

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

*Este exemplar corresponde à edição final da
Tese defendida por Onélia Aparecida A. dos Santos,
e aprovada pela Comissão Julgadora em 01/09/1986.*

O orientador



SÍNTESE DE FISCHER - TROPSCH EM
CATALISADORES DE FERRO

- . Autor: Onélia Aparecida Andreo dos Santos
- . Orientador: Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP
como parte dos requisitos necessários para
obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Campinas, SP - Brasil
setembro de 1986

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

SÍNTESE DE FISCHER - TROPSCH EM
CATALISADORES DE FERRO

Aos meus pais pelo incentivo
e dedicação.

À Regina, Osvaldo, Mariana e
Rodrigo com carinho.

AGRADECIMENTOS.

Meus agradecimentos são dirigidos a todos aqueles que contribuíram para a realização do presente trabalho, e especialmente:

Ao Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes pela sua dedicada orientação e auxílio no desenvolvimento deste trabalho e, sobretudo pelo incentivo e amizade.

Ao DEQ/FUEM pelo apoio concedido e à CAPES pelo suporte financeiro.

Aos funcionários da DPG/FUEM e CTC/FUEM, pelo excelente trabalho de datilografia e aos desenhistas Enéias Ramos de Oliveira e Pedro Rebola pelo esmero na realização das figuras que compõem o trabalho.

RESUMO

A reação de síntese de Fischer - Tropsch tem merecido uma grande atenção pelo seu interesse tecnológico e científico. Naturalmente este interesse está, em grande parte, associado ao problema da escassez do petróleo, na medida em que a síntese de Fischer - Tropsch oferece uma rota adequada para a transformação de combustíveis sólidos em combustíveis líquidos e gasosos e em insumos básicos da indústria petroquímica. Dada a estrutura do mercado brasileiro, este interesse está essencialmente dirigido para a substituição do óleo diesel e do óleo combustível. A experiência mostra que, através de uma seleção adequada do catalisador e das condições operatórias, é possível alterar, dentro de certos limites, a distribuição dos produtos obtidos na reação de síntese.

Neste trabalho é apresentada uma discussão sobre a natureza dos catalisadores usados na síntese de Fischer-Tropsch, assim como o mecanismo da reação, com ênfase nos catalisadores à base de ferro. Pretende-se com esta discussão, identificar algumas possíveis vias para o desenvolvimento de catalisadores otimizados, mais ativos e mais seletivos, para determinadas frações de produtos (gasolina, diesel, olefinas, etc). É ainda apresentada uma descrição da instalação desenvolvida para a coleta de dados cinéticos na síntese de Fischer - Tropsch, e discutidas, com base em resultados preliminares, as dificuldades encontradas, em particular no que respeita à análise das misturas complexas obtidas como produto da reação.

SUMMARY

The Fischer-Tropsch synthesis reaction has received great attention due to its scientific and technological interest. This interest arises mostly in association with the dwindling of petroleum reserves, and because the Fischer - Tropsch synthesis offers an appropriate route for the transformation of solid fuels into liquid or gaseous fuels, as well as basic chemicals for the petrochemical industry. Considering the structure of the Brazilian market, this interest is essentially directed for the substitution of diesel and fuel oil. Accumulated experience with the synthesis reaction shows that it is possible to alter, within certain limits, the distribution of the products obtained.

In this work a discussion is presented on the nature of the catalysts used in the Fischer - Tropsch synthesis, as well as on the reaction mechanism, with emphasis on catalysts based on iron. The aim of this discussion is to establish possible schemes for the development of optimized catalysts, with better activity and selectivity for desired product fractions (gasoline, diesel, olefins, etc). It is also presented the description of an experimental equipment developed for collecting kinetic data on the Fischer - Tropsch synthesis, and discussed the difficulties that were met in the preliminary tests, particularly with reference to chemical analysis of the products of reaction.

ÍNDICE GERAL:

	<u>Página</u>
Capítulo 1 - Introdução.....	1
Capítulo 2 - Revisão da Literatura.....	4
2.1 - Breve histórico.....	5
2.2 - Os catalisadores.....	11
2.2.1 - Observações gerais.....	11
2.2.2 - Catalisadores preparados por pre- cipitação.....	16
2.2.3 - Catalisadores de ferro preparados por fusão.....	22
2.2.4 - Outros catalisadores de ferro.....	26
2.2.5 - Catalisadores de outros metais.....	27
2.2.6 - Mudanças de fase durante a síntese de Fischer - Tropsch.....	29
2.2.7 - Desativação dos catalisadores da síntese de Fischer - Tropsch.....	33
2.3 - Distribuição dos produtos da síntese de Fischer - Tropsch.....	45
2.3.1 - Considerações gerais.....	45
2.3.2 - Distribuição dos produtos. A equa- ção de Schulz - Flory.....	54
2.3.3 - Influência da temperatura na se- letividade.....	62
2.3.4 - Influência da composição do gás de síntese na seletividade.....	68

Página

2.3.5 - Influência da pressão na seletividade.....	70
2.3.6 - Reações secundárias.....	81
2.3.7 - A síntese de hidrocarbonetos e a reação de troca gás-água.....	84
2.3.8 - Maximização da seletividade.....	86
2.3.9 - Influência dos promotores e suportes.....	89
2.4 - Mecanismo da síntese de Fischer - Tropsch	100
2.4.1 - Considerações gerais.....	100
2.4.2 - Aspectos básicos da adsorção do CO.....	104
2.4.3 - Os mecanismos com dissociação do CO.....	112
2.4.4 - Os mecanismos com hidrogenação do CO.....	118
2.4.5 - Os mecanismos com inserção do CO.....	122
Capítulo 3 - Desenvolvimento da Instalação Cinética.....	131
3.1 - Introdução.....	132
3.2 - Descrição geral da instalação.....	134
3.3 - O reator.....	138
3.3.1 - Considerações gerais.....	138
3.3.2 - Descrição do reator tubular.....	141
3.3.3 - Banho termostático.....	143
3.4 - O sistema de análise.....	149
3.4.1 - O condensador.....	149

Página

3.4.2 - Análise da fração gasosa.....	152
3.4.3 - Análise da fração líquida.....	159
3.5 - Sistemas auxiliares.....	170
3.5.1 - Medidor capilar de vazão.....	170
3.5.2 - Sistema de pré-aquecimento do ar de fluidização.....	177
Capítulo 4 - Resultados Experimentais, Discussão e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	183
4.1 - O catalisador.....	184
4.1.1 - Composição do catalisador.....	184
4.1.2 - Área superficial do catalisador.....	186
4.1.3 - Redução e ativação do catalisador.....	188
4.2 - Procedimento experimental e condi- ções operatórias.....	191
4.3 - Produtos da reação.....	192
4.3.1 - Produtos não-condensáveis.....	193
4.3.2 - Produtos líquidos.....	197
4.4 - Discussão. Sugestões para trabalhos futuros.....	200
4.4.1 - A instalação cinética.....	203
4.4.2 - O método de análise dos produtos da reação.....	204
4.4.3 - Sugestões para trabalhos futuros.....	205
Referências Bibliográficas.....	207
Anexo 1 - A Equação de Schulz - Flory.....	212
Anexo 2 - Cálculo da Área Superficial do Catalisador.....	218

1. - INTRODUÇÃO

A síntese de Fischer - Tropsch tem sido objeto de numerosos estudos, principalmente pelo seu grande interesse científico e tecnológico. Descoberta em 1925 na Alemanha como alternativa para a produção de combustíveis líquidos através da transformação catalítica do gás de síntese obtido por gaseificação do carvão, foi aplicada industrialmente com grande sucesso até o fim da Segunda Guerra Mundial, quando o petróleo substituiu o carvão como principal fonte energética. Com a recente crise do petróleo, no início da década passada, associada a uma conscientização geral sobre a limitação das reservas mundiais desta matéria prima, assistiu-se ao renascimento do interesse por aqueles processos que permitem o aproveitamento de materiais carbonáceos sob a forma de combustíveis líquidos. Em face a isso, desencadeou-se então uma corrida à procura de fontes alternativas ao petróleo e, em muitos países, como na Alemanha, Estados Unidos, França e também no Brasil, o carvão voltou a ser reexaminado como uma das mais promissoras opções.

A síntese de Fischer - Tropsch é um processo testado industrialmente, como o demonstra o processo SASOL em operação na África do Sul, onde enormes reservas de carvão com baixo custo de mineração, associado a uma política de independência energética, viabilizam economicamente a síntese de hidrocarbonetos via o processo de Fischer - Tropsch. O complexo carboquímico da SASOL, em Sasolburg/África do Sul, é composto hoje por três unidades. A SASOL UM opera desde 1955 com capacidade de até 270.000 t/a de combustíveis líquidos e gasosos e de produtos químicos. Em 1980 entrou em operação a SASOL DOIS, projetada para a produção de 1.600.000 t/a de hidrocar-

bonetos e derivados. Finalmente em 1982, foi concluída a instalação da SASOL TRÊS, de idêntica capacidade à SASOL DOIS.

Os estudos para elucidar o mecanismo da reação em presença de catalisadores metálicos e óxidos metálicos, principalmente ferro, níquel e cobalto, têm sido realizados de modo mais intenso nas duas últimas décadas, e com frequência por técnicas de análise de superfície, tais como espectroscopia de infra-vermelho, de fotoemissão de raio-X, de fotoemissão ultravioleta, desorção térmica programada e outras.

Apesar do enorme volume de informações disponíveis sobre a reação de síntese de Fischer - Tropsch, tudo indica que alguns aspectos desta reação ainda não podem ser considerados como perfeitamente esclarecidos, sendo necessário ainda estudos fundamentais, principalmente no que diz respeito a identificação do mecanismo da reação e ao desenvolvimento de catalisadores mais ativos e seletivos para determinadas frações, tais como gasolina, diesel e olefinas.

Este trabalho pretende iniciar uma série de pesquisas sobre a síntese de Fischer - Tropsch, considerando-se a crescente importância da utilização do carvão como fonte energética e base para uma indústria carboquímica no Brasil.

Dentro das suas limitações inerentes, e de forma mais explícita, o presente trabalho propõe-se a:

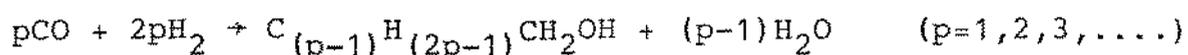
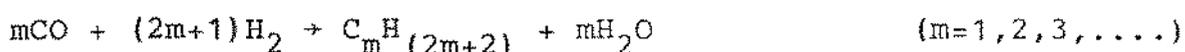
- Fazer um levantamento bibliográfico sobre os diferentes aspectos da reação de síntese de Fischer - Tropsch.
- Desenvolver e testar uma instalação de laboratório para o estudo cinético da reação.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - Breve histórico

A conversão do gás de síntese, uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, em hidrocarbonetos ou misturas ricas nestes é denominada de síntese de Fischer - Tropsch. Uma variante desta reação, a conversão do gás de síntese com exclusiva formação de metano, é denominada metanação.

Na síntese de Fischer - Tropsch a reação global pode ser descrita com boa aproximação pela combinação das seguintes reações:



A síntese de Fischer - Tropsch tem sido objeto de numerosos trabalhos de revisão, dentre os quais se podem citar os estudos de Storch¹ e Pichler².

Em 1902, Sabatier e Senderens² descobriram a síntese do metano a partir do monóxido de carbono e hidrogênio, na presença dos catalisadores de níquel e cobalto.

Em 1908, Orlov³ observou a formação do etileno a partir do gás de síntese, usando um catalisador de Ni/Pd.

Em 1913, foi concedida uma patente à Badische Anilin Sodafabrik, pela produção de um líquido oleoso por hidrogenação do monóxido de carbono, na presença de catalisadores de óxido de ósmio e cobalto, usando pressões entre 100 e 200 atm².

Em 1923, Franz Fischer e Hans Tropsch, usando limpa de ferro como catalisador a pressões entre 100-150 atm

e a temperaturas entre 325° - 425°C, obtiveram a partir do gás de síntese um produto oleoso formado por uma mistura de hidrocarbonetos e diferentes compostos orgânicos oxigenados tais como álcoois, ácidos, ésteres, aldeídos e cetonas. Este produto foi denominado Synthol². Variando a pressão, os mesmos pesquisadores foram capazes de variar a razão de compostos orgânicos oxigenados para hidrocarbonetos puros no produto. No limite de 115 atm o produto era ainda quase que exclusivamente formado por compostos oxigenados. Diminuindo a pressão para cerca de 7atm aumentou-se a quantidade de hidrocarbonetos no produto da reação; os hidrocarbonetos obtidos eram quase que completamente parafínicos. Para pressões inferiores à 7 atm o rendimento dos produtos era muito baixo^{1,2}.

Em 1925-1926, Fischer e Tropsch^{1,2} desenvolveram catalisadores mais ativos para a síntese. Estes consistiam de ferro, cobalto e níquel promovidos. Com o uso destes catalisadores Fischer e Tropsch obtiveram hidrocarbonetos de alto peso molecular com pequenas quantidades de compostos orgânicos oxigenados nos produtos da reação. As condições de operação usadas foram pressão atmosférica e temperaturas entre 250° - 300°C. Os resultados deste trabalho levaram à conclusão de que as condições ótimas para a produção de hidrocarbonetos seriam pressão atmosférica e baixas temperaturas (250° - 300°C). Usando estas condições de operação a síntese foi denominada Síntese à Pressão Normal ou Síntese de Fischer - Tropsch.

Em 1928-1929, Fischer, Tropsch e Koch¹ publicaram os resultados de uma análise do produto oleoso obtido usando Fe - Cu como catalisador, à pressão atmosférica e temperatura

de 250°C. A análise mostrou que 70% dos produtos eram hidrocarbonetos olefínicos com ponto de ebulição entre 60°-185°C, e 30% dos produtos eram hidrocarbonetos saturados contendo octano e nonano.

Em 1928, Smith, Hawk e Reynolds¹ publicaram os resultados de uma análise dos produtos obtidos a partir do gás de síntese usando Co - Cu - MnO como catalisador. Estes produtos, embora mais saturados, eram similares aos obtidos por Fischer e colaboradores.

Em 1930 - 1932, Kodama e outros pesquisadores publicaram dados da eficiência dos catalisadores de cobalto na reação de síntese, na presença de diferentes promotores, tais como Cu, ThO₂, WO₃, MoO₃ e MgO.

Em 1930, Smith, Hawk e Golden¹ descobriram que quando se adiciona etileno ao gás de síntese ele é inserido nos produtos da reação. A inserção do etileno foi observada para o catalisador de cobalto promovido com cobre e óxido de manganês (Co - Cu - MnO), mas não para o catalisador de ferro promovido com cobre (Fe - Cu). Para este catalisador, a maior parte do etileno aparece como etano nos produtos da reação. Foi também observado que para o catalisador de cobalto a água é o principal produto oxigenado da reação, enquanto que, para o catalisador de ferro o CO₂ é o principal produto oxigenado.

Entre 1933 e 1939 ocorreu um intensivo e rápido desenvolvimento de catalisadores mais ativos para a síntese de Fischer - Tropsch. O catalisador considerado como o mais adequado para a operação industrial foi o catalisador de co-

balto promovido, com a seguinte composição: Co - ThO₂ - MgO - Kieselguhr (100 : 5 : 8 : 200 partes em peso). Este catalisador foi denominado catalisador de cobalto padrão. A Tabela 2.1¹ contém os resultados de um teste de laboratório usando o catalisador de cobalto padrão a 1atm e a 7atm.

Tabela 2.1 - Produtos do catalisador de cobalto padrão a 1759-2000C¹

(A) Pressão atmosférica

(B) Pressão de 7 atm.

Fração	Gás ideal g/m ³		% em peso de líquidos mais sólidos		Densidade, 150°C		Olefinas, % em volume		Número de octanas	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
C ₁ + C ₂	26	21
C ₃ + C ₄	24	17	50	30
C ₄ a C ₁₀	70	51	56	35	0,689	0,685	37	20	52	28
C ₄ a C ₁₁	77	58	62	40	0,693	0,689	34	18	49	25
C ₁₁ a C ₁₈	41	51	33	35	0,760	0,760	15	10
C ₁₂ a C ₁₉	34	51	27	35	0,766	0,766	13	8
Cera leve	10	36	8	25	0,900	0,900
Cera dura	4	43	3	30	0,930	0,900

As primeiras publicações de Fischer - Tropsch² (1926), continham um conjunto de observações de grande interesse para o posterior desenvolvimento da síntese de hidrocarbonetos, a saber:

- Os principais catalisadores para a hidrogenação do monóxido de carbono, visando a produção de hidrocarbonetos são o ferro, o cobalto e o níquel. O catalisador de cobalto tem grande tendência a produzir hidrocarbonetos alifáticos com mais de um átomo de carbono por molécula. O ferro é o menos ativo, e o níquel apresenta alta atividade na hidrogenação, favorecendo a formação de metano;
- Óxidos de difícil redução, tais como ZnO e Cr₂O₃, promovem a conversão do gás de síntese e diminuem a tendência do catalisador à sinterização;
- A presença de pequenas quantidades de álcali no catalisador favorece a formação de hidrocarbonetos de alto peso molecular;
- A adição de determinadas quantidades de cobre é útil no caso do catalisador de ferro, melhorando a sua redutibilidade, e permitindo o uso de temperaturas mais baixas para a redução. No caso do catalisador de níquel ocorre contudo a formação de ligas com o cobre;
- O gás de síntese deve ser livre de enxofre, o que pode ser conseguido pela hidrogenação ca-

talítica dos compostos orgânicos de enxofre a sulfetos de hidrogênio.

A síntese de Fischer - Tropsch tornou-se rapidamente objeto de grande interesse para os cientistas envolvidos no estudo dos problemas catalíticos, bem como para os especialistas envolvidos com a produção e uso de combustíveis líquidos.

A primeira planta em escala técnica para a síntese de Fischer - Tropsch foi construída pela Ruhrchemie A. G., Oberhausen Alemanha, em 1935; num curto intervalo de tempo outras oito plantas foram construídas na Alemanha. Foram ainda construídas usinas na França, Japão e Manchúria. Os Estados Unidos, Grã-Bretanha e outros países também construíram plantas piloto. Em 1938 foi construída em Brownsville, Texas, uma grande planta comercial para a produção de combustíveis líquidos através da síntese de hidrocarbonetos, designada por Hydrocarbon Research, Inc.

Antes e durante a segunda guerra mundial o maior esforço em pesquisa na síntese de Fischer - Tropsch foi realizado na Alemanha, que contava com poucas reservas naturais de petróleo, e onde, como se viu, várias plantas foram colocadas em operação.

Logo após a guerra, as atividades de pesquisa na síntese de Fischer - Tropsch continuaram, especialmente nos Estados Unidos. Contudo, com a descoberta de grandes reservas de petróleo em 1950 no Oriente Médio, o interesse pela síntese de Fischer - Tropsch diminuiu. Durante este período o maior evento no desenvolvimento da síntese de Fischer - Tropsch foi a

construção de uma planta comercial denominada Sasol Um, na África do Sul, que entrou em operação em 1955.

Com a crise do petróleo em 1973 ressurgiu o interesse pelo processo Fischer - Tropsch, como demonstra o aparecimento de numerosos trabalhos de pesquisa e de revisão.

Em 1975, foi tomada a decisão de construir uma nova e grande planta da síntese de Fischer - Tropsch na África do Sul, denominada Sasol Dois, a qual entrou em operação em 1980, sendo logo seguida pela planta Sasol Três, idêntica a Sasol Dois, a qual entrou em operação em 1982. Estas duas últimas plantas produzem primariamente etileno, gasolina e óleo diesel⁴.

2.2 - Os catalisadores

2.2.1 - Observações gerais

A reação da síntese de Fischer - Tropsch envolve a ruptura da ligação C-O do monóxido de carbono e da ligação H-H do hidrogênio, com a formação de novas ligações C-C e C-H. Deste modo, é claro que um catalisador de Fischer - Tropsch deve promover a formação das ligações carbono-carbono, e carbono-hidrogênio, e a ruptura da ligação carbono-oxigênio.

O número de substâncias que apresentam uma atividade catalítica apreciável na hidrogenação do monóxido de carbono é elevado. Entre estas podem citar-se o Fe, Co, Ni, óxidos metálicos, e os metais nobres do grupo VIII, sendo que Pt, Pd e Ir apresentam baixa atividade.

Vannice⁵ comparou as atividades dos metais do grupo VIII suportados em Al_2O_3 e observou que suas atividades decrescem na seguinte ordem: Ru, Fe, Co, Rh, Pd, Pt e Ir.

Entre os metais que demonstram atividade para a síntese de Fischer - Tropsch, o ferro parece ocupar um lugar especial. Sua atividade na síntese é inicialmente baixa e aumenta lentamente até um valor máximo, enquanto ocorre a formação simultânea de carbeto de ferro. O cobalto e o níquel, por outro lado, são ativos para a síntese de hidrocarbonetos durante todo o processo e, embora os carbeto destes metais existam, nenhum carbeto é formado durante a síntese na massa do metal⁶.

Embora o Ru, Ni e Co sejam catalisadores ativos para a reação de Fischer - Tropsch, os catalisadores à base de ferro têm a vantagem de serem mais baratos e apresentarem um nível de conversão similar aos outros catalisadores, produzindo menos metano e mais olefinas, o que torna o processo mais flexível, uma vez que as olefinas podem ser facilmente oligomerizadas a gasolina ou a óleo diesel⁴.

Os primeiros catalisadores comerciais desenvolvidos para a síntese de Fischer - Tropsch foram os catalisadores de Co-kieselguhr co-precipitado reduzido e o óxido de ferro promovido.

Nas condições normais de operação da síntese de Fischer - Tropsch (pressão atmosférica e temperatura entre 250° - 300°C) o cobalto, e em menor extensão o ferro, são os catalisadores mais adequados para a síntese de hidrocarbonetos de alto peso molecular. O cobalto, como se viu, tem maior

tendência a produzir hidrocarbonetos alifáticos, com mais de um átomo de carbono por molécula. O ferro é menos ativo, produzindo compostos oxigenados e olefinas. O catalisador de níquel, no entanto, mostra uma ação hidrogenante maior que a do ferro e a do cobalto, favorecendo a formação de metano, só podendo ser usado para a síntese de hidrocarbonetos de alto peso molecular com diluição em Kieselguhr². Contudo, a pressões elevadas observa-se a formação de hidrocarbonetos de peso molecular acima de quatro átomos de carbono entre os produtos⁷.

Cada catalisador específico deve ser usado dentro de certos limites de pressão, para se obter um rendimento ótimo em hidrocarbonetos. O níquel não deve ser usado a pressões muito acima da atmosférica, devido a sua tendência a formar carbonilos voláteis. Para o catalisador de cobalto o limite ótimo de pressão está entre 5 e 20 atm; pressões superiores ocasionam a formação de carbonilos. O ferro deve ser usado entre 10 e 30 atm.

Os catalisadores à base de óxidos metálicos mostram, em geral, um grau de atividade para a síntese de hidrocarbonetos menor que os respectivos catalisadores metálicos. Os óxidos de ferro com aditivos promotores, tais como Al_2O_3 , CuO e K_2O , constituem a base de muitos catalisadores de Fischer-Tropsch comerciais. O óxido de ferro mais usado é a magnetita, Fe_3O_4 . Estes catalisadores são contudo geralmente reduzidos com hidrogênio, antes de seu uso na síntese⁸. A baixa atividade dos catalisadores à base de óxidos metálicos exige altas temperaturas de síntese, e conseqüentemente altas pressões de operação, para que se alcance uma conversão razoá

vel⁵.

Os óxidos de difícil redução, tais como ZnO, Cr₂O₃ e Al₂O₃, atuam como promotores texturais na conversão do gás de síntese, diminuindo a tendência do catalisador à sinterização. De uma maneira geral, os catalisadores à base de óxidos metálicos favorecem a formação de álcoois.

A adição de pequenas quantidades de cobre aos catalisadores de cobalto e ferro diminui a temperatura necessária para a redução destes catalisadores, como se viu brevemente a propósito das observações feitas por Fischer e Tropsch, sendo que para o catalisador de níquel a adição de cobre dá origem à formação de ligas. A adição de cobre diminui o tempo de vida e a atividade do catalisador de cobalto. Contudo, este efeito não é observado para o catalisador de ferro^{1,2}. Se não for adicionado cobre ao catalisador, o grau de redução obtido, usando temperaturas normais, é baixo, e a atividade é inferior, embora a seletividade à cera não seja afetada. Mesmo se o catalisador for reduzido à temperaturas mais elevadas, para se conseguir o mesmo grau de redução, a sua atividade ainda continua inferior a do catalisador com cobre.

Os catalisadores metálicos, em geral, favorecem a produção de parafinas normais e olefinas, enquanto os óxidos metálicos produzem hidrocarbonetos isomerizados, além de favorecerem a formação de álcoois, como se viu anteriormente.

Ao contrário do catalisador de cobalto, os catalisadores à base de ferro permitem que a reação da síntese de Fischer - Tropsch seja realizada nas mais variadas condições de operação. Estes catalisadores podem ser divididos em qua-

tro grupos, a saber:

- Catalisadores precipitados: Estes catalisadores podem ser usados quando se requer um catalisador altamente ativo, com rendimentos satisfatórios de hidrocarbonetos, usando baixas temperaturas de reação ($200^{\circ} - 240^{\circ}\text{C}$);
- Catalisadores obtidos por decomposição: Estes catalisadores podem ser usados quando não é essencial que a síntese seja realizada a baixas temperaturas. Contudo, estes catalisadores apresentam uma atividade para a síntese de hidrocarbonetos menor do que os catalisadores precipitados;
- Catalisadores à base de minérios de ferro pré-tratados: Estes catalisadores são usados na síntese de hidrocarbonetos quando esta requer temperaturas elevadas;
- Catalisadores de ferro tipo síntese da amônia: Neste tipo de catalisadores a porosidade e o arranjo da rede são realizados pela extração do oxigênio durante a redução do Fe_3O_4 .

A atividade de outros metais do grupo VIII tais como rutênio, molibdênio e ródio, na síntese de hidrocarbonetos, foi também investigada. Estes catalisadores serão discutidos com mais detalhe no item 2.2.5 deste capítulo.

2.2.2 - Catalisadores preparados por precipitação

A maioria dos catalisadores desenvolvidos para a síntese de Fischer - Tropsch são preparados por técnicas de precipitação.

O uso de carbonato de potássio, de sódio ou de amônia como agente precipitante resulta em melhores catalisadores do que o dos hidróxidos. O uso de sulfatos e cloretos do metal resulta em catalisadores de baixa atividade⁹.

O catalisador de cobalto padrão, já citado, é preparado por adição de uma solução de nitratos de cobalto, magnésio e tório a uma solução de carbonato de sódio. A quantidade correta de Kieselguhr deve ser adicionada com mistura intensiva. O precipitado é filtrado e em seguida moído e secado¹.

Fischer e Meyer² desenvolveram catalisadores de níquel ativos para a síntese de hidrocarbonetos, com comportamento similar ao do cobalto. Eles prepararam dois tipos de catalisadores. O primeiro tipo foi o catalisador precipitado de níquel - tório - Kieselguhr e o segundo tipo foi o de níquel - manganês - alumínio - Kieselguhr.

O catalisador de níquel - tório - Kieselguhr (100 : 18 : 100), foi preparado pela adição de uma mistura de nitratos de níquel e tório a uma solução de carbonato de potássio, na presença de Kieselguhr. Este catalisador apresenta um comportamento similar ao do níquel - manganês - alumínio - Kieselguhr, que foi preparado pela adição de uma solução de nitratos de níquel e manganês a uma solução de carbonato de sódio, na pre-

sença de Kieselguhr. O uso de carbonato de potássio em vez de carbonato de sódio como agente precipitante melhora o rendimento de hidrocarbonetos líquidos. Contudo, a adição de pequenas quantidades de nitrato de alumínio nos nitratos de níquel e de manganês, por sua vez, melhora a atividade do catalisador aumentando o rendimento de hidrocarbonetos líquidos.

Os primeiros catalisadores de ferro preparados por precipitação foram promovidos com sais de potássio. A Ruhrchemie desenvolveu catalisadores de ferro precipitados, que foram preparados por adição de uma solução de nitratos de cobre e de ferro a uma solução de carbonato de sódio. O precipitado é lavado com água destilada, com a finalidade de retirar o excesso de sódio e, então filtrado. Ao filtrado é novamente adicionado água e uma solução aquosa de carbonato de potássio, sendo posteriormente secado e moído^{2,9}. Na preparação destes catalisadores são adicionados suportes tais como óxido de zinco, Kieselguhr, alumina e sílica, com a finalidade de estabilizar a área total do catalisador e impedir a sua sinterização térmica. Os suportes de sílica são os mais eficientes. A Tabela 2.2⁹ mostra a influência do SiO_2 na área total e estrutura dos poros para o catalisador de ferro precipitado. Como pode ser visto pela tabela, o SiO_2 aumenta a área total e estabiliza a presença de poros mais largos.

Os catalisadores precipitados são geralmente pré-reduzidos com hidrogênio, em condições relativamente moderadas, antes de seu uso na reação de síntese. A pré-redução tem a finalidade de criar a área superficial metálica requerida para catalisadores ativos na síntese de Fischer - Tropsch.

Tabela 2.2 - Influência do SiO_2 sobre o Fe_3O_4 precipitado⁹.

$\text{SiO}_2 /$ $\text{g}(100\text{g Fe})^{-1}$	Não reduzido			Reduzido com H_2			
	Volume dos poros/ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Área/ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Área dos poros/ $4.5\text{nm}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	Volume dos poros/ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Área / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Área dos poros/ $4.5\text{nm}/\text{m}^2\text{g}^{-1}$	Redução/ % ^a
0	0.37	275	41	0.22	35	35	100
8	0.47	345	59	0.43	190	68	60
19	0.74	375	90	0.48	250	80	46
25	0.71	390	94	0.61	270	84	58
29	0.75	370	96	0.65	265	85	57
50	N.A.	405	N.A.	N. A.	280	N.A.	N.A.

Obs.: a) % de ferro total presente no estado metálico depois de um tempo fixo à uma temperatura fixa.

b) N.A: não disponível.

Pichler⁹ observou que o catalisador de ferro precipitado não reduzido se mostrou inicialmente inativo para a síntese de Fischer-Tropsch. A redução deste catalisador com hidrogênio usando temperaturas relativamente altas (cerca de 633 K) não melhorou a sua atividade. Similarmente Scheuermann⁹ observou que a redução com hidrogênio, usando temperatura de 573 K, resultou em catalisadores inativos, enquanto que a redução a temperaturas entre 453 a 493 K resultou em catalisadores ativos para a síntese de Fischer-Tropsch.

O monóxido de carbono e o gás de síntese também são usados como agentes de redução. Pichler⁹ usou CO à pressão de 10 KPa e a Ruchermie pré-tratou seus catalisadores com gás de síntese à pressão atmosférica. Contudo, de uma maneira geral, estes redutores são menos eficientes do que o hidrogênio.

As condições de redução influenciam a seletividade do catalisador na síntese de Fischer-Tropsch. A pré-redução do catalisador usando hidrogênio como agente de redução a uma temperatura de 570 K resulta num catalisador mais ativo para a síntese e com baixa seletividade para a produção de hidrocarbonetos de alto peso molecular, enquanto que a pré-redução com gás de síntese resulta em catalisadores mais seletivos para hidrocarbonetos de alto peso molecular, porém de menor atividade.

A taxa inicial de redução é elevada e independe do tamanho das partículas de catalisador. Nos catalisadores de ferro promovidos com SiO_2 a redução ocorre lentamente, além do estágio inicial. É postulada a ocorrência da formação de um

complexo de silicato de ferro durante a preparação do catalisador, o qual é reduzido lentamente⁹. Com efeito, como mostra a Tabela 2.2, com o aumento do conteúdo em SiO_2 o grau de redução do catalisador obtido num tempo fixo decresce. Contudo, em estudos com difração de raio-X não foi observada nenhuma evidência da existência do silicato de ferro.

A redução diminui a área superficial total do catalisador e muda a distribuição do tamanho de poros para poros de tamanho médio maior^{9,10}. Os catalisadores de ferro promovidos com cobre têm área menores e poros mais largos do que os catalisadores que não contêm cobre. Esta influência é devido ao maior grau de redução obtido com a presença de cobre, como já mencionado anteriormente.

O catalisador parcialmente reduzido continua a ser reduzido quando submetido a síntese de Fischer - Tropsch, ocorrendo mudanças em sua área e estrutura dos poros. A Tabela 2.3⁹ mostra mudanças na área e estrutura dos poros para dois catalisadores de ferro suportados em sílica, preparados diferentemente. Observa-se pela tabela que a área total do catalisador diminui enquanto que os poros se tornam mais largos.

A atividade do catalisador promovido e reduzido na reação da síntese de Fischer - Tropsch cresce primeiro com o grau de redução, e posteriormente decresce. Parece assim que, apesar da diminuição da área superficial do catalisador com o grau de redução, ocorre criação de novos sítios ativos. Estes sítios são provavelmente de ferro metálico totalmente reduzidos⁹.

A observação de que um tempo de redução excessivo

Tabela 2.3 - Mudanças na área e estrutura dos poros em catalisadores de ferro precipitados⁹.

