento por enxofre.
- 2) Ocorrência de uma reação de crescimento de cadeia CH_2 (pseudo-polimerização) a partir de H_2 e CO .

Os metais que possuem atividade para a SFT, como descrita acima, são ferro, cobalto, níquel e rutênio, sendo que o ferro é o mais importante dos quatro.

Os catalisadores à base de ferro são preparados por precipitação, sinterização, e por fusão da magnetita. Costumam ser quimicamente promovidos por álcali e estruturalmente por alumina, sílica, magnésia ou Kieselguhr, que podem atuar também como suportes.

Os catalisadores de ferro podem ainda estar modificados com outros óxidos (MnO , V_2O_5 , TiO_2) ou aparecer na forma de ligas metálicas²³, ou mesmo misturados com ZSM-5²⁴.

Um dos catalisadores usados atualmente na África do Sul e que tem sido amplamente testado industrialmente em escala de laboratório é o catalisador de ferro fundido, também chamado de catalisador de magnetita fundida, que é semelhante ao catalisador utilizado para a síntese de amônia^{25, 26, 27, 28, 29, 30, 31}.

2.3.2. Catalisador de Ferro Fundido

O catalisador de ferro fundido utilizado para a síntese Fischer-Tropsch é semelhante ao catalisador usado para a síntese de amônia, o qual pode ser obtido pela fusão do ferro em presença de oxigênio para formar magnetita^{25, 32}. A composição deste catalisador após a adição de alguns promotores, pode ser visualizada na Tabela 2.

TABELA 2 - Composição típica de um catalisador de ferro fundido, após a adição de promotores²⁵.

FeO	30 - 37%
Fe ₂ O ₃	65 - 58%
Fe	1 - 0,5%
Al ₂ O ₃	2 - 3%
K ₂ O	0,4 - 0,8%
CaO	2%
SiO ₂	< 0,4%

2.3.3. Catalisador de Ferro Fundido Nitretado

Nos anos 50, pesquisadores do Bureau of Mines (EUA) desenvolveram catalisadores de ferro fundido nitretados. Os catalisadores nitretados podem ser preparados por precipitação e em geral contêm promotores tais como CuO, K₂O, Al₂O₃, MgO e SiO₂³³.

Os catalisadores nitretados possuem como característica alta seletividade para álcool³³.

Podem ser preparados por exposição ao fluxo de NH₃ a 495°C após redução com H₂³³. Sob as condições de reação FT, no entanto, é possível que todo o nitrogênio "bulk" seja removido por difusão. YEH et alii³³ utilizaram espectroscopia Mössbauer (MES) e difração de raios-X (XRD) para análise de catalisador precipitado concluindo que, ao final de 49 horas o catalisador apresentava a composição Fe_{2,18} C_{1-y} N_y e estimaram y entre 0,13 e 0,20. Para os testes realizados com catalisador metálico reduzido (não nitretado) seus resultados mostraram que a carbetação se completa em apenas 90 minutos.

2.4. Desativação do Catalisador

Os catalisadores FT à base de ferro estão sujeitos aos processos comuns de desativação tais como envenenamento por agentes "tóxicos" ("poisoning"), entupimento ("fouling") e sinterização ("sintering").

Em virtude do fato de se ter utilizado catalisador desativado para síntese de amônia, serão analisados alguns processos de desativação, que podem explicar o comportamento inicial e final dos catalisadores usados neste trabalho.

2.4.1. Envenenamento por Enxofre

MADON & SHAW³⁴, apresentam uma boa revisão dos problemas causados pelos compostos de enxofre sobre catalisadores FT. Considerando que a origem destes compostos no sistema de reação pode estar associada à fonte de gás de síntese, este é um problema que afeta o catalisador tanto na SFT quanto na própria síntese de amônia.

Via de regra, o gás de síntese é obtido do carvão mineral, fonte por excelência de compostos de enxofre. Entre os compostos que são considerados tóxicos para a SFT estão o ácido sulfídrico e compostos voláteis de enxofre tais como tiofeno, mercaptans, disulfeto de carbono, oxissulfeto de carbono e tioéteres.

Na síntese de amônia os dois grupos de venenos mais importantes são os formados pelos compostos de oxigênio e de enxofre. Até a descoberta do problema, o envenenamento por enxofre oriundo do óleo lubrificante dos equipamentos (compressores, circuladores, etc.) era o fator que mais contribuía para a determinação da cam-

panha do catalisador³⁵.

Análises realizadas em catalisadores de amônia submetidos à exaustão mostraram que o perfil de concentração de enxofre ao longo do leito tinha seu máximo na extremidade de entrada do gás de síntese. Em algumas instalações existe, de fato, a possibilidade de o reator estar sendo alimentado com gás que contém traços de compostos de enxofre tais como H_2S e/ou COS .

A possibilidade de interferência da desativação provocada por enxofre na síntese de amônia na SFT fica, no entanto, limitada à parte da carga catalítica utilizada no conversor e, para o caso do presente trabalho, à amostragem realizada.

Há outras formas de desativação do catalisador de ferro que interferem na síntese de amônia e que podem ou não afetar a SFT. Esta discussão no entanto, está além dos objetivos deste trabalho.

MACEDO et alii³⁶ concluíram que a presença de H_2S no gás de síntese afeta menos o catalisador de ferro do que o de cobalto, o que está em desacordo com os resultados apresentados por MADON & SHAW³⁴ que mostram efeitos positivos do enxofre (H_2S) sobre o cobalto e negativos para o ferro. A discordância, no entanto, pode ser devida às condições de reação utilizadas em ambos os casos. Mesmo com relação ao ferro parece não haver ainda conclusões definitivas. KASTENS et alii³⁷ citam o valor de 0,1 grão/100 pés cúbicos (aproximadamente $2,3 \text{ mg/m}^3$) a tolerância do total de enxofre presente no gás de síntese, valor próximo do que já havia sido estabelecido por FISHER em 1935, que era de 1 a 2 mg/m^3 ³⁴. Acredita-se contudo que quantidades menores de enxofre podem favorecer o catalisador no que diz respeito à desativação e seletividade.

Uma grande desvantagem da utilização de catalisadores à base de ferro para a SFT é a tendência destes a promover a reação de conversão de CO a CO₂. Patente americana de 1948, registrada por LAYNG³⁸, assegura que se pode usar até 0,5 mol% H₂S no gás de síntese em se tratando de catalisador de ferro fundido promovido com 2 a 3% de álcali e Al₂O₃, em reator de leito fluidizado ou fixo³⁴.

STORCH et alii⁵ tomam como máximo um teor de 0,2g de enxofre/100m³ (2 mg/m³) de gás de síntese para os catalisadores do Grupo VIII: níquel, cobalto, ferro e rutênio.

2.4.2. Outras Formas de Desativação

Os catalisadores à base de ferro estão sujeitos também a outras formas de desativação que não o envenenamento por enxofre. Exemplos são a perda de atividade e/ou seletividade provocada por halogênios e halogênio + enxofre³⁴, o entupimento ("fouling") devido à deposição de coque e a sinterização.

HUGHES³⁹ salienta a distinção entre envenenamento e entupimento ao comentar as conclusões tiradas por ANDERSON e colaboradores. Diminuição no tamanho de partícula do catalisador causou menor desativação, quando se deveria esperar maior entupimento. Este fato é reputado como sendo devido ao aumento da superfície externa provocada pela subdivisão das partículas originais, capaz de acomodar o veneno sem muita perda de atividade, pois o envenenamento ocorre numa fina camada ativa, próxima à superfície externa da partícula. O aumento da superfície específica e da porosidade do catalisador com a redução da magnetita está de acordo com os resultados obtidos por vários pesquisadores³².

2.5. Redução dos Catalisadores

"O catalisador de síntese de amônia é preparado por fusão oxidativa de ferro, juntamente com óxidos promotores, a temperaturas acima de 1800 K. Após resfriamento são formados grandes cristais de magnetita nos quais encontram-se dissolvidos Al_2O_3 e CaO , formando estruturas espinélicas*. O potássio fica preferencialmente segregado nas bordas do grão"⁴⁰. Esta descrição, feita por ERTL e colaboradores, com o auxílio de técnicas analíticas modernas (Espectroscopia por Elétron Auger (AES), Espectroscopia Fotoeletrônica por Raio-X (XPS/ESCA), e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) mostra a situação do catalisador não-reduzido. A redução tem como objetivo reduzir o ferro a ferro metálico, tornando a superfície do catalisador ativa para a síntese.

ERTL et alii⁴⁰ concluíram em seus estudos que o catalisador não-reduzido possui, essencialmente, poros com diâmetros maiores do que 1000 Å que são após a redução transformados em poros da ordem de 100 - 500 Å. Concluem, também, que a redução da magnetita é completa a 720 K (447°C) e que o ferro é reduzido a $\alpha\text{-Fe}$.

REINHARDT⁴ mostrou que para o catalisador virgem utilizado no presente trabalho a superfície específica (BET) cresce com o tempo de redução quando o catalisador é tratado a 450°C. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos.

*Espinélio: Mineral constituído essencialmente de aluminatos de magnésio, podendo o magnésio estar substituído em proporções variáveis por ferro, manganês ou zinco.

TABELA 3 - Evolução da superfície específica do catalisador de ferro fundido virgem, durante redução com H₂ (Método BET)⁴.

Tempo (h)	Temperatura (°C)	Velocidade Espacial de H ₂ (h ⁻¹)	Superfície Específica BET (m ² /g cat.não-red.)
0	-	-	1,1
0 - 4	300	2.200	1,7
4 - 8	360	2.200	2,9
8 - 12	400	2.300	8,0
12 - 16	450	2.000	14,0
16 - 20	450	2.300	18,9
20 - 36	450	3.000	(48,9)
36 - 40	450	2.700	(60,6)

Estes valores são considerados altos quando comparados com valores da literatura. Estão porém de acordo com o assumido por KREBS et alii³².

LUDWICZEK et alii⁴¹, reduzindo o catalisador de síntese de amônia a 400°C, concluíram que a redução se processa sem intermediários, indo diretamente de espinélio para a fase para-cristalina α-Fe. O estado para-cristalino é associado à desordem cristalina causada por distorções internas provocadas pela presença de outro metal (alumínio) no interior da partícula de ferro. Este efeito para-cristalino, acredita-se, pode evitar a sinterização do catalisador⁴⁰.

FEIMER et alii⁴², utilizaram a temperatura de 270°C para a redução de catalisador precipitado, sob pressão atmosférica de

hidrogênio e velocidade espacial de 5000 h^{-1} . Salientam que para manter o estado reduzido do catalisador, o reator era purgado com H_2 após cada corrida, e depois mantido com H_2 até o próximo experimento para evitar o depósito de carbono não-reativo ou grafite que podem envenenar o catalisador.

MATSUMOTO & BENNETT⁴³ usaram catalisador comercial de ferro fundido com composição 96,5% Fe_3O_4 , 2,5% Al_2O_3 , 0,6% K_2O e 0,4% SiO_2 , reduzindo-o sob fluxo de H_2 por 48 horas a 450°C . A superfície específica medida pelo método BET, após a redução, apresentou o valor de $13,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Seus estudos concluem que o interior do catalisador é posteriormente transformado em carbeto de Hägg, Fe_2C , pela ação do gás de síntese, e que a superfície ativa do catalisador fica coberta por um intermediário contendo carbono (CO , CHOH , CH_2 ou outros). A principal reação de decomposição do CO seria:



REYMOND et alii⁴⁴ estudaram catalisador de igual composição, procedente do mesmo fabricante, e mostraram que um tratamento de 30 minutos, com oxigênio, a 500°C e 1 atm, melhorou as condições de estabilidade com relação à formação de produtos após a redução. Salientam também o efeito inibidor provocado pela presença de água na superfície do catalisador. Com redução efetuada a 500°C durante 60 horas, REYMOND et alii⁴⁵ concluíram que, após 20 horas de reação a 250°C , a estrutura do catalisador é formada por $\alpha\text{-Fe}$ e Fe_{20}C_9 . KREBS et alii³², por outro lado, obtiveram redução incompleta da magnetita, surpreendendo-se com a constatação da presença de FeO misturado ao Fe reduzido.

DRY et alii⁴⁶ comentam que os catalisadores de ferro fundido comerciais são reduzidos a 400°C , o que, apesar de diminuir a ve-

locidade de redução, quando comparada com tratamento a 500°C, resulta em uma maior área BET.

2.6. Promotores

Os catalisadores heterogêneos, suportados ou não, apresentam com freqüência além da fase ativa outros componentes que lhes são adicionados durante a preparação com vistas a melhorar seu desempenho. Chama-se promotor textural (ou estrutural) a substância que, geralmente refratária, limita os processos de recristalização e sinterização. Dá-se o nome de promotor eletrônico (ou químico) à substância que, interagindo com os sítios ativos do catalisador, modifica-lhe a distribuição eletrônica, provendo desta forma diferentes características de atuação sobre os reagentes⁴⁷ e atuando, por exemplo, sobre sua seletividade.

Nos catalisadores comerciais de SFT e síntese de amônia são comuns os dois tipos de promotores citados acima^{4, 48}.

Com relação aos óxidos encontrados no catalisador usado no presente trabalho (catalisador de ferro fundido virgem) podemos observar o seguinte:

São promotores texturais: Al_2O_3 , MgO , CaO , SiO_2

São promotores eletrônicos: K_2O , CaO , MgO

As semelhanças entre o catalisador utilizado (importado) com a magnetita "natural" encontrada no Brasil justificam um aprofundamento no estudo do papel destes promotores.

Entre os promotores mais importantes estão o Al_2O_3 e o K_2O . DRY & FERREIRA⁴⁸ questionaram a validade de se considerar a sílica como promotor textural devido ao fato de ela não se dissol-

ver no Fe_3O_4 e inibir a dissolução de promotores mais básicos.

A ação dos promotores texturais consiste justamente no fato de que estes óxidos metálicos não são reduzidos pelo hidrogênio, formando, desta forma, soluções sólidas e ficando, portanto, bem dispersos na fase formada pela magnetita⁴⁶. Após a redução com hidrogênio, esses óxidos são precipitados entre os cristalitos de ferro metálico, assumindo o espaço deixado pelo oxigênio, prevenindo o crescimento dos cristalitos (sinterização), resultando assim um catalisador mais estável e de maior superfície específica.

Estudando a ação de vários óxidos, DRY et alii⁴⁶ concluíram que, com relação à superfície específica (método BET), a ação dos óxidos Al_2O_3 , MgO , CaO e SiO_2 decresce nesta ordem. Para cada promotor individualmente considerado, a ação promotora cresce com o teor do óxido. Contudo, considerando-se base percentual, o MgO é o melhor promotor de área superficial. A explicação apresentada para esses fenômenos está baseada na seguinte observação: quanto maior a imobilidade dos cátions na magnetita, menos provável é sua aglomeração durante a redução. A força de atração entre um cátion e o ânion oxigênio adjacente deve ser proporcional a $q^+ q^- / (r^+ + r^-)^2$ onde q^+ e r^- representam a carga iônica e o raio, respectivamente.

MADON & SHAW³⁴ observaram, contudo, que os catalisadores à base ferro promovidos com Al_2O_3 possuem maior resistência ao envenenamento por enxofre do que os promovidos com MgO . A adição de álcali, no entanto, melhora esta resistência por um fator de 10, conforme será discutido adiante.

LUDWICZEK et alii⁴¹ sustentaram que os catalisadores de ferro fundido são formados por partículas de ferro metálico de diâmetro médio igual à 350 \AA acrescidas de óxidos promotores de metais mo-

no, di, ou trivalentes, ou combinações destes. Sua preparação se faz a partir de cristais mistos espinélicos (magnetita + ~ 2% de óxidos metálicos). Seus resultados levaram à conclusão de que o efeito promotor do Al_2O_3 se deve à formação de grupos Al_2FeO_4 "embutidos" entre as partículas de $\alpha\text{-Fe}$. Para os casos em que a concentração de Al_2O_3 é menor de que 2% há possibilidade de redução de todo o espinélio.

Entre os promotores eletrônicos para catalisadores de ferro o mais importante é o óxido de potássio, K_2O , capaz de atuar sobre a seletividade do catalisador⁴.

ARAKAWA & BELL⁴⁹, estudando catalisador suportado em alumina, concluíram que o efeito promotor do potássio causa:

- . Decréscimo na dispersão do Fe;
- . Aumento da quimissorção do CO sobre o Fe reduzido;
- . Decréscimo na frequência "turnover" para o consumo total de CO;
- . Aumento do peso molecular médio dos produtos;
- . Aumento da razão olefina/parafina;
- . Aumento de atividade da reação de deslocamento;
- . Possibilidade de aumento da velocidade de carburização do catalisador.

Reputam ao K_2O também aumento no teor de oxigenados, o que causa decréscimo na razão de consumo H_2/CO , pelo aumento de atividade da reação de deslocamento gás-água.

2.7. Atividade dos Catalisadores

A atividade de um catalisador é uma medida da velocidade com

que os reagentes são transformados em produtos e pode ser traduzida de diferentes maneiras, dependendo da base tomada para definir a quantidade de átomos de catalisador envolvidos na reação⁶². Assim a velocidade de reação (taxa de reação) pode ser baseada na massa total de catalisador (ou componente ativo), m , sua superfície ou área disponível, S , ou sua quantidade de sítios ativos, L .

Considerando que n_A é o número de mols de um reagente A que está sendo transformado pelo catalisador, temos:

$$\cdot \text{Velocidade específica de reação: } r_m = - \frac{1}{m} \frac{dn_A}{dt} \quad (2)$$

$$\cdot \text{Velocidade areolar de reação: } r_S = - \frac{1}{S} \frac{dn_A}{dt} \quad (3)$$

$$\cdot \text{Frequência de reação: } N = - \frac{1}{L} \frac{dn_A}{dt} \quad (4)$$

(turnover number)

Essas formas de se expressar as taxas de reação estão associadas aos diferentes modos de se medir a atividade de um catalisador.

Com relação à atividade dos metais do Grupo VIII para a SFT, o grupo liderado por FISHER foi o primeiro a apresentar dados comparativos (1925), expressando-a em termos de velocidade específica de reação e obtendo a seguinte ordem decrescente de atividades: Ru > Ir > Rh > Ni > Co > Os > Pt > Fe > Pd.

Estudos recentes, conduzidos por VANNICE¹⁷, mostraram que quando se considera a atividade em termos de frequência de reação, essa ordem é fortemente alterada e que as atividades estão relacionadas pela ordem Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir. Observe-se que os estudos de FISHER foram realizados com catalisadores mássicos enquanto que os de VANNICE com catalisadores suportados. VANNICE¹⁷ indica que a principal razão para que o ferro, por exem-

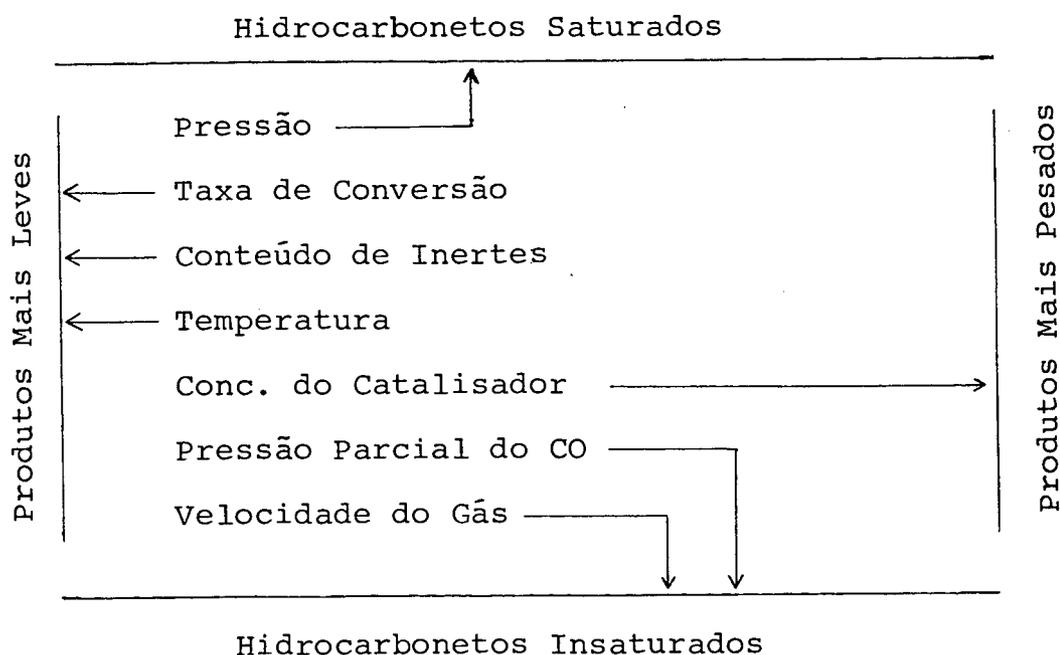
plo, inverta sua posição, é a normalização feita através do número de átomos do metal da superfície ativa, mas observa que os catalisadores metálicos suportados podem também estar sujeitos a efeitos provocados pelo tamanho da partícula metálica (efeito acentuado no caso do Ru, Fe, Co e Ni) e a efeitos de interação metal-suporte.

2.8. Efeito das Variáveis de Operação e Seletividade dos Catalisadores

As variáveis de operação pressão, temperatura, velocidade espacial, tamanho de partícula, etc., em geral afetam vários aspectos da síntese tais como conversão e seletividade.

MACEDO⁷ apresenta um quadro que resume a influência das principais variáveis de interesse sobre a seletividade dos catalisadores FT (Quadro 1).

QUADRO 1 - Influência da elevação dos valores de parâmetros de reação sobre a seletividade.



SCHULZ et alii⁵⁰ observaram que, de forma simplificada, os produtos FT podem ser considerados uma mistura de parafinas e olefinas. A razão parafina/olefina muda com as propriedades do catalisador e com as condições operacionais de reação. Um baixo valor no teor de olefina é encontrado para o C₂, e um valor máximo normalmente está associado ao C₃/C₄; a partir daí observa-se um decréscimo contínuo no conteúdo olefínico. Salientaram também que a forma dessa curva está associada à reatividade das olefinas (hidrogenação secundária). O grau de hidrogenação secundária de olefinas: a) decresce com o aumento da velocidade espacial; b) decresce com o aumento de pressão (provavelmente devido à inibição da hidrogenação de olefinas pelo aumento da pressão parcial do CO), e c) aumenta com a elevação da temperatura de reação.

2.8.1. Temperatura

Além das variáveis de operação, um fator decisivo para o controle de seletividade é, naturalmente, o próprio catalisador. Nesse sentido, DRY⁵¹ observa que o teor de álcali exerce papel fundamental, como já comentado anteriormente. Comenta, a esse propósito que o efeito que a temperatura exerce sobre a distribuição e seletividade dos produtos depende do catalisador considerado. Quando processo e catalisador favorecem, por exemplo, a formação de ceras parafínicas, um aumento de temperatura diminui severamente a produção desses compostos; quando os produtos desejados são de peso molecular baixo a influência da temperatura é menos importante.

À temperatura mais elevada as reações da SFT são sempre acompanhadas por reação paralela de deposição de carbono, o que diminui a atividade catalítica, aumenta a perda de carga (para reato-

res de leito fixo) e pode até bloquear (entupir) o reator.

ANDERSON⁶ resumiu os efeitos do aumento de temperatura como segue: a) o peso molecular médio dos hidrocarbonetos diminui; b) o teor de olefinas aumenta ou permanece aproximadamente constante, e c) a produção de compostos oxigenados diminui.

2.8.2. Velocidade Espacial

A fração de gás convertido diminui com o aumento de vazão, segundo afirma ANDERSON⁶, e a produção de hidrocarbonetos gasosos aumenta. O conteúdo de olefinas e alcoóis varia de maneira irregular, dependendo muito pouco da velocidade espacial.

BÜSSEMEIER et alii⁵² apontam a distribuição do tempo de residência como um dos fatores decisivos para a obtenção de síntese mais seletiva, pela possibilidade de misturas e reações secundárias. Por outro lado, a não influência da velocidade espacial sobre a formação de produtos primários é um indicativo da ausência de fenômenos de transferência associados⁴².

Trabalhando com catalisador de ferro suportado em alumina, ARAKAWA & BELL⁴⁹ observaram que a composição dos produtos foi afetada de várias formas: para catalisador não promovido houve pouca mudança no peso molecular médio com o aumento de vazão, o que os levou a concluir que as olefinas são produtos primários da síntese e que as parafinas C_2^+ são formadas por hidrogenação das olefinas; com catalisador promovido com potássio notaram que o peso molecular médio foi sensível à variação de velocidade espacial, decrescendo com o aumento de vazão.

2.8.3. Tamanho de Partícula

Os efeitos da variação do tamanho de partícula estão diretamente associados à possibilidade de existência de fenômenos de transferência em grau de importância elevado, o que será melhor discutido no próximo capítulo.

Da mesma forma que o tamanho, a forma do catalisador também possui grande importância.

STORCH et alii⁵ relataram variações significativas de parâmetros reacionais (temperatura, concentração de CO_2 , CH_4 e $\text{C}_1 - \text{C}_4$) comparando os resultados obtidos com catalisador granular (6-10 mesh) e "pellets" cilíndricos (3,2 por 1,6 mm de diâmetro), em testes realizados à pressão atmosférica. A massa específica do catalisador, neste caso, foi o fator determinante das variações observadas. Observaram também que, para catalisador à base de cobalto, o tamanho dos "pellets" alterou o peso molecular médio dos produtos: as partículas maiores produziram mais hidrocarbonetos gasosos.

Testes realizados no U.S. Bureau of Mines⁵ para catalisadores de ferro fundido com diferentes tamanhos de partícula mostraram que a atividade desse catalisador aumenta quando se diminui o tamanho de partícula. O aumento na atividade foi observado até a redução da faixa granulométrica 40-60 mesh. O Quadro 2 mostra alguns dos resultados obtidos.

QUADRO 2 - Conversão e distribuição de produtos para catalisador de ferro fundido em função do tamanho de partícula⁵

Tamanho da Partícula (mesh)	4 - 6 (4,8-3,4 mm)	6 - 8 (3,4-2,4 mm)	14 - 18 (1,4-1,0mm)	40 - 60 (420-250 μ m)
Área Geométrica (cm ² /g)	4,0	5,2	11,9	44,7
Contração (%)	63,1	65,2	62,3	64,8
Temperatura (°C)	266	256	238	220
Produtos (% massa)				
C ₁	17,8	17,8	10,7	7,1
C ₂	9,1	9,5	7,4	5,8
C ₃ + C ₄	17,1	19,9	15,2	14,0
Líquidos + sólidos	56,0	52,8	66,7	73,1
Oxigenados	0,19	0,21	0,58	2,80
α -olefinas	5,26	5,97	6,69	10,80
β -olefinas	9,26	8,93	6,89	3,50

Em trabalho mais recente BORGHARD & BENNETT²⁵, avaliando catalisadores comerciais de ferro fundido, utilizaram partículas com tamanho nominal de 1 mm para evitar interferência da transferência de massa em seus estudos cinéticos.

SATTERFIELD et alii⁵³ comentaram recentemente algumas implicações da utilização de partículas de tamanho relativamente grandes:

além de outras limitações causadas por efeitos difusivos, partículas grandes como, por exemplo, 6-8 mesh, causam aumento da pressão parcial da água no interior das partículas. Portanto, enquanto a região superficial externa do catalisador pode estar sob forma carbetada, as regiões interiores, sujeitas a ambiente mais oxidante, podem ser convertidas a magnetita.

2.9. Evolução da Metodologia de Análise dos Produtos

Nos primeiros estudos com a SFT a interpretação dos resultados obtidos era prejudicada pela dificuldade de se analisar uma mistura tão complexa de produtos.

O exemplo abaixo, extraído do trabalho de STORCH et alii⁵ (Quadro 3), deixa claro que o grau de informação obtida pelas análises não permitia que se tirassem conclusões definitivas a respeito de mecanismo de reação ou mesmo de atividade do catalisador.

QUADRO 3 - Resultado de análise dos produtos da SFT, retirado do trabalho de STORCH et alii⁵.

FRAÇÃO	% EM PESO	OLEFINAS, % EM VOLUME
C ₃ + C ₄	10	75 - 80
Gasolina (C ₅ - 200°C)	30 - 40	70
Óleo intermediário (200 - 325°C)	25 - 30	50 - 60
Parafina (>325°C)	20 - 30	-

Observe-se que as frações eram separadas por destilação, a exemplo do que se faz com o petróleo.

Com a aplicação da cromatografia em fase gasosa os produtos puderam ser melhor separados, praticamente composto por composto, possibilitando um conhecimento mais profundo a respeito dos vários aspectos que caracterizam a ação de um catalisador heterogêneo.

Atualmente há uma grande tendência a automatizar completamente a coleta de produtos bem como o tratamento dos resultados. Os pesquisadores, no entanto, ainda discutem as vantagens e desvantagens de se tratar os dados continuamente ou de forma intermitente. Os problemas que surgem na aquisição e tratamento dos dados de forma contínua são, obviamente, originados pela dificuldade ou inconveniência da realização da análise de produtos gasosos, líquidos e ceras parafínicas, todos em fase gasosa. BAUER & DYER⁵⁴ salientam no entanto, as vantagens da automatização mesmo para o caso de análise discreta como, por exemplo, separação em uma fase gasosa e outra condensável, devido ao aumento de velocidade de obtenção de resultados bem como da produtividade experimental.

HUBER⁵⁵ descreve um método de obtenção de resultados de composição da fase gasosa para gás natural que podem ser obtidos em 4 minutos. Neste caso é utilizada uma combinação de colunas empacotadas (Porapak Q e Porapak T) com coluna capilar (OV-1) e os fornos das colunas são operados isotermicamente (110°C).

AQUINO NETO & MANGRICH⁵⁶, em trabalho realizado na UFRJ, mostraram que, em condições bem controladas se pode obter boa reprodutibilidade e precisão na análise de mistura gasosas. O método, aplicável aos gases H₂, N₂, N₂O, CO, CO₂ e hidrocarbonetos C₁ - C₄, é quantitativamente sensível ao nível de 100 ppm para o metano, 150 ppm para hidrogênio e 50 ppm para os outros gases considerados.

DICTOR & BELL⁵⁷, reivindicam um tempo de 2 horas e meia para

a realização de uma análise completa, em linha, dos produtos da SFT (até C_{32}), pela combinação de uma coluna empacotada (Chromosorb 106) com outra coluna capilar (OV-101). A análise de H_2 (pico negativo, sob He) e H_2O (pico largo e com longa cauda), no entanto, não apresenta resultados quantitativos muito acurados.

A dificuldade na obtenção de pico positivo para o H_2 é também salientada por SOOD & PANNELL⁵⁸.

LEMOINE⁵⁹, por outro lado, indica coluna Carbowax 20M para a análise de água.

CASAZZA & STELTENKAMP⁶⁰, mostram a conveniência da utilização de Carbowax 20M para a quantificação de mistura etanol-água. A determinação da água por cromatografia em fase gasosa é dificultada pela tendência à formação de picos com cauda longa para compostos de polaridade muito elevada, provocados pela adsorção do composto no suporte da coluna.

HUFF et alii⁶¹, em trabalho recente, mostram como se tem avançado na identificação e quantificação dos produtos, conseguindo-se inclusive determinar as concentrações de H_2 e H_2O , em linha, de forma a permitir um balanço material completo.

SARUP & WOJCIECHOWSKI⁶² utilizaram espectrometria de massa, combinada com cromatografia para a identificação dos produtos.

SONCHIK & WALKER⁶³ discutem em detalhe a utilização de coluna capilar e as implicações da divisão ou não da amostra na injeção ("split" ou "splitless injection"). Salientam a necessidade de se utilizar injeção a alta temperatura ($300^{\circ}C$) quando se faz divisão da amostra.

LIPSKY et alii⁶⁴, mostraram como uma análise quase perfeita (até C_{13}) pode ser obtida com a utilização da coluna capilar de

sílica fundida, coberta com OV-101.

Di SANZO⁶⁵, propõe a combinação de cromatografia em fase gasosa com cromatografia em fase líquida para a caracterização de produtos líquidos de alto ponto de ebulição. Detectaram desta forma parafinas de cadeia normal até aproximadamente C₄₅.

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo tem por objetivo oferecer uma visão das possibilidades e limitações da hidrocondensação do monóxido de carbono, com vistas às oportunidades de sua aplicação industrial, através dos preceitos científicos até então estabelecidos.

3.1. Introdução

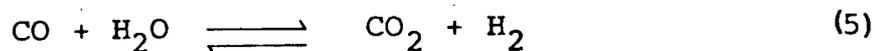
Preliminarmente, antes de se tecer quaisquer considerações a respeito da SFT propriamente dita, faz-se indispensável oferecer algumas confrontações, perante outras alternativas para o aproveitamento do gás de síntese.

O petróleo, no mundo atual, é responsável por cerca de 90% dos produtos químicos orgânicos produzidos pelo homem e responde por cerca de 60% de todo o consumo à base de combustíveis fósseis⁶⁶. Dados sobre recursos energéticos fósseis apontam a América Latina como o continente mais pobre em reservas, perdendo até mesmo para a Oceania. A situação do Brasil no quadro energético mundial não é das melhores. Necessita-se pensar a utilização do material fóssil

(carvão, principalmente) de modo mais racional ao invés de simplesmente queimá-lo como combustível. Uma possibilidade interessante é a de aproveitá-lo como matéria-prima para a manufatura de produtos químicos.

As recentes descobertas de gás natural ampliam ainda mais as oportunidades para o aproveitamento do gás de síntese.

O gás de síntese é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono que, via-de-regra, pode ser obtido de qualquer material carbonoso. Os processos de obtenção mais conhecidos são: reforma por vapor, oxidação parcial de hidrocarbonetos líquidos e gasosos e gaseificação do carvão. Estes processos podem gerar misturas H₂/CO de diversas composições e, dependendo de sua subsequente utilização, o teor de hidrogênio pode ser aumentado pela transformação química do monóxido de carbono via reação de deslocamento gás-água ("water gas shift reaction"):



A constante de equilíbrio para esta reação é favorecida por baixas temperaturas.

Dependendo ainda da aplicação que se deseja, pode-se efetuar a separação do H₂ e do CO através de vários métodos, entre os quais podemos destacar^{6.6}:

- a) Fracionamento criogênico (Processo Linde)
- b) Difusão (Processo Monsanto Prism)
- c) Adsorção seletiva

A Figura 1 mostra as possibilidades de aproveitamento do gás de síntese e procura situar a SFT dentro deste contexto. Note-se a grande variedade de produtos que podem ser obtidos através dos mais diversos processos, quer sejam estes catalíticos heterogêneos

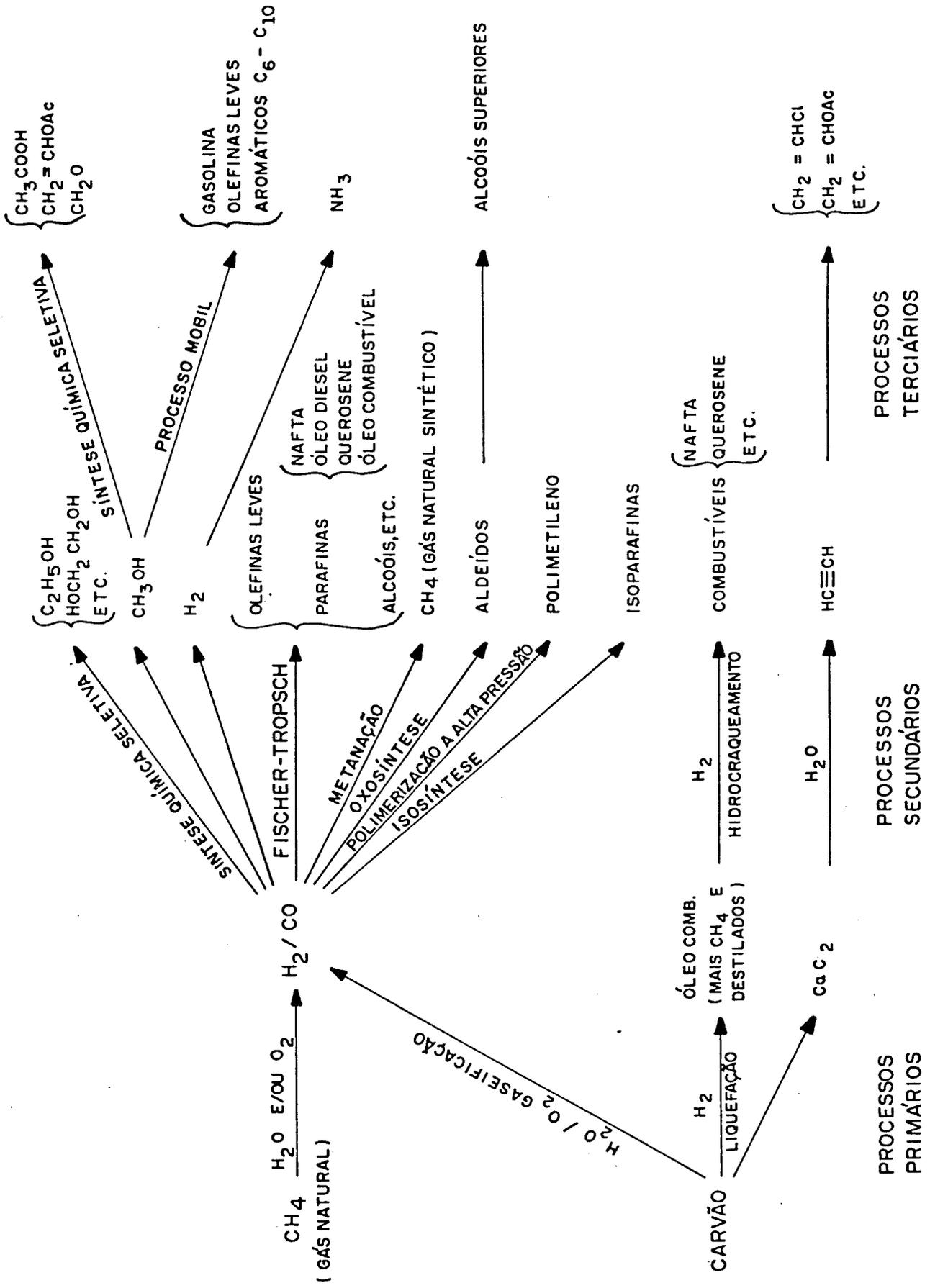


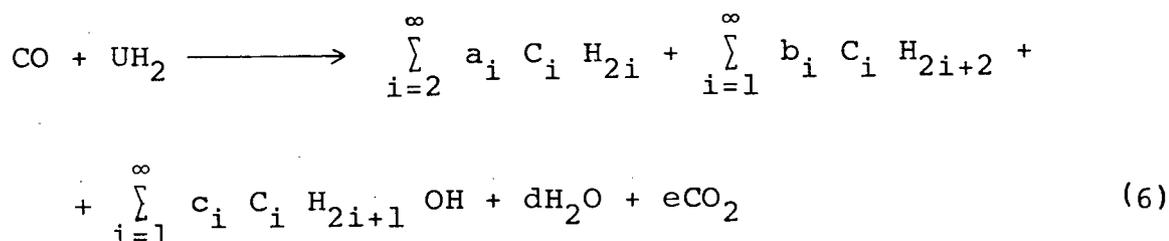
FIGURA 1: Rotas alternativas para o aproveitamento do gás natural e carvão para obtenção de combustíveis e / ou produtos químicos (Adaptado de PEARCE & TWIGG) 66

(caso da SFT), homogêneos (por exemplo: síntese de etileno-glicol), ou mesmo não-catalíticos.

3.2. Estequiometria

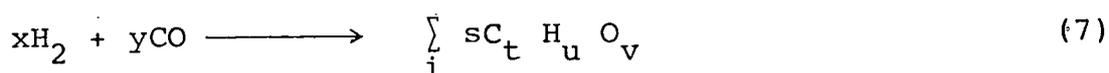
A SFT tem como característica fundamental a produção de uma ampla variedade de substâncias que comporta praticamente todas as funções orgânicas importantes que podem ser derivadas da combinação de hidrogênio, carbono e oxigênio.

STENGER & ASKONAS⁶⁷, em trabalho recente, sugeriram a representação da reação química global de Fischer-Tropsch conforme a seguinte equação:



onde U é a razão de consumo H₂/CO e a_i, b_i, c_i, d e e são coeficientes estequiométricos indeterminados. As parcelas que aparecem como produtos de reação são relacionadas à formação de parafinas normais (de cadeia linear), olefinas primárias, alcoóis normais, água e dióxido de carbono.

De fato não seria exagero representar as reações da SFT, que envolvem apenas o gás de síntese, segundo a equação:



onde x, y, s, t, u e v podem assumir diversos valores, inclusive

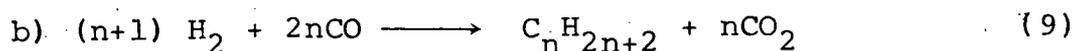
zero, e i pode variar de 1 até 100, ou mais.

Esta representação, é claro, não tem qualquer valor prático mas permite que se tenha uma idéia da complexidade da estequiometria da síntese.

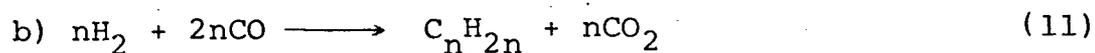
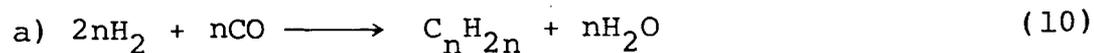
Para simplificar, portanto, se levará em consideração somente a estequiometria das reações principais, salientando-se que o critério de importância exposto reflete tão somente a quantidade relativa de produtos que se formam.

1) Formação de hidrocarbonetos:

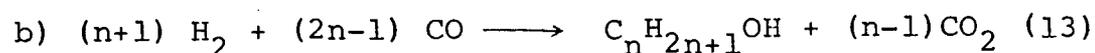
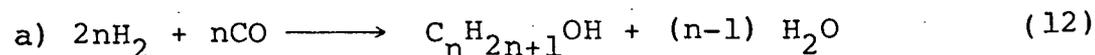
. Parafínicos:



. Mono-olefínicos:



2) Formação de alcoóis:



3) Reações paralelas específicas²:

. Metanação:

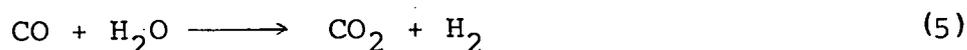


. Formação de metanol:

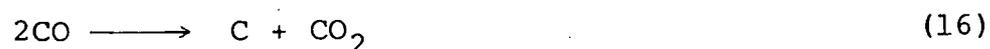


4) Outras reações correntes:

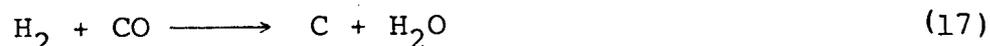
. Deslocamento gás-água:



. Reação de BOUDOUARD:



. Deposição de coque:

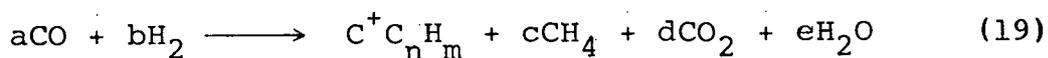


. Formação de carbetos:



A reação de formação do metanol e a reação de metanação embora já estejam consideradas na reações 2.a) e 2.b), e 2.a) e 1.b), respectivamente, costumam ser escritas isoladamente, por constituírem sínteses que podem ser muito seletivas; quando $n = 1$, as equações 2.a) e 2.b) também são as mesmas.

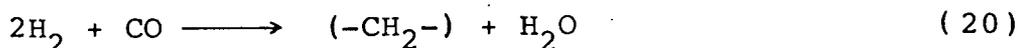
RÖLEN⁶⁸ discute um método para o cálculo estequiométrico de SFT, o qual tem fundamento na fórmula estequiométrica



O método desenvolvido por RÖLEN pressupõe o conhecimento de n , valor da razão H/C para os hidrocarbonetos, que oscilaria pouco em torno do valor médio $n = 2,15$, quando se tem SFT à média pressão com catalisadores de ferro e cobalto. REINHARDT⁴ utilizou este método para seus cálculos estequiométricos.

Na forma clássica, no entanto, a estequiometria global da SFT

é representada pela equação



Caso a reação de deslocamento gás-água seja importante, — o que acontece com os catalisadores de ferro — a estequiometria global é tomada como sendo a soma destas duas reações. Temos, portanto:



O que acontece, em geral, é que tanto a água como o dióxido de carbono aparecem como produtos da síntese. A estequiometria corrente então estaria estritamente relacionada com a razão de consumo H_2/CO . Esta razão de consumo além de definir a estequiometria da reação determina também o rendimento máximo dos produtos.

As equações apresentadas dão apenas uma idéia da complexidade do sistema reagente. Não cabe, portanto, para a SFT qualquer enquadramento na classificação de reações de tipo paralela ou consecutiva. Se, por um lado, a pseudo-polimerização existente no crescimento das cadeias carbônicas é do tipo reação consecutiva, o fato de o monóxido de carbono reagir com a água para formar H_2 e CO_2 , por exemplo, caracteriza a SFT como um sistema de reações tipicamente complexo.

3.3. Termodinâmica

A termodinâmica da SFT, está bem discutida nos trabalhos de STORCH et alii⁵ e ANDERSON⁶.

Tomando-se como estado de referência padrão todos os compos-

tos como gasosos e a 1 atmosfera pode-se fazer a seguinte análise termodinâmica^{6*}:

1. À medida em que a produção de CO_2 é favorecida pela reação do gás de síntese, o valor da constante de equilíbrio aumenta, ou seja, a reação que produz hidrocarbonetos e água possui ΔF° mais positivo do que a correspondente que produz CO_2 ;

2. A menos que o catalisador seja seletivo, nas temperaturas usuais da SFT, ter-se-á a formação preferencial de CH_4 , C e C_2^+ , nesta ordem;

3. O aumento da pressão total favorece a conversão de equilíbrio. (Há, entretanto, fatores que limitam a pressão a 30 ou 40 atm para o ferro, e também a temperatura: aproximadamente 400°C);

4. Termodinamicamente é possível a produção de quantidades apreciáveis de todos os tipos de hidrocarbonetos, com exceção do acetileno, dentro das faixas usuais de pressão e temperatura;

5. Considerando-se compostos com o mesmo número de átomos de carbono, as energias-livres de formação de hidrocarbonetos tornam-se mais negativas na ordem: di-olefinas, mono-olefinas, parafinas;

6. Exceto para o metanol, pode-se esperar a formação de grande quantidade de alcoóis;

7. O CO_2 pode ser hidrogenado nas condições usuais da síntese a hidrocarbonetos (exceto acetileno) e alcoóis (exceto metanol);

8. A reação de deslocamento gás-água $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$

*Esta análise baseia-se em considerações estritamente termodinâmicas, ou seja, leva em conta apenas a constante de equilíbrio, sem entrar em qualquer consideração cinética.

é favorecida termodinamicamente nas temperaturas usuais. Devido à sua baixa velocidade relativa, no entanto, o oxigênio aparece preferencialmente na forma de água nos produtos da síntese;

9. Considerando-se as reações $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \longrightarrow$ hidrocarbonetos e $\text{H}_2 + \text{CO} \longrightarrow$ hidrocarbonetos, a primeira possui valores mais negativos de ΔF° e ΔH_r ;

10. Os valores de ΔF° não permitem a reação direta da água com grafite para a formação de hidrocarbonetos. (A produção de combustível sintético diretamente a partir do carvão, no entanto, é possível através da gaseificação, acima de 700°C);

11. Os dados de equilíbrio demonstram que a maior presença de n-parafinas e α -olefinas deve-se preferencialmente ao mecanismo de crescimento das cadeias, não sendo muito afetada por reações de isomerização. A quantidade de n-parafinas e α -olefinas que aparece como produto de síntese é maior do que a que se deveria esperar dos valores de equilíbrio;

12. Como a hidrogenação de olefinas e a desidratação de alcoóis são termodinamicamente possíveis, os alcoóis devem ser produtos primários da síntese, enquanto que as olefinas e parafinas podem ser produzidas pela desidratação de alcoóis e hidrogenação de olefinas, respectivamente, bem como podem ser produtos primários da reação;

13. O hidrocraqueamento de parafinas e a combinação de duas olefinas, ou uma olefina com uma parafina, são termodinamicamente possíveis;

14. A incorporação de metano ao gás de síntese ($\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$) é desfavorecida pelo aumento da razão mols de CH_4 /átomos de carbono no hidrocarboneto, possíveis até a razão 0,3, abaixo de 300°C ;

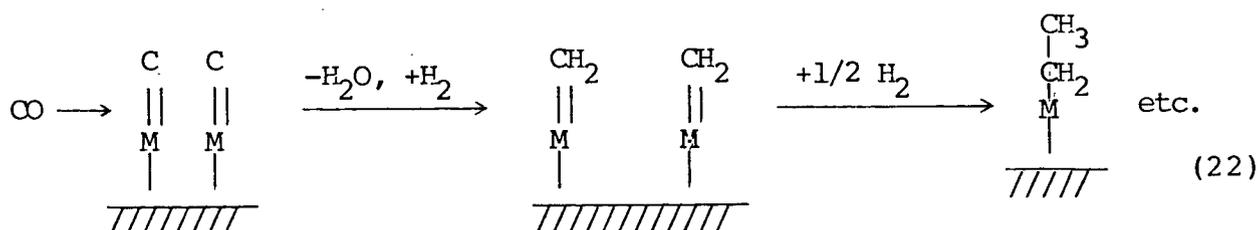
15. Nas temperaturas usuais da síntese é possível incorporar-se também etileno e etanol ao gás de síntese. O mesmo acontece com a incorporação de metanol e olefinas maiores do que etileno, estas porém menos favorecidas termodinamicamente.

3.4. Mecanismo

O mecanismo da SFT tem sido amplamente discutido na literatura^{11, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76}; Embora não haja concordância geral a respeito de vários aspectos, as proposições podem ser resumidas em três teorias⁶⁹:

1) Teoria do Carbeto

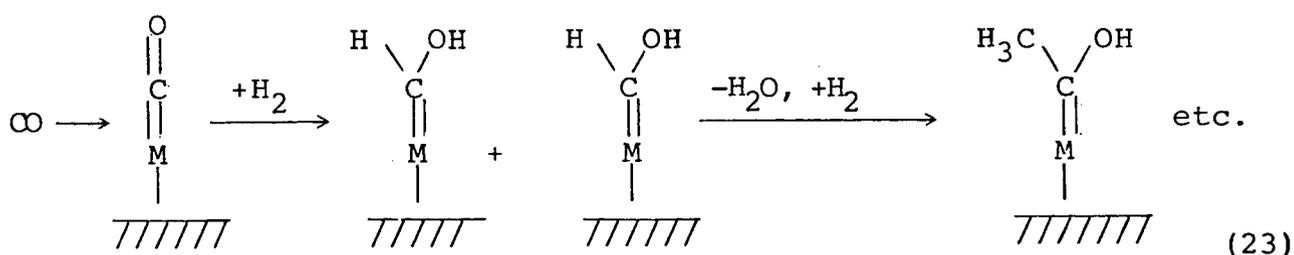
Esta teoria sugere que há dissociação do CO com a consequente formação de carbeto metálico na superfície do catalisador:



O composto intermediário reagiria para formar um grupo metilênico que se polimeriza aumentando a cadeia carbônica.

2) Teoria Enólica

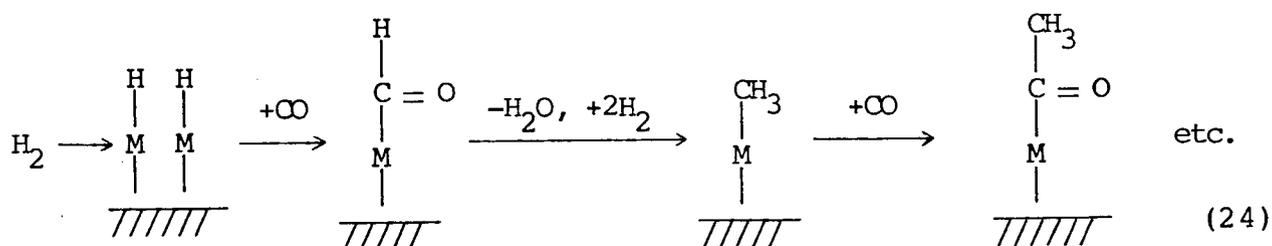
O CO adsorvido é hidrogenado a um intermediário hidroxilado:



O crescimento da cadeia ocorreria por condensação e eliminação de água.

3) Teoria da Inserção Direta

Segundo esta teoria, depois da formação de hidreto metálico, o CO é coordenado ao metal da superfície e inserido na ligação metal-H para iniciar a reação:

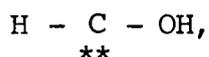


Os produtos mais pesados seriam produzidos por inserção direta e repetitiva do ligante CO na ligação metal-C.

Uma característica comum da maioria dos mecanismos propostos é que uma espécie C_1 formada na superfície inicia a reação de polimerização. A distribuição de produtos é determinada pelas velocidades relativas de crescimento e término da cadeia. A formação da espécie C_1 intermediária é normalmente tomada como passo determinante da velocidade de reação (etapa mais lenta).

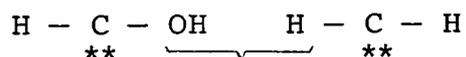
Uma revisão quase exaustiva a respeito dos vários mecanismos propostos aparece no trabalho de ROFER-DePOOTER⁷⁵, que analisa em detalhes várias proposições.

PONEC⁷⁶ discutiu a questão da dissociação do monóxido de carbono na superfície metálica. Analisando diversos trabalhos concluiu que no mecanismo mais aceito considera-se a formação de intermediário oxigenado do tipo



onde:

* é um sítio metálico. A ligação C-O é desfeita pela eliminação de água:



PONEC⁷⁶ observa que esse mecanismo explica a formação de compostos oxigenados e outras características da síntese. Comenta, contudo, que nenhum dos mecanismos propostos é capaz de satisfazer todos os resultados experimentais e os diferentes aspectos que envolvem a síntese. Todavia, a combinação de dois mecanismos pode explicar a grande maioria dos resultados experimentais.

3.5. Cinética

HUFF & SATTERFIELD⁶⁹ revisaram recentemente um grande número de expressões cinéticas para a síntese Fischer-Tropsch, particularmente para catalisadores de ferro fundido à base de magnetita. Entre as várias proposições analisadas, destacam a expressão

$$-R_{\text{H}_2+\text{CO}} = \frac{aP_{\text{H}_2} P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}} + bP_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (25)$$

proposta por Anderson em 1956. Nesta expressão a e b são constantes, $-R_{\text{H}_2+\text{CO}}$ é a velocidade de consumo do gás de síntese e P_i são pressões parciais.

Em seu trabalho, ANDERSON⁶ sugeriu que fosse usada a expressão simplificada

$$-R_{\text{H}_2+\text{CO}} = aP_{\text{H}_2} \quad (26)$$

para conversões abaixo de 60%. DRY et alii⁷⁷, mais recentemente, confirmaram a cinética de primeira ordem trabalhando em reator diferencial. Afirmaram que a ordem zero em relação ao CO deve-se à saturação da superfície catalítica (sítios ativos) pelo monóxido de carbono a baixas conversões.

ATWOOD & BENNETT²⁶ trabalharam com catalisador comercial de síntese de amônia, em condições semelhantes as que foram utilizadas no presente trabalho (razão molar $H_2/CO = 2,0$, temperaturas de 250, 282 e 315°C e pressão de 2,0 MPa); utilizaram uma expressão cinética idêntica à proposta inicialmente por Anderson, com dependência da concentração de CO e de H_2O . HUFF & SATTERFIELD⁶⁹ afirmam, no entanto, que a inibição da velocidade de reação pelo vapor d'água só se torna muito apreciável a 315°C. Observaram que os resultados de ATWOOD & BENNETT²⁶ podem ser bem expressos pela cinética simplificada de primeira ordem, mas também notaram o efeito inibidor do vapor d'água para altas conversões e altas temperaturas. A partir das considerações sobre o mecanismo de reação, HUFF & SATTERFIELD⁶⁹ desenvolveram três modelos cinéticos, baseados nas seguintes considerações:

1. A etapa determinante da velocidade de reação é tomada como sendo a reação do hidrogênio com o intermediário carbônico para formar um complexo que se polimeriza rapidamente;
2. O monóxido de carbono e o vapor d'água são fortemente adsorvidos pela superfície catalítica e, portanto, são inibidores da velocidade de reação;
3. A velocidade de reação é proporcional à pressão parcial do hidrogênio na fase gasosa. O hidrogênio que reage pode, no entanto, estar ou não adsorvido (fracamente) na superfície.

Modelo I: Consistente com a teoria do carbetao.



O CO é dissociado na superfície. O carbono adsorvido reage com H₂ na etapa determinante da velocidade de reação. O* e C* são entidades atômicas (oxigênio e carbono) adsorvidas na superfície do catalisador e * representa um sítio livre.

Assumindo-se que C* é o intermediário mais abundante, sua superfície cobre a fração θ_C , e é dada por

$$\theta_C = \frac{K_1 K_2 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}}{1 + K_1 K_2 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2} / P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (30)$$

Portanto, a taxa de reação pode ser escrita como

$$-R_{\text{H}_2+\text{CO}} = k P_{\text{H}_2} \theta_C = \frac{k K_1 K_2 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}} + K_1 K_2 P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}} \quad (31)$$

A baixas conversões, $-R_{\text{H}_2+\text{CO}} = k P_{\text{H}_2}$.

Modelo II: Consistente com a teoria enólica.



O CO^* reage com H_2 no passo determinante. Se CO^* e H_2O^* forem os intermediários mais abundantes e saturarem a superfície, então, a fração de superfície coberta pelo CO é dada por

$$\theta_{\text{CO}} = \frac{K_1' P_{\text{CO}}}{K_2' P_{\text{H}_2\text{O}} + K_1' P_{\text{CO}}}, \quad (35)$$

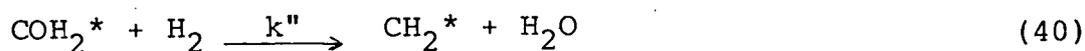
e a velocidade de reação pode ser expressa por

$$-R_{\text{H}_2+\text{CO}} = k' P_{\text{H}_2} \theta_{\text{CO}} = \frac{k' (K_1'/K_2') P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}} + (K_1'/K_2') P_{\text{CO}}}, \quad (36)$$

que se reduz à expressão proposta por Anderson para $a = k'$ e $b = K_2'/K_1'$.

Modelo III: Consistente com o mecanismo combinado enol/carbeto, proposto por VANNICE².

A etapa determinante é considerada como sendo a hidrogenação final do complexo $\text{CO}-\text{H}_2$:



Considerando-se que COH_2^* e H_2O^* são as espécies mais abundantes, e que saturam a superfície, a fração coberta pelo intermediário COH_2^* será

$$\theta_{\text{COH}_2} = \frac{K_1'' K_2'' P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}}{K_3'' P_{\text{H}_2\text{O}} + K_1'' K_2'' P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}} \quad (41)$$

Portanto,

$$-R_{\text{H}_2+\text{CO}} = k'' P_{\text{H}_2} \theta_{\text{COH}_2} = \frac{(k'' K_1'' K_2''/K_3'') P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}} + (K_1'' K_2''/K_3'') P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}} \quad (42)$$

que tem a mesma forma do Modelo I.

Os modelos I e II podem ser escritos como

$$-R_{\text{H}_2+\text{CO}} = \frac{ab' P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}} + b' P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}} \quad , \text{ ou} \quad (43)$$

$$-R_{\text{H}_2+\text{CO}} = \frac{a P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^2}{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{b'} + P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}} \quad (44)$$

BORGHARD & BENNETT²⁵ utilizaram a expressão

$$-R_{\text{CO}} = C_{\text{CO}} \cdot \frac{X_{\text{CO}} \cdot \text{SV}}{\rho_B} \quad (45)$$

para o cálculo da velocidade de reação a partir dos dados experimentais. Na equação acima,

$-R_{\text{CO}}$ = velocidade de consumo do CO, mol/h.gcat.

C_{CO} = concentração do CO na alimentação, mol/Ncm³

X_{CO} = conversão do CO

SV = velocidade espacial, Ncm³ gás/h. cm³ leito

ρ_B = massa específica do leito, g cat./cm³ leito.

Salientam que essa equação subestima a velocidade de reação para altas conversões, mas utilizaram-na para conversões tão elaboradas quanto 98%.

Em geral assume-se que o consumo de CO devido à reação de Boudouard não contribui significativamente para a velocidade de reação ⁶⁹.

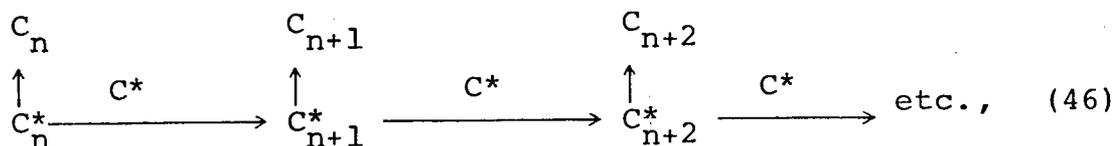
3.6. Distribuição dos Produtos

HENRICI-OLIVÉ & OLIVÉ⁷⁸ mostraram que os produtos da SFT obedecem à lei de distribuição de polimerização de Schulz-Flory, quando se representa a quantidade de produtos formados em função do número de átomos de carbono de cada composto. Como observado na grande maioria dos trabalhos, notaram que os hidrocarbonetos C_1 e C_2 não se enquadram perfeitamente na distribuição, para catalisadores de ferro, e que esses desvios estão relacionados à presença de reações secundárias e reinserção de produtos na cadeia carbônica.

SATTERFIELD & HUFF⁷⁹ demonstraram recentemente que se os produtos oxigenados da síntese forem elevados em conta, a distribuição é regularmente seguida de C_1 até aproximadamente C_{20} , para catalisador de ferro. Em trabalho posterior, SATTERFIELD et alii⁸⁰ aprofundaram essa discussão e sugeriram um esquema simplificado para a dedução da lei de distribuição, conforme segue:

Considerando que a superfície catalítica possui N_0 espécies C_1^* ativas, então estas espécies podem sofrer reação terminal e serem desorvidas como produtos C_1 (tais como metano e metanol) ou crescer em mais uma unidade carbônica C^* para formar C_2^* . Espécies similares, de maior comprimento de cadeia, podem ser formadas seguin-

do o mesmo processo:



onde:

n é o número de átomos de carbono na cadeia.

A probabilidade de crescimento da cadeia, α , está relacionada à inserção de mais uma entidade C^* à espécie C_n^* considerada (para formar C_{n+1}^*) e à sua desorção como produto C_n ; α é definido como

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (47)$$

onde:

r_p e r_t são as velocidades de propagação e término, respectivamente.

O número de moléculas C_1 formadas é, portanto,

$$N_1 = N_0 (1 - \alpha). \quad (48)$$

Para os produtos C_2 teremos

$$N_2 = (N_0 - N_1) (1 - \alpha) = N_0 \alpha (1 - \alpha). \quad (49)$$

Generalizando, para qualquer composto C_n , e considerando que α é constante para toda a distribuição,

$$N_n = N_0 \alpha^{n-1} (1 - \alpha). \quad (50)$$

Tomando como base a fração molar m_n formada, tem-se a equação

para o processo de polimerização linear inicialmente desenvolvido por Flory (1953):

$$m_n = \frac{N_n}{N_0} = (1 - \alpha) \alpha^{n-1} \quad (51)$$

Assumindo que n pode variar de 1 até infinito, então,

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^{\infty} m_n &= \sum_{n=1}^{\infty} (1 - \alpha) \alpha^{n-1} = (1 - \alpha) \sum_{n=1}^{\infty} \alpha^{n-1} = \\ &= (1 - \alpha) (1 + \alpha + \alpha^2 + \dots) = \\ &= \frac{(1 - \alpha)}{(1 - \alpha)} = 1, \end{aligned} \quad (52)$$

o que serve para demonstrar a validade da expressão.

Em geral os dados experimentais são convenientemente "plotados" na forma de $\ln(m_n)$ "versus" n que devem se ajustar a uma reta, como pode ser facilmente verificado pela equação abaixo:

$$\ln(m_n) = n \ln(\alpha) + \ln\left(\frac{1 - \alpha}{\alpha}\right) \quad (53)$$

Como o valor de α pode ser obtido tanto do coeficiente angular como do coeficiente linear dessa reta, a concordância entre estes dois valores é um bom teste para confirmar a validade dos resultados experimentais.

Uma outra forma de se representar a distribuição de Schulz-Flory é através da fração mássica dos produtos formados. Assume-se que o peso molecular de cada unidade adicional da espécie carbônica introduzida na cadeia é o mesmo, independentemente do número de átomos carbono inicialmente existente. A massa total das moléculas dessorvidas é dada por

$$w_t = \sum_{n=1}^{\infty} nN_n = N_0 \frac{(1 - \alpha)}{\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} n\alpha^n \quad (54)$$

e, portanto,

$$w_n = \frac{nN_n}{w_t} = \frac{n\alpha^n}{\sum_{n=1}^{\infty} n\alpha^n} \quad (55)$$

A série $\sum_{n=1}^{\infty} n\alpha^n$ converge para $\alpha/(1 - \alpha)^2$ e, conseqüentemente,

a fração mássica é dada por

$$w_n = n\alpha^{n-1} (1 - \alpha)^2 \quad (56)$$

SATTERFIELD et alii⁸⁰ observam que, embora o peso molecular médio dos produtos aumente com o valor de α , o espectro dos produtos se alarga, o que torna o catalisador relativamente menos seletivo. Sabe-se que o potássio, por exemplo, quando presente no catalisador, contribui para o maior crescimento da cadeia, como mostrado por DRY & OOSTHUIZEN⁸¹.

Seguindo a distribuição de Schulz-Flory, a fração mássica máxima para um dado hidrocarboneto, $w_{n,máx}$ será fixa e, para $n \geq 2$, é dada por

$$w_{n,máx} = \frac{4n(n-1)^{n-1}}{(n+1)^{n+1}} \quad (57)$$

SATTERFIELD et alii⁸⁰ citam como exemplo a produção de óleo Diesel (considerado como a faixa $C_{10} - C_{20}$), que é maximizada para $\alpha = 0,87$, representando 40% em peso em relação aos produtos orgânicos formados.

3.7. Transferência de Calor e de Massa

Quando as partículas do catalisador não são suficientemente pequenas, podem ocorrer diferenças importantes de concentração e de temperatura entre a superfície e o interior do catalisador. As limitações impostas pela transferência de massa, por exemplo, afetam tanto a velocidade de reação como também a seletividade da síntese Fischer-Tropsch⁸².

KAZA & JACKSON⁸³ lembram que quando o tamanho dos poros é pequeno, ou a pressão é baixa, a difusão dos reagentes e produtos em um catalisador poroso pode ser descrita por equações simples, do tipo Knudsen, para cada espécie. Por outro lado, a altas pressões, ou com catalisadores de poros grandes, as equações que descrevem a difusão tipo Knudsen precisam ser substituídas para tomarem em conta o acoplamento existente entre a difusão das diferentes espécies existentes em uma reação de mistura gasosa multicomponente. Para esses casos sugere-se a inclusão do fator de efetividade para a reação, que considera os efeitos de transferência ocorridos no sistema reacional, em relação às características cinéticas intrínsecas do catalisador. BISCHOFF⁸⁴ afirma que o conceito de fator de efetividade tem larga aplicação na determinação da importância da difusão nos poros do catalisador.

LOFFLER & SCHMIDT⁸⁵ observaram que a seletividade das reações nas quais um produto desejado pode reagir depende da possibilidade dessa espécie "escapar" da superfície catalítica. Conseqüentemente as limitações provocadas pela difusão diminuirão a seletividade para a produção de produtos intermediários quando esta for comparada à seletividade obtida em condições onde o controle é puramente cinético.

DIXIT & TAVLARIDES⁸⁶ desenvolveram um método integral, apli-

cável à SFT, para o cálculo do fator de efetividade. Em sua análise consideraram a possibilidade de o catalisador ser isotérmico, mas que há gradientes no filme circundante que provocam efeitos de transferência de calor e de massa (resistências externas). Os resultados mostraram que pode haver multiplicidade isotérmica na região de entrada do reator, caso em que podem resultar condições de instabilidade operacional. Observam que quando se considera a existência de resistências externas o fator da efetividade não é muito afetado mas que a existência dessas limitações alteram profundamente a seletividade.

Além do tamanho das partículas do catalisador, outro fator importante é o diâmetro do reator, ou mais precisamente a razão comprimento/diâmetro.

BELL et alii⁸⁷ alertam para as dificuldades de utilização de leitos fixos para a SFT, devido à necessidade de rápida remoção do calor proveniente da alta exotermicidade da reação. Este problema tem levado ao projeto de reatores de outros tipos (leito fluidizado ou de lama) e à utilização de gás de síntese rico em hidrogênio ($H_2: CO > 2:1$) em reatores de leito fixo para se evitar a desativação do catalisador e entupimento ("plugging") do reator.

Quando se aumenta o diâmetro do reator a área de troca térmica por unidade de volume do catalisador torna-se relativamente menor, o que dificulta a remoção de calor. Nesse caso pode haver instabilidade localizada resultando em temperaturas superficiais elevadas ("hot spots") que podem desativar o catalisador ou provocar entupimentos.

3.8. Tecnologia do Processo Fischer-Tropsch

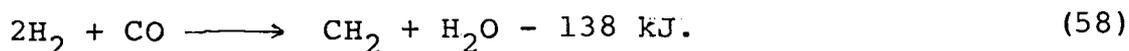
Apesar do interesse recentemente despertado, principalmente visando-se tornar a SFT mais seletiva, a África do Sul é o único país que adota atualmente a tecnologia Fischer-Tropsch para produção em massa de combustíveis, tendo acumulado grande "know-how" ao longo das últimas três décadas.

Nos processos praticados pela SASOL (South African Coal, Oil, and Gas Corp., localizada em Sasolburg, Província de Orange), o carvão é primeiramente submetido à gaseificação completa, através da injeção de vapor e oxigênio em gaseificadores tipo Lurgi. O gás é depois resfriado e os alcatrões e licores produzidos são separados por condensação ⁸⁸. O gás resfriado é submetido a temperaturas abaixo de zero grau para ser purificado com metanol que absorve os últimos traços de alcatrão, amônia, grande parte do CO₂ e, virtualmente, todos os compostos orgânicos de enxofre, e o H₂S. O gás purificado resultante contém cerca de 0,04 ppm de enxofre e sua composição é de 85% de hidrogênio mais monóxido de carbono, 13% de metano, o restante sendo composto por nitrogênio, argônio e o CO₂ residual. Os hidrocarbonetos primários obtidos da síntese são posteriormente refinados a produtos finais por processos de polimerização, isomerização, reforma catalítica e hidrogenação, e possuem propriedades idênticas as dos derivados de petróleo.

ANDERSON ⁸⁹, em trabalho que trata de catalisadores nitretados, comenta que os produtos FT podem necessitar de processo de refinação diferente do que é utilizado para o petróleo, sobretudo pela grande quantidade de olefinas e compostos oxigenados derivados da síntese Fischer-Tropsch. Sugeriu que para o aproveitamento da fase aquosa fosse adotado o seguinte esquema:

- I. Adição dos alcoóis da fase aquosa à gasolina.
- II. Separação do etanol; desidratação dos alcoóis superiores sobre bauxita e adição das olefinas à fração C_3/C_4 para alquilação.
- III. Separação do etanol; tratamento dos alcoóis superiores como em II; utilização do etanol como matéria-prima e/ou desidratação a etileno.
- IV. Separação dos alcoóis da fase aquosa e tratamento pelo processo Mobil*; os hidrocarbonetos gasosos podem ser combinados com outras frações C_3/C_4 para posterior alquilação.

As duas principais características do processo FT são a inevitável produção de uma larga faixa de hidrocarbonetos e a grande quantidade de calor gerada pela reação, que pode ser grossieramente representada pela equação



Em virtude da alta exotermicidade, a capacidade do sistema de reação para o aproveitamento do calor gerado na forma de energia útil como, por exemplo, vapor de alta pressão é de grande importância para a viabilização do processo.

A SASOL emprega em suas instalações dois tipos de processo, diferenciados pela concepção dos reatores:

O processo ARGE (desenvolvido pela Ruhrchemie e pela Lurgi, da Alemanha) opera com reatores de leito fixo, como o mostrado na Figura 2.

*O processo Mobil converte alcoóis e outros compostos oxigenados em gasolina de alta octanagem e olefinas C_3/C_4 .

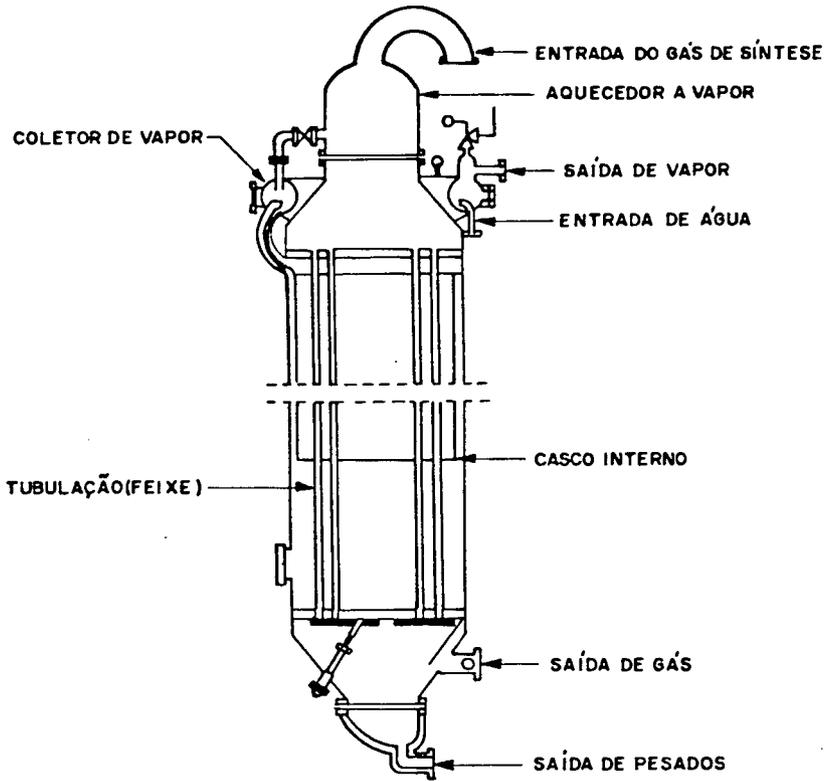


FIGURA 2: REATOR DE LEITO FIXO

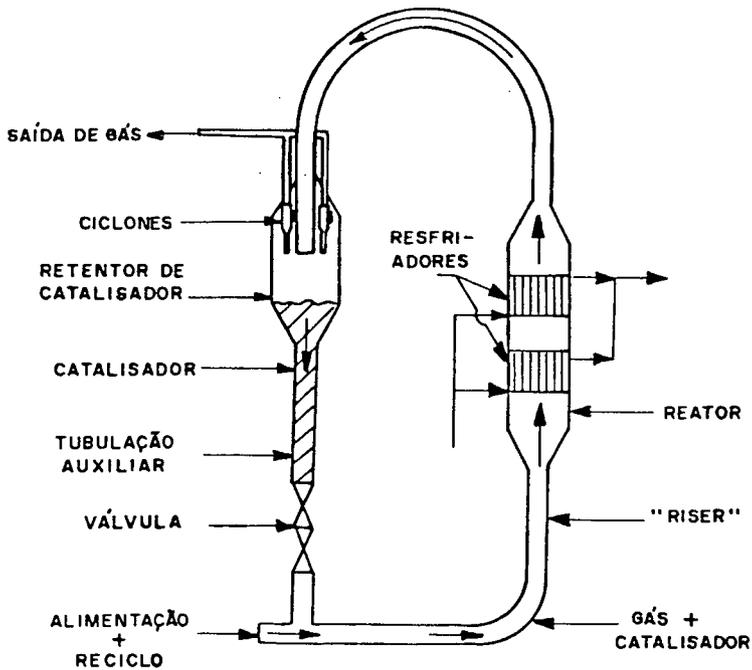


FIGURA 3: REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

O outro processo, conhecido como SYNTHOL (desenvolvido pela M.W. Kellogg, baseado na tecnologia de craqueamento catalítico) utiliza reatores de leito fluidizado, Figura 3, e foi a tecnologia escolhida para ampliação da capacidade de produção nos complexos SASOL II e SASOL III⁸⁸, sobretudo em virtude da demanda sul-africana por produtos mais leves (gasolina).

O processo com leito fixo da SASOL trabalha com seletividade de cerca de 70% em óleo Diesel⁸⁸, utilizando para este fim catalisador de ferro precipitado extrudado, enquanto que o processo SYNTHOL, de leito fluidizado, trabalha com catalisador de ferro fundido pulverizado, semelhante ao catalisador de síntese de amônia.

As Tabelas 4 e 5 apresentam valores típicos dos dois processos implantados na África do Sul.

TABELA 4 - Seletividade dos produtos obtidos em instalações da SASOL, África do Sul

Produto (Seletividade)	Leito Fluidizado	Leito Fixo
CH ₄	10	2,0
C ₂ H ₄	4	0,1
C ₂ H ₆	4	1,8
C ₃ H ₆	12	2,7
C ₃ H ₈	2	1,7
C ₄ H ₈	9	3,1
C ₄ H ₁₀	2	1,9
C ₅ ⁺	51	83,5
Compostos solúveis	5	3,0
Ácidos solúveis em água	1	0,2

TABELA 5 - Distribuição dos produtos nas frações gasolina e Diesel (SASOL) (% em massa)

	Composição	Leito Fluidizado	Leito Fixo
Corte C ₅ - C ₁₁ (gasolina)	Olefinas	57	32
	Parafinas (total)	14	60
	n-Parafinas	8	57
	Compostos cíclicos	15	0
	Alcoóis	6	7
	Cetonas	6	0,6
	Ácidos	2	0,4
	RON (livre de Pb)	~ 88	~ 35
Corte C ₁₂ - C ₁₈ (Óleo Diesel)	Olefinas	73	25
	Parafinas (total)	10	65
	n-Parafinas	6	61
	Aromáticos	10	0
	Alcoóis	4	6
	Cetonas	2	1
	Ácidos	1	0,05
Nº de cetana	50-55	65-70	

Recentemente tem havido grande interesse pelo estudo de reatores de leito de lama ("slurry bed") para a SFT, tanto a nível de laboratório como também em escala piloto^{27, 28, 29, 30, 31, 80, 82, 88, 89, 90, 91, 92, 93}.

KÖLBEL & KALEK⁹⁰ citam como vantagens desse tipo de reator as seguintes características:

- . Temperatura uniforme no reator, o que facilita seu controle;

- . Elevada produtividade em relação ao catalisador e ao reator;
- . Alta eficiência;
- . Boa transferência de calor;
- . Condições favoráveis para a regeneração do catalisador;
- . Construção simples e, portanto, baixo custo de investimento.

SATTERFIELD et alii²¹ apresentaram recentemente um estudo comparativo entre o desempenho do reator de leito de lama e o reator de leito fixo, utilizando catalisador de ferro fundido. Seu trabalho mostrou que o efeito mais pronunciado do tipo de reator se manifesta na alta produção de olefinas verificada no reator de fase líquida.

CAPÍTULO 4

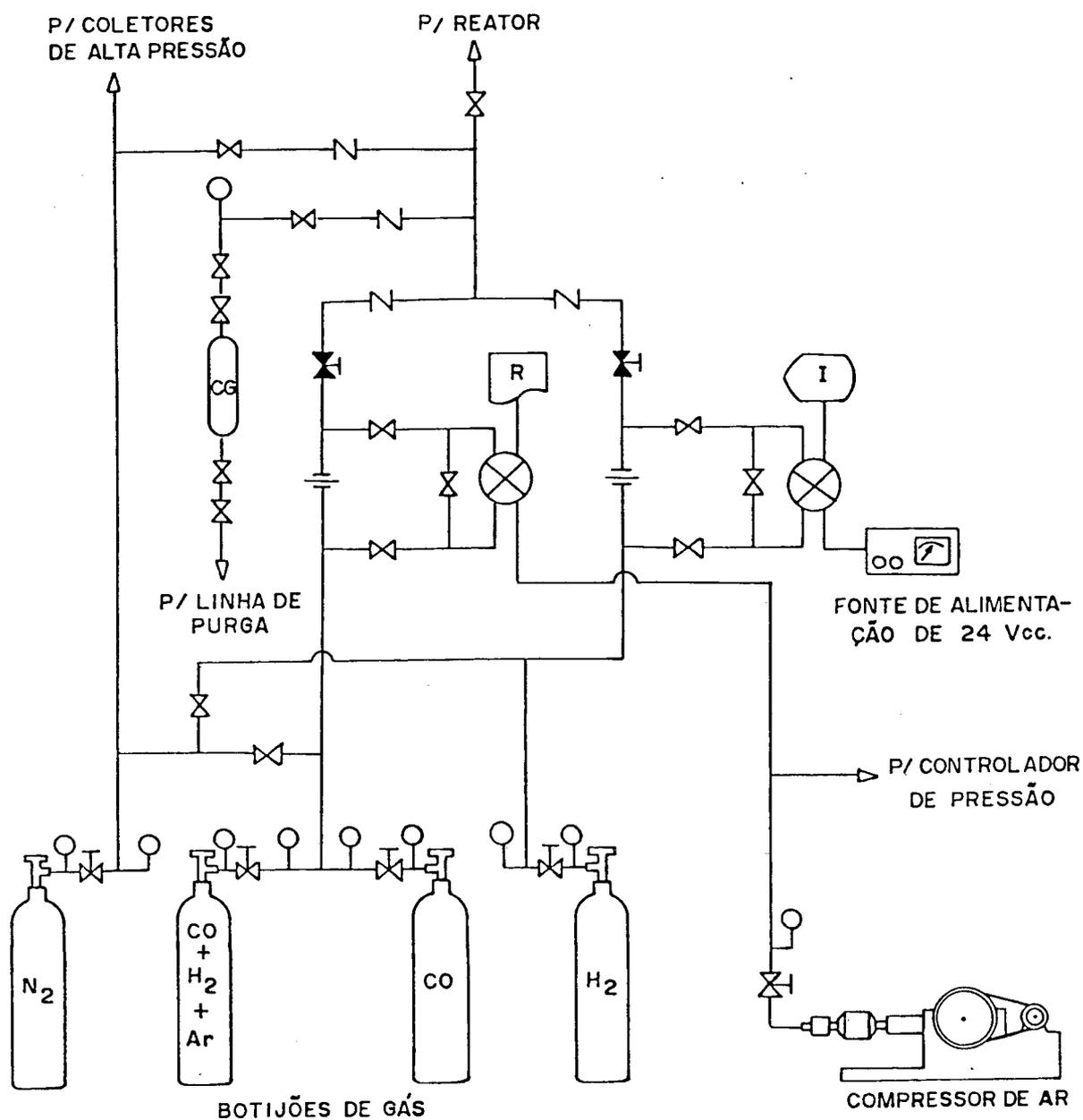
MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo se descreve com algum detalhe o equipamento utilizado para realização dos experimentos, os catalisadores empregados, suas preparações e ativações, as metodologias de operação do sistema e de análise dos reagentes e produtos, bem como a metodologia de cálculo nas quais se baseiam a apresentação e discussão dos resultados obtidos.

4.1. Equipamento Utilizado

Foi utilizado um equipamento adaptado por REINHARDT⁴, no qual foram feitas algumas modificações a fim de melhorar suas características operacionais.

Para facilitar sua descrição, dividimos o equipamento em três sub-sistemas: Sistema de Alimentação dos Gases, Reator, e Sistema de Amostragem de Produtos e Controle de Vazão e Pressão (Figuras 4, 5 e 6).



LEGENDA:

-  VÁLVULA MICROMÉTRICA
-  VÁLVULA AGULHA USADA COMO ORIFÍCIO
-  VÁLVULA REGULADORA DE PRESSÃO
-  VÁLVULA AGULHA
-  VÁLVULA DE RETENÇÃO
-  MANÔMETRO TIPO BOURDON
-  TRANSMISSOR DE PRESSÃO DIFERENCIAL (TRANSDUTOR)
- R REGISTRADOR DE VAZÃO DO CO
- I INDICADOR DE VAZÃO DO H₂
- CG COLETOR DE GÁS DE ALIMENTAÇÃO

FIG. 4 : SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DOS GASES

4.1.1. Sistema de Alimentação dos Gases

Além dos gases de reação, hidrogênio e monóxido de carbono, dispunha-se ainda de uma linha de nitrogênio. Na última etapa do trabalho, quando se utilizou o catalisador de ferro fundido virgem, foi usada uma mistura de gases composta por hidrogênio, monóxido de carbono e argônio.

Os gases de alimentação ao deixarem os botijões tinham sua vazão primariamente controlada por uma válvula reguladora de pressão, após o que passavam por um sistema de medição de vazão, baseada na pressão diferencial causada pela perda de pressão provocada por um orifício (válvula agulha).

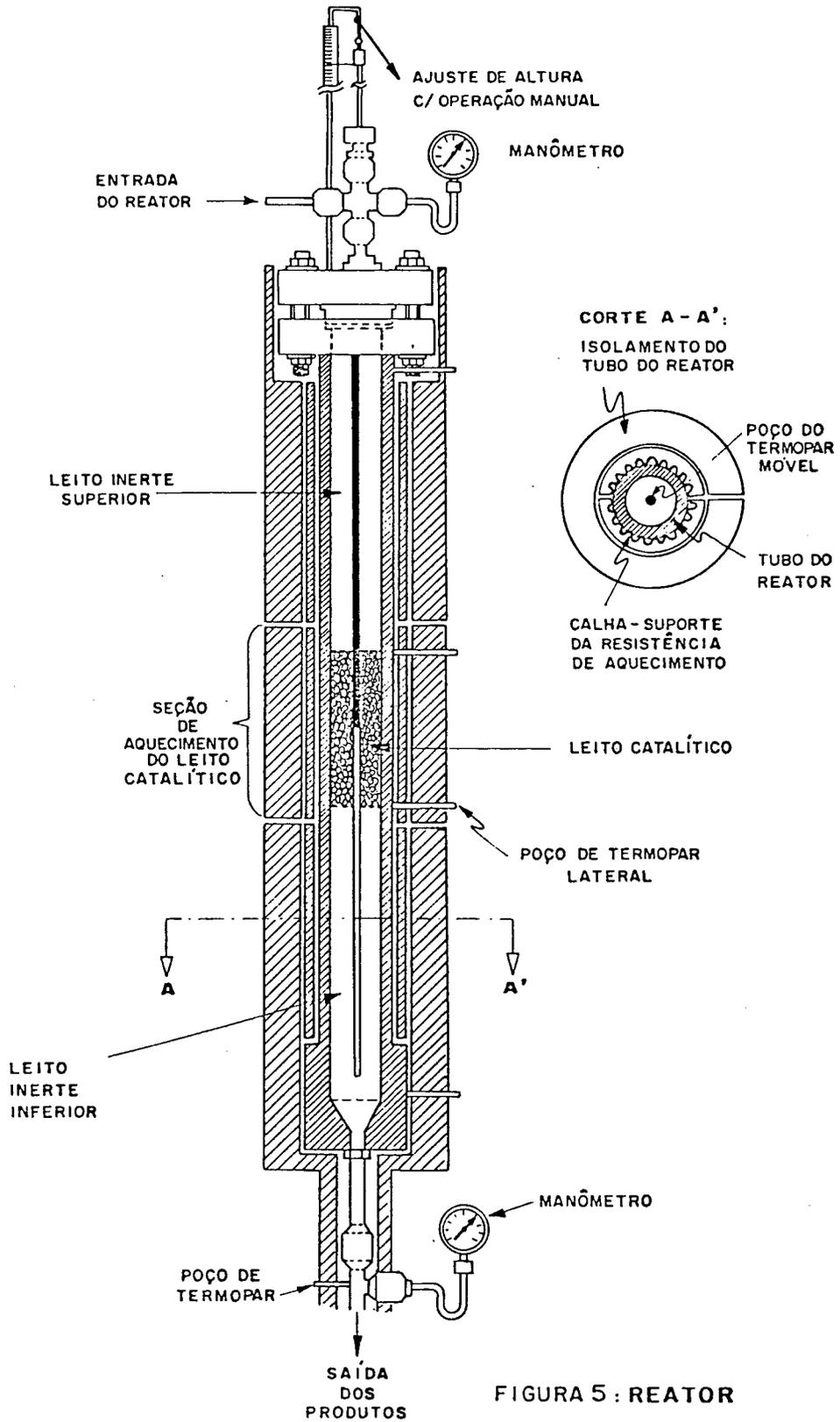
Essa pressão diferencial era sentida por um transdutor/indicador/registrator, previamente calibrado para as diferentes condições de operação.

No caso do CO o sistema de transmissão era pneumático, enquanto que no caso do H₂ o sistema era elétrico, com transdutor adicional para a indicação de valores digitais, de maior precisão de leitura.

Antes de serem misturados os gases passavam por uma válvula micrométrica, o que permitia um bom ajuste e regulagem das vazões de entrada, bem como auxiliar manualmente o controle da pressão operacional do reator.

Os gases reagentes depois de passarem por válvulas de retenção eram então misturados e seguiam para o topo do reator vertical.

O nitrogênio além de prestar-se à purga do reator era utilizado para a coleta de produtos líquidos e sólidos e, também, para testes preliminares de vazamento nas linhas.



4.1.2. Reator

O reator catalítico de leito fixo é do tipo tubular para fluxo contínuo, descendente, e em cujo centro reside um poço de termopar que possibilita a leitura da temperatura ao longo do tubo. Internamente foi dividido em três secções: a primeira constitui o leito inerte superior, recheado com sílica o que serve como homogeneizador da mistura gasosa e como pré-aquecedor; a segunda constitui o leito catalítico propriamente dito, recheado com o catalisador e, eventualmente, material inerte que serve de agente diluente; a terceira secção foi igualmente preenchida com material inerte e constitui o leito inerte inferior. As três secções foram separadas entre si por uma fina tela de aço inoxidável.

Externamente o reator foi dividido em três secções de aquecimento, independentes, uma para cada leito.

O aquecimento foi feito através de resistências elétricas de fio Kanthal suportadas em calhas semi-circulares (duas para cada leito) de material cerâmico, acopladas ao tubo do reator. As resistências estavam sujeitas a correntes variáveis, controladas manualmente através de variadores de voltagem.

Uma quarta resistência (não mostrada na figura) evitava a condensação de produtos de ponto de ebulição inferior a 200°C no final do tubo do reator e no coletor de pesados, possuindo circuito de controle de temperatura independente.

As secções do tubo do reator e do coletor de pesados eram isoladas termicamente com material isolante do tipo XE e XE-4 colocados em torno do reator e cobertos por folha de alumínio corrugada.

O monitoramento da pressão foi feito com o auxílio de manôme-

tros à entrada e à saída do reator.

A temperatura ao longo do leito foi acompanhada e registrada periódica e alternadamente em pontos equidistantes do leito catalítico, através de um termopar móvel axial cuja posição era estabelecida manualmente com o auxílio de uma pequena "roldana" situada acima do reator (Um perfil de temperatura típico pode ser visto na Figura 18). Este termopar foi diretamente acoplado a um controlador de temperatura do tipo liga-desliga, e orientava o controle de temperatura do reator.

Para facilitar o monitoramento e o controle de temperatura dispunha-se ainda de cinco termopares auxiliares ao longo do reator, distribuídos nas seguintes posições:

- . Extremidade superior do leito inerte superior (entrada dos reagentes);
- . Início do leito catalítico;
- . Final do leito catalítico;
- . Extremidade inferior do leito inerte inferior (saída dos produtos);
- . Conexão reator — coletor de pesados.

Todos estes termopares tinham a condição de estarem colocados externamente em contato com as paredes e ligados a um indicador/registrator multicanal.

Além desses termoelementos dispunha-se ainda de mais dois termopares: um situado no coletor de pesados, internamente posicionado, ligado a um controlador de temperatura do tipo liga-desliga e que era responsável pelo corte das frações sólida e líquida; um outro situado à saída do condensador, que fornecia a temperatura de corte das frações líquida e gasosa. Este era acoplado internamente ao condensador.

As características principais do reator eram as seguintes:

- Diâmetro interno : 45mm
- Diâmetro externo : 71mm
- Espessura da parede : 13mm
- Altura do leito catalítico : 82 a 200mm
- Altura total do tubo : 780mm
- Poço do termopar central: - diâmetro externo : 6,35mm
- diâmetro interno : 4,30mm

O reator foi montado verticalmente, suportado por uma estrutura construída de contoneiras de aço.

Outras características construtivas e especificação dos materiais estão relacionadas no Apêndice 1.

4.1.3. Sistema de Amostragem de Produtos e Controles de Vazão e Pressão

4.1.3.1. Amostragem de Produtos

O efluente do reator, quando constitui produtos da SFT pode ser dividido em quatro frações distintas e foram coletadas em três estados: uma fase sólida que ficava retida no coletor de pesados por uma tela filtrante que operava a 200°C, e que podia ser posteriormente retirada com o auxílio de N₂ após a operação contínua do reator; uma fase líquida aquosa e outra orgânica, separadas num dos coletores de alta pressão após passarem por um condensador que operava com refrigeração a água em temperatura ambiente, e retiradas do sistema através do coletor de baixa pressão após terem sua pressão reduzida, e também com o auxílio de N₂. O outro coletor de alta pressão era usado para reter os produtos no "start-up" do

LEGENDA DA FIGURA 6 :

-  VALVULA DE CONTROLE
-  VÁLVULA MICROMÉTRICA
-  VALVULA REGULADORA DE PRESSÃO
-  DISCO DE RUPTURA
-  TERMOPAR
-  TERMÔMETRO DE VIDRO COM BULBO DE MERCÚRIO
-  MANÔMETRO TIPO BOURDON
-  VÁLVULA AGULHA
-  CA
-  CB
-  C
-  CPP
-  MM
-  CG
-  R
-  FF

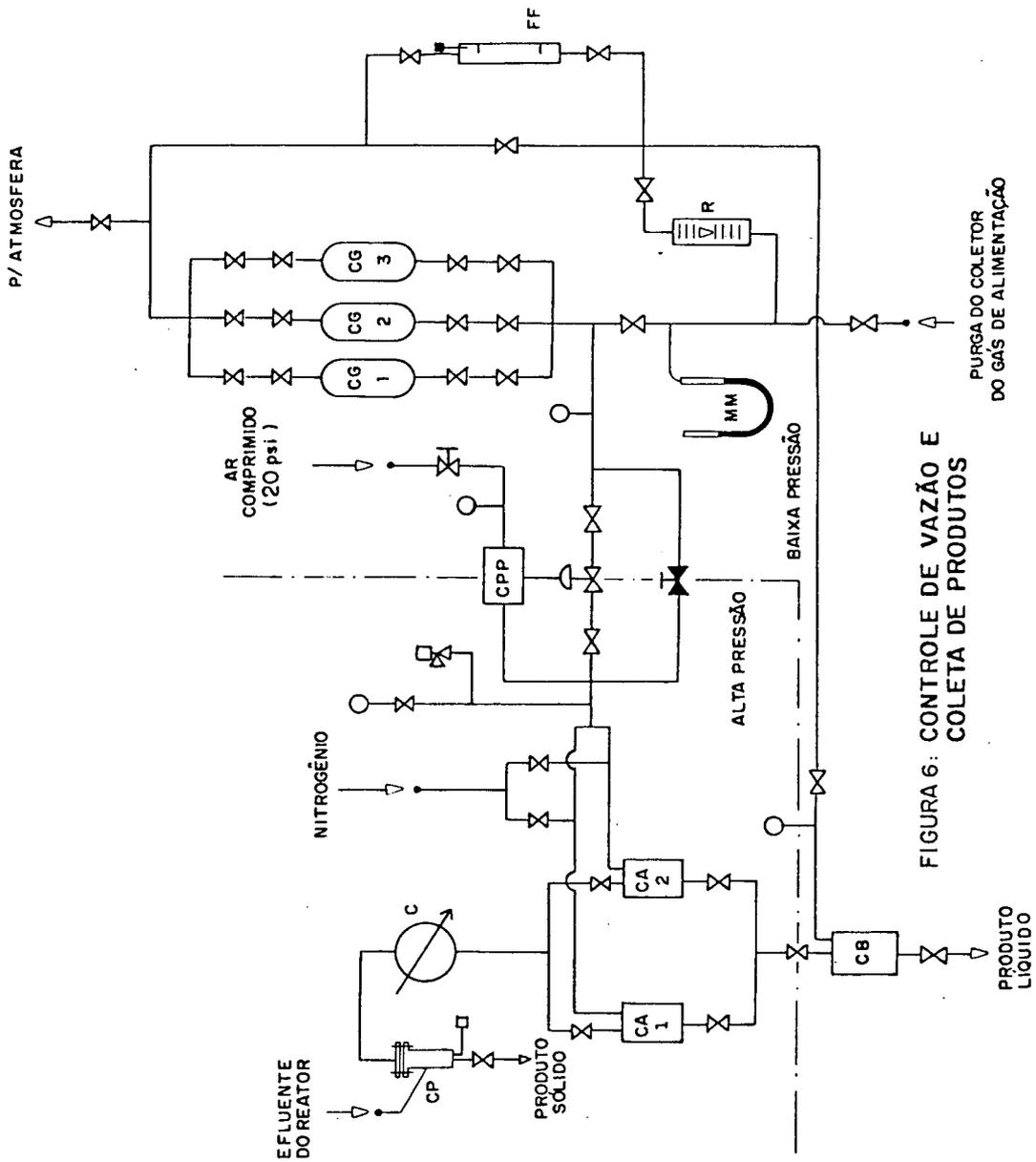


FIGURA 6: CONTROLE DE VAZÃO E COLETA DE PRODUTOS

PURGA DO COLETOR DO GAS DE ALIMENTAÇÃO

PRODUTO LÍQUIDO

reator, quando a operação ainda estava em regime transiente; uma fase gasosa que era coletada periódica e alternativamente em três coletores de gás, sob pressão de 500 kPa (~ 5atm) e posteriormente retirados para a realização de análises cromatográficas.

4.1.3.2. Medição e Controle de Vazão e Pressão

O sistema quando colocado em operação era pressurizado com os gases de alimentação desde a saída dos botijões até a válvula de controle pneumática (ou, eventualmente, até a válvula micrométrica de controle manual de pressão), onde a pressão do sistema era reduzida até a pressão atmosférica. A válvula micrométrica que aparece na Figura 6, em "by-pass", fazia-se necessária porque, apesar de o controlador pneumático de pressão (CPP) ser do tipo proporcional-integral-derivativo (PID) sua faixa de trabalho era de 0-3000 psi (20 MPa ou 200atm), sendo portanto de baixa sensibilidade nas condições de operação do sistema. A introdução da válvula micrométrica, operando em paralelo com a válvula de controle, permitia um controle de pressão de boa qualidade.

O controle de vazão era realizado conhecendo-se previamente uma curva de calibração para cada gás.

Nas Figuras 7 e 8 são mostrados com maior detalhe os sistemas de medição de vazão.

Ao passar pela válvula 1 (que faz o papel de uma placa de orifício e que, portanto, deve ser mantida em uma posição fixa em cada calibração), o gás sofre uma perda de pressão que é diretamente proporcional à raiz quadrada da vazão, desde que sejam mantidas constantes a temperatura e a pressão à montante. Esta perda de pressão é sentida na célula de pressão diferencial do transmissor

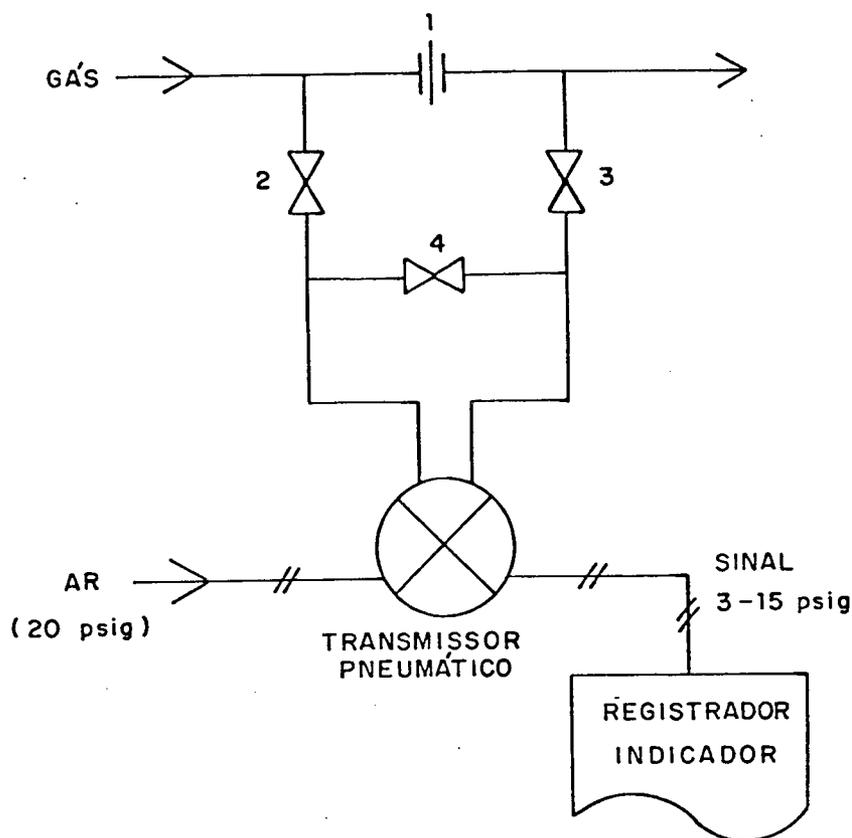


FIGURA 7 : SISTEMA DE MEDIÇÃO DE VAZÃO POR PRESSÃO DIFERENCIAL COM TRANSMISSÃO PNEUMÁTICA

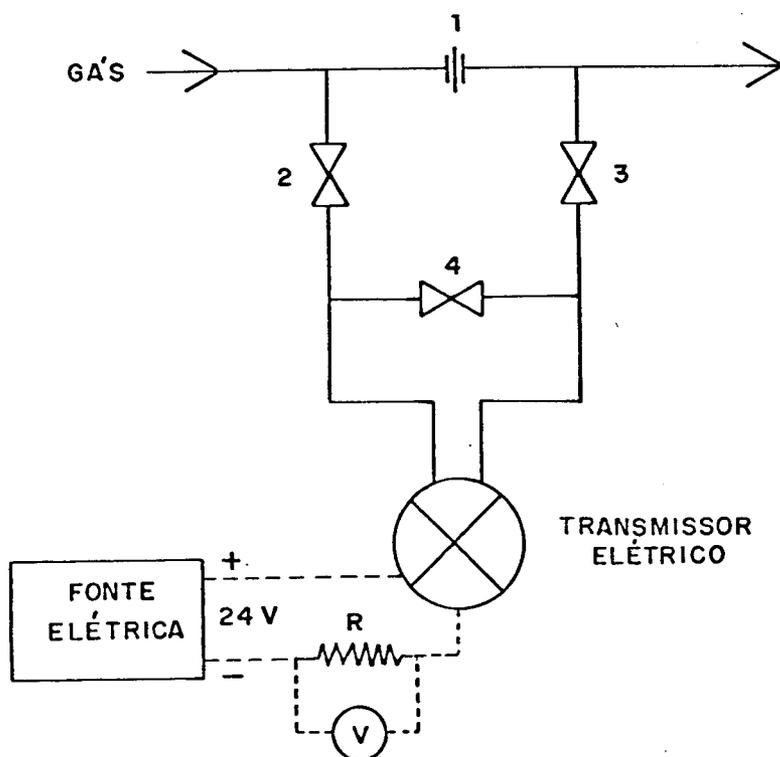


FIGURA 8 : SISTEMA DE MEDIÇÃO DE VAZÃO POR PRESSÃO DIFERENCIAL COM TRANSMISSÃO ELÉTRICA

que faz a tomada de pressão, mantendo-se as válvulas 2 e 3 abertas e a válvula 4 fechada. O gradiente de pressão existente é então "transdutado" para o movimento de uma pena (Figura 7) no caso do transmissor pneumático, usado para o monóxido de carbono, ou para um sinal elétrico, (Figura 8) mostrado no "display" de um voltímetro, no caso do transmissor elétrico, usado para o hidrogênio. A resistência R que aparece na Figura 8 tinha como função amplificar o sinal gerado pelo transmissor.

A calibração das vazões era feita para cada gás, individualmente, mantendo-se a unidade na pressão de trabalho e medindo-se a vazão através do fluxímetro de filme. Os dados de vazão "versus" indicação do transmissor foram corrigidos para as CNTP. Um manômetro de mercúrio em tubo em U permitia o monitoramento da pressão na zona de medição de vazão.

O gás residual efluente percorria alternativamente, portanto, os seguintes circuitos:

. Quando em regime permanente de operação o gás passava pelo rotâmetro, onde era continuamente monitorado, e seguia pela linha de purga até a atmosfera;

. Periodicamente o gás era desviado para o bolhometro onde se fazia a medição da vazão do gás residual;

. Um pouco antes da coleta para a análise, a corrente gasosa era desviada para um dos coletores de gás (CG) para purga e posterior amostragem.

A linha de purga do sistema, após a válvula que antecede o rotâmetro e depois dos coletores de gás, era de mangueira tipo cristal (transparente) e conduzia o gás residual até alguns metros acima do telhado do prédio que continha o sistema de reação, sendo

este, então, lançado na atmosfera. O local, como convém, era bem ventilado e de acesso dificultado.

4.1.4. Sistema Elétrico

O sistema elétrico do equipamento, cujo esquema pode ser visto na Figura 9, pode ser dividido em sub-sistemas para se visualizar melhor seu funcionamento:

. Alimentação Elétrica de 110V:

Compreende o fornecimento de energia elétrica de 110V para três tomadas de uso geral (localizadas no painel elétrico do equipamento), quatro variadores de voltagem (V1-V4), um compressor de ar, um explosímetro e um milivoltímetro indicador de temperaturas (dadas em milivolt e monitoradas pelos termopares TP-1 a TP-7), selecionadas por uma chave multicanal que era conectada a uma junta-fria de 0°C (banho de gelo) que servia como ponto de referência para as leituras em mV.

. Alimentação Elétrica de 220V:

Compreende o fornecimento de energia elétrica de 220V para uma tomada de uso geral, dois controladores "on-off" de temperatura e um indicador/registrador de temperatura de seis pontos.

. Aquecimento do Sistema de Reação:

O aquecimento do sistema era composto por quatro circuitos independentes e realizado por quatro resistências (R1-R4) conectadas a variadores de voltagem providas de amperímetros dispostos no painel.

As resistências R1, R2 e R3 serviam para aquecer o tubo do reator, e a resistência R4 aquecia o coletor de pesados.

LEGENDA DA FIGURA 9 :

- C 1 CONTROLADOR DE TEMPERATURA DO REATOR (LEITO CATALÍTICO)
- C 2 CONTROLADOR DE TEMPERATURA DO COLETOR DE PESADOS
- CS CHAVE SELETORA PARA INDICAÇÃO DE TEMPERATURA
- MV MILIVOLTMETRO DIGITAL
- TP TERMOPAR
- R 1 RESISTOR DE AQUECIMENTO DO LEITO INERTE SUPERIOR
- R 2 RESISTOR DE AQUECIMENTO DO LEITO CATALÍTICO
- R 3 RESISTOR DE AQUECIMENTO DO LEITO INERTE INFERIOR
- R 4 RESISTOR DE AQUECIMENTO DO COLETOR DE PESADOS
- RT REGISTRADOR DE TEMPERATURA DE 6 PONTOS
- V VARIADOR DE VOLTAGEM
- (A) AMPERÍMETRO
- (L) LÂMPADA PILOTO

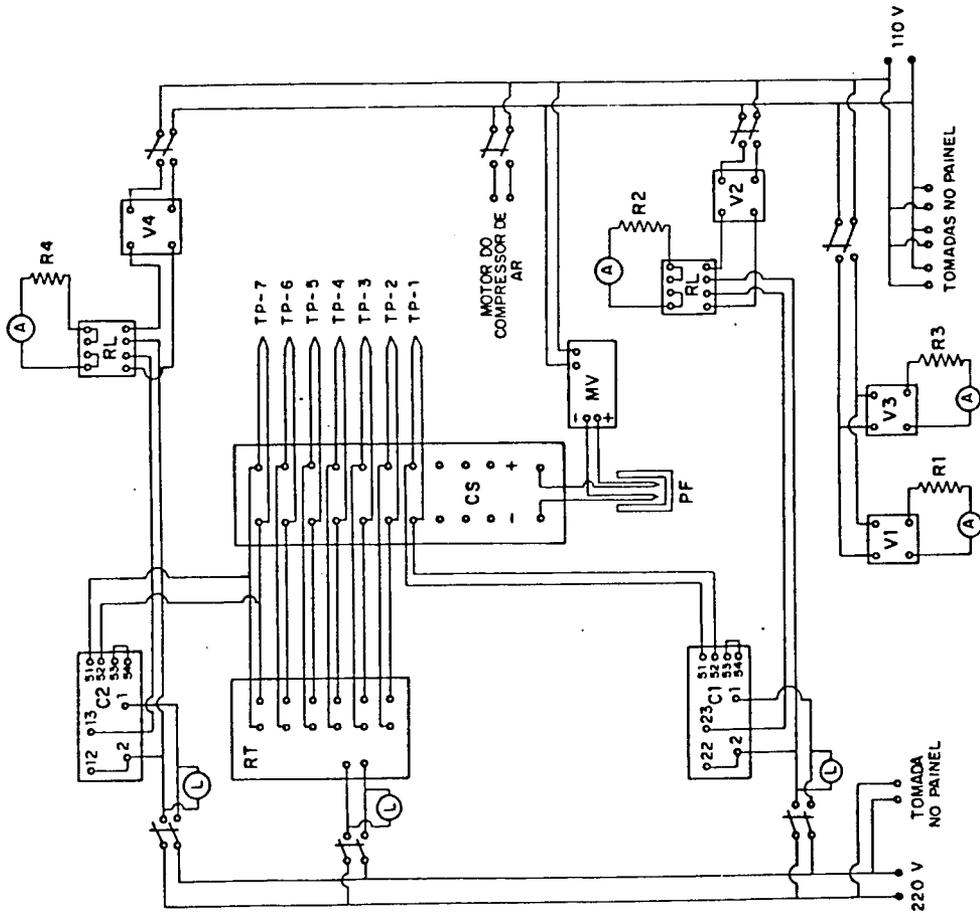


FIGURA 9: SISTEMA ELÉTRICO

R2 e R4 eram conectadas a relés eletromagnéticos que executavam a ação de controle de temperatura do leito catalítico e do coletor de pesados, orientados pelos controladores C1 e C2, respectivamente, os quais monitoravam as respectivas temperaturas através dos termopares TP-1 e TP-7.

4.1.5. Sistemas Auxiliares

Com a finalidade de complementar a operacionalidade da unidade de reação e/ou auxiliar uma operação segura, dispunha-se ainda dos seguintes sistemas:

4.1.5.1. Linha de Ar Comprimido

Um pequeno compressor fornecia ar comprimido na pressão constante de 20 psig, indispensável para a perfeita operação do controlador de pressão do sistema e do transmissor de pressão diferencial da linha de monóxido de carbono.

4.1.5.2. Dispositivos de Segurança

Testes envolvendo o monóxido de carbono são sempre de alto risco, devido a sua altíssima toxidez, principalmente quando associado a um gás de grande poder explosivo, como é o caso do hidrogênio. Estes fatores, associados ao fato de o sistema operar a pressões relativamente elevadas, portanto com sérios riscos de vazamentos acidentais, e temperaturas que iam de 200 a 450°C, exigiram cuidados especiais no manuseio de todo o equipamento.

Para prevenir e evitar acidentes altamente indesejáveis dis-
punha-se de:

- Um explosímetro munido com detector e alarmes visual e sonoro que indicavam teores críticos de gases explosivos na atmosfera ambiente. O detector deve estar colocado em um ponto crítico do equipamento (normalmente próximo ao reator);
- Equipamento individual para respiração artificial, tipo autônomo, com oxigênio suficiente para 20 minutos por cilindro (usado em condições excepcionais de reparo e/ou operação);
- Ventilador/exaustor de alta potência, dirigido estrategicamente para pontos críticos e que permitia a rápida diluição dos gases provenientes de eventuais vazamentos;
- Capela de acrílico instalada sobre o botijão de monóxido de carbono, ou mistura contendo CO, com saída direta para a atmosfera, através de mangueira tipo cristal, e sujeita à injeção de ar comprimido para a purga;
- Disco de ruptura (100 kgf/cm^2) instalado após a saída dos coletores de alta pressão;
- Sistema de aterramento dos circuitos elétricos do equipamento.

Além destes dispositivos de segurança, citados acima, cuidados especiais que envolviam testes exaustivos de vazamento eram realizados antes e durante a operação da unidade. Estes testes eram feitos primeiro com N_2 com o reator carregado, ainda fora da unidade, a frio, e depois com N_2 e H_2 a frio e a quente com o reator já montado na unidade de testes.

4.1.6. Modificações e Adaptações Introduzidas no Sistema de Reação

O equipamento básico utilizado foi adaptado por REINHARDT⁴ para a síntese Fischer-Tropsch. Seguindo-se sugestões do mesmo e com a experiência obtida na operação do sistema foram introduzidas, antes e ao longo do trabalho, algumas modificações e/ou adaptações visando-se, principalmente, tornar as operações mais simples e confiáveis, sempre com o objetivo de melhorar a qualidade dos resultados a serem obtidos.

A principal modificação tentada logo de início consistiu em introduzir um cromatógrafo a gás, conectado em linha na saída do sistema, para evitar problemas de amostragem do gás residual e permitir o monitoramento direto da reação, e avaliar "in loco" o desempenho do catalisador. Esta tentativa resultou frustrada devido a problemas de reprodutibilidade e tempo das análises devidos principalmente à grande oscilação da tensão de alimentação do cromatógrafo e registrador, mesmo quando ligados a estabilizadores de voltagem. A rede de energia elétrica do laboratório em que o equipamento estava instalado, devido sobretudo a grandes variações de demanda (motores de diversas potências e operando intermitentemente), não permitiam a instalação de equipamentos muito sensíveis.

Entre as principais modificações e/ou adaptações introduzidas no sistema operado por REINHARDT⁴, e que lograram sucesso, pode-se destacar as seguintes:

- Utilização de mistura $H_2/CO/Ar$ previamente preparada, que garante uma alimentação de gás de síntese com composição constante e introduz um elemento inerte (argônio) que facilita os cálculos e análise dos produtos gasosos;

- Introdução de um coletor de gás à entrada do reator para permitir a amostragem do gás de síntese durante a operação normal do reator;
- Introdução de coletores de gás para a amostragem, após purga contínua, do gás residual;
- Montagem das resistências de aquecimento em calhas cerâmicas bem como acondicionamento do material isolante em secções completamente independentes e que permitiam, portanto, um aquecimento e, principalmente, resfriamento diferenciado nas três regiões do leito do reator;
- Acoplamento no alto do reator, de uma escala de leitura da posição do termopar móvel axial, previamente calibrada, operada manualmente a partir da base do sistema (Havia necessidade de utilização de escada para a leitura, anteriormente);
- Introdução de um termômetro laboratorial no interior do fluxímetro de filme, permitindo o contato contínuo do mesmo com o gás efluente e melhor correção dos dados de vazão;
- Utilização de um ventilador de grande potência para auxílio no resfriamento e controle de temperatura do reator.

4.2. Catalisadores

4.2.1. Considerações Gerais

Foram estudados dois catalisadores de ferro fundido, provenientes da unidade de síntese de amônia da Nitrofertil/PETROBRÁS, localizada em Camaçari, Estado da Bahia. Um deles é o catalisador que, neste trabalho, convencionou-se chamar de catalisador de fer-

ro fundido virgem (FFV) devido ao fato de ainda não ter sido utilizado no processo de síntese de amônia. É o mesmo catalisador utilizado no trabalho de REINHARDT⁴. O outro é o catalisador de sínteses de amônia já utilizado, e descartado deste processo, ao que convencionou-se chamar de catalisador de ferro fundido desativado (FFD). São desconhecidas as causas de desativação deste catalisador para a síntese de amônia no processo da nitrofertil. Os estudos com este catalisador "desativado" permitiram, portanto, a comparação de seu desempenho frente ao catalisador de mesma natureza, porém virgem, testado para a síntese Fischer-Tropsch no trabalho de REINHARDT⁴, que estudou o efeito das variações de pressão, temperatura e razão molar de alimentação sobre a distribuição e a seletividade dos produtos.

O catalisador de ferro fundido apresenta uma composição muito parecida com a magnetita natural e, geralmente, é preparado a partir desta. A Tabela 6, salienta a semelhança existente, à luz do espectro da análise por Difração de Raios-X. A Tabela 7 mostra a composição do catalisador FFV. Esta tabela mostra que o ferro está presente em alta concentração, como principal metal constituinte. Encontra-se sob a forma do espinélio $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Os óxidos de potássio, alumínio, etc., podem agir, durante a síntese, como promotores.

Durante a ativação parte do espinélio é reduzido a ferro metálico .

4.2.2. Catalisador de Ferro Fundido Virgem (FFV)

Os catalisadores provenientes da Nitrofertil eram de granulometria muito alta para serem testados em nosso reator experimen-

tal. O catalisador FFV recebido na faixa granulométrica de 2 a 4 cm teve, então, seu tamanho reduzido para duas faixas de interesse:

- . - 14 + 20 mesh Tyler ($d_p = 1,02$ mm)
- . - 4 + 6 mesh Tyler ($d_p = 4,06$ mm)

TABELA 6 - Comparação entre os catalisadores FFV e FFD e a magnetita natural, analisados por Difração de Raios-X.

Nº do Pico	Intensidade Relativa	Distância Interplanar		
		Cat.FFV ⁴	Cat. FFD*	Magnetita Nat. ⁴
1	14	4,83	4,838	4,834
2	51	2,95	2,960	2,971
3(3a/3b)	100/14	2,52	2,525/2,416	2,534/2,428
4(4a/4b)	26/24	2,09	2,140**/2,094	2,108
5	10	1,71	1,710	1,714
6	43	1,61	1,611	1,615
7	31	1,48	1,482	1,484
8	3	1,33	1,278	1,327
9	5	1,28	-	1,281

* Ver Figura 10.

**Não identificado.

TABELA 7 - Composição do catalisador FFV⁴

Componente	% em massa
Fe total	67,10
Fe ₃ O ₄	92,60
Al ₂ O ₃	2,77
CaO	2,60
SiO ₂	0,64
K ₂ O	0,51
MgO	0,24
Outros	0,64

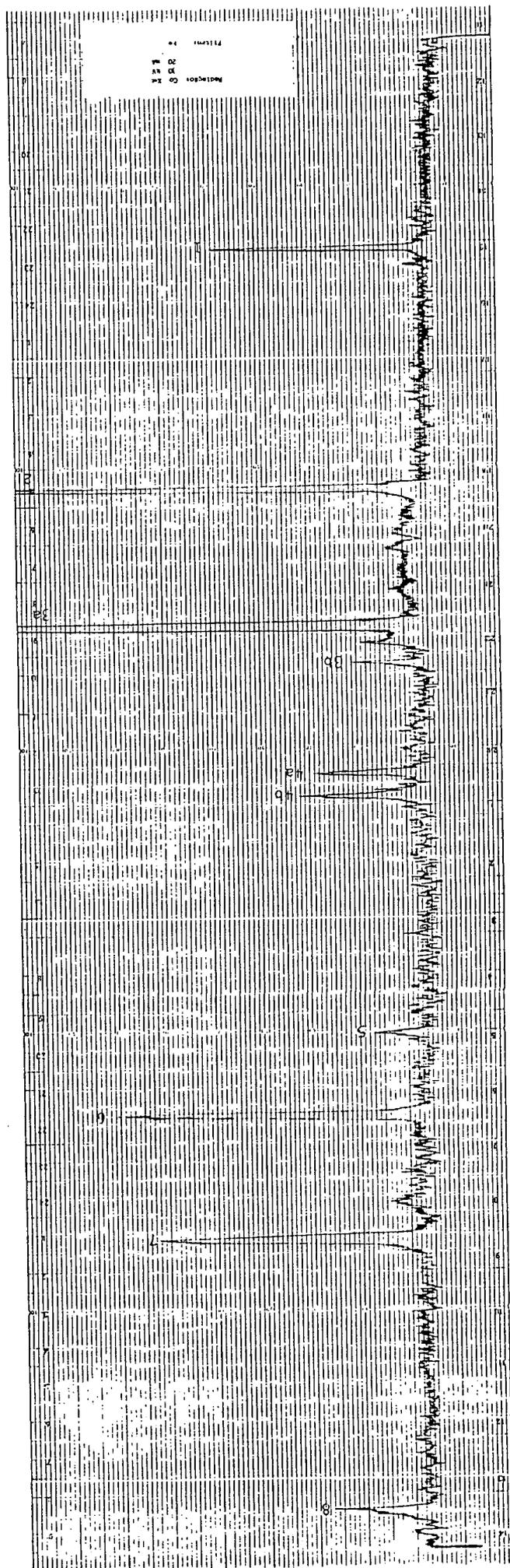


FIGURA 10: Difratoograma de Raios-X do Catalisador de Ferro Fundido Desativado (FFD)

O objetivo, neste caso foi o de estabelecer uma provável interferência de efeitos difusivos nos resultados obtidos com os catalisadores de $d_p = 1,88$ mm, suspeitas registradas em trabalho anterior⁴.

Como as reações da síntese Fischer-Tropsch constituem um processo altamente exotérmico, houve necessidade de diluir-se a massa catalítica com partículas inertes de sílica.

Tanto para o FFV como para o FFD foram utilizadas partículas de sílica previamente selecionadas, de faixa granulométrica - 14 + 20 mesh Tyler (1,19 a 0,84 mm).

O reator foi carregado em três etapas: no fundo do tubo do reator (saída dos produtos) foi compactado um leito de sílica, separado por uma fina tela de aço do leito catalítico propriamente dito (mistura de catalisador com sílica), e, finalmente, carregado na secção superior do tubo (entrada dos gases), também existindo entre estes dois últimos leitos uma tela de aço.

A Figura 9 mostra a disposição do material com que era carregado o reator, e o Quadro 4 resume suas principais características.

4.2.3. Catalisador de Ferro Fundido Desativado (FFD)

O catalisador FFD foi reduzido à faixa granulométrica - 8 + 14 mesh Tyler (2,58 a 1,19 mm), tendo-se considerado a partir daí um diâmetro equivalente de partícula $d_p = 1,88$ mm, compatível com o utilizado por REINHARDT⁴, para fins de comparação entre os catalisadores.

Para este catalisador utilizou-se uma diluição de 1:1 em volume com sílica no leito catalítico. O Quadro 4 mostra suas princi-

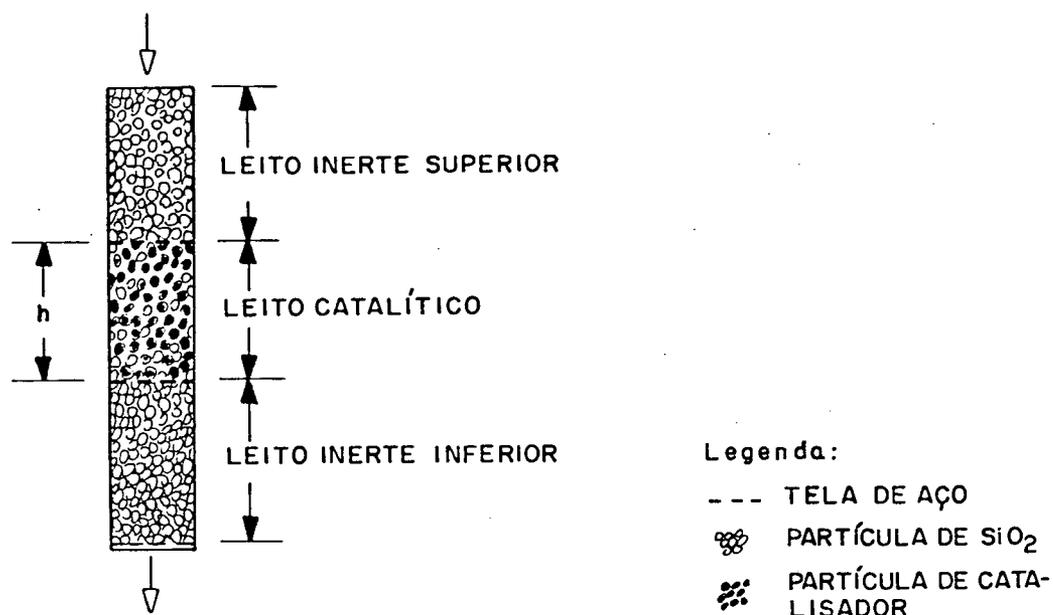


FIGURA 11: DISPOSIÇÃO DE CARREGAMENTO DO LEITO DO REATOR

QUADRO 4 - Principais Características dos Leitos Catalíticos Testados.

Catalisador	FFV		FFD
	- 14 + 20mesh	- 4 + 6 mesh	- 8 + 14 mesh
Características			
d_p (mm)	1,02	4,06	1,88
$m_{cat.}$ (g)	100,0	100,0	306,9
m_{SiO_2} (g)	500,0	500,0	209,7
h (cm)	20,7	19,8	14,9
ρ_a (g/cm ³)	2,86	2,86	3,75
ρ_b (g/cm ³)	1,86	1,94	2,18
ϵ (adimensional)	0,35	0,32	0,42

pais características.