Estado	Catalisador	Volume total dos poros cm ³ g ⁻¹	Área total m ² g ⁻¹	Área dos poros >4.5 nm / %	Volume dos poros >16.0 nm / %
Não reduzido	A	0.39	355	5	0
	B	0.67	340	25	19
Reduzido parcialmente	A	0.30	195	20	1
	B	0.46	150	45	22
Depois da síntese F-T ^a	A	0.22	51	100	10
	B	0.38	47	100	44

Obs.: a) Extração de toda cera.

diminui a atividade do catalisador na síntese de Fischer-Tropsch pode ser explicada pela sinterização do catalisador.

2.2.3 - Catalisadores de ferro preparados por fusão

Os catalisadores de ferro fundidos são preparados a partir de óxidos de ferro com baixos níveis de impurezas como SiO_2 , TiO_2 , MgO e Al_2O_3 . Apesar de Sasol⁹ ter preparado catalisadores com atividade satisfatória a partir de minérios de ferro contendo grandes percentagens de impurezas, estas dificultam o controle exato do nível de promotor alcalino requerido para a atividade do catalisador na síntese de Fischer-Tropsch, especialmente quando os níveis de impurezas no minério de ferro oscilam.

O método de preparação deste tipo de catalisadores consiste em fundir eletricamente o minério de ferro na presença dos promotores; as barras de ferro fundido são em seguida trituradas, até se obter o tamanho de partículas desejado.

Devido à natureza de sua preparação, o catalisador de ferro fundido apresenta uma área superficial muito baixa, sendo essencial a pré-redução para desenvolver a área superficial requerida para uma boa atividade catalítica. Para se obterem taxas razoáveis de redução, esta deve ter lugar a temperaturas entre 623 a 723 K, dependendo do tipo e quantidade de impurezas e de promotores presentes no catalisador.

Por outro lado, a taxa de redução é também influenciada por outros fatores tais como a natureza do agente re-

dutor, como se viu acima.

Nos limites de temperatura acima citados, o hidrogênio é um agente de redução mais eficiente do que o CO ou a mistura CO e H₂. A Tabela 2.4⁹ mostra a influência do hidrogênio, do monóxido de carbono e do gás de síntese no grau de redução dos catalisadores de ferro fundido.

Tabela 2.4 - A influência do H₂, CO e CO/H₂ no grau de redução do catalisador de Fe₃O₄ fundido e promovido, para temperatura de 673 K e 8 horas de redução⁹

Gás	Redução/% ^a	Fases presentes
100% H ₂	80	α-Fe, Fe ₃ O ₄
98% H ₂ +2%CO	20	Fe ₅ C ₂ , Fe ₃ O ₄
100% CO	4	Fe ₅ C ₂ , Fe ₃ O ₄

Obs.: a) quantidade de ferro na forma de óxido convertido ou para ferro metálico ou para carbeto de ferro.

Gafner e colaboradores⁸ similarmente observaram que o grau de redução do catalisador é menor usando gás de síntese como agente de redução do que quando é usado o hidrogênio.

A quantidade de vapor de água presente no sistema de redução tem uma grande influência na taxa de redução. A Figura 2.1⁹ mostra a influência do vapor de água na taxa de redução. Quanto maior a razão molar H₂O/H₂ menor será a taxa

de redução. A Figura 2.2⁹ mostra que o uso de altas velocidades espaciais de hidrogênio aumenta a taxa de redução. Esta influência pode ser atribuída ao fato de que altas vazões de hidrogênio diminuem a razão molar H_2O/H_2 .

Promotores tais como Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 e MgO embora retardem a taxa de redução, produzem catalisadores de alta área superficial.

A incorporação de cobre no catalisador fundido não tem nenhuma influência na taxa de redução, ao contrário do que acontece para os catalisadores precipitados, como já se viu.

A área superficial e o volume dos poros do catalisador aumentam linearmente com o grau de redução, enquanto que o diâmetro dos poros permanece constante, indicando que ocorre criação de área superficial e de novos poros durante a redução¹⁰. Segundo Gafner e colaboradores⁸, o volume total e a área superficial aumentam com o tempo de redução. Esta tendência foi confirmada por microscopia eletrônica do catalisador antes e depois da redução com hidrogênio durante uma hora à temperatura de 770 K. Os autores também observaram que para temperaturas de redução muito elevadas ocorre a sinterização das partículas do catalisador, o que conduz a um decréscimo na área superficial do catalisador reduzido. Diminuindo a temperatura de redução, diminui-se a taxa de sinterização, favorecendo-se deste modo a alta área superficial do catalisador.

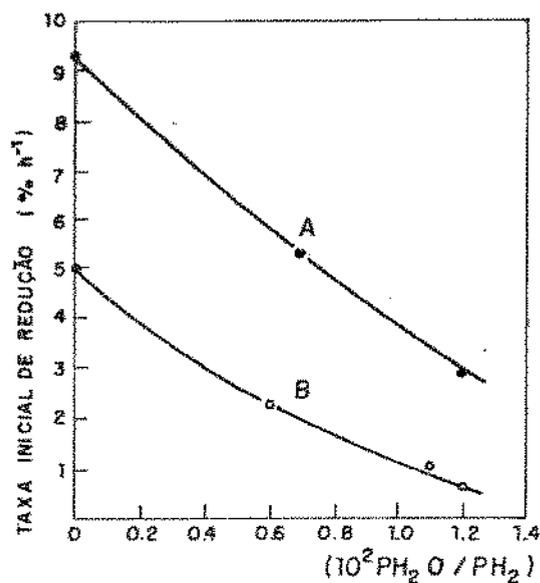


Figura 2.1 - Influência do vapor de água na taxa inicial de redução. As amostras (A) e (B) contêm proporções diferentes de alumínio e ferro⁹.

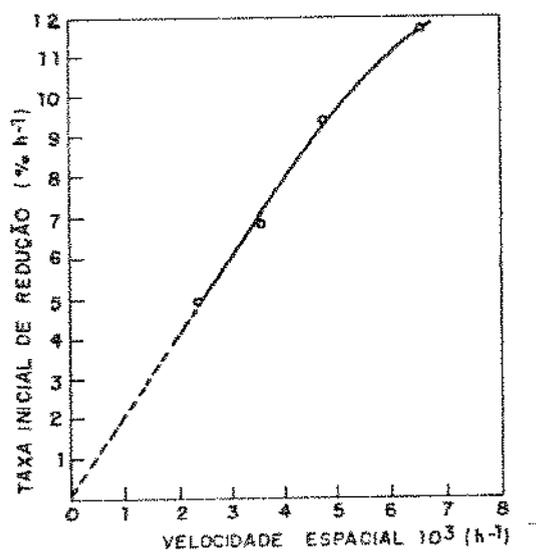


Figura 2.2 - A influência da velocidade espacial do H₂ na taxa de redução⁹.

2.2.4 - Outros catalisadores de ferro

Diferentes técnicas de preparação são usadas para desenvolver catalisadores ativos na síntese de Fischer-Tropsch, especialmente catalisadores à base de ferro. Dentre elas destacam-se os catalisadores preparados por sinterização, os catalisadores cementados, os catalisadores preparados por decomposição térmica, além dos catalisadores preparados por precipitação e por fusão, já mencionados.

Os catalisadores sinterizados comportam-se similarmente aos catalisadores fundidos, o que não é surpreendente, uma vez que a fusão representa um caso extremo da sinterização. Estes catalisadores são preparados a partir de óxidos de ferro finamente divididos e sinterizados junto com as quantidades de promotores requeridas. A escolha da preparação do catalisador por sinterização ou por fusão depende de considerações de custo, bem como da resistência mecânica desejada para as partículas de catalisador⁹.

Os catalisadores cementados são formados pela ligação do óxido de ferro, na forma de pó, com compostos tais como $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_2$, borato de sódio ou solução aquosa de carbonato de potássio. Estes catalisadores são menos ativos do que os catalisadores fundidos ou sinterizados.

Os catalisadores preparados por decomposição térmica do nitrato do metal mostram-se menos ativos do que os catalisadores preparados por precipitação. A impregnação de suportes de alta área superficial tais como alumina, sílica-alumina ou sílica-gel com sais de ferro tais como o nitrato

também produz catalisadores de baixa atividade e seletividade para hidrocarbonetos de alto peso molecular, quando comparadas com as dos catalisadores precipitados⁹.

2.2.5 - Catalisadores de outros metais

Apesar de os catalisadores mais estudados na síntese de Fischer-Tropsch serem os à base de ferro, de níquel e de cobalto, como se viu anteriormente, diversos estudos têm sido realizados com catalisadores de rutênio, molibdênio e ródio, com a finalidade de desenvolver outros catalisadores ativos para a síntese.

O catalisador de rutênio se mostrou muito ativo para a hidrogenação do monóxido de carbono. A sua atividade a baixas temperaturas é maior que a dos catalisadores Fischer-Tropsch comuns (Fe, Ni e Co). Além disso, é um catalisador versátil, pois para altas temperaturas é um excelente catalisador para a metanação, o mais ativo dos metais do grupo VIII¹¹, e para baixas temperaturas e altas pressões (100 a 500 atm) produz grandes quantidades de hidrocarbonetos de alto peso molecular (ceras)². O rutênio é mais ativo na forma de metal puro; suportes e/ou promotores têm pouca ou nenhuma influência na sua atividade. Mesmo usando condições que favoreçam a produção de hidrocarbonetos de alto peso molecular, ele tende a ter uma alta seletividade ao CH₄.

A menor atividade do catalisador de rutênio na produção de hidrocarbonetos de alto peso molecular à altas temperaturas é devido ao fato do catalisador apresentar uma baixa atividade

sica e não ao fato do catalisador apresentar poucos sítios ativos¹². O grau de conversão e a seletividade à hidrocarbonetos de alto peso molecular aumentam com a pressão.

Estudos feitos pela Sasol⁹ mostram que em condições de processo apropriadas como, por exemplo, para baixos níveis de conversão, o catalisador de rutênio produz hidrocarbonetos de baixo peso molecular com grandes quantidades de olefinas e álcoois.

A atividade do catalisador de molibdênio foi estudada e comparada com a dos metais do grupo VIII, tendo-se concluído que este catalisador tem atividade na síntese de hidrocarbonetos¹³ suficiente para justificar uma pesquisa mais aprofundada. A atividade e seletividade do molibdênio foram verificadas na conversão do gás de síntese, com razão molar H₂/CO de 3 : 1, para temperaturas entre 573 e 673 K e pressões entre 0,6 e 1,6 MPa. Nestas condições o catalisador mostrou-se bastante ativo. Foi ainda verificado nestes estudos que o potássio desativa os catalisadores de molibdênio, agindo como veneno, uma ação contrária à observada para outros catalisadores metálicos.

A U.S. Bureau of Mines⁹ investigou a atividade do molibdênio como catalisador para a síntese de Fischer-Tropsch, com o objetivo de desenvolver um catalisador resistente ao envenenamento com enxôfre. Estes catalisadores mostraram-se ativos para a síntese, embora com uma atividade muito inferior à do catalisador de ferro.

A Sasol⁹ desenvolveu estudos com o catalisador de molibdênio, tendo observado que para se obterem níveis de con-

versão razoáveis são necessárias temperaturas de reação muito elevadas, superiores a 673K. A seletividade deste catalisador ao CH_4 foi muito alta, de aproximadamente 90%. A impregnação do catalisador com K_2O e o uso de gás de síntese rico em CO, com razões molares de H_2 / CO próximas de um, diminui a seletividade ao CH_4 para 50%. Contudo, a atividade observada foi muito baixa.

A atividade dos catalisadores de ródio tem sido também objeto de trabalhos de pesquisa. Assim, Watson e Somorjai¹⁴ observaram que a principal característica destes catalisadores é a sua capacidade em produzir compostos oxigenados com altos rendimentos. Os catalisadores de ródio suportados em MgO ou ZnO são seletivos para o metanol e etanol. O catalisador de ródio elementar, embora estável para a reação de metanação, apresenta contudo uma baixa atividade. Os catalisadores de óxido de ródio são ativos na hidrogenação do CO, produzindo compostos orgânicos oxigenados, metano e alcenos de dois a cinco átomos de carbono.

2.2.6 - Mudanças de fase durante a síntese de Fischer - Tropsch

A facilidade em reduzir os óxidos de Fe, Co, Ni e Ru aumenta na ordem dada, e a facilidade na reoxidação desses metais em atmosfera de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ diminui na mesma ordem.

Nas condições normais da síntese de Fischer - Tropsch os catalisadores de Co, Ni e Ru não são oxidados, enquanto que no caso do ferro o Fe_3O_4 está sempre presente⁹.

Os catalisadores de Ni e Co formam carbetos na pre-

sença de CO puro às temperaturas normais da síntese. Contudo, estas fases não são observadas para estes catalisadores quando usados na reação da síntese de Fischer - Tropsch e posteriormente analisados. Com o catalisador de ferro, pelo contrário, ocorre sempre a formação de carbetos; a fase ferro metálico não é estável nas condições normais da síntese. Quando esta fase se encontra presente no catalisador já consumido pela reação, isto indica que uma camada de óxido inerte cobriu o metal. Na presença de hidrogênio os carbetos de Fe, Ni e Co são imediatamente reduzidos ao metal, e consequentemente a estabilidade destes carbetos na presença do gás de síntese depende da taxa relativa das reações de carbetação e redução.

A Figura 2.3⁹ mostra as mudanças de fase que ocorrem em um catalisador operando a temperatura de cerca 600K. O catalisador, constituído apenas de ferro metálico, é rapidamente convertido em uma mistura magnetita e carbetos de ferro, na presença do gás de síntese. Inicialmente forma-se uma fase carbeto instável designada pseudo-cementita. Esta fase desaparece depois de poucas horas de reação originando o carbeto Hägg, Fe_5C_2 . Depois de vários dias de reação aparece outra fase carbeto denominada Eckstrom Adock, Fe_7C_3 , cuja concentração aumenta lentamente com o tempo. Eckstrom e Adock observaram que, operando a pressão de 2,7 MPa e temperatura de 633K, o conteúdo deste carbeto, de cor rosa, atinge 90%. Contudo, nos reatores comerciais da Sasol este nível nunca foi observado.

Nenhuma correlação clara foi verificada entre a atividade catalítica e os tipos de carbeto presentes, não exis-

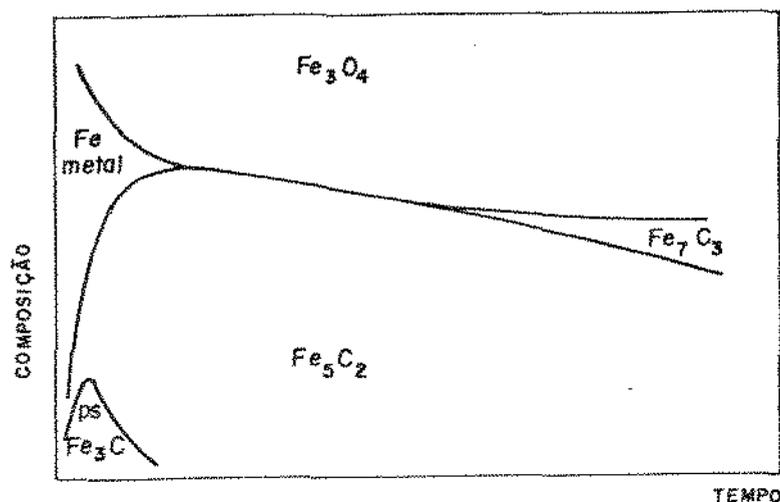


Figura 2.3 - Mudanças na composição do catalisador de ferro durante a reação de Fischer-Tropsch⁹.

As fases presentes estão de acordo com as análises de difração com raio - X.

tindo desta forma nenhuma razão para se associar o envelhecimento do catalisador com o tipo ou conteúdo de carbeto. Em alguns trabalhos⁹ foi observado que não existe diferença na atividade e seletividade entre o carbeto Hägg e a cementita.

Os carbetos de ferro são mais resistentes à oxidação do que o ferro metálico.

Scheuermann⁹ observou que a atividade do catalisador Fe_3O_4 é a mesma tanto para 30% como para 100% de redução, o que foi confirmado pelo Bureau of Mines⁹, que observou que a redução além de 25% não é mais acompanhada por um aumento de atividade do catalisador. Pesquisas realizadas pela Sasol confirmam igualmente que para os catalisadores fundidos a redução além de um certo nível não resulta mais em um aumento

na atividade do catalisador. Como a redução acontece do exterior para o centro das partículas de catalisador, as partículas parcialmente reduzidas apresentam os seus centros não reduzidos; logo os resultados acima estão de acordo com as observações de que durante a síntese de Fischer - Tropsch os centros das partículas de catalisador se reoxidam e se tornam inertes durante a síntese. Quanto maior o tamanho das partículas maior será a reoxidação.

Em catalisadores de ferro promovidos com potássio a formação de carbeto é mais rápida e mais completa do que em catalisadores não promovidos. Em pesquisas realizadas pela Sasol⁹, em reatores de leito fluidizado, observou-se que quanto maior o conteúdo em K_2O do catalisador maior é o conteúdo em carbeto formado no final da operação. A capacidade do K_2O em manter o catalisador de ferro no estado carbetado ativo é uma das suas principais características como promotor.

Em condições anormais da síntese de Fischer - Tropsch, tais como alimentação com alto conteúdo de CO_2 ou altos níveis de conversão (o que resulta em alta pressão parcial de CO_2 e H_2O) o catalisador se oxida muito rapidamente e a taxa de declínio de atividade é acentuada. O declínio está relacionado com a oxidação da fase carbeto ativa, como comprova a observação de que mudando a composição do gás de alimentação de ($H_2/CO = 3:1$) para um ($H_2/CO_2 = 3:1$) ocorre a oxidação do carbeto para Fe_3O_4 .

2.2.7 - Desativação dos catalisadores da síntese de Fischer - Tropsch

O declínio da atividade dos catalisadores de Fischer - Tropsch durante a síntese pode ser devido basicamente a duas causas:

- Envenenamento por impurezas introduzidas no sistema com o gás de síntese tais como cinzas, alcatrões, sulfetos de hidrogênio, compostos orgânicos de enxofre e outros componentes;
- Declínio de atividade associado à própria síntese, como por exemplo, sinterização do catalisador, adsorção dos produtos sintéticos de alto peso molecular (ceras), excessiva formação de carbono e formação de carbonilos voláteis.

Os efeitos desfavoráveis da própria síntese e dos sub-produtos indesejáveis podem ser eliminados ou reduzidos a um mínimo com a escolha adequada das condições de síntese. A sinterização do catalisador e a formação de carbono e outros produtos indesejáveis (óxidos) podem ser causados pela excessiva produção de calor devido ao caráter altamente exotérmico da reação de síntese. A formação de carbono esta associada com a falta de capacidade do reator em remover completamente o calor da reação. Altos conteúdos de hidrogênio no gás de síntese e o uso de baixas temperaturas de reação podem diminuir ou impedir a formação de carbono.

Quando a síntese é realizada à pressão atmosférica se faz necessário limpar a superfície do catalisador pe-

riodicamente, pela extração com solventes ou com tratamento com hidrogênio, para remover os hidrocarbonetos de alto peso molecular adsorvidos na superfície do catalisador.

O gás de síntese deve ser livre de enxofre. Os processos de Fischer - Tropsch requerem um gás de síntese cujo conteúdo de enxofre não exceda 2mg de S/m^3 de gás de síntese². A seguir será descrito detalhadamente a influência de alguns fatores na desativação dos catalisadores de Fischer - Tropsch.

a. Sinterização

Os catalisadores precipitados preparados com baixo conteúdo de suporte, SiO_2 , apresentam uma baixa resistência à sinterização e, portanto, uma taxa de declínio de atividade elevada⁹.

A taxa de declínio de atividade aumenta quando o vapor de água é deliberadamente adicionado ao gás de alimentação, aumentando desta forma a pressão média de vapor de água no leito catalítico. De acordo com esta observação, o catalisador próximo à saída do reator, onde a pressão de vapor de água é maior, é mais desativado do que em outras regiões do leito catalítico. Estas observações se ajustam ao fato comumente observado que o vapor de água aumenta a sinterização dos catalisadores de alta área superficial⁹.

A perda de área, causada pela sinterização, é um fator que contribui para a perda de atividade dos catalisadores de ferro precipitado. Contudo, em catalisadores de ferro fundido reduzido e carbetado com CO puro não é observada ne-

nhuma mudança na área, comprovada por medidas BET⁹.

b. Bloqueamento

Nas condições normais da síntese de Fischer-Tropsch os produtos variam de metano a hidrocarbonetos de alto peso molecular (ceras). Como os últimos são normalmente líquidos nas condições da síntese, os poros do catalisador ficam total ou parcialmente ocupados com as ceras, o que diminui a taxa de difusão dos reagentes dentro dos poros do catalisador e portanto a taxa de reação. Quando o catalisador bloqueado com as ceras é periodicamente lavado com solvente ocorre um pronunciado aumento na sua atividade. A prática do tratamento periódico com solventes foi muito aplicada na Alemanha em catalisadores de Fe e CO. Contudo, esta técnica não é utilizada pela Sasol, uma vez que os poros do catalisador são novamente ocupados com as ceras dentro de minutos, sendo o período de alta atividade muito curto. Nos catalisadores de cobalto, usados a baixas pressões e altas temperaturas (superiores a 673 K), a reativação periódica com hidrogênio resulta no hidrocraqueamento da cera a compostos voláteis, e o efeito é o mesmo que a extração com solventes.

A taxa de declínio de atividade é menor e o tratamento periódico com hidrogênio é menos eficiente quando o catalisador é usado na síntese a altas pressões. A cera extraída de um catalisador que foi usado na síntese à altas pressões tem o peso molecular médio menor do que a extraída de um catalisador usado à baixas pressões de síntese⁹. Estas

observações podem ser explicadas baseando-se no fato que na síntese a altas pressões uma fração considerável dos hidrocarbonetos produzidos se encontra em fase líquida e, como todos os produtos são formados dentro dos poros do catalisador, os produtos líquidos escoando-se continuamente para fora dos poros do catalisador arrastam consigo a fração de cera de peso molecular elevado, impedindo desta forma o acúmulo de ceras nos poros do catalisador.

Uma distinção deve ser feita entre as ceras, que são hidrocarbonetos de peso molecular elevado, e que em geral são solúveis nos produtos de peso molecular mais baixo, e depósitos carbonáceos, os quais são insolúveis. Enquanto as ceras simplesmente retardam a taxa de difusão dos reagentes, os depósitos carbonáceos insolúveis diminuem permanentemente o número de sítios ativos do catalisador, constituindo um bloqueio real na superfície do catalisador. A extração com solventes remove somente os materiais solúveis, enquanto que a redução com hidrogênio, usando temperaturas elevadas, remove ambos os tipos de materiais, exceto se os depósitos carbonáceos apresentarem um grau de coqueificação muito elevado. Neste caso a taxa de hidrogenação será muito baixa⁹.

Quando um catalisador que foi submetido à síntese de Fischer - Tropsch é tratado com hidrogênio, usando temperaturas superiores à 623K, e novamente submetido à síntese, observa-se que sua atividade retorna próxima ao seu valor original. Esta reativação é devido à remoção dos depósitos carbonáceos, e não devido à redução de algum óxido de ferro inerte⁹.

Dwyer e Somorjai¹⁵ observaram que quando o catalisador é tratado com gás de síntese, com razão molar H_2/CO de 3 : 1, usando temperaturas de 573 K e pressão de 6 bar, a sua superfície é rapidamente coberta com materiais carbonáceos e estes materiais envenenam a superfície do catalisador.

Atwood e Bennett¹⁶ observaram que para uma razão molar H_2/CO de 1 : 1 ocorre bloqueio na superfície do catalisador pela formação de ceras e carbono enquanto que para uma razão molar H_2/CO de 2 : 1 este problema não foi observado.

A reativação do catalisador de ferro, bem como a de outros catalisadores através da redução com hidrogênio tem sido objeto de numerosas patentes⁹.

c. Envenenamento do catalisador com enxofre e outros compostos

Os catalisadores de Fe, Ni, Co e Ru são desativados na presença de compostos de enxofre.

Fischer² recomendou como limite superior de enxofre no gás de síntese 1 a 2mg de S/m³ de gás de síntese. Contudo, para assegurar um envenenamento mínimo, a concentração de enxofre deve ser muito menor do que este valor. A Tabela 2.5⁹ mostra a influência do conteúdo de enxofre no gás de síntese sobre o declínio da atividade de um catalisador de ferro.

Tabela 2.5 - Influência do conteúdo de enxofre no gás de síntese sobre a taxa de declínio de atividade, para um catalisador de ferro operando em reator de leito fluidizado e a temperatura a cerca de 593 K^9

Conteúdo de enxofre no gás de síntese/ mg S m^{-3}	Declínio em percentagem na conversão por dia
0,1	muito baixa
0,4	0,25
2,8	2,0
28	33

A desativação dos catalisadores de ferro com compostos de enxofre foi estudada usando gás de síntese contendo enxofre orgânico, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, e gás de síntese contendo enxofre inorgânico, H_2S^9 . A presença de enxofre orgânico no gás de síntese resulta em uma maior taxa de desativação do catalisador do que quando enxofre inorgânico se encontra presente. Isto se deve ao fato que o H_2S reage mais facilmente com o ferro do que o $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$, conseqüentemente o H_2S é completamente adsorvido na camada superior do leito catalítico enquanto que o $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ penetra dentro do mesmo envenenando uma porção maior do leito.

O catalisador de ferro envenenado com enxofre é de difícil reativação, sendo para tal necessário altas tempera-

turas de redução, superiores a 723 K, com hidrogênio puro. Como observou Anderson⁹, a redução com hidrogênio, usando temperaturas a cerca de 648 K, redistribui o enxofre em todo o leito catalítico, causando um efeito contrário à reativação.

O efeito do enxofre como veneno, depende também do estado do próprio catalisador. Assim, Rapoport e Muzovskaya¹⁷ observaram que, quando o catalisador de Fe-Cu precipitado alcalinizado e reduzido com hidrogênio usando temperatura de 250°C é exposto ao gás de síntese contendo enxofre (50mg S/m³ de gás de síntese livre de enxofre), por um período de cerca de dois meses, o declínio da atividade e seletividade é pequeno. Contudo, quando a redução é realizada a 500°C o catalisador é rapidamente desativado na presença de enxofre. A altas temperaturas, o catalisador é reduzido predominantemente a ferro metálico, o qual é facilmente envenenado pelo enxofre, enquanto que o catalisador reduzido a temperaturas próximas de 250°C contém óxido de ferro, o qual impede a rápida desativação do catalisador na presença de enxofre. Analogamente, Anderson e colaboradores¹⁷ observaram que o catalisador de ferro fundido, reduzido com hidrogênio, a temperatura de 450°C, é rapidamente envenenado na presença de gás de síntese contendo enxofre, e que na redução à 450°C 90% do material inicial foi convertido para ferro metálico.

Os catalisadores de ferro reduzido carbetados ou nitrados são mais resistentes ao envenenamento com enxofre do que os catalisadores de ferro somente reduzidos.

Madon e Taylor¹⁷ compararam a atividade e seletividade aos hidrocarbonetos, para catalisadores de Fe-Cu pre-

cipitado promovido com alcali, envenenados e não envenenados com enxofre. A Tabela 2.6 mostra que a atividade, medida com base na percentagem da conversão total do gás de síntese, é idêntica para ambos os catalisadores. Ainda nestes estudos foi observado que a razão molar olefinas/parafinas é pouco influenciada pela presença de enxofre no gás de síntese, existindo um pequeno aumento na razão molar do C_2H_4/C_2H_6 para o catalisador sulfetado.

Tabela 2.6 - Conversão de hidrogênio e monóxido de carbono¹⁷

Condições experimentais ^a		H ₂ + CO conversão (%)	
T (°C)	P (MPa)	S (% em peso) = 0,4	0
241	1,0	66	66
230	1,0	47	46
242	0,5	47	47

Obs.: a) $H_2/CO = 1,5$

O catalisador de cobalto envenenado com enxofre, por sua vez, torna-se menos hidrogenante do que o catalisador de ferro.

Os elementos altamente eletronegativos, tais como o enxofre, atuam como venenos do catalisador devido ao fato que estes elementos retiram elétrons da superfície do metal, enfraquecendo a ligação do CO na superfície do catalisador e diminuindo desta forma a sua atividade¹⁸ (por esta mesma razão os óxidos de ferro são catalisadores inativos para a sín-

tese de Fischer - Tropsch⁹). Ao contrário, os elementos eletropositivos, tais como os alcalis do grupo I, especialmente K_2O , promovem a atividade do catalisador doando elétrons ao metal. Madon e Shaw⁹ afirmam que a promoção do catalisador com K_2O retarda ou previne o envenenamento deste com enxofre. Contudo, estudos pela Sasol mostram que o uso de alcali em catalisadores de ferro tem pouca influência para evitar o envenenamento com enxofre. Nos catalisadores de ferro reduzidos promovidos com potássio e envenenados uniforme e progressivamente com enxofre, a quantidade de CO quimisorvido decresce linearmente com a quantidade de H_2S adsorvido. Como o CO é assumido quimisorver seletivamente na superfície livre do ferro reduzido, os resultados parecem indicar que o H_2S não se combina com a superfície do potássio, preferindo a superfície do ferro metálico. Concluiu-se desta forma, que os promotores alcalinos não impedem o envenenamento do catalisador com enxofre⁹.

Anderson e colaboradores¹⁸ observaram igualmente que o enxofre impede a quimisorção do CO nos catalisadores de ferro promovido e não promovido com potássio. Contudo, o catalisador promovido se mostrou mais resistente ao envenenamento com enxofre do que o catalisador não promovido.

Rhodin e Brucker¹⁸ estudaram a influência do enxofre na adsorção do CO em catalisadores de ferro (100), usando espectroscopia fotoeletrônica ultra-violeta (UPS). Os autores observaram que o enxofre reduz a interação ligante do CO com a superfície e causa menos perturbação na ligação C-O, ou seja, o enxofre inibe a dissociação do CO. Estes resulta-

dos foram confirmados com trabalhos realizados por Benziger e Madix¹⁸, que estudaram a influência do enxofre e oxigênio na adsorção do CO em catalisadores de ferro (100), usando técnicas de espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS) e desorção com temperatura programada (TPD). Os mesmos resultados foram observados para o oxigênio. Contudo, o oxigênio apresenta uma influência menos negativa do que o enxofre.

Alguns metais do grupo VIII formam carbonilos voláteis e o tratamento inadequado destes catalisadores, tal como altas pressões de operação, resulta no transporte do metal para fora do reator, devido a formação de tais carbonilos. Consequentemente, a atividade destes catalisadores na síntese de Fischer - Tropsch é diminuída, além de que os carbonilos voláteis são altamente tóxicos⁵.

d. Deposição de carbono nos catalisadores

Nas condições normalmente usadas na síntese de Fischer - Tropsch (temperaturas inferiores à 523 K) ocorre pouca deposição de carbono nos catalisadores a base de Ni, de CO e de Ru e pouca ou nenhuma deposição de carbono elementar em catalisadores de ferro, os quais formam carbetos. A deposição de carbono elementar nestes catalisadores é observada para temperaturas superiores à 523 K. Consequentemente, a temperatura de reação tem uma grande influência na taxa de deposição de carbono: nas condições normais da síntese, a taxa de deposição de carbono aumenta em 50% para cada 10 K de elevação média na temperatura⁹.

Kelley e Goodman¹⁹, usaram espectroscopia eletrônica Auger para analisar a superfície dos catalisadores de níquel e de cobalto sendo observado a ocorrência da desativação do catalisador por deposição de carbono grafítico na superfície do metal para temperaturas de reação superiores a 650 K.

A presença de carbono na superfície do metal possibilita a formação de carbeto metálicos, tais como Fe_2C , os quais podem alterar o comportamento do catalisador^{20,21}, como se viu. Os átomos de carbono migram dentro da rede do metal, principalmente do ferro, formando carbeto intersticiais. Depois da saturação da rede do metal, formam-se núcleos de carbono elementar, que ao se desenvolverem causam uma grande tensão, resultando na desintegração das partículas de catalisador. A desintegração das partículas, por sua vez, pode provocar o bloqueio do leito catalítico, quando a reação ocorre em reatores de leito fixo. Conseqüentemente, os catalisadores à base de ferro não devem ser usados em reatores de leito fixo, quando são requeridas temperaturas de reação superiores à aproximadamente 550 K. Quando a reação se processa em reatores de leito fluidizado não ocorre o problema do bloqueio do leito catalítico. Contudo, os finos que são produzidos pela desintegração das partículas de catalisador têm alto conteúdo de carbono e baixa densidade, sendo facilmente arrastados pelo gás efluente do reator, causando desta forma entupimentos nas linhas e nos equipamentos⁹.

Por outro lado, os carbeto de ferro são como se viu, cataliticamente ativos para a síntese de Fischer-Tropsch e muitos pesquisadores^{7, 18, 21} propõem que a formação dos car-

betos na superfície do catalisador pode ser uma etapa elementar na síntese. Portanto, o eventual envenenamento do catalisador de ferro devido a presença de carbono pode ser explicado pela saturação do catalisador com carbono, o carbono passa então a acumular na superfície do catalisador, formando o carbono grafítico, o qual atuaria como veneno na reação da síntese de Fischer - Tropsch¹⁸.