4.2.4. Ativação dos Catalisadores

Para a ativação (redução do ferro) dos catalisadores foi utilizada uma corrente de hidrogênio puro, sob pressão de 0,5 MPa (5 atm).

O Quadro 5 apresenta as condições de ativação utilizadas.

Sobre as condições apresentadas, cabe fazer as seguintes observações:

1. A temperatura inicial, definida no Quadro 5, refere-se ao início do fluxo de H_2 . Alcançou-se essa temperatura partindo-se da temperatura ambiente e aquecendo-se com N_2 nas mesmas condições de velocidade espacial e velocidade de aquecimento mostradas para o hidrogênio.

2. Para o catalisador FFD foi realizada uma ativação antes de cada corrida, ao passo que para o catalisador FFV foi realizada apenas uma ativação para as corridas com $s = 8, 12$ e 4 Nml/g cat. min e para $T = 310^\circ C$, e novamente $s = 8$ Nml/g cat. min, nesta ordem, no caso do catalisador com $d_p = 1,02$ mm.

4.3. Metodologia de Operação

Descreve-se a seguir os procedimentos rotineiros de operação, assim como algumas calibrações que se fazem necessárias para o correto desenvolvimento das corridas experimentais.

QUADRO 5 - Condições de ativação dos leitos catalíticos sob fluxo de H₂

Catalisador	Condição	Velocidade espacial (NmL/g cat. min)	Temperatura inicial (°C)	Velocidade de aquecimento (°C/min)	Temperatura final (°C)	Tempo à temperatura final (h)
FFV, d _p = 1,02 mm		22,7	200	-2,0	400	8,5
FFV, d _p = 4,06 mm		22,7	200	-2,0	400	8,0
FFD, d _p = 1,88 mm		25,7	100	1,5 - 2,0	400	7,0

4.3.1. Calibração dos Instrumentos de Medição e Testes Preliminares

4.3.1.1. Termoelementos

Todos os termopares eram de ferro-constantan do tipo J e calibrados periodicamente de duas formas:

- 1) Tomando-se um banho de gelo para a referência de 0°C e água destilada em ebulição para 100°C ;
- 2) Permutando-se as posições dos termopares do equipamento e comparando seus sinais (mV) para uma mesma temperatura.

O milivoltímetro digital, usado para a indicação da temperatura medida pelo termopar interno central, foi periodicamente testado contra um instrumento multiteste digital da marca ENGRO.

4.3.1.2. Manômetros

Os manômetros, do tipo Bourdon, foram calibrados no trabalho de REINHARDT⁴, o que se fez posteriormente foi a calibração hidráulica do manômetro de entrada do reator e a checagem dos outros manômetros mediante teste estático na própria unidade.

A Tabela 8 relaciona os diversos manômetros instalados na unidade.

4.3.1.3. Testes Pré-operacionais

Antes de cada operação da unidade eram feitos testes de vazamento nas linhas utilizando-se solução diluída de detergente. Testava-se o sistema de aquecimento bem como o restante do sistema

TABELA 8 - Manômetros

POSIÇÃO NA UNIDADE	FAIXA NOMINAL
Sistema de coleta do gás de alimentação	0-7 kgf/cm ²
Entrada do reator	0-200 kgf/cm ²
Saída do reator	0-200 kgf/cm ²
Saída dos coletores de alta pressão	0-40 kgf/cm ²
Saída do coletor de baixa pressão	0-7 kgf/cm ²
Saída da válvula de controle	0-4 kgf/cm ²
Manômetro de mercúrio	0-150 mm Hg

elétrico, a linha de fornecimento de ar comprimido, e fazia-se uma purga exaustiva dos coletores de gás.

Para carregar-se o leito catalítico o tubo do reator era retirado da unidade e, antes de recolocado, tinha seu sistema de vedação superior (cabeçote do reator) testado com N₂ a 5 MPa (50 atm), estaticamente, durante o pernoite.

As resistências elétricas antes do condicionamento do isolante externo eram testadas contra um multímetro digital, e reparadas, quando necessário.

Antes de uma corrida (ou uma série de corridas) as vazões eram testadas com os gases puros e recalibradas com frequência. Alguns testes de checagem de vazão também foram realizados após algumas corridas quando havia qualquer suspeita de descalibração do sistema.

4.3.2. Procedimento Operacional

O que se relata a seguir são procedimentos rotineiros de operação do sistema mostrado nas Figuras 4, 5 e 6. Para tal, divide-se o tópico em dois subitens que descrevem as duas etapas fundamentais para a obtenção dos produtos de síntese: a ativação do catalisador e a operação do sistema em regime "permanente".

4.3.2.1. Procedimento Operacional para a Ativação do Catalisador.

Os catalisadores estudados foram ativados sob corrente de hidrogênio puro.

O reator, inicialmente pressurizado com N_2 , era submetido a uma corrente de H_2 puro para purga, ao mesmo tempo em que se procurava acertar concomitantemente sua pressão e vazão.

Alcançados os pontos de operação iniciava-se o aquecimento que era conduzido em três etapas:

1. Aquecimento à velocidade constante e previamente estabelecida (Programação Linear de Temperatura) até $400^{\circ}C$;
2. Manutenção da temperatura no patamar de $400^{\circ}C$, por um período determinado, sob contínuo fluxo de H_2 ;
3. Resfriamento controlado sob corrente de H_2 e/ou N_2 até uma temperatura seguramente abaixo da temperatura de reação desejada. Quando a experiência para coleta de dados era realizada logo após a ativação, mantinha-se o fluxo de H_2 (agora acertado para o novo valor operacional) e iniciava-se a introdução do CO. Caso contrário, o reator era mantido à temperatura de $100^{\circ}C$ sob pressão estática de N_2 até a pró-

xima operação.

4.3.2.2. Procedimento Operacional para a Obtenção do Regime Permanente

Estando o reator inicialmente pressurizado com N_2 , iniciava-se a alimentação do gás de síntese e eram acionados os circuitos auxiliares: aquecimento do tubo do reator e do coletor de pesados, ar comprimido e água de refrigeração do condensador.

A pressão de saída dos botijões deve ser a mesma de calibração (feita anteriormente), ligeiramente superior à pressão de trabalho.

A vazão do gás de síntese era continuamente incrementada através de válvula micrométrica, até ser alcançado o valor de operação, na pressão desejada. Em geral, levava-se cerca de meia hora para fazer estes ajustes, após o que ligava-se o sistema de controle automático de pressão para que as condições fossem mantidas constantes.

Uma vez constatada a regularidade das vazões de H_2 e CO - o que se identificava pela contínua checagem da indicação dos transmissores de pressão diferencial — podia-se amostrar o gás de alimentação purgando-se parte deste através do coletor situado logo antes da entrada do reator (ver Figura 4). Através de uma válvula redutora de pressão, e de um manômetro situado nesta linha, podia-se coletar o gás à pressão de 5 kgf/cm^2 , normalmente suficiente para as análises necessárias.

Durante essas etapas o sistema permanecia sob aquecimento contínuo e controlado e, à medida em que se ia atingindo a temperatura de operação, havia necessidade de correções na abertura da válvula mi-

crométrica auxiliar de saída, para que a pressão se mantivesse no valor desejado. Durante este regime de "start-up", transiente, apenas um dos coletores de alta pressão ficava operando, ao passo em que o outro e o coletor de baixa pressão permaneciam fechados.

A temperatura do sistema era acompanhada através da variação da posição do termopar axial, que verificava a temperatura ao longo de todo o tubo, e dos termopares auxiliares colocados em contato com o tubo do reator, pelo lado externo. Estes termopares davam uma boa indicação — pela evolução de suas temperaturas — dos ajustes necessários na corrente que era fornecida através dos quatro variadores de voltagem. Visto que a inércia térmica do coletor de pesados era menor do que a do reator, havia necessidade de um ajuste mais freqüente em sua corrente de aquecimento, para que se pudesse aquecê-lo lentamente e, depois, mantê-lo na temperatura de 200°C, o que era feito através de um controlador independente.

Atingido o regime estacionário — considerado como sendo a manutenção das condições operacionais (temperatura, vazão e pressão) por um período de 30 min — tinha início a coleta de dados propriamente dita.

O coletor de alta pressão que estava operando no regime transiente era substituído pelo outro coletor de alta pressão, previamente pressurizado com N₂ na pressão de operação (ou, levemente inferior), e a temperatura do leito catalítico era tomada alternativamente em pontos equidistantes a cada cinco minutos. As leituras eram feitas sempre no sentido descendente e esperava-se até alcançar-se o equilíbrio de temperatura em cada ponto medido. No intervalo entre as leituras, o termopar axial (que era usado como

tomador de impulso para o controlador era deixado na posição correspondente à maior temperatura observada na leitura anterior.

Após quatro horas em regime permanente tomava-se uma amostra do efluente gasoso para a análise cromatográfica do gás residual. Eventualmente, outros dois coletores de gás eram usados para amostragem durante a corrida para se ter idéia das condições de estabilidade na formação de produtos durante o regime tido como estacionário.

A amostragem do gás residual era feita à pressão de 5 kgf/cm^2 após purga de cinco minutos com o gás efluente do reator.

A vazão de saída era medida periodicamente, pelo menos cinco vezes durante o regime estacionário, e a média dessas medidas (corrigidas para as CNTP) era tomada para fins de cálculos de contração de volume.

O líquido efluente, acumulado num dos coletores de alta pressão durante as quatro horas de regime estacionário, era então passado ao coletor de baixa pressão, de onde era amostrado após ter sua pressão reduzida e purgado com o auxílio de N_2 (que servia também para esvaziar completamente o coletor de alta pressão).

O líquido assim obtido, constituído por uma fase aquosa (amarelada) e uma fase orgânica de cor escura (marrom) sobrenadante, era acondicionado em frascos de vidro, hermeticamente fechados, previamente tarados, e guardados em um refrigerador doméstico até que pudesse ser analisado por cromatografia.

Feitas as amostragens, fechava-se o botijão de monóxido de carbono e ajustava-se o sistema de aquecimento para 100°C , ao que a reação cessava, a pressão caía, e o sistema era lentamente resfriado, primeiro sob corrente de H_2 e, posteriormente, sob corren-

te de N_2 . Durante o resfriamento dava-se o arraste de produtos pesados presentes no leito do reator e, eventualmente, na linha de saída.

Ao final do resfriamento, desligava-se todo o sistema e o reator ficava pressurizado com N_2 a 5 kgf/cm^2 , a 100°C , até a próxima corrida.

A coleta de produtos sólidos era realizada também sob fluxo de N_2 , com o coletor de pesados aquecido a 200°C , após o término da corrida.

4.3.3. Teste de Reatividade com Leito Inerte

O primeiro teste da unidade experimental foi realizado com todo o reator recheado apenas com sílica, de granulometria - 14 + 20 mesh ($d_p = 1,88 \text{ mm}$) a 240°C e sob pressão de 3 MPa (30 atm). A sílica que recheava o leito era cuidadosamente selecionada e posteriormente lavada com água régia e exaustivamente com água destilada, após o que era secada em estufa a $105 - 110^\circ\text{C}$.

Um resumo dos parâmetros operacionais é dado no quadro a seguir.

QUADRO 6 - Condições operacionais do teste de reatividade do sistema de reação.

Temperatura de operação:	240°C
Pressão de operação:	3MPa (30atm)
Velocidade espacial:	480 Nml gás/cm ³ . h
Vazão de H ₂ :	80 Nl/h
Vazão de CO:	40 Nl/h
Duração do regime estacionário:	5 h
Temperatura do coletor de pesados:	200°C
Temperatura da água do condensador:	20°C
Altura do leito inerte (SiO ₂):	780 mm

Após cinco horas em regime permanente foi coletada uma amostra do gás efluente que analisada por cromatografia não acusou a presença de qualquer produto de reação.

A vazão de saída também não era alterada em relação à vazão de entrada, o que confirmava a inércia do leito de sílica e do resto do sistema quando colocado sob condições normais de operação, porém na ausência de catalisador.

4.3.4. Procedimentos Experimentais

Ao todo foram realizados mais de 20 testes experimentais, além das ativações necessárias, envolvendo três catalisadores distintos.

Destes testes, alguns foram repetições para confirmação de resultados e/ou obtenção dos dados em condições de operação mais rigidamente controladas. Algumas corridas também tiveram que ser

repetidas simplesmente para a coleta de gás, que às vezes se esgotava sem que se conseguisse terminar todas as análises.

Os testes mais significativos e dos quais derivam os resultados apresentados neste trabalho são relatados a seguir, agrupados segundo o tipo de catalisador empregado.

4.3.4.1. Catalisador de Ferro Fundido Virgem (FFV)

Estudou-se o comportamento deste catalisador para dois tamanhos de partícula diferentes, com pressão de operação igual a 2MPa (20atm) e vazão molar H_2/CO igual a dois.

Em uma primeira etapa trabalhou-se com tamanho de partícula entre 14 e 20 mesh ($d_p = 1,02$ mm). Com este catalisador foram estudados o efeito da variação de temperatura, inclusive em condições de metanação, efeitos de desativação provocados pelo uso e medidos pela repetição de uma corrida inicial sem reativação do catalisador, e o efeito da variação da velocidade espacial.

Trabalhou-se, posteriormente, com o mesmo tipo de catalisador, porém com tamanho de partícula variando entre 4 e 6 mesh ($d_p = 4,06$ mm) em uma condição fixa com intuito de se medir os efeitos da variação do tamanho de partícula, comparando-se seus resultados com o catalisador anterior.

O Quadro 7 mostra o resumo das principais condições operacionais empregadas no estudo do catalisador de ferro fundido virgem.

4.3.4.2. Catalisador de Ferro Fundido Desativado (FFD)

Com o catalisador FFD operou-se à pressão mais severa, 3MPa

QUADRO 7 - Condições operacionais e alguns resultados do catalisador de ferro fundido virgem
(P = 2MPa, H₂/CO = 2:1).

Condi- ções	d _p (mm)	T (°C)	s** (NmL/g min)	v _{ent} (NL/h)	v _{sai} (NL/h)	ε (%)	m _{LT} /4h (g)	V _{LT} /4h (mL)	m _{IO} /4h (g)	V _{IO} /4h (mL)	m _{LA} /4h (g)	V _{LA} /4h (mL)
1/-	4,06	250	8	50,5	39,1	22,7	1,70	2,0	-	-	-	-
2/3φ	1,02	250	4	25,2	18,4	26,9	4,18	5,2	1,75	2,6	2,22	2,6
3/1φ	1,02	250	8	50,5	33,5	33,7	10,58	12,0	4,37	6,0	5,60	6,0
4/2φ	1,02	250	12	75,6	61,0	19,3	9,38	10,2	2,87	3,7	5,90	6,5
5/4φ	1,02	310	8	50,5	29,5	41,7	19,14	21,0	4,66	6,0	14,16	15,0
6/5φ*	1,02	250*	8	50,5	47,0	7,0	3,87	4,5	-	0,5	-	4,0

*Repetição do experimento nº 3, catalisador FFV usado, sem reativação, após 4 testes.

**Com base na massa de catalisador não reduzida.

(30atm), e estudaram-se os efeitos da variação de temperatura para partículas entre 8 e 14 mesh ($d_p = 1,88$ mm), operando-se com razão molar H_2/CO entre 2,0 e 2,6.

O Quadro 8 mostra o resumo das condições empregadas no estudo deste catalisador.

4.4. Metodologia de Análise dos Produtos

Todas as análises dos produtos, bem como do gás de alimentação e das misturas-padrão utilizadas nas análises, foram realizadas com técnicas de cromatografia em fase gasosa, usando-se detectores de condutividade térmica e de ionização de chama em colunas empacotadas, para a análise dos produtos gasosos e da fração líquida aquosa; para os produtos líquidos orgânicos utilizou-se coluna capilar com detector de ionização de chama.

4.4.1. Análise do Gás de Alimentação e da Fração Gasosa Residual

Entende-se por fração gasosa residual a mistura, composta por produtos de reação não condensados à temperatura ambiente na pressão de trabalho e pelo gás de alimentação que não reagiu.

A análise dos gases não seguiu uma metodologia uniforme ao longo do trabalho. Assim, utilizou-se a metodologia descrita por REINHARDT⁴ para os produtos do catalisador de ferro fundido desativado e introduziu-se outra no caso do ferro fundido virgem.

As principais razões que devem ser apontadas para a modifica-

QUADRO 8 - Condições operacionais e alguns resultados do catalisador de ferro fundido desativado
(P = 3MPa).

Condi- ções	d_p (mm)	T (°C)	s^* (Nml/g min)	\dot{v}_{ent} (NL/h)	\dot{v}_{sai} (NL/h)	ϵ (%)	H ₂ /CO aliment.
1	1,88	220	6,3	124,9	116,5	6,7	2,6
2	1,88	250	6,3	124,9	109,9	12,0	2,6
3	1,88	280	6,3	124,9	116,2	7,0	2,0

*Com base na massa de catalisador não reduzido.

ção do método de análise, devem-se sobretudo à tentativa de se melhorar a qualidade dos resultados obtidos com a análise da fração gasosa.

O Quadro 9 mostra as condições operacionais utilizadas nas análises do efluente (As Figuras 10, 11 e 12 mostram cromatogramas típicos).

De seu exame pode-se observar que para se obter a quantificação dos principais componentes da fase gasosa teve-se que submeter as amostras a quatro análises distintas, utilizando-se dois tipos de colunas diferentes, combinadas com dois tipos de detector e dois gases de arraste.

Levando-se em conta essa configuração, as principais modificações introduzidas na análise da fração gasosa foram:

- Introdução de uma análise adicional, utilizando-se DIC para análise de hidrocarbonetos, o que permitiu não só a detecção mais confiável desses componentes como também verificar e quantificar a presença de compostos pesados, isoparafinas e insaturados na fração gasosa;
- Purga para coluna de Peneira Molecular 5A até a temperatura de 180°C sob hidrogênio nas análises de CO e CH_4 visando menor interferência de picos de produtos mais pesados;
- Substituição de He por H_2 , sem prejuízo significativo para as análises, diminuindo-se o custo das operações;
- Introdução de Programador Linear de Temperatura;

Além destas modificações, deve-se citar ainda como fator de importância a utilização de mistura-padrão H_2/CH_4 com teores próximos aos obtidos na reação.

QUADRO 9 - Condições de análise do gás residual e do gás de alimentação.

Coluna	Peneira Molecular 5A		Porapak N
Condições			
Cromatógrafo (modelo)	CG-25	V-2440	
Tipo de Detector	Condutividade Térmica - DCT		Ionização de Chama-DIC
Gás de Arraste (30 ml/min)	H ₂	N ₂	H ₂
Componentes Analisados	CO, CH ₄ e Ar	H ₂ e CH ₄	CO ₂ , CH ₄ e Ar hidrocarb. C ₁ - C ₉
Temperatura do Vaporizador (°C)	150	150	180
Temperatura da coluna (forno, °C)	20°C → 180°C 24°C/min	40 → 180°C 24°C/min	20°C → 180°C 24°C/min
Temperatura do Detector (°C)	180	180	180
Corrente do Filamento (mA)	170	105	-

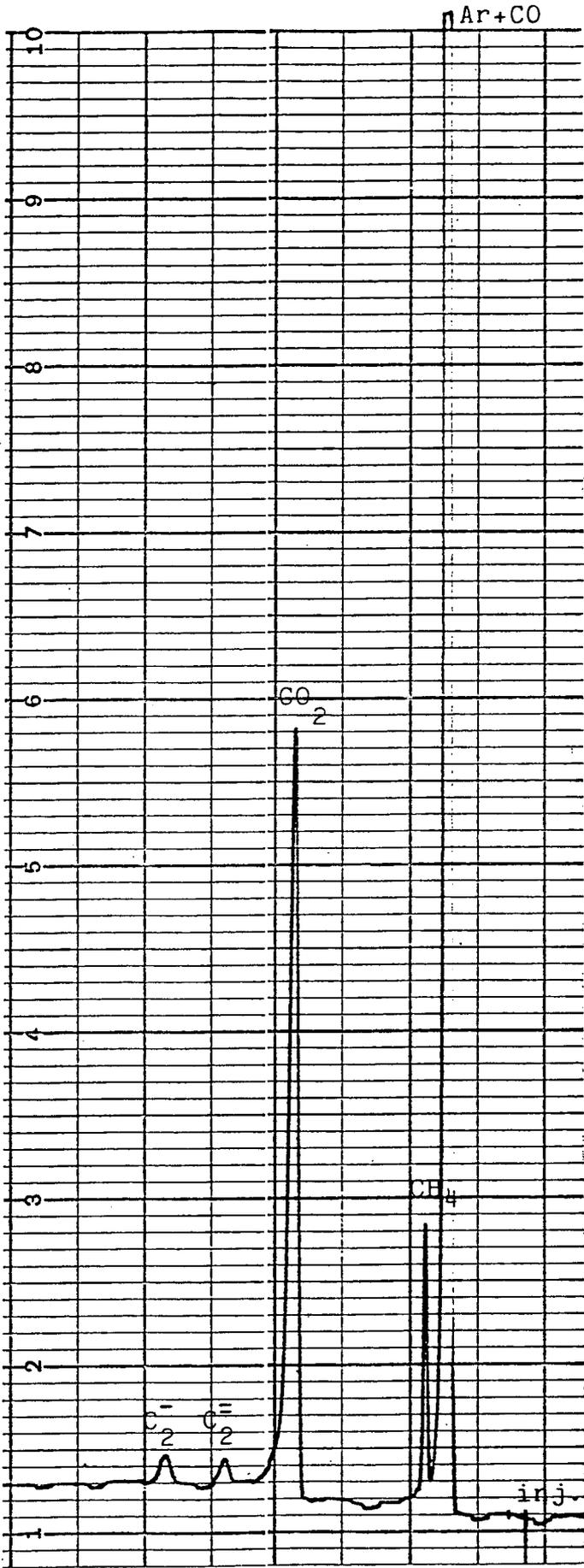


FIGURA 12: Cromatograma Típico da Análise do Gás Residual com Coluna Porapak N e DCT.

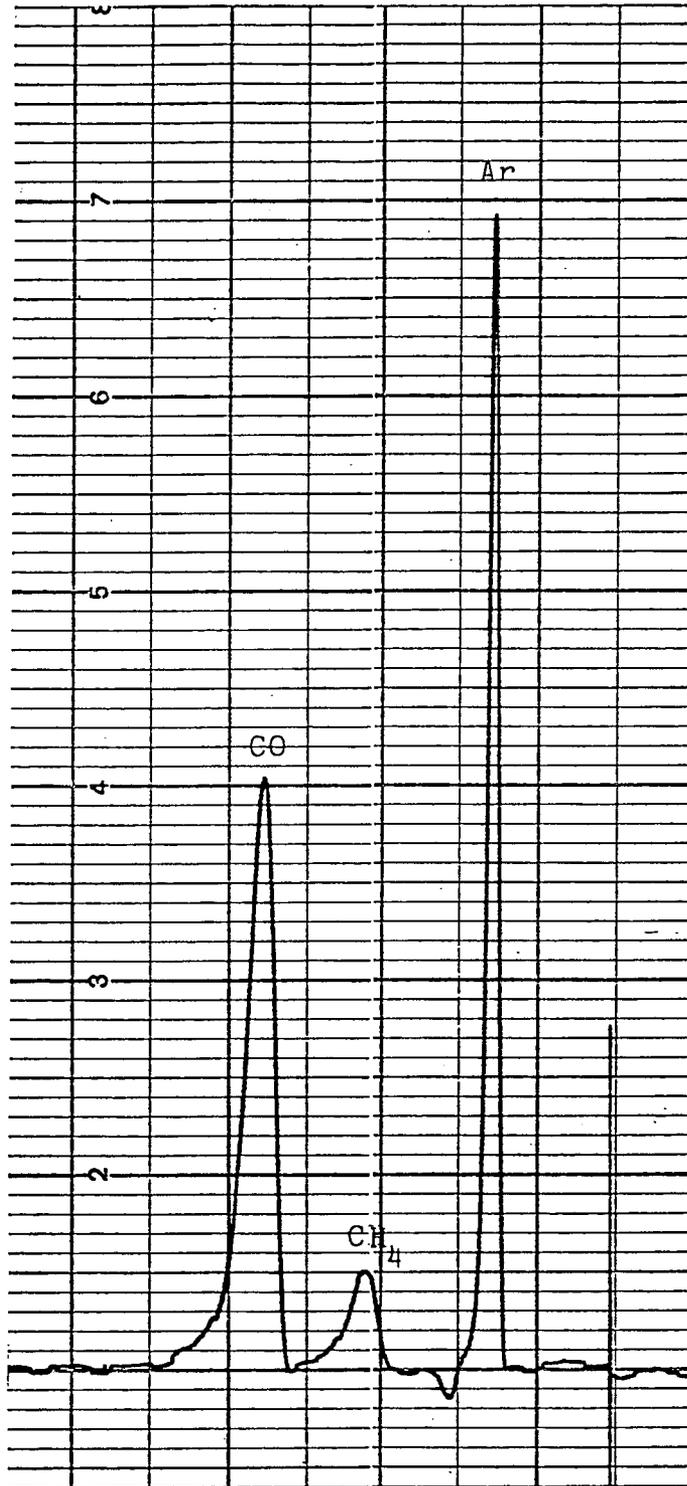


FIGURA 13: Cromatograma Típico da Análise do Gás Residual com Coluna de Peneira Molecular 5 A e DCT.

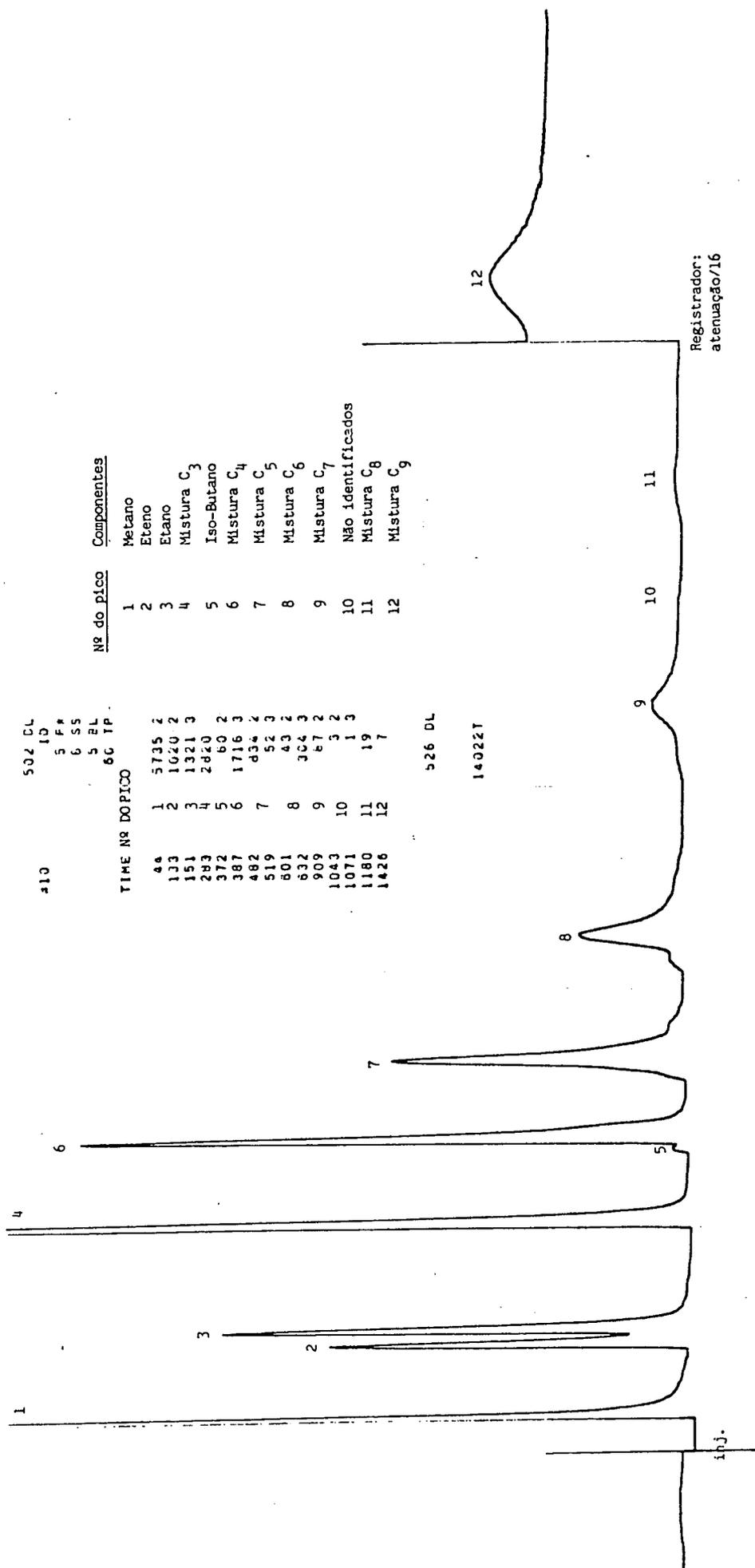


FIGURA 14 : Cromatograma Típico da Análise dos Hidrocarbonetos do Gás Residual com Porapak N e DIC

Como pode ser observado no Quadro 10, a análise dos diversos componentes foi feita por etapas. Visto que não se conseguia obter todos os componentes em um mesmo cromatograma, havia necessidade da introdução de padrões externos para sua quantificação. Isso gerou algumas distorções nos resultados, que dependem, sobretudo, da reprodutibilidade das áreas quantificadas pelo integrador para uma mesma amostra.

Às vezes tornavam-se necessárias mais de dez injeções consecutivas de uma mesma amostra para que se obtivesse a reprodutibilidade desejada. Adotou-se como critério a reprodutibilidade a execução de cinco injeções consecutivas de uma mesma amostra, com margem de cerca de 10% de erro.

Como o CH_4 podia ser detectado em todas as configurações de análise usadas, pensou-se em utilizá-lo como base de cálculo para a determinação das quantidades absolutas de todos os componentes detectáveis sob estas condições. A baixa reprodutibilidade, contudo, do pico de CH_4 obtido com gás de arraste N_2 , não permitiu a realização desses cálculos para o catalisador FFD.

Para o catalisador de ferro fundido desativado aplicou-se a metodologia utilizada por REINHARDT⁴, de comparação das relações de área como mostrado no Apêndice 2.

O mesmo se deu no caso do CO_2 cujos picos obtidos foram, em geral, de baixa reprodutibilidade.

Assim, os dados apresentados para a concentração de H_2 foram obtidos pela comparação direta das áreas médias obtidas das amostras e do padrão utilizado.

Para o catalisador de ferro fundido virgem, visto que neste caso tinha-se a presença de argônio no efluente gasoso, adotou-se

uma metodologia diferente, objetivando-se tirar vantagem deste padrão interno. Todavia, alguns problemas provocados principalmente pela má resolução do pico de argônio na análise com hidrogênio e baixa reprodutibilidade do pico de CO_2 permitiram a obtenção de resultados apenas satisfatórios, de validade quantitativa abaixo da desejada.

A descrição abaixo mostra o procedimento de análise adotado para cada componente:

a) Catalisador de ferro fundido virgem (FFV):

Análise de H_2 : O hidrogênio foi analisado por comparação direta entre a área média obtida para o pico da amostra de gás residual e a área média obtida para o pico do H_2 do gás de alimentação, tomado como padrão (63% H_2 , em volume). Foram feitas injeções do padrão até se obter boa reprodutibilidade do pico (desvio-padrão médio = 1,2%) antes da injeção da amostra, em igualdade absoluta de condições experimentais .

Análise de CO : O mesmo procedimento foi utilizado para o monóxido de carbono. Neste caso o padrão continha 32% de CO , em volume, e a reprodutibilidade média do pico foi de 1,1% em termos de desvio-padrão.

Análise do Ar: O argônio, de forma análoga ao H_2 e ao CO , foi analisado por comparação direta com o padrão.

Para esses três gases foram considerados os dados obtidos na separação por coluna de peneira molecular 5A.

Análise do CO_2 , CH_4 e demais produtos gasosos: Da análise em Porapak N obteve-se a relação molar CO_2/CH_4 ; da análise de hidrocarbonetos se obteve as relações mássicas dos hidrocarbonetos, quan-

tificados em relação ao metano. Para tanto, fez-se uso dos fatores que são mostrados na Tabela 9.

TABELA 9 - Fatores de resposta utilizados na análise de hidrocarbonetos (DIC) para % em massa .

Componente	Fator de resposta
Metano	1,00
Eteno	0,97
Etano	0,97
Mistura C ₃	0,99
Iso-butano	0,89
Mistura C ₄	0,89
Mistura C ₅	0,93
Mistura C ₆	0,95
Mistura C ₇	0,97

Para a obtenção da razão y_{CO_2}/y_{CH_4} os fatores multiplicativos para correção das áreas do CO₂ e do CH₄ (DCT) foram 157 e 213, respectivamente .

b) Catalisador de ferro fundido desativado (FFD):

Para o catalisador FFD a metodologia aplicada foi a que está descrita no trabalho de REINHARDT ⁴.

4.4.2. Análise da Fração Líquida Orgânica

O produto líquido obtido na reação era constituído por duas fases distintas. A fase orgânica, sobrenadante, após separada da

fase aquosa por meio de uma pãra de decantação, era amostrada por meio de uma microseringa, com a qual era injetada no cromatógrafo a amostra de gás para análise.

Foi utilizado um cromatógrafo VARIAN, modelo V-3700, munido com coluna capilar e detector de ionização de chama, acoplado a um integrador VARIAN, modelo CDS 111 e registrador VARIAN 9176.

No Quadro 10 estão relacionadas as principais condições de análise.

Outras condições operacionais usadas na análise da fase orgânica são indicadas abaixo:

- Injeção com "split" = 1:150 ml/min;
- Vazão de "make-up" = 25 ml/min;
- Vazão de purga do septo = 2,85 ml/min;
- Sensibilidade: $64 \times 10^{-10} \times 8$;
- Pressão de trabalho: $N_2 = 20$ bar, $H_2 = 40$ bar, ar sintético = 60 bar.

Uma descrição mais detalhada da coluna utilizada é dada no Apêndice 1.

Cerca de 0,9 ml de amostra era coletado do frasco após intensa lavagem da microseringa, primeiro com acetona e depois com a própria amostra. Após a coleta da amostra absorvia-se um microlitro de ar e penetrava-se a agulha no septo do vaporizador, injetando-se a amostra após cinco segundos, e retirava-se rapidamente a microseringa, lavando-a em seguida com acetona.

A Figura 15 mostra um cromatograma típico obtido com velocidade do papel igual a 1,0 cm/min.

Para a identificação dos principais picos foram adotados os seguintes procedimentos:

QUADRO 10 - Condições de Análise da Fração Líquida

condições	fase	
	Orgânica	Aquosa
Compostos Analisados	Hidrocarbonetos C ₅ -C ₃₃ Oxigenados C ₂ -C ₁₉	Oxigenados C ₁ -C ₈ Água e Etanol
Cromatógrafo	VARIAN V-3700	VARIAN V-2440 CG-25
Coluna - Tipo	Capilar	Empacotada
- Fase	OV-101	Carbowax 20M
- Comprimento	50 m	3,0 m
- Diâmetro	0,32 mm (interno)	1/8"
Gás de Arraste	H ₂ (2,5 ml/min, P=1 bar)	H ₂ (30 ml/min)
Tipo de Detector	DIC	DIC DCT
Temperatura do Vaporizador (°C)	250	240
Temperatura da coluna (Forno, °C)	40°C 5min 245°C 89 min 4°C/min	50°C 140 200°C 5°C/min
Temperatura do Detector	260	250
Volume de Amostra Injetado (µl)	0,8 - 1,0	0,8 - 1,0

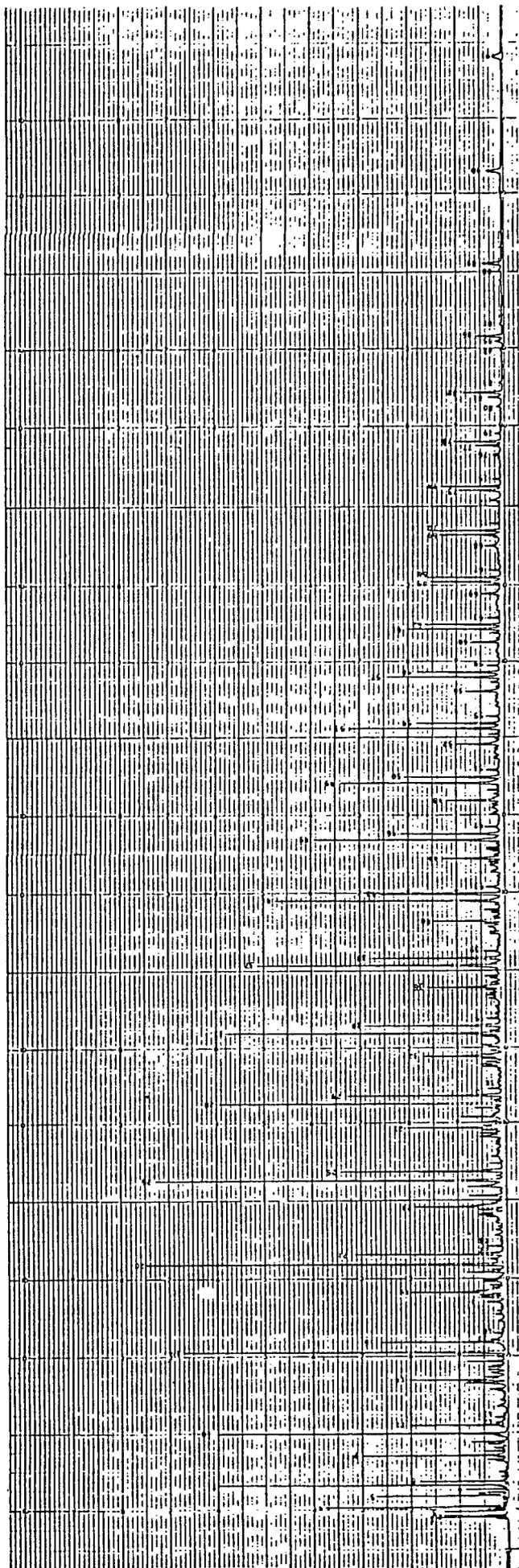


FIGURA 15: Cromatograma Típico da Análise da Fração Líquida Orgânica

TABELA 10 - Compostos relacionados no cromatograma da Figura 15, correspondentes à análise da fração líquida orgânica

Nº DO PICO	COMPOSTO	Nº DO PICO	COMPOSTO	Nº DO PICO	COMPOSTO
1	C ₂ -oxigenados	31	trans-dodeceno-2	61	eicoseno-1
2	penteno-1	32	C ₁₀ -oxigenados	62	n-eicosano
3	n-pentano	33	trideceno-1	63	trans-eicoseno-2
4	C ₃ -oxigenados	34	n-tridecano	64	C ₁₈ -oxigenados
5	hexeno-1	35	trans-trideceno-2	65	heneicoseno-1
6	C ₄ -oxigenados	36	C ₁₁ -oxigenados	66	n-heneicosano
7	hepteno-1	37	tetradeceno-1	67	trans-heneicoseno-2
8	n-heptano	38	n-tetradecano	68	C ₁₉ -oxigenados
9	C ₅ -oxigenados	39	trans-tetradeceno-2	69	docoseno-1
10	octeno-1	40	C ₁₂ -oxigenados	70	n-docosano
11	n-octano	41	pentadeceno-1	71	trans-docoseno-2
12	cis-octeno-2	42	n-pentadecano	72	C ₂₀ -oxigenados
13	trans-octeno-2	43	trans-pentadeceno-2	73	tricoseno-1
14	C ₆ -oxigenados	44	C ₁₃ -oxigenados	74	n-tricosano
15	noneno-1	45	hexadeceno-1	75	trans-tricoseno-2
16	n-nonano	46	n-hexadecano	76	C ₂₁ -oxigenados
17	cis-noneno-2	47	trans-hexadeceno-2	77	tetracoseno-1
18	trans-noneno-2	48	C ₁₄ -oxigenados	78	n-tetracosano
19	C ₇ -oxigenados	49	heptadeceno-1	79	trans-tetracoseno-2
20	deceno-1	50	n-heptadecano	80	C ₂₂ -oxigenados
21	n-decano	51	trans-heptadeceno-2	81	pentacoseno-1
22	cis-deceno-2	52	C ₁₅ -oxigenados	82	n-pentacosano
23	trans-deceno-2	53	octadeceno-1	83	trans-pentacoseno-2
24	C ₈ -oxigenados	54	n-octadecano	84	C ₂₃ -oxigenados
25	undeceno-1	55	trans-octadeceno-2	85	hexacoseno-1
26	n-undecano	56	C ₁₆ -oxigenados	86	n-hexacosano
27	C ₉ -oxigenados	57	nonadeceno-1	87	trans-hexacoseno-2
28	dodeceno-1	58	n-nonadecano	88	heptacoseno-1
29	n-dodecano	59	trans-nonadeceno-2	89	n-heptacosano
30	cis-dodeceno-2	60	C ₁₇ -oxigenados	90	n-octacosano
				91	n-nonacosano

- Injeção de padrões (n-hexano; iso-octano, n-nonano e n-octanol) simultaneamente com a amostra, ou em condições idênticas de operação;
- Comparação com padrão testado pelo fornecedor da coluna e injeção deste nas condições de operação (Obs.: o padrão do fornecedor contém, entre outros, os seguintes compostos; n-octano, n-nonano, n-undecano, n-propil-2-ciclohexanol (cis), n-propil-2-ciclohexanol (trans), n-dodecano, n-tetradecano, n-pentadecano e n-hexadecano);
- Comparação com referências bibliográficas^{55,56,57,58,64,65,94,95}. Analogia com compostos de uma mesma série homóloga (n-parafinas, α -olefinas, cis- β -olefinas, trans- β -olefinas, n-alcoóis, etc.).

Alguns tipos importantes, não pertencentes às séries citadas acima, não puderam ser identificados. É digno de nota o fato de se ter que trabalhar sob condições de sensibilidade relativamente reduzida para não se saturar a memória do integrador. Em alguns casos foram registrados e quantificados mais de 350 picos.

Para facilitar a apresentação dos resultados, os compostos foram agrupados em séries homólogas para sua quantificação. DIETZ⁹⁶ observa que os hidrocarbonetos de séries homólogas respondem segundo fatores aproximadamente iguais frente ao detector de ionização de chama e que, portanto, o valor 1 (um) pode ser assumido para esses compostos, sem prejuízo considerável na qualidade dos dados daí obtidos.

Para os alcoóis e demais oxigenados eventualmente agrupados como tais, foram utilizados os seguintes fatores de resposta:

TABELA 11 - Fatores de resposta para alcoóis⁹⁶.

Álcool (cadeia normal)	Fator de resposta (DIC)
Metanol	0,23
Etanol	0,46
Propanol	0,60
Butanol	0,66
Pentanol	0,71
Hexanol	0,80
Heptanol e superiores	0,85

4.4.3. Análise da Fração Líquida Aquosa

Um cromatograma típico do que foi analisado nesta fração aparece na Figura 16. Como pode ser observado na fase aquosa coletada na fração líquida, além da água presente em grande quantidade (Ver Tabela 15), foram detectados compostos orgânicos — principalmente alcoóis, aldeídos e cetonas — que devido à sua alta polaridade encontram-se ali dissolvidos.

A análise da fração líquida aquosa foi realizada em duas etapas: em uma delas eram quantificados os principais compostos orgânicos dissolvidos, basicamente alcoóis lineares; em uma segunda análise determinava-se a quantidade de água presente em relação ao etanol, composto tomado como componente chave para a determinação das concentrações dos componentes detectáveis e identificados.

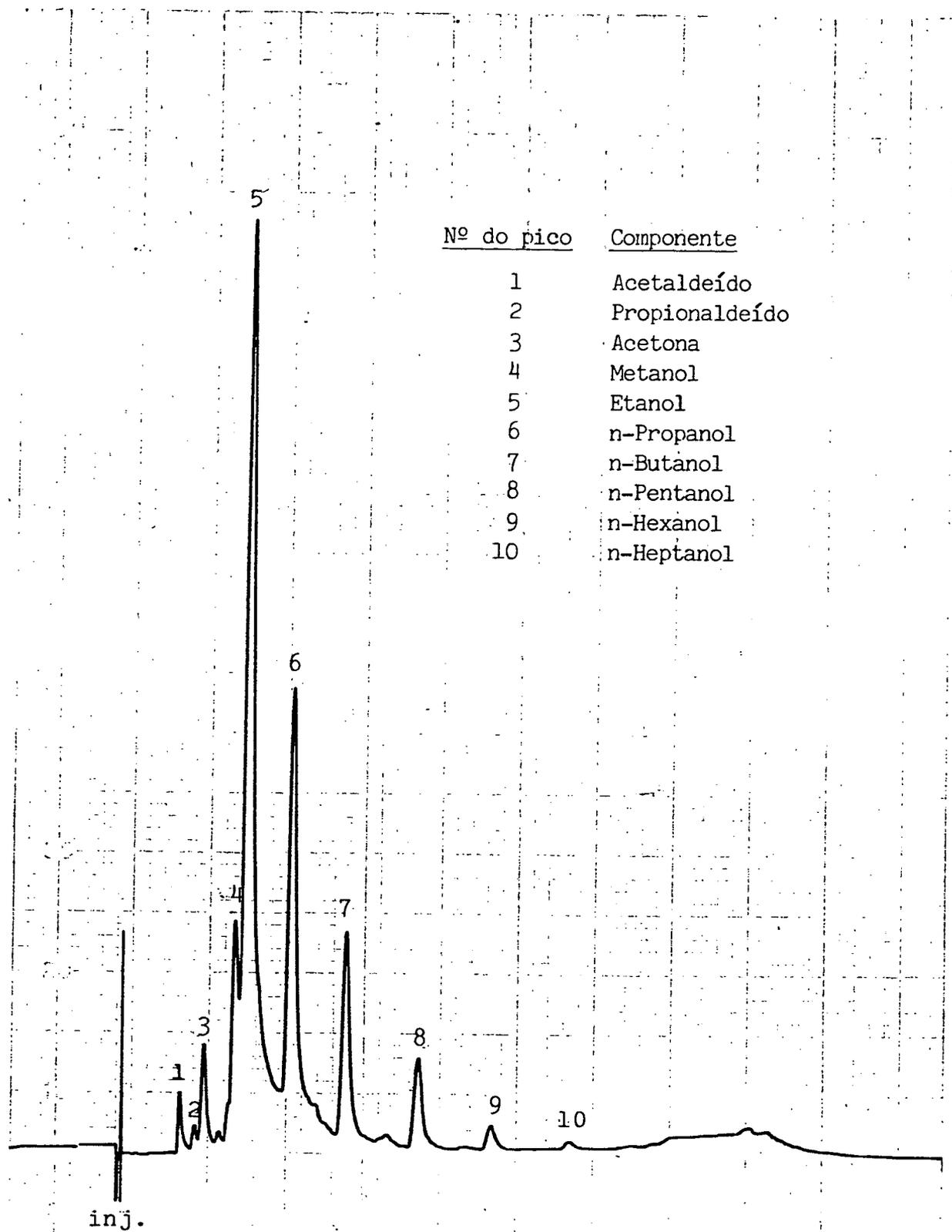


FIGURA 16: Cromatograma Típico da Análise de Compostos Orgânicos da Fração Líquida Aquosa.

4.4.4. Análise da Fração de Sólidos

A fração de compostos que não passava para o condensador e ficava retida no coletor de pesados, à temperatura de 200°C, era retirada com o auxílio de nitrogênio e solidificava-se rapidamente quando resfriada à temperatura ambiente.

Esta fração podia ser dissolvida em n-hexano, por exemplo, e submetida à análise cromatográfica. REINHARDT⁴ chegou a analisar esta fração, comprovando a existência de hidrocarbonetos saturados lineares, de alto peso molecular (C₁₀ a C₃₂).

Neste trabalho não se analisou esta fração em virtude de sua natureza ser bem conhecida, pela pequena quantidade relativa coletada e, principalmente, devido às possíveis danificações a que se submeteria o equipamento de análise (detectores, colunas, etc.) na separação e detecção desses compostos.

4.5. Metodologia de Cálculo

4.5.1. Análise de Gases

- Catalisador FFV:

A introdução de argônio no gás de alimentação embora fornecesse uma forma de se obter resultados mais confiáveis de conversão, dificultava a análise de CO₂ pois na coluna onde este era separado, juntamente com o metano, não havia a separação do argônio e monóxido de carbono.

Optou-se, então, pelo cálculo das concentrações de CO₂, CH₄ e demais hidrocarbonetos a partir da razão molar CO₂/CH₄, obtida com DCT e das relações mássicas dos hidrocarbonetos detectados, obtidas com DIC.

Sabe-se que

$$\sum y_i = 1 \quad (59)$$

Considerando-se, então que

$$y_{H_2} + y_{CO} + y_{Ar} + y_{CO_2} + y_{CH_4} + y_{C_2^+} = 1, \quad (60)$$

e que

$$\frac{y_i}{y_{CH_4}} = \frac{x_i}{x_{CH_4}} \cdot \frac{\text{Mol } CH_4}{\text{Mol}_i}, \quad (61)$$

pode-se calcular a fração molar de metano pela equação abaixo:

$$y_{CH_4} = \frac{1 - (y_{H_2} + y_{CO} + y_{Ar})}{1 + \frac{y_{CO_2}}{y_{CH_4}} + \sum \frac{16}{\text{Mol}_i} \cdot \frac{x_i}{x_{CH_4}}}, \quad (62)$$

onde x_i/x_{CH_4} são as relações entre as áreas corrigidas dos hidrocarbonetos detectados e do metano, ou seja, as relações entre suas frações mássicas. A concentração de CO_2 foi obtida pelo conhecimento da concentração de metano e da relação y_{CO_2}/y_{CH_4} conhecida da análise.

A concentração volumétrica (molar) de C_2^+ no gás residual foi, portanto, obtida por balanço.

O metano fica sendo assim um componente-chave que liga os dados obtidos em dois diferentes detectores, conforme sugerido por NIJS & JACOBS⁹⁷.

Este método para o cálculo da composição da fração gasosa leva em conta apenas os componentes que foram detectados e identificados.

- Catalisador FFD:

Para o catalisador FFD foi utilizada a metodologia descrita por REINHARDT⁴ que consiste em analisar um padrão de H_2/CH_4 e utilizar o fator daí obtido para o cálculo da concentração desses dois gases (Ver Apêndice 2).

4.5.2. Análise da Fração Líquida Orgânica

Como foi descrito no item 4.4.2, os componentes líquidos da fração orgânica foram quantificados individualmente e agrupados em:

- . n - parafinas
- . α - olefinas
- . Cis- β -olefinas
- . Trans- β -olefinas
- . Compostos oxigenados (basicamente alcoóis lineares)
- . Outros hidrocarbonetos (principalmente iso-parafinas)

Para o cálculo tomou-se os fatores já citados e considerou-se como 'outros hidrocarbonetos' a quantidade relativa ao balanço dessa fração.

4.5.3. Análise da Fração Líquida Aquosa

Para o cálculo da fração líquida aquosa levou-se em conta a relação x_{H_2O}/x_{EtOH} obtida da análise de água com DCT e das relações mássicas entre a acetona, metanol e demais alcoóis com o etanol. Houve, neste caso, uma pequena perda de precisão dos cálculos motivada pela presença de compostos detectados mas não quanti-

ficados, principalmente devido a ausência de fatores, não encontrados na literatura.

Sabe-se que, para essa fração

$$\sum x_i = 1. \quad (63)$$

Considerando que

$$\begin{aligned} x_{\text{Acetona}} + x_{\text{MeOH}} + x_{\text{EtOH}} + x_{\text{C}_3\text{OH}} + x_{\text{C}_4\text{OH}} + x_{\text{C}_5\text{OH}} + x_{\text{C}_6\text{OH}} + \\ + x_{\text{C}_7\text{OH}} + x_{\text{H}_2\text{O}} = 1, \end{aligned} \quad (64)$$

obtêm-se

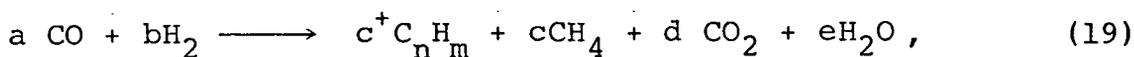
$$x_{\text{EtOH}} = \frac{1}{1 + \sum \frac{x_i}{x_{\text{EtOH}}}}, \quad i \neq \text{EtOH}, \quad (65)$$

onde x_{EtOH} é a fração mássica do etanol e i representa a acetona, água, metanol e demais alcoóis, com exceção do etanol.

Como as relações x_i/x_{EtOH} são conhecidas pode-se obter a composição dessa fração.

4.5.4. Cálculo das Conversões

Conforme discutido no item 3.2, RÖLEN⁶⁸ descreve a SFT pela reação



donde se deduz que a razão volumétrica $RV = Q_s/Q_e$ pode ser calculada com os resultados da análise dos gases.

No presente estudo utilizou-se os valores medidos de Q_s para o cálculo de RV, a partir do qual calculou-se o fator de contração, ϵ , definido pela equação

$$\epsilon = (1 - RV) \times 100. \quad (66)$$

Para o catalisador FFV calculou-se também o fator de contração pela análise do argônio efluente, ϵ_{Ar} , em comparação com o gás de alimentação (5% Ar, em volume).

Note-se que como o argônio é um componente inerte, pelo balanço de massa temos que:

$$\frac{C_{Ar,s}}{C_{Ar,e}} = \frac{Q_e}{Q_s}. \quad (67)$$

Portanto, para a análise de duas amostras sob condições de análise absolutamente idênticas:

$$\frac{Q_e}{Q_s} = \frac{A_{Ar \text{ amostra}}}{A_{Ar \text{ alimentação}}} = \frac{A_{Ar s}}{A_{Ar e}} \quad (68)$$

$$\epsilon = 1 - \frac{A_{Ar e}}{A_{Ar s}}. \quad (69)$$

RÖLEN⁶⁸ apresenta também expressões para o cálculo do consumo de reagentes e formação de produtos gasosos (CH_4 e CO_2), a partir das quais pode-se calcular o rendimento da reação:

. CO consumido:

$$a = (y_{CO})_e - RV (y_{CO})_s; \quad (70)$$

. H_2 consumido:

$$b = (y_{H_2})_e - RV (y_{H_2})_s; \quad (71)$$

. CH₄ formado

$$c = RV (y_{\text{CH}_4})_s - (y_{\text{CH}_4})_e ; \quad (72)$$

. CO₂ formado:

$$d = RV (y_{\text{CO}_2})_s - (y_{\text{CO}_2})_e . \quad (73)$$

Para o valor médio $m = 2,15$, fornece a expressão

$$R = 7,21a - 0,43b - 51,9c - 7,94d \quad (74)$$

para o cálculo do rendimento de hidrocarbonetos, dados em g/Nm³ gás.

Para o cálculo das conversões e seletividade utilizou-se a metodologia descrita por REINHARDT⁴, definidas como segue:

. Conversão total do gás de síntese (H₂ + CO):

$$X_{\text{H}_2+\text{CO}} = \frac{100}{(y_{\text{H}_2} + y_{\text{CO}})_e} \left[(y_{\text{H}_2} + y_{\text{CO}})_e - \frac{100-\epsilon}{100} \cdot (y_{\text{H}_2} + y_{\text{CO}})_s \right] \quad (75)$$

. Conversão total de CO:

$$X_{\text{CO}} = \frac{100}{(y_{\text{CO}})_e} \left[(y_{\text{CO}})_e - \frac{100-\epsilon}{100} (y_{\text{CO}})_s \right] \quad (76)$$

. Conversão de CO para Hidrocarbonetos:

$$X_{\text{CO} \rightarrow \text{HC}} = \frac{100}{(y_{\text{CO}})_e} \cdot \left[(y_{\text{CO}})_e - \frac{100-\epsilon}{100} \cdot (y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2})_s \right] \quad (77)$$

. Conversão de CO para hidrocarbonetos com $n > 1$:

$$X_{\text{CO} \rightarrow \text{C}_{n>1}} = \frac{100}{(y_{\text{CO}})_e} \cdot \left[(y_{\text{CO}})_e - \frac{100-\epsilon}{100} \cdot (y_{\text{CO}} + y_{\text{CO}_2} + y_{\text{CH}_4})_s \right] \quad (78)$$

. Conversão de CO para CO₂:

$$x_{\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2} = \frac{(y_{\text{CO}_2})_s}{(y_{\text{CO}})_e} \cdot (100 - \epsilon) \quad (79)$$

4.5.5. Cálculo das Seletividades

As seletividades são expressas em percentagem de moles de CO convertidos, segundo as definições abaixo:

. Seletividade para o metano:

$$S_{\text{CH}_4} = (y_{\text{CH}_4})_s \cdot \frac{100 - \epsilon}{(y_{\text{CO}})_e} \cdot \frac{100}{x_{\text{CO}}} \quad (80)$$

. Seletividade para o dióxido de carbono:

$$S_{\text{CO}_2} = (y_{\text{CO}_2})_s \cdot \frac{100 - \epsilon}{(y_{\text{CO}})_e} \cdot \frac{100}{x_{\text{CO}}} \quad (81)$$

. Seletividade para os componentes C₂⁺ contidos no gás residual:

A seletividade para os hidrocarbonetos mais pesados do que o metano foi calculada por balanço:

$$S_{\text{C}_2^+} = 100 - (S_{\text{CH}_4} + S_{\text{CO}_2}) \quad (82)$$

4.5.6. Cálculo do Fator de Efetividade

Para a avaliação dos efeitos de transferência intrapartícula, BORGHARD & BENNETT²⁵ propuseram o modelo descrito abaixo, assumindo reação de primeira ordem e partículas esféricas de catalisador.

O balanço diferencial de massa pode ser escrito como

$$\frac{d^2\gamma}{d\varepsilon^2} + \frac{2}{\varepsilon} \cdot \frac{d\gamma}{d\varepsilon} = \phi^2 \gamma, \quad (83)$$

onde:

γ é a concentração relativa de hidrogênio, $\bar{\rho}_A/\bar{\rho}_{A_0}$, baseada na concentração da superfície;

ε é distância relativa r/r_0 e

ϕ é o módulo de Thiele definido pela equação

$$\phi^2 = \frac{k_1 r_0^2 \rho_c}{D_{le}} \quad (84)$$

onde:

D_{le} é o coeficiente de difusão efetivo através dos poros preenchidos com líquido, e

ρ_c é a massa específica da partícula.

Assumindo-se equilíbrio de fase, e que a partícula de catalisador embora submersa em gás tem seus poros cheios de líquido, o módulo de Thiele pode ser expresso por

$$\phi = r_0 \sqrt{\frac{k \rho_c}{D_{le} H_A}}, \quad (85)$$

onde:

$k = k_1 H_A$ e H_A é a constante da lei de Henry.

Considerando as condições de contorno ($\gamma = 1$, $d\gamma/d\varepsilon = 0$, $\varepsilon = 1$ e $\varepsilon = 0$), chega-se à solução

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left[\frac{1}{\operatorname{tgh} \phi} - \frac{1}{\phi} \right], \quad (86)$$

para o fator de efetividade, η .

Uma forma mais conveniente para o módulo de Thiele é dada por

$$\phi = r_0 \sqrt{\frac{R_{\text{obs}} \cdot \rho_c}{D_{le} H_A C_{A_0} \eta}}, \quad (87)$$

que leva em consideração a velocidade de reação observada R_{obs} quando a concentração de hidrogênio na fase gasosa é C_{A_0} .

BORGHARD & BENNETT²⁵ utilizaram os seguintes valores:

$$H_A = 0,26 \text{ Ncm}^3/\text{g. atm}$$

$$D_{le} = 0,1 D_1$$

$$D_1 = 1,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s para H}_2 \text{ no líquido FT.}$$

Para a avaliação dos efeitos de temperatura no interior do catalisador, utilizaram a expressão desenvolvida por SATTERFIELD⁹⁹ :

$$\beta = \frac{(-\Delta H_r) (D_{le}) C_{A_0} H_A}{\lambda_s T_0}, \quad (88)$$

onde:

β representa a diferença máxima de temperatura que pode existir na partícula em relação à sua temperatura na superfície, $(T-T_s)_{\text{máx}}/T_s$; utilizaram o valor $(-\Delta H)_r = 36 \text{ kcal/mol}$ para o calor de reação e

$\lambda_s = 10^{-3} \text{ cal/cm.s.K}$ para a condutividade térmica da partícula.

Para levar em conta os efeitos de resistência externa (existência de filme limitante à difusibilidade térmica), BORGHARD & BENNETT²⁵ tomaram a expressão

$$T_s - T_g = \frac{2 R (-\Delta H_r) r_0^2}{3 \lambda} \cdot \rho_c \quad (89)$$

onde:

T_g é a temperatura da fase gasosa e

λ é a condutividade térmica da mistura H_2 -CO, considerada igual a $2,06 \times 10^{-4}$ cal/cm.s.K.

SMITH⁹⁸ descreve um método que possibilita o cálculo do fator de efetividade conhecendo-se as velocidades de reação para dois tamanhos de partículas, baseado num sistema iterativo. Para uma reação de primeira ordem, propõe as seguintes relações:

$$\frac{R_{\text{obs.2}}}{R_{\text{obs.1}}} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad (90)$$

$$\frac{\phi_2}{\phi_1} = \frac{d_{p2}}{d_{p1}} \quad (91)$$

$$\eta_1 = \frac{1}{\phi_1} \left[\frac{1}{\text{tgh}(3\phi_1)} - \frac{1}{3\phi_1} \right] \quad (92)$$

$$\eta_2 = \frac{1}{\phi_2} \left[\frac{1}{\text{tgh}(3\phi_2)} - \frac{1}{3\phi_2} \right], \quad (93)$$

onde:

$$\phi_i = \frac{r_0}{3} \sqrt{\frac{k_i \rho_c}{D_{le}}} \quad (94)$$

Para o cálculo dos fatores de efetividade e, conseqüentemente, dos módulos de Thiele, se pode utilizar a seguinte rotina:

- (1) Estimar o valor de η_2
- (2) Calcular η_1 pela Equação (90)

- (3) Determinar ϕ_1 pela Equação (92)
- (4) Calcular ϕ_2 pela Equação (91)
- (5) Calcular η_2 pela Equação (93)
- (6) Comparar η_2 estimado em (1) com η_2 calculado em (5). Voltar a (2) com o novo valor de η_2 e repetir a rotina até que $\Delta\eta_2$ seja suficientemente pequeno.

Para a reação de primeira ordem, considerando-se, por exemplo, que

$$R = k P_{H_2}, \quad (95)$$

como $\eta = \frac{\text{velocidade média de reação (toda a partícula)}}{\text{velocidade de reação avaliada à superfície externa}},$

$$(96)$$

teremos $R = \eta k P_{H_2},$

$$(97)$$

que fornece a expressão da velocidade de reação levando em consideração os efeitos de transferência de massa e/ou calor.

Para o caso de partículas não isotérmicas o fator de efetividade pode ser maior do que a unidade⁹⁸, caso em que a velocidade de reação observada é maior do que a velocidade intrínseca de reação, com relação à temperatura da superfície.

4.5.7. Cálculo da Razão de Consumo H₂/CO e da Entalpia de Reação

A razão de consumo H₂/CO é definida como

$$U = \frac{\Delta N_{H_2}}{\Delta N_{CO}}, \quad (98)$$

onde:

ΔN_{H_2} = variação do número de mols de H_2 , e

ΔN_{CO} = variação do número de mols de CO , e representa o consumo relativo entre hidrogênio e monóxido de carbono⁹³.

Com a introdução de um componente inerte ao gás de síntese podemos medir a contração real sofrida pelo sistema de reação e determinar o valor de U por balanços de massa, conhecendo-se as concentrações molares de entrada e de saída.

Para o caso do presente trabalho o componente inerte utilizado foi o argônio, nos experimentos conduzidos com o catalisador FFV.

Com efeito, temos:

1) Balanço de massa para o argônio:

$$(N_{Ar})_e = (N_{Ar})_s \quad (99)$$

$$C_{Ar,e} \cdot \dot{v}_{Ar,e} = C_{Ar,s} \cdot \dot{v}_{Ar,s} \quad (100)$$

Logo,

$$\frac{C_{Ar,s}}{C_{Ar,e}} = \frac{\dot{v}_e}{\dot{v}_s} \quad (101)$$

2) Balanço de massa para o monóxido de carbono:

$$(N_{CO})_e = (N_{CO})_s = \Delta N_{CO} \text{ (consumido)} \quad (102)$$

$$\Delta N_{CO} = C_{CO,e} \cdot \dot{v}_e - C_{CO,s} \cdot \dot{v}_s \quad (103)$$

3) Balanço de massa para o hidrogênio:

$$(N_{H_2})_e - (N_{H_2})_s = \Delta N_{H_2} \text{ (consumido)} \quad (104)$$

$$\Delta N_{H_2} = C_{H_2,e} \cdot \dot{v}_e - C_{H_2,s} \cdot \dot{v}_s \quad (105)$$

Portanto,

$$\frac{\Delta N_{H_2}}{\Delta N_{CO}} = \frac{C_{H_2,e} \cdot \dot{v}_e - C_{H_2,s} \cdot \dot{v}_s}{C_{CO,e} \cdot \dot{v}_e - C_{CO,s} \cdot \dot{v}_s} \quad (106)$$

Dividindo por \dot{v}_s , encontramos

$$U \equiv \frac{\Delta N_{H_2}}{\Delta N_{CO}} = \frac{C_{H_2,e} \cdot \frac{\dot{v}_e}{\dot{v}_s} - C_{H_2,s}}{C_{CO,e} \cdot \frac{\dot{v}_e}{\dot{v}_s} - C_{CO,s}} \quad \text{ou,} \quad (107)$$

utilizando o balanço de argônio,

$$U = \frac{C_{H_2,e} \cdot R_{Ar} - C_{H_2,s}}{C_{CO,e} \cdot R_{Ar} - C_{CO,s}} \quad (108)$$

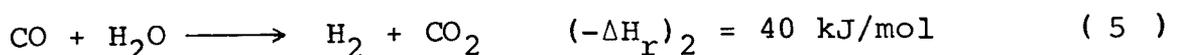
onde:

$$R_{Ar} = C_{Ar,s} / C_{Ar,e}$$

C_i = concentração molar do componente i

e os sub-índices e e s representam entrada e saída, respectivamente.

DECKWER et alii⁹³ propuseram o cálculo da entalpia de reação (calor de reação) usando a razão de consumo U e baseados nas seguintes equações:



Por interpolação linear e fazendo uso de $U_1 = 2,0$ e $U_3 = 0,5$, chega-se a

$$(-\Delta H_r) = 165 + \frac{40}{1,5} (2,0 - U). \quad (109)$$

Conhecendo-se a razão de consumo, pode-se também calcular a velocidade de reação do gás de síntese a partir da velocidade de reação calculada com base no monóxido de carbono:

$$-R_{H_2+CO} = \left(1 + \frac{1}{U}\right) (-R_{CO}) \quad (110)$$

CAPÍTULO 5

APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

5.1. Perfis Axiais de Temperatura

As Figuras 17 a 21 mostram os perfis de temperatura medidos ao longo do leito com o auxílio de um termopar móvel coaxial (Ver Figura 5) e representam valores obtidos com o sistema operando em regime estacionário, pouco antes da coleta de produtos para análise.

Os perfis foram registrados ao longo de todos os experimentos de modo a se acompanhar sua evolução e estabilização.

5.1.1. Catalisador FFD

Conforme discutido no capítulo 4, o catalisador FFD foi ativado (reduzido com H_2) antes de cada experimento presumindo-se, portanto, que sempre se partia de condições semelhantes de ativação/redução.

A Figura 17 mostra que os perfis axiais de temperatura para

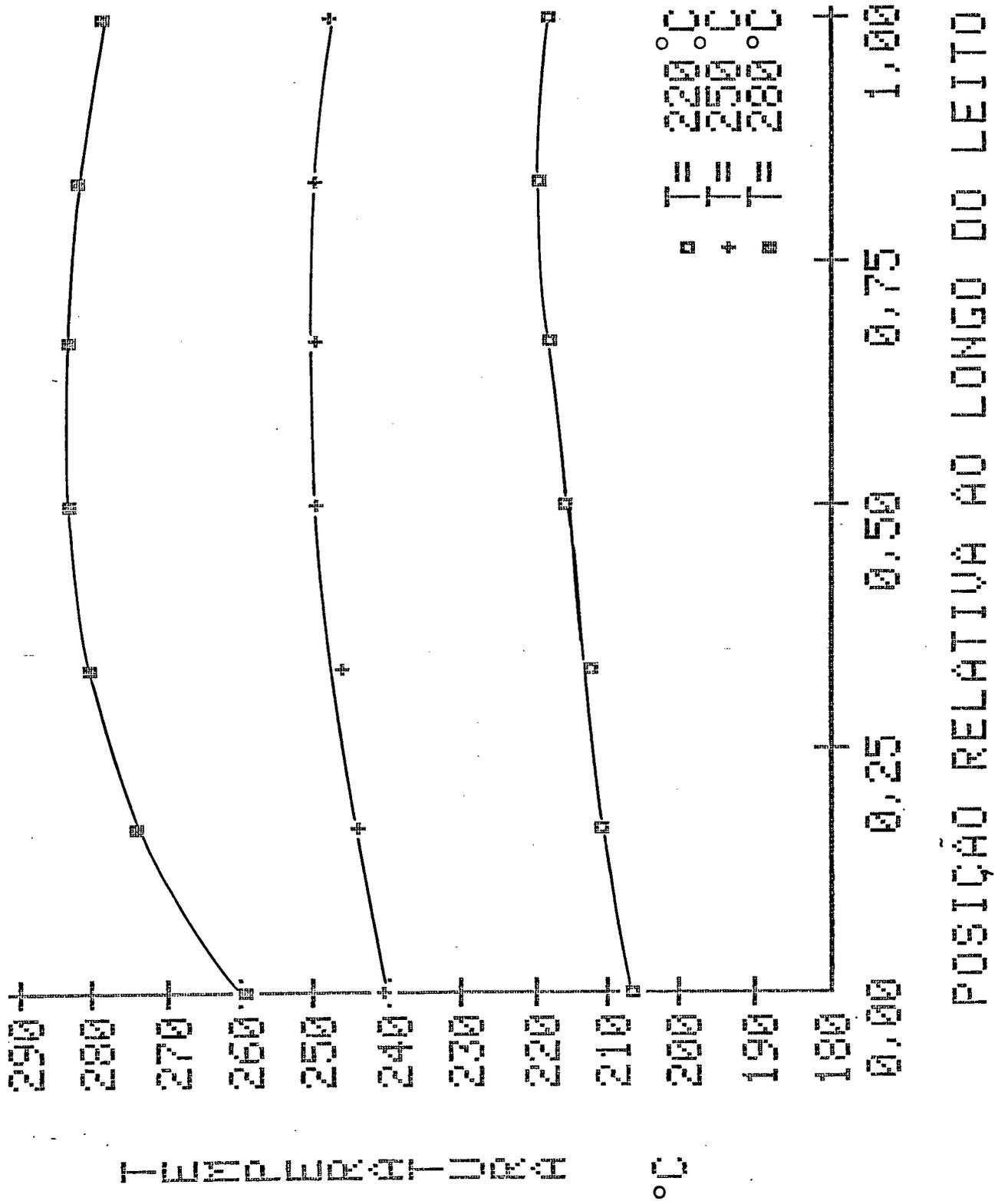


FIGURA 17 - PERFIL AXIAL DE TEMPERATURA. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE OPERAÇÃO (CATALISADOR FFD).

esse catalisador seguem aproximadamente o mesmo padrão de comportamento, independentemente de se operar a 220, 250 ou 280°C (temperatura nominal de operação coincidente com temperatura máxima ao longo do leito catalítico).

A existência de um máximo de temperatura não muito pronunciado ao longo do leito indica que as variáveis de operação (altura do leito, velocidade espacial, etc.) foram escolhidas adequadamente e que o catalisador não é extremamente ativo³⁹. Reações fortemente exotérmicas, como é o caso da SFT, são normalmente acompanhadas de um máximo de temperatura bastante pronunciado.

SATTERFIELD et alii³¹ relataram gradientes axiais de temperatura de até 15°C, mesmo utilizando um leito altamente diluído (10 SiO₂: 1 catalisador). FROMENT & BISCHOFF⁹⁹ assinalam que a magnitude desse "hot spot" (ponto quente) depende do calor de reação, da velocidade de reação, do coeficiente de transferência de calor, bem como da área de transferência de calor. Sua localização depende da velocidade espacial.

É importante observar que durante os primeiros experimentos realizados houve disparo de temperatura ("runway"), fenômeno associado à alta exotermicidade da reação, e que por aumento local da velocidade de reação gera uma quantidade de calor maior do que a que pode ser dissipada pelo sistema. Nestes casos houve necessidade de se repetir todo o experimento.

Os perfis de temperatura obtidos tanto para o FFD como para o FFV são típicos de reatores não-isotérmicos e não-adiabáticos^{98,100}.

*Os gradientes de temperatura que aparecem nos reatores de leito fixo da SASOL exercem influência direta na reação como observam GREEN & JAGER¹⁰¹, e, no caso do Processo ARGE, operam de forma não isotérmica.

Note-se que quando se favorece as velocidades de reação pelo aumento de temperatura, o perfil torna-se mais côncavo e o ponto de máximo avança em direção à entrada do reator.

A diferença máxima de temperatura ao longo do leito ($\Delta T_{\text{máx}}$) foi de 20°C, observada para a temperatura nominal de operação de 280°C.

MADON & TAYLOR¹⁰² justificaram o uso de reator integral para permitir o desenvolvimento completo do padrão de seletividade. Argumentam, todavia, que sob condições de operação integral aparecem problemas associados a efeitos de transferência, que podem ser reduzidos pela diminuição do tamanho de partícula e do diâmetro do reator. Utilizaram em seus estudos catalisador com $d_p = 0,2$ mm, e para diâmetro do reator 0,77 cm, como forma de prevenirem-se contra problemas de transferência radial de calor. Para acompanhar o perfil axial de temperatura utilizaram termopar móvel e observaram "hot spot", logo após a entrada do leito, que chegou a 25°C para temperatura de operação de 270°C. Consideraram que, apesar do "hot spot", cerca de 95% do leito manteve-se à temperatura constante e que, portanto, seus resultados não foram marcadamente afetados pela presença de ponto quente.

5.1.2. Catalisador FFV

As Figuras 18 a 21 relacionam os perfis obtidos para o catalisador FFV. Para este catalisador foi realizada apenas uma ativação quando se trabalhou com $d_p = 1,02$ mm. Os experimentos com este tamanho médio de partícula foram conduzidos na seguinte ordem:

19 - Variação de velocidade espacial na seqüência $s = 8, s = 12$

e $s = 4$ Nml/g. min. à temperatura de 250°C .

2º - Elevação da velocidade espacial para 8 Nml/g. min e da temperatura para 310°C .

3º - Redução da temperatura para 250°C (repetição das condições iniciais).

Todos os experimentos com o FFV foram feitos a 20 atm (2MPa) e razão molar de alimentação constante ($\text{H}_2 : \text{CO} = 2:1$).

Esta seqüência em que foram realizados os experimentos é de grande importância para as discussões que seguem, pois observou-se que o catalisador não permaneceu estável ao longo das corridas, o que será discutido adiante.

5.1.2.1. Influência da Velocidade Espacial

A Figura 18 mostra que ao se aumentar a velocidade espacial de 8 para 12 Nml/g. min o "hot spot" tornou-se menos acentuado e deslocou-se em direção à saída do reator. Para o catalisador recém-ativado ($s = 8$ Nml/g. min.) observou-se $\Delta T_{\text{máx}}$ de 34°C , enquanto que para $s = 12$ Nml/g. min $\Delta T_{\text{máx}}$ foi 16°C . O deslocamento do "hot spot" com a velocidade espacial é mencionado por FROMENT & BISCHOFF¹⁰¹. Como o reator utilizado no presente trabalho não possuía sistema de refrigeração, a temperatura do leito foi controlada da seguinte maneira: a) Pelo sistema de aquecimento (com controlador "on-off" automático); b) Pelo afastamento maior ou menor da camisa isolante do leito catalítico (utilizado apenas em situações de elevação rápida de temperatura no "start up"); c) Pelo uso de ventilação forçada e convenientemente dirigida a diferentes regiões do leito; d) Pelo maior ou menor aquecimento das resistên-

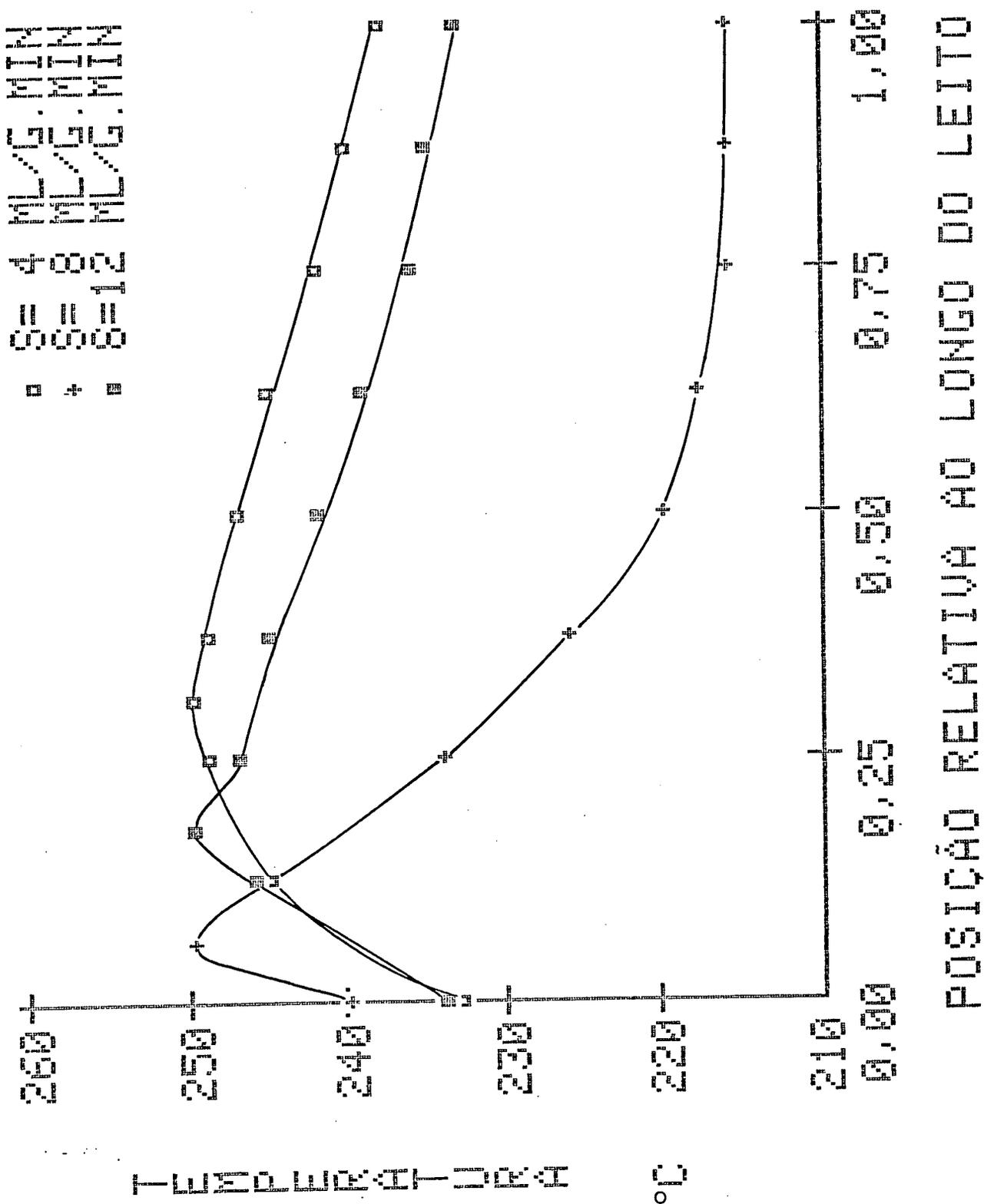


FIGURA 18 - PERFIL AXIAL DE TEMPERATURA.
 DEPENDÊNCIA COM A VELOCIDADE ESPACIAL
 (CATALISADOR FFV).

cias independentes dos leitos inertes superior e inferior.

Considerando esses fatos, pode-se concluir que o fluído que deixava o reator foi em grande parte o responsável pela dissipação do calor de reação, sendo esta, portanto, função da vazão empregada. Com maior velocidade espacial a transferência de calor por convecção dentro do leito é aumentada, favorecendo o resfriamento do sistema e homogeneizando mais a temperatura axial.

Por outro lado, a velocidade espacial influi diretamente na conversão, deslocando por consequência a posição do "hot spot".

Após a realização do experimento com $s = 12$ Nml/g. min a velocidade espacial foi reduzida para 4 Nml/g. min. Houve nesse caso uma inversão não previsível pelo efeito da velocidade espacial e que foi causada por efeito de desativação do catalisador.

5.1.2.2. Influência do Tamanho Médio de Partícula

Para o catalisador FFV com $d_p = 4,06$ mm as condições de redução e demais parâmetros operacionais foram as mesmas usadas para o catalisador com $d_p = 1,02$ mm trabalhando-se com $s = 8$ Nml/g.min e $T = 250^\circ\text{C}$. A Figura 19 mostra a influência direta do tamanho médio de partícula, d_p , sobre o perfil axial de temperatura.

O exame dessa figura assegura que para $d_p = 1,02$ mm o "hot spot" é mais acentuado do que para $d_p = 4,06$ mm, e está localizado mais à entrada do reator. Para praticamente a mesma temperatura de entrada o decaimento ao longo do leito, após o ponto de máximo, foi mais acentuado para o catalisador com partículas de menor tamanho. HUGHES³⁹ salienta que quando a velocidade de reação é de alguma forma limitada pela transferência de massa o tamanho das partícu-

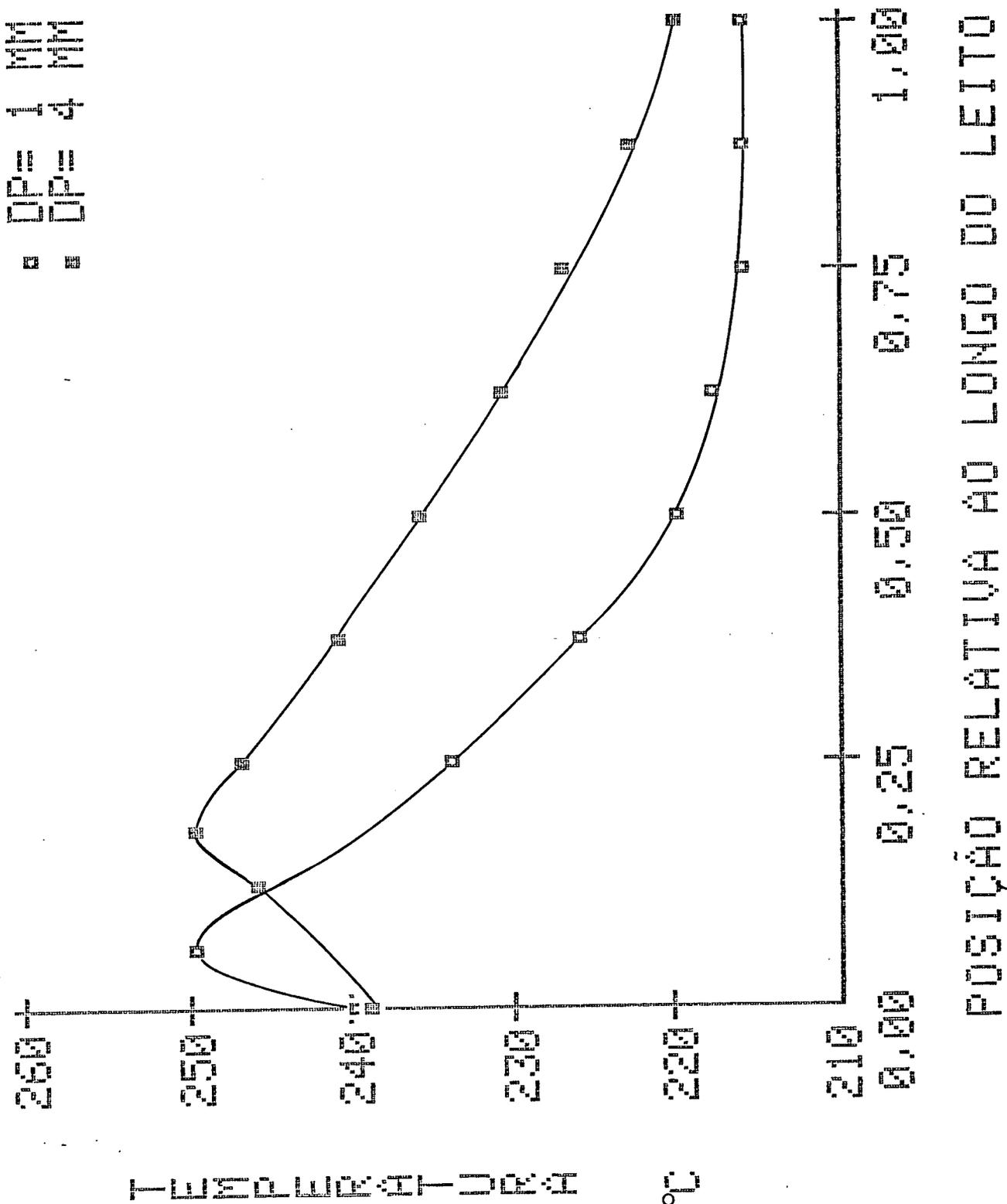


FIGURA 19 - PERFIL AXIAL DE TEMPERATURA. DEPENDÊNCIA COM O TAMANHO DE PARTÍCULA (CATALISADOR FFV).

las torna-se importante, sendo que se deve esperar perfil mais agudo de temperatura quando as partículas são menores. Observe-se também que não houve variação muito grande de $\Delta T_{\text{m\grave{a}x}}$. Para $d_p = 4,06$ mm, $\Delta T_{\text{m\grave{a}x}} = 29^{\circ}\text{C}$ e para $d_p = 1,02$, $\Delta T_{\text{m\grave{a}x}} = 34^{\circ}\text{C}$.

5.1.2.3. Influência da Temperatura

A Figura 20 deve ser analisada juntamente com o exame da Figura 18. Nota-se então que na seqüência de operação mencionada anteriormente o ponto de máximo da temperatura retrocede à entrada do reator, recompondo sua posição original. O $\Delta T_{\text{m\grave{a}x}}$ foi de 36°C , sendo que o perfil para $T = 310^{\circ}\text{C}$ segue o mesmo padrão de comportamento do catalisador recém-reduzido. Conclui-se daí que o aumento de temperatura compensa a perda de atividade verificada nas corridas anteriores.

5.1.2.4. Efeito de Desativação

As suspeitas de desativação do catalisador virgem ao longo dos experimentos condicionou a repetição do experimento inicial, baseada nas mesmas condições operacionais sem, contudo, submeter o catalisador a novo processo de redução.

Pela Figura 21 se pode observar que o leito do catalisador FFV não recuperou suas propriedades iniciais, havendo considerável diferença na distribuição de temperatura ao longo do reator. Com efeito, não apresentou mais um "hot spot" tão pronunciado, ficando o ponto de máximo bastante deslocado em relação à entrada do leito. Para o experimento de repetição $\Delta T_{\text{m\grave{a}x}}$ foi de 14°C , bem menor

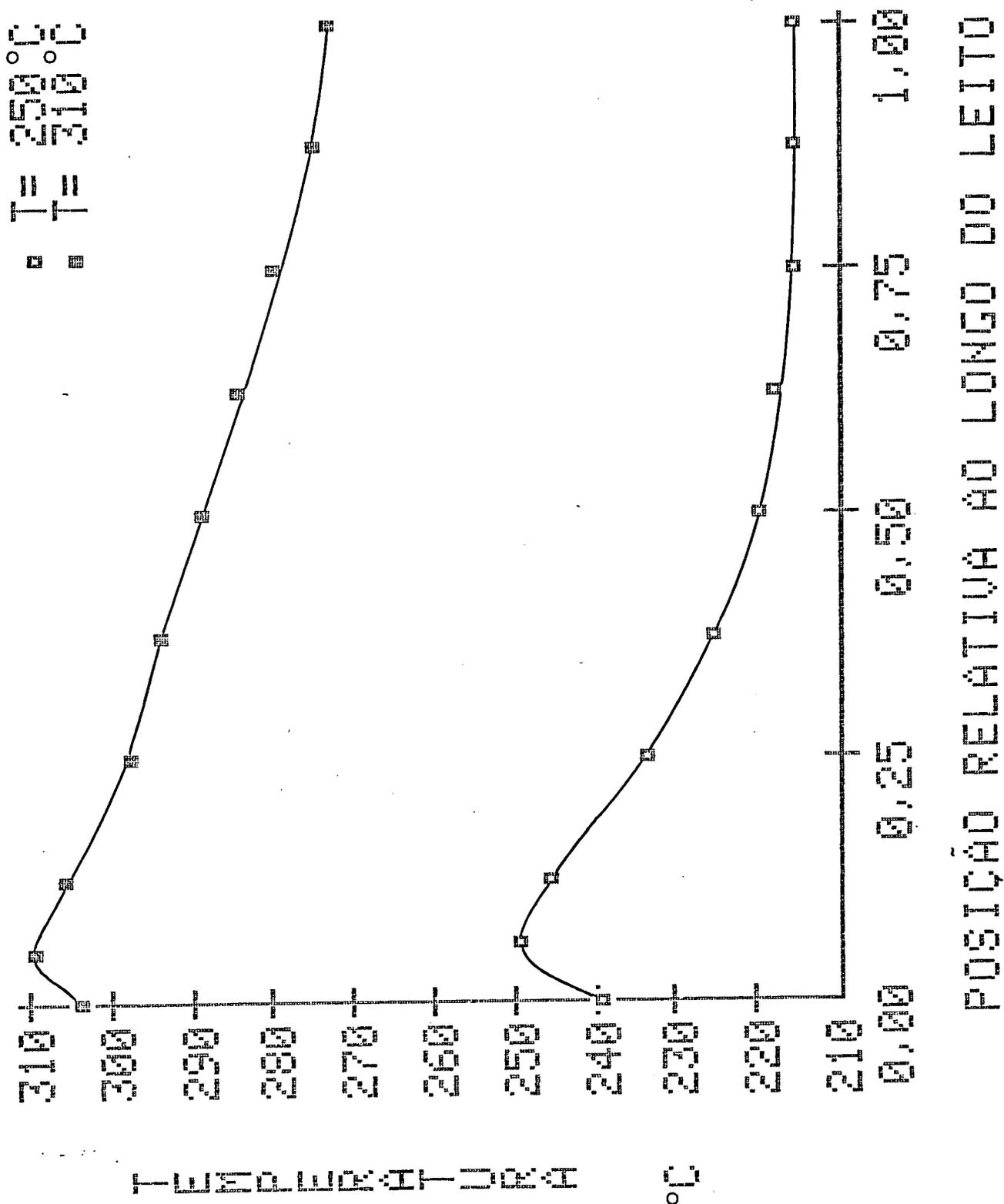


FIGURA 20 - PERFIL AXIAL DE TEMPERATURA. INFLUÊNCIA DA ALTA TEMPERATURA (CATALISADOR FFV).

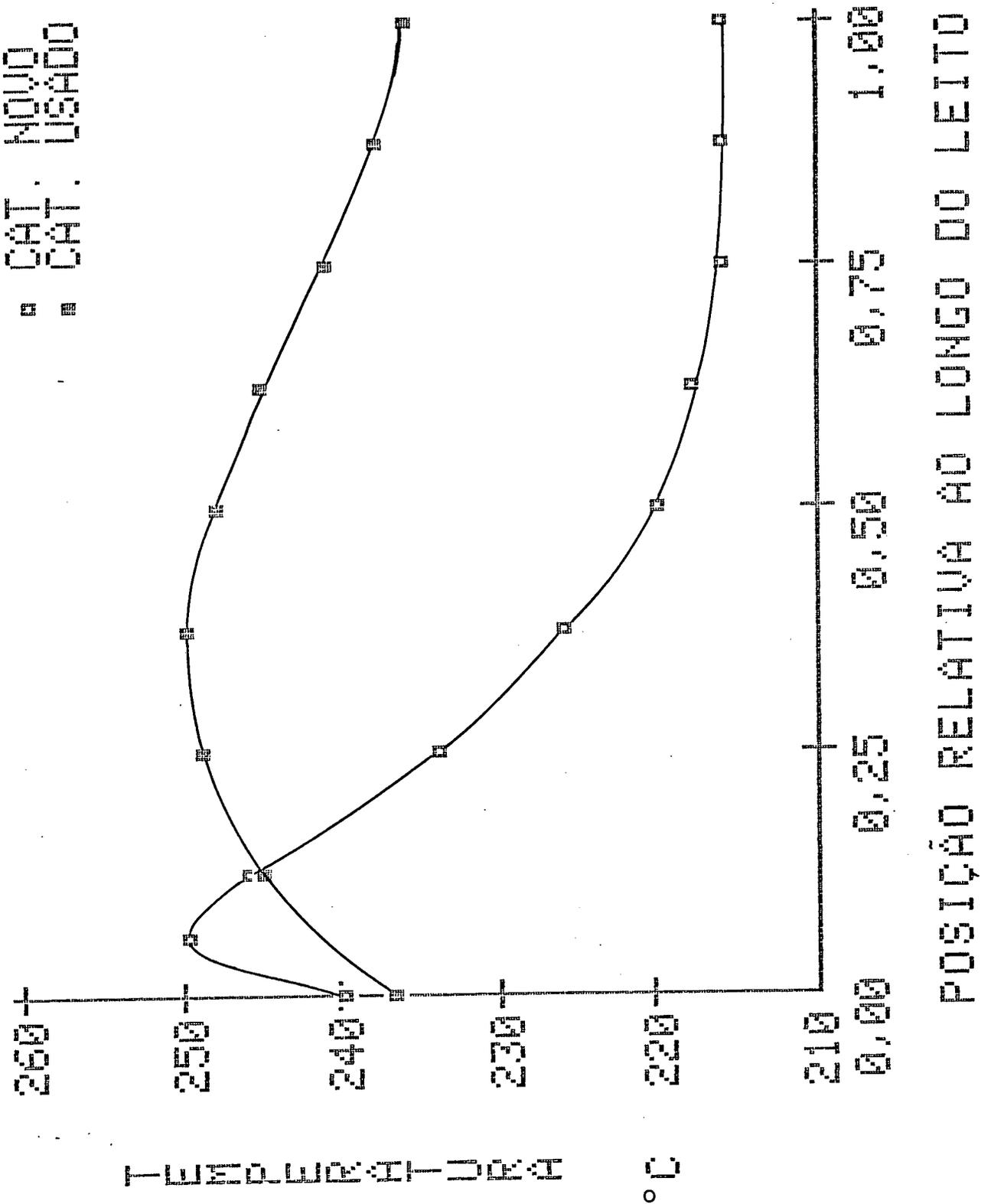


FIGURA 21 - PERFIL AXIAL DE TEMPERATURA. INFLUÊNCIA DA DESATIVAÇÃO (CATALISADOR FFV).

do que o que se tinha inicialmente.

A observação desses resultados, juntamente com as alterações de conversão, observadas na Tabela 13, permitem afirmar que houve profundas modificações do catalisador com o decorrer dos experimentos. Estas alterações podem ser devidas a algum processo de desativação (sinterização, por exemplo), como podem ser devidas a alterações ocorridas pelo simples fato de se passar de uma atmosfera inicialmente bastante redutora ($H_2 + CO$) para uma atmosfera mais oxidante (com presença de CO_2 e H_2O).

5.2. Conversão e Seletividade

5.2.1. Catalisador FFD. Influência da Temperatura de Operação

Na Tabela 12 podem ser observados os resultados obtidos para a conversão do CO e do gás de síntese total ($CO + H_2$), bem como as seletividades para metano, S_{CH_4} , dióxido de carbono, S_{CO_2} , e hidrocarbonetos mais pesados do que metano, $S_{C_2^+}$ (obtidos por balanço), segundo os resultados das análises cromatográficas do gás residual.

Os valores de $\epsilon [= (1 - RV) \times 100]$ representam a contração volumétrica ocorrida no interior do reator e dão mostra da condensação ocorrida. O valor obtido para $250^\circ C$ foi 79% maior do que a $220^\circ C$ e 71% maior do que a $280^\circ C$, o que mostra que a hidrocondensação passa por um máximo, em torno de $250^\circ C$.

. Conversão do Gás de Síntese ($X_{CO + H_2}$):

A conversão total aumentou muito de 220 para $250^\circ C$ (aumento de 75%) e se manteve praticamente no mesmo valor para $280^\circ C$.

TABELA 12 - Resultados de conversão e seletividade para o catalisador FFD

T (°C)	ϵ	X_{CO+H_2}	X_{CO}	X_{CO+HC}	X_{CO+C_n} (n > 1)	X_{CO+CO_2}	S_{CH_4}	S_{CO_2}	$S_{C_2^+}$
220	6,7	11,4	13,0	6,3	4,6	6,7	12,9	51,6	35,5
250	12,0	18,0	25,2	11,6	7,2	13,6	8,8	54,0	37,2
280	7,0	18,6	32,2	5,4	2,1	26,8	10,4	83,2	6,4

. Conversão do Monóxido de Carbono:

A conversão total do CO, X_{CO} , cresceu à medida que se aumentou a temperatura. Para os hidrocarbonetos a conversão do CO, $X_{CO \rightarrow HC}$, passou por um máximo a 250°C, inclusive excluindo-se o metano, $X_{CO \rightarrow C_n (n > 1)}$, e cresceu ainda mais para o dióxido de carbono, $X_{CO \rightarrow CO_2}$, quando se foi de 220°C para 280°C.

O aumento de temperatura teve por efeito aumentar a formação de CO₂ em detrimento da formação de hidrocarbonetos, o que pode ser mais facilmente verificado pelos dados de seletividade.

REINHARDT⁴, trabalhando com catalisador virgem observou praticamente as mesmas tendências, com exceção da conversão para hidrocarbonetos que no seu caso aumentou sempre com o aumento de temperatura.

. Seletividade para Metano e Hidrocarbonetos mais Pesados (S_{CH_4} e $S_{C_2^+}$):

Ao contrário do que ocorreu para os hidrocarbonetos mais pesados, a seletividade para CH₄ passou por um mínimo a 250°C. Observe-se, contudo, que o efeito da temperatura foi menos pronunciado para o CH₄ do que para C₂⁺, que caiu bruscamente quando se passou de 250 para 280°C.

. Seletividade para Dióxido de Carbono (S_{CO_2}):

Os valores obtidos para S_{CO_2} foram surpreendente altos, embora fosse esperada a tendência de aumento de formação de CO₂ com o aumento de temperatura. REINHARDT⁴, por exemplo, obteve seletividade de 33,58% trabalhando com catalisador FFV a 280°C e $d_p = 1,88$ mm.

5.2.2. Catalisador FFV

A Tabela 13 mostra os resultados de conversão e seletividade obtidos para o catalisador FFV em função do tamanho médio de partícula, d_p , velocidade espacial, s , e temperatura. Os resultados duplicados mostrados para cada experimento são derivados, na linha superior, da análise de argônio (conforme discutido no item 4.5.4) e, na linha inferior (entre parênteses), da medida direta da razão volumétrica, RV. Em geral houve boa concordância entre os valores obtidos pelos dois métodos, como pode ser observado pelo exame da tabela. (A menos que se faça referência em contrário, tomaremos para discussão os resultados obtidos com a análise de argônio).

5.2.2.1. Influência da Velocidade Espacial

A influência da velocidade espacial sobre os resultados de conversão e seletividade, e sobre a distribuição de produtos deve ser analisada comparando-se os experimentos nº 3 e nº 4 (Ver Tabela 13. Como já foi dito anteriormente, as análises com relação ao experimento nº 2 (onde $s = 4$ Nml/g.min) ficaram prejudicadas em função da não reativação do catalisador.

Analisando-se a passagem de $s = 8$ para $s = 12$ Nml/g.min, foram observados os seguintes efeitos:

• Conversão do Gás de Síntese ($X_{CO + H_2}$)

Houve queda muito grande da conversão total do gás de síntese (da ordem de 57%) com o aumento de 50% na velocidade espacial. Note-se que a 4 Nml/g.min a conversão total permaneceu abaixo do valor inicial quando $s = 8$ Nml/g.min.

TABELA 13- Resultados de conversão e seletividade para o catalisador FFV. P = 2 MPa (20atm)

Nº exp.	Parâmetros		T (°C)	ε _{Ar} (%)	X _{CO+H₂}	X _{CO}	X _{CO+HC}	X _{CO+C_n} (n > 1)	X _{CO+CO₂}	S _{CH₄}	S _{CO₂}	S _{C₂} ⁺
	d _p (mm)	s (NmL/g.min)										
1	4,06	8	250	21,9 (22,7)	39,2 (39,8)	68,5 (68,8)	30,9 (31,6)	24,3 (25,1)	37,6 (37,2)	9,6 (9,5)	54,8 (54,0)	35,6 (36,5)
2	1,02	4	250	20,6 (26,9)	29,5 (35,1)	42,2 (46,8)	23,8 (29,9)	20,6 (26,9)	17,9 (16,4)	8,8 (7,3)	42,3 (35,2)	48,9 (57,5)
3	1,02	8	250	30,6 (33,7)	46,9 (49,3)	77,9 (78,9)	44,0 (46,5)	38,0 (40,7)	33,8 (32,3)	7,8 (7,4)	43,4 (41,0)	48,8 (51,6)
4	1,02	12	250	15,2 (19,3)	20,1 (24,0)	32,1 (31,4)	18,6 (22,6)	16,8 (20,8)	8,7 (8,8)	5,8 (5,6)	28,9 (28,1)	65,3 (66,3)
5	1,02	8	310	53,7 (41,7)	63,1 (53,5)	72,6 (65,6)	67,9 (49,3)	64,1 (43,3)	12,9 (16,2)	6,6 (9,2)	17,7 (24,7)	75,7 (66,1)
6	1,02*	8	250	10,7 (7,0)	12,4 (8,8)	15,7 (12,2)	13,5 (9,9)	12,6 (9,0)	2,2 (2,3)	5,3 (7,1)	14,2 (19,0)	80,5 (73,9)

*Repetição sem reativação.

. Conversão do Monóxido de Carbono

A queda na conversão total do gás de síntese com o aumento de s decorreu principalmente da diminuição da conversão total do CO , como pode ser verificado na Tabela 13. Esta queda foi muito expressiva para a conversão para CO_2 (74%), hidrocarbonetos totais (58%) e mesmo excetuando-se o metano (56%). Novamente a passagem de $s = 12$ para $s = 4$ Nml/g. min. não repôs as condições iniciais de conversão.

. Seletividade para Metano e Hidrocarbonetos mais Pesados

Com o aumento da velocidade espacial (de 8 para 12 Nml/g. min) houve redução na seletividade para CH_4 ao mesmo tempo em que cresceu a seletividade para hidrocarbonetos mais pesados. A redução para $s = 4$ Nml/g. min, neste caso, favoreceu a seletividade para metano e repôs o nível de seletividade de C_2^+ para os valores relativos a $s = 8$ Nml/g.min.

. Seletividade para Dióxido de Carbono

O aumento da velocidade espacial para 12 Nml/g.min reduziu bastante (33%) a seletividade para CO_2 , sendo esta resposta igual ao valor inicial de $s = 8$ Nml/g.min quando se passou a operar a 4 Nml/g.min.

5.2.2.2. Influência do Tamanho Médio de Partícula

Para os testes com $d_p = 4,06$ mm e $d_p = 1,02$ mm o catalisador FFV foi igualmente ativado, presumindo-se que os testes n° 1 e n° 3 foram realizados em igualdade de condições para que se pudes-

se observar o efeito do tamanho do catalisador. Deve-se comparar os resultados desses dois experimentos.

. Conversão do Gás de Síntese ($X_{CO + H_2}$):

Com o aumento do tamanho médio de partícula de 1,02 para 4,06 mm pode-se observar da Tabela 13 que há uma redução de aproximadamente 16% na conversão do gás de síntese. A redução é um pouco maior se considerarmos os resultados obtidos pela medida direta das vazões (dados entre parênteses).

. Conversão do Monóxido de Carbono

A conversão total de CO, X_{CO} , com o aumento do tamanho de partícula passou de 71,9% para 68,5% (redução de 12%) sendo portanto um pouco menos sensível do que a conversão líquida de H_2 (Lembre-se que pode haver reação paralela com formação de hidrogênio).

A conversão do CO para hidrocarbonetos diminui para partículas maiores (Ver $X_{CO \rightarrow HC}$ e $X_{CO \rightarrow C_n}$), o que não ocorre para a conversão para CO_2 . Novamente aqui a maior formação de CO_2 vem em prejuízo da conversão para produtos hidrogenados.

. Seletividade para Metano e Hidrocarbonetos mais Pesados

A diminuição da conversão para hidrocarbonetos vem acompanhada de alterações nas seletividades. Com efeito, a seletividade para metano, S_{CH_4} , foi levemente aumentada enquanto que a seletividade para C_2^+ caiu mais pronunciadamente (27%).

. Seletividade para Dióxido de Carbono

A seletividade para CO_2 aumentou para $d_p = 4,06$ mm. Este aumen-

to (de 26%) está em consonância com o aumento de X_{CO+CO_2} .

5.2.2.3. Influência da Temperatura

Na seqüência dos experimentos com variação da velocidade espacial passou-se a operar com $s = 8 \text{ Nm}^3/\text{g}\cdot\text{min}$ (condição inicial) porém elevando-se a temperatura de 250 para 310°C. Como esta elevação foi muito alta (60°C), acredita-se que os resultados de tendências devidos ao aumento de temperatura não tenham sido muito afetados pelas modificações ocorridas com o catalisador ao longo desses experimentos.

. Conversão do Gás de Síntese ($X_{CO + H_2}$):

Houve aumento bastante pronunciado (de 47% para 63%) na conversão total do gás, com o aumento de temperatura.

. Conversão do Monóxido de Carbono

A conversão total do CO foi levemente reduzida (da ordem de 7%) donde se conclui que houve aumento significativo no consumo de H_2 . Observa-se da Tabela 13 que a conversão de CO para hidrocarbonetos aumentou significativamente (54%) com o aumento de temperatura para 310°C, em detrimento da conversão para CO_2 que foi reduzida de 33,8% para 12,9%.

. Seletividade para Metano e Hidrocarbonetos mais Pesados

Embora fosse esperado um aumento significativo na seletividade para CH_4 , o mesmo só é constatado quando se analisa os dados obtidos pelas medidas diretas de vazão. Neste caso, inclusive pela

diferença dos valores, acredita-se que pode ter ocorrido imprecisão na análise do argônio.

A seletividade para C_2^+ cresceu com o aumento de temperatura, como se poderia esperar pelos resultados de conversão para hidrocarbonetos e seletividade para metano.

. Seletividade para Dióxido de Carbono

Houve redução muito pronunciada na seletividade para CO_2 (da ordem de 59%) com o aumento de temperatura.

5.2.2.4. Efeito de Desativação

No experimento nº 6 foram repetidas todas as condições operacionais do experimento nº 3, com exceção da redução com H_2 . A comparação entre os resultados obtidos com estes dois experimentos demonstram, portanto, as alterações ocorridas no catalisador ao longo dos experimentos.

. Conversões (X_{CO+H_2} , X_{CO} , $X_{CO \rightarrow HC}$, $X_{CO \rightarrow C_n}$, $n \geq 1$):

Ao se repetir as condições iniciais de operação foram observadas reduções significativas nas conversões: X_{CO+H_2} passou de 46,9% para 12,4% (redução de 74%) e, X_{CO} caiu de 77,9% para 15,7% (redução de 80%). Essas variações nas conversões totais, tanto do gás de síntese quanto do CO isoladamente, refletem o baixo rendimento observado para a formação de hidrocarbonetos (Ver $X_{CO \rightarrow HC}$), incluindo ou não o metano ($X_{CO \rightarrow C_n}$). Da mesma forma a conversão para CO_2 ($X_{CO \rightarrow CO_2}$) caiu drasticamente de 33,8% para 2,2%.

O que confirma as alterações do catalisador, comentadas an-

teriormente são as alterações observadas nas seletividades:

. Seletividade para Metano e Hidrocarbonetos mais Pesados

No experimento-repetição houve leve decréscimo na seletividade para metano (de 7,8 para 5,3%, considerada pela análise de argônio) e aumento significativo na seletividade para hidrocarbonetos mais pesados. S_{C_2+} passou de 48,4% para 80,5%. Simultaneamente, foi observada uma queda muito grande na seletividade para CO_2 , que passou de 43,4% para 14,2%. Logo, estes resultados comprovam, alterações bastante pronunciadas do comportamento inicial do catalisador FFV.

5.3. Distribuição dos Produtos

5.3.1. Catalisador FFD

As Figuras 22 a 30 mostram o comportamento das curvas de distribuição de produtos na fase líquida, em % em massa, em função do número de átomos de carbono, para o catalisador FFD, e sua dependência com a temperatura de operação. (Ver também a Tabela 14).

Na Figura 22 observa-se que houve maior seletividade quando se operou a 250°C, atingindo-se um máximo de 7% em massa na fração líquida (exclusive água e compostos nela dissolvidos) para produtos C_{12} . Considerando-se as faixas definidas como equivalentes à gasolina e óleo Diesel, a melhor seletividade a 250°C também pode ser observada pelo exame da Tabela 16. É interessante notar que este foi o melhor resultado observado para a seletividade em Diesel (41,3% em massa) entre todas as corridas efetuadas com o catalisador de ferro fundido. Observe-se, no entanto, que este foi o teste onde os compostos não identificados estão em menor quantidade.

TABELA 14 - Composição em % em massa para os produtos da fase líquida orgânica. Catalisador FFD
(Valores médios)

Nº do experim.	T (°C)	n-Parafi- nas	α-Olefinas	Cis-β- Olefinas	Trans-β- Olefinas	β-Olefinas totais	Outros hidrocar- bonetos	Produtos oxigena- dos
1	220	33,9	19,9	3,5	0,5	4,0	22,6	19,6
2	250	30,6	22,1	3,7	1,0	4,7	24,7	17,9
3	280	18,7	32,8	3,6	1,1	4,7	33,8	10,0

TABELA 15 - Composição em % em massa para os produtos da fase líquida orgânica. Catalisador FFV
(Valores médios)

Nº do experim.	Parâmetro principal	n-Paraf.	α -Olefinas	Cis- β - Olefinas	Trans- β - Olefinas	β -Olefinas totais	Outros hi- drocarbone tos	Produ- tos Oxi- genados
1	$d_p = 4,06$ mm	26,4	22,1	3,1	0,5	3,6	31,2	16,7
2	$s = 4$ Nml/g.min.	31,4	20,7	5,7	1,7	7,4	21,4	19,1
3	$s = 8$ Nml/g.min.	30,9	24,3	3,1	1,5	4,6	18,5	21,7
4	$s = 12$ Nml/g.min.	30,5	23,3	3,2	1,4	4,6	20,2	21,4
5	$T = 310^\circ\text{C}$	24,5	24,3	5,2	3,6	8,8	33,2	9,2

TABELA 16 - Composição em % em massa para os produtos da fase líquida orgânica, distribuídos por classe de compostos, em diferentes frações.

Fração	nº do exper.	Catalisador FFV					Catalisador FFD					
		1	2	3	4	5	1	2	3			
Classe de com- postos												
n-Paraf.			7,4	11,3	7,1	12,3	3,4	3,7	4,3			
α-Olef.	Não		7,9	12,3	9,0	17,6	3,4	6,2	9,0			
β-Olef.	quanti- ficados		2,3	1,7	1,7	6,1	0,4	0,7	1,9			
Oxigenados			12,0	14,2	12,2	6,3	9,1	11,7	5,1			
Sub-total			29,6	39,5	30,0	42,3	16,3	22,3	20,3			
n-Paraf.		14,3	14,2	13,2	12,5	7,5	14,4	15,9	9,1			
α-Olef.		15,2	9,7	9,5	10,1	5,9	11,3	14,8	18,5			
β-Olef.		2,5	2,8	1,9	2,2	2,5	2,6	3,0	2,2			
Oxigenados		7,3	4,5	4,2	4,6	1,3	7,8	7,6	3,9			
Sub-total		39,3	31,2	28,8	29,4	17,2	36,1	41,3	33,7			
n-Paraf.		6,7	11,2	7,4	10,8	4,7	17,1	13,3	5,2			
α-Olef.		4,1	2,5	2,0	2,4	0,9	4,8	4,5	5,8			
β-Olef.		0,7	0,8	0,5	0,7	0,2	1,2	1,0	0,8			
Oxigenados		0,5	0,3	0,3	0,4	traços	0,9	0,6	0,4			
Sub-total		12,0	14,8	10,2	14,3	5,8	24,0	19,4	12,2			
Não quantificados (total)		48,7	24,4	21,5	26,3	34,7	23,6	17,0	33,8			

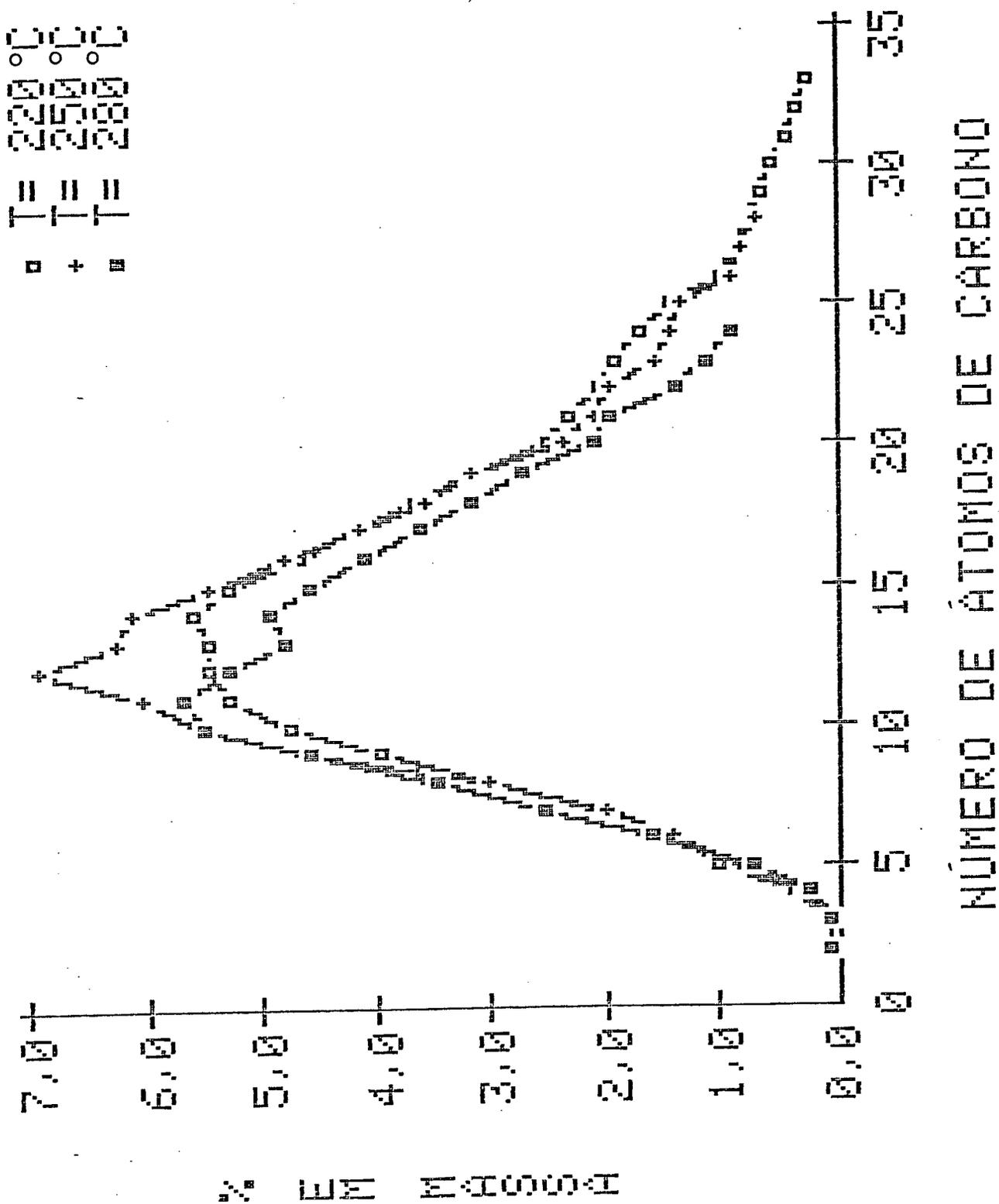


FIGURA 22 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS ORGÂNICOS (HIDROCARBONÉTOS LINEARES + OXIGENADOS. CATALISADOR FFD).

de (17%).

Considerando que o FFD é um catalisador que já não se presta mais para a síntese de amônia (razão pela qual ele já foi descartado do processo), esses resultados são altamente significativos quando se leva em conta a seletividade desejada para a SFT no Brasil, ou seja, há boas potencialidades para se aproveitar para a SFT um catalisador comercial que já não interessa mais ao processo para o qual foi adquirido.

A Figura 23, que destaca apenas a distribuição de hidrocarbonetos, confirma essas observações. Embora haja uma leve tendência à formação de produtos um pouco mais pesados a 220°C, na faixa de interesse a produtividade é maior para operação a 250°C.

A seguir se analisa a distribuição dos produtos pelas classes em que foram separados.

A Figura 24 mostra que a produção de n-parafinas (hidrocarbonetos saturados lineares) acima de C₁₀ foi bastante prejudicada com a passagem da temperatura de operação de 250 para 280°C. (Note-se que alguns desvios apresentados nas curvas de distribuição como, por exemplo, o desvio para n-C₇ a 280°C, pode ser devido a falhas de análise ou de identificação, e não são representativos; foram conservados, no entanto, para maior fidedignidade na apresentação dos resultados).

A presença de uma quantidade maior de olefinas leves (C₅-C₁₁), Figura 25, para a temperatura de 280°C, principalmente α-olefinas, Figura 26, deriva do fato descrito acima, ou seja, da produção preferencial de n-parafinas a temperaturas mais baixas. Conclui-se daí que temperaturas de operação mais elevadas contribuíram para a formação de produtos mais insaturados.

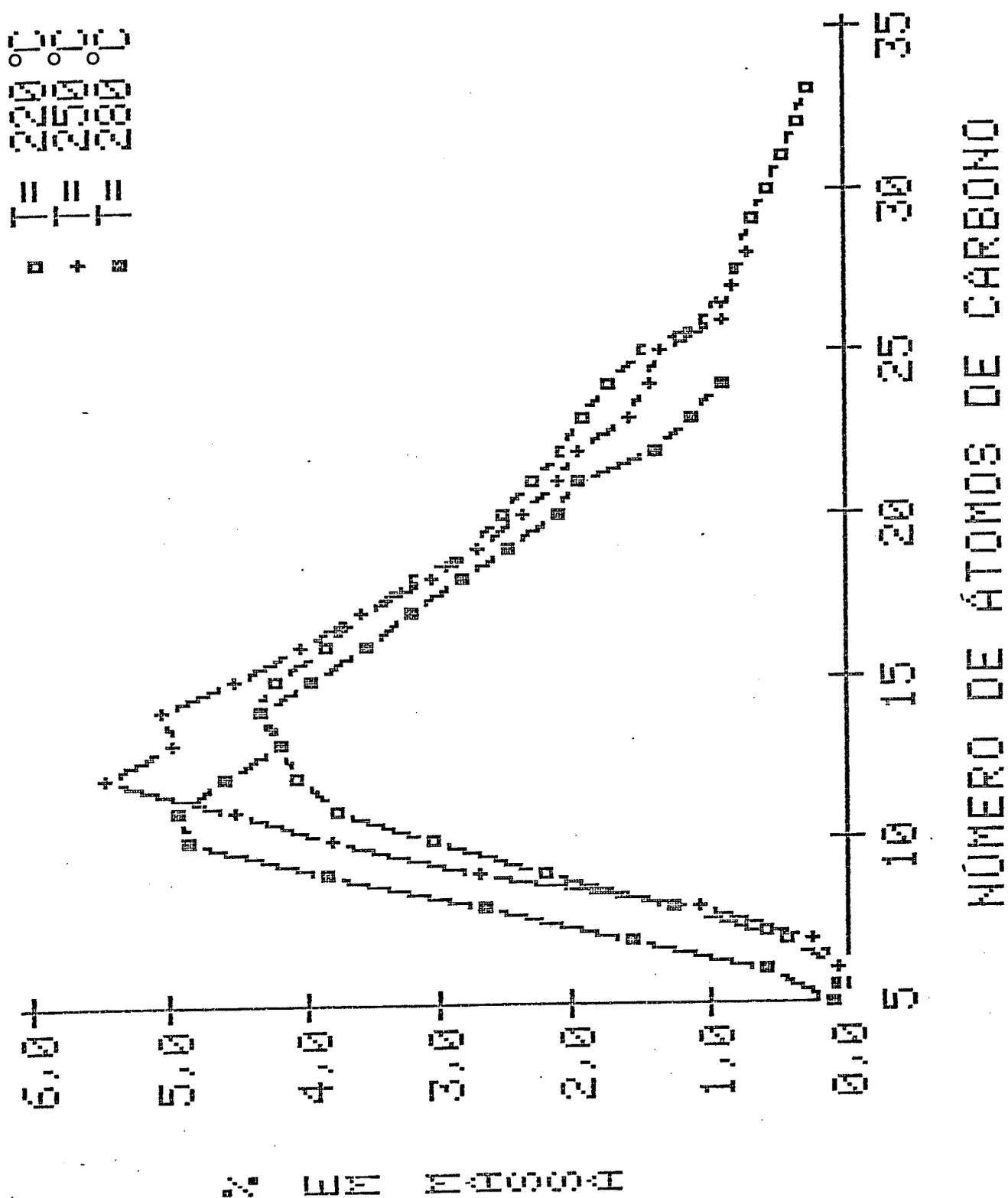


FIGURA 23 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS (CATALISADOR FFD).

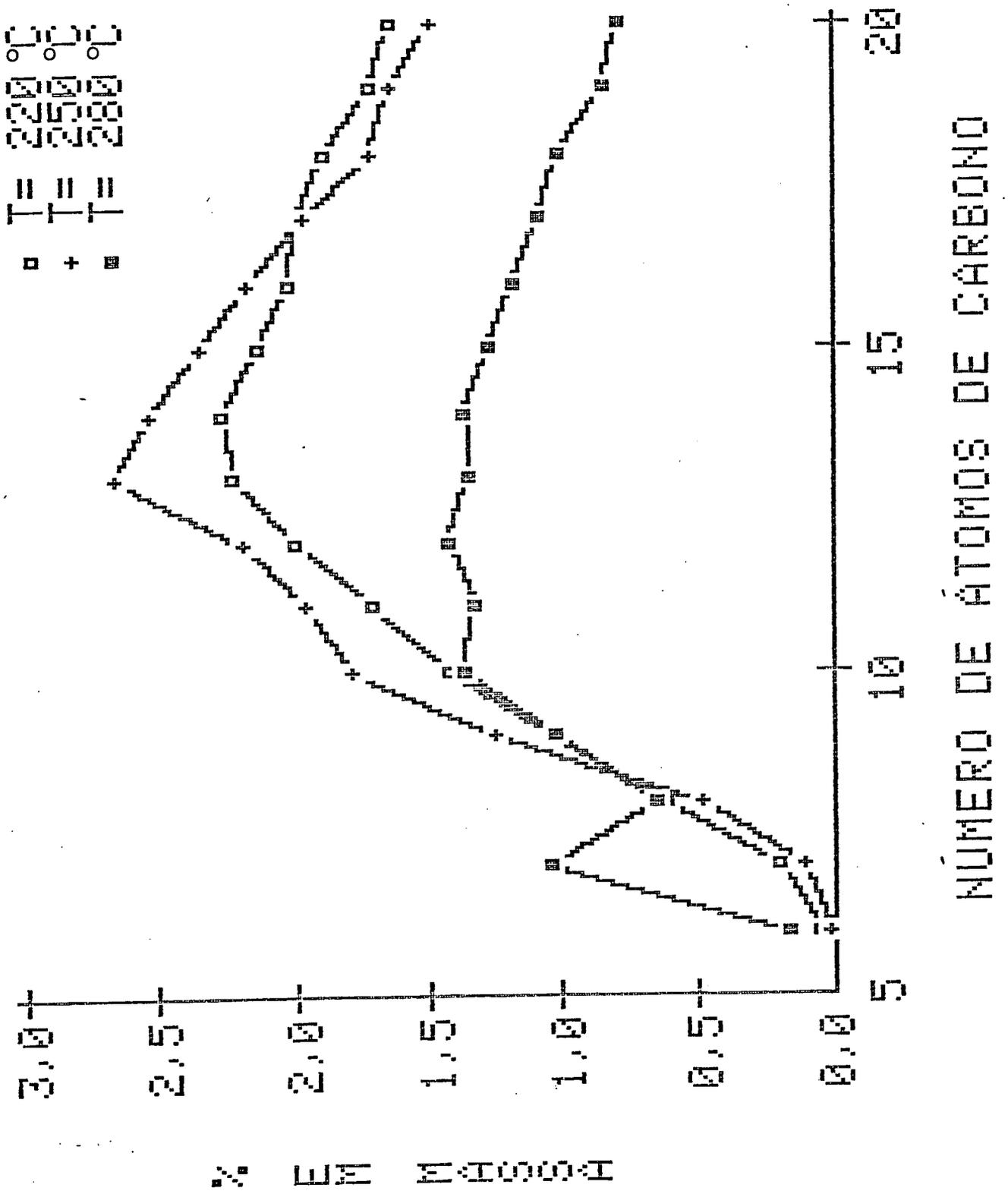


FIGURA 24 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE N-PARAFINAS (CATALISADOR FFD).