A taxa de deposição de carbono é influenciada pela presença de promotores alcalinos e suportes no catalisador. Um aumento no conteúdo de promotor alcalino causa um aumento na taxa de deposição de carbono na superfície do catalisador. Contudo, na ausência de promotor alcalino a taxa de deposição de carbono na superfície do catalisador durante a síntese também é alta, o que parece mostrar que existe um nível ótimo de alcali para o qual ocorre uma deposição mínima de carbono (Tabela 2.21). Uma influência similar é verificada para os suportes. Quando suportes, tais como SiO_2 se encontram presentes nos catalisadores promovidos com alcali, a taxa de deposição de carbono diminui. Contudo, quando grandes quantidades de SiO_2 são adicionadas no catalisador ocorre um aumento na taxa de deposição de carbono. Conclui-se destas observações que para ocorrer uma mínima deposição de carbono durante a síntese de Fischer - Tropsch é requerido um catalisador de basicidade ótima⁹.

Davis e Wilson⁹ observaram que os cloretos diminuem a taxa de deposição de carbono nos catalisadores de ferro. Este resultado se ajusta a observada ligação entre a basicidade do catalisador e a taxa de deposição de carbono.

A presença de ions negativos, tais como haletos, sulfetos e óxidos, na superfície do catalisador, reduz a força da ligação carbono-metal inibindo a formação de depósitos de carbono²².

2.3 - Distribuição dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch

2.3.1 - Considerações gerais

Os produtos da reação da síntese de Fischer-Tropsch consistem, como se viu, essencialmente de hidrocarbonetos de cadeia reta, com pequenas quantidades de compostos oxigenados. Contudo, como se viu rapidamente nos itens anteriores, a natureza e distribuição por tamanho de cadeia dos produtos da reação são fortemente influenciados por diferentes fatores, tais como o tipo do catalisador, a natureza e teor dos promotores e as condições operatórias (natureza do reator, temperatura, pressão e composição do gás de síntese). Deste modo, existe um elevado grau de flexibilidade, tanto no processo de hidrogenação do monóxido de carbono em geral, como na síntese de Fischer-Tropsch em particular, como mostra a Figura 2.4.

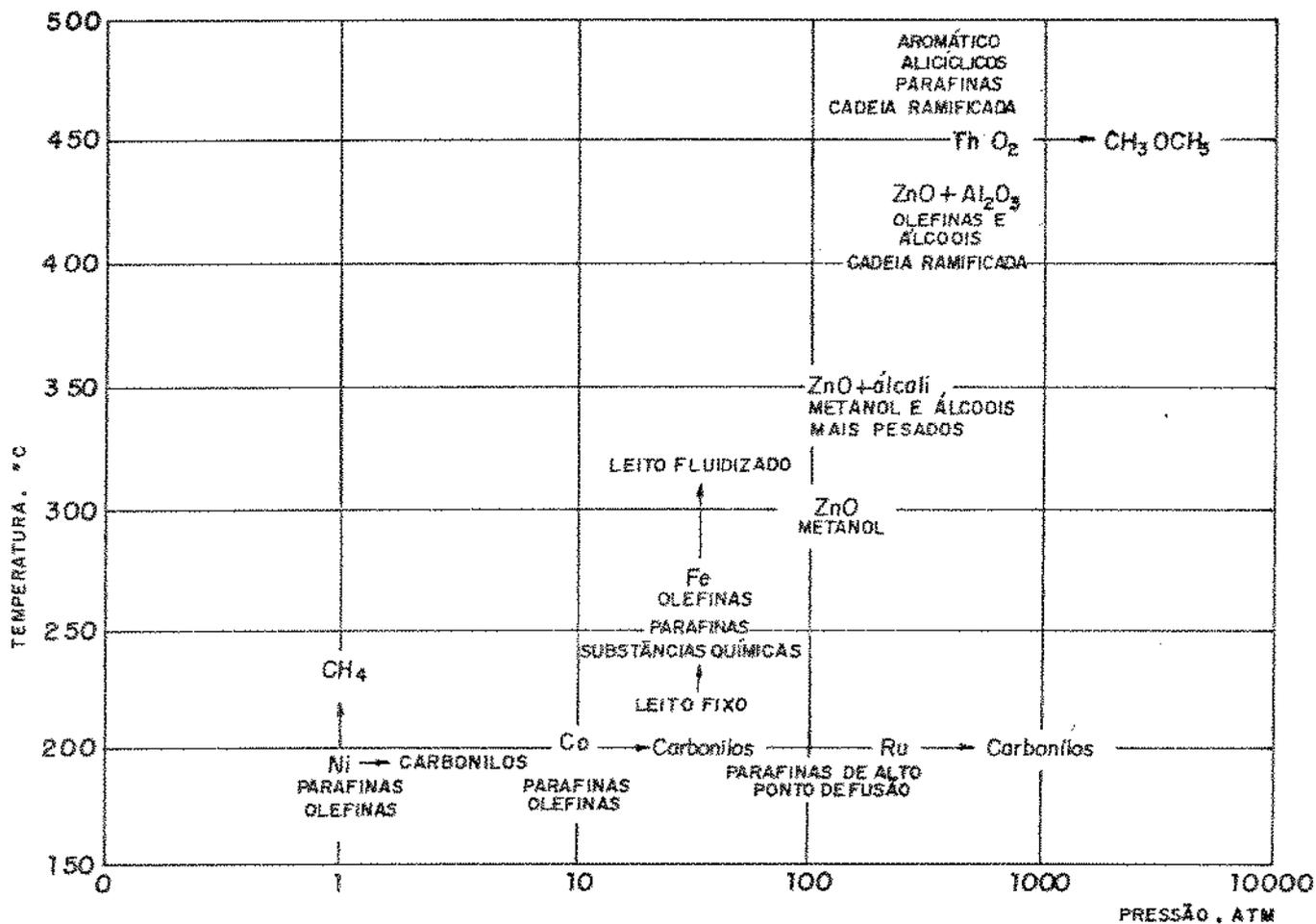


Figura 2.4 - Possíveis reações de hidrogenação do monóxido de carbono⁵

A Tabela 2.7, por sua vez, ilustra a variedade dos produtos obtidos com um dado catalisador, neste caso um catalisador de cobalto.

Tabela 2.7 - Distribuição dos produtos da reação de síntese de Fischer-Tropsch com catalisadores de cobalto²

	Ponto de ebulição, °C	% em peso	% em volume Olefinas
Gases (C ₃ + C ₄)	< 30	4	50
Gasolina	30 - 200	62	30
Óleo	> 200	23	10
Parafinas no óleo	-	7	-
Parafinas ^a	-	4	-
Obs.: a) Obtidas por extração do catalisador			

A influência da natureza do catalisador sobre a natureza dos produtos da reação de síntese de Fischer-Tropsch é perfeitamente ilustrada pela Tabela 2.8⁵ e pelas Figuras 2.5⁵ e 2.6⁵.

Tabela 2.8 - Comparação da natureza dos produtos da reação F-T para catalisadores de ferro e de cobalto⁵

Catalisador	% molar		
	Parafinas	Olefinas	Álcoois
Fe (220°C, 10atm)	46,4	33,1	20,5
Co (200°C, 7atm)	79,0	20,0	1,0

Entre outros pesquisadores, Atwood e Bennett¹⁶ observaram que os produtos obtidos na síntese de Fischer-Tropsch usando ferro como catalisador são na sua maioria hidrocarbonetos líquidos, enquanto que usando catalisadores de cobalto são produzidas grandes quantidades de CH₄ e de hidrocarbonetos de alto peso molecular, observações estas que são confirmadas pelas distribuições mostradas nas Figuras 2.5 e 2.6.

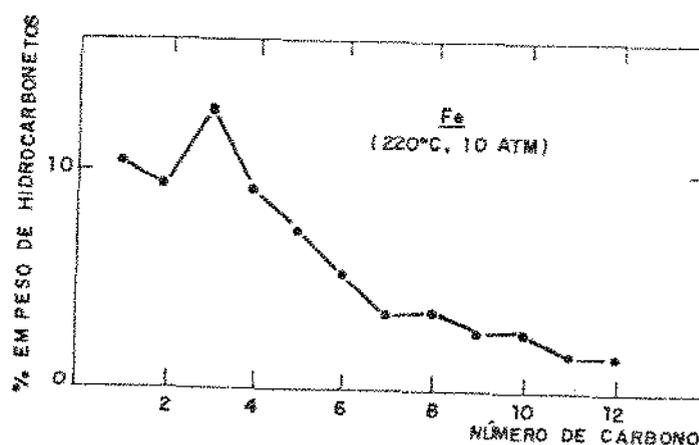


Figura 2.5 - Distribuição de produtos da reação F-T para um catalisador de ferro⁵

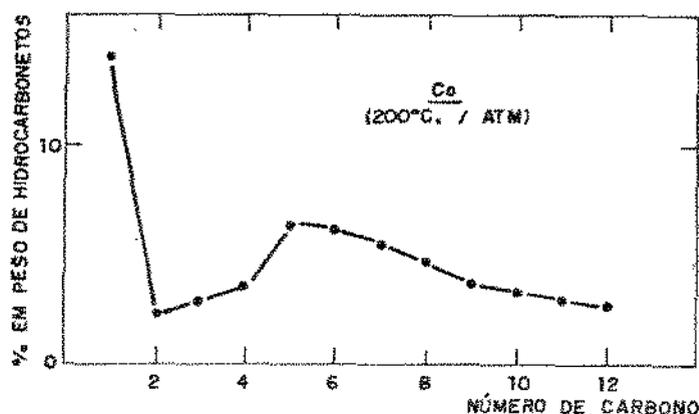


Figura 2.6 - Distribuição de produtos da reação F-T para um catalisador de cobalto⁵

Pichler e seus colaboradores⁹ analisaram em detalhe os produtos da reação de síntese de Fischer-Tropsch, nas frações de produtos de cadeia de quatro a dezessete átomos de carbono para catalisadores de ferro e cobalto. A Tabela 2.9 mostra alguns dos resultados obtidos pelos autores.

De acordo com as observações anteriores, os produtos do catalisador de cobalto são mais parafínicos que os de ferro. Observa-se ainda que o tipo do reator e a temperatura de operação têm uma influência considerável sobre a distribuição dos produtos para o caso do ferro.

Por outro lado, os catalisadores de rutênio produzem grandes quantidades de ceras parafínicas, de alto peso molecular, como mostra a Figura 2.7

Estudos recentes²³ mostram que o catalisador Ru/Al₂O₃ reduzido, quando operado a baixas temperaturas (~498K) e a pressões de cerca 10 atm, para um gás de síntese com uma razão H₂/CO de 3 : 1, produz primariamente α -olefinas e para-

Tabela 2.9 - Distribuição dos produtos para catalisadores de ferro e cobalto e diferentes tipos de reatores⁹.

Nº de átomos de carbono	Tipos de compostos	Processos		
		Catalisador de cobalto 463K, 0.1MPa.	Sasol, reator de leito fixo. Catalisador de ferro. 493K, 2.7MPa	Sasol Synthol Catalisador de ferro. 593K, 2.2MPa
6	Parafinas de cadeia reta	56	45	18
	«- Olefinas de cadeia reta	4.0	25	42
	Olefinas de cadeia reta	21	26	19
	Parafinas de cadeia ramificada	13	2.4	6
	Olefinas de cadeia ramificadas	6.1	1.5	14
	Aromáticos		0.002	0.2
8	Parafinas de cadeia reta	54	41	11
	«- Olefinas de cadeia reta	3	35	33
	Olefinas de cadeia reta	4	19	11
	Parafinas de cadeia ramificada	16	1.5	7
	Olefinas de cadeia ramificadas	11	3	21
	Aromáticos		0.17	5.2
10	Parafinas de cadeia reta	51	42	10
	«- Olefinas de cadeia reta	3	37	26
	Olefinas de cadeia reta	3	15	9
	Parafinas de cadeia ramificada	25	2	10
	Olefinas de cadeia ramificada	1	3	22

Obs.: a) A quantidade dos compostos está expressa em % em peso.

finas normais, com relativamente poucos compostos oxigenados, dos quais o mais significativo é o metanol.

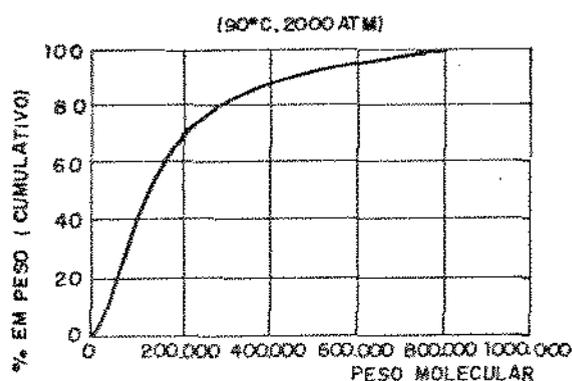


Figura 2.7 - O Ru tem um comportamento especial quanto à distribuição dos produtos⁵

Outras observações genéricas sobre a distribuição dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch podem ser assim formuladas:

- o aumento da idade do catalisador e da temperatura de reação conduz normalmente à formação de hidrocarbonetos de mais baixo peso molecular e a uma fração mais elevada de hidrocarbonetos ramificados^{2,9};
- o aumento da percentagem de CO e/ou a redução da percentagem de H₂ no gás de síntese conduz, normalmente a uma percentagem mais elevada de olefinas nos produtos da reação;
- o aumento do peso molecular dos produtos da reação é normalmente acompanhada por uma redução

da percentagem de olefinas presentes nos produtos da síntese.

Estas observações e numerosas outras de diversos autores mostram que, normalmente, existe uma clara interrelação entre a natureza e percentagem dos diversos componentes dos produtos da síntese de Fischer - Tropsch. Assim, a alteração da seletividade em relação a uma dada espécie com um número de carbono particular é, normalmente, acompanhada por alterações da seletividade de todas as outras espécies.

Outra observação interessante, válida para diversos catalisadores de ferro, cobalto ou rutênio, é a de que frequentemente a seletividade para as espécies com dois átomos de carbono é menor do que a seletividade para espécies com um ou três átomos de carbono, como o mostram, por exemplo, as Figuras 2.5 e 2.6. Vários mecanismos propostos para a reação da síntese de Fischer - Tropsch assumem que o crescimento da cadeia dos hidrocarbonetos ocorre através de um processo por etapas, havendo a cada etapa adição de uma entidade de carbono à molécula do hidrocarboneto em crescimento. Admitindo uma probabilidade constante de crescimento da cadeia, a discrepância observada na seletividade para as espécies com dois átomos de carbono não deveria ocorrer: ou a seletividade real para as espécies com dois átomos de carbono é menor do que a esperada, ou a seletividade para as espécies com um átomo de carbono é maior do que a prevista.

Estas observações são confirmadas pelos resultados da Tabela 2.10, que resumem diversos estudos conduzidos pela Sasol⁹. Na realidade, estas discrepâncias podem ser, pe-

Tabela 2.10 - Comparação entre seletividades reais e calculadas para diferentes tipos de catalisadores⁹

Catalisador	Fe	Fe	Fe	Co	Co	Ru	Ru
C ₁	2.7 (2.7)	11.0(10.2)	50 (52)	120 (1.3)	8.4(2.2)	3.7(2.0)	14.8 (1.7)
C ₂	3.6 (3.6)	10.8(13.9)	17 (29)	21(2.3)	1.9(3.7)	1.2(3.4)	3.5(3.0)
C ₃	4.6(4.6)	14.3(14.3)	12 (12)	3.0(3.0)	4.7(4.7)	4.4(4.4)	3.8(3.8)
C ₄	5.2(5.2)	12.5(12.8)	6 (5)	3.8(3.6)	4.0(5.3)	3.8(5.0)	2.8(4.4)

Obs.: a) Os números entre parênteses representam valores calculados da seletividade, expressa em % de átomos de carbono.

b) As seletividades apontadas incluem hidrocarbonetos e produtos oxigenados.

lo menos parcialmente explicadas a partir da observação de que o etileno pode ser facilmente incorporado nas cadeias dos hidrocarbonetos gerados na síntese de Fischer - Tropsch, o que sugere a hipótese de que a probabilidade de desenvolvimento da cadeia para espécies contendo dois átomos de carbono seja maior do que a de outras espécies.

Estes e outros aspectos relevantes do problema da distribuição dos produtos da síntese de Fischer - Tropsch serão discutidos mais detalhadamente nos itens seguintes.

2.3.2 - Distribuição dos produtos. A equação de Schulz-Flory

Basicamente dois modelos podem ser visualizados para a distribuição dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch, na ausência de reações secundárias:

- Desenvolvimento da cadeia através da reação lateral entre os blocos formados na superfície do catalisador;
- Desenvolvimento da cadeia através da inserção etapa por etapa de um bloco formado por etapa.

A reação da síntese de Fischer-Tropsch pode ser considerada como um tipo especial de polimerização diferindo dos outros tipos pelo fato de que o monômero tem que ser produzido localmente pelo CO e H₂ na superfície do catalisador.

Em 1939, Craxford e Rideal³ propuseram o conceito da interação lateral, assumindo que a superfície carbetada é primeiro hidrogenada a espécies CH₂, as quais interagem mutuamente para formar uma molécula grande, (CH₂)_n, na superfície do catalisador. A quebra desta molécula resultaria em hidrocarbonetos gasosos. Contudo, como Storch¹ observou em sua revisão, é muito difícil explicar com base neste modelo que somente uma fração relativamente pequena de hidrocarbonetos ramificados seja produzido na síntese, na presença dos catalisadores de ferro e de cobalto. Storch e colaboradores³ observaram que a taxa de hidrogenólise dos hidrocarbonetos é reduzida pelo monóxido de carbono e que as curvas de distribuição dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch e "hidrocracking" diferem significativamente.

O modelo da inserção etapa por etapa para o desenvolvimento da cadeia de hidrocarbonetos foi introduzido, em 1946, por Herington³. Este modelo assume a presença de dois tipos de espécies na superfície do catalisador: cadeias Y_n e monômeros inseríveis X . O mesmo autor também observou que a probabilidade de desenvolvimento da cadeia de hidrocarbonetos, usando cobalto como catalisador, não muda muito com o comprimento da cadeia.

Anderson⁹ investigou os espectros dos produtos de diferentes catalisadores, operando em reatores de leito fixo, e observou que a probabilidade de desenvolvimento da cadeia de hidrocarbonetos se manteve constante para uma faixa razoavelmente grande de moléculas de vários pesos moleculares.

Weitkamp⁹ analisou os dados obtidos na reação de síntese de Fischer - Tropsch, usando catalisadores de ferro em reatores de leito fluidizado, de maneira similar, e concluiu que a probabilidade de desenvolvimento da cadeia de hidrocarbonetos variou segundo a relação:

$$\alpha = 0,606 + 0,012 n, \quad (2.1)$$

onde, α é a probabilidade de desenvolvimento da cadeia e, n é o número de átomos de carbono na molécula.

Se a probabilidade de desenvolvimento da cadeia é constante, o seu valor pode ser calculado através da razão molar de dois produtos formados durante a síntese⁹, segundo a relação:

$$\phi_n = \phi_x \cdot \alpha^{(n-x)}, \quad (2.2)$$

onde, ϕ_n e ϕ_x são os números de moles dos hidrocarbonetos contendo n e x átomos de carbono respectivamente.

Baseados nestas observações, Biloen e Sachtler³ aplicaram os conceitos da química moderna ao modelo proposto por Herington³, adicionando duas hipóteses básicas, a saber:

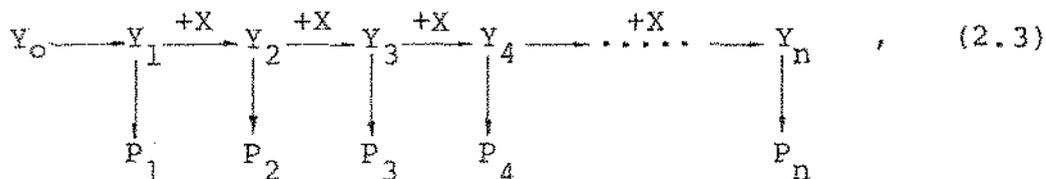
- a cadeia e as espécies inseríveis estão ligadas em um mesmo átomo de metal;
- a propagação da cadeia é um ato de inserção cis, onde a cadeia Y_n forma uma ligação com as espécies inseríveis X , enquanto que a ligação original entre os átomos do metal adsorvente e Y_n é quebrada,



A primeira destas suposições aplica-se para a maioria, se não para todas as reações, onde as ligações são formadas entre duas partes adsorvidas. Supõe-se ainda que, ou a espécie resultante $Y_n - X$ é idêntica a Y_{n+1} , que seria um homólogo químico de Y_n , diferindo somente no comprimento da cadeia, ou que uma ou mais transformações químicas acontecem para converter $Y_n - X$ em Y_{n+1} . É essencial, contudo, que não ocorra nenhuma inserção antes que $Y_n - X$ se tenha transformado em Y_{n+1} .

Partindo de uma cadeia Y_1 , as cadeias Y_n podem ser formadas por $(n - 1)$ etapas sucessivas de inserção; os intermediários podem, em princípio, ser desorvidos na etapa de terminação, ou pela adição de átomos de hidrogênio ou pela

abstração do hidrogênio β . Deste modo, o processo pode ser representado pelo seguinte esquema:



onde, $P_1, P_2, P_3, \dots, P_n$ seriam os produtos da reação. Neste esquema Y_0 representa o precursor gerado na reação do monóxido de carbono e hidrogênio adsorvidos, e Y_1, Y_2, \dots, Y_n são os intermediários adsorvidos que conduzem à formação de hidrocarbonetos.

A probabilidade de algum intermediário da cadeia se propagar em vez de terminar é definida pela razão das taxas³:

$$\alpha = \frac{K_p}{K_p + K_t} , \quad (2.4)$$

onde, K_p é a constante da taxa da reação transformando Y_n em Y_{n+1} , e K_t é a constante da taxa de conversão de Y_n em P_n .

Como as reações de propagação e terminação afetam somente o átomo de carbono terminal da cadeia, é plausível admitir que α seja independente de n , exceto para cadeias muito curtas. Conseqüentemente, no estado estacionário ter-se-á:

$$\frac{C_{n+1}}{C_n} = \alpha \quad (2.5)$$

onde, C_{n+1} e C_n representam a concentração molar dos produtos $n+1$ e n respectivamente.

É fácil mostrar (vide Anexo 1), que a relação (2.5) conduz a uma distribuição dos produtos da síntese do ti-

po:

$$X_n = \alpha^{n-1} (1 - \alpha), \quad (2.6)$$

$$G_n = n\alpha^{n-1} (1 - \alpha)^2, \quad (2.7)$$

onde, X_n representa a fração molar do produto cuja cadeia resulta da inserção de $(n-1)$ monômeros e G_n representa a fração mássica do produto cuja cadeia resulta da inserção de $(n-1)$ monômeros.

A equação (2.7) foi desenvolvida em 1935 por Schulz³, e em 1936 por Flory²⁴, em trabalhos sobre a polimerização não relacionados com a síntese de Fischer - Tropsch, e é conhecida por equação de Schulz - Flory.

Para valores de α próximos de 1 o termo $(1 - \alpha)^2/\alpha$ pode ser aproximado por $\ln^2 \alpha$, e a equação (2.7) toma a forma:

$$G_n = n \alpha^n (\ln \alpha)^2,$$

proposta por Schulz - Flory. De (2.7) obtém-se:

$$\log \frac{G_n}{n} = n \log \alpha + C^{te}. \quad (2.8)$$

A validade da distribuição de Schulz - Flory pode ser testada, como mostra a equação (2.8), representando graficamente $\log (G_n/n)$ versus n ; a teoria prediz que se obtenha uma reta, de coeficiente angular igual a $\log \alpha$.

A suposição mais simples que pode ser feita para o desenvolvimento da cadeia do tipo dado pelo esquema (2.3) é a de que as espécies Y_1 e X contêm apenas um átomo de carbono^{3,25}. Neste caso especial, o número de inserções que levam a um produto com p átomos de carbono é dado por $n = p - 1$. Uma reta será obtida traçando um gráfico do logaritmo da fra-

ção mássica ou molar versus n .

Estudos^{3,15,23} com catalisadores de ferro, cobalto e rutênio mostram que a distribuição dos produtos obtidos na reação da síntese de Fischer - Tropsch pode ser frequentemente representada pela equação de Schulz - Flory, em que n é o número de átomos de carbono da cadeia.

As Figuras 2.8 e 2.9 mostram os gráficos de Schulz - Flory para os produtos da síntese de Fischer - Tropsch com catalisadores de ferro e cobalto, respectivamente. Os pontos medidos não desviam muito do gráfico linear predito pela equação.

Gafner e colaboradores⁸ observaram analogamente que os produtos da síntese de Fischer - Tropsch, usando a magnetita reduzida como catalisador, (temperatura de reação de 570K; pressão de 1 bar e razão molar H_2/CO de 3:1) se ajustam à distribuição Schulz - Flory, como mostrado na Figura 2.10, embora o ponto correspondente à espécie C_2 se encontra nitidamente abaixo do valor predito pela distribuição. Similarmen- te, Bonzel e Krebs²⁶, que estudaram a síntese de Fischer-Tropsch em catalisadores de ferro e óxidos de ferro promovidos e não promovidos com potássio, observaram que os produtos se ajustam em um gráfico da distribuição mássica de acordo com a teoria de polimerização Schulz - Flory, com probabilidades de desenvolvimento da cadeia de cerca 0,28 e 0,35 para o catalisador de ferro promovido e não promovido com potássio.

Os resultados destes e de outros estudos parecem confirmar que a distribuição dos produtos da síntese de Fischer - Tropsch obedece à equação (2.8), e que portanto as se-

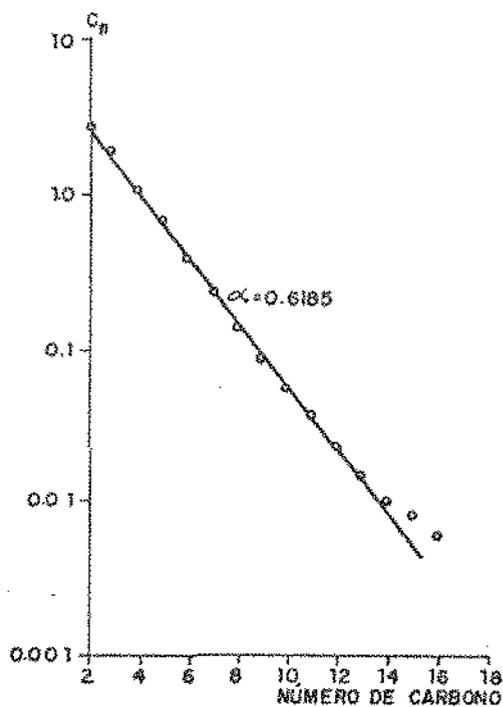


Figura 2.8 - Gráfico Schulz - Flory para os hidrocarbonetos obtidos na síntese com catalisador de ferro³.

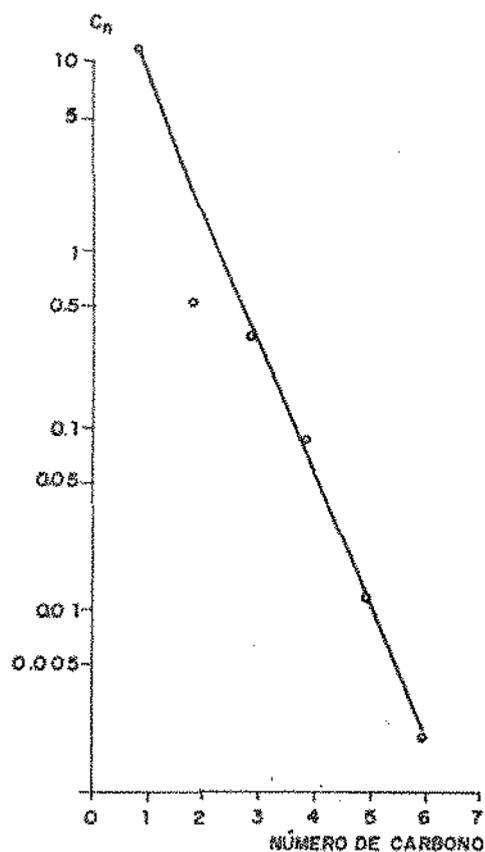


Figura 2.9 - Gráfico Schulz - Flory para os hidrocarbonetos obtidos na síntese com catalisador de cobalto³.
(Obs: C_n é a percentagem em peso dividida pelo peso molecular conforme referência)

guintes hipóteses básicas:

- Desenvolvimento da cadeia com inserção etapa por etapa;
- As espécies inseríveis contêm um átomo de carbono,

permitted uma descrição satisfatória de algumas das reações básicas da síntese de Fischer - Tropsch. Esta conclusão é também suportada pela observação de que, mesmo em condições industriais, a maioria dos hidrocarbonetos formados consistem de hidrocarbonetos alifáticos não ramificados³.

Tal como para os hidrocarbonetos, existe também uma relação regular na distribuição dos álcoois produzidos na síntese de Fischer - Tropsch. As curvas de distribuição para os álcoois são similares às observadas para os hidrocarbonetos, substituindo nestas o comprimento da cadeia n por $(n-1)$. Desse modo, por exemplo, se a espécie com três átomos de carbono for o hidrocarboneto mais abundante, o álcool mais abundante será o C_2H_5OH .

Como se viu, na maioria dos estudos^{3,8,9,15,23} relacionados com a distribuição dos produtos da síntese de Fischer - Tropsch observa-se por um lado, que a produção de metano excede a predita pela extrapolação da distribuição Schulz - Flory, definida a partir dos produtos mais pesados, e que de outro lado o ponto correspondente aos hidrocarbonetos com dois átomos de carbono se encontra abaixo da linha predita pela mesma distribuição. A primeira observação pode ser explicada a partir da observação de que no mecanismo (2.3) existem duas espécies monocarbônicas, Y_1 e X , cada uma das quais pode

ser hidrogenada formando metano. Com relação a segunda observação, não existe razão para excluir a possibilidade de reações paralelas, em que espécies com mais de um átomo de carbono podem ser inseridas no desenvolvimento da cadeia. Vários autores mostram a possível inserção de olefinas no desenvolvimento da cadeia de hidrocarbonetos (ver item 2.3.6).

Satterfield e Huff²⁷, usando ferro fundido como catalisador, observaram que as espécies contendo um ou dois átomos de carbono se desviam da linha reta predita pelo modelo Schulz-Flory se não for considerada a fração de compostos orgânicos oxigenados na distribuição dos produtos; a quantidade de CH₄ parece ser mais alta enquanto que a quantidade das espécies contendo dois átomos de carbono parece ser mais baixa. Contudo, se a fração de compostos oxigenados for incluída na distribuição dos produtos, os dados obtidos ajustam-se à linha reta predita pelo modelo Schulz-Flory, como o mostram os resultados da Figura 2.11.

2.3.3 - Influência da temperatura na seletividade

A influência da temperatura na seletividade dos produtos é consistente para todos os catalisadores usados na síntese de Fischer-Tropsch: aumentando-se a temperatura de operação a seletividade muda no sentido da formação de hidrocarbonetos de peso molecular mais baixo, ao mesmo tempo que o conteúdo de álcoois nos produtos diminui. Assim, os catalisadores de níquel e rutênio produzem grandes quantidades de hidrocarbonetos de alto peso molecular quando usados em tem-

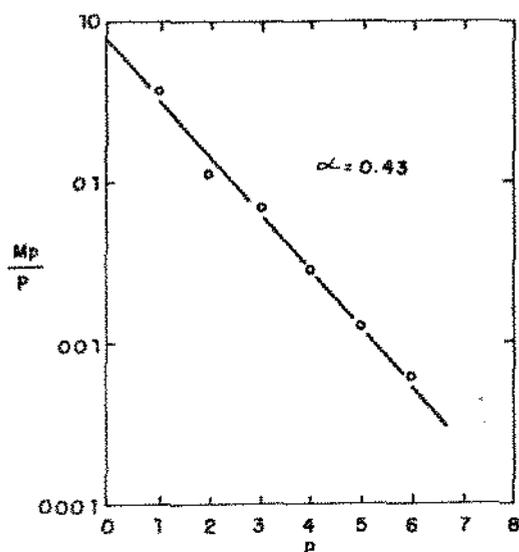


Figura 2.10 - Gráfico Schulz - Flory para os hidrocarbonetos obtidos na síntese com catalisador de magnetita reduzida⁸

(M_p = fração peso; p = número de átomos de carbono).

peraturas de reação inferiores a 463 K, mas para temperaturas superiores a 573 K, o principal produto da reação é o metano⁹.

Atwood e Bennett¹⁶ usando ferro como catalisador observaram que aumentando a temperatura de reação aumenta-se a formação de metano e diminui-se a formação de hidrocarbonetos de alto peso molecular.