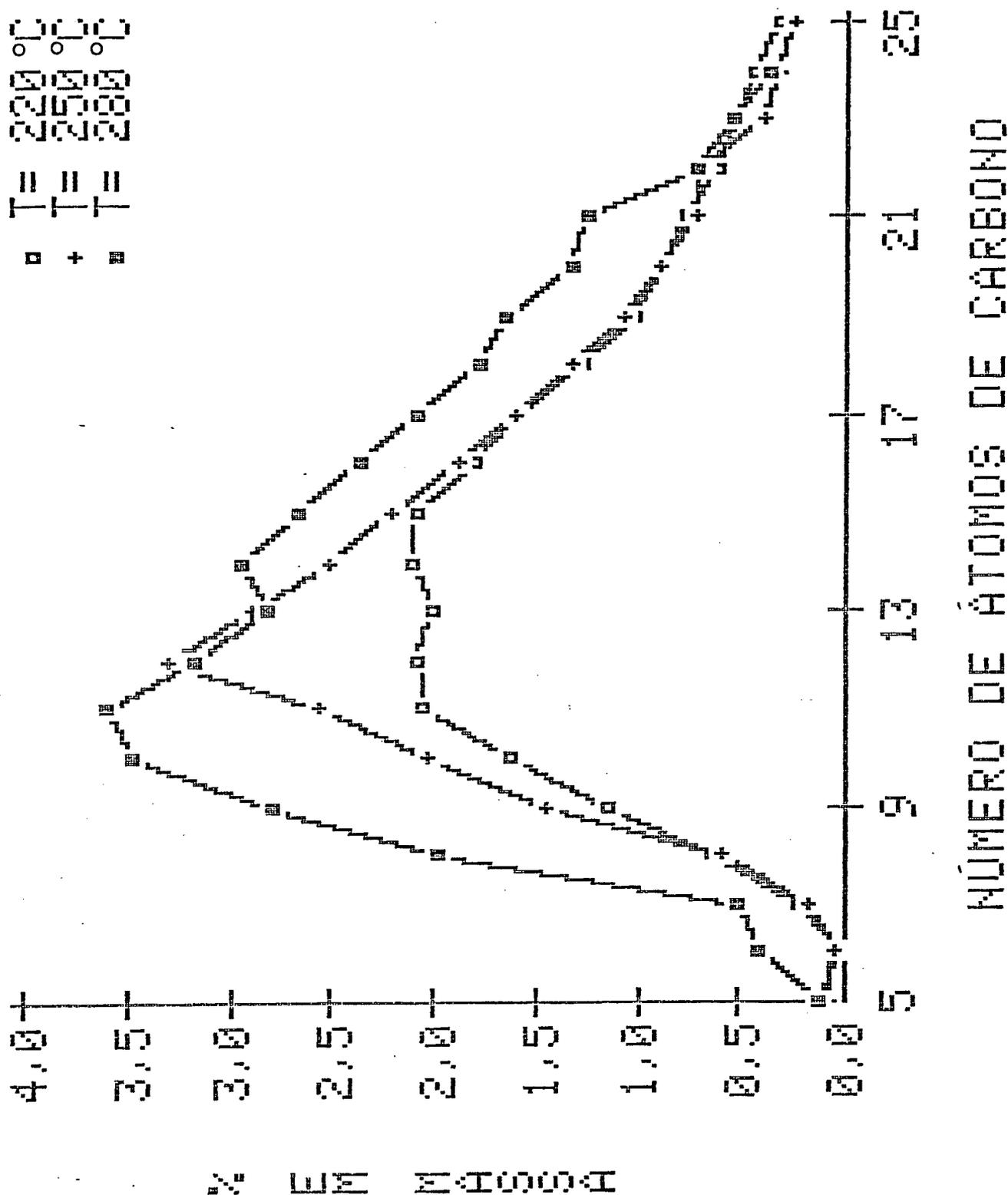


FIGURA 25 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE OLEFINAS (CATALISADOR FFD).

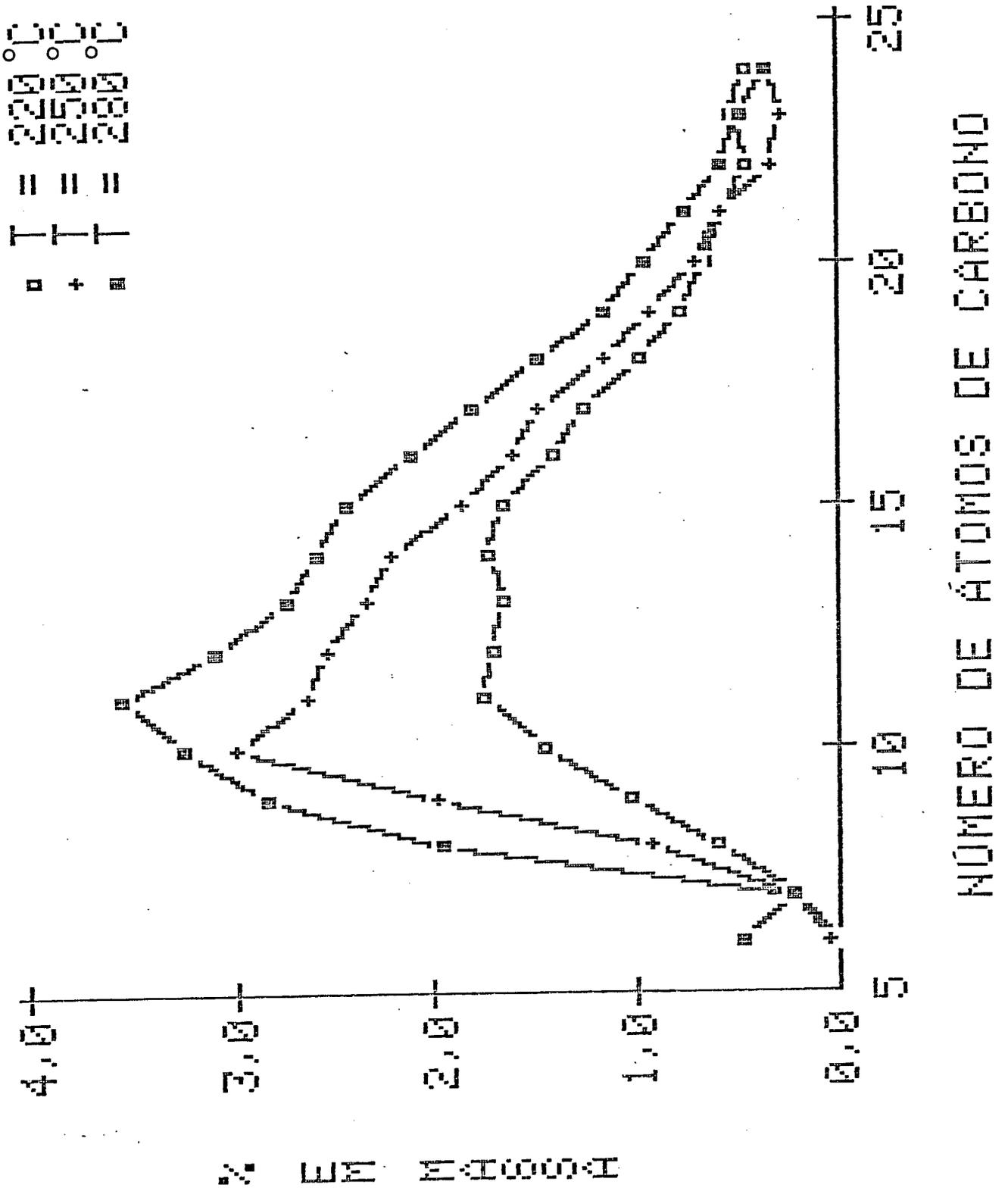


FIGURA 26 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE ALFA-OLEFINAS (CATALISADOR FFD).

Já para as β -olefinas, mostradas na Figura 27, embora os resultados sejam um tanto dispersivos, por razões óbvias de dificuldades de identificação e quantificação desses componentes, se pode afirmar que houve decréscimo acima de C_{10} para a temperatura de 280°C , ou seja, houve maior dificuldade de isomerização $\alpha \rightarrow \beta$ a temperaturas mais altas para produtos mais pesados.

Quando se analisam os isômeros cis- β -olefinas e trans- β -olefinas, separadamente, Figuras 28 e 29, respectivamente, se conclui que os isômeros cis acima de C_{11} foram favorecidos em temperaturas de operação mais baixas (O C_{14} para 250°C deve ser desconsiderado), enquanto que o contrário aconteceu para os isômeros trans.

A inversão que aparece acima de C_{10} , inclusive, para os produtos trans (Figura 29) não tem significação evidente. Note-se, contudo, o baixo percentual desses isômeros, quantificados até um máximo de aproximadamente 0,5% em massa. A tendência apontada, porém, pode ser facilmente constatada.

Ainda considerando os produtos separados na fase orgânica, observa-se que a quantidade de compostos oxigenados (principalmente n-alcoóis), Figura 30, foi enriquecida a 250°C , onde o n-octanol atingiu cerca de 2,5% em massa, e reduziu-se apreciavelmente seu teor quando se passou a operar a 280°C , em cuja temperatura o composto em maior quantidade, n-hexanol, atingiu cerca de 1,2% em massa.

A distribuição de alcoóis na fase aquosa, mostrada na Figura 31, apresentou maior quantidade de alcoóis dissolvidos para a temperatura de operação correspondente a 280°C , exceção feita ao metanol e etanol. Este fato pode ser devido ao período de armazenamento relativamente longo a que as amostras foram submetidas antes de serem analisadas.

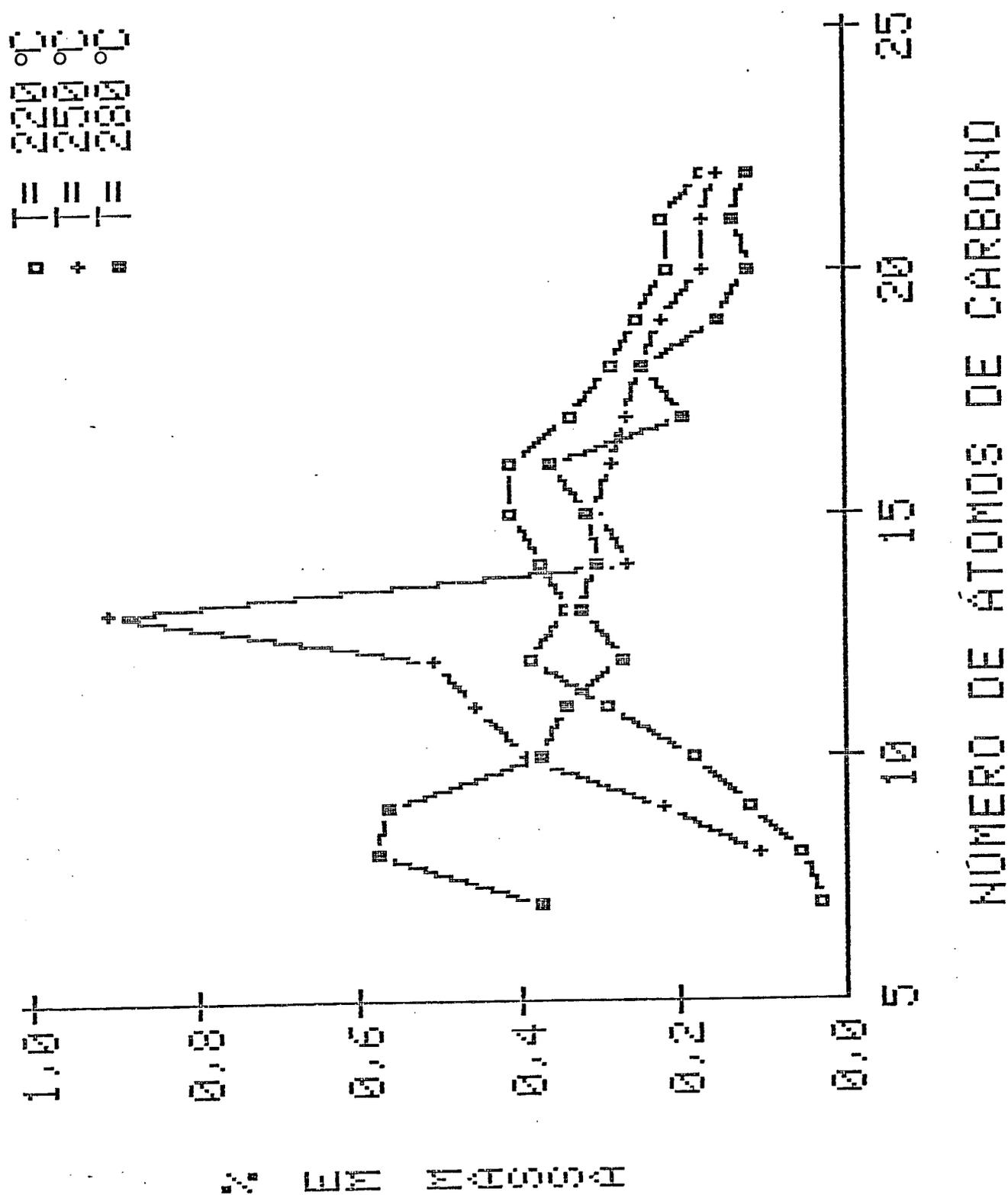


FIGURA 27 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE BETA-OLEFINAS (CATALISADOR FFD).

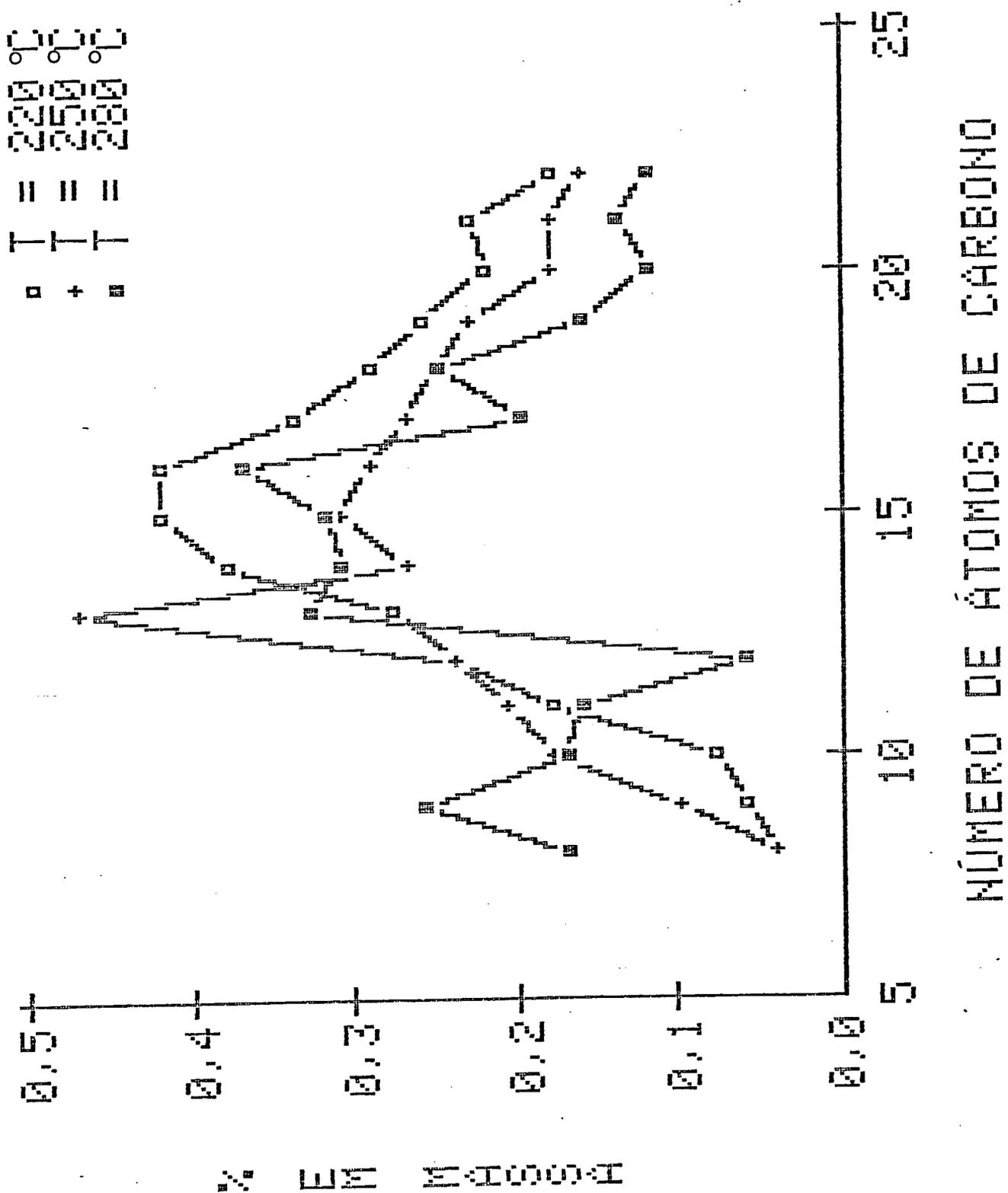


FIGURA 28 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE CIS-BETA-OLEFINAS (CATALISADOR FFD).

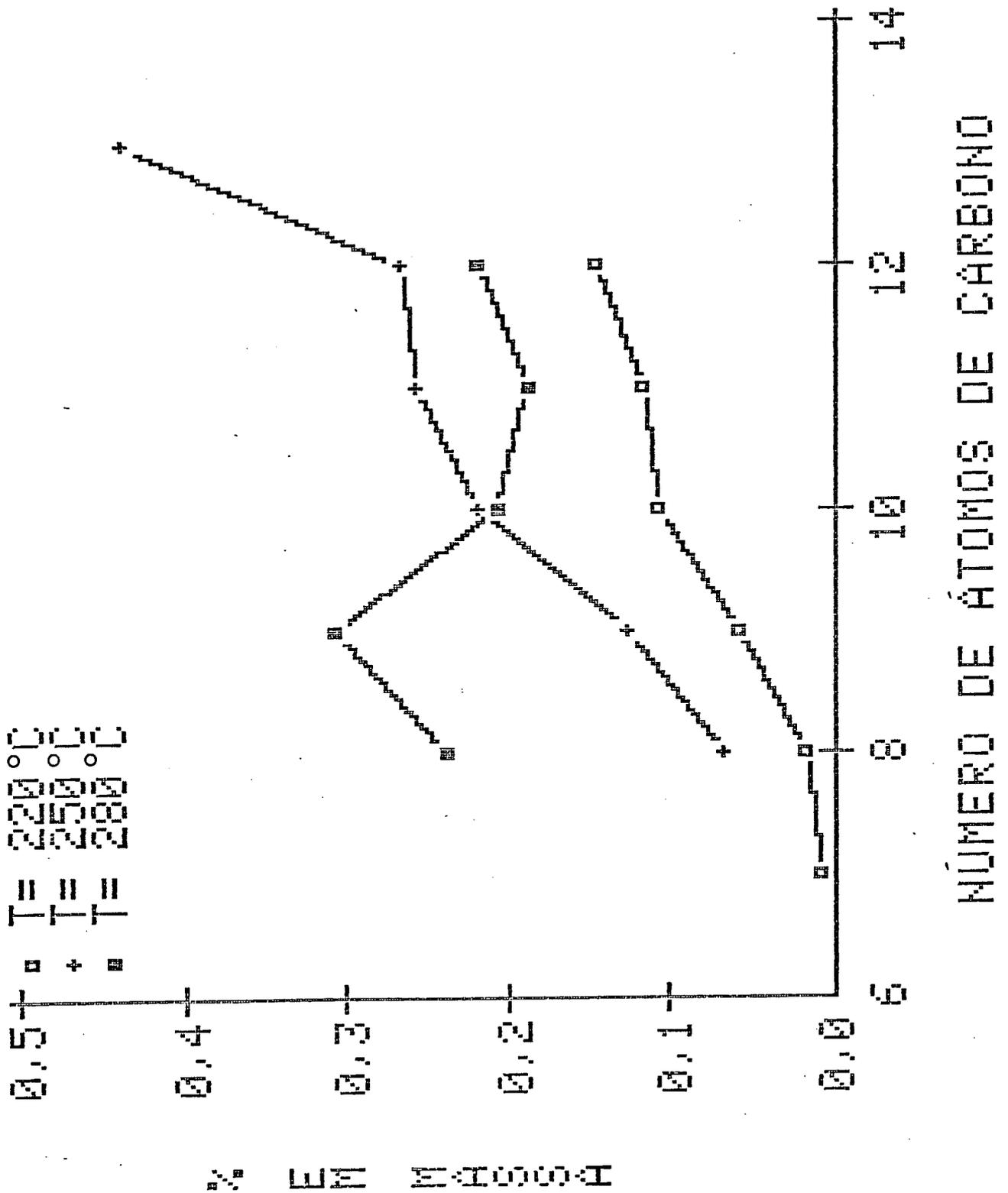


FIGURA 29 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE TRANS-BETA-OLEFINAS (CATALISADOR FFD).

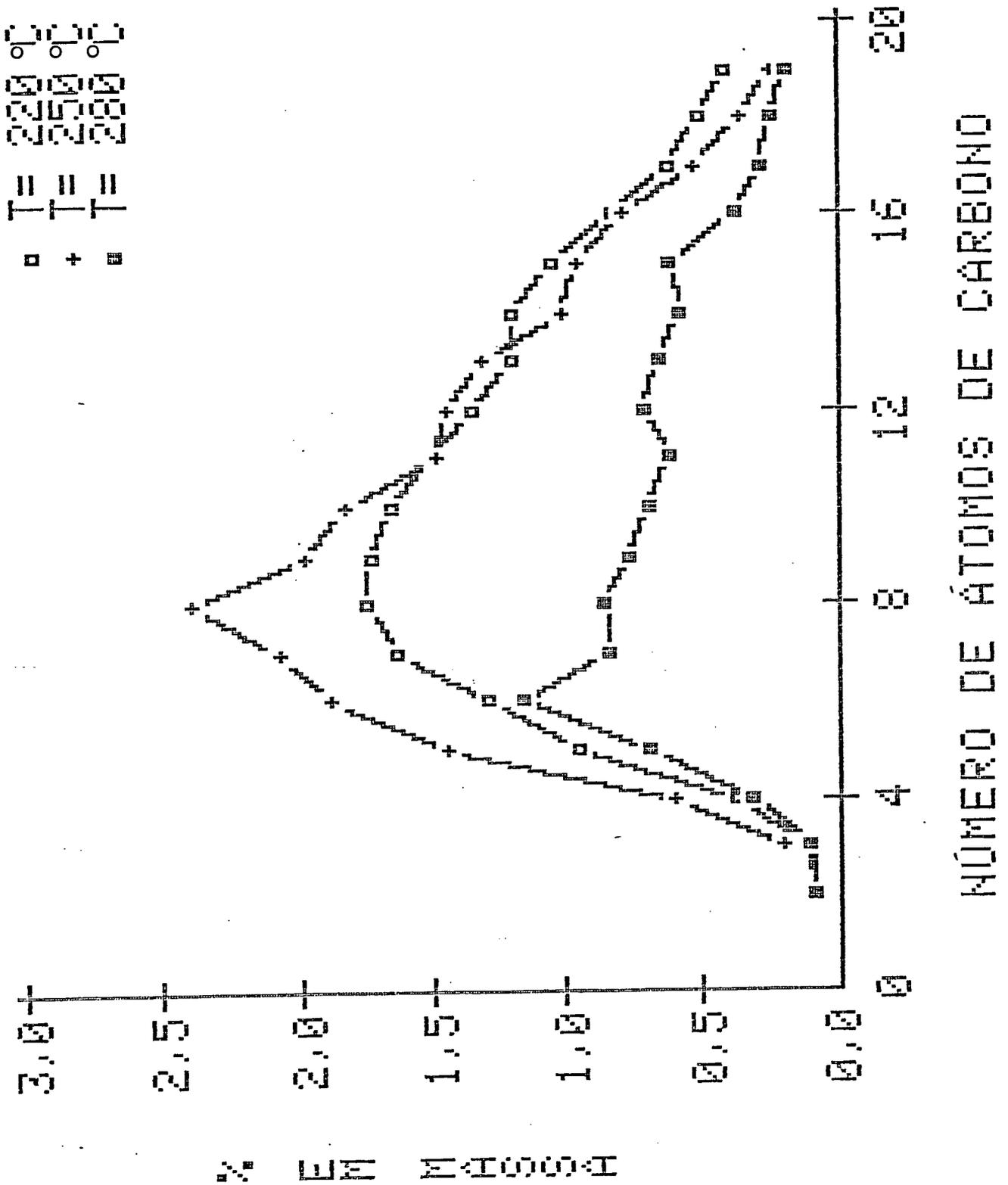


FIGURA 30 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE COMPOSTOS OXIGENADOS (CATALISADOR FFD).

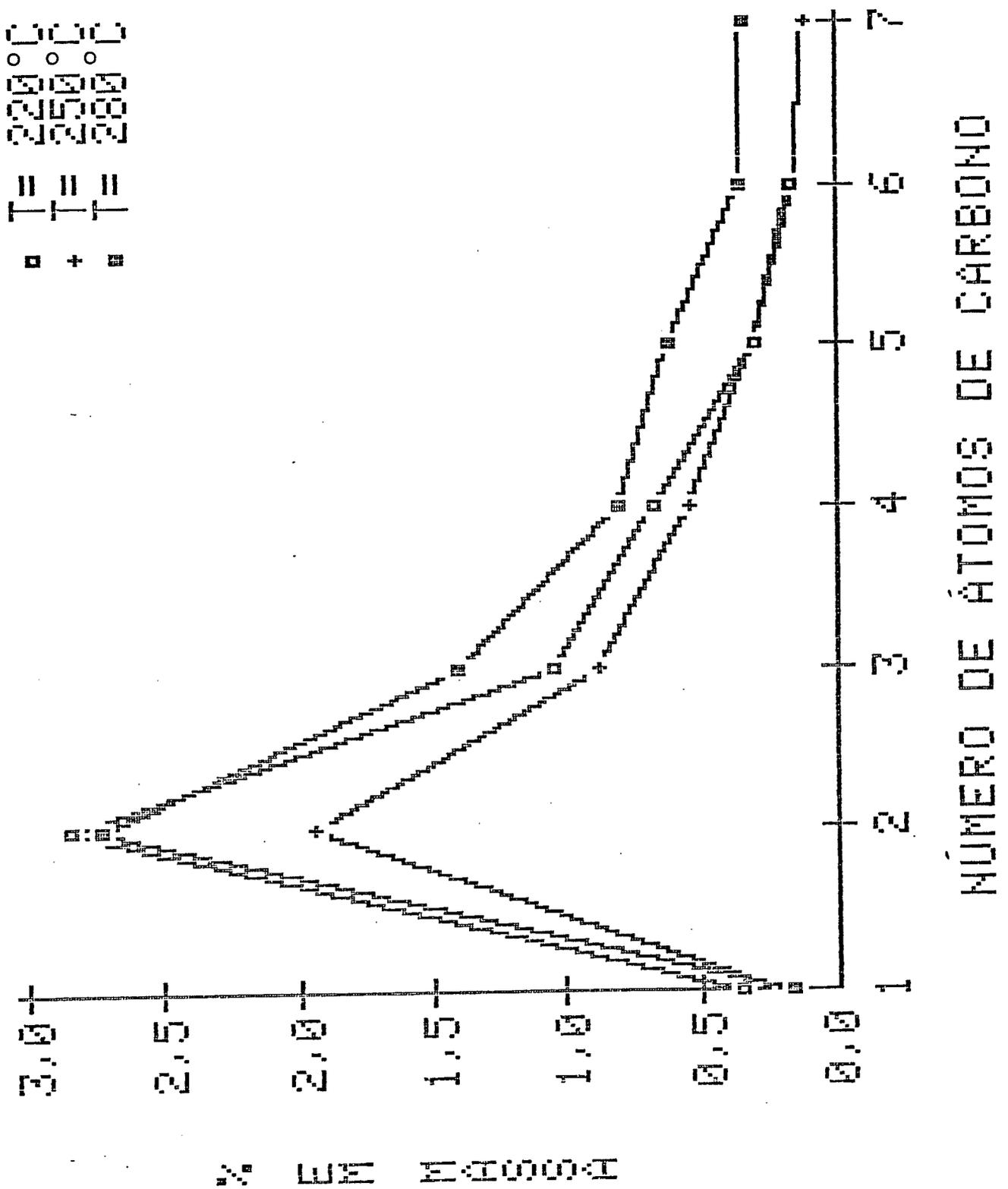


FIGURA 31 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE ALCOÓIS LINEARES NA FRAÇÃO AQUOSA (CATALISADOR FFD).

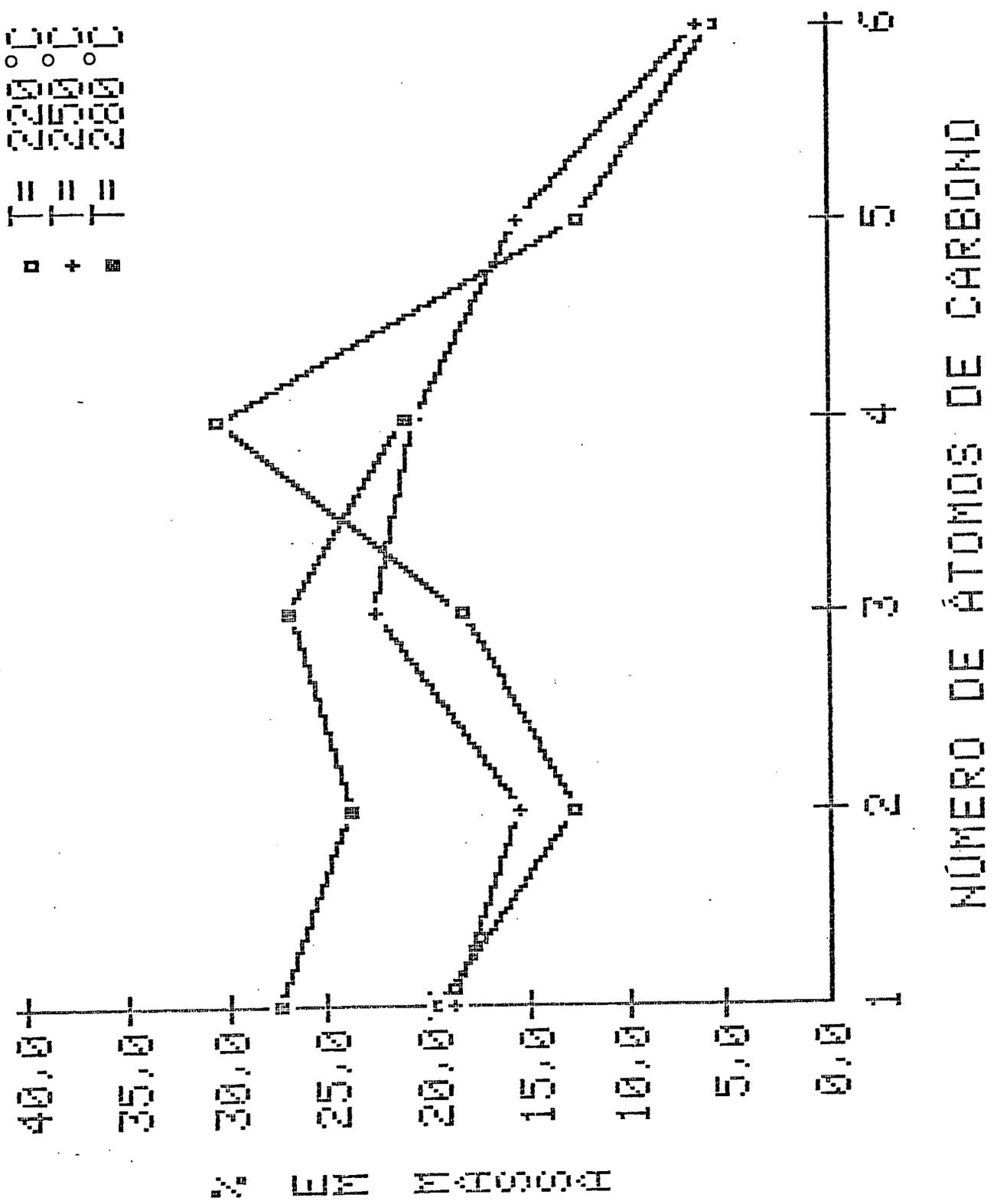


FIGURA 32 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA FRAÇÃO ORGÂNICA GASOSA (CATALISADOR FFD).

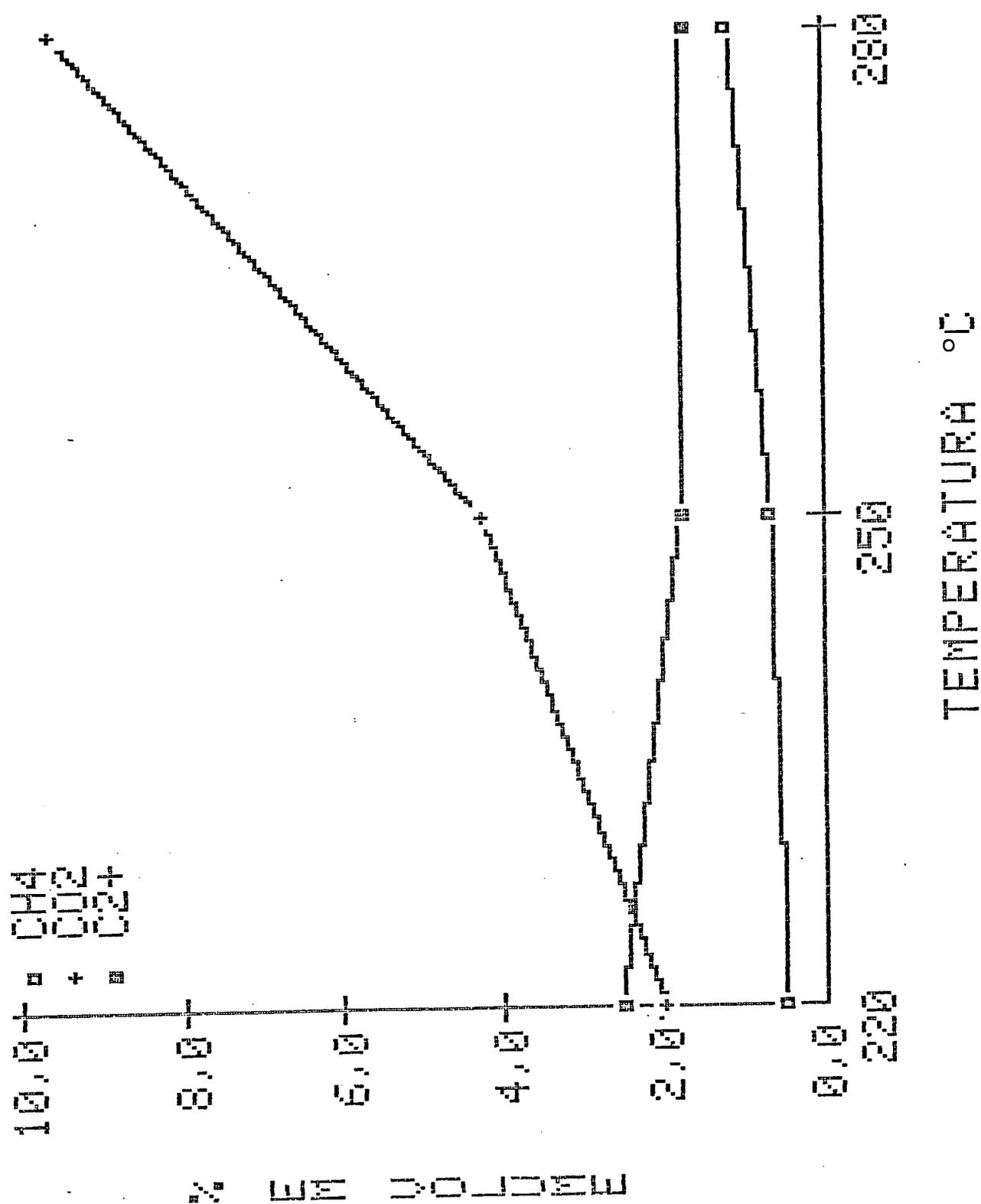


FIGURA 33 - DEPENDÊNCIA DA FORMAÇÃO DE PRODUTOS GASOSOS COM A TEMPERATURA (CATALISADOR FFD).

A Figura 32 mostra a distribuição de hidrocarbonetos na fração orgânica gasosa para o FFD. Embora esses resultados representem a média de várias análises, acredita-se que o ponto relativo ao n-butano a 220°C não seja representativo pois não segue a tendência geral observada. (Como o n-butano foi utilizado como padrão para identificação, é possível que tenha havido alguma contaminação nessa amostra). A concentração de C₂ foi relativamente mais baixa, como esperado. Pode-se afirmar também que houve maior seletividade para hidrocarbonetos mais leves a temperaturas de operação mais elevadas.

Pela Figura 33 ficam caracterizados aumentos das concentrações molares de CH₄ e, principalmente, CO₂ com o aumento de temperatura, com a conseqüente redução, em base volumétrica, de produtos gasosos C₂⁺.

5.3.2. Catalisador FFV

Os resultados para a distribuição de produtos para o catalisador virgem serão apresentados em função das variáveis estudadas. (Ver também a Tabela 15).

5.3.2.1. Influência da Velocidade Espacial

A Figura 34 mostra que em base volumétrica houve maior formação de produtos quando a velocidade espacial foi igual a 8 Nml/g.min. Seria de se esperar que a 4 Nml/g.min, devido ao maior tempo de residência, a produção fosse maior. Esse resultado também confirma a perda de atividade do catalisador.

As Figuras 35 a 39 mostram que se pode conseguir melhor se-

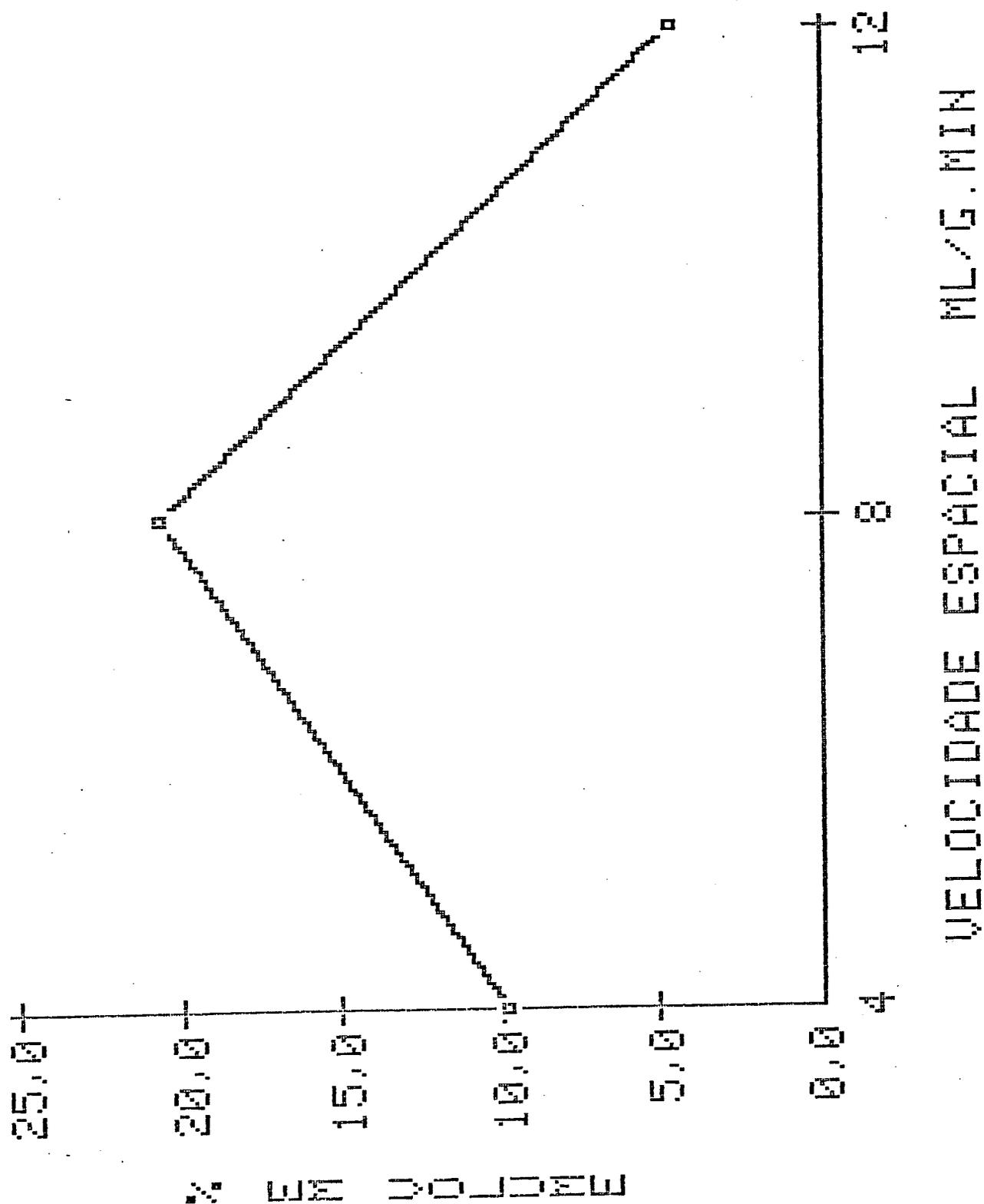


FIGURA 34 - DEPENDÊNCIA DA FORMAÇÃO DE PRODUTOS NA FASE GASOSA COM A VELOCIDADE ESPACIAL (CATALISADOR FFV).

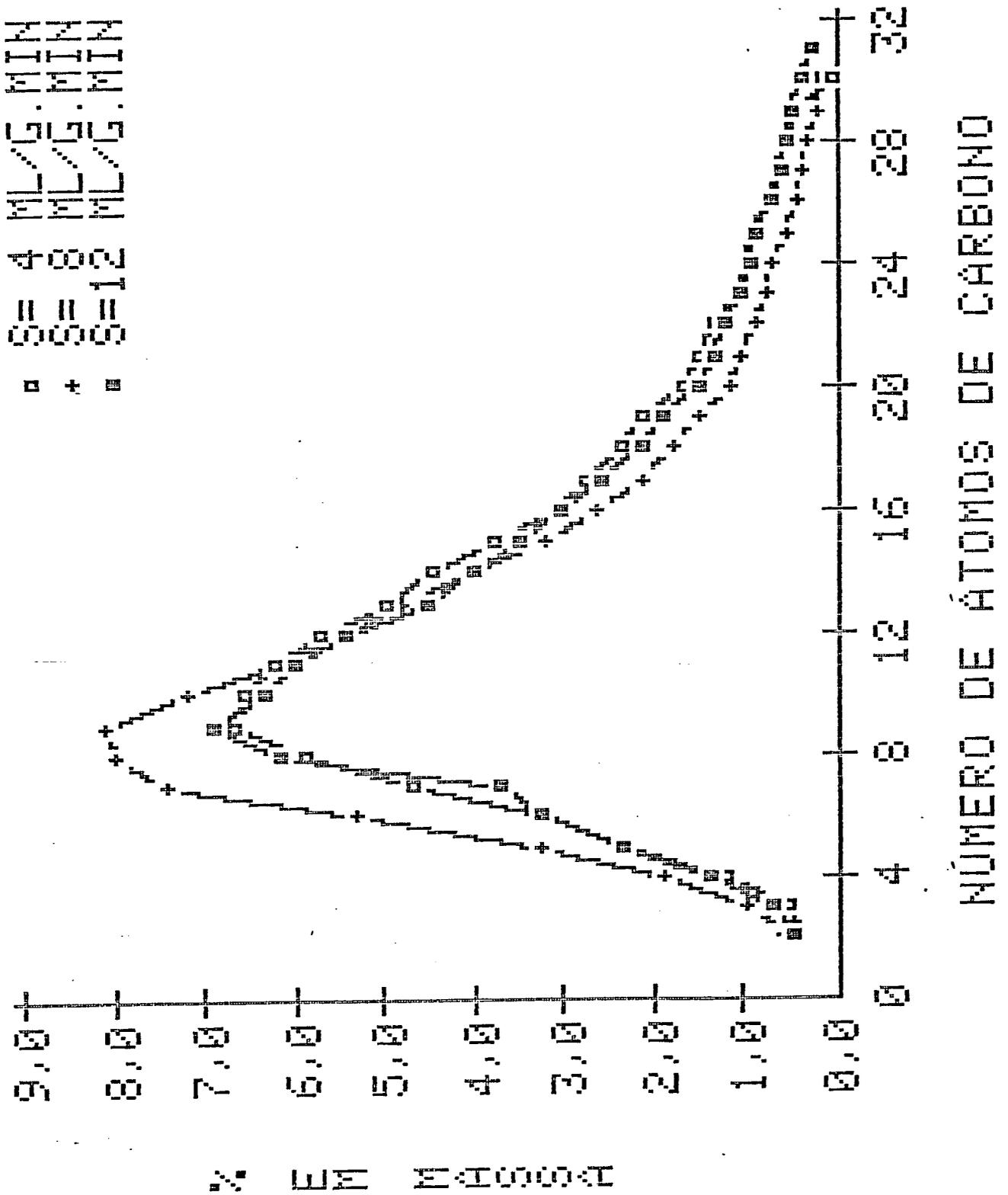


FIGURA 35 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE ESPACIAL NA DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS ORGÂNICOS (HIDROCARBONETOS LINEARES + OXIGENADOS).

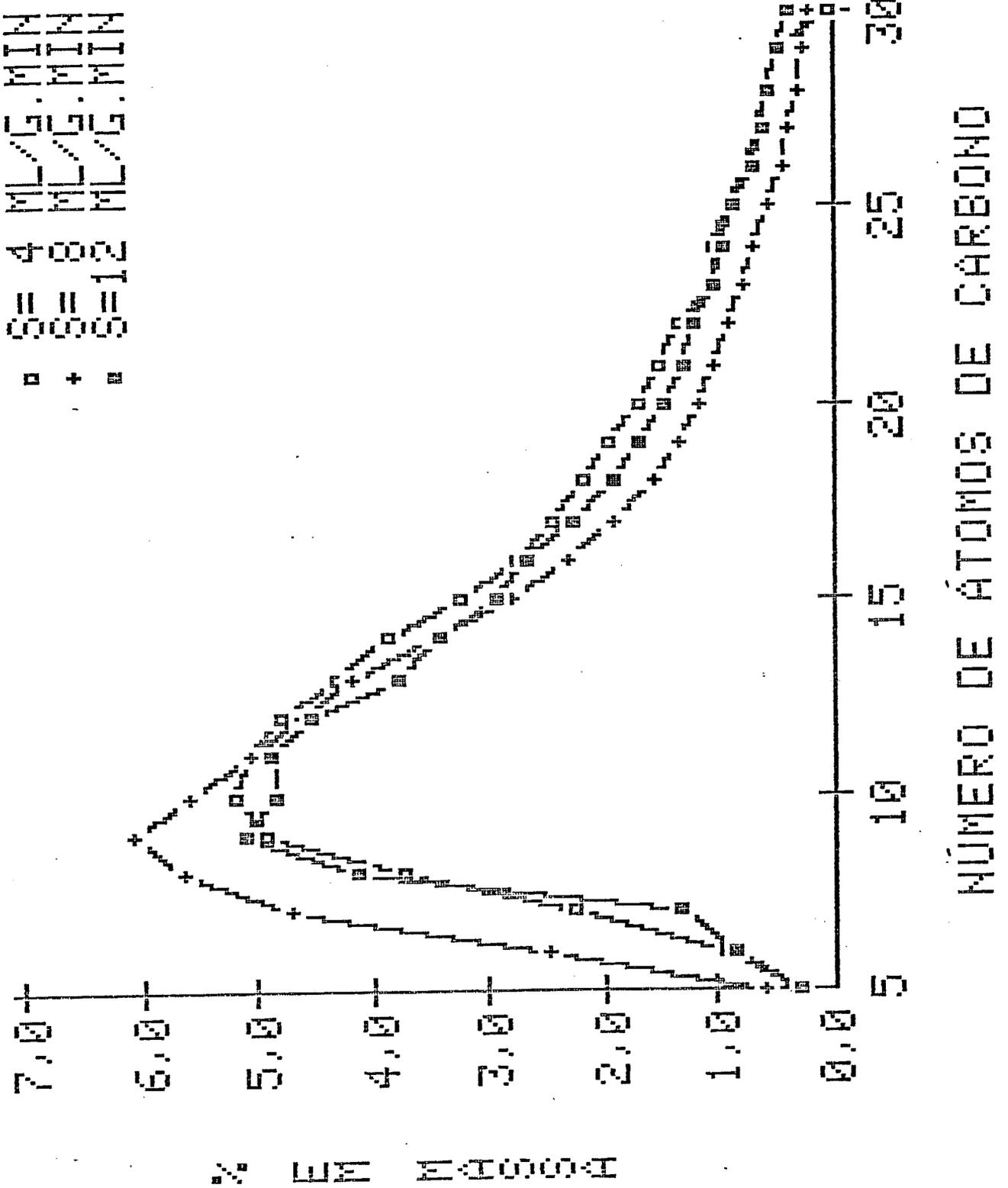


FIGURA 36 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE ESPACIAL NA DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS.

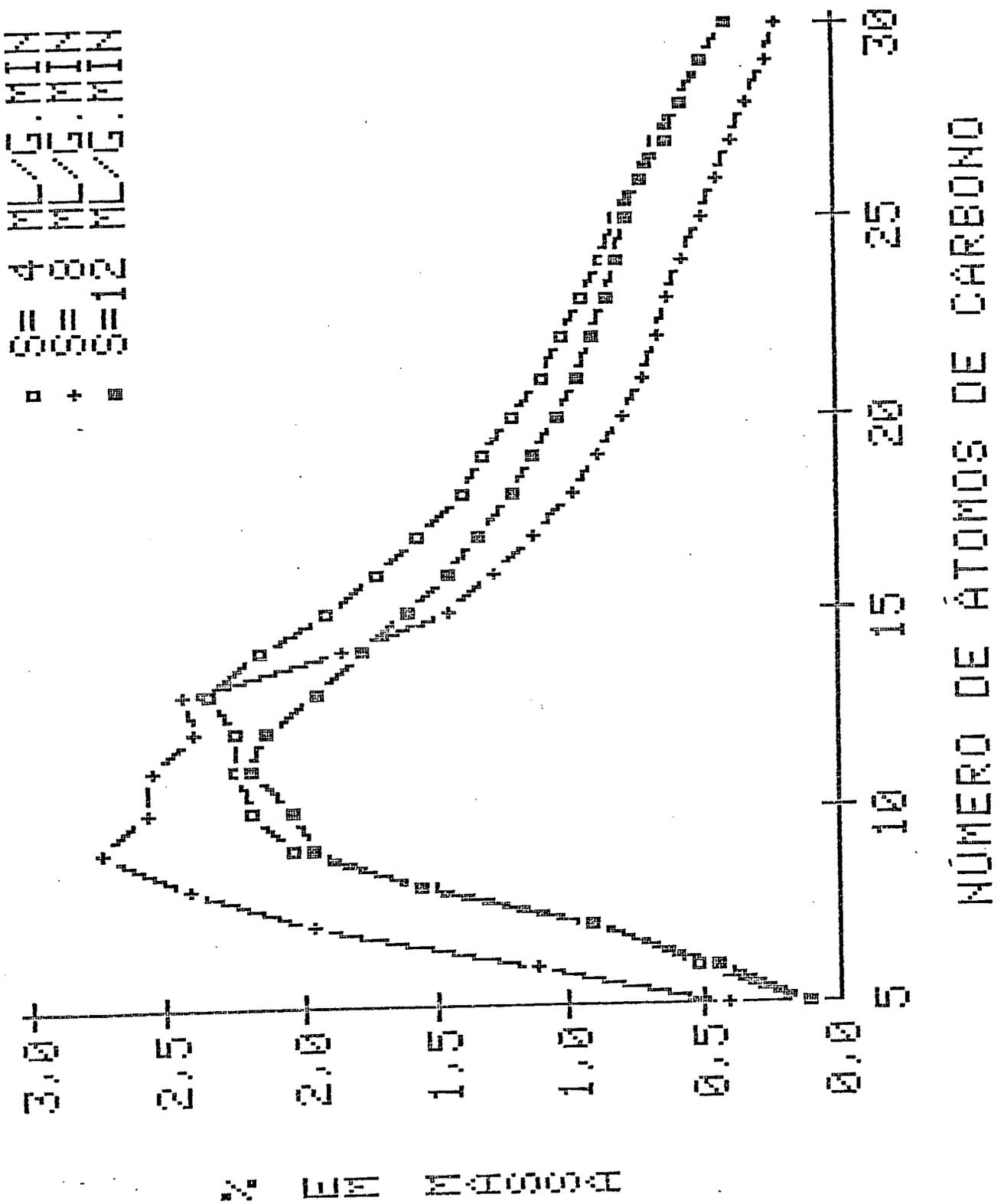


FIGURA 37 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE ESPACIAL NA DISTRIBUIÇÃO DE N-PARAFINAS (CATALISADOR FFV).

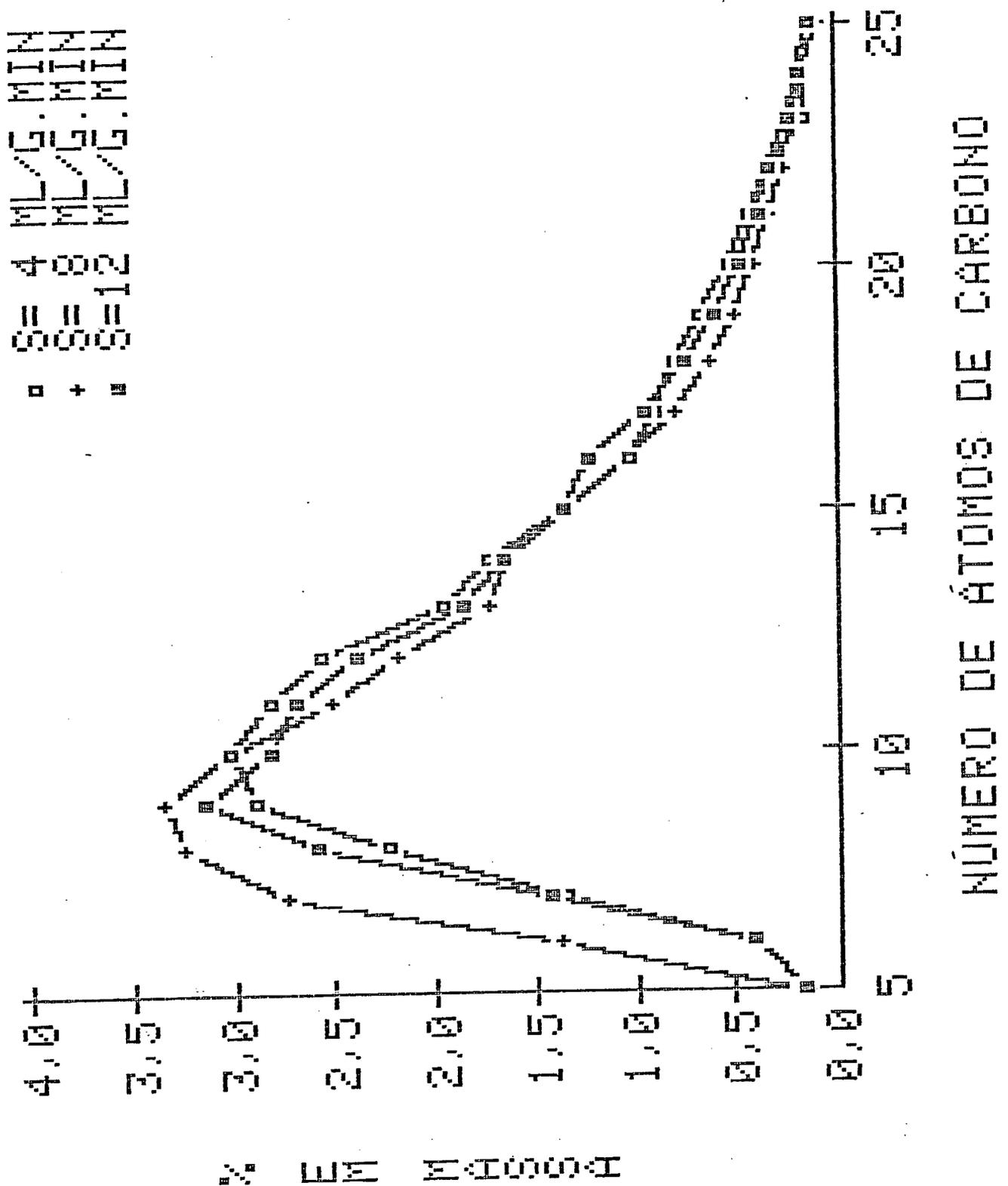


FIGURA 38 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE ESPACIAL NA DISTRIBUIÇÃO DE OLEFINAS.

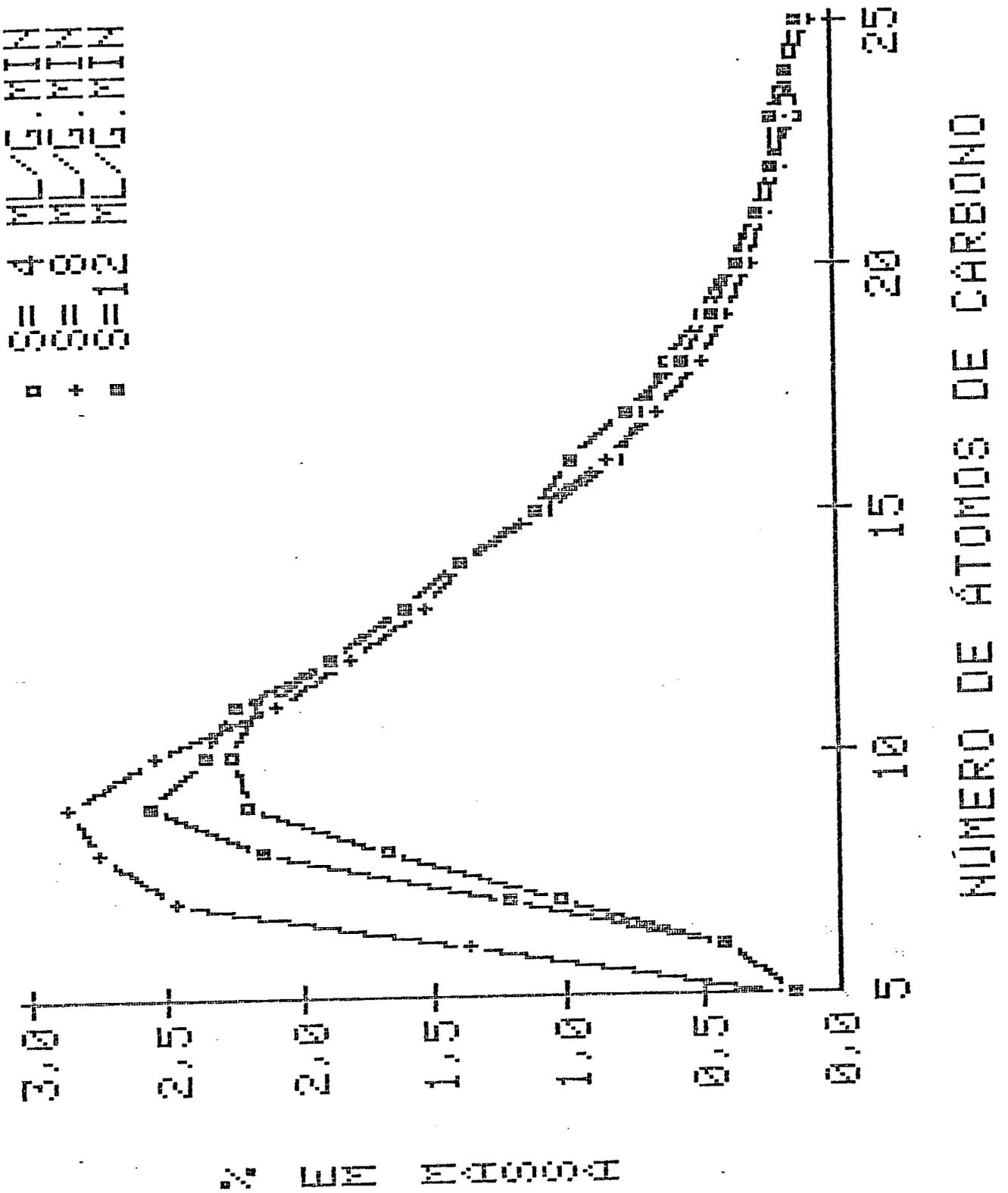


FIGURA 39 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE ESPACIAL NA DISTRIBUIÇÃO DE ALFA-OLEFINAS (CATALISADOR FFV).

letividade para gasolina ($C_5 - C_{10}$) quando se opera a 8 Nml/g.min e que a seletividade para Diesel ($C_{11} - C_{17}$) é um pouco maior a 4 e a 12 Nml/g.min, o que também pode ser observado da Tabela 16. Em outras palavras, apesar da desativação verificada para o catalisador FFV, há características de seletividade que são mantidas e que podem até ser melhoradas modificando-se condições operacionais. De qualquer forma, a influência da velocidade espacial sobre a seletividade dos produtos da fase líquida não foi muito acentuada. Isso pode ser verificado pelas distribuições apresentadas para os produtos considerados em conjunto, Figura 35, pela distribuição de hidrocarbonetos somente, Figura 36, n-parafinas, Figura 37, olefinas, Figura 38, compostos oxigenados, Figura 40 e isômeros olefínicos, Figuras 39 e 41 a 43, que seguiram o mesmo padrão de distribuição para a faixa de velocidade espacial estudada, apesar dos efeitos provocados pela perda de atividade.

No caso da distribuição de compostos oxigenados (n-alcoóis), Figura 44 foi constatada seletividade bem mais acentuada para a fração $C_5 - C_{10}$ quando se operou a 8 Nml/g.min. O favorecimento na formação de alcoóis para essa velocidade espacial também pode ser observado na distribuição de n-alcoóis na fase aquosa, mostrada na Figura 44.