Os catalisadores de cobalto, operando a temperaturas entre 433 e 448 K, produzem grandes quantidades de álcoois (40% do produto líquido). Contudo, aumentando-se a temperatura para 473 K produz-se uma fração muito pequena de moléculas orgânicas oxigenadas (cerca de 1% do produto obtido)⁹.

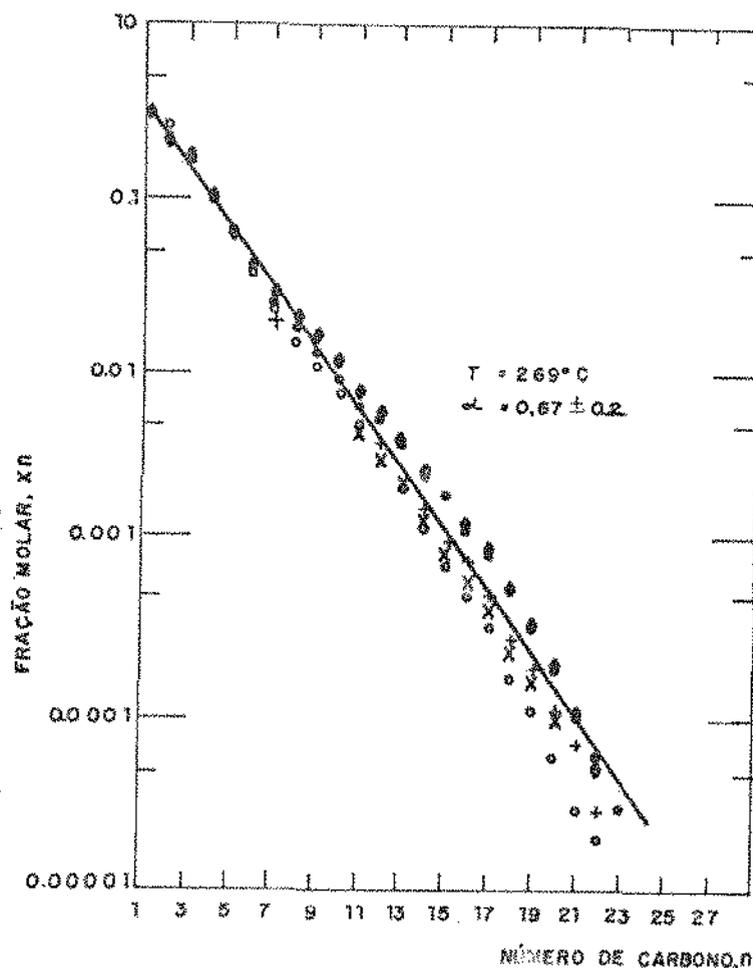


Figura 2.11 - Distribuição dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch²⁷

(A fração molar dos compostos oxigenados está incluída nesta distribuição dos produtos)

Similarmente para os catalisadores de ferro fundido promovidos com potássio, operando a temperaturas de reação próximas de 463 K, são produzidas grandes quantidades de álcoois (30% dos produtos), enquanto que para temperaturas de 493 K somente uma fração muito pequena destas moléculas é produzida.

O conteúdo em olefinas dos produtos é também influenciado pela temperatura de reação. Madon e Taylor¹⁷ estu-

daram a influência da temperatura na olefinidade dos produtos. Os autores observaram que, aumentando a temperatura de reação, a razão molar etileno/etano decresce, enquanto que, a razão molar propileno/propano e buteno/butano permanece constante e independente da temperatura. A Figura 2.12 mostra a influência da temperatura na razão molar etileno/etano para o catalisador de Fe-Cu precipitado e promovido com alcali envenenado e não envenenado com enxofre.

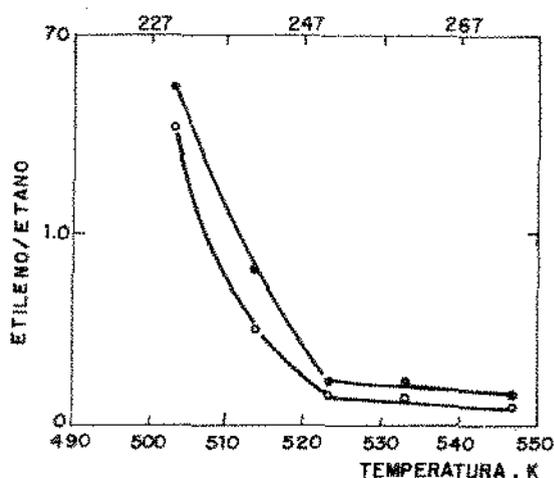


Figura 2.12 - Influência da temperatura na razão molar etileno/etano¹⁷

($P = 1,0 \text{ MPa}$, $\text{GHSV} = 250 \text{ V/V/h}$, $\text{H}_2/\text{CO} = 1,5$)

(Os pontos sólidos são para o catalisador sulfetado e os pontos abertos são para o catalisador não sulfetado)

Similarmente, Anderson⁹, usando cobalto como catalisador, observou que a percentagem de olefinas nas várias frações do produto permanece constante ou decresce com o au-

mento da temperatura de reação.

Outros estudos^{16, 20} conduzem às mesmas conclusões, ou seja: aumentando a temperatura de reação, a seletividade ao CH_4 aumenta enquanto a olefinidade dos produtos, a seletividade aos álcoois e ácidos e o peso molecular médio dos produtos sintéticos decrescem. As Tabelas 2.11 e 2.12 mostram a influência da temperatura na seletividade do catalisador de ferro precipitado, operando em reatores de leito fixo e leito fluidizado respectivamente.

O grau de ramificação da cadeia e o conteúdo em aromáticos nos produtos da reação de síntese são igualmente influenciados pela temperatura de reação. Pichler e seus colaboradores⁹ observaram que para o catalisador de ferro, operando a temperatura próxima de 593 K, o grau de ramificação da cadeia aumenta com o aumento do número de átomos de carbono. Contudo, para baixas temperaturas de síntese, próximas de 493 K, existe pouca mudança no grau de ramificação da cadeia (Tabela 2.9).

Le Roux e Dry⁹ mostram que o grau de ramificação da cadeia decresce com o aumento do número de átomos de carbono, para temperaturas próximas de 498 K. Contudo, aumentando-se a temperatura de reação o grau de ramificação da cadeia também aumenta. As ramificações são grupos metil e estão estatisticamente distribuídas ao longo da cadeia de hidrocarbonetos. Para baixas temperaturas de reação, próximas de 490 K, nenhum aromático é produzido na reação. Contudo, aumentando-se a temperatura a aromaticidade dos produtos também aumenta (Tabela 2.12)

Tabela 2.11 - Influência da temperatura na seletividade do catalisador de ferro, operando em reator de leito fixo⁹

Temperatura/K	Seletividade à cera dura ^a /% em átomos de carbono	Olefinas na fração diesel/%
486	47	45
500	34	39
510	24	33
520	17	40

Obs.: a) Cera dura é a fração, cujo ponto de ebulição é superior a 773 K.

Tabela 2.12 - Influência da temperatura na seletividade do catalisador de ferro, operando em reator de leito fluidizado⁹

T, K	Seletividade (% em átomos de carbono)				razão	
	Produtos solúveis em água				C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈	Aromáticos (% em massa)
	CH ₄	Álcoois	Cetonas	Ácidos		
583	10	2,3	0,4	0,3	6	4
603	14	2,3	0,8	0,4	10	8
623	17	1,6	1,1	0,2	9	10
633	20	1,1	1,3	0,2	8	13
643	23	0,8	1,2	0,1	6	18
653	28	0,5	0,8	0,1	4	26

2.3.4 - Influência da composição do gás de síntese na seletividade

Em muitos processos é desejável a produção de hidrocarbonetos sintéticos com alto conteúdo de olefinas (mono-olefinas). Estas aumentam o número de octana na gasolina e podem ser usadas como matéria prima em outros processos, tais como reprodução de óleos lubrificantes, gasolina polimérica e oxo-síntese.

O conteúdo de olefinas nos hidrocarbonetos sintéticos aumenta com o aumento do conteúdo de CO no gás de síntese. O gás de síntese com razão molar H_2/CO de 2 : 1, na presença do catalisador de cobalto e à pressão de 7atm, produz gasolina sintética com 20% de olefinas, enquanto que para uma razão molar H_2/CO de 1,2:1 produz gasolina com 40% de olefinas. Aumentando-se ainda o conteúdo de CO no gás de síntese para uma razão molar H_2/CO de 1:2 a gasolina produzida apresenta um conteúdo de olefinas de 70%². Analogamente, Madon e Taylor¹⁷ observaram que aumentando a razão molar de H_2/CO , a razão olefinas/parafinas diminui. A Figura 2.13 mostra a dependência da produção de olefinas com a razão molar de H_2/CO no gás de síntese.

Outros estudos⁹, usando cobalto como catalisador, mostram que diminuindo a razão molar H_2/CO do gás de síntese o peso molecular médio dos produtos, bem como o conteúdo de álcoois e olefinas nos produtos aumentam. Testes da Richermie, usando catalisador de Co-Ni-ThO₂-Mn-Kieselguhr, mostram que para razões molares H_2/CO de 1:1 a seletividade ao CH₄ é me-

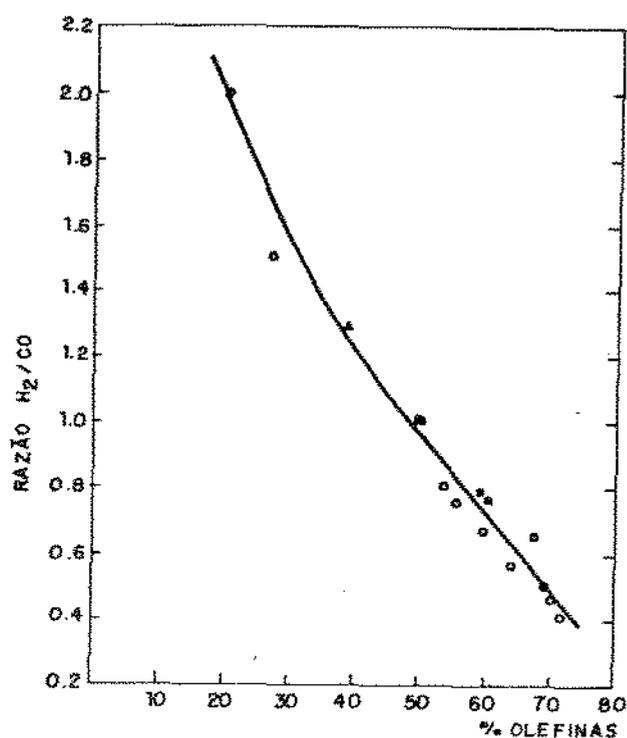


Figura 2.13 - Influência da razão molar H_2/CO no conteúdo de olefinas dos hidrocarbonetos sintéticos²

nor e o conteúdo de olefinas no produto é maior do que para uma razão molar H_2/CO de 2:1. Similarmente, estudos da U.S. Bureau of Mines⁹ mostram que aumentando a razão molar H_2/CO de 1,36 para 2,91 a seletividade ao metano e compostos com dois átomos de carbono aumenta de 47 para 60%, ao mesmo tempo que o conteúdo de olefinas nos produtos diminui.

Destes estudos, conclui-se claramente que, aumentando a razão molar H_2/CO no gás de síntese, aumenta-se a produção de hidrocarbonetos mais leves e com menor conteúdo de olefinas.

2.3.5 - Influência da pressão na seletividade

Vários estudos^{2,9}, realizados com catalisadores de ferro e cobalto mostram que, aumentando a pressão de síntese, a seletividade dos produtos muda para produtos de peso molecular mais alto, com pouca mudança na sua olefinidade e um aumento no conteúdo de compostos orgânicos oxigenados.

Já nos primeiros estudos da reação de síntese feitos por Fischer e Tropsch² (1923), fora observado que diminuindo a pressão de operação se favorecia a produção de hidrocarbonetos, diminuindo-se o conteúdo de compostos oxigenados nos produtos. Fischer e colaboradores¹ observaram que pressões superiores a 1atm favorecem a formação de compostos oxigenados e hidrocarbonetos de alto peso molecular, reduzindo-se o rendimento em hidrocarbonetos líquidos. Para pressões inferiores à atmosférica são necessárias quantidades proporcionalmente maiores de catalisadores para uma igual conversão em hidrocarbonetos, embora o peso molecular médio e a composição química dos produtos não sejam afetados em relação a pressão normal.

Fischer e Pichler¹ estudaram a influência da pressão no rendimento dos hidrocarbonetos e observaram que para pressões superiores à atmosférica o rendimento em hidrocarbonetos aumenta com a pressão, embora para pressões superiores à 15atm se observe um decréscimo do rendimento, como mostra a Tabela 2.13. A rápida desativação do catalisador para pressões superiores a 15atm é provavelmente devida à corrosão da superfície do catalisador provocada pela formação de carboni-

los voláteis, a deposição de hidrocarbonetos de alto peso molecular e/ou à forte adsorção dos compostos orgânicos oxigenados, os quais são produzidos em grandes quantidades a pressões elevadas ^{1,2}.

Tabela 2.13 - Influência da pressão no rendimento dos produtos da síntese para o catalisador de cobalto-tório-Kieselguhr¹

P, atm	Rendimentos, g./metro cúbico de gds de síntese				
	Hidrocarbonetos sólidos e líquidos	Parafinas	Óleo (ponto de ebulição acima de 200°C)	Gasolina (ponto de ebulição abaixo de 200°C)	Hidrocarbonetos gasosos C ₁ a C ₄
1.0	117	10	38	69	38
2.5	131	15	43	73	50
6.0	150	60	51	39	33
16.0	145	70	36	39	33
51.0	136	54	37	47	21
151.0	104	27	34	43	31

Fischer e Pichler², usando cobalto-tório-Kieselguhr como catalisador e pressões entre 5-20atm (pressões médias) observaram que o rendimento em parafinas sólidas, obtidas com os produtos líquidos, aumenta em cerca de dez vezes por volume de gás de síntese com relação aos produtos obtidos quando a síntese é realizada a pressão atmosférica, e que o rendimento total de hidrocarbonetos acima de três átomos de carbono aumenta em cerca de 20%. Para ambos os sistemas foram u-

sadas as mesmas condições de operação.

Os produtos obtidos na reação de síntese, quando esta é realizada à pressões médias, são mais saturados e têm peso molecular mais elevado do que os da síntese à pressão atmosférica. Consequentemente, os processos realizados a pressões médias têm a vantagem de produzir parafinas e óleo diesel e a desvantagem de não produzir gasolina primária como combustível, com relação aos processos realizados a pressão atmosférica. A Figura 2.14 mostra os rendimentos em parafinas, óleo diesel, gasolina e hidrocarbonetos gasosos em função da pressão do gás de síntese. Observa-se pela Figura que o rendimento em parafinas sólidas apresenta um máximo para pressões entre 10-20atm. A quantidade de gás e gasolina decresce com o aumento da pressão. O rendimento em óleo diesel apresenta pequenas mudanças com a variação da pressão².

Em associação com seu trabalho de síntese, Fischer e Pichler² realizaram trabalhos de pesquisas também com catalisadores de ferro. Os primeiros resultados positivos comparáveis com os resultados obtidos com os catalisadores de cobalto foram atingidos quando o catalisador de ferro precipitado foi usado à pressão atmosférica por várias semanas, e logo após usados em pressões a cerca de 15atm. O pré-tratamento inicial do catalisador à pressão atmosférica provou ser necessário para o seu uso a pressões mais elevadas. A combinação do pré-tratamento, redução e carburação do catalisador, seguido pela síntese à altas pressões, aumenta o rendimento de hidrocarbonetos com mais de três átomos de carbono por molécula. O tempo de vida do catalisador também aumenta com o

pré-tratamento. Quando o catalisador não reduzido é usado imediatamente na síntese à pressões elevadas ele apresenta uma atividade mais reduzida do que o catalisador submetido ao pré-tratamento.

Os produtos da síntese de Fischer - Tropsch, usando pressões elevadas, acima de 100atm, e temperaturas tão baixas quanto possível, são parafinas puras com peso molecular e ponto de fusão muito elevados. O catalisador mais adequado para a síntese a pressões muito elevadas é, como se viu, o rutênio; o níquel e o cobalto não devem ser usados, devido a formação de carbonilos voláteis, e o ferro não tem atividade suficiente para ser usado na síntese à altas pressões².

Madon e Taylor¹⁷ observaram a influência da pressão de síntese sobre a razão molar olefinas/parafinas. A Figura 2.15 mostra que um aumento na pressão causa um decréscimo na razão molar olefinas/parafinas. Este decréscimo é mais acentuado para a razão molar etileno/etano. Deste estudo concluiu-se que a hidrogenação das α -olefinas é mais eficiente quando a síntese se realiza à pressões mais elevadas. Similarmente, Hall⁹, usando ferro como catalisador e operando em reatores de leito fixo e leito fluidizado, observou que um aumento na pressão de 2,0 para 4,0MPa causa um decréscimo na olefinidade dos produtos, um aumento no peso molecular médio dos produtos e um aumento na seletividade dos compostos oxigenados. Contudo, Friedman e Schlesinger⁹ observaram que um aumento na pressão para pressões superiores a 10,3MPa causa um aumento no conteúdo de compostos oxigenados e muda a seletividade para hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado,

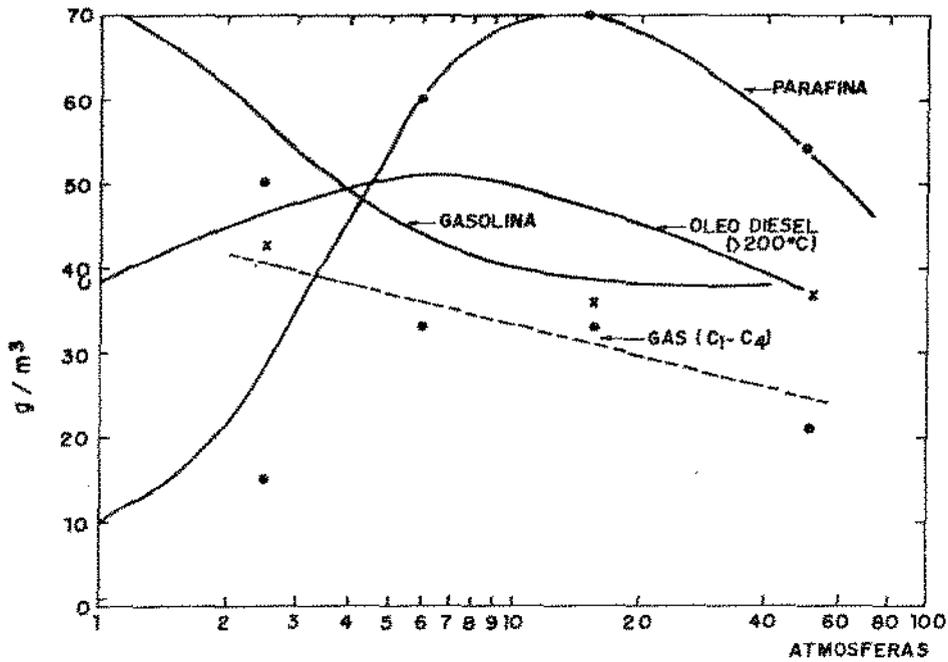


Figura 2.14 - Produtos da síntese de hidrocarbonetos para diferentes pressões (Catalisador de cobalto)²

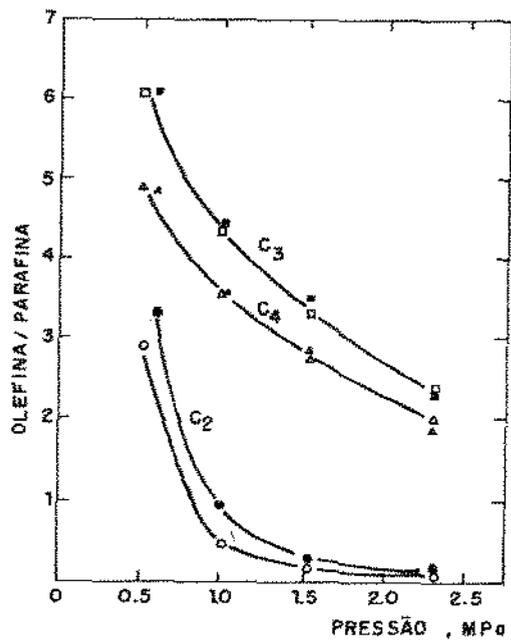


Figura 2.15 - Dependência da razão molar olefinas/parafinas com a pressão ($T=240^{\circ}\text{C}$, $\text{GHSV}=250$ V/V/h, $\text{H}_2/\text{CO}\approx 1,5$)¹⁷
(Os pontos solidos representam o catalisador sulfetado e os pontos abertos representam o catalisador não sulfetado)

enquanto a olefinidade dos produtos líquidos não é influenciada pelo aumento de pressão. Similarmente, Roelen⁹, usando catalisador de ferro precipitado, observou que aumentando a pressão de síntese a seletividade para as ceras aumenta, com pouca mudança na olefinidade dos produtos líquidos.

A influência da pressão sobre a seletividade dos produtos não é provavelmente devida ao valor da pressão total em si, mas reflete a influência da pressão parcial de um ou vários dos produtos e/ou reagentes.

Estudos com catalisadores de Ru suportados em alumina, usando temperaturas entre 443 e 573 K, mostraram que a pressão parcial do CO era o parâmetro dominante no controle da seletividade dos produtos.

M.E.Dry⁹, usando ferro precipitado como catalisador e baixas temperaturas de síntese, observou que a razão molar H_2/CO foi o parâmetro mais importante no controle da seletividade dos produtos. Contudo, para o catalisador de ferro fundido, a pressão parcial do CO_2 pareceu controlar a seletividade dos produtos. A influência da pressão total foi atribuída à pressão parcial do CO_2 , a qual aumenta com o aumento da pressão total. Com efeito, estudos da hidrogenação do CO_2 , usando Ni, Fe, Co e Rh⁹, mostram que o metano é o principal produto formado, enquanto que nas mesmas condições de operação, a hidrogenação do CO produz grandes quantidades de hidrocarbonetos líquidos.

A seletividade dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch, para os diferentes catalisadores, não é simplesmente influenciada por um único fator tal como razão molar $H_2/$

CO, mas sim pelas pressões parciais reais do CO, H₂, CO₂, H₂O ou alguma relação mais complexa dessas pressões parciais.

Parece que quanto maior a proporção de sítios na superfície do catalisador cobertos com hidrogênio, maior será a probabilidade de terminação da cadeia. Opostamente, quanto maior a proporção de entidade contendo carbono, maior será a probabilidade de desenvolvimento da cadeia de hidrocarbonetos. Consequentemente, a razão entre o hidrogênio quimisorvido e as entidades de carbono quimisorvidas, determinam a distribuição do número de carbono nos produtos. Assumindo que as quantidades relativas de hidrogênio e entidades de carbono adsorvidas, são proporcionais a pressão parcial do H₂ e do (CO + CO₂) respectivamente, então, o fator que controla a seletividade dos produtos pode ter a forma geral⁹:

$$ap_{H_2}^x / (b p_{CO}^y + c p_{CO_2}^z) \quad (2.9)$$

Em estudos da Sasol^{4,9}, usando catalisadores de ferro em reatores de leito fixo e temperaturas de 498 K, a seletividade foi correlacionada com a razão P_{H_2}/P_{CO} , enquanto que para o catalisador de ferro operando em reatores de leito fluidizado e temperaturas de 593 K, a seletividade foi correlacionada com a razão $1/P_{CO_2}$. Ambas as razões são casos particulares da forma geral representada por (2.9) e, um dos fatores que podem influenciar no valor das constantes a, b, c, x, y e z é a temperatura da superfície do catalisador. As Tabelas 2.14 a 2.16 mostram a influência da pressão na seletividade dos produtos. Pelos dados das Tabelas observa-se que os fatores que influenciam a seletividade dos produtos são di-

Tabela 2.14 - Influência da pressão na síntese de Fischer-Tropsch, na presença do catalisador de ferro precipitado, operando em reator de leito fixo e temperatura de 498K⁹.

	Pressão na entrada do reator / 0,1MPa				razão H ₂ /CO	Seletividade/ % em átomos de C			olefinidade no óleo diesel/%	modo de operação
	Total	PCO ₂	PH ₂	PCO		cera dura	NAC ^a	Ácidos ^b		
A	7,8	0,08	4,34	2,28	1,9	33	1	0,006	39	Próximo a diferencial (alta vazão de alimentação nova, nenhum reciclo, baixa % de conversão)
	14,7	0,15	8,19	43,1	1,9	31	-	0,012	37	
	18,1	0,18	10,08	5,30	1,9	34	1,3	0,014	40	
	21,5	0,21	11,97	6,30	1,9	32	1,2	0,018	35	
B	11,4	0,66	5,91	2,35	2,5	18	3,1	0,21	15	Reciclo/razão de alimentação nova: 1,26; conversão de H ₂ e CO: 60% (com base na alimentação nova).
	27,6	1,39	14,07	5,87	2,4	18	3,8	0,55	17	
C	27,7	1,24	14,3	6,40	2,2	22	4,0	0,55	22	Reciclo/razão de alimentação nova: 1,1; conversão de H ₂ eCO: 50%
	27,5	4,05	12,8	6,10	2,1	23	4,0	0,62	25	
D	28	3,78	16,6	2,79	7,3	13	3,4	0,1	7	Reciclo/razão de alimentação nova a cerca de 2, altos níveis de conversão.
	28	1,52	13,3	3,63	3,7	22	2,6	0,2	14	
	28	2,00	12,1	5,58	2,2	32	2,1	0,3	27	
	28	1,38	9,96	5,37	1,9	37	2,1	0,3	31	
	28	1,52	10,8	10,8	1,0	48	9,5	0,2	52	

Obs: a) Produtos não ácidos solúveis em água.

b) Produtos ácidos solúveis em água.

c) O mesmo catalisador foi usado em todos os casos.

d) A velocidade linear do gás foi a mesma em todos os casos.

Tabela 2.15 - Influência da pressão na síntese de Fischer - Tropsch, na presença do catalisador de ferro fundido, operando em reator de leito fluidizado e temperatura de 593K⁹.

	Pressão na entrada do reator / OIMPa					razão H ₂ / CO	Seletividade / % em átomos de C			razão $\frac{C_2 H_4}{C_2 H_6}$	Atividade ^b
	Total	PCO ₂	PCO	PH ₂	PH ₂ O		CH ₄	NAC ^c	Acidos ^d		
A	9.4	1.1	0.90	3.86	0.04	4.3	26	1.4	0.20	0.24	48
	12.9	1.45	1.17	5.17	0.04	5.2	19	1.7	0.29	0.26	68
	14.5	1.52	1.31	5.66	0.04	5.3	17	1.9	0.34	0.25	80
	18.0	1.86	1.58	7.31	0.04	5.8	15	2.3	0.47	0.45	95
	21.5	2.00	1.93	9.66	0.04	5.9	11	3.5	0.81	0.67	120
B	10.8	0.85	1.02	4.27	0.04	4.2	18.3	2.0	0.2	0.5	54
	20.8	1.50	1.95	8.53	0.04	4.4	13.8	3.5	0.6	1.2	106
	40.8	2.82	3.58	14.22	0.04	4.0	10.5	4.1	1.1	1.2	207
	60.8	3.79	5.26	24.6	0.04	4.7	6.8	6.8	1.7	1.3	315
	75.8	4.55	6.70	30.7	0.04	4.6	5.5	7.1	1.9	0.9	375
C	18.0	1.03	1.65	7.24	0.04	4.4	19	1.5	0.2	0.28	98
		2.20	1.31	7.45	0.04	5.7	15	2.3	0.47	0.45	96
		3.10	1.31	7.17	0.04	5.5	9	2.6	0.63	0.34	98
		5.10	1.03	8.07	0.04	7.8	8	3.3	1.3	1.0	97
D	20.8	0.67	1.79	9.84	0.04	5.5	12	3.5	0.6	1.3	107
		0.92	1.80	9.62	0.72	5.3	12	3.2	0.7	1.6	105
		1.20	1.83	10.0	1.40	5.5	12	3.2	1.0	2.0	98
		1.57	1.84	10.3	2.79	5.6	11	5.9	3.2	2.0	83

Obs: a) Os conjuntos A e C são para catalisadores de basicidade média e os conjuntos B e D são para catalisadores de basicidade alta.

b) Moles de CO + CO₂ convertidos por hora.

c) Produtos não ácidos solúveis em água.

d) Produtos ácidos solúveis em água.

e) A velocidade linear do gás foi a mesma em todos os casos

Tabela 2.16 - Influência da pressão na atividade do catalisador de ferro⁹.

Variável	Catalisador precipitado, leito fixo, 496 K						Catalisador fundido, leito fluidizado, 603 K					
	Pressão parcial / 0,1 MPa				Pressão total / 0,1 MPa	Atividade	Pressão parcial / 0,1 MPa				Pressão total / 0,1 MPa	Atividade ^a
	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O			H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O		
PH ₂	12.2	5.7	0.2	0	20	97	7.2	1.7	1.0	0	18	89
	15.2	5.6	0.2	0	23	109	10.1	1.6	0.8	0		100
PCO	15.2	5.6	0.2	0	23	109	11.6	1.5	0.1	0	13.8	41
							11.7	3.0	0.1	0	15.8	66
	15.7	8.0	0.2	0	26	134	11.9	4.6	0.1	0	18.8	99
PCO ₂	14.3	6.4	1.2	0	27	77	7.2	1.7	1.0	0	18.0	98
							7.5	1.3	2.2	0		96
	12.8	6.1	4.1	0	27	72	7.2	1.3	3.1	0		98
							8.1	1.0	5.1	0		97
PH ₂ O	8.4	4.3	0.1	0	15	69	9.8	1.8	0.7	0	20.8	107
							9.6	1.8	0.9	0.7		105
	8.4	4.1	0.1	0.35	15	51	10.0	1.8	1.2	1.4		98
							10.3	1.8	1.6	2.8		83
Pressão total	5.9	2.4	0.7	0	11.4	44	4.3	1.0	0.9	0	10.8	54
							8.5	2.0	1.5	0	20.8	106
	14.1	5.9	1.4	0	27.6	114	14.2	3.6	2.8	0	40.8	207
							30.7	6.7	4.6	0	75.8	375

Obs: a) Moles de H₂O e CO₂ produzidos por hora.

ferentes para os reatores de leito fixo e de leito fluidizado. No caso do reator de leito fixo um aumento da pressão não tem nenhuma influência aparente na seletividade dos produtos (Tabela 2.14 conjuntos A e B), um aumento da pressão parcial do CO_2 parece também não exercer nenhuma influência na seletividade dos produtos (Tabela 2.14 conjunto C). Contudo, observa-se uma forte influência da razão molar H_2/CO na seletividade dos produtos (Tabela 2.14 conjunto D): diminuindo a razão molar H_2/CO aumenta-se a seletividade a cera de alto peso molecular, ou seja, o espectro total dos produtos muda para produtos de peso molecular mais elevado. Para o catalisador fundido, operando em reator de leito fluidizado, a seletividade ao CH_4 é claramente influenciada pela pressão total. Um aumento na pressão diminui a seletividade do CH_4 (Tabela 2.15 conjuntos A e B). Nestes dois conjuntos de resultados a razão molar H_2/CO aumenta linearmente, mas do mesmo modo, a seletividade do CH_4 decresce. Conseqüentemente, a razão molar H_2/CO parece não exercer neste caso uma grande influência no controle da seletividade, o mesmo não acontecendo com a pressão parcial do CO_2 , que parece ter uma grande influência na seletividade do metano (Tabela 2.15 conjunto C). Aumentando a pressão parcial do CO_2 , a seletividade do metano decresce, apesar da razão molar H_2/CO aumentar. A influência da pressão total, conseqüentemente, seria neste caso devido à influência da pressão parcial do CO_2 .

Nas experiências que conduziram à obtenção dos dados apresentado na Tabela 2.15, diferentes quantidades de vapor de água foram deliberadamente adicionadas na corrente de

gás de alimentação. Apesar da grande mudança no valor da pressão parcial da H_2O , P_{H_2O} , a seletividade do CH_4 permaneceu inalterada. Contudo, a água quimisorve mais fortemente do que o H_2 , o CO ou o CO_2 , diminuindo deste modo o número de sítios disponíveis para a reação, e, conseqüentemente diminuindo a atividade do catalisador, como mostrado na Tabela 2.16, mas não necessariamente muda a razão de H_2 e $CO + CO_2$ quimisorvidos. Deste modo, a pressão parcial da água não tem influência na seletividade dos produtos.

2.3.6 - Reações secundárias

A probabilidade de um produto como, por exemplo, hidrocarbonetos de alto peso molecular (ceras), ser formado em uma parte do catalisador e subseqüentemente craqueado em outra parte foi investigada por diversos pesquisadores.

Craxford⁹ estudou o hidrocraqueamento das ceras, usando cobalto como catalisador e diferentes condições de síntese, e concluiu que a taxa de hidrocraqueamento é lenta na presença de monóxido de carbono. Dalla Betta⁹, também concluiu que o CO quimisorvido inibe o hidrocraqueamento dos produtos.

Forney e colaboradores⁹, usando ferro como catalisador, observaram a ocorrência do craqueamento do produto oleoso obtido na síntese de Fischer - Tropsch para temperaturas superiores a 573 K. Contudo, em estudos realizados pela Sasol⁹, usando ferro como catalisador e temperaturas próximas de 608 K, o óleo leve formado como produto foi reciclado ao

reator por um longo período, usando uma razão de reciclo de 2:1 (2 volumes de óleo reciclado por volume de óleo produzido), não tendo sido observada nenhuma perda líquida no óleo: a distribuição do ponto de ebulição do óleo, sua olefinidade e o conteúdo de aromáticos permaneceram normais, não havendo nenhuma indicação de que o óleo foi quimicamente alterado, mesmo em condições de alta conversão (próxima de 93%).

Friedel e Anderson²⁵, sugerem que as α - olefinas são produtos primários na síntese de Fischer - Tropsch. Pichler e colaboradores²⁵, substanciam esta sugestão experimentalmente, mostrando que as parafinas são produtos secundários na síntese de Fischer - Tropsch formadas pelas olefinas primárias.

Pichler e colaboradores e Schulz e colaboradores²⁵, usaram α - olefinas marcadas para investigar as reações secundárias. As possíveis reações secundárias com as α -olefinas são:

- 1) hidrogenação a n-parafinas;
- 2) isomerização;
- 3) craqueamento e hidrogenólise;
- 4) inserção no desenvolvimento da cadeia;
- 5) readsorção e iniciação de cadeias de hidrocarbonetos.

As reações 1) e 2) são predominantes. As reações 4) são provavelmente mais eficientes para C_2H_4 e C_3H_6 . Schulz e colaboradores descobriram que as reações 5) acontecem com ambos os catalisadores de Fe e Co, concluindo que tais reações secundárias das olefinas representam um papel importante na síntese de Fischer - Tropsch.

Schulz e colaboradores²⁵ realizaram experimentos para determinar a importância das reações secundárias. Eles observaram que o propileno marcado com ^{14}C quando adicionado ao gás de síntese na presença do catalisador de cobalto reagia até 93%, sendo que 54% era hidrogenado e 33% participava no desenvolvimento da cadeia.

Novak e colaboradores²⁵, também observaram que as α -olefinas são produtos primários na síntese de Fischer-Tropsch e podem readsorver na superfície do catalisador, iniciando novas cadeias de hidrocarbonetos. Dwyer e Somorjai¹⁵, usando ferro como catalisador, adicionaram etileno e propileno no gás de alimentação, tendo observado que as olefinas podem readsorver na superfície do catalisador e iniciar novas cadeias de hidrocarbonetos. Os autores observaram ainda que na presença do etileno a atividade na síntese de Fischer-Tropsch aumenta. Analogamente, M.E.Dry⁹ observou que na presença do etileno a atividade na síntese aumenta: a fração de hidrocarbonetos acima de cinco átomos de carbono aumenta quase linearmente com a quantidade de etileno no gás de síntese.

A inserção de olefinas foi também estudada na presença de catalisadores de rutênio²³, tendo sido observado que com a adição de etileno ao gás de síntese a níveis similares aos obtidos pela reação de síntese não ocorre nenhuma incorporação no desenvolvimento da cadeia. Contudo, elevando o nível de adição do etileno ocorrem mudanças na distribuição dos produtos: a formação de produtos com três e quatro átomos de carbono aumenta, enquanto que a formação de hidrocarbonetos com cadeia acima de seis átomos de carbono é suprimida.

Em outros estudos^{1,8}, foi também observada a provável inserção e readsorção das α -olefinas, principalmente do etileno, com formação de hidrocarbonetos de alto peso molecular. A grande probabilidade de inserção do etileno explicaria porquê o ponto correspondente aos produtos com dois átomos de carbono na distribuição dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch se encontra geralmente abaixo da linha predita pela distribuição Schulz-Flory, como foi mencionado no item 2.3.2.

A inserção de α -olefinas de cadeia maior que a do etileno produz moléculas ramificadas. A quase exclusiva formação de moléculas com cadeias retas na síntese de Fischer-Tropsch mostra que este tipo de inserção não é muito típico na catálise de Fischer-Tropsch³.

2.3.7 - A síntese de hidrocarbonetos e a reação de troca gás- água

A água é um produto primário na maioria das reações de síntese. A reação de troca gás-água pode ocorrer entre a água formada pela reação de síntese e o CO da corrente gasosa de alimentação, segundo a reação de equilíbrio:



Esta reação muda o oxigênio da H_2O para o CO_2 e altera a razão de uso de H_2 e CO.

Os catalisadores de ferro mostram uma tendência em converter o oxigênio do CO em CO_2 , enquanto que, em condições similares, os catalisadores de cobalto e níquel produzem H_2O ^{2, 16, 28}. Em qualquer caso, longos tempos de contato dos

produtos da reação com a superfície do catalisador aumentam a formação de CO_2 , e curtos tempos de contato aumentam a formação de H_2O . Estes resultados, confirmados por experiências feitas com diversos catalisadores, apoiam a hipótese de que a água é um produto primário na síntese de Fischer - Tropsch, enquanto o CO_2 é um produto secundário, formado pela reação de troca gás-água².

Assim, Dijk e Baan²², estudaram a reação de Fischer - Tropsch, usando catalisador de ferro reduzido à temperatura de 525 K e pressões de 24 Pa e 9,2 KPa, tendo observado no início da reação uma maior produção de H_2O do que de CO_2 . Contudo, com o desenvolvimento da reação, a concentração de H_2O começa a diminuir, enquanto que a do CO_2 aumenta, devido certamente ao maior tempo de contato no reator e à reação de troca gás-água.

Madon e Taylor¹⁷, concluíram que a água é um produto primário da síntese de Fischer - Tropsch, tanto para o catalisador de cobalto como para o de ferro. A razão pela qual o CO_2 é normalmente obtido com catalisadores de ferro foi atribuída ao fato que o catalisador, ou pelo menos parte dele, oferece uma superfície muito ativa - magnetita - para a reação de troca gás-água. Os autores também observaram que para temperaturas inferiores ou iguais a 240°C a superfície do catalisador apresenta quantidades significativas de Fe_3O_4 que favoreceria a formação de CO_2 , enquanto que para temperaturas superiores a 240°C são formados carbeto de ferro, com diminuição da quantidade de Fe_3O_4 presente na superfície e consequente redução da formação de CO_2 . De acordo com estas obser-

vações, Jacobs e Ollis¹⁷ analisaram o catalisador de ferro, usando difração de raio-X a temperaturas entre 240°C-260°C. A 240°C a fase predominante na superfície do catalisador era o Fe_3O_4 , não tendo sido observada a formação de carbeto de ferro, mas a 260°C a fase predominante correspondia ao carbeto de ferro.

Outros estudos^{2,20,23}, confirmam que a água é um produto primário na síntese de Fischer-Tropsch, para os catalisadores de Fe, Co, Ni e Ru, e que a sua reação com o CO para formar CO_2 ocorre por um processo secundário.

2.3.8 - Maximização da seletividade

Como se viu no item 2.3.2, existem fortes indicações de que a síntese de Fischer-Tropsch envolve um mecanismo de crescimento da cadeia passo a passo, e de que a distribuição dos produtos depende da probabilidade de crescimento da cadeia. Na prática obtém-se, normalmente, uma ampla distribuição de produtos. Para melhorar consideravelmente a seletividade de uma faixa estreita particular de produtos seria necessário mudar significativamente a probabilidade de desenvolvimento da cadeia para os produtos abaixo e acima dessa faixa. Assim, por exemplo, para se obter preferencialmente hidrocarbonetos compreendidos entre C_3 e C_5 seria necessário uma elevada probabilidade de desenvolvimento da cadeia para as espécies C_1 e C_2 da superfície, enquanto que a probabilidade de desenvolvimento para as espécies C_5 e mais deveria ser baixa o que, evidentemente, exigiria um catalisador preparado "sob

medida"⁹

Um dos tipos de produtos mais interessantes da síntese de Fischer - Tropsch são as olefinas de baixo peso molecular, e numerosas patentes têm sido requeridas com a pretensão de se conseguirem elevadas seletividades desta classe de produtos⁹.

Diversos investigadores propuseram um envenenamento seletivo dos catalisadores de Fischer - Tropsch. Assim, observou-se que os catalisadores de cobalto e ferro envenenados com enxofre conduzem a um aumento da olefinidade dos produtos, mas à custa de uma diminuição da atividade⁹. Do mesmo modo, os halogêneos Cl e Br aumentam a olefinidade dos produtos C₂ a C₁₁ para o catalisador de ferro fundido, mas provocam uma redução concomitante da atividade⁹.

Um outro método para alterar a seletividade global consiste em reciclar frações selecionadas dos produtos, de modo que elas possam ser incorporadas no crescimento da cadeia. Como se viu, o etileno é, em geral, facilmente incorporado nos produtos da síntese, tendendo a deslocar a seletividade no sentido de produtos de peso molecular mais elevado.

Uma alternativa recente para alterar a seletividade dos produtos da síntese de Fischer - Tropsch consiste em usar catalisadores bifuncionais, do tipo zeolito-metal ativo. Caesar e colaboradores²⁹, estudaram uma classe de catalisadores deste tipo, formados por uma combinação de um catalisador de Fischer - Tropsch convencional (ferro fundido promovido com potássio) com o zeolito ZSM-5. A Tabela 2.17 mostra uma comparação entre os produtos obtidos com o catalisador misto Fe/

ZSM-5 e os obtidos com o catalisador de ferro fundido convencional.

O catalisador Fe/ZSM-5 fornece essencialmente produtos líquidos do tipo gasolina, de elevada octanagem. Contudo, este tipo de catalisador é susceptível à deposição de carbono, com a necessidade de regeneração periódica.

Tabela 2.17 - Comparação entre os catalisadores de ferro fundido e o catalisador composto Fe/ZSM-5²⁹
(Distribuição do número de átomos de carbono em percentagem em peso do produto líquido)

Número de átomos de carbono	Catalisador de ferro fundido (leito fluidizado, 320°C)	Catalisador composto ferro/ZSM-5 (leito fixo, 330°C)	
		Experimento A	Experimento B
4	5,3	15	14
5	12,7	14	14
6	16,6	17	18
7	16,0	15	11
8	14,1	14	16
9	10,9	20	15
10	6,9	4	9
11	4,3	1	3
12	3,3	-1	-2
13	2,4	-	-
14	1,9	-	-
15	1,5	-	-
16	1,1	-	-
17	0,9	-	-
>17	2,1	-	-

2.3.9 - Influência dos promotores e suportes

Os promotores e suportes são componentes essenciais dos catalisadores à base de ferro. As bases fortes de metais do grupo I, especialmente K_2O , são promotores fundamentais; elas influenciam na atividade e seletividade do catalisador.

Uma das principais razões em se usar os promotores de potássio nos catalisadores de Fischer-Tropsch é para aumentar a produção de hidrocarbonetos de cadeias mais longas, favorecendo, desta forma, o rendimento de hidrocarbonetos líquidos e, conseqüentemente, a produção de gasolina. O catalisador à base de ferro promovido com potássio é o mais apropriado para a produção de gasolina³⁰.

Os catalisadores de cobalto e rutênio não são muito sensíveis à presença de promotores. Em catalisadores de cobalto, operando a pressão atmosférica, a promoção com tório e álcali aumenta a produção de cera. Contudo, quando a pressão é elevada para 1,5 MPa ou mais, estes promotores têm pouca influência⁹.

Os suportes são incorporados principalmente para aumentar e estabilizar a área superficial ativa do metal e, deste modo, assegurar uma alta atividade. Dentre os principais suportes usados nos catalisadores de Fischer-Tropsch encontram-se os óxidos de zinco, dolomita, Kieselguhr, Cr_2O_3 , MgO , sílica e alumina, como já mencionado no item 2.2.2.

Os álcalis formam facilmente compostos químicos com alguns dos suportes usados, tais como sílica ou alumina.

Estes suportes, além de estabilizar a área superficial ativa do metal, também influenciam na basicidade do catalisador. Por outro lado, como se viu, a basicidade do catalisador tem uma influência direta na seletividade dos produtos, ou seja, aumentando a basicidade do catalisador a seletividade muda para produtos de peso molecular mais alto, ao mesmo tempo que produtos mais olefínicos e mais ácidos são produzidos. Conseqüentemente, a escolha do suporte geralmente é determinada pela sua influência nos promotores alcalinos. Nos catalisadores à base de ferro o uso de grandes quantidades de Kieselguhr não é recomendável, pois este reage com o álcali, tornando-o menos eficiente e diminuindo, deste modo, a atividade e seletividade do catalisador em produzir hidrocarbonetos de peso molecular elevado. O Kieselguhr é sobretudo usado para preparar catalisadores de Ni e Co ativos, cuja seletividade não é influenciada pela adição de álcali. Por sua vez, a sílica reage com os álcalis para formar silicatos menos básicos, influenciando deste modo o desempenho do catalisador. Em geral, para o mesmo conteúdo em K_2O , os promotores texturais mais ácidos, como o TiO_2 e Al_2O_3 levam a catalisadores de menor basicidade do que o MgO . Em catalisadores de cobalto-Kieselguhr a promoção com Cr_2O_3 e Al_2O_3 reduz a atividade, enquanto o MgO , MnO ou ZnO têm pouca influência. A Tabela 2.18 mostra alguns dos resultados obtidos pela Sasol sobre a influência de diferentes suportes no desempenho de catalisadores de ferro precipitados⁹. Num conjunto de experimentos, o suporte de sílica foi substituído por outros materiais e num outro conjunto uma variedade de compostos foram adicionalmente incorporados no ca-

Tabela 2.18 - Influência de diferentes suportes sobre o desenvolvimento de catalisadores de ferro precipitados⁹

Catalisador	Suporte/ g(100 g Fe) ⁻¹	K ₂ O	Atividade	Seletividade à cera
Fe-Cu-SiO ₂	24	10	45	34
Fe-Cu não suportado	0	0,6	34	25
Fe-Cu-Cr ₂ O ₃	24	2,0	31	30
Fe-Cu-MgO	32	3,6	16	13
Fe-Cu-MgO	68	3,2	28	10
Fe-Cu-Al ₂ O ₃	23	3,0	35	10
Fe-Cu-Al ₂ O ₃	100	12	18	34
Fe-Cu-ZnO	30	2	40	12
Fe-Cu-SiO ₂ -CaO	10 CaO	10	38	31
Fe-Cu-SiO ₂ -Cr ₂ O ₃	10 Cr ₂ O ₃	10	42	30
Fe-Cu-SiO ₂ -Kieselguhr	20 Kieselguhr	10	31	29
Fe-Cu-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	10 Al ₂ O ₃	10	41	25
Fe-Cu-SiO ₂ -V ₂ O ₅	10 V ₂ O ₅	10	41	31
Fe-Cu-SiO ₂ -ThO ₂	10 ThO ₂	10	47	31
Fe-Cu-SiO ₂ -MgO	10 MgO	10	30	30
Fe-Cu-SiO ₂ -TiO ₂	10 TiO ₂	10	43	30

talisador de Fe-Cu-SiO₂-K₂O. Quando se altera a formulação do catalisador é necessário também alterar o nível de promotor alcalino para se obter um desempenho ótimo do catalisador. Como pode ser visto pela Tabela, o SiO₂ é o suporte que for-

nece os melhores resultados, tanto na seletividade à cera como na atividade. A incorporação de outros materiais em adição à quantidade normal de SiO_2 resulta em catalisadores de menor basicidade e/ou seletividade à ceras.

Os promotores de potássio são usualmente adicionados ao catalisador na forma de carbonatos, mas os hidróxidos, nitratos, boratos, fluoretos, oxalatos, silicatos e permanganatos de potássio apresentam resultados igualmente satisfatórios. Os brometos, cloretos, sulfatos e sulfetos de potássio produzem catalisadores com baixa atividade⁹.

A promoção com K_2O tem uma acentuada influência na seletividade dos produtos, deslocando o espectro destes para moléculas de cadeia mais longa. Quanto maior o nível de álcali, maior será a mudança, sem considerar se o catalisador é suportado ou não. A Tabela 2.19 mostra a influência do álcali em um catalisador de ferro. A atividade catalítica, por sua vez, aumenta com a adição de álcali, atingindo um máximo, para posteriormente decrescer novamente⁹.

A influência do conteúdo de K_2O no desempenho do catalisador nem sempre é consistente, e depende do tipo de catalisador e das condições sob as quais ele está sendo testado, como mostram as Tabelas 2.19 e 2.20. Como pode ser visto pela Tabela 2.20, quando o catalisador fundido é usado a baixas temperaturas, próximas de 473 K, a atividade do catalisador e a seletividade aos álcoois decrescem com o aumento no conteúdo de K_2O . Contudo, quando o catalisador é empregado a altas temperaturas, próximas de 603 K, a atividade do catalisador passa por um máximo com o aumento do conteúdo de K_2O no catali-

Tabela 2.19 - Influência do conteúdo de álcali sobre o desempenho de catalisadores de ferro precipitados⁹

Tipo de catalizador	Nível de K ₂ O	Razão H ₂ /CO	Seletividade à cera dura ^a	Alcoois ^b	Acidos ^b	Atividade
Fez O ₃ não suportada	0	1.9	5		<1	26
	1.0	1.9	34		3	47
	1.6	1.9	41		8	50
	2.0	1.9	53		12	53
	3.0	1.9	63		19	40
Fez O ₃ suportado em sílico	12	2.2	18	2.5	0.2	112
	16	2.4	20	3.0	0.3	109
	21	2.3	30	3.4	0.3	85
	24	2.2	38	2.0	0.5	83
	32	2.4	44	2.0	0.7	75

Obs: a) percentagem em peso de hidrocarbonetos com ponto de ebulição acima de 773K.

b) Percentagem em peso.

sador e posteriormente diminui, para altos níveis de conversão. (Tabela 2.21). A seletividade ao CH₄ decresce progressivamente, enquanto que a seletividade aos álcoois e a olefinidade dos hidrocarbonetos aumentam. Conseqüentemente, dependendo das condições de operação a atividade do catalisador pode ou não aumentar com o aumento do conteúdo em K₂O.

A influência do conteúdo de álcali na atividade catalítica não se limita ao catalisador de ferro. Para o cata-

Tabela 2.20 - Desempenho do catalisador de ferro fundido promovido operando em reator de leito fixo e temperatura próxima de 473K⁹.

Conteúdo de K ₂ O/ Unidades relativa	Atividade/ Unidades relativa	Seletividade ao CH ₃ OH ⁶
0	64	6,6
0,4	60	4,8
0,8	55	4,9
1,1	50	3,6
2,6	29	2,7

Obs: a) (Catalisador de ferro fundido promovido com quantidades fixas de Al₂O₃ e quantidades variáveis de K₂O.)

b) A seletividade é calculada com base na percentagem de átomos de carbono.

lisador de níquel promovido com sódio, a atividade aumenta primeiro, para logo após decrescer com o aumento do conteúdo de promotor⁹.

Como mostra a Tabela 2.21, a influência do Na₂O é menos pronunciada do que a do K₂O. O Na₂O influencia a seletividade, em comparação com catalisadores que não contêm álcali; contudo, um aumento do conteúdo em Na₂O parece não ter nenhum efeito adicional na seletividade dos produtos. Por outro lado, os produtos do catalisador promovido com Na₂O são menos olefínicos do que os obtidos com o catalisador promovido com K₂O⁹.

A Tabela 2.22 compara a influência do SiO₂ em ca-

Tabela 2.21 - Desempenho do catalisador de ferro fundido promovido operando em reator de leito fluidizado e temperaturas próximas de 603K⁹.

Alcali	Quantidade de alcali/ unidades relativas	Atividade Conversão do CO+CO ₂ %	Seletividade ao CH ₄ ^d	Seletividade ao ácidos ^d	razão $\frac{C_3 H_8}{C_3 H_6}$	Seletividade NAC ^{c,d}	Taxa de deposição de carbono ^e
K ₂ O	0	63	41	0.05	0.2	0.3	2.8
	1.75	90	20	0.2	3	1.7	1.5
	2.1	90	15	0.3	5.7	2.6	1.5
	2.65	92	13	0.5	7.6	3.4	3.0
	3.4	94	12	0.7	11	3.8	4.5
	3.95	93	10	0.8	12	4.0	5.5
Na ₂ O	0	63	41	0.05	0.2	0.3	
	2.3	78	15	0.15	1.8	2.7	
	4.5	85	13	0.2	2.3	2.0	
	6.8	84	14	0.2	2.0	2.5	
	9.1	87	16	0.2	1.7	2.7	

Obs: a) (Catalisador de ferro fundido com quantidades e tipos de álcalis variáveis).

b) Os níveis de alcali são expressos em base molar

c) NAC = produtos não ácidos (álcoois e cetonas)

d) A seletividade é calculada com base na percentagem de átomos de carbono (% de átomos carbono).

e) Grama de carbono por 100g de ferro por unidade de tempo.

Tabela 2.22 - Influência do SiO_2 em catalisadores fundidos promovidos com Na_2O e com K_2O , operando em reator de leito fluidizado e temperatura de 593K^9 .

Alcali	SiO_2 /razão molár de álcali	Conversão $\text{CO} + \text{CO}_2$ / %	Seletividade ao CH_4 / % em átomos de carbono.	razão $\frac{\text{C}_3\text{H}_6}{\text{C}_3\text{H}_8}$
Na_2O	0,6	86	13	2,8
	2,1	83	13	2,4
	4,2	81	13	3,1
K_2O	0,8	85	10	6,1
	4,2	78	27	0,9

talisadores promovidos com Na_2O e com K_2O .

Para os catalisadores promovidos com Na_2O , a adição de SiO_2 não tem influência na seletividade, enquanto que para o catalisador promovido com K_2O a adição de SiO_2 influencia a atividade e seletividade do catalisador.

Sabe-se que os átomos de álcali adsorvidos nos metais de transição existem no estado parcialmente iônico, doando uma fração elevada de seus elétrons para a superfície metálica. Esta densidade adicional de elétrons nos átomos da superfície do metal parece ser o fator de maior importância para explicar a influência dos álcalis na ligação quimisorptiva das moléculas de CO e N_2 e a conseqüente promoção da atividade catalítica nas reações da síntese de Fischer - Tropsch, metanação, e síntese da amônia respectivamente.^{31,32} A capacidade de alguns promotores de doar elétrons modificando as propriedades

quimisorptivas dos metais de transição é denominada de efeito ligante. Este efeito ligante pode igualmente ser invocado para explicar a ação de átomos eletronegativos adsorvidos, como o enxofre, como venenos dos metais de transição³².

O aumento na densidade eletrônica nos catalisadores pela presença de promotores alcalinos fortalece a ligação carbono-metal, aumentando desse modo a adsorção do CO e aumentando, da mesma forma, o tempo de residência do intermediário formado pelo CO na superfície do catalisador. Por outro lado, a mesma transferência de elétrons inibe a adsorção do H₂, uma vez que o hidrogênio atua como um doador de elétrons quando adsorvido na superfície do metal^{9,30}.

Campbell e Goodmann³² observaram que o potássio aumenta igualmente a atividade do níquel e muda a seletividade dos produtos da síntese para hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado. A taxa total de produção de hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado é mais rápida na superfície do níquel promovido com potássio do que no níquel não promovido, para todas as temperaturas estudadas. Deste modo, o potássio pode ser considerado como um promotor geral na síntese de Fischer-Tropsch.

Bell e Arakawa²⁰ observaram para o catalisador de ferro reduzido suportado em alumina que a razão molar olefinas/parafinas é uma forte função da razão K/Fe, como mostra a Tabela 2.23. Observa-se pela Tabela que para razões molares de K/Fe iguais a 0,065 são produzidas quantidades aproximadamente idênticas de olefinas e parafinas. Contudo, para razões molares de K/Fe superiores a este valor, os produtos com número

Tabela 2.23 - Influência da razão molar K/Fe sobre a atividade e seletividade do catalisador²⁰.

Distribuição dos produtos, em percentagem molar													
K/Fe	CO conv., %	C ₁	C ₂ ⁺	C ₂	C ₃ ⁺	C ₃	C ₄ ⁺	C ₄	C ₅ ⁺	C ₅	MeOH	EtOH	C ₆ ⁺
0.000	20.1	57.6	0.9	16.1	1.5	11.3	0.3	5.6	0.2	2.4	0.4	0.1	3.4
0.022	20.4	59.0	1.0	17.4	1.6	10.2	0.4	5.2	0.4	2.2	0.3	0.1	2.2
0.065	18.0	49.2	6.3	9.3	14.3	2.1	4.0	3.9	1.2	2.7	0.2	0.4	4.4
0.200	7.3	32.4	20.3	0.8	20.8	0.3	10.6	0.6	5.0	0.4	0.4	1.6	7.1
0.400	1.4	22.5	29.3	Trços	18.6	Trços	11.7	Trços	5.3	Trços	Trços	Trços	12.6

Obs: a) Condições da reação: T = 533K; H₂/CO = 3; GHSV = 6000 cm³ (CNPT/h.g).

de átomos de carbono superiores a dois são quase exclusivamente olefínicos. O aumento na razão molar olefinas/parafinas foi também atribuído à redução da capacidade de hidrogenação do ferro na presença de potássio. A Tabela mostra que quando a razão molar K/Fe aumenta, a proporção de metano nos produtos decresce e a fração de hidrocarbonetos com dois ou mais átomos de carbono nos produtos aumenta. Nestes estudos observou-se ainda que a atividade do catalisador, definida como volume de H_2 e CO convertido por massa ou volume de catalisador, passa por um máximo, para razões molares K/Fe próximas de 5×10^{-3} ou 10^{-2} , e posteriormente decresce com mais aumento na razão molar K/Fe.

A maioria dos estudos com relação a influência dos promotores alcalinos, especialmente K_2O , nos catalisadores usados na síntese de Fischer-Tropsch, principalmente os catalisadores de ferro e óxido de ferro, conduz a conclusão que o potássio aumenta o calor de adsorção e a probabilidade de dissociação do CO (ver item 2.4.2) aumentando, desta forma, a taxa de deposição de carbono o que equivale a diminuir a energia de ativação para a adsorção dissociativa do CO na superfície dos catalisadores. O potássio aumenta do mesmo modo a taxa de desenvolvimento da cadeia de hidrocarbonetos, o que corresponde a alterar a seletividade do catalisador promovido, diminuindo a taxa de formação de metano e aumentando o conteúdo de olefinas nos produtos da reação.

2.4 - Mecanismo da Síntese de Fischer - Tropsch

2.4.1 - Considerações gerais

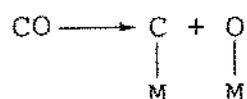
Dada a diversidade dos produtos da reação de síntese de Fischer - Tropsch e a complexidade associada a diversos aspectos da reação, tanto no que respeita à distribuição dos produtos como no que diz respeito à influência de vários fatores (condições operatórias, natureza do catalisador, etc) sobre o desenrolar da reação, é compreensível a dificuldade em formular um mecanismo geral, que possa explicar satisfatoriamente todos estes pontos.

Os mecanismos propostos na literatura podem ser agrupados, basicamente, em três categorias. Os da primeira categoria assumem que as moléculas de CO quimisorvidas dissociam completamente em átomos de carbono e oxigênio, sendo os átomos de carbono individualmente hidrogenados para espécies CH_x , as quais se ligam para formar os produtos da reação. A segunda categoria de mecanismos assume que as moléculas de CO quimisorvidas não dissociam, mas são diretamente hidrogenadas para espécies contendo oxigênio. O desenvolvimento da cadeia ocorre pela eliminação de H_2O entre as espécies vizinhas. A terceira categoria, finalmente, assume a reação de inserção do CO: a molécula de CO não dissociada é inserida nas ligações M - H ou M - C, onde M representa um sítio na superfície do catalisador.

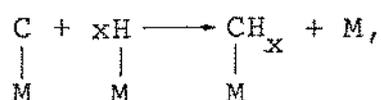
Dos modelos pertencentes à primeira categoria o primeiro foi formulado por Fischer e Tropsch em 1926, e é conhecido por Teoria do Carbetto. Os autores assumiram que o CO e

o metal reagem primeiro para formar um carbeto, e que o hidrogênio reage com o carbono carbídico para formar radicais CH_2 . Estes grupos metileno polimerizam para formar cadeias de hidrocarbonetos saturados².

A etapa básica deste mecanismo seria a dissociação do CO na superfície do metal,



seguida pela hidrogenação



e polimerização das espécies CH_x formadas.

Em 1932, Fischer e Koch² formularam o mecanismo da síntese como segue: O monóxido de carbono e o hidrogênio são primeiro adsorvidos na superfície do catalisador, sendo que o CO sofre quimisorção nos centros ativos, com rompimento da ligação C - O. O hidrogênio ou o CO em excesso no ferro, reagem com o oxigênio, para formar H_2O e CO_2 respectivamente. O carbono, presente como carbeto, é transformado por ação do H_2 em radicais CH , CH_2 e CH_3 , os quais polimerizam em uma grande variedade de hidrocarbonetos. Quando o comprimento da cadeia aumenta ocorre lentamente a desorção dos produtos da superfície do catalisador, aumentando o intervalo de tempo disponível para que ocorra a hidrogenação. Esta suposição explica facilmente o constante decréscimo na insaturação dos produtos com o aumento do ponto de ebulição. Em determinadas condições, hidro-

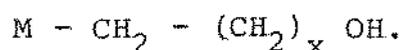
carbonetos de alto peso molecular podem ser divididos em frações menores pelo "cracking", estabelecendo um equilíbrio entre a polimerização e o "cracking".

Craxford e Rideal⁹ refinaram a teoria do Carbeto. Através de estudos da conversão orto-para do hidrogênio e usando várias condições de reação, os autores concluíram que nas condições normais da síntese de Fischer - Tropsch somente hidrogênio molecular é envolvido na síntese. O hidrogênio atômico estaria presente somente quando são produzidas grandes quantidades de CH_4 , ou seja, em condições fortemente hidrogenantes. É postulado que o CO adsorvido reage com o hidrogênio molecular, para formar átomos simples de carbono. Os átomos de carbono são convertidos para espécies CH_2 , as quais se unem para formar cadeias mais longas. As cadeias são craqueadas pelo hidrogênio para produzir uma grande variedade de hidrocarbonetos.

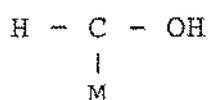
Anderson⁹ avaliou a teoria do carbeto em profundidade e concluiu que ela não é satisfatória. A principal objeção contra a teoria do carbeto é a de que ela não prediz a formação de compostos orgânicos oxigenados, como por exemplo álcoois. Qualquer mecanismo proposto para a reação de Fischer - Tropsch deve ter em consideração o fato de que altas seletividades para moléculas oxigenadas são facilmente obtidas com os catalisadores normais da síntese, quando se alteram adequadamente as condições de reação.

Elvins e Nash⁹ foram os primeiros pesquisadores a postular a existência de espécies oxigenadas na superfície do catalisador. Posteriormente, Storch, Golumbic e Anderson^{3,7} apresentaram um esquema de reação que leva em consideração a

formação de moléculas oxigenadas. O CO e o H₂ interageriam na superfície do catalisador para produzir uma espécie do tipo M-CH₂O, e o desenvolvimento da cadeia ocorreria pela reação de condensação, na superfície, destas espécies com outros complexos CH₂O ou com complexos de cadeia mais longa contendo oxigênio, com a fórmula geral:



De acordo com este tipo de mecanismo, o CO seria primeiro parcialmente hidrogenado em espécies tais como:



cuja ligação CO seria quebrada posteriormente com eliminação de H₂O (dehidrocondensação),

Entre os mecanismos pertencentes à terceira categoria pode citar-se o proposto por Pichler e Schulz⁷. Os autores sugerem um mecanismo no qual a síntese é iniciada pela inserção do CO numa ligação metal-hidrogênio, formando um complexo M - CH₂O, e propagada pela inserção do CO em uma ligação metal- alquilo, aumentando desse modo de um o número de átomos de carbono. A água seria subsequentemente eliminada, para produzir os grupos metileno e/ou metilo como intermediários predominantes na superfície do catalisador em vez de grupos contendo oxigênio. Este mecanismo explica numerosas observações experimentais; contudo, o seu ponto de controvérsia é a etapa de iniciação.

Vários trabalhos^{6,18,19,21,22,29,30,32-37} realizados nos

últimos anos, indicam que nas temperaturas normais da síntese de Fischer - Tropsch ocorre adsorção dissociativa do CO nos catalisadores de Ni, Co, Fe, Ru e Rh, mas que, simultaneamente quantidades relativamente grandes de CO quimisorvido não dissociado estão presentes na superfície do catalisador.

Os vários tipos de mecanismos propostos na literatura são discutidos a seguir em mais detalhe.

2.4.2 - Aspectos básicos da adsorção do CO

A adsorção do monóxido de carbono, um dos reagentes básicos da síntese de Fischer - Tropsch, nos diferentes tipos de catalisadores tem sido objeto de numerosos estudos.

Em estudos com desorção térmica programada (TPD)⁷, usando níquel e ligas de Ni - Cu como catalisadores, após repetidas adsorções e desorções do CO observou-se a formação de CO₂. Como somente CO estava presente no sistema, concluiu-se naturalmente que o CO₂ só pode ter sido formado pela dissociação do CO.