É interessante destacar o desvio apresentado pelo metanol (Figura 40) que se formou em quantidade bem inferior a que seria de se esperar pela tendência geral da distribuição.

Considerada isoladamente, a redução da velocidade espacial para 4 Nml/g.min favoreceu a isomerização e/ou formação de β -olefinas na fração $C_7 - C_{12}$, o que pode ser verificado pela análise das Figuras 41 a 43.

Para a fase gasosa, Figura 45, não se observou mudanças signi-

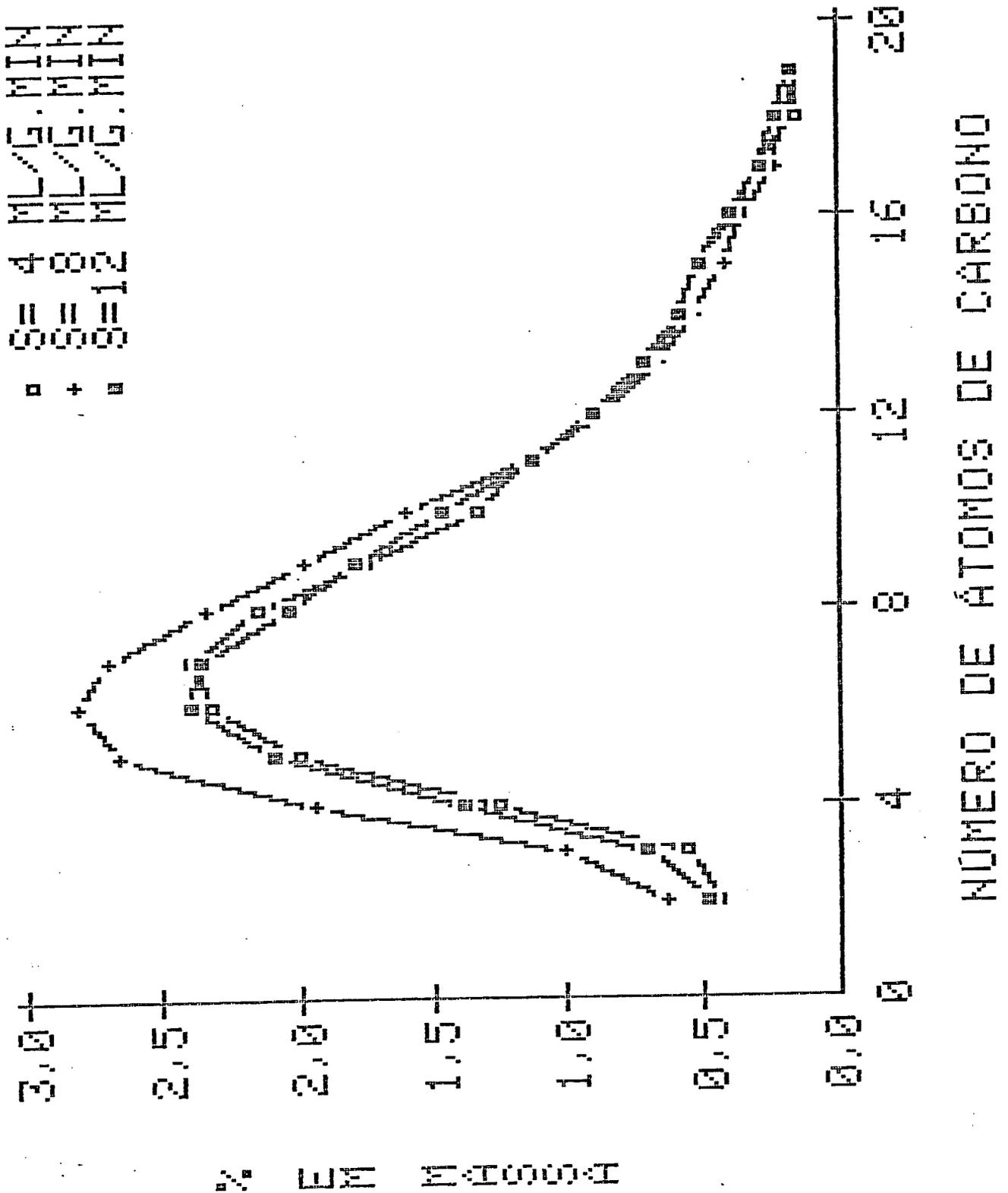


FIGURA 40 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE ESPACIAL NA DISTRIBUIÇÃO DE COMPOSTOS OXIGENADOS.

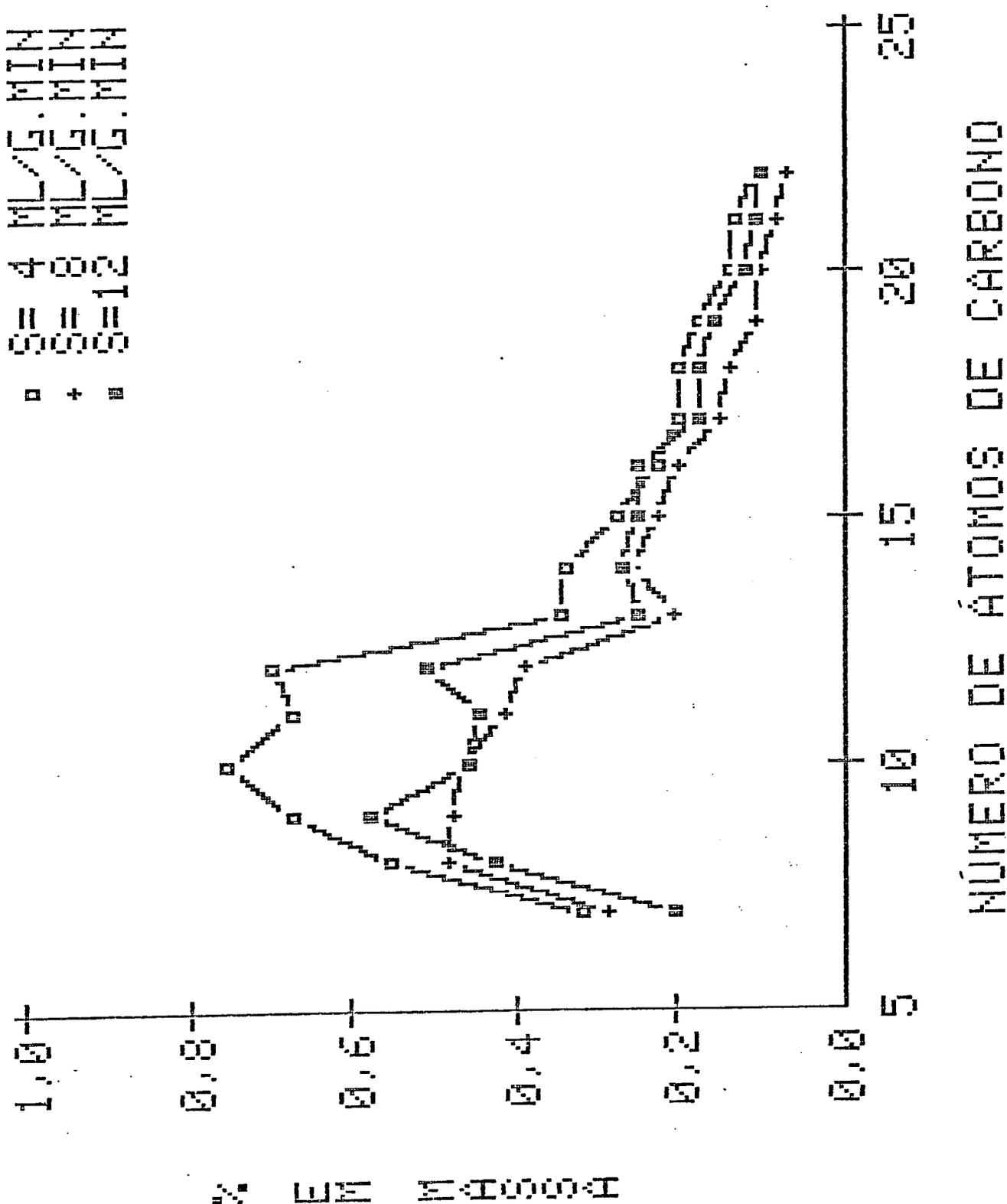


FIGURA 41 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE ESPACIAL NA DISTRIBUIÇÃO DE BETA-OLEFINAS.

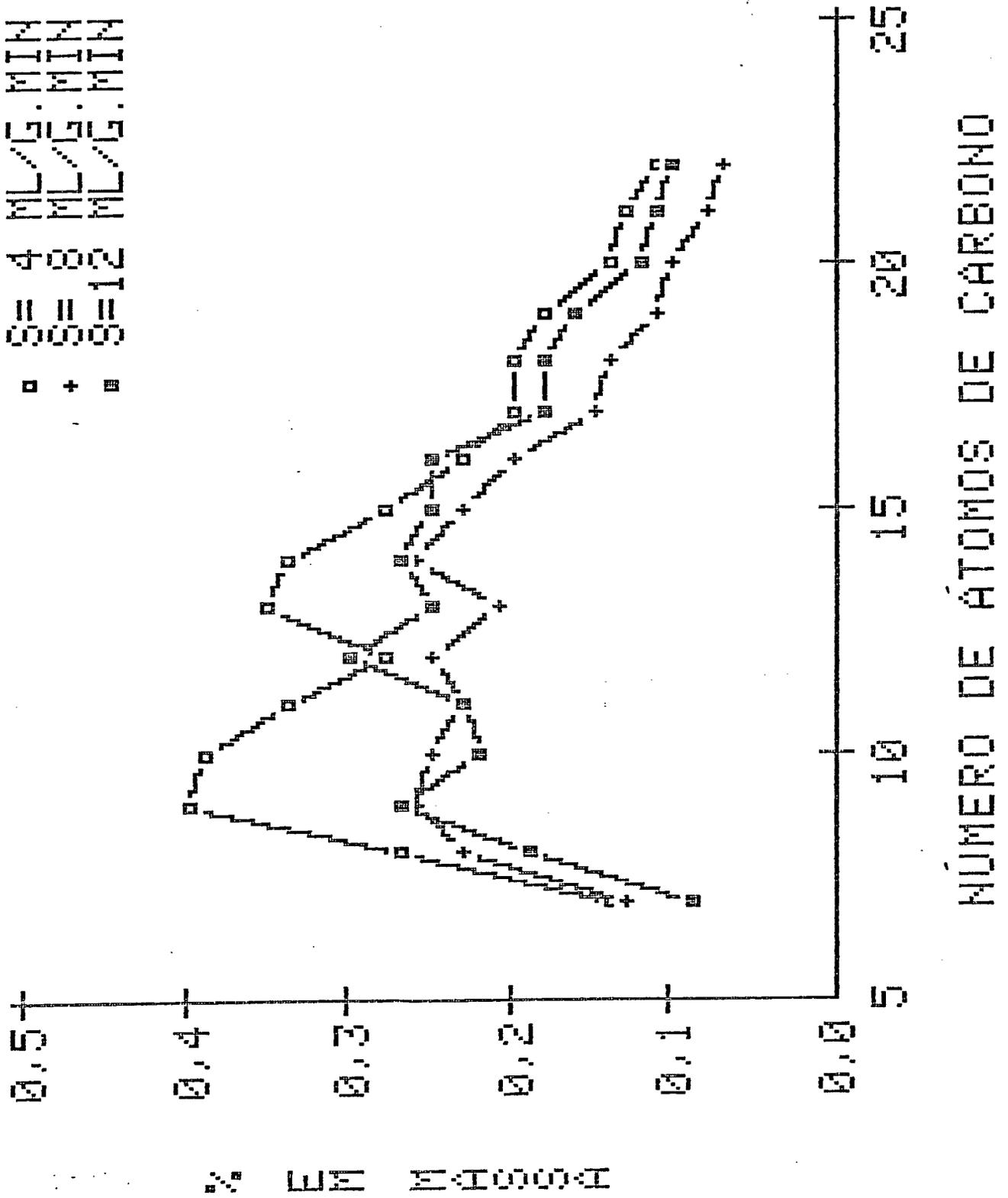


FIGURA 42 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE ESPACIAL NA DISTRIBUIÇÃO DE CIS-BETA-OLEFINAS.

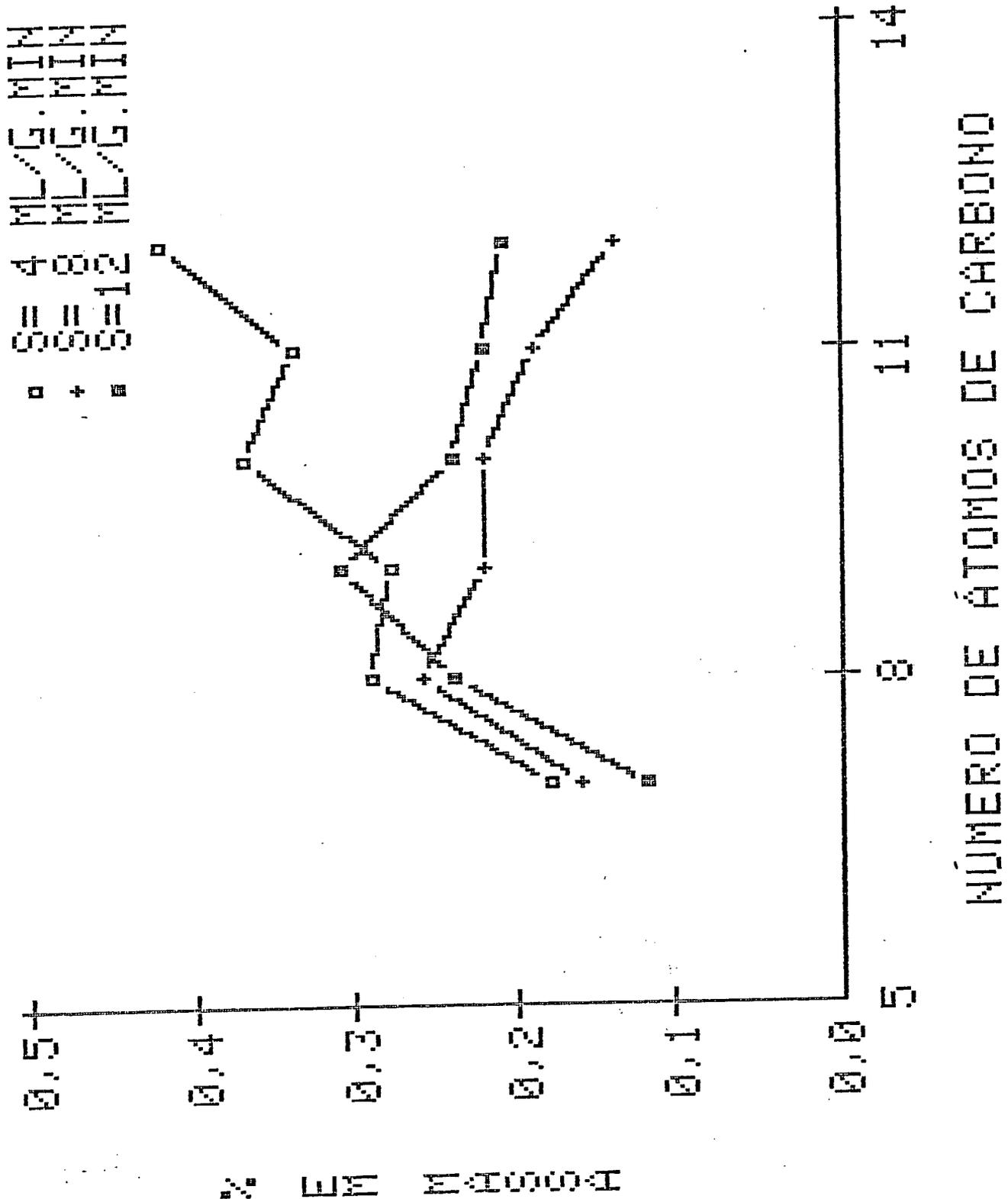


FIGURA 43 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE ESPACIAL NA DISTRIBUIÇÃO DE TRANS-BETA-OLEFINAS.

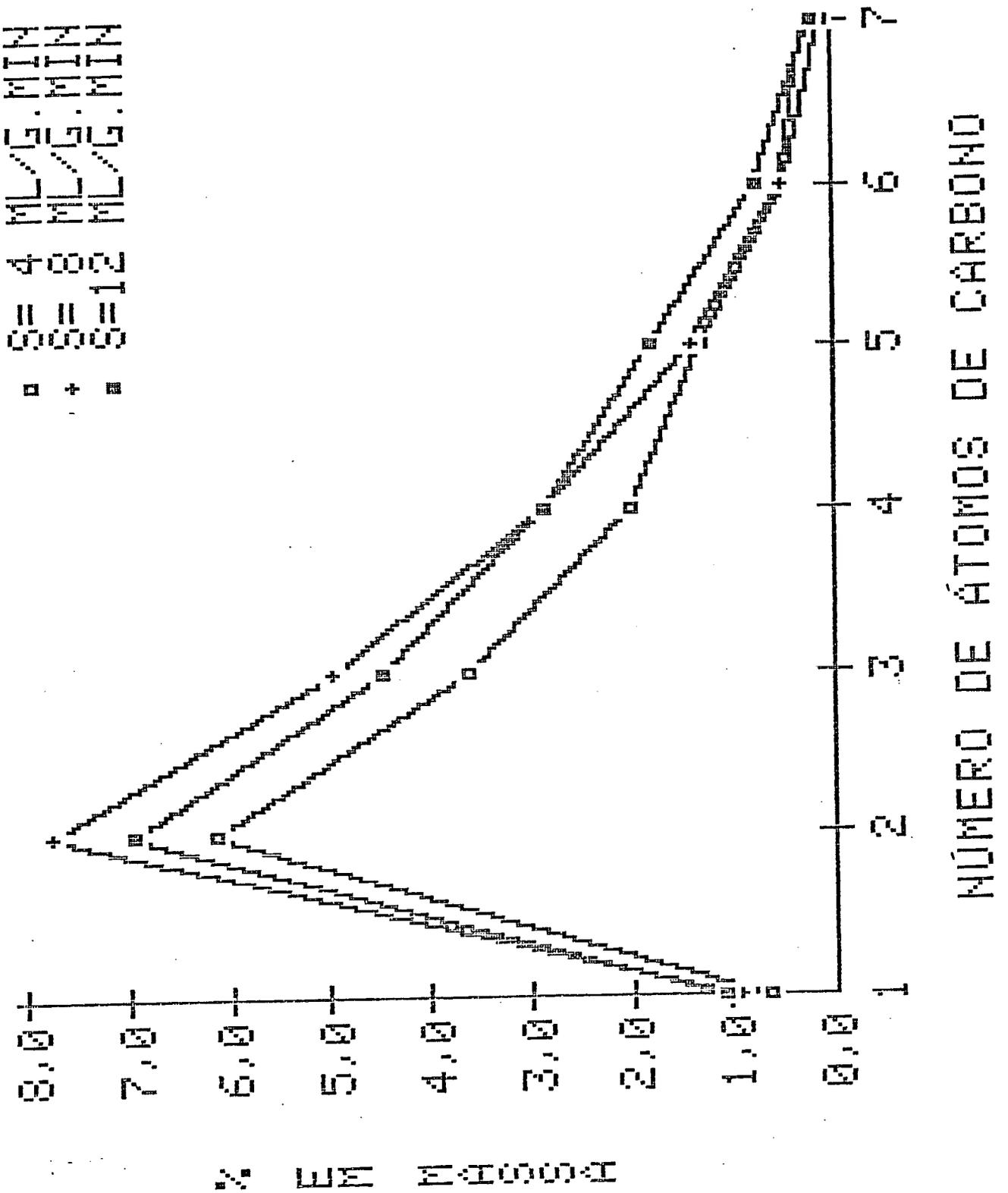


FIGURA 44 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE ESPACIAL NA DISTRIBUIÇÃO DE ALCOÓIS LINEARES NA FRAÇÃO AQUOSA (CATALISADOR FFV).

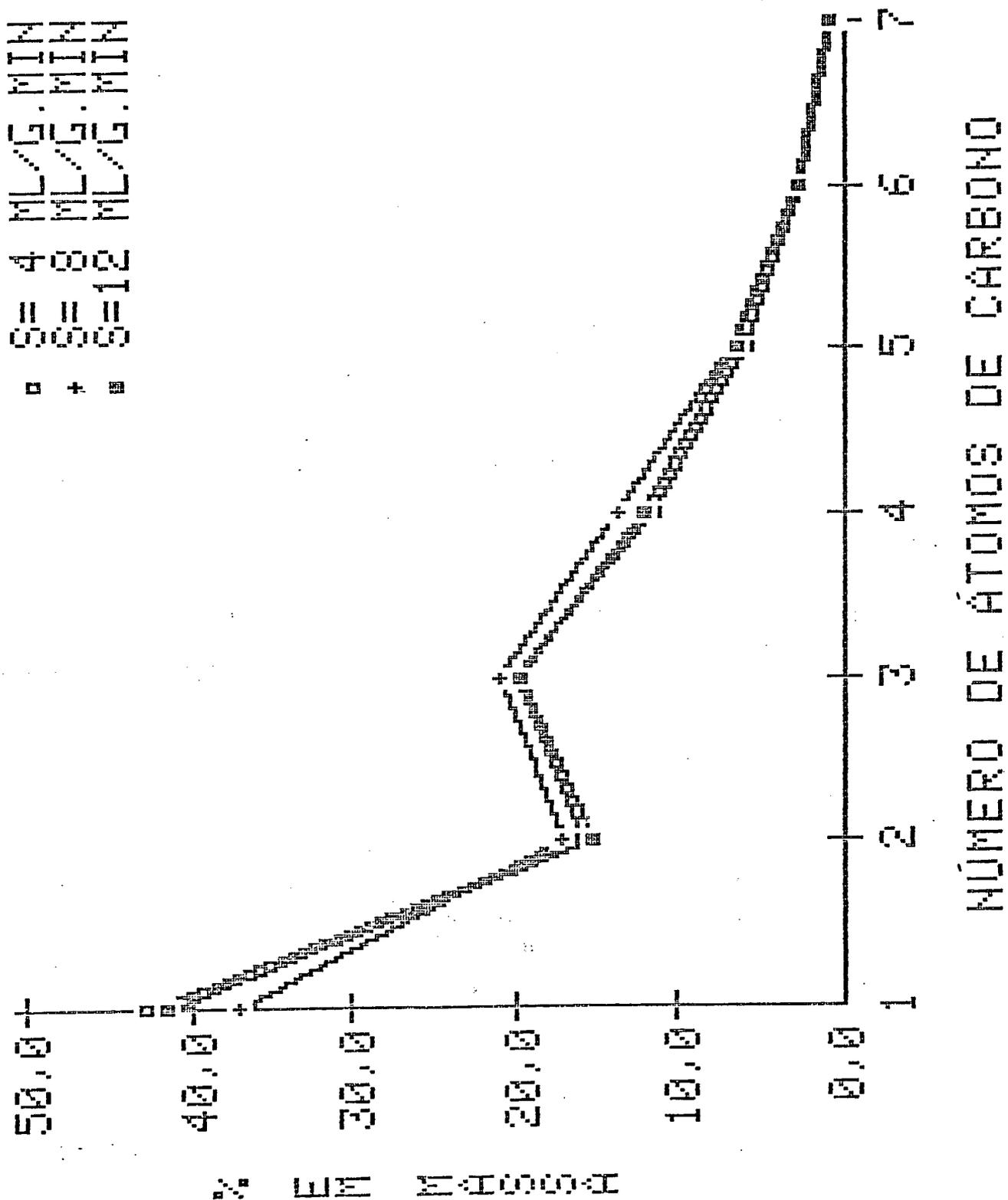


FIGURA 45 - INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE ESPACIAL NA DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONE-NA FRACÃO ORGÂNICA GASOSA (CATALISADOR FFV).

ficativas na distribuição. Deve-se salientar, contudo a maior formação de metano, quando se compara esses resultados com os obtidos para o catalisador FFD (Figura 32).

5.3.2.2. Influência do Tamanho Médio de Partícula

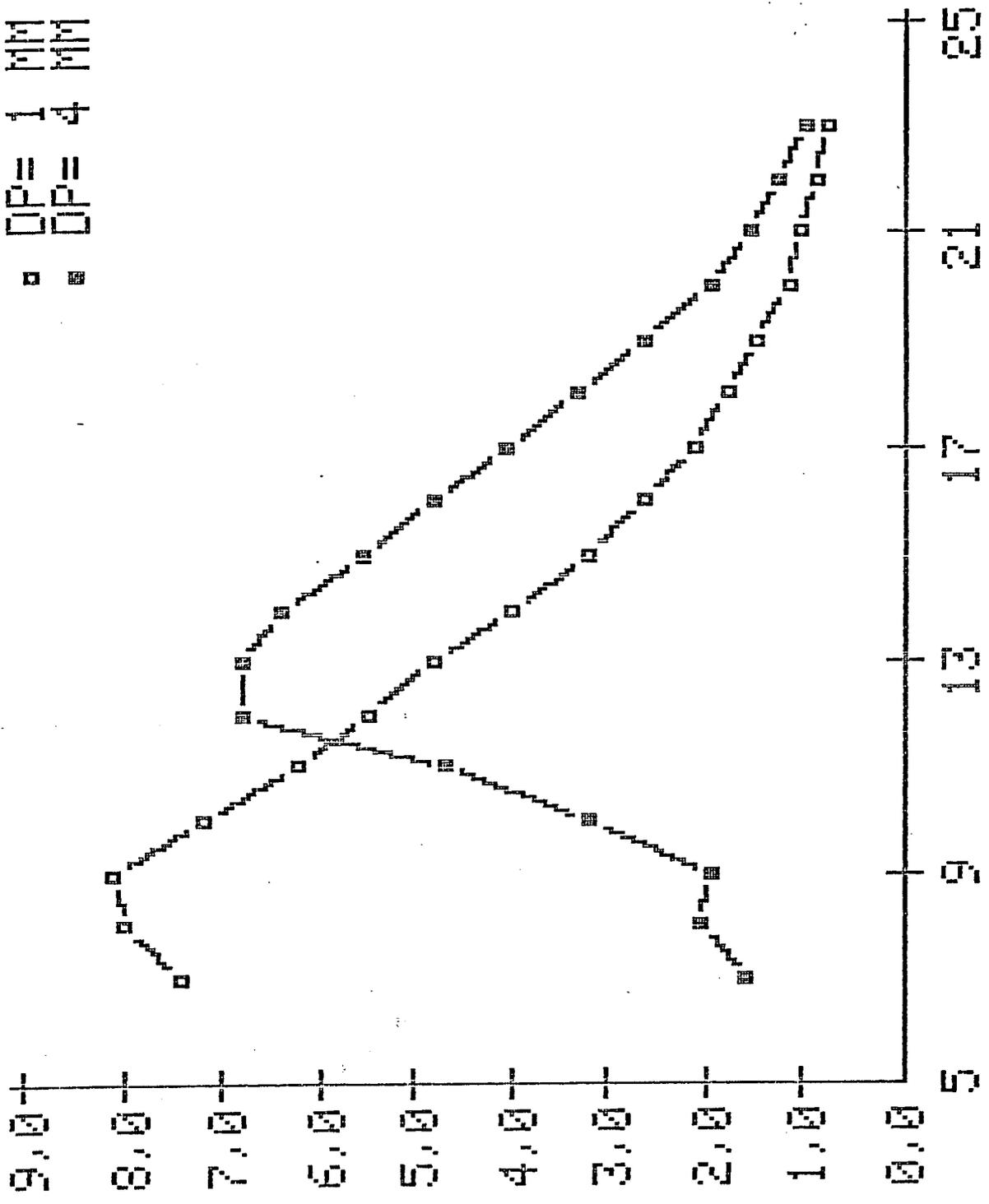
Das Figuras 46 a 54 é fácil verificar que o tamanho médio das partículas (d_p) influenciou decisivamente sobre a seletividade dos produtos na fração líquida orgânica. Os teores máximos de produtos orgânicos (n-parafinas + oxigenados), (Figura 46) deslocou-se para a direita, no sentido de aumentar o comprimento médio da cadeia carbônica, quando se aumentou d_p . Essa tendência foi sentida tanto na distribuição de hidrocarbonetos (Figuras 47 a 50) quanto na distribuição de compostos oxigenados (n-alcoóis), (Figura 54). Os teores encontrados na distribuição de n-alcoóis na fase aquosa foram, no entanto, surpreendentemente menores (Figura 55).

A análise da Tabela 16 mostra que a seletividade para a fração correspondente ao óleo Diesel, $C_{11} - C_{17}$, aumentou em mais de 10%, mesmo constatando-se que para a análise cromatográfica do experimento nº 1 não foram identificados e conseqüentemente não quantificados 48,7% dos componentes.

Portanto, o aumento do peso molecular médio dos produtos deve estar profundamente relacionado ao tempo de contato dos produtos com a superfície interna do catalisador, favorecido com o aumento do comprimento médio dos poros da partícula com $d_p = 4,06$ mm. Nessas condições a difusão dos produtos do interior do catalisador para a superfície externa não pode ser negligenciada.

Fator de grande relevância é que, embora a seletividade para produtos mais pesados tenha sido significativamente melhorada com

□ DP = 1 MM
 ■ DP = 4 MM



NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO

% DE PRODUTOS

FIGURA 46 - INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS ORGÂNICOS (HIDROCARBONETOS LINEARES + OXIGENADOS).

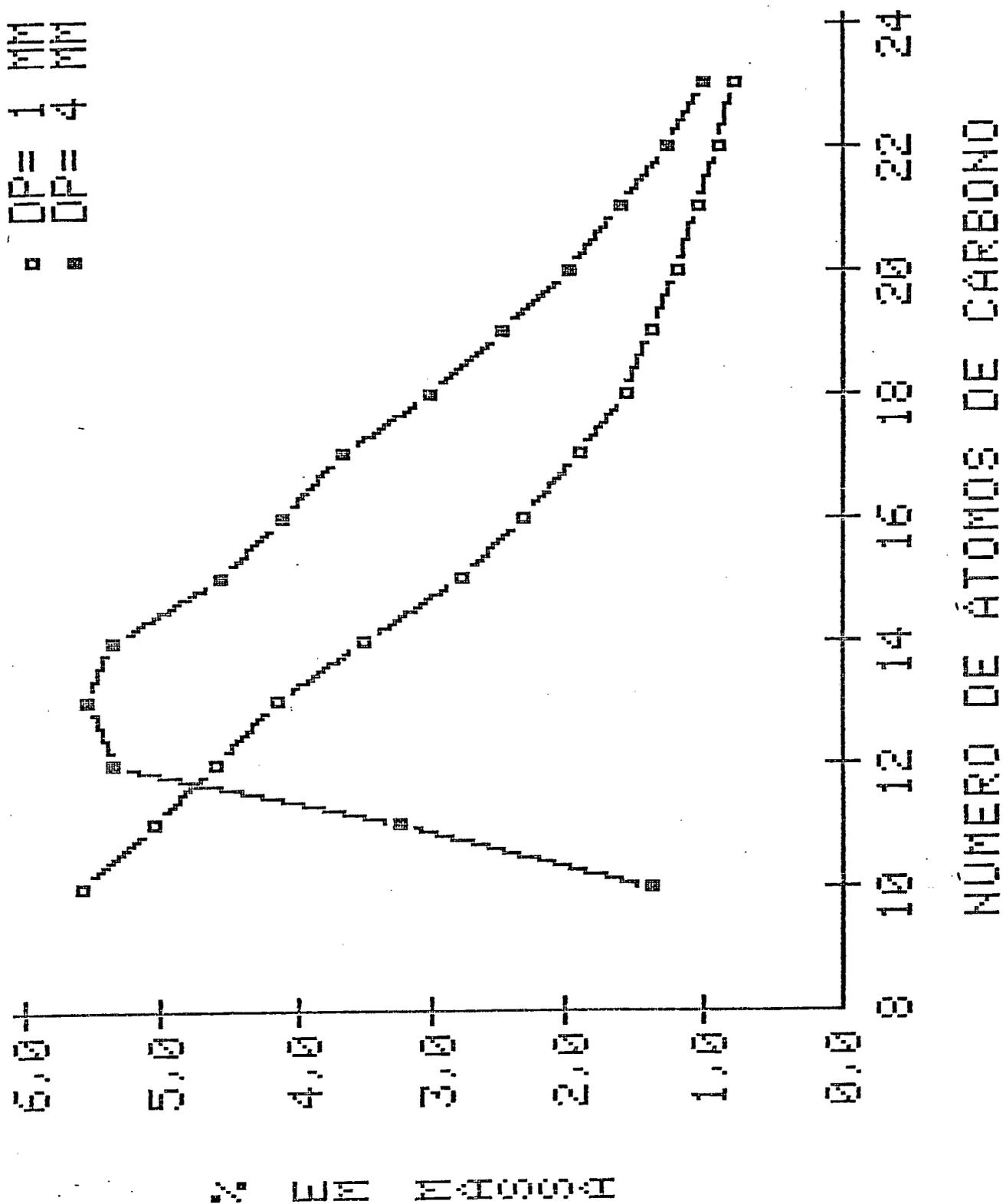


FIGURA 47 - INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS.

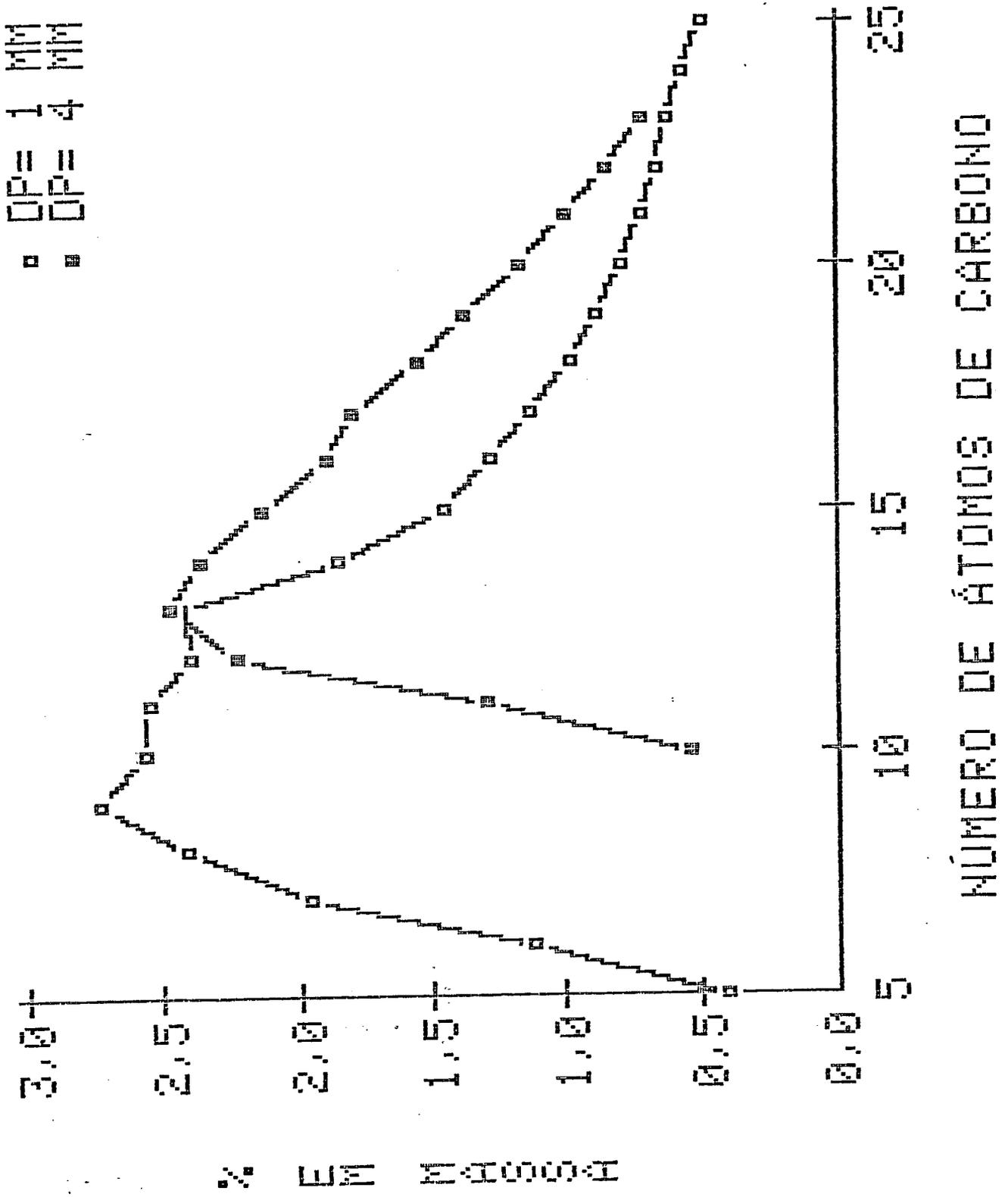
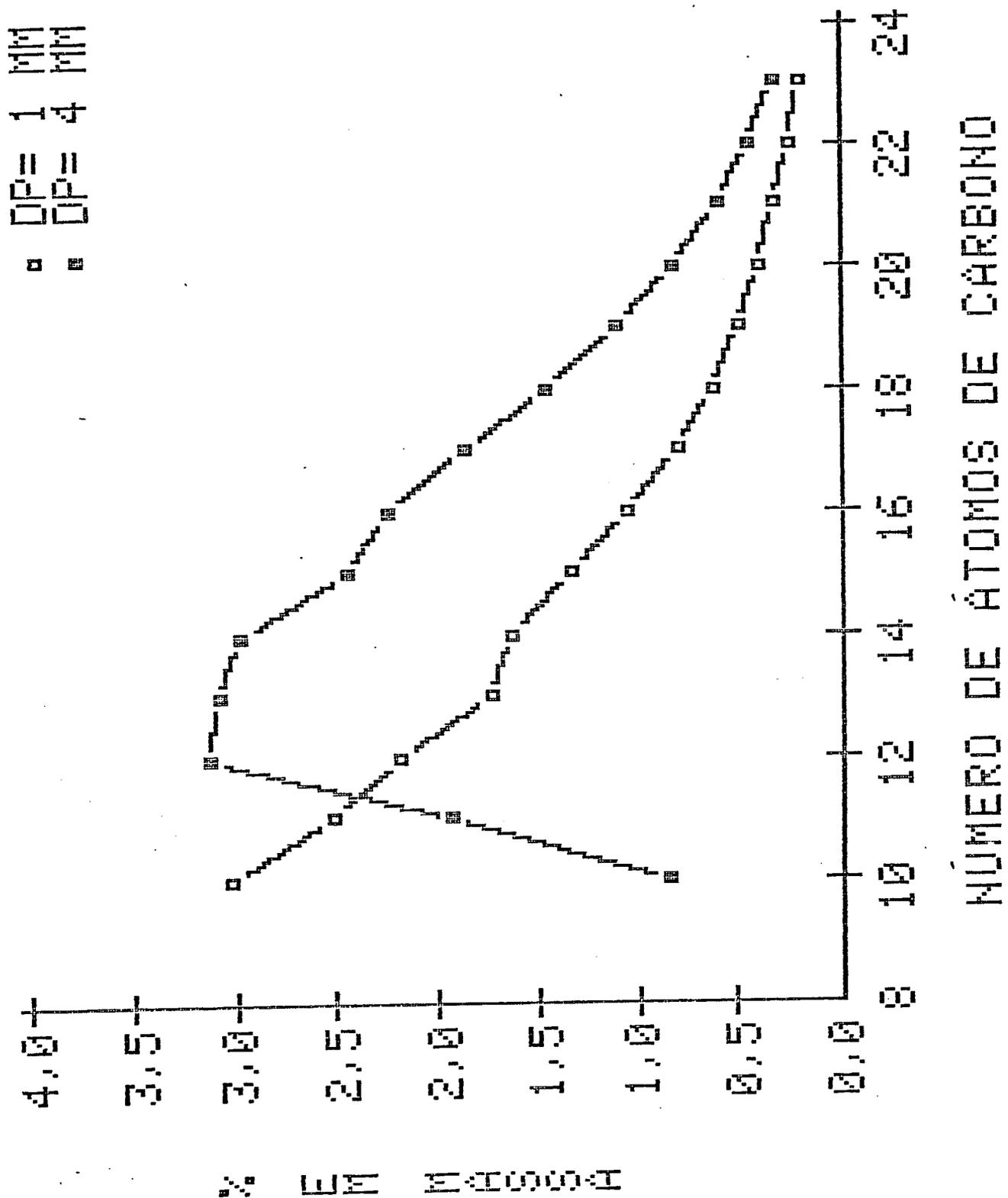


FIGURA 48 - INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA DISTRIBUIÇÃO DE N-PARAFINAS (CATALISADOR FFV).



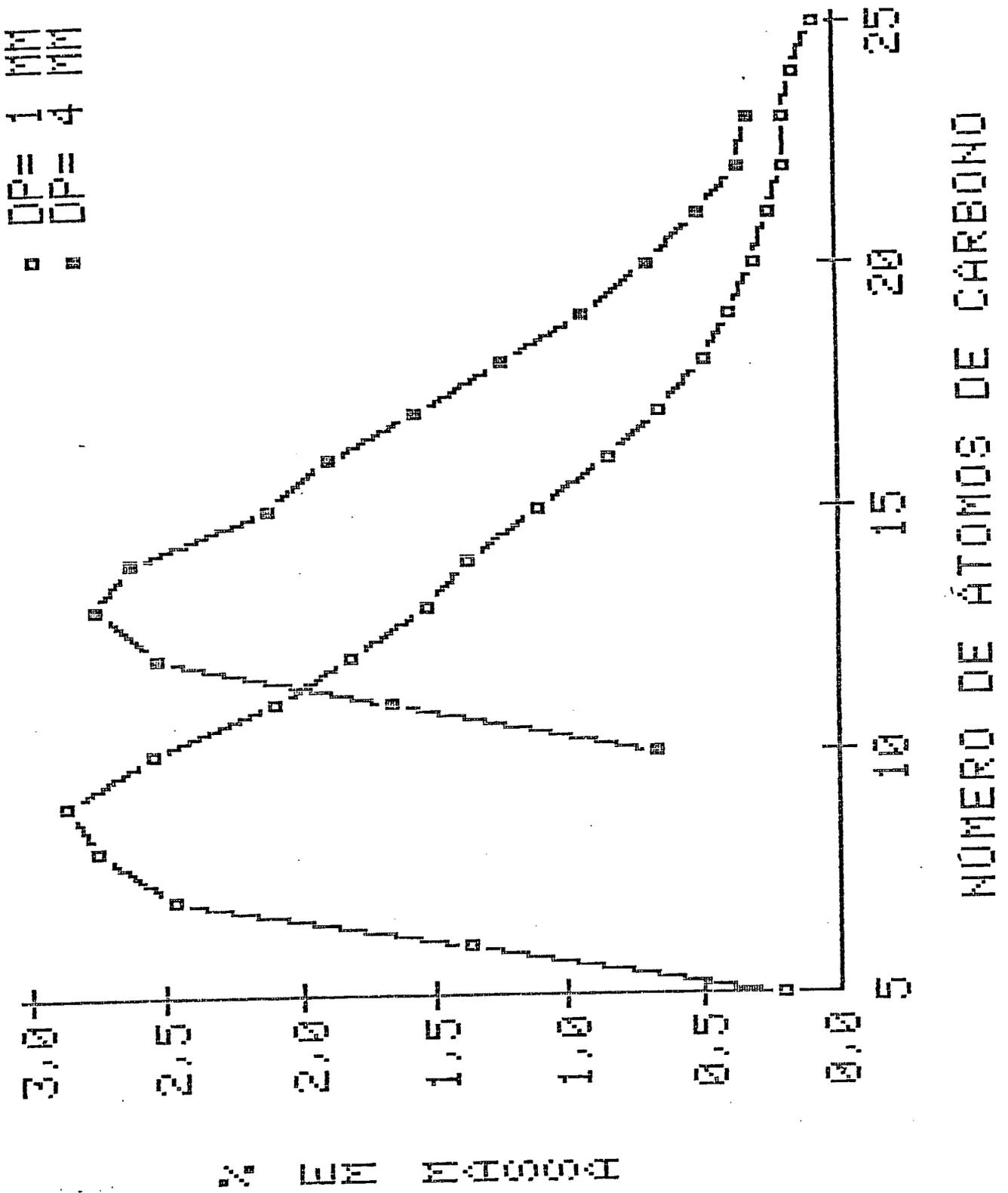


FIGURA 50 - INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA DISTRIBUIÇÃO DE ALFA-OLEFINAS (CATALISADOR FFV).

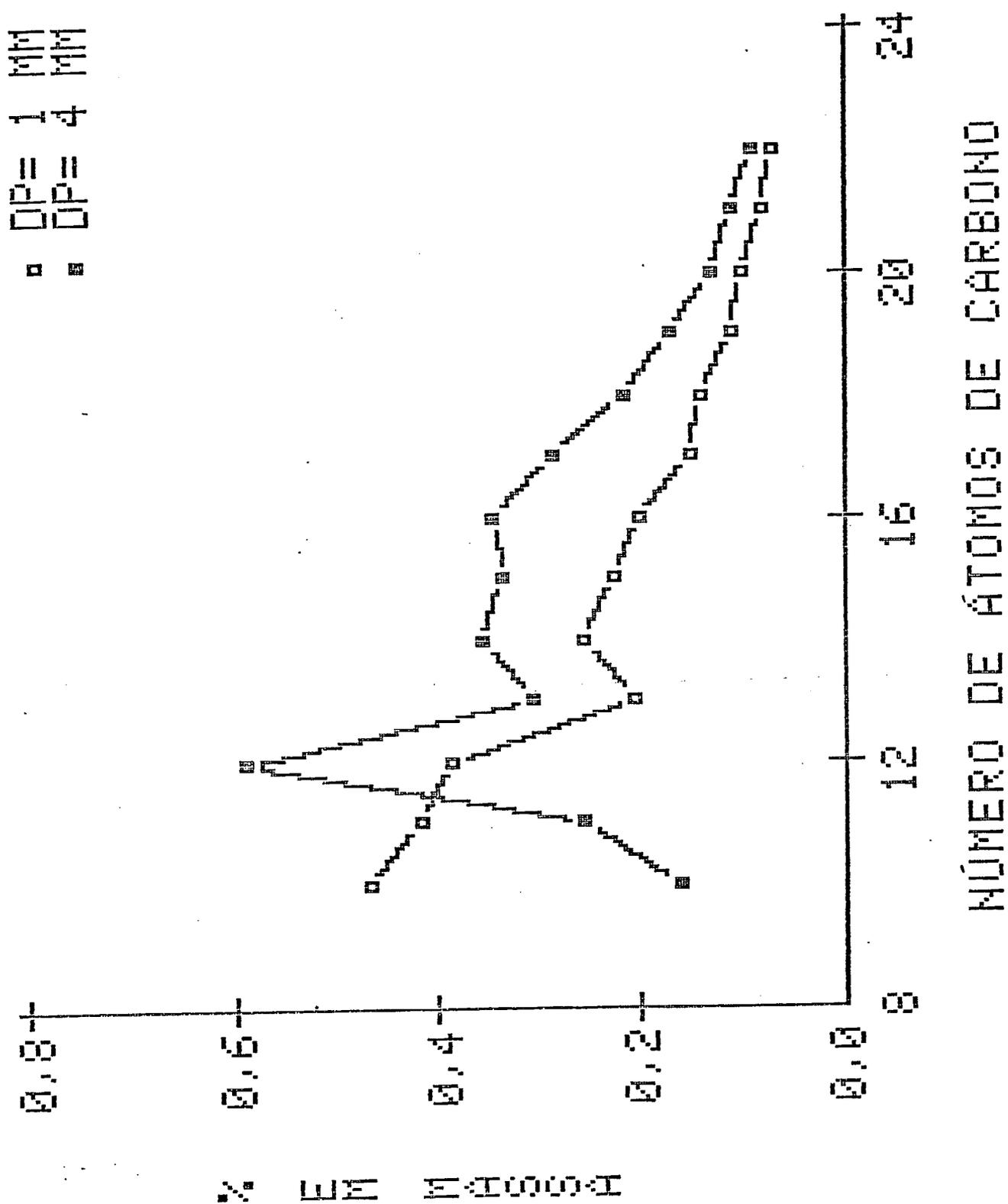


FIGURA 51 - INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA DISTRIBUIÇÃO DE BETA-OLEFINAS.

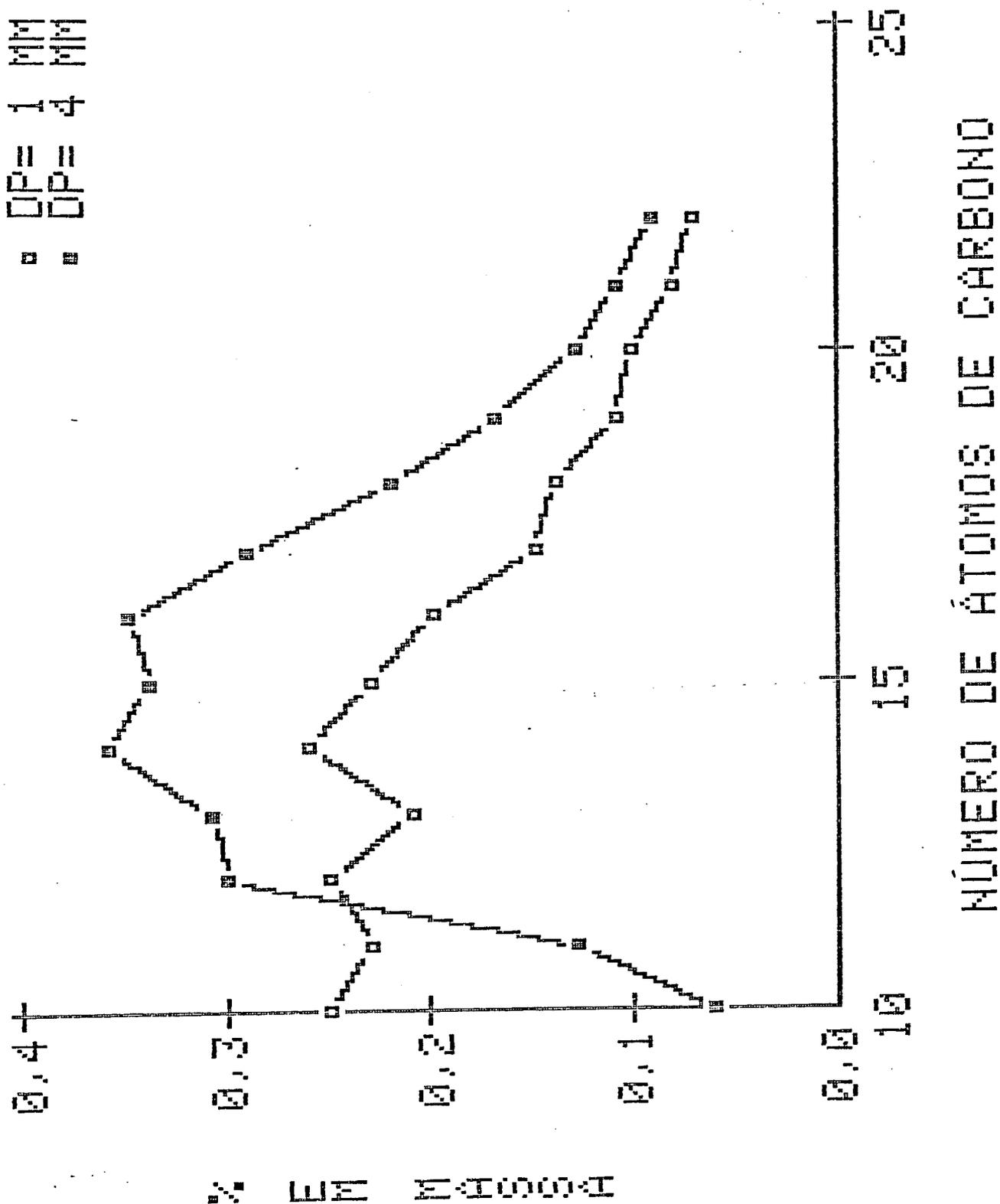


FIGURA 52 - INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA DISTRIBUIÇÃO DE CIS-BETA-OLEFINAS.

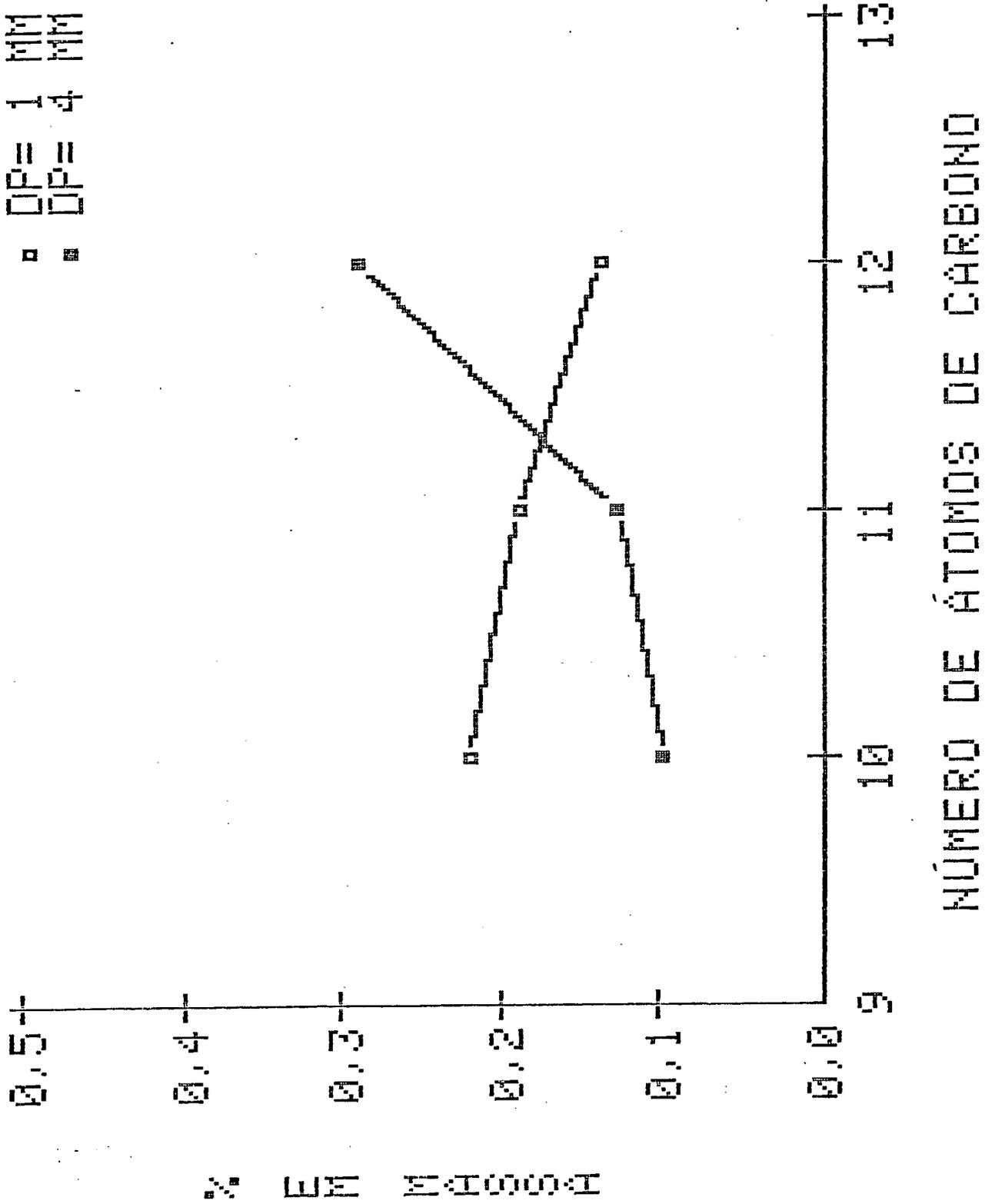


FIGURA 53 - INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA DISTRIBUIÇÃO DE TRANS-BETA-OLEFINAS.

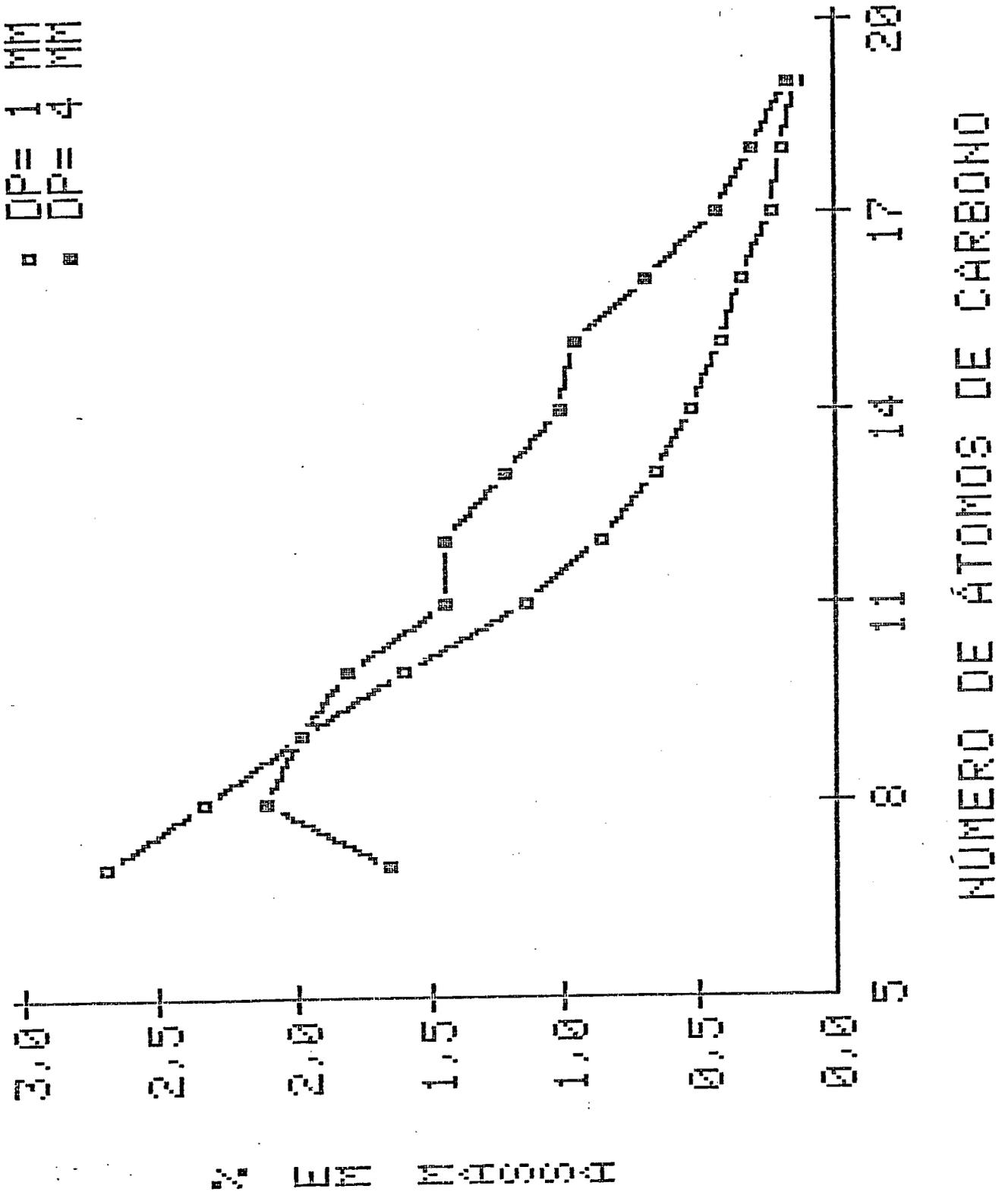


FIGURA 54 - INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA DISTRIBUIÇÃO DE COMPOSTOS OXIGENADOS.

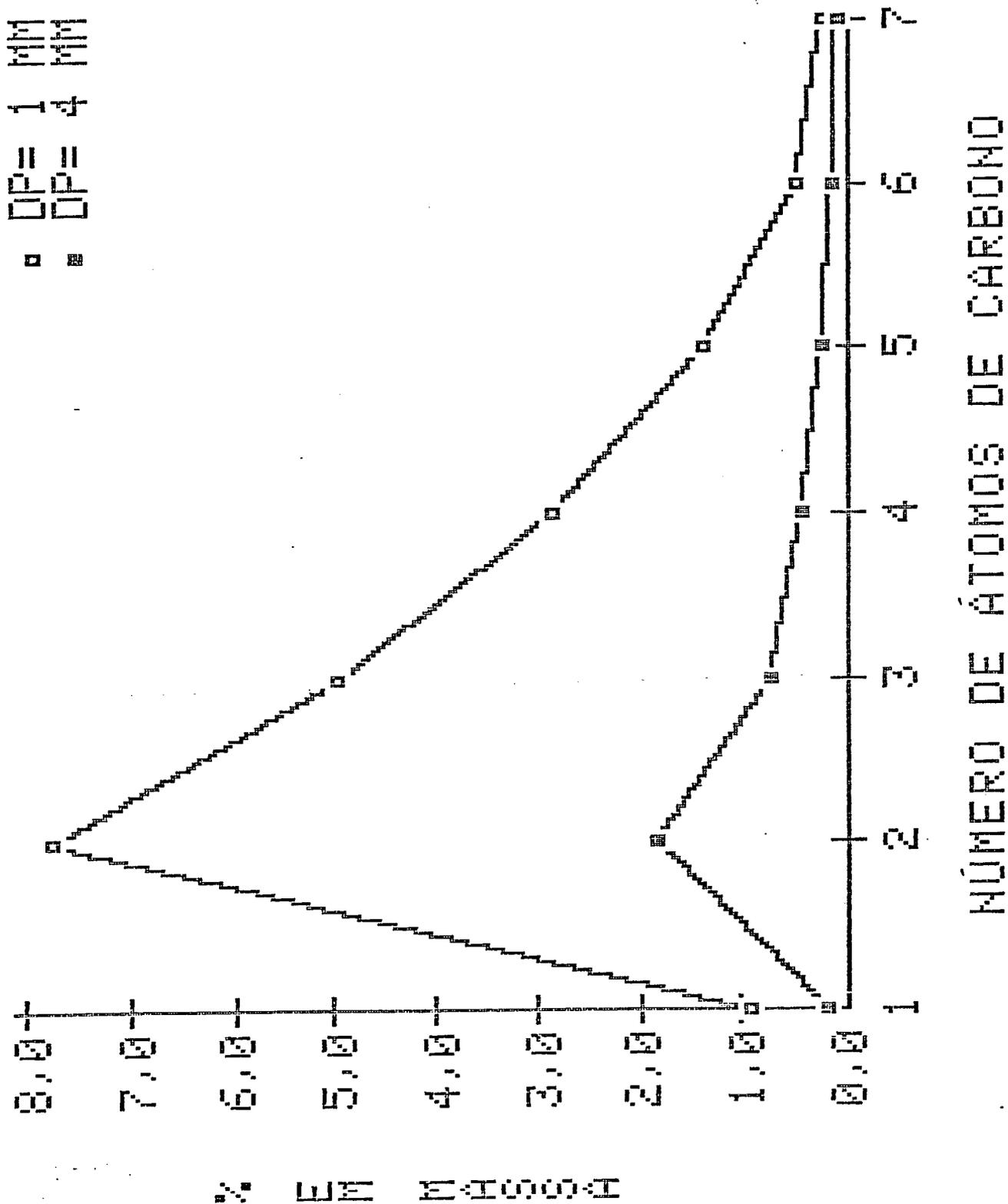


FIGURA 55 - INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTICULA NA DISTRIBUIÇÃO DE ALCOÓIS LINEARES NA FRAÇÃO AQUOSA (CATALISADOR FFV).