Kishi e Roberts⁵ usaram espectroscopia de fotoemissão ultravioleta (UPS) e espectroscopia de fotoemissão de raio-X (XPS) para estudar a adsorção do CO em filmes de ferro. Os autores observaram que a dissociação do CO ocorre lentamente a 295K, mas prossegue rapidamente a 623K. Noutros estudos⁷ observou-se igualmente que para temperaturas superiores à 350 °C, usando Ni como catalisador, a molécula de CO adsorve dissociativamente em extensão detectável, enquanto que para temperaturas inferiores à 350°C, a molécula de CO desloca o hi-

drogênio da superfície do níquel quase que quantitativamente. Conclui-se que nos limites de temperaturas usados na síntese de Fischer-Tropsch e metanação a molécula de CO é sempre adsorvida e dissociada na superfície do metal.

Bonzel e colaboradores¹⁸ estudaram a adsorção do CO em superfícies de ferro (110), usando UPS. Os autores observaram que para temperaturas próximas de 300K o CO adsorve molecularmente e posteriormente dissocia-se lentamente, enquanto que para temperaturas próximas de 385K ocorre somente a adsorção dissociativa do CO. Resultados similares foram obtidos com o ferro (100) e ferro (111): uma mistura de CO adsorvido molecularmente e dissociado coexistem na superfície do metal a 300K mas; aumentando a temperatura aumenta a dissociação do CO.

Benziger e Madix¹⁸ estudaram a adsorção do CO no ferro (100), usando UPS, XPS, desorção com temperatura programada (TPD), espectroscopia eletrônica Auger (AES) e difração eletrônica de baixa energia (LEED) como técnicas de análise de superfície. Os autores observaram que, para temperaturas próximas de 300K, uma mistura de CO adsorvido molecularmente e dissociativamente se encontra presente na superfície do ferro (100), enquanto que para temperaturas próximas de 450K ou superiores somente o CO dissociado se encontra presente na superfície do catalisador. As Figuras 2.16 e 2.17 mostram os espectros fotoeletrônicos de raio-X para o C(1s) e O(1s) do CO adsorvido no ferro (100). A curva, a, da Figura 2.16, para o CO adsorvido a 150K, mostra um pico largo centralizado a 284,8 eV. A largura do pico sugere que ele não é devido a uma espécie simples adsorvida na superfície do metal, mas uma combinação

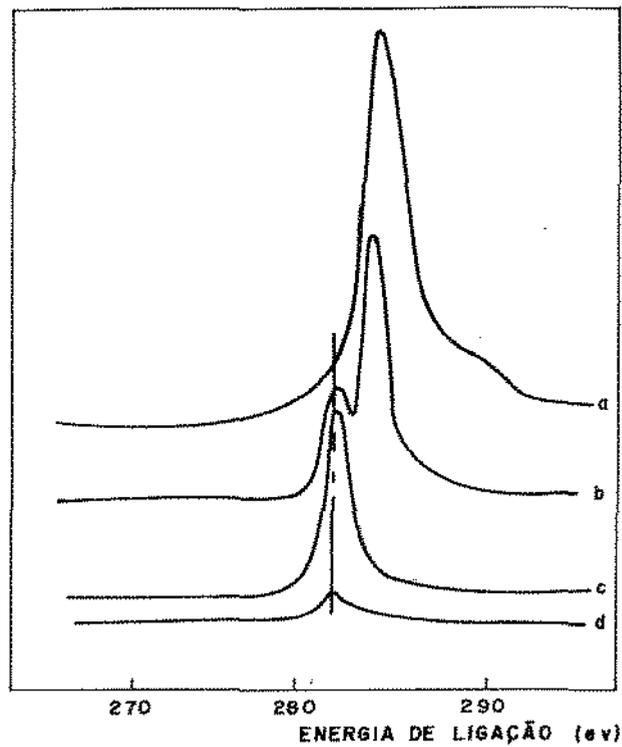


Figura 2.16 - Espectro fotoeletrônico de raio-x, C(1s), para o CO adsorvido no ferro (100) : a, CO adsorvido a 150K, para saturação; b, aquecimento a 300K; c, aquecimento a 450K; d, aquecimento a 900K¹⁸.

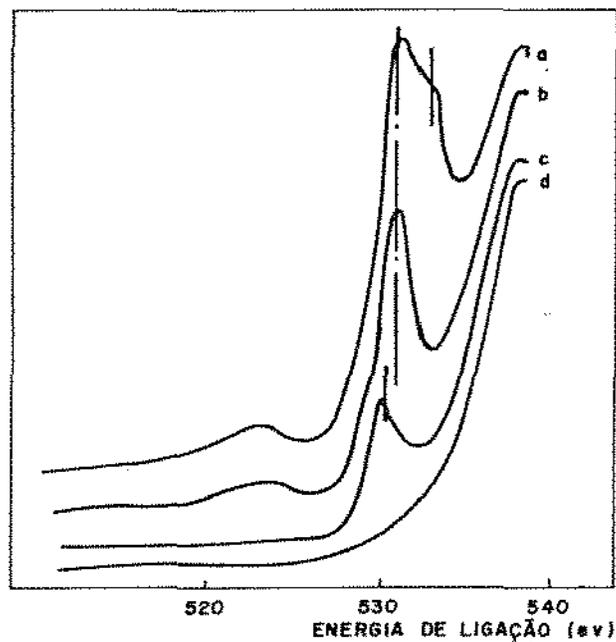


Figura 2.17 - Espectro fotoeletrônico de raio-X, O(1s), para o CO adsorvido no ferro (100): **a**, CO adsorvido a 150K, para saturação; **b**, aquecimento a 300K; **c**, aquecimento a 450K; **d**, aquecimento a 900K!⁸

de dois picos, representando dois picos de CO adsorvidos na superfície do ferro. Esta hipótese é suportada pelo espectro do O(1s) (Figura 2.17) onde dois picos são claramente discerníveis. Além do mais, as energias de ligação dos elétrons C(1s) e O(1s) são substancialmente maiores do que os respectivos valores observados para a adsorção dissociativa do CO, onde a energia de ligação dos elétrons C(1s) é 282,2 eV e dos O(1s) é de 530 eV, observadas em superfícies carbetada e oxidada respectivamente. Com o aquecimento a 300K, a banda do espectro XPS do C(1s) mostra um decréscimo na magnitude, com o aparecimento de dois picos distintos, um a 284,3 eV característico do CO adsorvido molecularmente e outro a 282,4 eV característico do CO dissociado. Ambos os picos C(1s) observados para a adsorção do CO a 300K são mais estreitos do que o obtido na adsorção a baixa temperatura o que suporta a hipótese de que cada um deles corresponde a uma espécie simples adsorvida na superfície do metal. (curva b). O espectro XPS do O(1s) a 300K mostra as mesmas características que o espectro C(1s). Com o aquecimento a 450K, os espectros XPS mostram a conversão do CO molecular para o CO dissociado (curva c), acompanhada de desorção do CO; ambos os espectros C(1s) e O(1s) mostram picos simples com as características do CO dissociado. Com o aquecimento a 900K praticamente nenhum oxigênio ou carbono são detectados na superfície do metal.

Bróden e colaboradores³⁰ estudaram a adsorção do CO na superfície do ferro (110), usando UPS, XPS, AES e desorção flash. Os autores observaram que o CO adsorve molecularmente na temperatura ambiente. Contudo, quando a temperatura é

elevada para 390K somente a presença de CO dissociado é observada na superfície do metal. A Figura 2.18 apresenta o espectro UPS obtido neste estudo, mostrando a influência do aquecimento na adsorção do CO. Os picos A e B, observados na Figura são identificados como sendo do CO adsorvido molecularmente no ferro(110). O aumento da temperatura para 390K é suficiente para remover todos os traços de CO adsorvido molecularmente e causar um novo pico a 5,6 eV característico da emissão de elétrons O(2p) e C(2p) formados pela dissociação do CO.

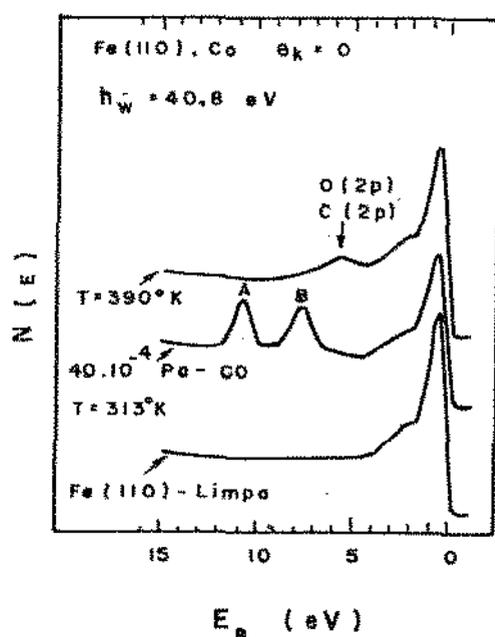


Figura 2.18 - Espectro UPS, mostrando a influência do aquecimento para o CO adsorvido³⁰,

(Taxa de aquecimento $2,7 \text{ Ks}^{-1}$)

Brundle¹⁸ empregou igualmente o método XPS para estudar a adsorção do CO na superfície do ferro (100). O autor identificou pelo menos duas espécies adsorvidas na superfície do metal, o CO adsorvido molecularmente e o CO dissociado. O autor também observou que o CO dissociado e o adsorvido mole-

cularmente coexistem na superfície do ferro (100) a temperaturas próximas de 300K, enquanto que para temperaturas próximas de 400K somente o CO dissociado foi observado na superfície do metal. Brucker e Rhodin¹⁸, usando UPS, observaram a mesma dependência da temperatura na dissociação do CO em catalisadores de ferro (100). Em estudos usando espectroscopia fotoeletrônica e infra-vermelho¹⁸, sobre a adsorção do CO em diversas faces do ferro e filmes policristalinos a mesma conclusão prevaleceu, a saber:

- O CO adsorve molecularmente na superfície dos metais a baixas temperaturas de adsorção;
- A molécula de CO dissocia na superfície dos metais para temperaturas entre 300 e 400K.

Outros estudos^{5,6,19,21,22,34,38} confirmam a dissociação do CO na superfície dos catalisadores de níquel, cobalto, ferro, platina, ródio, paládio e rutênio e a sua dependência na temperatura.

De todos estes trabalhos, e de outros análogos realizados a propósito de síntese do metanol, por exemplo, conclui-se que para os metais existe uma correlação clara entre a sua posição na Tabela Periódica e sua aptidão em quimisorver o CO dissociativamente. A Tabela 2.24³⁹ mostra uma seção da Tabela Periódica; os elementos do lado direito da linha de divisão traçada adsorvem o CO não dissociativamente e os do lado esquerdo adsorvem o CO dissociativamente. Com o aumento da temperatura a linha de divisão na Tabela Periódica move-se para a direita³⁹, como mostra a Tabela. Como se pode observar, os metais que funcionam como catalisadores da síntese de Fischer -

dissociação do CO é sensível à estrutura da superfície do catalisador.

A aptidão dos metais de transição, que se encontram a margem esquerda da linha de divisão na Tabela Periódica, em dissociar a molécula de CO pode ser explicada com base em suas eletronegatividades atômicas. A eletronegatividade atômica dos metais de transição geralmente é menor para os metais à esquerda da Tabela Periódica e como a quebra da ligação da molécula de CO é devido a transferência de carga do metal para a molécula do adsorbato a quimisorção dissociativa do CO ocorrerá mais facilmente para os metais que se encontram à esquerda da Tabela Periódica.

2.4.3 - Os mecanismos com dissociação do CO

Como se viu anteriormente, o modelo proposto por Fischer e Tropsch tendo em consideração a dissociação do CO - A Teoria do Carbetto - foi posteriormente descartado em favor dos conceitos da não dissociação do CO. Contudo, nos anos recentes ressurgiram novas e fortes evidências em favor da teoria original da dissociação do CO na superfície do catalisador, como foi visto no item 2.4.2.

Araki⁷ depositou ^{13}C marcado na superfície do catalisador de níquel através do ^{13}CO . Em seguida, a fase gasosa, ^{13}CO e $^{13}\text{CO}_2$, foi evacuada e uma mistura de $^{12}\text{CO}/\text{H}_2$ foi introduzida no recinto dando-se início à reação. Pela formação do $^{13}\text{CH}_4$ o autor concluiu que o CO é dissociado, e que o carbono adsorvido é um intermediário na reação de metanação.

Sachtler e colaboradores⁹ estudaram analogamente a incorporação do ^{13}C marcado aos produtos da reação de Fischer - Tropsch, usando níquel como catalisador e temperatura de reação próxima de 443K, tendo observado que não somente $^{13}\text{CH}_4$ é formado durante a síntese, mas que muitas das moléculas de produtos com dois a quatro átomos de carbono continham mais que um átomo de ^{13}C marcado. Este resultado suporta o conceito de que o CO é primeiro dissociado na superfície do catalisador, e posteriormente hidrogenado para grupos CH_x , os quais se unem para formar hidrocarbonetos. A permuta entre o ^{12}CO (gás) e o ^{13}CO (quimisorvido) bem como a permuta do oxigênio entre o ^{12}CO (quimisorvido) e o ^{13}C (superfície) foi também estudada na ausência do hidrogênio, partindo-se da hipótese de que, se a permuta do oxigênio ocorrer em um grau notável então quantidades apreciáveis de ^{13}CO deveriam estar presentes no gás efluente do reator. Observou-se que durante a reação de Fischer - Tropsch a quantidade de ^{13}CO presente no efluente era menor do que 3%, o que significaria portanto que a permuta do oxigênio ocorreu parcialmente, e que parte do ^{13}CO formado na superfície do catalisador pode ter participado na reação em vez de desorver na fase gasosa.

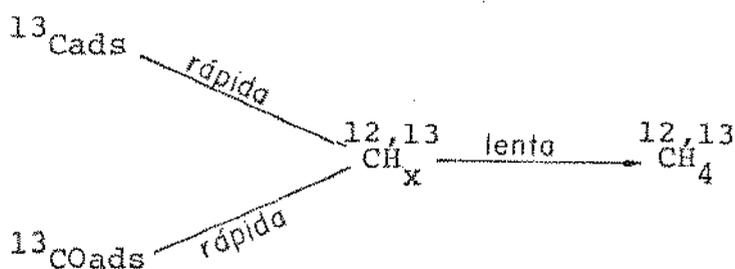
Wentrcek, Wood e Wise³ realizaram experimentos com catalisadores de níquel suportados em Al_2O_3 cobertos com camadas de Cads e COads, pulsando o CO na superfície do catalisador, a temperaturas próximas de 250°C, tendo observado que parte do CO foi disproporcionado, através da reação Boudouard formando Cads e CO_2 , como comprovado pela presença de CO_2 no pulso de saída do reator. Controlando a quantidade de CO con-

sumido e a quantidade de CO_2 produzida é possível quantificar a quantidade de CO ads e Cads coexistindo na superfície do níquel, depois do pulso de CO. O catalisador coberto com CO ads e Cads foi submetido a pulsos de hidrogênio, observando-se que a quantidade de CH_4 produzida correspondeu exatamente a quantidade de Cads. Estas observações sugerem fortemente que a 250 °C, o hidrogênio puro é mais reativo para o Cads do que para o CO ads. Os mesmos autores concluem que a quimisorção dissociativa do CO nas superfícies do níquel representa um mecanismo possível para a formação de um intermediário de carbono na superfície do metal, na reação de metanação. Rabo, Risch e Poutsma³ estenderam estas medidas para os catalisadores de cobalto e rutênio, variando a temperatura de hidrogenação os seus resultados demonstram claramente que a temperatura ambiente o Cads é muito mais reativo do que o CO ads, mas que para temperaturas mais elevadas tanto o COads como o Cad são reativos.

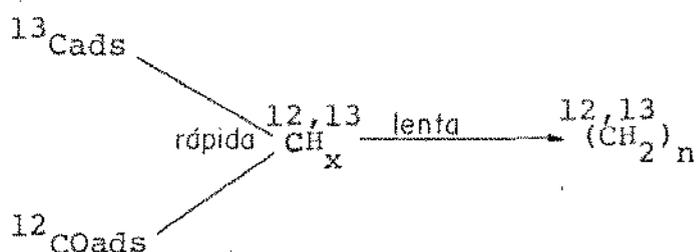
Araki e Ponec³ em estudos similares, com um fluxo contínuo de CO/H_2 em catalisadores de níquel, observaram que a produção de metano tem um período de indução que precede a evolução do CO_2 . Estas observações levaram os autores a suspeitarem que o COads na superfície do catalisador se dissocia em Cads e Oads, onde o Cads é hidrogenado para CH_4 e o Oads na presença de CO produz o CO_2 . Para comprovar suas idéias Araki e Ponec pré-cobriram o catalisador de níquel com $^{13}\text{Cads}$ e expuseram o catalisador a atmosfera de $^{12}\text{CO}/\text{H}_2$, tendo observado que a evolução do $^{13}\text{CH}_4$ precedeu a evolução do $^{12}\text{CH}_4$ e $^{12}\text{CO}_2$, de onde se concluiu que o caminho da reação através do Cads é preferido.

Numa análise crítica alguns pontos deste trabalho merecem contudo atenção. Primeiro, os resultados foram obtidos usando uma alta pre-cobertura com $^{13}\text{Cads}$, ou seja, próxima a uma monocamada. Nestas circunstâncias a adsorção do ^{12}CO é inibida pela quase completa pré-cobertura da superfície do catalisador com o $^{13}\text{Cads}$. A remoção do $^{13}\text{Cads}$, sob a forma de $^{13}\text{CH}_4$, precede a hidrogenação catalítica do ^{12}CO porque os sítios livres do catalisador devem primeiro ser criados. Segundo, Araki e Ponec usaram pressões muito baixas, de tal modo que a possibilidade de que a reação do CO não dissociado possa prevalecer a altas pressões de operação não pode ser eliminada. Por outro lado, os resultados de Araki e Ponec limitam-se à reação de formação do metano, e não fornecem informações sobre a possível participação do carbono carbeto na síntese de hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado.

Estes argumentos induziram Biloen e colaboradores³ a repetir as experiências de Araki e Ponec, usando altas pressões de $^{12}\text{CO}/\text{H}_2$ com catalisadores de Ni, Co e Ru suportados em SiO_2 . Os autores observaram que o metano presente nos produtos da reação continha quantidades significativas de $^{13}\text{CH}_4$, mas concluíram que o $^{13}\text{Cads}$ e o $^{12}\text{COads}$ cineticamente equivalentes, sendo ambos convertidos num intermediário comum, o qual reage com o hidrogênio para formar metano em uma etapa lenta.

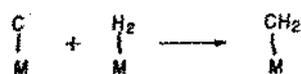
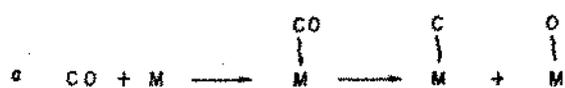


Os autores observaram também que uma quantidade significativa dos hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado formados continha átomos de ^{13}C , tendo concluído que o intermediário CH_x produz metano e participa no desenvolvimento da cadeia de hidrocarbonetos, e que as espécies $^{13}\text{Cads}$ e $^{12}\text{COads}$ apresentam reatividades equivalentes com relação ao desenvolvimento da cadeia de hidrocarbonetos.

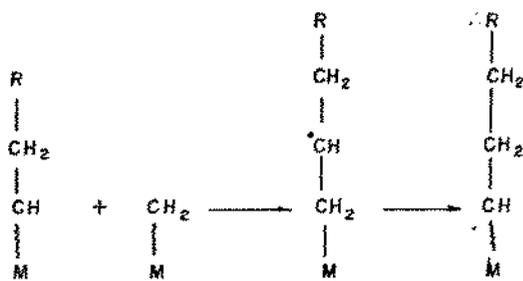


A Figura 2.19, mostra um esquema de reação no qual o CO é primeiro dissociado e posteriormente hidrogenado, de acordo com as seguintes etapas básicas.

- Etapa a. O monóxido de carbono é completamente dissociado em átomos de carbono e oxigênio, adsorvidos na superfície do catalisador;
- Etapa b. O hidrogênio é quimisorvido no estado molecular e são formadas pequenas quantidades de hidrogênio atômico;
- Etapa c. Os átomos de carbono são hidrogenados a unidades CH_2 . Contudo, algumas unidades CH e CH_3 estão presentes na superfície do catalisador;
- Etapa d. A propagação da cadeia ocorre pela con-



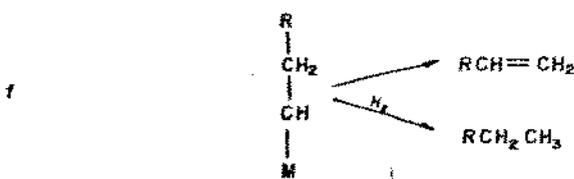
Iniciação



Propagação



Ramificação



Terminação

Figura 2.19 - Esquema da reação. O CO dissocia completamente na adsorção. O símbolo | denota uma ligação de ordem indefinida⁹.

densação das unidades CH_2 com as unidades vizinhas;

- Etapa e. A ramificação da cadeia ocorre pela adição das unidades CH_3 à cadeia. Como é prevista uma pequena concentração de unidades CH_3 , o grau de ramificação será baixo;
- Etapa f. A terminação da cadeia de hidrocarbonetos ocorre pela desorção dos produtos, a qual produz olefinas, ou pela hidrogenação das moléculas de produto, a qual produz parafinas.

A fragilidade deste esquema de reação consiste, como se viu em não levar em consideração a produção de compostos orgânicos oxigenados, os quais são observados como produtos da reação de Fischer - Tropsch, tanto para os catalisadores de ferro como para os catalisadores de cobalto, como já mencionado anteriormente.

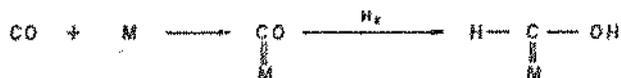
2.4.4 - Os mecanismos com hidrogenação do CO

Como já se viu, os produtos da síntese de Fischer - Tropsch contêm normalmente espécies orgânicas oxigenadas, principalmente álcoois. Em uma tentativa de apresentar um mecanismo, no qual se leva em consideração a produção destas espécies, Storch, Columbic e Anderson^{3,7} sugeriram um esquema de reação onde o monóxido de carbono não sofre dissociação na superfície do catalisador, sendo no entanto parcialmente hidrogenado para

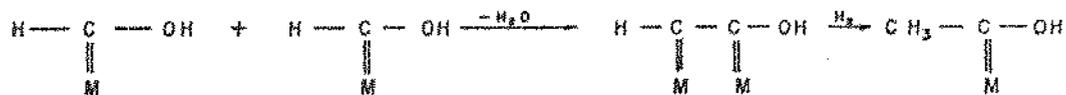
espécies CH_2O . Segundo Anderson e colaboradores, as moléculas de CO e hidrogênio interagem na superfície para produzir uma espécie do tipo $\text{M} - \text{CH}_2\text{O}$ adsorvida na superfície do metal, e o desenvolvimento da cadeia ocorre pela reação de condensação, na superfície, destas espécies com outros complexos $-\text{CH}_2\text{O}$ ou com complexos contendo oxigênio de cadeia mais longa, da forma geral, $\text{M} - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_x \text{OH}$. A Figura 2.20, mostra o esquema de reação proposto por Anderson e colaboradores. De acordo com este esquema, a ramificação da cadeia de hidrocarbonetos acontece pela presença de hidrogênio atômico na superfície do catalisador.

Emmett e colaboradores⁹ estudaram a incorporação de uma série de álcoois, radioativamente ativados, na síntese de Fischer - Tropsch, tendo concluído que o etanol e o n-propanol podem iniciar o desenvolvimento da cadeia desde que somente um álcool seja incorporado por cadeia. A probabilidade de incorporação do metanol aumenta linearmente com o comprimento da cadeia de hidrocarbonetos.

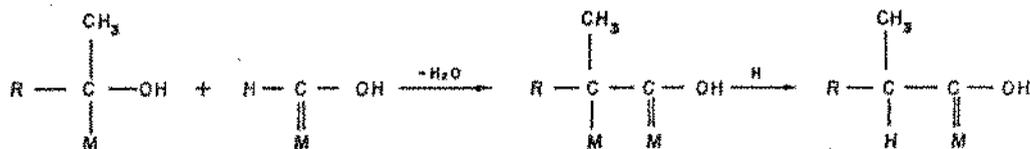
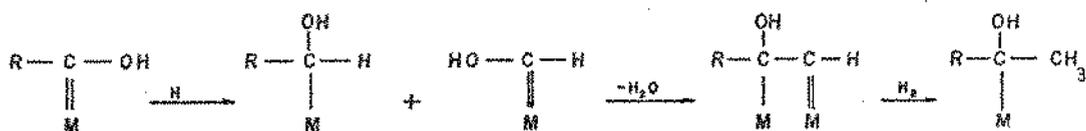
Blyholder e Neff⁴¹ em estudos com espectroscopia infra-vermelho, usando ferro suportado em sílica como catalisador e temperatura de reação de 180°C , observaram a presença de espécies tais como H_xCO na superfície do catalisador, tendo assumido que estas espécies eram de natureza alcóolica. Contudo, quando o níquel suportado em sílica foi usado como catalisador não foi observada nenhuma espécie fortemente quimisorvida do tipo $-\text{H}_2\text{CO}$ na superfície do catalisador, mas apenas algumas espécies fracamente adsorvidas, as quais possuem ambos os grupos OH e CH.



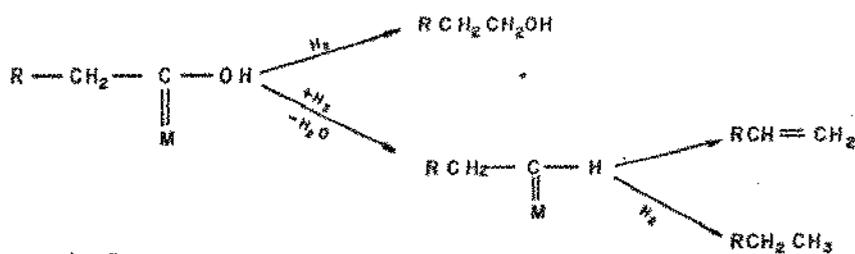
Iniciação



Propagação



Ramificação



Terminação

Figura 2.20 - Esquema de reação em que o CO não dissocia, sendo hidrogenado a espécie $-\text{CH}_2\text{O}^9$.

Sastri e colaboradores⁵ estudaram a coadsorção do CO e H₂ na superfície do catalisador de Co - ThO₂ - Kieselguhr, tendo observado a formação de um complexo na superfície do catalisador com a composição estequiométrica correspondente a H₂CO. Similarmente, Kraemer e Menzel⁵ e Vlasenko e colaboradores⁵, usando respectivamente Ru e Ni como catalisadores, observaram a formação de um complexo na superfície do catalisador do tipo H₂CO.

Kolbel e Hanus⁷, usando ferro como catalisador e temperatura próxima a 433K, interromperam a corrente de alimentação do gás de síntese enviando um pulso de CO puro. Este pulso força a desorção de uma variedade de espécies existentes na superfície do catalisador, as quais foram analisadas por espectroscopia de massa, tendo sido observada a existência de compostos do tipo H₂CO juntamente com outras espécies contendo oxigênio e hidrocarbonetos de baixo peso molecular.

Embora estes e outros trabalhos evidenciem a existência de um complexo do tipo H₂CO na superfície do catalisador, apoiando desta forma o mecanismo proposto por Anderson, e embora este mecanismo leve em consideração a formação de compostos orgânicos oxigenados e muitos outros aspectos da síntese, existem fortes evidências experimentais de que, nas condições normais a síntese de Fischer - Tropsch, a adsorção do CO nos metais de transição é dissociativa, como visto no item 2.4.2, o que seria contrário a etapa de iniciação proposta no mecanismo de Anderson e colaboradores.

2.4.5 - Os mecanismos com inserção do CO

O primeiro mecanismo a levar em consideração a inserção do monóxido de carbono foi proposto por Pichler e Schulz⁷, que sugeriram que a síntese é iniciada pela inserção do CO em uma ligação metal-hidrogênio, formando um complexo $M - CH_2O$, e propagada pela inserção do CO em uma ligação metal-alquilo, aumentando deste modo de um o número de átomos de carbono na cadeia de hidrocarbonetos. A água é subsequentemente gerada para produzir grupos metileno e/ou metilo como intermediários predominantes na superfície do catalisador, em vez de grupos contendo oxigênio, como se mostra na Figura 2.21. Este mecanismo explica a formação de compostos orgânicos oxigenados. Contudo, o seu ponto de controvérsia é a etapa de iniciação, pois como descrito no item 2.4.2, nas temperaturas normais da síntese de Fischer - Tropsch a adsorção do CO nos catalisadores de Fe, Ni, Co, Ru e Rh é dissociativa.

Considerando a possibilidade da formação de compostos oxigenados como produtos da síntese de Fischer - Tropsch e as evidências experimentais em favor da dissociação do CO na superfície dos metais, Matsumoto e Bennett⁹ sugeriram um esquema de reação, no qual a metanação ocorre pela dissociação do CO e o desenvolvimento da cadeia de hidrocarbonetos pela inserção do CO.

Ponec⁷ por sua vez sugeriu que os compostos oxigenados podem ser formados por mecanismos paralelos aos da formação dos hidrocarbonetos, ocorrendo nos componentes óxidos do catalisador, atendendo a que, como visto no item 2.2.6, nas

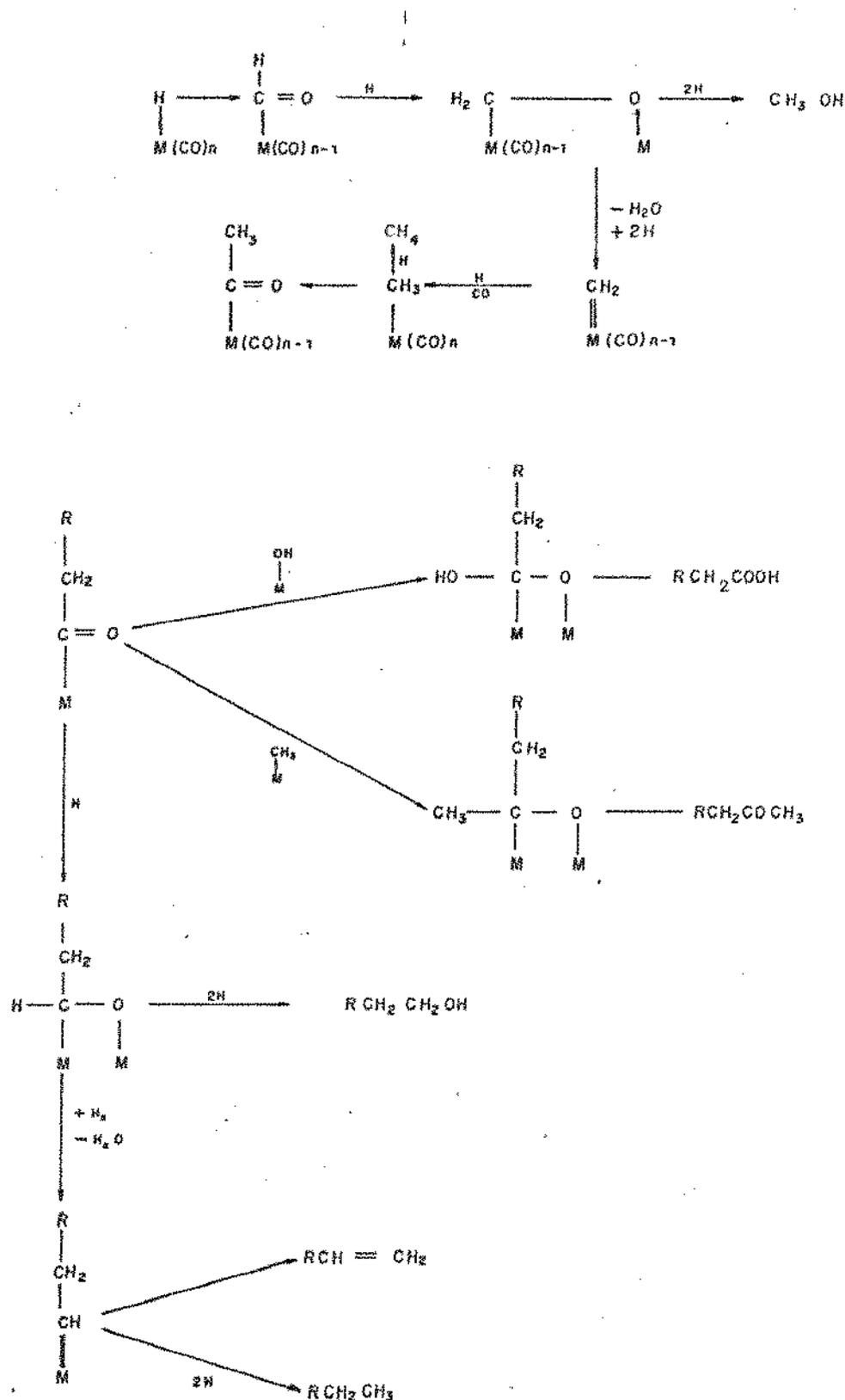


Figura 2.21 - Esquema de reação para o mecanismo com inserção do CO. O CO não dissocia, e a propagação da cadeia ocorre pela inserção do CO⁹.

condições normais à síntese de Fischer - Tropsch, o catalisador de ferro é normalmente convertido em uma mistura de óxidos, carbetos e ferro metálico, e propôs o seguinte mecanismo para a reação: O CO dissocia e é parcialmente hidrogenado para espécies CH_x . Os grupos CH_x desenvolvem-se em cadeias mais longas pelas repetidas inserções do CO não dissociado e hidrogenólise parcial para espécies C_mH_m . Depois ou durante a inserção do CO o oxigênio pode ser novamente separado do grupo $>\text{CO}$. O desenvolvimento da cadeia é terminado por hidrogenação.

Como foi visto no item 2.2.7-C, o enxofre desativa o catalisador usado na síntese de Fischer - Tropsch, ao mesmo tempo em que aumenta a seletividade da formação de hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado. Segundo o mecanismo proposto por Ponec, a influência do enxofre seria explicada da seguinte forma; O enxofre é adsorvido no sítio ativo do catalisador inibindo a dissociação do CO. Como o CO dissociado e não dissociado são necessários na síntese de Fischer-Tropsch, pode-se deste modo obter um rendimento ótimo em hidrocarbonetos de alto peso molecular quando se têm um conteúdo ótimo de enxofre na superfície do catalisador.

De maneira análoga, se se remove rapidamente o CO da mistura reacional a formação de metano continua e torna-se rápida na ausência do CO, porque o hidrogênio é mais facilmente adsorvido na superfície do metal. Contudo, a produção de hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado para quase imediatamente⁷, indicando que a presença de CO é essencial para o desenvolvimento da cadeia de hidrocarbonetos, como prevê o

mecanismo proposto por Ponec.

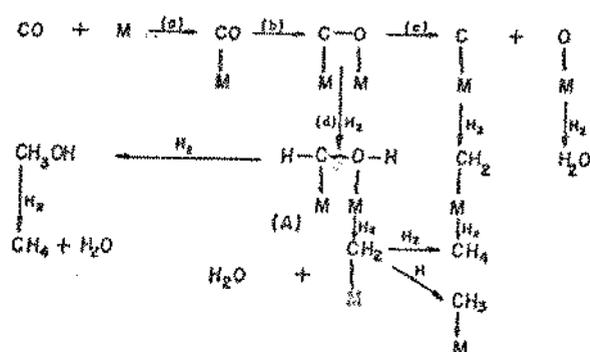
O mecanismo proposto por Ponec explica muitos dos aspectos observados na síntese de Fischer - Tropsch. Contudo, como se viu, altos rendimentos em metanol são obtidos como produto da síntese, com catalisadores de ferro a baixas temperaturas ou com catalisadores parcialmente envenenados. Como o metanol é um composto com um átomo de carbono, obviamente ele não pode ser formado pela inserção do CO em um radical alquilo, e portanto a sua presença nos produtos apoia o conceito de que complexos do tipo CH_2O podem estar presentes na superfície do catalisador além das espécies CH_x .

Em uma tentativa de apresentar um esquema geral unificado levando em consideração a produção do metanol, M.E.Dry⁹ propôs o esquema de reação formado pelas seguintes etapas básicas (Figura 2.22):

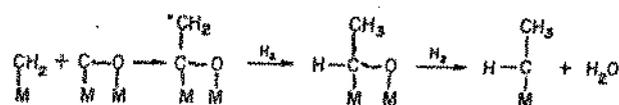
- Etapa a. O monóxido de carbono é quimisorvido;
- Etapa b. O monóxido de carbono é ativado;

Neste estado os átomos de carbono e oxigênio são livremente associados uns com os outros, bem como com os sítios do catalisador;

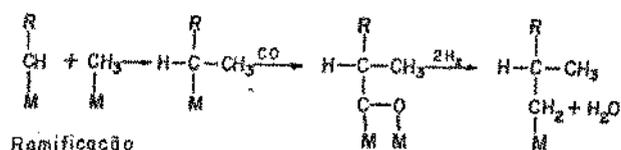
- Etapa c. O complexo ativo pode dissociar-se em átomos de carbono e oxigênio; os átomos de carbono ou são hidrogenados para espécies CH_2 ou migram para formar agregados de carbono;
- Etapa d. Alternativamente, o complexo ativo C-O pode ser hidrogenado para formar o complexo CH_2O ativado, (A), o qual pode ser



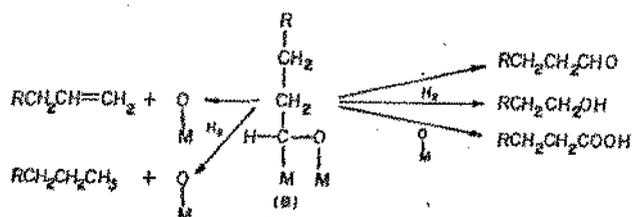
Inicição e formação de compostos C₁



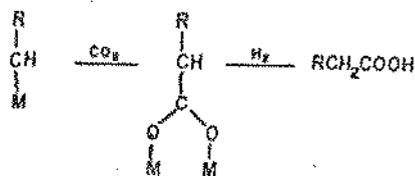
Desenvolvimento da cadeia



Ramificação



Terminação



Inserção do CO₂

Figura 2.22 - Esquema geral de reação, o qual tem os aspectos de ambos os esquemas apresentados nas Figuras 2.19 e 2.21. O símbolo | denota uma ligação de ordem indefinida⁹.

hidrogenado com formação de CH_3OH ou de CH_2 e H_2O . Conseqüentemente as espécies CH_2 podem ser formadas por dois caminhos claramente relacionados.

O desenvolvimento da cadeia de hidrocarbonetos ocorre pela reação de inserção do complexo ativado C - O nas cadeias dos hidrocarbonetos seguida pela hidrogenação.

A terminação da cadeia ocorre pela desorção ou hidrogenação do complexo (B), na superfície. A força da ligação entre os átomos de carbono e oxigênio neste complexo determina em que extensão são formados os hidrocarbonetos ou os compostos oxigenados. Esta força da ligação depende das condições experimentais, tais como tipo de catalisador e do promotor.

Com relação a etapa de terminação, a desorção do complexo (B) produz aldeídos enquanto que a hidrogenação deste complexo produz álcoois. A terminação da cadeia pela adição de átomos de oxigênio, os quais estão presentes na superfície do catalisador, resulta na formação de ácidos.

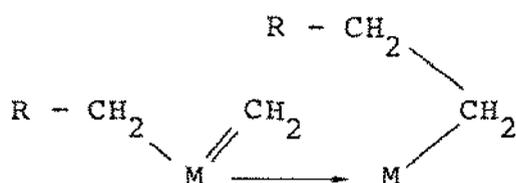
Este mecanismo explica o aumento na seletividade dos álcoois observado quando se aumenta a pressão parcial do H_2 por elevação da pressão total, pois segundo este mecanismo os álcoois são formados pela hidrogenação do complexo (B), na superfície do catalisador.

A presença de grupos CH_2 na superfície do catalisador foi inicialmente postulada por Fischer e Tropsch e também por Craxford e Rideal, como se viu anteriormente, quando estes mesmos autores propuseram o mecanismo do carbeto para a reação de síntese.

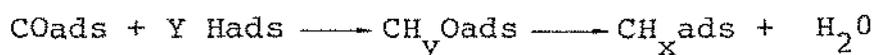
A primeira evidência experimental na possível participação dos grupos CH_2 na catálise da síntese de Fischer-Tropsch foi apresentada em 1940 por Eidus e Zelinski³, que adicionaram benzeno ao gás de síntese e identificaram tolueno nos produtos da reação. Como o tolueno não é normalmente observado nos produtos da reação, os autores concluíram que o tolueno é formado pela reação de hidrocondensação do benzeno com os grupos CH_2 ou CH_3 existentes na superfície do catalisador. Os catalisadores usados neste trabalho foram o $\text{CO} - \text{Ni}$ e $\text{Fe} - \text{Cu}$.

Kocsis e colaboradores³⁸ adicionaram etileno e propileno no gás de síntese. Os autores observaram que a presença do etileno aumenta consideravelmente a quantidade de propileno nos produtos da reação, e que a adição de propileno na alimentação durante a síntese aumenta a formação de buteno e butano. Os mesmos autores observaram ainda que, aumentando a concentração das olefinas adicionadas, aumenta-se também a concentração de propileno, buteno e butano na corrente dos produtos, tendo concluído que os grupos metileno, CH_2 ou CH_3 , se encontram presentes na superfície do catalisador durante a reação de síntese.

O mecanismo de inserção das espécies CH_2 , favorecido através de evidências experimentais anteriormente relatadas, pode ser visualizado como uma migração cis, onde o grupo alquilo forma uma ligação com o grupo carbídico, sendo que estes dois grupos se encontram ligados a um mesmo átomo de metal.



O papel predominante do intermediário carbeto no desenvolvimento da cadeia não impede contudo o papel dos intermediários oxigenados, como por exemplo precursor do carbeto.



Consequentemente, Biloen e Sachtler³ assumem que os álcoois e hidrocarbonetos têm um precursor comum, onde uma molécula oxigenada é originada quando o CO não dissociado ou um grupo oximetileno é inserido na cadeia. A inserção deste grupo pode ocorrer ou no mesmo sítio onde ocorre a inserção das espécies CH_2 ou em sítios diferentes, como por exemplo fragmentos óxidos, formando as moléculas orgânicas oxigenadas.

Brady e Pettit³⁴ fornecem evidências experimentais suportando o mecanismo proposto por Biloen e colaboradores. Os autores observaram que um espectro de produtos semelhante aos obtidos pela hidrogenação do CO pode ser obtido com a passagem de diazometano e hidrogênio na superfície dos catalisadores de Ni, Fe, Co e Ru suportados. Para explicar os resultados obtidos os autores propõem que o diazometano decompõe-se formando grupos metileno na superfície do metal, os quais reagem com o hidrogênio formando os grupos metilo. A formação de metano e hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado é descrita por estes autores como ocorrendo segundo o mecanismo

proposto por Biloen e Sachtler.

Kellner e Bell^{23,37} por sua vez concordam que o mecanismo proposto por Biloen e Sachtler pode ser usado para interpretar a cinética observada para a síntese do metano e síntese de hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado incluindo olefinas e parafinas.

3 - DESENVOLVIMENTO DA INSTALAÇÃO CINÉTICA

3.1 - Introdução

O estudo das reações catalíticas tem sido frequentemente desencorajado pelo elevado número de dificuldades experimentais a ele associadas.

A precisão nas medidas e a facilidade de operação que devem ser obtidas em uma instalação experimental mantiveram-se por muito tempo inconsistentes, tendo, de muitas formas influenciado negativamente as pesquisas catalíticas. Por um lado, as idéias novas devem ser submetidas a testes experimentais exploratórios e discriminatórios, exigindo rapidez e facilidade na manipulação dos equipamentos que compõem a instalação experimental. Por outro lado, a avaliação final de catalisadores exige o seu teste em condições reprodutíveis, com resultados precisos e de boa qualidade, o que impõe restrições severas ao tipo e modo de operação dos equipamentos usados⁴².

Aparelhos incômodos e técnicas imprecisas desencorajam o pesquisador a testar essas novas idéias, ou impedem-no de obter resultados confiáveis para a comparação e uso de catalisadores.

Nos últimos anos, contudo, novas técnicas e equipamentos foram desenvolvidos, os quais podem ser aplicados como um meio de reduzir o esforço envolvido na obtenção de dados precisos para sistemas catalíticos. A partir das primeiras descobertas sobre os fenômenos catalíticos, pesquisadores tem mostrado ingenuidade em planejar processos e equipamentos úteis que compõem as instalações experimentais para observar tais fenômenos. Tais esforços têm sido consideravelmente facilita-

dos pelo desenvolvimento recente de aparelhos tais como medidores de vazão contínua, amostradores automáticos e outros dispositivos de controle, medida e análise necessários para a montagem de uma instalação experimental.

W. Keith e Hall⁴³ descrevem em vários artigos uma técnica microcatalítica, na qual um pulso de reagente passa através do reator acoplado diretamente a um cromatógrafo empregado com um dispositivo amostrador intermitente. Similarmente, muitos outros estudos^{8,9,16,19,27,44} empregam técnicas de microreator com vazão contínua de gases, onde os produtos da reação são analisados semi continuamente em um cromatógrafo, equipado com válvula de amostragem. Tais técnicas foram aplicadas ao estudo da cinética das reações, e da atividade e comportamento, assim como a comparação entre catalisadores e análise dos produtos (rendimento e seletividade) da reação.

Harrison e colaboradores⁴³ desenvolveram um sistema automático com microreator para estudo de reações catalíticas, o qual em vários aspectos serviu de base para o desenvolvimento da instalação experimental usada neste trabalho.

A instalação experimental aqui proposta foi desenvolvida visando conseguir-se flexibilidade na variação das condições experimentais, dependendo do tipo de teste a realizar e do espectro de produtos a obter, bem como facilidade para a coleta rápida e precisa de dados para o estudo da cinética da reação, do comportamento e atividade do catalisador, e para a comparação entre catalisadores.

3.2 - Descrição geral da instalação

A Figura 3.1 apresenta um esquema da instalação experimental montada para a coleta de dados cinéticos da reação de Síntese de Fischer - Tropsch. Conforme se vê pela figura, a instalação de bancada construída compõe-se basicamente de um sistema para controlar e medir a vazão dos gases, um pré-aquecedor do ar para o banho termostático do reator, um microreator com controle de temperatura, um condensador para a coleta dos produtos condensáveis e um sistema de análise dos produtos.

O gás de síntese para o reator, uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, provém de um cilindro comercial.

Do cilindro a mistura reagente percorre uma linha de cobre, com diâmetro de 1/4", passa por uma válvula abre-fecha, 1, e vai até a bancada, onde é reduzida para uma linha de aço inox 316, com diâmetro de 1/8". A mistura na linha é expandida através de uma válvula reguladora de pressão, 2 e passa por uma válvula reguladora de vazão, 3, e um medidor capilar de vazão, 4, previamente calibrado.

Uma vez fixada a vazão da mistura reagente, com a ajuda da válvula 3 e do medidor capilar de vazão 4, aquela é enviada ao microreator, 5, através de uma serpentina de pré-aquecimento. O reator e a serpentina encontram-se mergulhados em um banho termostático de areia fluidizada para o controle da temperatura no reator, aproveitando as excelentes propriedades da transferência de calor dos leitos fluidizados.

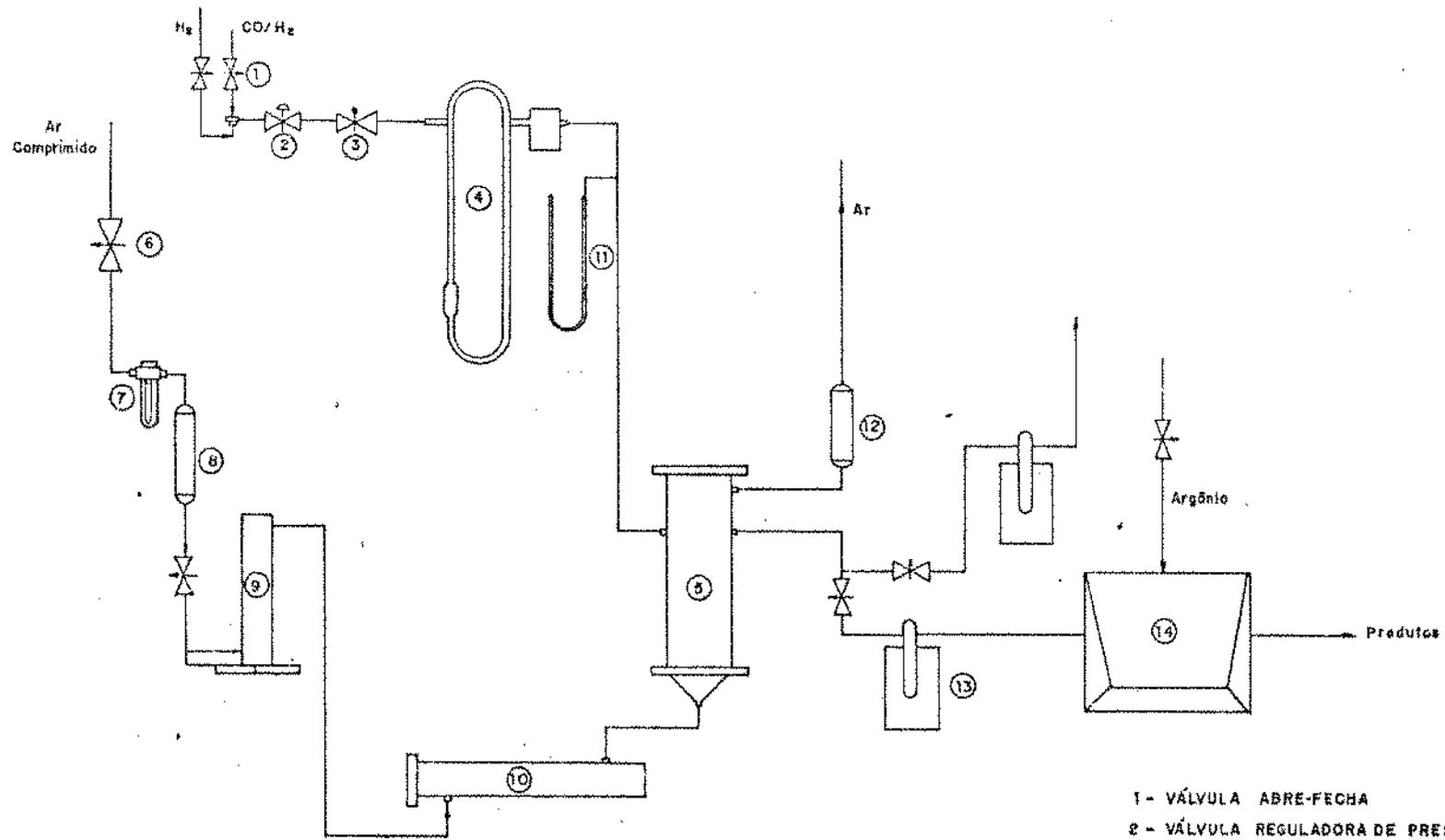


Figura 3.1 - Esquema da montagem para a coleta de dados cinéticos.

- 1 - VÁLVULA ABRE-FECHA
- 2 - VÁLVULA REGULADORA DE PRESSÃO
- 3 - VÁLVULA DE AGULHA
- 4 - MEDIDOR DE VAZÃO
- 5 - REATOR
- 6 - VÁLVULA GLOBO
- 7 - FILTRO REGULADOR DE PRESSÃO
- 8 - RETENTOR DE ÓLEO
- 9 - ROTÂMETRO
- 10 - PRÉ-AQUECEDOR DE AR
- 11 - MANÔMETRO EM U
- 12 - SEPARADOR DE AREIA
- 13 - CONDELSADOR

Os gases efluentes do reator passam através do condensador, 13, onde os produtos pesados são condensados, enquanto que os leves seguem diretamente para o sistema de análise, 14, onde são coletados numa válvula de amostragem aquecida.

Um manômetro diferencial, em "U" de vidro, 11, conectado à entrada do reator, mede a pressão neste ponto.

O ar necessário para fluidizar o leito de areia do banho termostático provém de uma linha de ar comprimido do laboratório, através de uma válvula globo, 6, e de um filtro regulador de pressão, 7, com um retentor de óleo, 8, destinados a retirar as partículas de óleo arrastadas pela corrente gasosa oriunda do compressor de ar.

A vazão volumétrica do ar de fluidização é medida por meio de um rotâmetro, 9, após o que aquele atravessa um pré-aquecedor, 10, de onde é enviado para o banho termostático.

O ar que deixa o banho passa através de um separador, 12, que retém a areia eventualmente arrastada, sendo em seguida enviado para a atmosfera. A Figura 3.2 mostra uma visão geral da montagem experimental.

A seguir são descritos mais detalhadamente alguns dos componentes básicos da instalação.

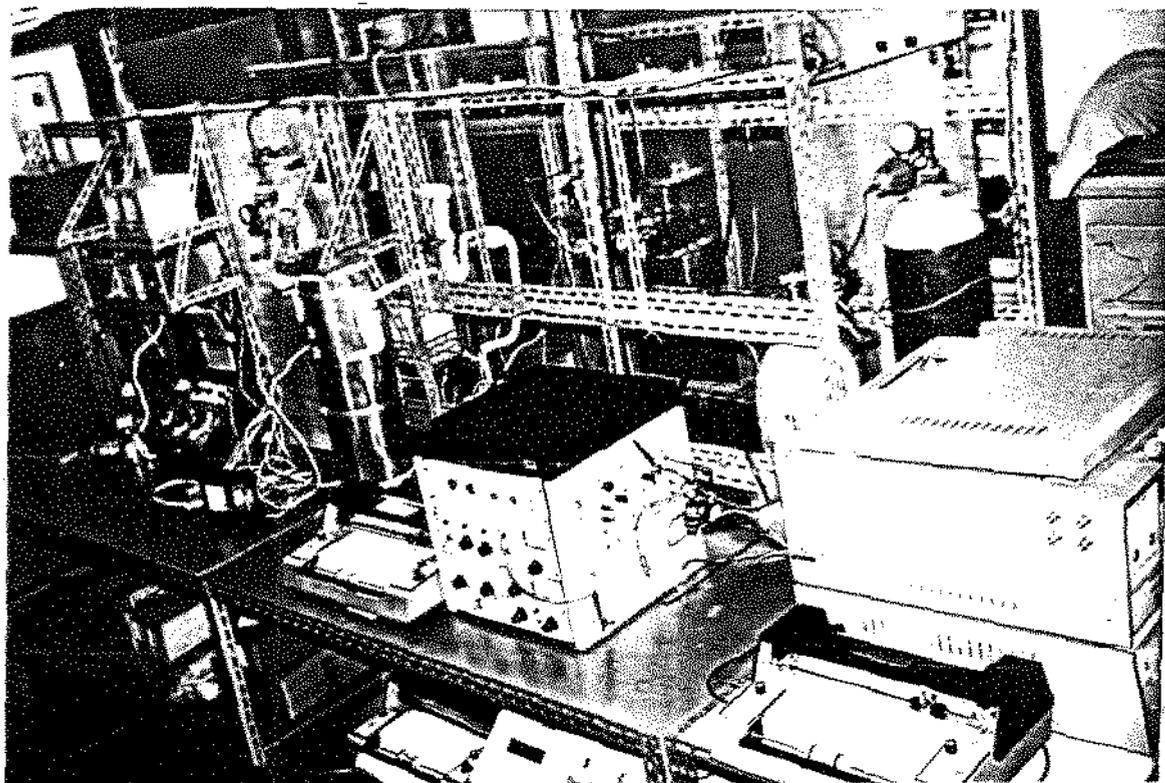


Figura 3.2 - Aspecto geral da instalação experimental.

3.3 - O reator

3.3.1 - Considerações gerais

O tipo de reator e as condições de operação empregadas na coleta de dados cinéticos experimentais têm uma influência direta na escolha do método de análise (diferencial ou integral), adequado para a otimização dos parâmetros cinéticos

Os reatores empregados na coleta de dados cinéticos podem ser classificados em duas categorias básicas: reatores diferenciais e reatores integrais⁴⁵. Os reatores integrais fornecem dados "integrais" de conversão, enquanto que os reatores diferenciais fornecem uma medida direta da taxa de reação.

A qualidade dos dados cinéticos depende do desempenho do reator e, dada a dificuldade de se analisar este através de modelos matemáticos rigorosos, nos casos mais gerais, procura-se normalmente operar o reator em condições que permitam a utilização de modelos matemáticos simples.

Existem vários tipos de reatores que podem ser utilizados para o estudo de reações catalíticas gás-sólido, e a escolha entre um dos tipos disponíveis depende de vários fatores, dentre os quais se podem citar:

- O tipo de análise de dados cinéticos que se deseja obter, se diferencial ou integral;
- A facilidade de construção e operação do reator e manutenção das condições operatórias;
- A confiabilidade das medidas dos parâmetros de

operação do reator, principalmente a temperatura.

Os reatores de mistura comportam-se como reatores diferenciais, já que fornecem uma medida direta da taxa de reação. Entretanto, estes reatores apresentam limitações construtivas que dificultam a sua utilização em reações que têm lugar a altas pressões e altas temperaturas.

O reator tubular sem reciclo é um dos tipos de reatores mais utilizado para a classe de reações catalíticas heterogêneas em que a fase fluida é um gás. Este reator pode-se comportar tanto como um reator integral como diferencial, dependendo apenas do nível de conversão nele alcançado.

É evidente que, para além de eventuais dificuldades operatórias, associadas ao eficiente contato do gás com uma pequena quantidade de catalisador, a maior dificuldade associada ao uso de reatores tubulares diferenciais resulta da necessidade de se usar um sistema de análise muito sensível, dadas as pequenas variações de concentrações envolvidas.

Além da necessidade de uma grande precisão analítica, há a necessidade de se preparem alimentações com diferentes composições, para que se possa extrair dos dados cinéticos um conjunto de informações semelhante ao obtido com os dados cinéticos integrais⁴⁵.

Quanto se empregam reatores tubulares operando em condições de conversão elevadas, ou seja, quando os dados cinéticos são do tipo integral, a hipótese de uma taxa de reação média constante ao longo do leito catalítico não é válida, o que não permite a transformação direta de tais dados em valores da taxa de reação.

Por outro lado, na análise cinética de dados experimentais obtidos em reatores tubulares supõe-se normalmente uma série de hipóteses que simplificam e viabilizam tal análise, a saber: escoamento pistão, operação isotérmica e ausência de limitações no transporte inter e intrafase⁴⁶.

Os dados cinéticos do tipo integral consistem basicamente em informações de conversão em função do tempo espacial no reator. Estes dados podem ser analisados por métodos integrais, ou por métodos diferenciais.⁴⁷⁻⁴⁹

Os métodos diferenciais apresentam, contudo, um inconveniente básico, que consiste na dificuldade associada à diferenciação de dados discretos, operação numérica que, como é sabido, é acompanhada de uma amplificação de erros experimentais. Por isso mesmo, estes métodos são mais vantajosamente empregados em ligação com aqueles tipos de reatores que fornecem diretamente o valor da taxa de reação, em particular os reatores de mistura perfeita.

Por outro lado, os métodos integrais, como o próprio nome indica, usam dados de conversão integral como base para a estimação dos parâmetros cinéticos⁴⁹.

Além das razões apontadas, a análise de dados cinéticos depende ainda fortemente da etapa de coleta de tais dados, na medida em que a consistência dos resultados da análise é função da boa qualidade desses dados. Contudo, a boa qualidade dos dados cinéticos depende do tipo de reator a ser usado.

Dada a natureza complexa dos produtos da reação de Fischer - Tropsch, cuja análise pressupõe normalmente uma quan-

tidade razoável de tais produtos, por um lado, e dada a facilidade de construção e operação deste tipo de reator, no presente trabalho optou-se pelo uso de um reator tubular, de escoamento contínuo, passível de operação em regime integral.

O projeto do reator foi feito de forma a permitir o maior grau possível de isothermicidade no leito do reator, e ao mesmo tempo possibilitar o emprego de altas velocidades superficiais do gás.

Devido à amplitude das faixas das condições de operação da síntese de Fischer - Tropsch, assim como a variedade de catalisadores que se mostram ativos para tal síntese, dependendo das condições de operação, como foi visto anteriormente no capítulo 2, o reator usado neste trabalho foi projetado para operar a temperaturas de até cerca de 450°C e pressões de até 20 atm, com a finalidade de se poderem testar diferentes tipos de catalisadores, em condições de operação adequadas para cada um deles.

Uma das razões que levaram a projetar o reator para operar a temperaturas elevadas reside no fato de tais temperaturas serem normalmente necessárias para a redução e ativação dos catalisadores usados na reação de Fischer - Tropsch.

3.3.2 - Descrição do reator tubular

O reator propriamente dito é constituído por um tubo em aço inox 304, com diâmetro externo de 5/16", como representado na Figura 3.3. O volume útil do reator varia de acordo com a quantidade de massa de catalisador utilizada.

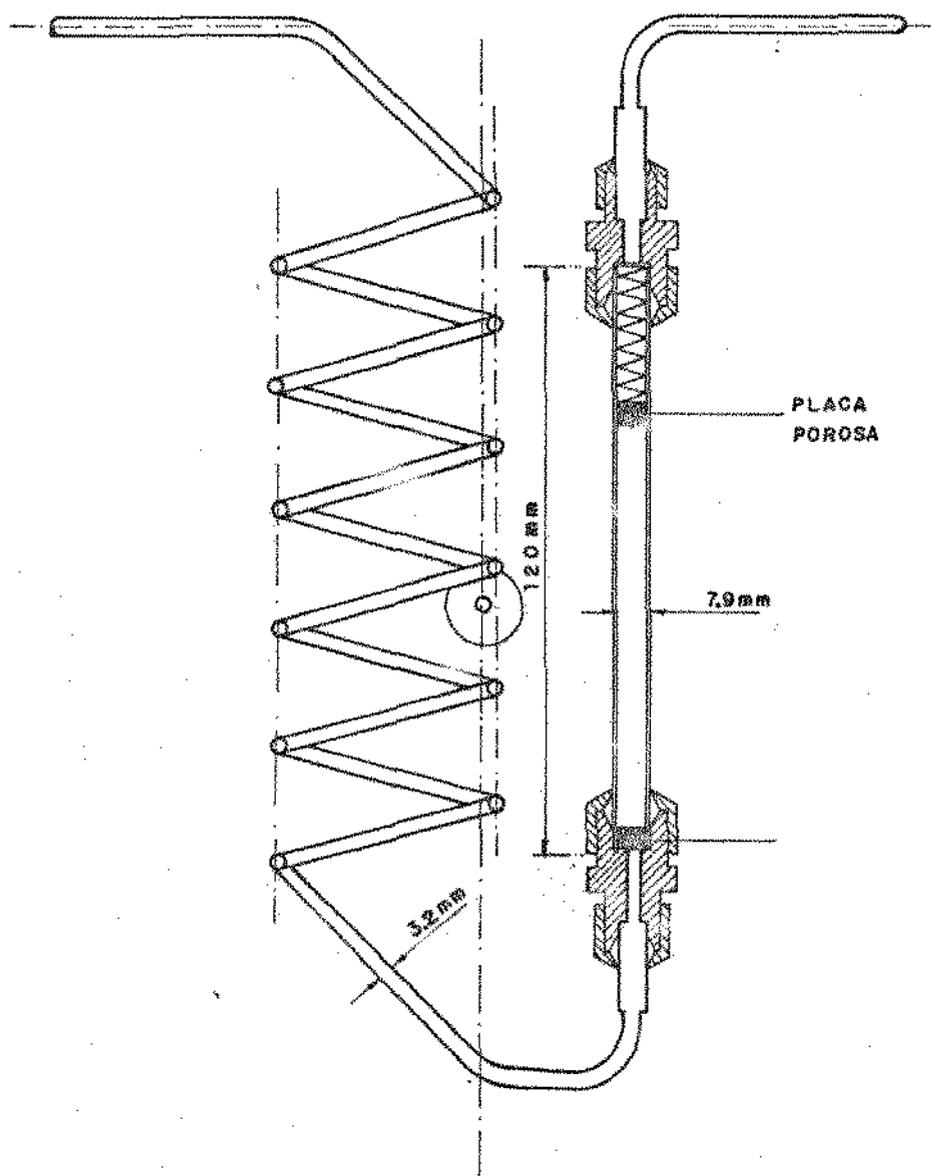


Figura 3.3 - Esquema do reator com serpentina do pré-aquecimento.

Nas extremidades do reator encontram-se placas porosas de bronze sinterizado que servem como suportes para a massa de catalisador, e evitam a dispersão das partículas e o seu arraste para a linha pela corrente gasosa.

Antes de ser alimentada na parte inferior do reator, a corrente gasosa passa através de uma serpentina de pré-aquecimento, também em aço inox 304 e de diâmetro de 1/8", como representada na Figura 3.3. A serpentina aumenta o tempo de contato da mistura reagente dentro do banho termostático de areia fluidizada, permitindo que esta atinja a temperatura de reação antes de ser alimentada ao reator.

A ligação entre a linha e o reator é feita por meio de conexões da DETROIT, permitindo com facilidade a troca do catalisador.

O reator está mergulhado num banho termostático, constituído por um leito de areia fluidizado com ar comprimido, sendo desta forma mantido em condições a mais próximas possível da isothermicidade.

3.3.3 - Banho termostático

O termostato de areia fluidizada é constituído por um tubo de aço inox 304, com diâmetro interno de 11,03cm, como representado na Figura 3.4.