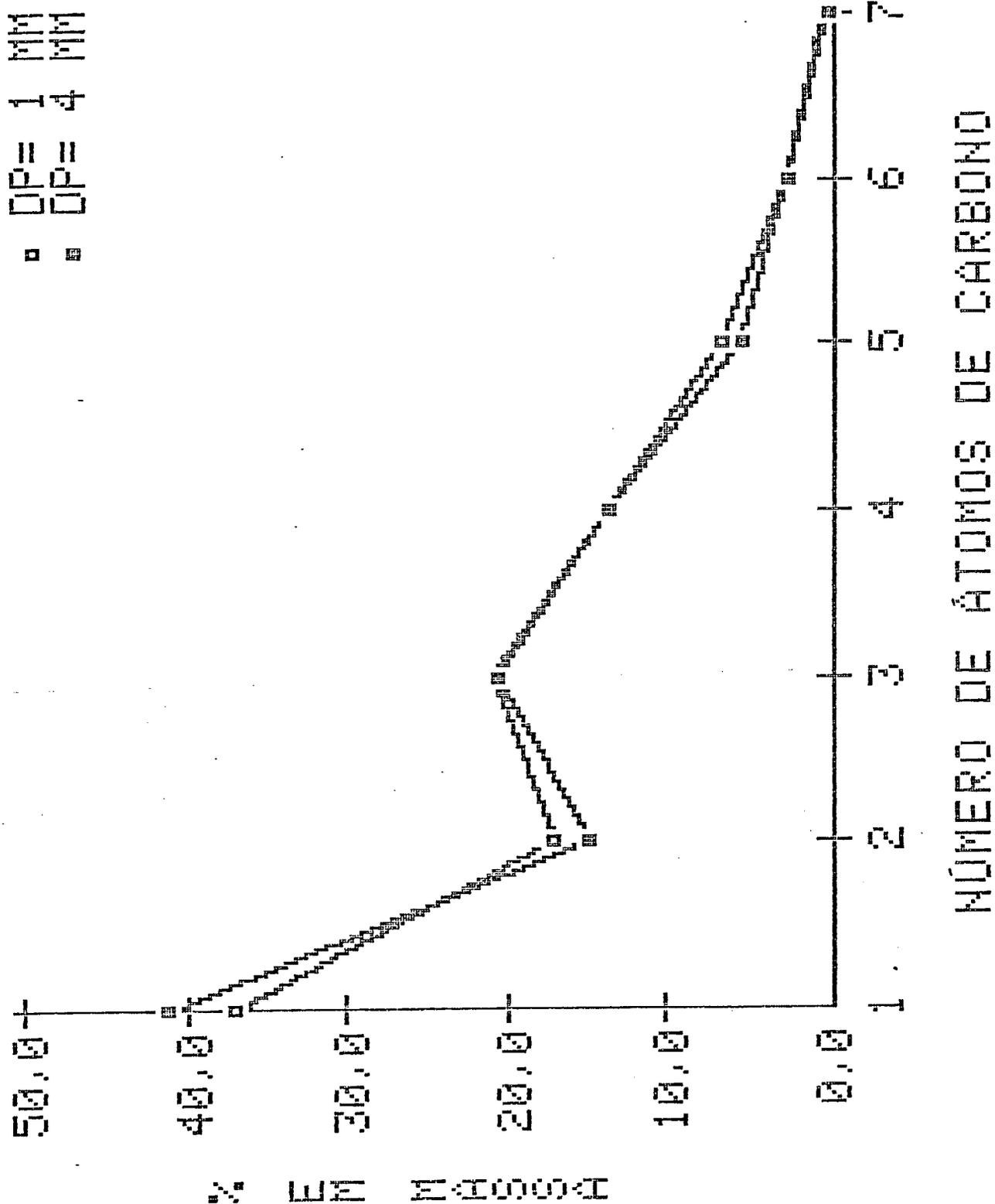


FIGURA 56 - INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE PARTÍCULA NA DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA FRAÇÃO ORGÂNICA GASOSA (CATALISADOR FFV).

o maior tamanho das partículas, os pontos de máximo das distribuições apresentadas não sofreram grandes alterações nos seus valores. Assim, para os produtos totais (hidrocarbonetos lineares + oxigenados), Figura 46, o máximo se deslocou de C_9 , com cerca de 8% em massa, para $C_{12} - C_{13}$ com cerca de 7% em massa. O mesmo pode ser verificado quando se considera as principais classes analisadas individualmente.

Com relação à formação de isômeros observou-se que o aumento no tamanho de partícula, favoreceu, a formação de β -olefinas, Figura 52, para produtos mais pesados. Esse aumento é mais facilmente observado para os isômeros cis (acima de C_{12}) do que trans.

Comparando-se as Figuras 54 e 55 observa-se que para $d_p = 4,06$ mm os n-alcoóis mais pesados foram favorecidos em sua distribuição na fase orgânica, ao passo que existiu redução drástica dos alcoóis mais leves encontrados na fase líquida. Neste caso, a participação do etanol na fase líquida se reduziu de cerca de 8%, para $d_p = 1,02$ mm, para aproximadamente 2% quando $d_p = 4,06$ mm (Figura 55).

Na fase gasosa a distribuição de hidrocarbonetos, Figura 55, mostra que com o aumento de d_p houve maior formação de metano em detrimento da formação de C_2 .

5.3.2.3. Influência da Temperatura

Para o catalisador FFV foram estudadas apenas duas temperaturas. Como REINHARDT⁴ já havia estudado o comportamento deste catalisador para a faixa de temperatura 200-280°C, optou-se pela temperatura de 310°C como parâmetro de operação desejável para a confirmação de tendências, e para análise do comportamento do ca-

talizador de ferro fundido submetido à temperatura relativamente elevada para a SFT.

A Figura 57 mostra que o efeito da alta temperatura sobre a seletividade das frações $C_5 - C_{10}$ e $C_{11} - C_{17}$ foi bastante pronunciado e que houve grande favorecimento à produção de gasolina em detrimento da formação de compostos correspondentes ao óleo Diesel. (Verifique-se os resultados mostrados na Tabela 12).

O deslocamento da curva de distribuição deve-se à maior formação de hidrocarbonetos mais leves, Figura 58, tanto os saturados, ou seja, n-parafinas, Figura 59, quanto os insaturados, Figuras 60 a 64.

A forma da curva de distribuição para os compostos oxigenados praticamente não foi afetada, Figura 65, conquanto as quantidades produzidas a 250°C tenham sido muito mais elevadas. Note-se que, embora a seletividade aparentemente não tenha mudado, a conversão foi drasticamente reduzida o que foi causado, provavelmente, por influência maior da desativação do que propriamente pelo aumento de temperatura.

Quanto à isomerização, pode-se afirmar que a formação de β -olefinas foi francamente melhorada até C_{12} quando se operou a 310°C , Figura 62. A mesma tendência é observada quando se isola os isômeros cis, Figura 63. Contudo, para a faixa onde puderam ser detectados, os isômeros trans- β -olefinas foram sempre favorecidos a temperaturas mais elevadas, Figura 64. Note-se também a grande quantidade de isômeros formados. Para os isômeros trans, o trans- β -octeno alcançou cerca de 0,8% dos produtos da fase orgânica, enquanto que o cis- β -octeno chegou a cerca de 1%.

A Figura 66 confirma a menor produção de alcoóis à 310°C , também isolados em menor quantidade na fração aquosa. Houve redução

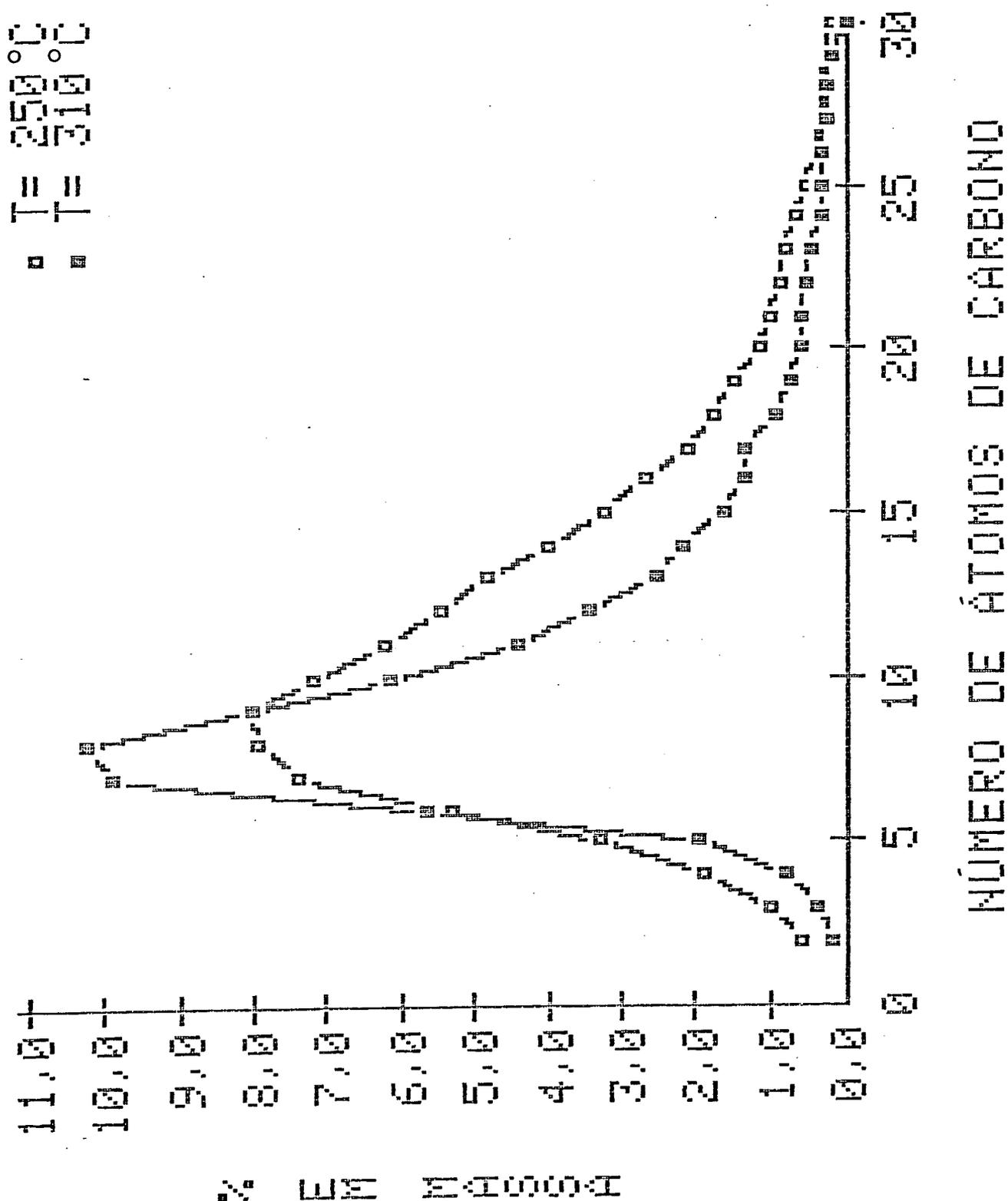


FIGURA 57 - INFLUÊNCIA DA ALTA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS ORGÂNICOS (HIDROCARBONETOS LINEARES + OXIGENADOS).

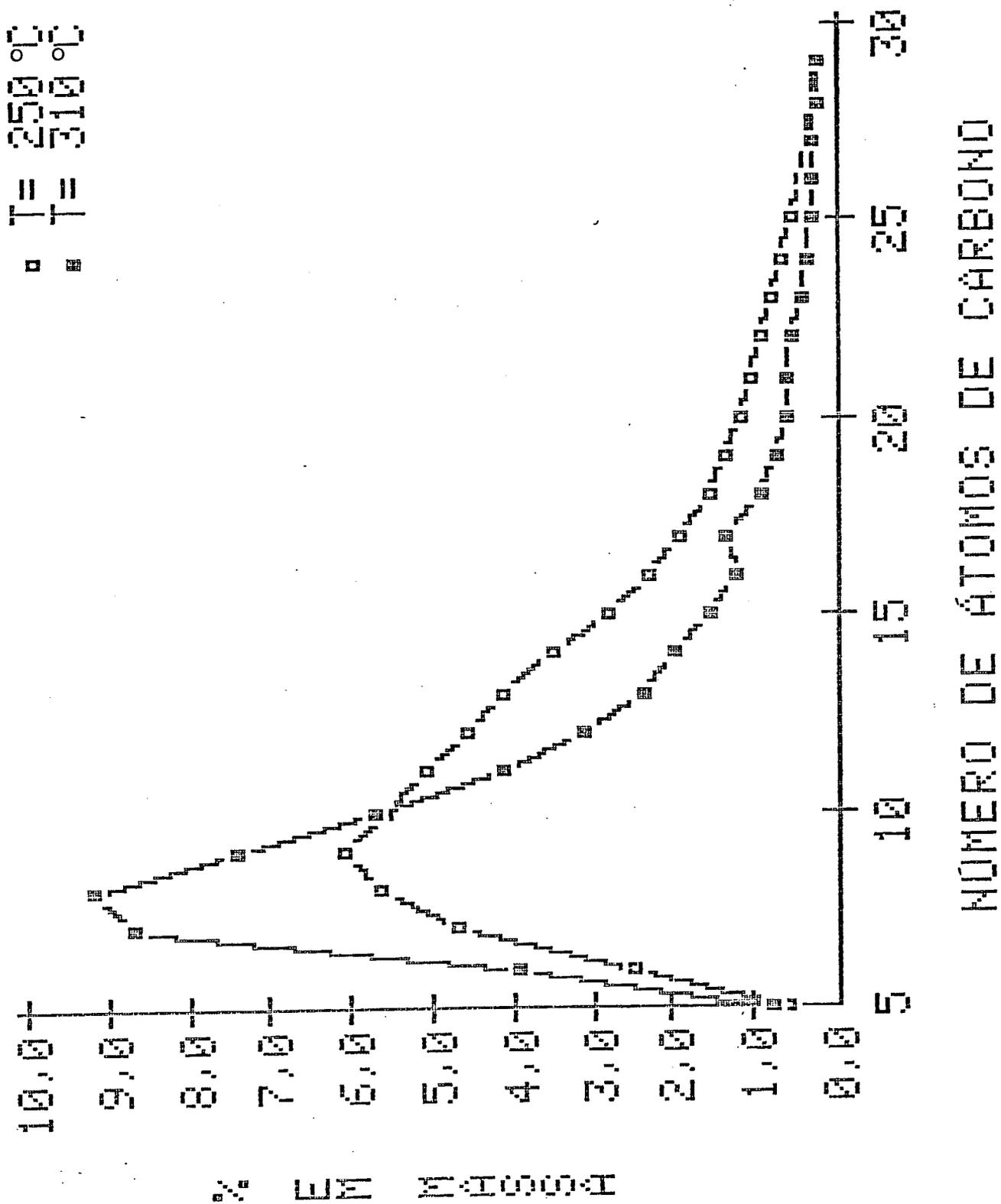


FIGURA 58 - INFLUÊNCIA DA ALTA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS.

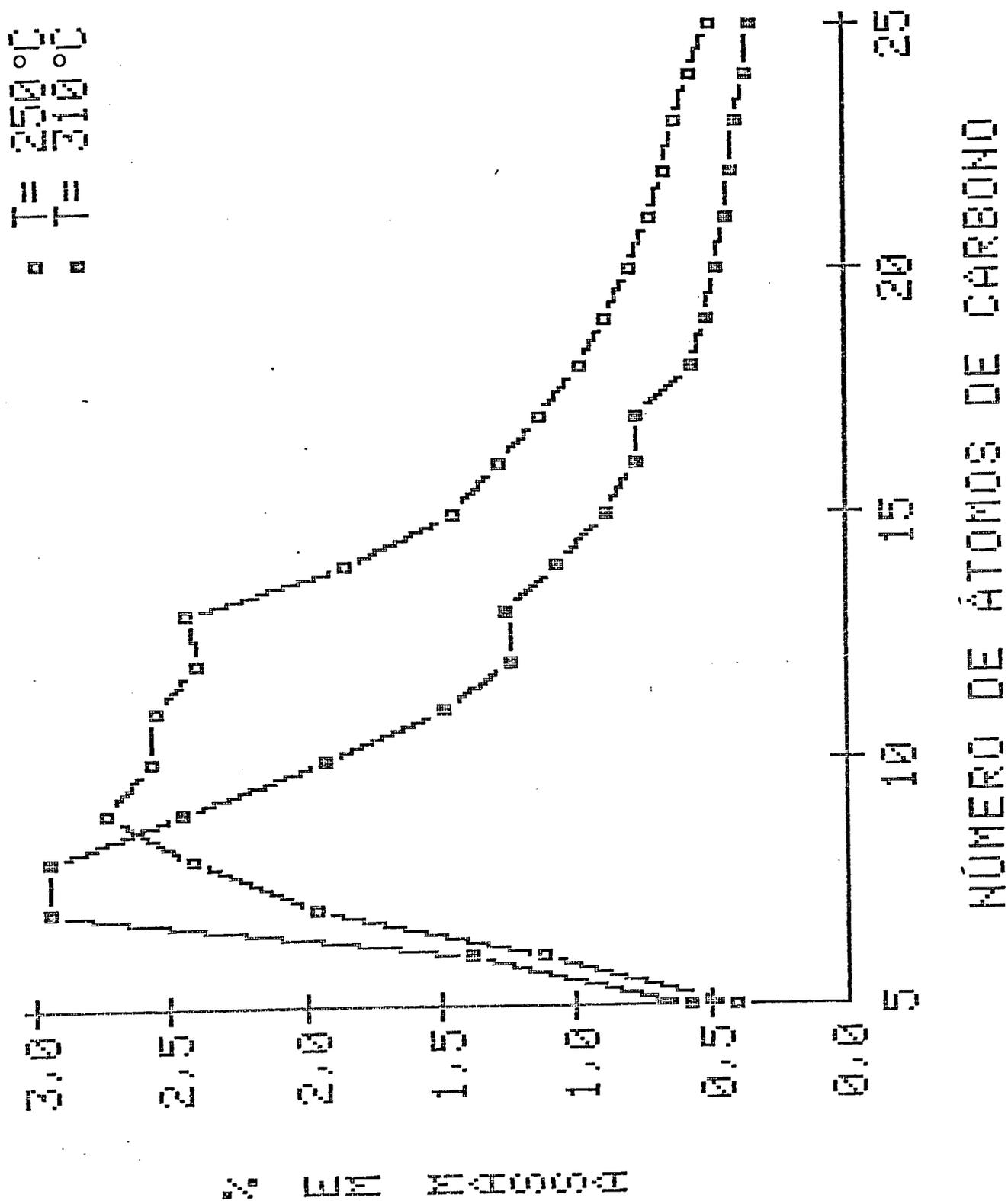


FIGURA 59 - INFLUÊNCIA DA ALTA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE N-PARAFINAS (CATALISADOR FFV).

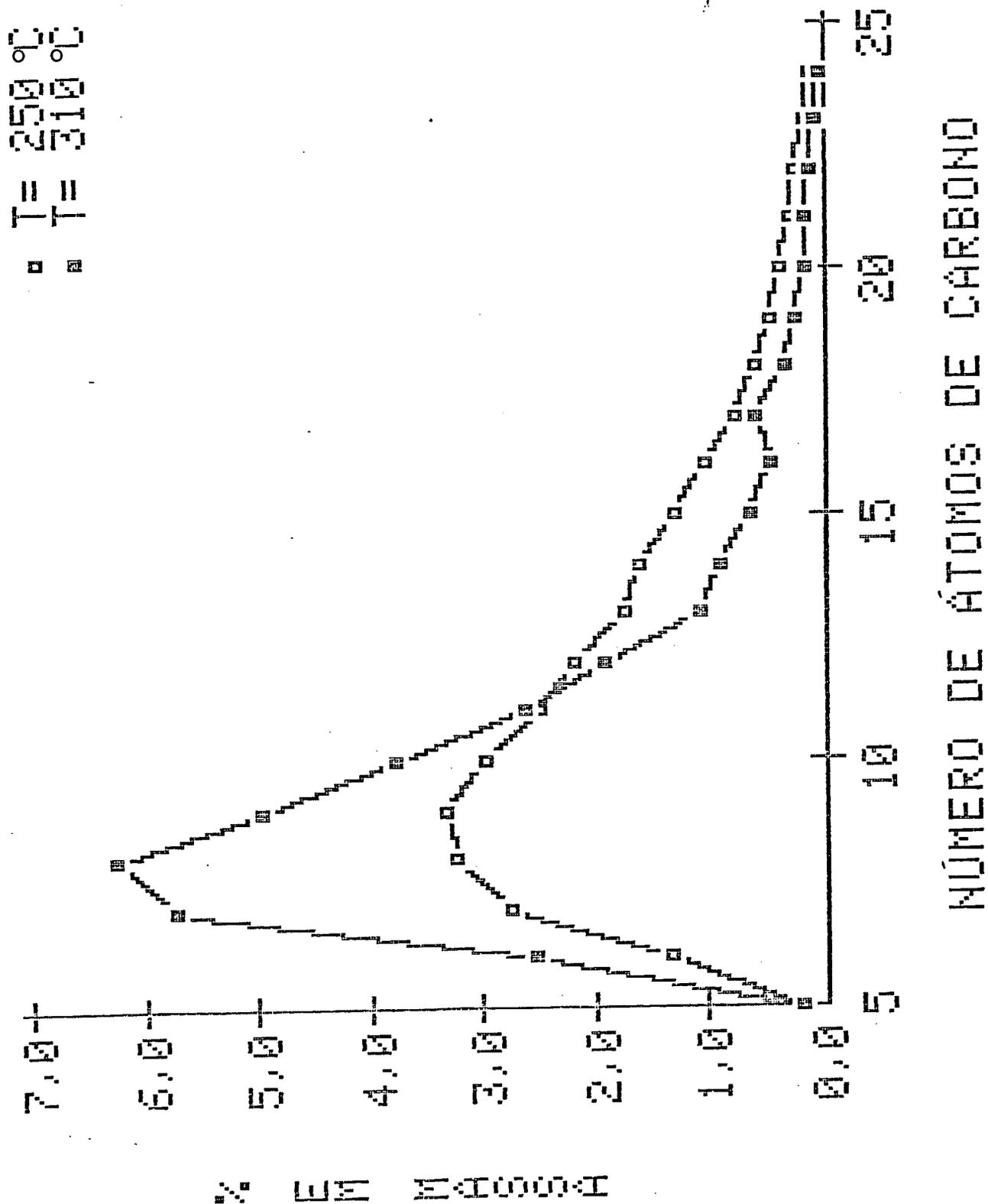


FIGURA 60 - INFLUÊNCIA DA ALTA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE OLEFINAS.

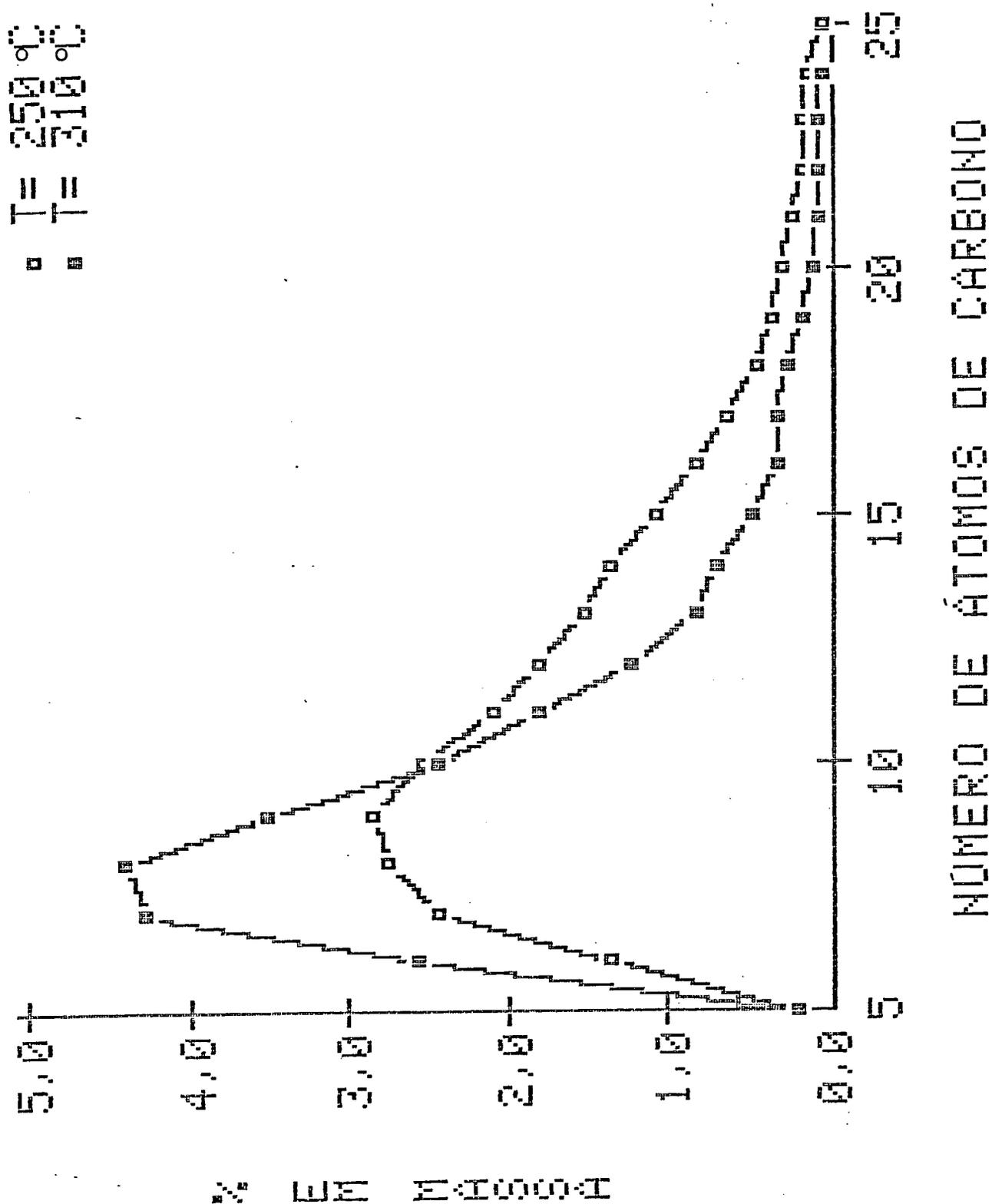


FIGURA 61 - INFLUÊNCIA DA ALTA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE ALFA-OLEFINAS (CATALISADOR FFV).

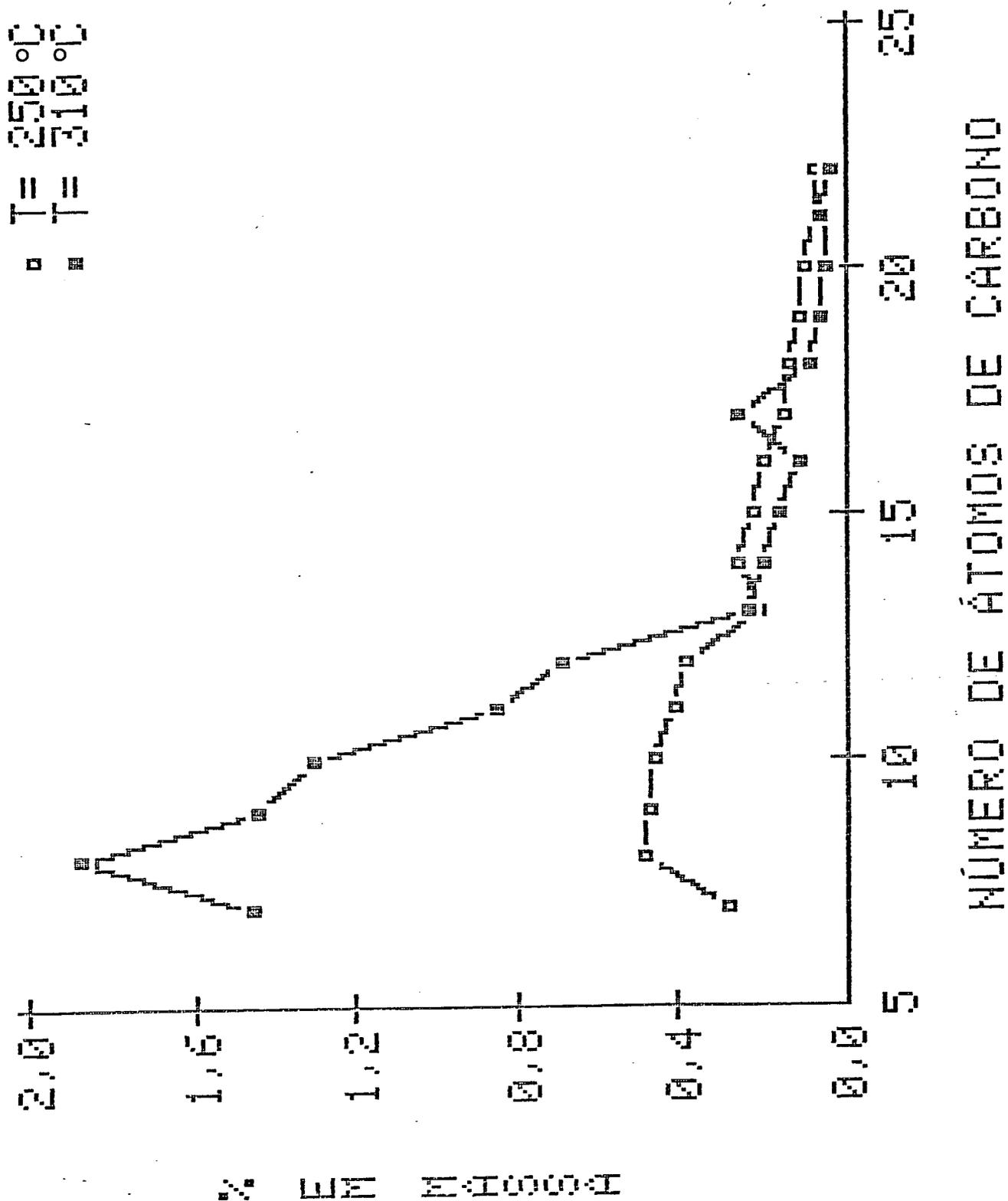


FIGURA 62 - INFLUÊNCIA DA ALTA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE BETA-OLEFINAS.

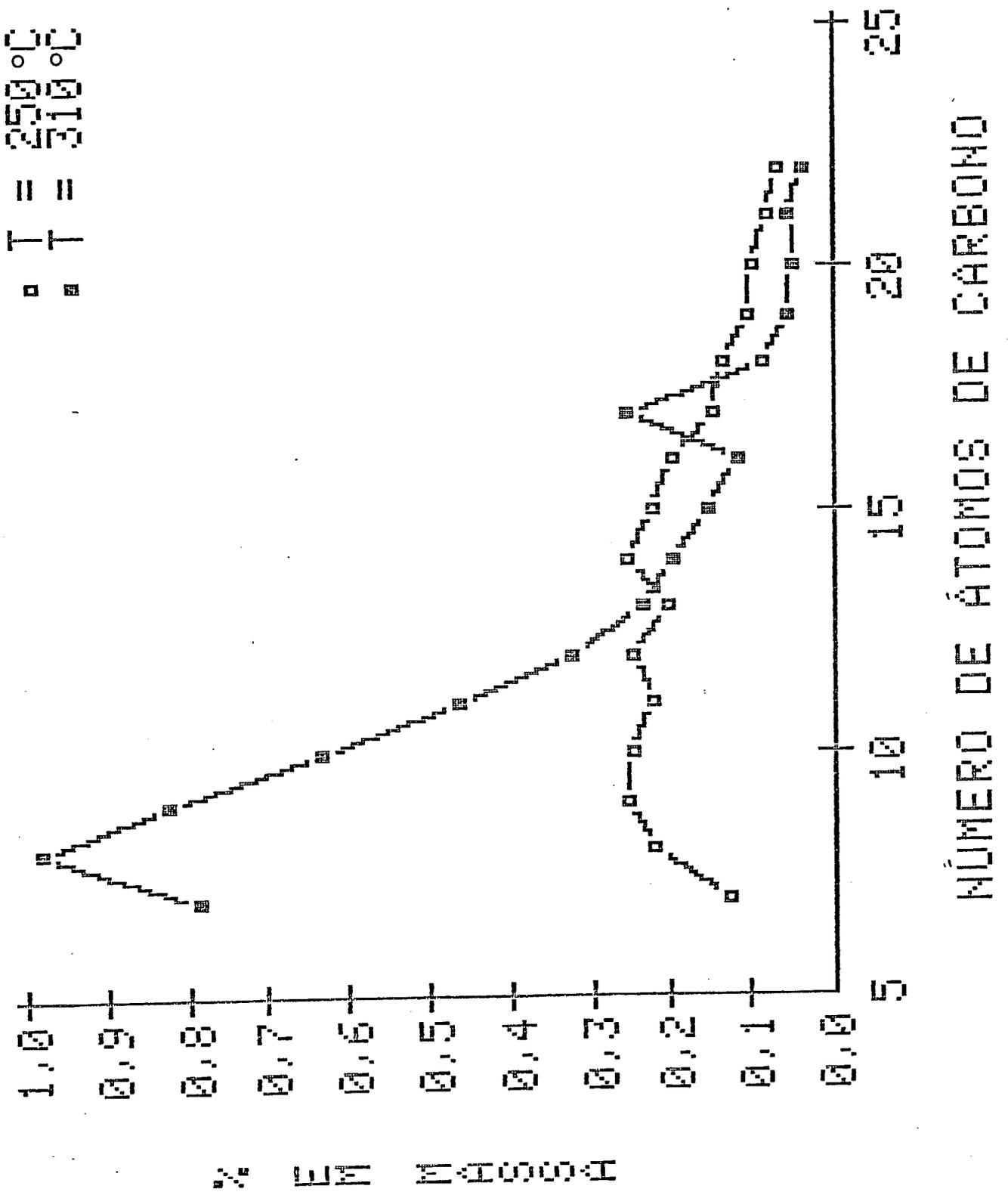


FIGURA 63 - INFLUÊNCIA DA ALTA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE CIS-BETA-OLEFINAS (CATALISADOR FFV).

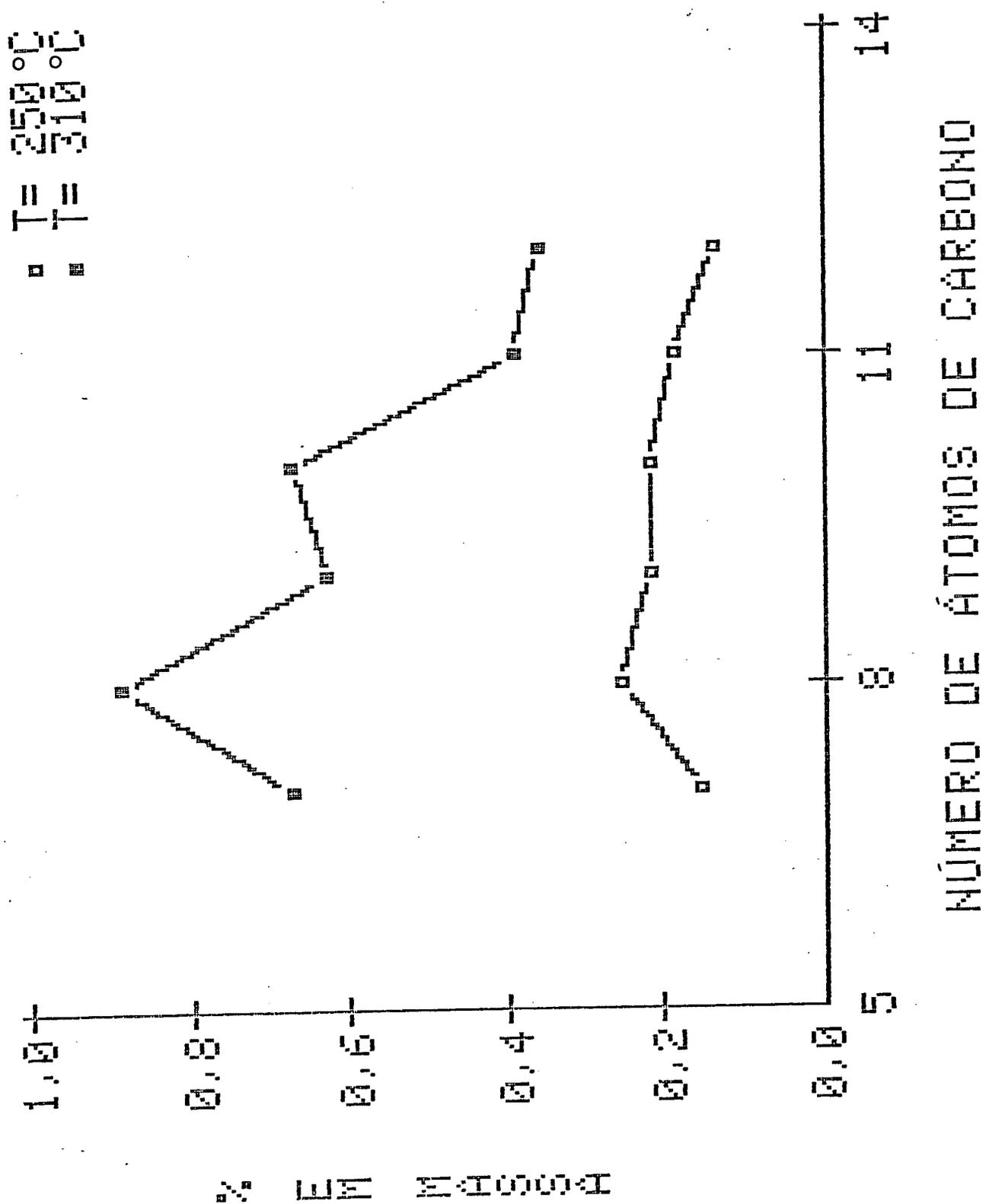


FIGURA 64 - INFLUÊNCIA DA ALTA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE TRANS-BETA-OLEFINAS.

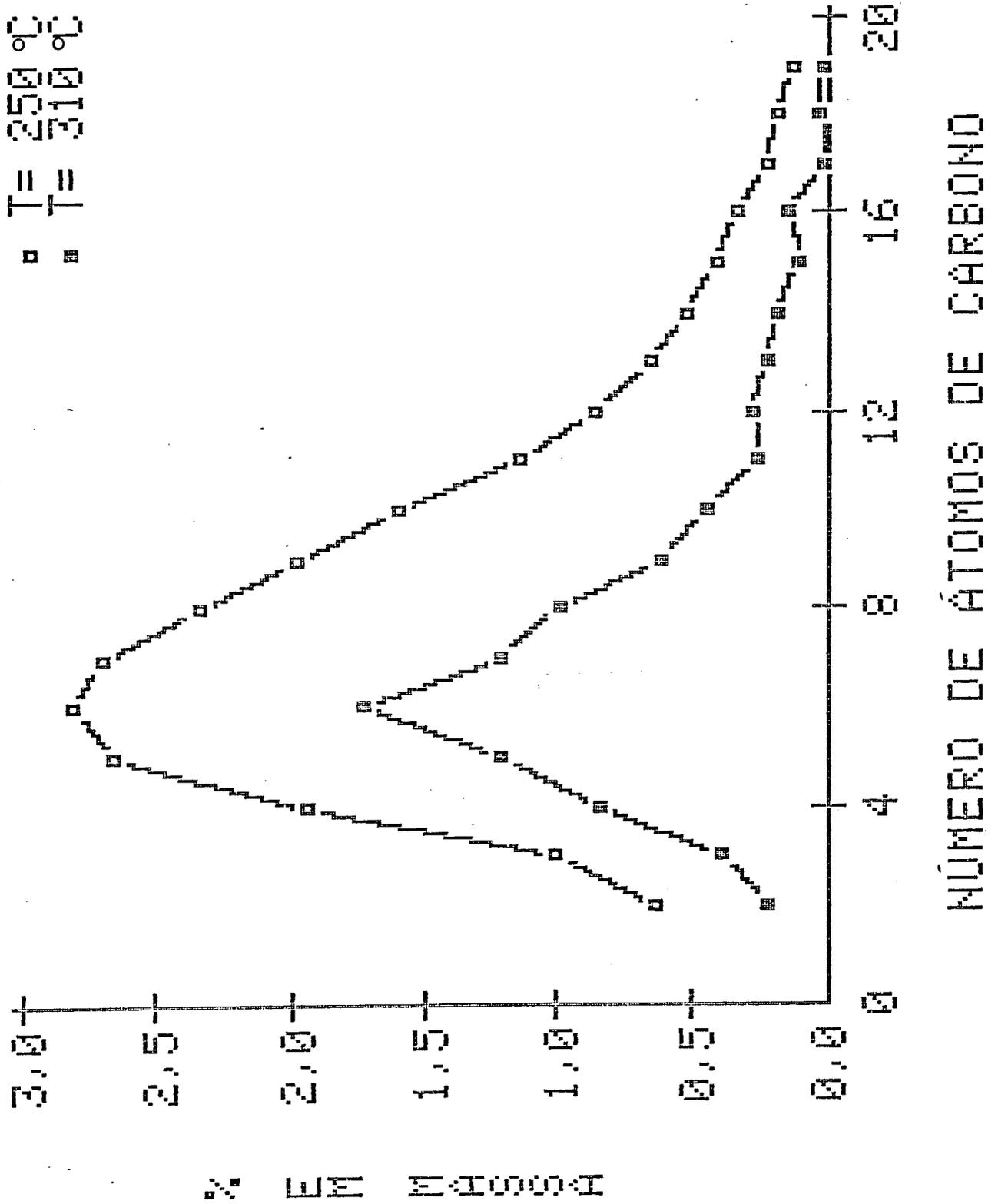


FIGURA 65 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE COMPOSTOS OXIGENADOS.

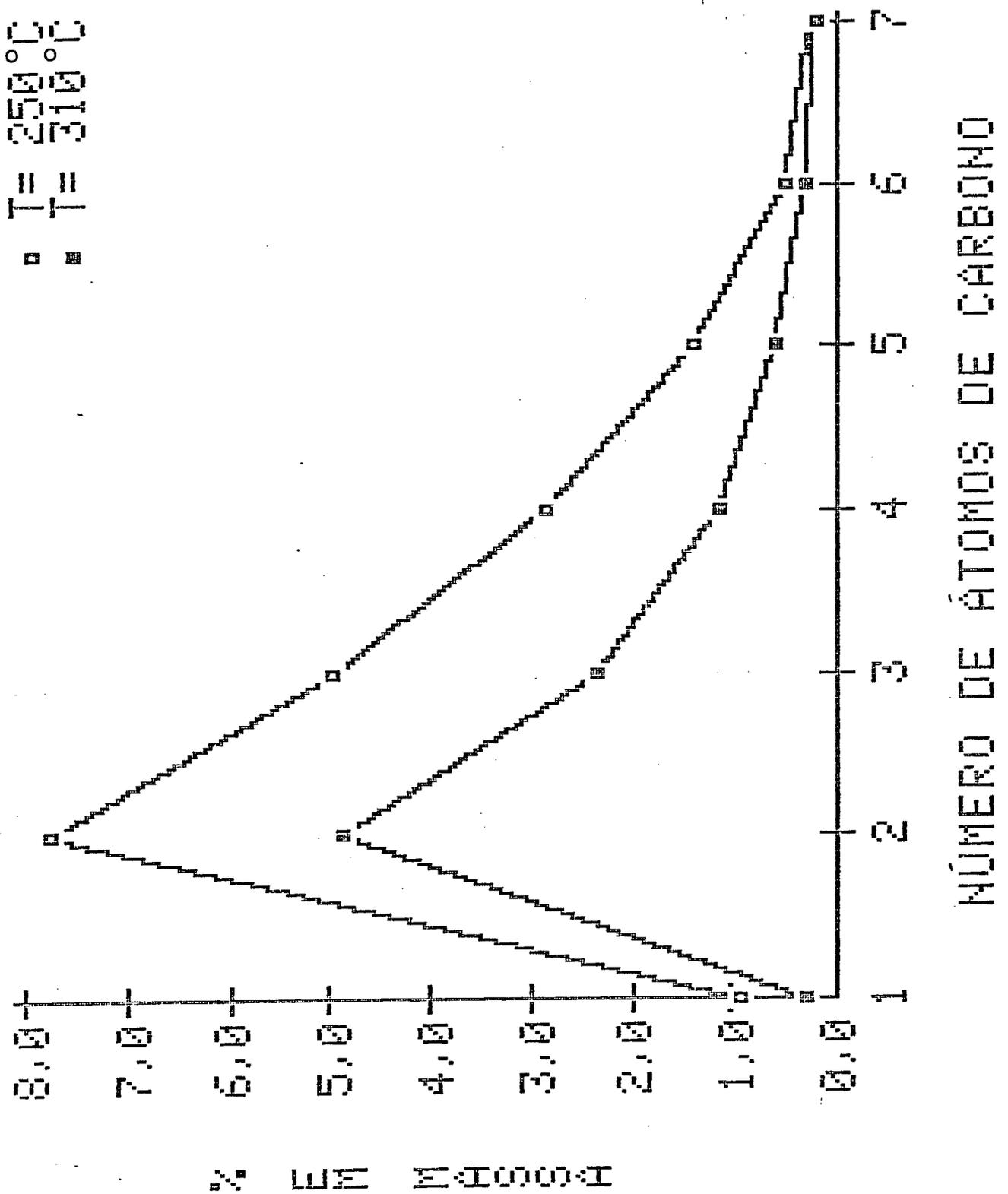


FIGURA 66 - INFLUÊNCIA DA ALTA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE ALCOÓIS LINEARES NA FRAÇÃO AQUOSA (CATALISADOR FFV).

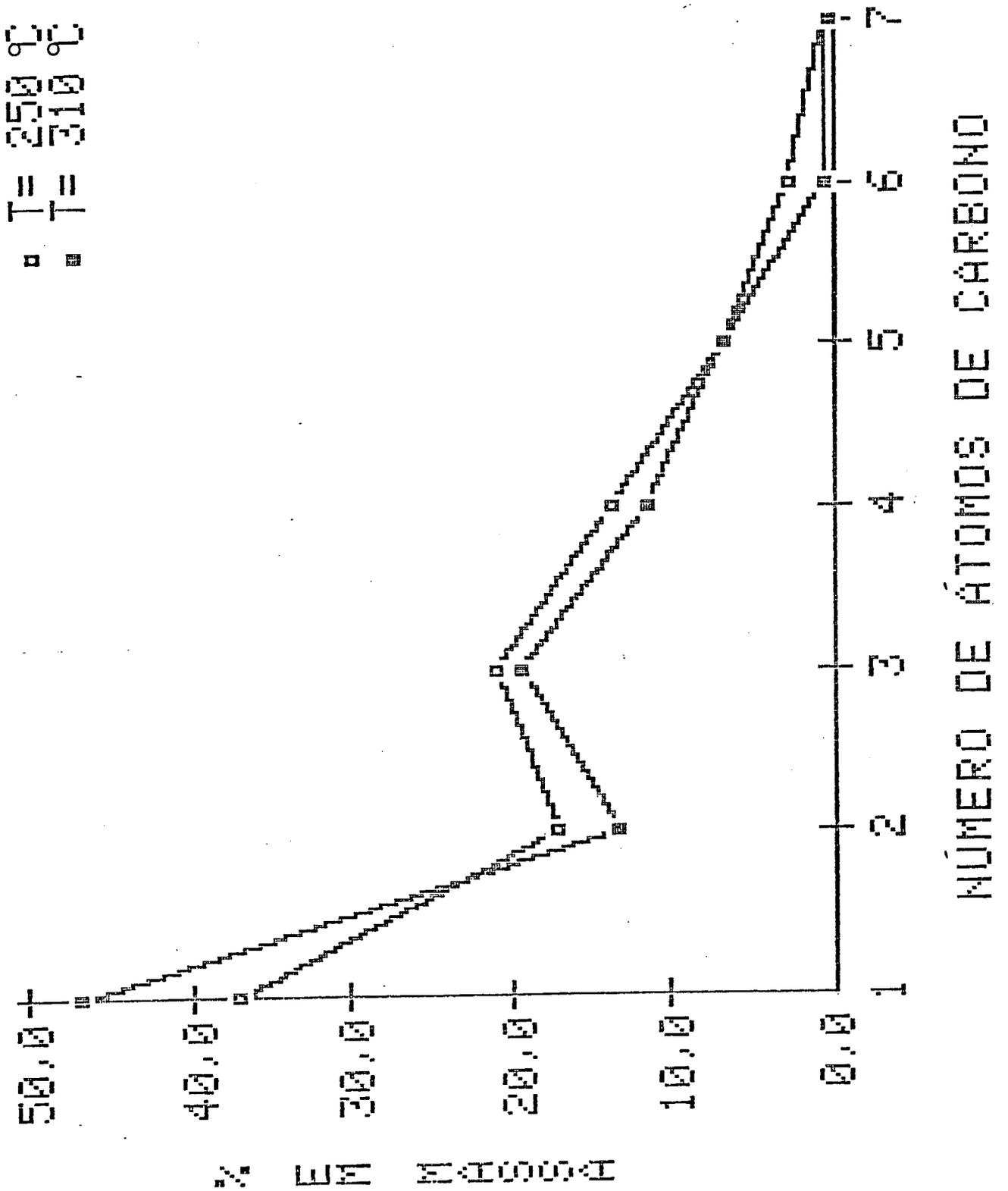


FIGURA 67 - INFLUÊNCIA DA ALTA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA FRAÇÃO ORGÂNICA GASOSA (CATALISADOR FFV).

um pouco mais pronunciada na formação de etanol.

As descontinuidades mostradas para o C_2 , tanto na distribuição de n-alcoóis quanto na distribuição de hidrocarbonetos na fase gasosa, Figura 67, é fato bem conhecido e discutido na literatura⁵⁰. Cabe, contudo, salientar o aumento da seletividade do metano quando se passou de 250°C para 310°C . Essa constatação demonstra que a incompatibilidade dos valores de S_{CH_4} apresentados na Tabela 12 para o experimento nº 5 pode ter sido devida a problemas ocorridos na análise cromatográfica do argônio. Portanto, o valor mais confiável, nesse caso, é $S_{\text{CH}_4} = 9,2$, obtido pela medida direta de ϵ , o que confirma a tendência de aumento de S_{CH_4} com o aumento de temperatura, fato também constatado por REINHARDT⁴ para este mesmo catalisador.

5.3.2.4. Efeito de Desativação

As Figuras 68 e 69 mostram dois aspectos interessantes constatados pela tentativa de se reproduzir os resultados iniciais após várias experimentos. (As curvas para "cat. novo" representam os resultados obtidos com o catalisador recém-reduzido (ativado) e "cat. usado" representam o experimento de repetição, realizado nas mesmas condições operacionais após algumas corridas sem nova redução).

Na distribuição de hidrocarbonetos na fase gasosa, mostrada na Figura 68 observou-se que 1) a quantidade relativa de metano formado foi maior para o catalisador usado, o que não aconteceu para os produtos mais pesados ($n > 1$); 2) a mesma tendência de formação relativa maior para produto C_1 foi verificada na distribuição de n-alcoóis na fração aquosa, Figura 69. Apesar do etanol ter sido

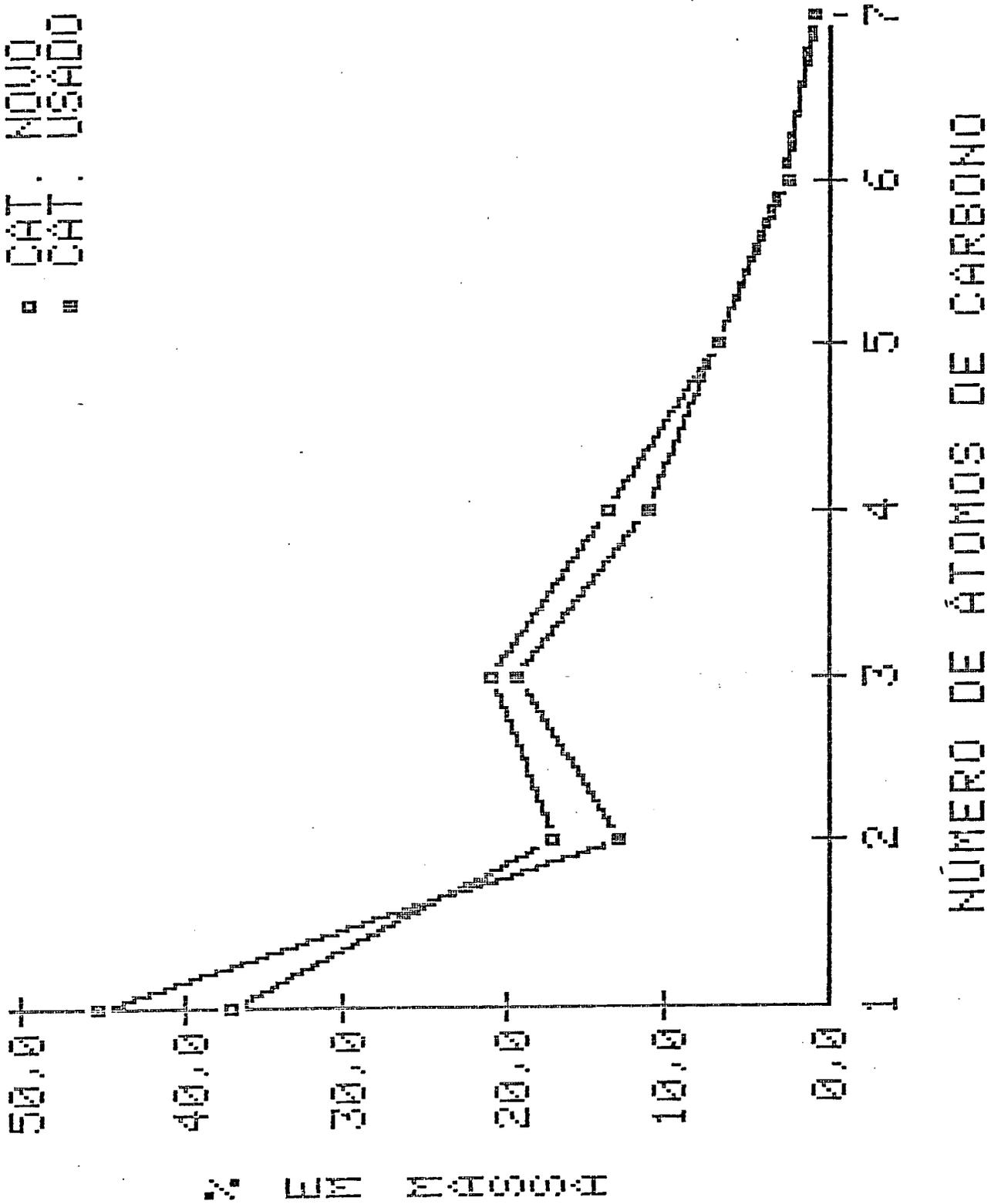


FIGURA 68 - INFLUÊNCIA DA DESATIVACÃO NA DISTRIBUIÇÃO DE HIDROCARBONETOS NA FRAÇÃO ORGÂNICA GASOSA (CATALISADOR FFV).

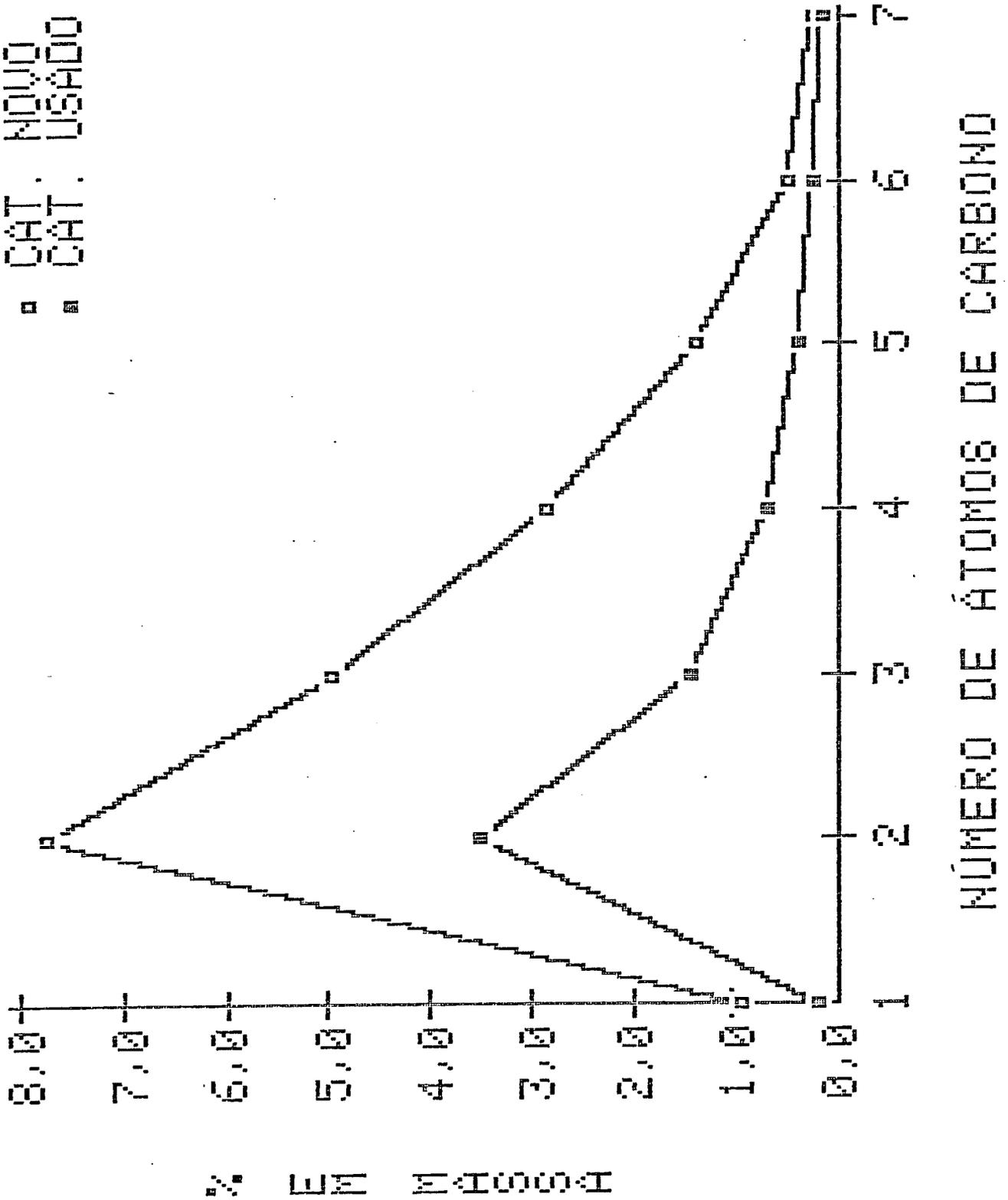


FIGURA 69 - INFLUÊNCIA DA DESATIVAÇÃO NA DISTRIBUIÇÃO DE ALCOÓIS LINEARES NA FRAÇÃO AQUOSA (CATALISADOR FFV).

formado em proporção muito maior (cerca de 8% contra 3,5%), a redução foi menos sensível para o metanol. Pode-se concluir daí que a desativação para o catalisador FFV favoreceu a formação de produtos C_1 em detrimento da formação de produtos mais pesados.

5.4. Razão Olefina/Parafina e Isomerização de Parafinas

A Tabela 17 apresenta a relação molar eteno/etano encontrada nos hidrocarbonetos da fase gasosa para o catalisador FFD, em função da temperatura de operação. Observa-se que a insaturação da corrente C_2 cresceu continuamente com a elevação da temperatura.

TABELA 17 - Relação molar eteno/etano nos hidrocarbonetos da fase gasosa para o catalisador FFD, em função da temperatura de operação.

T (°C)	Relação C_2^-/C_2^-
220	1,36
250	1,77
280	2,98

Para o catalisador FFV, a Tabela 18 mostra, além da razão molar C_2^-/C_2^- , o efeito provocado na isomerização da corrente C_4 em função dos parâmetros operacionais estudados. Os resultados mostram que houve redução da razão C_2^-/C_2^- com o aumento da velocidade espacial de 8 para 12 Nml/g.min. Praticamente o mesmo efeito foi observado quando se operou a temperatura de 310°C. O aumento do tamanho de partícula para $d_p = 4,06$ mm teve efeito pronunciado sobre a relação C_2^-/C_2^- , mostrando que a insaturação da corrente C_2

TABELA 18 - Influência dos parâmetros de operação sobre a insaturação da corrente C_2 e isomerização da corrente C_4 (Relações Molares) para o catalisador FFV.

Nº do experim.	Parâmetro principal	Relação C_2^-/C_2^-	Relação (%) iso- C_4/C_4 total
1	$d_p = 4,06$ mm	1,78	3,25
2	$s = 4$ Nml/g.min	0,82	3,47
3	$s = 8$ Nml/g.min	1,02	3,35
4	$s = 12$ Nml/g.min	0,91	3,10
5	$T = 310^{\circ}C$	0,89	2,49
6	$s = 8$ Nml/g.min (repetição)	0,97	3,25

aumenta bastante com o aumento do tamanho médio de partícula.

Quanto à isomerização do n-butano para formar iso-butano, mostrada na Tabela 18, observou-se que houve menor isomerização com o aumento da velocidade espacial e com o aumento de temperatura. A utilização de partículas maiores também tornou o catalisador menos apto à isomerização, embora esse efeito não seja muito pronunciado.

5.5. Formação de Água e Acetona

A Tabela 19 mostra a quantidade de água e acetona formada pelos dois catalisadores estudados.

Observa-se dessa tabela que a quantidade de água formada representa uma parcela significativa da fração aquosa, principalmente para o catalisador FFD e para o catalisador FFV quando operado com partículas de tamanho médio igual a 4,06 mm.

Para o catalisador FFD houve decréscimo contínuo da % em massa de água formada na fração aquosa com o aumento de temperatura, e aumento da quantidade relativa de acetona o que contribui para a afirmação de que a medida em que se aumenta a temperatura o catalisador FFD favorece a formação de compostos oxigenados.

Quanto ao catalisador FFV foi observada pouca influência da velocidade espacial sobre a formação de água e de acetona, comparando-se resultados obtidos para $s = 8$ e $s = 12$ Nml/g.min. O aumento de temperatura elevou esses dois valores, ao passo que o aumento de d_p favoreceu muito a formação de água mas reduziu significativamente a quantidade de acetona formada.

TABELA 19 - Quantidade de água e acetona formada. (% em massa) em função dos parâmetros operacionais para os catalisadores FFV e FFD na fração líquida aquosa.

Parâmetro principal	$d_p = 4,06$ mm	Catalisador FFV			Catalisador FFD				
		$s = 4$ Nml/g.min	$s = 8$ Nml/g.min	$s = 12$ Nml/g.min	$T = 310^\circ\text{C}$	$s = 8$ Nml/g.min (repetição)	220°C	250°C	280°C
Água	96,2	85,3	80,3	80,7	88,9	93,1	94,5	95,8	93,1
Acetona	0,10	0,25	0,90	1,01	1,27	0,19	0,02	0,06	0,36

5.6. Razão de Consumo e Entalpia de Reação

A Tabela 20 mostra os valores da razão de consumo H_2/CO e da entalpia de reação, para o catalisador FFV, calculados conforme descrito no item 4.5.7, tirando-se vantagem da introdução de argônio no sistema reacional. Os valores de U variaram de 0,70 quando $d_p = 4,06$ mm a 1,58 no experimento conduzido com catalisador de $d_p = 1,02$ mm, a $310^\circ C$.

A entalpia de reação (Ver Tabela 20) variou de 176 kJ/mol (para $T = 310^\circ C$) a 200 kJ/mol (quando se usou partículas maiores).

TABELA 20 - Valores calculados para a razão de consumo H_2/CO e para a entalpia de reação. Catalisador FFV.

Nº exp.	Parâmetros			U $\left(\frac{\text{mol } H_2}{\text{mol } CO \text{ cons.}}\right)$	$(-\Delta H_r)$ (kJ/mol)
	d_p (mm)	s (Nml/g.min)	T ($^\circ C$)		
1	4,06	8	250	0,70	200
2	1,02	4	250	1,08	189
3	1,02	8	250	0,79	197
4	1,02	12	250	1,14	188
5	1,02	8	310	1,58	176
6*	1,02	8	250	1,32	183

*Repetição do experimento nº 3, sem reativação.

5.7. Velocidades de Reação

O cálculo das velocidades de reação pode ser realizado com o auxílio da equação

$$-R_{CO} = C_{CO} \cdot X_{CO} \cdot s, \quad (111)$$

onde:

$-R_{CO}$ = velocidade de consumo de monóxido de carbono mol/g.cat.
min

C_{CO} = concentração molar do monóxido de carbono, mol CO/Ncm³
gás

X_{CO} = conversão total do monóxido de carbono, adimensional

s = velocidade espacial do gás de síntese, baseada na massa do catalisador não-reduzido, Ncm³/g.cat. min.

Para o catalisador FFV com $d_p = 1,02$ mm e $d_p = 4,06$ mm, podemos comparar a influência do tamanho de partícula e, portanto, dos efeitos difusivos sobre as velocidades de reação, baseados nos experimentos conduzidos a 250°C e velocidade espacial igual a 8 Ncm³/g cat.min.

A Tabela 21 mostra os resultados obtidos.

TABELA 21 - Velocidades de reação para o catalisador FFV, calculadas com o auxílio da Equação (111) e Equação (110). ($C_{CO} = 21,81 \times 10^{-5}$ mol CO/Ncm² gás; P = 2,0 MPa).

Nº exp.	Parâmetros		T (°C)	X_{CO} (adim)	$-R_{CO} \times 10^4$ (mol CO/g. cat. min)	$-R_{H_2+CO} \times 10^4$ (mol gás/g. cat. min)
	d_p (mm)	5 (Nml/g.min)				
1	4,06	8	250	0,685	1,54	3,74
2	1,02	4	250	0,422	0,47	0,91
3	1,02	8	250	0,779	1,75	3,97
4	1,02	12	250	0,321	1,08	2,03
5	1,02	8	310	0,726	1,63	2,66
6*	1,02	8	250	0,157	0,35	0,62

*Experimento nº 3 repetido sem reativação do catalisador.

CAPÍTULO 6

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Para melhor entendimento, a discussão a respeito dos perfis de temperatura foi realizada no capítulo 5. A seguir são analisados os principais resultados observados com relação às conversões, seletividade e distribuição de produtos, aprofundando algumas considerações realizadas anteriormente.

6.1. Influência das Variáveis de Operação sobre a Conversão e Seletividade

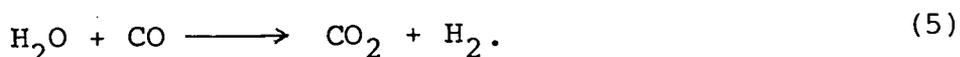
6.1.1. Temperatura

Para o catalisador FFD observou-se que o aumento de temperatura de 220 para 280°C (passando por 250°C) mostrou os seguintes efeitos:

- 1) A conversão cresceu com o aumento de temperatura;
- 2) Houve grande formação de CO₂ em temperaturas mais elevadas;
- 3) A formação de produtos mais leves (hidrocarbonetos) foi mais pronunciada a 280°C.

REINHARDT⁴ observa que o aumento de temperatura (mantendo-se as demais condições constantes) reduz o tempo de residência efetivo. Essa diminuição, no entanto, é compensada pelo aumento da velocidade intrínseca de reação. Seus resultados experimentais confirmaram o crescimento da conversão total do gás de síntese e do monóxido de carbono com o aumento de temperatura. Da mesma forma que no presente trabalho, observou maior formação de CO₂ para temperaturas mais altas. Justifica esses resultados afirmando que o catalisador de ferro apresenta acentuada atividade para a reação de deslocamento gás-água.

De fato, DRY et alii⁷⁷ comentam que o CO₂ produzido na SFT provém da reação



A água é, pois, produto primário de reação, enquanto que o CO₂ é produto secundário. Essa também é a conclusão de HUFF & SATTERFIELD³⁰ que indicam a equação

$$K_{\text{eq}} = 0,0102 \exp (4730/T), \quad (112)$$

com T em Kelvin, proposta por Rossini, para o cálculo da constante de equilíbrio da reação acima. Os valores de K_{eq} correspondentes para 250°C e 310°C são 86 e 34, respectivamente.

Em trabalho recente, DECKWER et alii¹⁰³ observaram que quando a razão de alimentação H₂/CO é alta apenas uma parte da água produzida é convertida a CO₂ pela reação de deslocamento, o que baixa consideravelmente a produção de dióxido de carbono.

Os cálculos da razão de consumo mostraram que U variou de 0,70 a 1,58, no caso do catalisador FFV, sendo o valor mais alto

proveniente do teste realizado a 310°C . Portanto, quando a temperatura foi elevada houve maior consumo relativo de hidrogênio, fazendo diminuir a seletividade para o CO_2 . Essa diminuição, não ocorrida para o catalisador FFD, com o aumento de temperatura, é um indicativo de que os dois catalisadores, embora de mesma natureza, possuem comportamentos diferentes.

É importante observar que para o FFD a pressão de operação foi de 3 MPa, enquanto que para o FFV foi utilizada pressão de 2 MPa. De fato, REINHARDT⁴, trabalhando com FFV observou um decréscimo na seletividade para CO_2 quando operou a 20 atm (de 29,43% para 5,30%) e um sensível aumento (de 9,50% para 33,58%) para a faixa de temperatura 200 - 280°C , ao trabalhar com 30 atm. Reputa esse efeito à elevada razão de alimentação (de 2,3 a 3,1:1,0) usada nos testes de 20 atm.

Para o catalisador FFV, o mesmo estudado por REINHARDT⁴, os resultados obtidos com a elevação de temperatura de 250 para 310°C são resumidos abaixo:

- 1) Aumento pronunciado da conversão total do gás de síntese;
- 2) A conversão total de CO foi reduzida;
- 3) Aumento da conversão de CO para hidrocarbonetos;
- 4) Diminuição da conversão para CO_2 com conseqüente redução de S_{CO_2} ;
- 5) Seletividade para CH_4 pouco afetada.

Os itens 1 e 3 concordam com o que foi observado para o catalisador FFD. A redução na conversão total do CO é devida à diminuição da formação de CO_2 . O que se conclui é que à temperatura de 310°C a reação de deslocamento gás-água torna-se menos importante para esse catalisador. Esse resultado contradiz os experimentos

de DRY et alii⁷⁷ que afirmam que operando-se acima de 300°C a reação de deslocamento alcança o equilíbrio termodinâmico sendo, portanto, de se esperar um aumento na seletividade para CO₂.

MADON & TAYLOR¹⁰², trabalhando com catalisador de ferro precipitado observaram um rápido decréscimo na formação de CO₂ acima de 240°C. Ofereceram duas explicações para este fato: a) a fração de superfície na forma Fe₃O₄ é diminuída resultando daí menos sítios ativos para a reação de deslocamento; b) a superfície não contém Fe₃O₄ e está completamente carbetada.

MADON & TAYLOR¹⁰² salientaram ainda que os sítios ativos para a SFT podem ser do tipo "oxidado" ou "carbetado". Quando as condições favorecem a reação $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}$, mais CO₂ é formado devido à grande presença de magnetita; por outro lado, em condições onde a reação mais favorecida é $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{carbetos}$, a produção de CO₂ cai em virtude da magnetita estar em menor quantidade na superfície e a reação de deslocamento ser mais lenta em superfície carbetada.

O aumento da quantidade de água formada (na fase aquosa), mostrado na Tabela 19 é um indício de que houve desfavorecimento da reação de deslocamento.

SATTERFIELD & STENGER²⁷, trabalhando em reator de leito de lama, observaram que a percentagem de CO reagido que formou CO₂ diminuiu continuamente com o aumento de temperatura. Concomitantemente houve maior produção de metano.

6.1.2. Velocidade Espacial

A análise do efeito da variação da velocidade espacial para o catalisador FFV mostrou que, com o aumento da vazão do gás de síntese:

- 1) Houve grande decréscimo da conversão total do gás de síntese;
- 2) A conversão total do CO diminuiu;
- 3) Houve redução da seletividade para CH_4 ao mesmo tempo em que se formaram, relativamente, hidrocarbonetos mais pesados;
- 4) Diminuiu a seletividade para CO_2 .

Os estudos de DRY et alii⁷⁷ demonstraram a influência bastante marcante do aumento da velocidade espacial sobre a formação de CO_2 . O decréscimo observado para o CO_2 vem acompanhado de maior produção de H_2O , o que indica que a velocidade espacial age diretamente sobre o equilíbrio da reação de deslocamento. Esses autores observaram também que a soma da produção de H_2O e CO_2 mantém-se constante. No caso do catalisador FFV a produção de água aumentou com o aumento da velocidade espacial (de 8 para 12 Nml/g.min) como pode ser observado no Quadro 7 (página 95) pela maior quantidade coletada (m_{LA}) de fração aquosa, e pela Tabela 19.

A literatura discute pouco a influência da velocidade espacial.

6.2. Influência das variáveis de operação sobre a distribuição de produtos

6.2.1. Catalisador FFD. Influência da Temperatura

Para o catalisador FFD, a Tabela 14 mostra como a temperatura afeta as quantidades das diferentes classes de compostos separados na análise.

A quantidade de n-parafinas diminui com o aumento de temperatura aproximadamente na mesma proporção em que o teor de α -olefi-

nas aumenta. O conteúdo total de n-parafinas + α -olefinas foi de cerca de 52% para esse catalisador, praticamente não variando com a temperatura. REINHARDT⁴ relatou teores mais elevados (cerca de 70%) para FFV.

Conforme discutido na revisão bibliográfica, ANDERSON⁶ relata que o teor de olefinas cresce ou permanece aproximadamente constante com o aumento da temperatura. Para o FFD o aumento foi contínuo, com a temperatura, mostrando uma tendência bem definida.

O exame da Tabela 16 evidencia que as tendências são diferentes, dependendo da fração considerada. Assim, para a faixa gasolina (C_5-C_{10}) houve aumento também do teor de n-parafinas enquanto que na faixa Diesel e C_{17}^+ observa-se redução. Esse resultado está de acordo com a tendência à formação de hidrocarbonetos mais leves, conforme mostrado no Quadro 1 retirado de BÜSSEMEIER et alii⁵² e apresentado por MACEDO⁷.

A mudança no teor de β -olefinas só foi significativa para a fração gasolina (Figura 16). Nesse caso, o aumento de temperatura favoreceu a isomerização de olefinas mais leves.

Já para os compostos oxigenados a operação a 250°C mostrou-se um ponto favorável. Com o aumento de temperatura para 280°C houve redução.

SCHULZ & ZEIN EL DEEN⁷⁴ afirmam que a seletividade para compostos oxigenados diminui com o aumento de temperatura. Para o caso do FFD esta tendência é confirmada, com exceção dos produtos da faixa C_5-C_{10} onde a seletividade foi maior a 250°C.

6.2.2. Catalisador FFV

6.2.2.1. Influência da Temperatura

A mesma tendência ao aumento no teor de olefinas com o aumento de temperatura, observada para o FFD, não foi constatada para o catalisador virgem. Com o aumento de temperatura a participação das α -olefinas permaneceu inalterada, o que confirma os relatos de ANDERSON⁶ (Ver Tabela 15). Paralelamente houve redução das n-parafinas, formadas a 250°C ($d_p = 1,02$ mm) como cerca de 31% do produto orgânico líquido, para 24,5% ($T = 310^\circ\text{C}$).

Para o FFV, considerando as frações em que o produto orgânico foi dividido, Tabela 16, comparando-se os experimentos nº 3 (250°C) e nº 5 (310°C) observa-se que não houve tendência bem definida: na fração mais leve (C_5-C_{10}) registrou-se aumento no conteúdo de α -olefinas e parafinas, relativamente maior para as primeiras; na fração Diesel ($C_{11}-C_{17}$) houve redução para as duas classes; na fração pesada (C_{17}^+) o conteúdo de n-parafinas caiu e o de α -olefinas foi bastante diminuído.

Como para o FFD, o catalisador virgem apresentou tendência à isomerização de olefinas para frações mais leves com o aumento de temperatura (nesse caso, para as frações gasolina e Diesel), ao passo que o teor de compostos oxigenados foi diminuído nas três frações, C_5-C_{10} , $C_{11}-C_{17}$ e C_{17}^+ .

À semelhança do que ocorreu com o FFD, houve diminuição do teor de compostos oxigenados, confirmando observações relatadas na literatura⁷⁴, o que confirma as suspeitas levantadas por REINHARDT⁴ de que no seu caso a tendência de formação de oxigenados pode ter sido mascarada pela alta razão H_2/CO utilizada.

SCHULZ & ZEIN EL DEEN^{74, 73} salientam a importância do conhe-

cimento do processo de formação de alcoóis e outros oxigenados, tanto pelo aspecto tecnológico (alcoóis são produtos desejáveis) como pelo aspecto científico (importância associada ao mecanismo de reação).

6.2.2.2. Influência da Velocidade Espacial

SATTERFIELD et alii³¹ não encontraram efeitos significativos da velocidade espacial sobre a distribuição de produtos, trabalhando com catalisador muito semelhante ao nosso. Afirmando, no entanto que para maior velocidade espacial há tendência à maior formação de olefinas.

Da Tabela 16 a comparação dos experimentos nº 3 ($s = 4$ Nml/g.min) e nº 4 ($s = 12$ Nml/g. min) mostra que — a semelhança do que foi apresentado nas figuras de distribuição de produtos — o efeito da velocidade espacial não é pronunciado. É interessante notar, no entanto, que o aumento de s não prejudicou a isomerização de α para β -olefinas. Como discutido anteriormente, no item 2.8.2, observou-se que a velocidade espacial não influi decisivamente sobre a distribuição de produtos⁶; o Quadro 1 mostra que pode haver maior tendência à formação de compostos insaturados com o aumento da velocidade do gás. Este fato, entretanto, não foi observado para a fração gasolina (Tabela 16) ao contrário do que aconteceu nas outras frações.

O teor de compostos oxigenados permaneceu praticamente inalterado, o que está de acordo com a observação de ANDERSON⁶.

6.2.2.3. Influência do Tamanho Médio de Partícula

Sem dúvida, o efeito mais notável com relação ao deslocamento das curvas de distribuição ocorreu por conta da variação do tamanho médio de partícula.

Para $d_p = 4,06$ mm as curvas de distribuição deslocaram-se sensivelmente, melhorando a seletividade para compostos mais pesados e, conseqüentemente, o rendimento da fração Diesel. Infelizmente não se dispõe dos resultados da fração gasolina para este experimento. Acidentalmente a amostra foi diluída em n-hexano o que dificultou a quantificação dos compostos dessa fração. Com exceção do próprio n-hexano, os outros compostos não considerados estão incluídos como não-quantificados, na Tabela 16. Acredita-se que a perda do n-C₆ por si só não é capaz de alterar sensivelmente os dados de seletividade visto que esse composto aparece em pequena quantidade devido ao corte sofrido na coleta de amostra.

Há pouca informação na literatura a respeito de alteração de seletividade em função do tamanho de partícula. Todavia é de domínio geral que para reações consecutivas a seletividade dos produtos pode ser alterada.

Os resultados aqui apresentados estão em desacordo com as observações de STORCH et alii⁵ que relataram a maior seletividade para produtos gasosos; contudo, este relato foi feito para catalisador à base de cobalto.

Para o ferro, SATTERFIELD et alii⁵³ lembra que o tamanho de partícula muito grande pode causar aumento da pressão parcial de água no interior do catalisador o que, além de afetar diretamente a cinética da reação contribui para criar atmosfera mais oxidante modificando a natureza da superfície do catalisador.

Visto que a Tabela 16 apresenta valores elevados de α -olefinas para $d_p = 4,06$ (experimento nº 1), e que as α -olefinas são normalmente tidas como produtos primários de reação, é muito provável que de fato tenha havido mudanças significativas na superfície catalítica, com maior participação da fase Fe_3O_4 .

Fato bastante notável é a quantidade de compostos oxigenados formados para o FFV com $d_p = 4,06$ mm. Na fração Diesel o valor 7,3% em massa é praticamente o dobro do obtido para $d_p = 1,02$ mm (experimento nº 3). Assim, um intermediário oxigenado seria mais facilmente formado sobre magnetita e alcoóis seriam também produtos primários de reação.

6.3. Fator de Efetividade

Qualquer análise da influência do tamanho médio de partícula deve levar em consideração a possibilidade de os dados refletirem efeitos de transferência de calor e massa.

ATWOOD & BENNETT²⁶, ao trabalharem com catalisador de ferro fundido nitretado a 2,0 MPa, 250-315°C e razão molar de alimentação 2:1, avaliaram em 0,3 mm o tamanho de partícula necessário para isolar os efeitos de transferência de calor e massa. Como foi descrito anteriormente, porém, BENNETT, em colaboração com BORGHARD²⁵ trabalhou com $d_p = 1,0$ mm considerando que este valor seria suficientemente pequeno.

No caso do presente trabalho, assumiu-se que para partículas com $d_p = 1,02$ mm os efeitos difusivos seriam bastante reduzidos e que as diferenças de resultados em relação ao FFV com $d_p = 4,06$ mm mostrariam apenas os efeitos da presença de resistências adicionais provocadas por esses efeitos.

As avaliações realizadas mostraram que as partículas de catalisador podem ser consideradas isotérmicas. Entretanto, a rotina para o cálculo do fator de efetividade não resultou em valores convergentes significativos. No entanto, a alteração de d_p influi decisivamente para os resultados como mostrado no capítulo 5.

O cálculo do fator de efetividade para o FFV, baseado na avaliação do módulo de Thiele, conforme proposto por BORGHARD & BENNETT²⁵, apresentou os seguintes valores:

. Experimento nº 1 ($d_p = 4,06$ mm, $s = 8$ Nml/g.min):

$$\eta = 0,09$$

$$\phi = 32,7$$

. Experimento nº 3 ($d_p = 1,02$ mm, $s = 8$ Nml/g.min):

$$\eta = 0,60$$

$$\phi = 3,7$$

Esses valores mostram que, mesmo para o catalisador de tamanho médio de partícula reduzido ($d_p = 1,02$ mm) os efeitos difusivos são bastante pronunciados e não podem ser desprezados. Confirmam, portanto, as suspeitas de REINHARDT⁴ que trabalhou com $d_p = 1,88$ mm.

ATWOOD & BENNETT²⁶, através de simulação para reator industrial baseada na utilização de FFV comercial, nitretado, obtiveram os seguintes valores: para $d_p = 2,0$ mm, $\eta = 0,36$, e para $d_p = 4,0$ mm, $d_p = 0,19$, com conversão de CO de 55%.

As evidências mostram, portanto, que os efeitos difusivos, no presente caso, influíram decisivamente sobre a seletividade dos produtos, sendo o fator responsável pelo deslocamento das curvas de distribuição do FFV com $d_p = 4,06$ mm. Para eliminação desses efeitos, há necessidade de se trabalhar com partículas muito menores, o que acarreta problemas de elevada perda de carga no reator.

6.4. Desativação do Catalisador FFV

O catalisador virgem de síntese de amônia, FFV, utilizado, não comportou-se de forma estável ao longo dos experimentos como bem comprovam os perfis de temperatura, dados de conversão e seletividade, etc. Por outro lado, nada garante que se fosse utilizada reativação antes de cada experimento as propriedades catalíticas do FFV fossem regeneradas.

SATTERFIELD et alii⁵³ ao estudarem o comportamento do catalisador de ferro fundido concluíram que há necessidade de se manter o fluxo de gás de síntese durante 20-40 horas para que se alcance condições de regime estacionário com relação à atividade e seletividade. Afirmam que durante este período as fases presentes no catalisador mudam drasticamente. Nossos resultados comprovam essa afirmação e acredita-se, particularmente, que o catalisador também não é suficientemente reduzido a 400°C. Portanto, inicialmente há grande presença de ferro na forma Fe₃O₄ e que pode ser posteriormente reduzido, dependendo das condições do ambiente mais ou menos oxidante da reação. Estudos de espectroscopia Mössbauer podem concluir a esse respeito⁵³.

6.5. Razão Molar C_2^-/C_2^-

SATTERFIELD et alii²⁹ afirmam que em reatores de leito fixo a razão olefina/parafina é menor quando as conversões são maiores (menor velocidade espacial). O que se observou para o FFV foi um leve decréscimo da razão C_2^-/C_2^- ao se passar de 8 para 12 Nml/g.min. No entanto, apesar de a conversão a 4 Nml/g.min ter sido menor do que a 8 Nml/g.min, houve queda da razão C_2^-/C_2^- para essa velocidade espacial. Como as diferenças observadas foram relativamente pe-

quenas, o efeito da velocidade espacial sobre a insaturação da corrente $C_2^=$ foi pouco pronunciado. Como a razão de consumo H_2/CO aumentou de 0,79 quando $s = 8$ Nml/g.min para 1,14 quando $s = 12$ Nml/g.min, poder-se-ia concluir que houve hidrogenação secundária com o aumento da velocidade espacial, o que é improvável, ou que o etano é produto primário da reação. Novamente, neste caso, o efeito de desativação pode ter mascarado os resultados.

ARAKAWA & BELL⁴⁹, por sua vez, afirmam que a razão olefina/parafina é pouco sensível a variações na velocidade espacial.

VANNICE¹⁷ argumenta que a razão eteno/etano é usualmente um bom indicador da razão global olefina/parafina.

6.6. Formação de Produtos Oxigenados

Os principais produtos orgânicos oxigenados de síntese Fischer-Tropsch são n-alcoóis, embora algumas cetonas e aldeídos possam também estar presentes³⁰. A quantificação de compostos oxigenados, no presente trabalho, foi baseada na premissa de que, embora os n-alcoóis sejam os principais componentes, outros produtos oxigenados podem ter sido juntamente quantificados como alcoóis pela dificuldade inerente de separação e identificação.

STENGER & SATTERFIELD³⁰, trabalhando com catalisador proposadamente envenenado com enxofre, não conseguiram concluir se os compostos oxigenados são formados predominantemente como produtos primários ou secundários de reação. Observaram em seu trabalho, no entanto, que a quantidade de produtos oxigenados (a 263°C) decresceu notavelmente com o envenenamento do catalisador pelo H_2S .

DRY et alii⁷⁷ calcularam o conteúdo orgânico (principalmente

metanol e etanol) da fração aquosa como sendo tipicamente 3,5% em peso, para catalisador de ferro fundido.

Foi observado que a formação de produtos oxigenados é bastante influenciada pela temperatura de operação, efeito bastante marcante no caso do FFV. Com o aumento de temperatura houve redução significativa na quantidade de n-álcoóis quantificados tanto na fase orgânica quanto na fase aquosa. A formação preferencial de etanol é muito evidenciada, o que está de acordo com resultados descritos na literatura. A propósito, os resultados analíticos mostrados por BORGHARD & BENNETT²⁵ com relação à produção de metanol, etanol, água, etc., na fase aquosa, assim como a grande formação de água, e CO₂ na fase gasosa são muito próximos dos dados obtidos no presente trabalho.

6.7. Isomerização de Olefinas

As olefinas formadas como produtos primários de reação estão essencialmente na forma α ³⁰. As β -olefinas são favorecidas termodinamicamente. Esta é a razão pela qual há formação de β -olefinas, ou seja, as α -olefinas são readsorvidas e, após, isomerizadas. STENGER & SATTERFIELD³⁰ comentam, a propósito, que as olefinas competem pela adsorção com o CO, que é mais fortemente adsorvido.

Pela adição de água ao gás de alimentação, SATTERFIELD et alii¹⁰⁴ concluíram que o aumento da pressão parcial de vapor d'água inibe a readsorção e isomerização de α -olefinas.

No presente trabalho, os resultados obtidos para β -olefinas mostraram que a temperatura, principalmente, favorece bastante sua formação, mas também o teor de α -olefinas é bastante aumentado podendo, naturalmente, ser o fator responsável pela maior isomerização geométrica. O que se pode afirmar é que há notadamente favo-

recimento à formação de isômeros trans- β -olefínicos à maior temperatura, sendo menos influenciados pela variação do tamanho médio de partícula. Há, contudo, necessidade de análises mais acuradas para se poder tirar conclusões definitivas. A dificuldade de identificação e quantificação desses compostos oferece, nesse caso, limitações adicionais de análise.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

Para maior clareza os principais resultados e conclusões são descritos numeradamente sem, contudo, estarem ordenadas por grau de importância. Essas conclusões estão baseadas nas evidências experimentais relatadas e no embasamento teórico descrito ao longo do trabalho, e estão relacionadas abaixo:

1. O material utilizado para construção do reator (recheado com leito de sílica) não possui atividade catalítica, conforme observado com a realização de teste em branco.

2. Embora o catalisador de ferro fundido descartado do processo de síntese de amônia (FFD) já não se preste mais para este processo, apresenta ainda boas condições de seletividade para a síntese Fischer-Tropsch que podem ser otimizadas em função de parâmetros operacionais. Os melhores resultados, quando se considera a produção de gasolina e óleo Diesel, a 2 MPa, foram obtidos com temperatura de 250°C.

3. Aparentemente a desativação ocorrida na síntese de amônia não está associada à interação do catalisador com o gás hidrogênio; caso contrário o FFD não se mostraria tão ativo para a síntese

se Fischer-Tropsch.

4. Não há vestígios de que o catalisador FFD apresente ferro em forma nitretada segundo demonstra a análise de difração de raios-X. Não foram detectados picos que pudessem ser associados a formas nitretadas.

5. A introdução de pequena quantidade de um elemento inerte (argônio, por exemplo) possibilita a medida da contração real do sistema reacional, melhorando os resultados e facilitando os balanços de massa, sem alterar significativamente o meio de reação.

6. Para os catalisadores estudados há necessidade de um tempo maior do que quatro horas de condições constantes de operação para que seja alcançada estabilidade catalítica.

7. Para o sistema utilizado a medida direta da quantidade de produto líquido produzida serviu apenas como indicativo da atividade e/ou conversão dos catalisadores (observou-se que a tubulação após a saída do reator e os próprios coletores de líquido retinham grande quantidade de líquido no momento da coleta, o que era constatado toda a vez em que se purgava o sistema para o início de novo experimento).

8. Houve perda de atividade do catalisador FFV ao longo dos experimentos, comprovada pela evolução dos perfis de temperatura ao longo do leito e pelas alterações de conversão e seletividade no experimento de repetição, baseado nas mesmas condições iniciais de operação. A desativação ocorrida pode estar associada à sinterização de parte do catalisador, à mudança da fase ativa da superfície, ou combinação desses com outros efeitos.

9. A temperatura de operação de 250°C foi a que apresentou melhores conversões para o FFD.

10. A velocidade espacial não tem efeito muito pronunciado sobre a reação FT para o catalisador de ferro fundido virgem, dentro da faixa estudada (4 a 12 Nml/g.min), com exceção das conversões.

11. O melhor resultado de seletividade para a faixa correspondente ao óleo Diesel foi conseguido com catalisador FFD a 250°C, operado à pressão de 3 MPa. A comparação direta desse com os resultados obtidos para o catalisador virgem fica prejudicada pela utilização de diferentes pressões totais (2 MPa para o FFV).

12. Comparando-se globalmente os resultados é possível afirmar que a produção de diferentes classes de compostos (n-parafinas, α -olefinas, etc.) é basicamente a mesma para ambos os catalisadores (FFD e FFV), o que permite afirmar que, embora hajam diferenças importantes de seletividade na fase gasosa produzida, a composição da fração líquida é muito semelhante.

13. O catalisador de ferro fundido descartado do processo de síntese de amônia (FFD) é potencialmente interessante para a SFT.

14. O catalisador FFV, apesar de sofrer rápida redução de atividade apresenta bons resultados quando se tem em mente a produção de gasolina e Diesel.

15. Houve drástica mudança de seletividade na fração orgânica quando se passou de 1,02 para 4,06 mm o tamanho médio de partícula. Os fatores de efetividade calculados para o FFV com o uso das velocidades de reação medidas experimentalmente ($\eta_{1,02} = 0,60$ e $\eta_{4,06} = 0,09$) demonstram que os efeitos difusivos foram muito pronunciados. O valor extremamente baixo de η para $d_p = 4,06$ mm foi o grande responsável pela mudança de seletividade da fase líquida orgânica.

16. A utilização de temperatura elevada (310°C) para o FFV con-

duz à formação de produtos mais leves na fase líquida.

17. Embora não se tenha graficado a distribuição de produtos segundo a distribuição de Schulz-Flory, as curvas de distribuição mostram os desvios típicos ocorridos em C_2 , que apresenta valores relativamente mais baixos nos hidrocarbonetos e valores mais elevados com relação ao etanol separado na fração aquosa.

18. A razão olefina/parafina, medida com base na relação eteno/etano se mostrou muito sensível à variação de temperatura para o FFD, não sendo o mesmo efeito observado para o FFV. Esse fato pode ser um indício de que as características de ação catalítica dos dois catalisadores não são exatamente as mesmas.

Faz-se necessário um aprofundamento de todos esses resultados. Contudo, a síntese Fischer-Tropsch, pela sua própria natureza, não permite o esgotamento de toda a sua potencialidade. Particularmente, abre-se aqui um campo enorme de pesquisa que permite a exploração de aspectos teóricos e experimentais, técnicos e científicos, numa fonte inesgotável de conhecimentos. Mais cedo ou mais tarde o petróleo se esgotará. A SFT oferece uma boa alternativa para sua substituição. Resta saber se o país estará preparado para enfrentá-la.

CAPÍTULO 8

SUGESTÕES

A síntese Fischer-Tropsch é constituída de um sistema bastante complexo de reações. A interpretação de seus resultados, de extrema importância para a avaliação do desempenho dos catalisadores e do estudo de alternativas para o deslocamento de seletividade, é muito dependente da qualidade dos resultados obtidos.

O presente trabalho dá continuidade ao estudo iniciado por Axel Mário Otto Reinhardt no sentido de se conhecer melhor a viabilidade técnica do processo Fischer-Tropsch.

Para que não se incorra no erro de prosseguir por caminhos às vezes um tanto dolorosos e para que o trabalho realizado até agora possa ter prosseguimento, sugere-se a observação dos seguintes pontos:

1. As técnicas de análise cromatográfica devem ser aprimoradas e, quando possível, deve-se coletar em uma única amostra todos os produtos. Isto exige um sistema especial de coleta e programação de temperatura com início em temperaturas bem abaixo da temperatura ambiente.

2. Para reator de escala semi-piloto, quando operado de forma integral, ou maior, há necessidade de um sistema de remoção rápida de calor, devendo o sistema permitir aquecimento e resfriamento. Sugere-se para tal a utilização de fluido refrigerante e aquecimento com banho de areia fluidizada.

3. Apesar de se ter usado uma grande diluição nos leitos catalíticos (0,68 SiO_2 : 1 cat. FFD; 5 SiO_2 : 1 cat. FFV, em massa), essa se mostrou ainda insuficiente, resultando em grandes valores de $\Delta T_{\text{máx}}$. Sugere-se a diluição usada por Satterfield, ou seja, 10 SiO_2 : 1 cat.

4. O controle da temperatura do leito catalítico é um dos pontos mais críticos de operação. A utilização de controlador da temperatura do tipo PID (Proporcional-Integral-Derivativo) minimizaria esse problema.

5. Os catalisadores de ferro fundido para síntese de amônia, particularmente o que foi utilizado neste trabalho, têm composição muito próxima à magnetita natural encontrada no Brasil. Um estudo interessante seria testar as propriedades catalíticas da magnetita natural e, posteriormente, preparar o catalisador por fusão, acrescido de alguns óxidos (K_2O , Al_2O_3 , etc.), simulando a composição do FFV, e submetê-lo à SFT.

APÊNDICE 1

ESPECIFICAÇÃO DO MATERIAL UTILIZADO

- . 02 Controladores de temperatura "on-off" INDIN, 20-600°C, Fe-Co, 220 V (Hartmann & Braun).
- . 01 Registrador de temperatura ARUCOMP, 20-600°C, Fe-Co, 220 V (Hartmann & Braun).
- . 04 Amperímetros de painel, 0-15 A (Hartmann & Braun).
- . 01 Chave Seletora, 10 canais (Hartmann & Braun).
- . 01 Milivoltímetro Digital, modelo MD-045, 0-199,99mV (Equipamentos Científicos do Brasil - ECB).
- . 03 Variadores de voltagem, 110 V, $I_{\text{máx.}} = 22$ A (Powerstat).
- . 01 Variador de voltagem, 110 V, $I_{\text{máx.}} = 11$ A (Sociedade Técnica Paulista).
- . 01 Transmissor pneumático de pressão diferencial, modelo 13 HA, sinal: 0-200" H₂O, $P_{\text{máx.}} = 6000$ psig. (Foxboro).
- . 01 Transmissor Elétrico de pressão diferencial, modelo 1D-211-2X, sinal: 0-1250 mmH₂O (Engematic).
- . 01 Controlador pneumático de pressão, tipo 624-II, proporcional, 0-3000 psig (Bristol).
- . 01 Válvula pneumático para controle de pressão, modelo 78 S ATO, 3-15 psig, 1/4", aço inox (Badger Meter).
- . 01 Registrador e Indicador pneumático, modelo 58P4, 3-20 psig (Foxboro).
- . 01 Válvula reguladora com filtro de ar, 0-30 psig, 0-2 kg/cm³ (Fischer & Porter).

- . 01 Válvula reguladora com filtro de ar, 0-160 psig, 0-11 kg/cm³ (C.A. Norgreen).
- . 01 Relé, RC2A-2F, 10A, 220 V (KP).
- . 01 Relé, pólo duplo, 1HP (Depramet).
- . 02 Chaves liga-desliga, CS-301-B, 1HP, 125/250 V (Mar Girius).
- . 04 Chaves liga-desliga, CS-301-C, 1/2 HP, 125/250 V (Mar Girius).
- . 01 Válvula reguladora de pressão para N₂, modelo 2-540, entrada: 0-3000 psig, saída: 0-1000 psig (Matheson).
- . 01 Válvula reguladora de pressão para H₂, modelo B5-0063, entrada: 0-400 kgf/cm², saída: 0-300 kgf/cm² (Air Liquide).
- . 01 Válvula reguladora de pressão para CO, entrada: 0-300 kgf/cm², saída: 0-300 kgf/cm² (White Martins).
- . 01 Rotâmetro, nº 3, 200-1200 ml(ar)/min (Gilmont).
- . 04 Válvulas micrométricas, P_{máx} = 10000 psi (25°C), diâm.ext. = 1/4", aço inox (High Pressure).
- . 04 Válvulas-agulha, P_{máx} = 10000 psi (25°C), diâm. ext. = 1/4", aço inox (High Pressure).
- . 08 Válvulas-agulha, P_{máx} = 3000 psi (25°C), diâm. ext. = 1/4", aço inox (Whitey).
- . 17 Válvulas-agulha, P_{máx} = 6000 psi (25°C), diâm. ext. = 1/4", aço inox (Detroit).
- . 04 Válvulas de retenção, P_{máx} = 3000 psi (25°C), diâm. ext. = 1/4", aço inox (Whitey).
- . 06 Válvulas globo, P_{máx} = 50 psi, diâm. ext. = 1/4", latão (Apis).
- . 01 Alarme para gases combustíveis, modelo 511 (Mine Safety

Appliances).

- . 01 Compressor de ar, $P_{\text{máx.}} = 120 \text{ psig}$, 1/3 HP (WEG).

Gases Reagentes:

- . Hidrogênio (White Martins ou Oxigênio do Brasil): $5,5 \text{ Nm}^3$ ou 8 Nm^3 (180 kgf/cm^2)

Composição (% vol.):

H_2 (pré-purif.) $\geq 99,95\%$

$\text{O}_2 \leq 10 \text{ ppm}$

$\text{H}_2\text{O} \leq 10 \text{ ppm}$

- . Monóxido de carbono (Oxigênio do Brasil - Air Liquide): $5,5 \text{ Nm}^3$ (85 kgf/cm^2)

Composição (% vol.):

$\text{CO} > 99\%$

- . Mistura H_2 -CO-Ar (Oxigênio do Brasil): 8 Nm^3 (120 bar)

Composição (% vol.):

H_2 : 63,2

CO: 32,0

Ar: 5,0

- . Nitrogênio (White Martins ou Oxigênio do Brasil)

Composição (%)

N_2 (pré-purif.) $\geq 99,95\%$

$\text{O}_2 \leq 10 \text{ ppm}$

$\text{H}_2\text{O} \leq 10 \text{ ppm}$

ESPECIFICAÇÃO DA COLUNA CAPILAR UTILIZADA:

Material: Sílica fundida

Comprimento: 50 m

Diâm. interno: 0,32 mm

Fase líquida: RSL 150 BP

Espessura do filme: 0,3 μm

Temp. máx. operação: 330°C

APÊNDICE 2

ROTINA DE CÁLCULO DE ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DO GÁS RESIDUAL

O procedimento descrito abaixo foi utilizado para o cálculo da composição da fase gasosa dos reagentes e produtos do catalisador FFD, retirado do trabalho de REINHARDT⁴:

O pico relativo ao metano é usado como referência devido ao fato de o CH₄ ser detectado nas três condições de análise usadas para o gás residual. As áreas dos picos devem ser corrigidas por fatores de resposta térmica relativa (FRT).

Segue abaixo a rotina de cálculo:

$$\frac{Y_i}{Y_{CH_4}} = \frac{A_i}{A_{CH_4}} \cdot \frac{FRT_{CH_4}}{FRT_i} \quad (113)$$

O hidrogênio da amostra determinado por comparação direta com o hidrogênio de uma mistura padrão H₂-CH₄:

$$\frac{Y_{H_2}}{Y_{CH_4}} = \frac{A_{H_2}}{A_{CH_4}} \cdot \left[\frac{Y_{H_2}}{Y_{CH_4}} \right]_{\text{padrão}} \cdot x \left[\frac{A_{CH_4}}{A_{H_2}} \right]_{\text{padrão}} \quad (114)$$

A composição volumétrica do metano é calculada a partir da equação de balanço:

$$Y_{CH_4} = \frac{100}{1 + \frac{Y_{H_2}}{Y_{CH_4}} + \sum \frac{Y_i}{Y_{CH_4}}} \quad (115)$$

Para os outros componentes utiliza-se a expressão:

$$y_i = \left[\frac{y_i}{y_{\text{CH}_4}} \right] \cdot y_{\text{CH}_4} \quad (116)$$

MISTURA DE GASES - PREPARAÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

A preparação de misturas contendo H_2 e CO em alta pressão oferece dificuldade adicional devido à temperatura crítica muito baixa do hidrogênio¹⁰⁵. Nestes casos a previsão de propriedades de mistura a partir da lei do gás ideal pode dar desvios muito grandes, inviabilizando, por exemplo, a previsão da pressão parcial necessária dos componentes para se obter uma mistura contendo gás de síntese.

Descreve-se abaixo o procedimento utilizado neste trabalho para acertar a composição do gás de síntese, aumentar sua pressão e introduzir uma pequena quantidade de argônio, usado como padrão interno de referência.

A previsão de propriedades de misturas pode ser avaliada mediante equação de estado na forma cúbica em relação ao volume.

Para misturas contendo H_2 e componentes polares, a equação de Peng-Robinson

$$z = \frac{v}{v-b} - \frac{a(T) v}{RT [v(v+b) + b(v-b)]} \quad (117)$$

tem sido experimentada com sucesso para diversas situações¹⁰⁸.

Na equação acima,

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \cdot \alpha(T_r, \omega) \quad (118)$$

$$b = 0,0778 \frac{RT_c}{P_c}, \quad (119)$$

onde:

$$\alpha(T_r, \omega) = [1 + S (1 - \sqrt{T_r})]^2, \quad e \quad (120)$$

$$S = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (121)$$

Regra de Mistura: Como regra de mistura foi utilizado o procedimento comum a todas as equações de Redlich-Kwong modificadas, ou seja,

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}, \quad \text{com } a_{ij} = \sqrt{a_{ii} a_{jj}} (1 - k_{ij}) \quad (122)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (123)$$

Os parâmetros fator acêntrico, ω , e de interação, k_{ij} , foram assumidos iguais a zero, com exceção do par H_2 -CO onde se utilizou o valor $k_{H_2-CO} = 0,102 \cdot 10^6$. (124)

Partiu-se de uma mistura H_2 -CO de concentração conhecida, a baixa pressão, também conhecida (caso corriqueiro de laboratório, onde se dispõe de um cilindro de mistura previamente utilizado).

Resolvendo-se a equação de Peng-Robinson iterativamente para o volume molar, v , e admitindo-se que o volume do recipiente de mistura seja conhecido, determina-se os números de moles dos componentes.

$$n_i = x_i n \quad (124)$$

A adição de CO (ou H_2) puro permite que seja conhecido o volume molar da nova mistura, através do conhecimento da pressão atual total, P .

Determinando-se as novas frações molares pode-se, então, calcular a pressão total necessária para que se tenha a relação $H_2/$

CO desejada.

A adição de argônio pode, portanto, ser realizada, sem alterar a razão H_2/CO previamente obtida, calculando-se a pressão total necessária para se obter a mistura $H_2-CO-Ar$ final.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KING, D.L. et alii. A Technological Perspective for Catalytic Processes Based on Synthesis Gas. Catal.Rev. - Sci. Eng., 23(1/2):233-263, 1981.
2. VANNICE, M.A. The Catalytic Synthesis of Hidrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen. Catal. Rev. - Sci. Eng., 14(2):153-191, 1976.
3. SCHMAL, M. Catalisadores e hidrogenações catalíticas. Tese para concurso de Titular em Termodinâmica e Cinética. Escola de Química, UFRJ. Rio de Janeiro, 1984.
4. REINHARDT, A.M.O. Síntese de Fischer-Tropsch com catalisador de ferro fundido. Tese de M.Sc. em Engenharia Química, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 1985.
5. STORCH, H.H. et alii. The Fischer-Tropsch and Related Syntheses. New York, J. Wiley, 1951.
6. ANDERSON, R.B. Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis. In: Emmett, P.H., comp. Catalysis. Hydrocarbon Synthesis, Hydrogenation and Cyclization, v.4. New York, Reinhold

Publishing Corp., 1956.

7. MACEDO, J.C.D. Estudo seletivo de catalisadores suportados aplicados na síntese de Fischer-Tropsch. Tese de M.Sc. em Engenharia Química, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 1984.
8. SATTERFIELD, C.N. Heterogeneous Catalysis in Practice. New York, McGraw-Hill Book Co., 1980.
9. CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo, EDUSP e Ed. Moderna Ltda., 1981.
10. COHN, E.M. The Isosynthesis. In: Emmett, P.H., comp. Catalysis: Hydrocarbon Synthesis, Hydrogenation and Cyclization, v.4. New York, Reinhold Publishing Corp., 1956.
11. MAKAMBO, L. Preparation d'Hydrocarbures à partir du Gaz de Synthèse ou du Méthanol sur Catalyseurs à Base de Cobalt. Thèse de Docteur ès Sciences, Université de Potiers, Poitiers, 1983.
12. HALL, K. et alii. Mechanism Studies of the Fischer-Tropsch Synthesis: The Incorporation of Radioactive Ethylene, Propionaldehyde and Propanol, 82:1027-1037, 1960.
13. FIELD, J.H. et alii. Synthetic Liquid Fuels by Fischer-Tropsch Process. Chemical Engineering Progress, 56(4):44-48, 1960.
14. SCHULZ, J.F. et alii. Fischer-Tropsch Synthesis. Nitrides and Carbonitrides of Iron as Catalysts. Industrial and Engineering Chemistry, 49(12), 1957.
15. BOUDART, M. et alii. Surface, Catalytic and Magnetic Properties of Small Iron Particles. I. Preparation and Characterization of Samples. Journal of Catalysis, 37:486-502, 1975.

16. DUMESIC, J.A. et alii. Surface, Catalytic and Magnetic Properties of Small Iron Particles. II. Structure Sensitivity of Ammonia Synthesis. Journal of Catalysis, 37:503-512, 1975.
17. VANNICE, M.A. The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H₂/CO Mixtures over the Group VIII Metals. I. The Specific Activities and Product Distributions of Supported Metals. Journal of Catalysis, 37:449-461, 1975.
18. VANNICE, M.A. The Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H₂/CO Mixtures over the Group VIII Metals. II. The Kinetics of the Methanation Reaction over Supported Metals. Journal of Catalysis, 37:462-473, 1975.
19. PIJOLAT, M. Étude de l'Hydrocondensation des Oxydes de Carbone sur un Catalyseur Fe/Al₂O₃. Thèse de Docteur d'Etat ès Sciences. Université Claude Bernard, Lyon, 1983.
20. NAHON, N. Contribution à l'Étude de Catalyseurs à Base de Fer pour la Synthèse d'Oléfines Légères par Hydrocondensation de Monoxyde de Carbone. Thèse de Docteur-Ingénieur. Université Claude Bernard - Lyon I, Lyon, 1979.
21. RENARD, C. Thèse de Docteur de 3^e Cycle - Annexe Bibliographique. Université de Poitiers, Poitiers, 1982.
22. SCHULZ, H. Chemicals, Feedstocks and Fuels from Fischer-Tropsch and Related Syntheses. CHEMRAWN I, Toronto, 167-183, 1978.
23. ARCURI, K.B. et alii. Iron Alloy Fischer-Tropsch Catalysts. IV. Reaction and Selectivity Studies of the FeCo System. Journal of Catalysis, 85:349-361, 1984.
24. CAESAR, P.D. et alii. Advances in Fischer-Tropsch Chemistry. Journal of Catalysis, 56:274-278, 1979.

25. BORGHARD, W.G. & BENNETT, C.O. Evaluation of Commercial Catalysts for the Fischer-Tropsch Reaction. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 18(1):18-26, 1979.
26. ATWOOD, H.E. & BENNETT, C.O. Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction over Iron. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 18(1):163-170, 1979.
27. SATTERFIELD, C.N. & STENGER, H.G. Fischer-Tropsch Synthesis in a Slurry Reactor: Precipitated Iron-Copper-Potassium Catalyst. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23:849-851, 1984.
28. HUFF Jr., G.A. & SATTERFIELD, C.N. Some Kinetic Design Considerations in the Fischer-Tropsch Synthesis on a Reduced Fused-Magnetite Catalyst. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23(4):851-854, 1984.
29. SATTERFIELD, C.N. & STENGER Jr., H.G. Effect of Liquid Composition on the Slurry Fischer-Tropsch Synthesis. 1. Rate of Reaction. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24:407-411, 1985.
30. STENGER Jr., H.G. & SATTERFIELD, C.N. Effect of Liquid Composition on the Slurry Fischer-Tropsch Synthesis. 2. Product Selectivity. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 24:411-415, 1985.
31. SATTERFIELD, C.N. et alii. A Comparison of Fischer-Tropsch Synthesis in a Fixed Bed Reactor and in a Slurry Reactor. Ind. Eng. Chem. Fundam., 24:450-454, 1985.
32. KREBS, H.J. et alii. Microreactor and Electron Spectroscopy Studies of Fischer-Tropsch Synthesis on Magnetite. Journal of Catalysis, 72:199-209, 1981.

33. YEH, E. et alii. Silica-Supported Iron Nitride in Fischer-Tropsch Reactions. I. Characterization of the Catalyst. Journal of Catalysis, 91:231-240, 1985.
34. MADON, R.J. & SHAW, H. Effect of Sulfur on the Fischer-Tropsch Synthesis. Catal. Rev.-Sci. Eng., 15(1):69-106, 1977.
35. VANCINI, C.A. Synthesis of Ammonia. London, MacMillan, 1971.
36. MACEDO, J.C.D. et alii. Efeito do Enxofre nos Catalisadores de Ferro e Cobalto na Síntese de Fischer-Tropsch. Simpósio Ibero-Americano de Catálise
37. KASTENS, M.L. et alii. An American Fischer-Tropsch Plant. Industrial and Engineering Chemistry, 44(3):450-465, March 1952.
38. LAYNG, E.T. U.S. Patent, 2:446-426, 1948.
39. HUGHES, R. Deactivation of Catalysts. London, Academic Press, 1984.
40. ERTL, G. et alii. Surface Characterization of Ammonia Synthesis Catalysts. Journal of Catalysis, 79:359-377, 1983.
41. LUDWICZEK, H. et alii. Structure, Formation, and Stability of Paracrystalline Ammonia Catalysts. Journal of Catalysis, 51:326-337, 1978.
42. FEIMER, J.L. et alii. Steady-State Study of the Fischer-Tropsch Reaction. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20:609-615, 1981.
43. MATSUMOTO, H. & BENNETT, C.O. The Transient Method Applied to the Methanation and Fischer-Tropsch Reactions over a Fused Iron Catalyst. Journal of Catalysis, 53:331-344, 1978.
44. REYMOND, J.P. et alii. Further Results on the Reaction of H₂/

- CO on Fused Iron by the Transient Method. Journal of Catalysis, 64:163-172, 1980.
45. REYMOND, J.P. et alii. Influence du Traitement d'activation sur le Comportement Catalytique de l'Oxide de Fer α -Fe₂O₃ dans l'Hydrogénation du Monoxyde de Carbone. Bulletin de la Société Chimique de France, 5-6:I-173-I-179, 1981.
46. DRY, M.E. et alii. The Influence of Structural Promoters on the Surface Properties of Reduced Magnetite Catalysts. Journal of Catalysis, 6:194-199, 1966.
47. INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO. Comissão de Catálise. Manual de Catálise. Rio de Janeiro, 1984.
48. DRY, M.E. & FERREIRA, L.C. The Distribution of Promoters in Magnetite Catalysts. Journal of Catalysis, 7:353-358, 1967.
49. ARAKAWA, H. & BELL, A.T. Effects of Potassium Promotion on the Activity and Selectivity of Iron Fischer-Tropsch Catalysts. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22:97-103, 1983.
50. SCHULZ, H. et alii. Selectivity of the Fischer-Tropsch CO-Hydrogenation. 84th Annual CIC Conference, Halifax, Canada, May/June 1981.
51. DRY, M.E. Advances in Fischer-Tropsch Chemistry. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 15(4), 1976.
52. BÜSSEMEIER, B. et alii. Lower Olefins via Fischer-Tropsch. Hydrocarbon Processing, 105-112, November, 1976.
53. SATTERFIELD, C.N. et alii. Initial Behavior of a Reduced Fused-Magnetite Catalyst in the Fischer-Tropsch Synthesis. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25:401-407, 1986.
54. BAUER, J.V. & DYER, P.N. Data Processing for a Fischer-Tropsch

- Reactor. Chemical Engineering Progress, 51-58, September 1982.
55. HUBER, L. Rapid and Simple Analysis of Natural Gas by GC. Journal of Chromatographic Science, 21:519-520, November 1983.
56. AQUINO NETO, F.R. & MANGRICH, A.S. A Versatile System for Quantitative Gas Analysis by GC. Journal of Chromatographic Science, 21:541-545, December 1983.
57. DICTOR, R.A. & BELL, A.T. On-Line Analysis of Fischer-Tropsch Synthesis Products. Ind. Eng. Chem. Fundam., 23:252-256, 1984.
58. SOOD, A. & PANSELL, R.B. Coal Liquefaction Product Gas Analyses with an Automated Gas Chromatograph. Journal of Chromatographic Science, 20:39-44, January 1982.
59. LEMOINE, T.J. In Situ Preparation of Gas Synthetics for Gas Chromatography. Journal of Gas Chromatography, 323-324, September 1965.
60. CASAZZA, W.T. & STELTENKAMP, R.J. The Determination of Water and Ethanol by Gas Chromatography. Journal of Gas Chromatography, 253-255, August 1965.
61. HUFF, G.A. et alii. Stirred Autoclave Apparatus for Study of the Fischer-Tropsch Synthesis in a Slurry Bed. 2. Analytical Procedures. Ind. Eng. Chem. Fundam., 23:258-263, 1983.
62. SARUP, B. & WOJCIECHOWSKI, B.W. The Effect of Time on Stream and Feed Composition on the Selectivity of a Cobalt Fischer-Tropsch Catalyst. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 62:249-256, 1984.

63. SONCHIK, S.M. & WALKER, J.Q. A Capillary Gas Chromatographic Inlet for the Analysis of Trace Concentrations of Compounds. Journal of Chromatographic Science, 17:277-280, May 1979.
64. LIPSKY, S.R. et alii. Fused Silica Glass Capillary Columns for Gas Chromatographic Analyses. Journal of Chromatographic Science, 18:1-9, January 1980.
65. Di SANZO, F.P. Characterization of High Boiling Fischer-Tropsch Liquids by Liquid and Gas Chromatography. Anal. Chem., 53: 1911-1914, 1981.
66. PEARCE, R. & TWIGG, M.V. Coal-and Natural Gas-Based Chemistry. In: PEARCE, R.; PATTERSON, W.R., comp. Catalysis and Chemical Processes. New York, John Wiley and Sons, Inc., 1981.
67. STENGER Jr., H.G. & ASKONAS, C.F. Thermodynamic Product Distribution for the Fischer-Tropsch Synthesis. Ind. Eng. Chem. Fundam., 25:410-413, 1986.
68. RÖLEN, O. Stöchiometrische Berechnungen zur Fischer-Tropsch-Synthese. Erdöl und Kohle, 30(10):456-461, 1977.
69. HUFF Jr., G.A. & SATTERFIELD, C.N. Intrinsic Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis on a Reduced Fused-Magnetite Catalyst. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 23:696-705, 1984.
70. MINDRUP, R. The Analysis of Gases and Light Hydrocarbons by Gas Chromatography. Journal of Chromatographic Science, 16: 380-389, September 1978.
71. BIANCHI, D. et alii. Nature of Surface Species on Supported Iron during CO/H₂ Reaction. Journal of Catalysis, 84:358-374, 1983.

72. KUMMER, J.T. & EMMETT, P.H. Fischer-Tropsch Synthesis Mechanism Studies. The Addition of Radioactive Alcohols to the Synthesis Gas. J. Am. Chem. Soc., 75:5177-5182, November 1953.
73. SCHULZ, H. & ZEIN EL DEEN, A. New Concepts and Results Concerning the Mechanism of Carbon Monoxide Hydrogenation. I. Organic Oxygen Compounds Produced during Medium-Pressure Synthesis with Iron Catalysts. Fuel Processing Technology, 1: 31-44, 1977.
74. SCHULZ, H. & ZEIN EL DEEN, A. New Concepts and Results Concerning the Mechanism of Carbon Monoxide Hydrogenation. II. Evolution of Reaction Steps on the Basis of Detailed Product Composition and Other Data. Fuel Processing Technology, 1:45-46, 1977.
75. ROFER De-POORTER, C.K. A Comprehensive Mechanism for the Fischer-Tropsch Synthesis. Chemical Reviews, 81(5):447-474, 1981.
76. PONEC, V. Some Aspects of the Mechanism of Methanation and Fischer-Tropsch Synthesis. Catal. Rev.-Sci. Eng., 18(1):151-171, 1978.
77. DRY, M.E. et alii. Rate of the Fischer-Tropsch Reaction over Iron Catalysts. Journal of Catalysis, 25:99-104, 1972.
78. HENRICI-OLIVÉ, G. & OLIVÉ, S. The Fischer-Tropsch Synthesis: Molecular Weight Distribution of Primary Products and Reaction Mechanism. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 15(3):136-141, 1976.
79. SATTERFIELD, C.N. & HUFF Jr., G.A. Carbon Number Distribution of Fischer-Tropsch Products Formed on an Iron Catalyst in a Slurry Reactor. Journal of Catalysis, 73:187-197, 1982.

80. SATTERFIELD, C.N. et alii. Product Distribution from Iron Catalysts in Fischer-Tropsch Slurry Reactors. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 21:465-470, 1982.
81. DRY, M.E. & OESTHUIZEN, G.J. The Correlation Between Catalyst Surface Basicity and Hydrocarbon Selectivity in the Fischer-Tropsch Synthesis. Journal of Catalysis, 11:18-24, 1968.
82. SATTERFIELD, C.N. & HUFF Jr., G.A. Effects of Mass Transfer on Fischer-Tropsch Synthesis in Slurry Reactors. Chemical Engineering Science, 35:195-202, 1980.
83. KAZA, K.R. & JACKSON, R. Diffusion and Reaction of Multicomponent Gas Mixtures in Isothermal Porous Catalysts. Chemical Engineering Science, 35:1179-1187, 1980.
84. BISCHOFF, K.B. An Extension of the General Criterion for Importance of Pore Diffusion with Chemical Reactions. Chemical Engineering Science, 22:525-530, 1967.
85. LOFFLER, D.G. & SCHMIDT, L.D. Catalytic Activity and Selectivity on Heterogeneous Surfaces with Mass Transfer. AIChE Journal, 21(4):786-791, July 1975.
86. DIXIT, R.S. & TAVLARIDES, L.L. Integral Method of Analysis of Fischer-Tropsch Synthesis Reactions in a Catalyst Pellet. Chemical Engineering Science, 37(4):539-544, 1982.
87. BELL, A.T. et alii. Effects of Reactor Diameter on the Plugging of Fixed-Bed Fischer-Tropsch Reactors. Applied Catalysis, 2: 219-224, 1982.
88. DRY, M.E. & HOOGENDOORN, J.C. Technology of the Fischer-Tropsch Process. Catal. Rev.-Sci.Eng., 23(1/2):265-278, 1981.
89. ANDERSON, R.B. Nitrided Iron Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis in the Eighties. Catal. Rev.-Sci. Eng., 21(1):53-

71, 1980.

90. KÖLBEL, H. & RALEK, M. The Fischer-Tropsch Synthesis in the Liquid Phase. Catal. Rev.-Sci. Eng., 21(2):225-274, 1980.
91. HUFF Jr., G.A. & SATTERFIELD, C.N. Stirred Autoclave Apparatus for Study of the Fischer-Tropsch Synthesis in a Slurry Bed.
1. Reactor and Trapping Procedures. Ind. Eng. Chem. Fundam., 21:479-483, 1982.
92. SATTERFIELD, C.N. et alii. Effect of Carbon Formation on Liquid Viscosity and Performance of Fischer-Tropsch Bubble-Column Reactors. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 20:666-670, 1981.
93. DECKWER, W.-D. et alii. Modeling the Fischer-Tropsch Synthesis in the Slurry Phase. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 21:231-241, 1982.
94. STENGER, H.G. et alii. Molecular Weight Distribution of the Heavy Wax Fraction from Fischer-Tropsch Synthesis. Journal of Catalysis, 86:477-480, 1984.
95. SCHULZ, H. Katalysatoren und Selektivitätslenkung bei der Fischer-Tropsch-Synthese. Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, November 1980.
96. DIETZ, W.A. Response Factors for Gas Chromatographic Analysis. Journal of Gas Chromatography, 68-71, February 1967..
97. NIJS, H.H. & JACOBS, P.A. On-Line Single Run Analysis of Effluent from a Fischer-Tropsch Reactor. Journal of Chromatographic Sciences, 19:40-45, January 1981.
98. SMITH, J.M. Chemical Engineering Kinetics. 3.ed. McGraw-Hill International Book Company, Tokyo, 1981.

99. FROMENT, G.F. & BISCHOFF, J.B. Chemical Reactor Analysis and Design. John Wiley & Sons, New York, 1979.
100. CARBERRY, J.J. Chemical and Catalytic Reaction Engineering. McGraw-Hill Book Company, New York, 1976.
101. GREEN, J.C.A. & JAGER, B. The Prediction of the Performance of Simple Catalytic Reactors for Fischer-Tropsch Type Catalytic Polymerization Reactions. Chemical Engineering Science, 40(4):635-640, 1985.
102. MADON, R.J. & TAYLOR, W.F. Fischer-Tropsch Synthesis on a Precipitated Iron Catalyst. Journal of Catalysis, 69:32-43, 1981.
103. DECKWER, W.-D. et alii. Kinetic Studies of Fischer-Tropsch Synthesis on Suspended Fe/K Catalyst - Rate Inhibition by CO₂ and H₂O. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 25:643-649, 1986.
104. SATTERFIELD, C.N. et alii. Effect of Water on the Iron-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25:407-414, 1986.
105. GRAY Jr., R.D. et alii. Industrial Applications of Cubic Equations of State for VLE Calculations, with emphasis on H₂ Systems, Fluid Phase Equilibria, 13:59-76, 1983.
106. OELLRICH, L. et alii. Equations-of-State Methods for Computing Phase Equilibria and Enthalpies. International Chemical Engineering, 21(1):1-16, January 1981.