Nas extremidades inferior e superior do termostato encontram-se flanges, permitindo com facilidade a troca e reposição do leito de areia, bem como o fácil manuseio do reator que se encontra em seu interior. As flanges são vedadas com

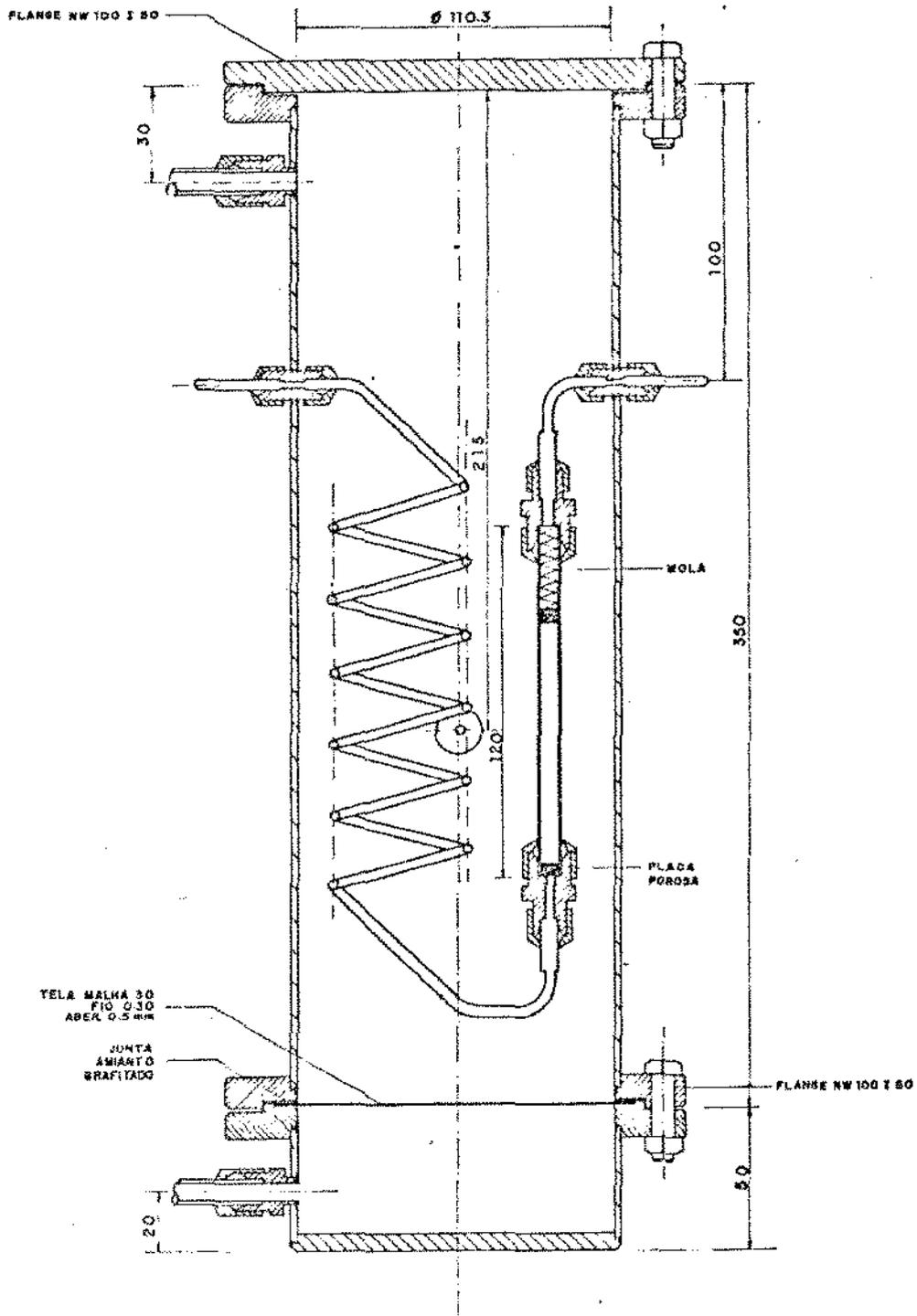


Figura 3.4 - Montagem do reator com o banho termostático.

juntas de amianto grafitado, evitando deste modo, eventuais vazamentos do ar de fluidização através das mesmas.

Na flange inferior encontra-se uma tela metálica perfurada, cuja finalidade é de suportar o leito de areia e assegurar uma distribuição uniforme do ar.

O reator e o termostato são conectados por meio de conexões da DETROIT, de modo a facilitar a remoção do reator, sempre que necessário.

O leito de areia é formado por partículas com diâmetro entre 0,25 e 0,5mm. Após a introdução do reator ao tubo, este é carregado com areia até a altura de entrada da mistura gasosa reagente. A fluidização é realizada por meio de ar, com uma vazão de 80 l/min, valor determinado experimentalmente de modo a assegurar uma boa qualidade de fluidização e deste modo uma boa transferência de calor entre o leito e as paredes do reator e da serpentina de pré-aquecimento.

O ar que alimenta o termostato é pré-aquecido num pré-aquecedor (vide item 3.5.2) de modo a permitir um melhor controle da temperatura no banho termostático.

No banho termostático estão inseridos dois termopares de Fe - Constantan, um deles ligado diretamente a um controlador de temperatura PID 6000D da Instrumentos Elétricos Engro e o outro ligado a um potenciômetro portátil SULLIVAN tipo 44228, onde a força eletromotriz é medida e convertida em temperatura através de tabelas adequadas (Tabelas para Termopares, IPTS 68). A Figura 3.5 mostra a posição dos termopares inseridos no banho termostático.

O termostato de areia fluidizada é envolvido por

juntas de amianto grafitado, evitando deste modo, eventuais vazamentos do ar de fluidização através das mesmas.

Na flange inferior encontra-se uma placa perfurada, cuja finalidade é de suportar o leito de areia e assegurar uma distribuição uniforme do ar.

O reator e o termostato são conectados por meio de conexões da DETROIT, de modo a facilitar a remoção do reator, sempre que necessário.

O leito de areia é formado por partículas com diâmetro entre 0,25 e 0,5cm. Após a introdução do reator ao tubo, este é carregado com areia até a altura de entrada da mistura gasosa reagente. A fluidização é realizada por meio de ar, com uma vazão de 80 l/min, valor determinado experimentalmente de modo a assegurar uma boa qualidade de fluidização e deste modo uma boa transferência de calor entre o leito e as paredes do reator e da serpentina de pré-aquecimento.

O ar que alimenta o termostato é pré-aquecido num pré-aquecedor (vide item 3.5.2) de modo a permitir um melhor controle da temperatura no banho termostático.

No banho termostático estão inseridos dois termopares de Fe - Constantan, um deles ligado diretamente a um controlador de temperatura PID 6000D da Instrumentos Elétricos Engro e o outro ligado a um potenciômetro portátil SULLIVAN tipo 44228, onde a força eletromotriz é medida e convertida em temperatura através de tabelas adequadas (Tabelas para Termopares, IPTS 68). A Figura 3.5 mostra a posição dos termopares inseridos no banho termostático.

O termostato de areia fluidizada é envolvido por

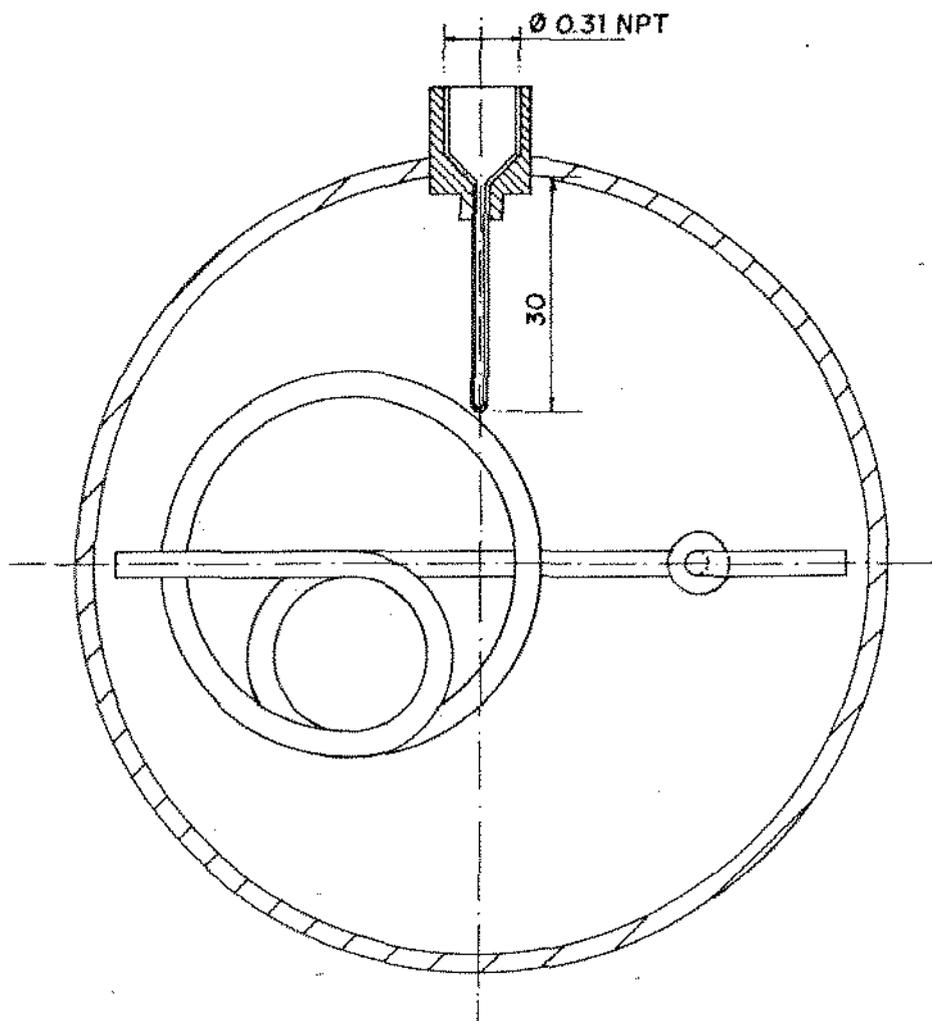


Figura 5.5 - Vista superior do banho termostático de areia, com a serpentina de pré-aquecimento e o reator.

uma coleira de aquecimento de 500 watts de potência e tensão de 220 volts, isolada eletricamente com mica. A corrente na coleira é controlada pelo controlador de temperatura PID acima citado, completando-se deste modo o sistema de aquecimento do banho.

A primeira tentativa no sentido de se conseguir uma fluidização uniforme dentro do banho termostático consistiu em se alimentar o ar de fluidização na parte lateral inferior do termostato, logo abaixo da placa de distribuição, como mostrado na Figura 3.4, e como recomendado por Harrison e colaboradores⁴³. Contudo, esta tentativa falhou, não se conseguindo uma boa fluidização, pois ocorria um acentuado fenômeno de "Chaneling" no leito.

Diversas tentativas foram feitas para se melhorar a qualidade de fluidização, mudando a placa distribuidora de ar por outras com abertura de malha inferior, aumentando-se deste modo, a perda de carga na placa de distribuição. Contudo, tais tentativas não foram bem sucedidas.

O método finalmente usado para resolver o problema consistiu em modificar a parte inferior do termostato, isto é, a entrada de ar. Para tal, o disco tampa da parte inferior do termostato foi perfurado, transformando-o em uma segunda placa distribuidora de ar, a qual passou a ser fixada através de uma flange ligada a um fundo cônico com alimentação central de ar, como mostra a Figura 3.6. O ar passou deste modo a penetrar pela parte inferior central do banho termostático, passando por duas placas distribuidoras e saindo na parte superior lateral do termostato, conseguindo-se deste modo uma ex-

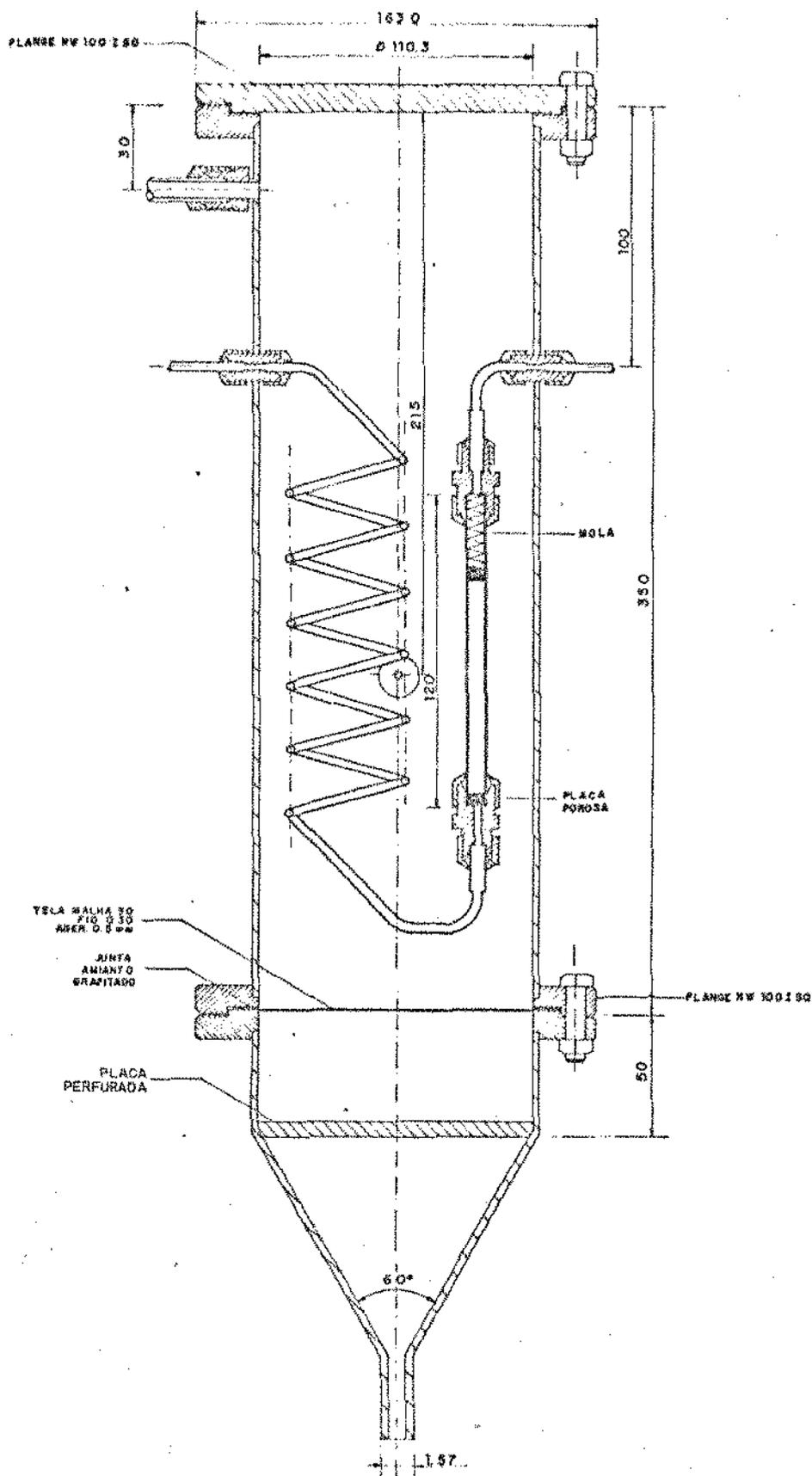


Figura 3.6 - Montagem do reator com o banho termostático modificado.

celente e uniforme agitação da areia fluidizada.

Após deixar o termostato o ar passa por um separador de sólidos, no qual ficam retidas as partículas finas de areia arrastadas para a linha pela corrente gasosa, sendo em seguida enviado para o exterior.

As ligações entre as linhas e o termostato tanto para a mistura gasosa reagente quanto para o ar de fluidização são feitas por meio de conexões da DETROIT idênticas às usadas no reator.

O termostato de areia fluidizada que contém o reator encontra-se totalmente isolado, lateralmente e inferiormente, por meio de lã de rocha envolvida com alumínio corrugado preso com presilhas, de modo a evitar a perda de calor do sistema para o meio ambiente.

O banho termostático de areia tem uma vantagem sobre os banhos de óleo, pelo fato de que o reator pode ser fácil e rapidamente removido do banho, sem as dificuldades usualmente associadas aos banhos de óleo. Tudo que se necessita fazer ao retirar o reator do banho de areia é soprar a pequena quantidade de areia aderente às paredes do reator, antes de abri-lo, não correndo nenhum risco de contaminação do catalisador pelo banho.

3.4 - O sistema de análise

3.4.1 - O condensador

A mistura gasosa, à saída do reator, é levada até

um condensador-separador, através de uma linha aquecida em aço inox, com diâmetro de 1/8", de modo a evitar-se a eventual condensação de produtos e o entupimento da linha. O aquecimento se dá através de uma resistência elétrica de constantan, ligada a um regulador de voltagem, e isolada por uma dupla camada de amianto e fibra de vidro. Uma fita de amianto, enrolada à linha aquecida, isola o conjunto, de modo a evitar perdas de calor para o meio ambiente.

A Figura 3.7 mostra o esquema do condensador-separador usado para separar da mistura gasosa efluente do reator, os componentes condensáveis.

Os produtos condensáveis, a serem analisados fora da linha, formam, como se viu, duas fases imiscíveis, uma fase orgânica, constituída por hidrocarbonetos e uma fase aquosa, contendo a água formada na síntese e eventualmente compostos oxigenados nela solúveis.

Os reagentes gasosos não consumidos na reação e os produtos não condensáveis (hidrocarbonetos gasosos de um a cinco átomos de carbono, e CO_2) são enviados diretamente para o sistema de análise dos produtos gasosos.

O condensador é constituído basicamente por dois tubos de vidro concêntricos conectados por meio de uma junta também de vidro, conforme mostra a Figura 3.7.

A mistura gasosa produzida na reação é introduzida através do tubo interno até a extremidade inferior do tubo externo e circula livremente em contato com as paredes resfriadas deste tubo, onde ocorre a separação. O resfriamento resulta da imersão do condensador-separador em um banho de gelo.

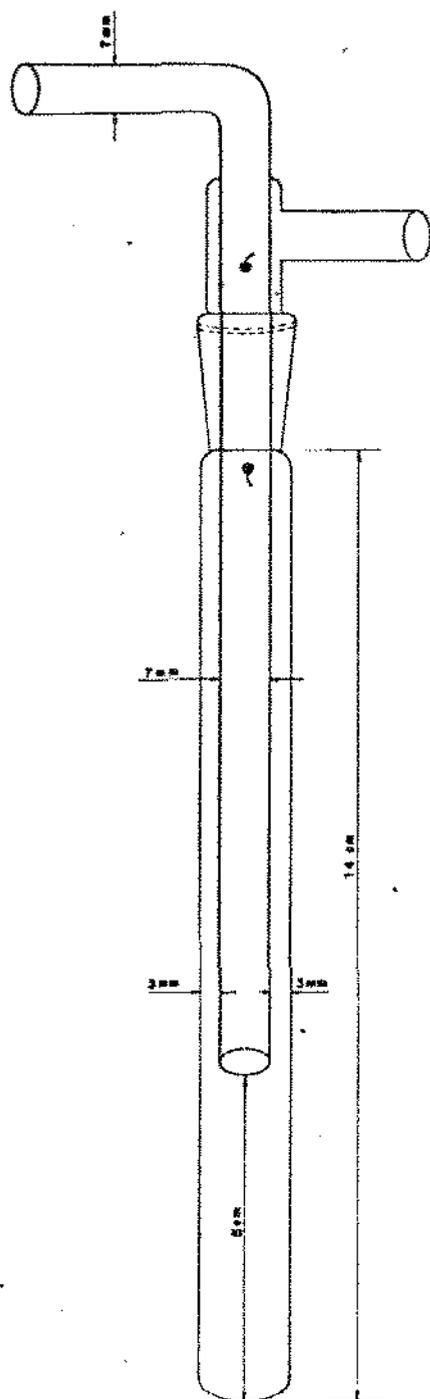


Figura 3.7 - Esquema do condensador - separador

Após o contato com as paredes frias, os produtos não condensáveis deixam o condensador-separador através da parte superior do tubo externo.

A junta de vidro existente no condensador - separador permite a retirada da amostra líquida por intermédio de uma microseringa e posteriormente injetada diretamente no cromatógrafo.

As uniões entre o tubo de aço inox da linha e o condensador-separador, assim como todas as uniões do mesmo tipo na montagem experimental, foram feitas com uma peça de borracha viton.

3.4.2 - Análise da fração gasosa

À saída do reator obtém-se uma mistura complexa de hidrocarbonetes olefínicos e parafínicos, compostos orgânicos oxigenados, reagentes não consumidos na reação e CO_2 .

Para análise da fração gasosa não condensável, utilizou-se um cromatógrafo modelo 1420 da Varian, equipado com detetor de condutividade térmica (DCT). O cromatógrafo dispõe de duas colunas para análise, de aço inox, uma empacotada com Peneira Molecular 5A, 30/60 mesh, e com diâmetro de 1/8" e 2m de comprimento, e outra empacotada com polímero orgânico Porapak N, 80/100 mesh, e com diâmetro de 1/8" e 2m de comprimento.

As colunas foram ligadas ao detetor por meio de uma válvula série/desvio de oito vias, permitindo que o gás, numa das posições atravessasse as colunas de Porapak N e Peneira

Molecular em série, e na outra posição apenas a coluna de Porapak N e uma válvula agulha calibrada para compensar a perda de pressão da coluna de Peneira Molecular. A Figura 3.8 mostra o esquema da ligação das colunas no cromatógrafo para a análise contínua de gás.

Completam o equipamento de cromatografia um Integrador-Processador modelo CG 100 e um registrador, ambos da Instrumentos Científicos CG Ltda. Como gás de arraste utilizou-se Argônio U, fornecido em cilindros da Oxigênio do Brasil S/A.

Este sistema por cromatografia gasosa permite a análise simultânea do H_2 , CO, CO_2 e hidrocarbonetos leves presentes na amostra, com uma duração da análise de aproximadamente dez minutos.

Os gases não condensáveis são coletados numa válvula de amostragem aquecida acoplada ao cromatógrafo, e a amostra assim coletada é arrastada pelo gás de arraste para as colunas de Porapak N e Peneira Molecular. O comprimento das colunas foi ajustado de modo que, enquanto os componentes mais leves como H_2 , CO e CH_4 atravessam as duas colunas, o CO_2 e os componentes mais pesados não condensáveis ainda estão atravessando a coluna de Porapak N. Assim que o monóxido de carbono deixa a coluna de Peneira Molecular a válvula de oito vias é invertida isolando a coluna de Peneira Molecular impedindo desta forma, a entrada de CO_2 nesta coluna e ligando a coluna de Porapak N diretamente ao detetor. Para se evitar uma variação súbita do escoamento, quando se suprime a coluna de Peneira Molecular, a perda de pressão provocada por esta é mantida

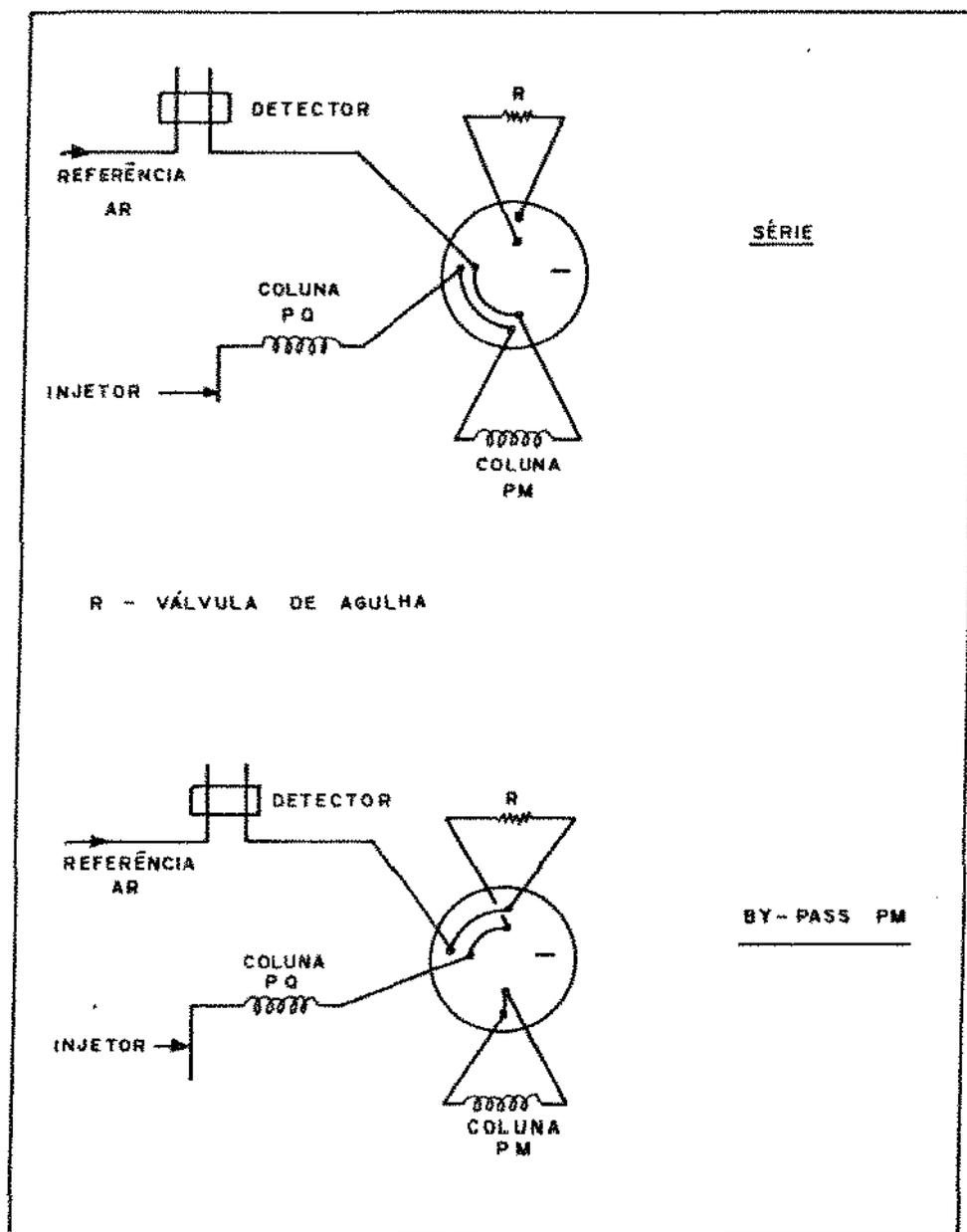


Figura 3.8 - Esquema de ligação da válvula no cromatógrafo para análise contínua de gás.

através da válvula de agulha. Este conjunto para a análise cromatográfica da fração gasosa foi usado com a finalidade de se evitar que o CO_2 eventualmente formado na reação entre em contato com a coluna de Peneira Molecular, causando desta forma um tempo de análise demasiado elevado⁵⁰.

Para padronização das condições de análise foi usada uma mistura de referência contendo os seguintes gases: H_2 , N_2 , CH_4 , CO e CO_2 .

Antes de se dar início à análise cromatográfica da mistura de referência torna-se necessário realizar diversos preparativos, tais como estabilização do detetor, a injeção do gás de arraste e estabilização do fluxo na saída do detetor e da temperatura das colunas, a ligação do ventilador e do forno das colunas. Com o registrador ligado ajusta-se a linha de base, mudando a posição da válvula série/desvio no cromatógrafo até que a linha de base coincida para as duas posições, evitando-se deste modo que a linha de base seja desviada quando se muda a posição da válvula série/desvio durante a análise.

As condições cromatográficas usadas na calibração do cromatógrafo e análise da mistura de referência são apresentadas na Tabela 3.1.

O integrador eletrônico utilizado automatiza as operações cromatográficas apresentando os resultados das amostras em concentração (% vol), bem como o tempo de retenção de cada componente presente na amostra.

A Figura 3.9 apresenta uma listagem típica do integrador para a amostra do gás padrão. A Figura 3.10, por sua vez, mostra um cromatograma típico obtido na análise de uma

Tabela 3.1 - Condições cromatográficas usadas na
calibração do cromatógrafo.

gás de arraste.....	argônio
vazão do gás de arraste.....	25ml. min ⁻¹
colunas.....	porapak N (6" x 1/8") peneira molecular 5A (6"x 1/8")
temperaturas das colunas.....	40°C
temperaturas do detector.....	110°C
amperagem do detector.....	100mA
fundo de escala.....	2mV

800	409		
	50 T		
	33.12 SS		
C-1	0		
	5 SC		
	41 MD		
	RT	AR	
	186	57679	AR: Áreas
	245	25113V	RT: Tempo de retenção
	347	6005V	
	385	6818V	
	742	3068	
		98684T	
ID	RT	CONC	CONC: Concentração
	186	58.448	H ₂
	245	25.448V	N ₂
	347	6.085V	CH ₄
	385	6.909V	CO
	742	3.109	CO ₂
		99.999T	

Figura 3.9 - Listagem típica do integrador para a amostra da mistura gasosa de referência.

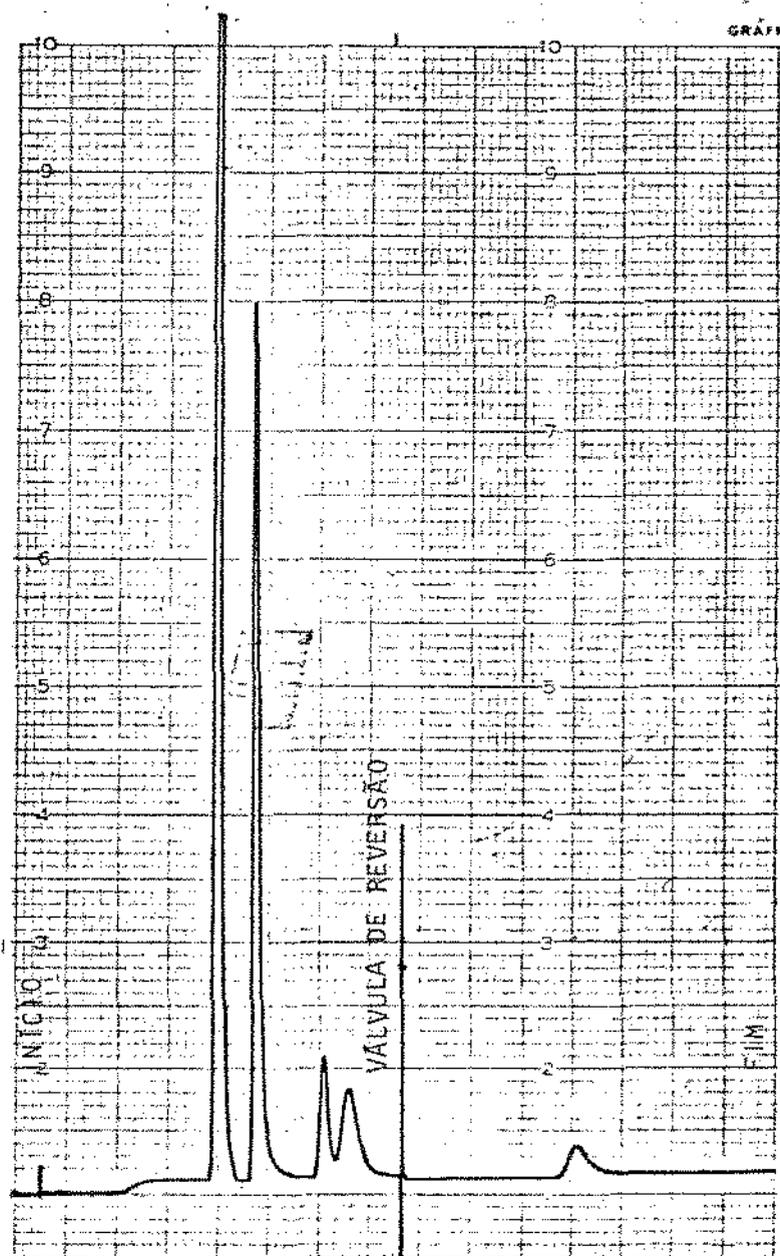


Figura 3.10 - Chromatograma típico na análise da mistura gasosa de referência.

amostra da mistura de referência.

O uso deste cromatograma permite, através dos tempos de retenção, realizar igualmente a identificação dos compostos presentes na amostra dos não-condensáveis.

A Figura 3.11 mostra uma vista do cromatógrafo utilizado na análise da fração gasosa.

3.4.3 - Análise da fração líquida

Para analisar os hidrocarbonetos condensáveis presentes na fração líquida dos produtos, utilizou-se um cromatógrafo a gás modelo CG 3537 da Instrumentos Científicos CG Ltda., equipado com detector de ionização de chama (DIC) e coluna capilar de sílica fundida, com 0,25mm de diâmetro e 25m de comprimento.

Os detectores de ionização de chama são altamente sensíveis e seletivos à compostos orgânicos, sendo sua sensibilidade muito superior à dos detectores de condutividade térmica (DCT). Da mesma forma, as colunas capilares são mais eficientes e têm uma resolução (separação dos compostos existentes na amostra) maior que a das colunas empacotadas; o tempo de análise das colunas capilares é também menor do que o das colunas empacotadas. A eficiência das colunas é proporcional ao seu comprimento, ou seja, quanto mais longa a coluna maior será a sua eficiência. A dificuldade em se trabalhar com colunas empacotadas longas é devido a perda de carga associada, que obriga a trabalhar com pressões de gás elevadas.⁵¹ Consequentemente, o detector de ionização de chama e colunas capilares

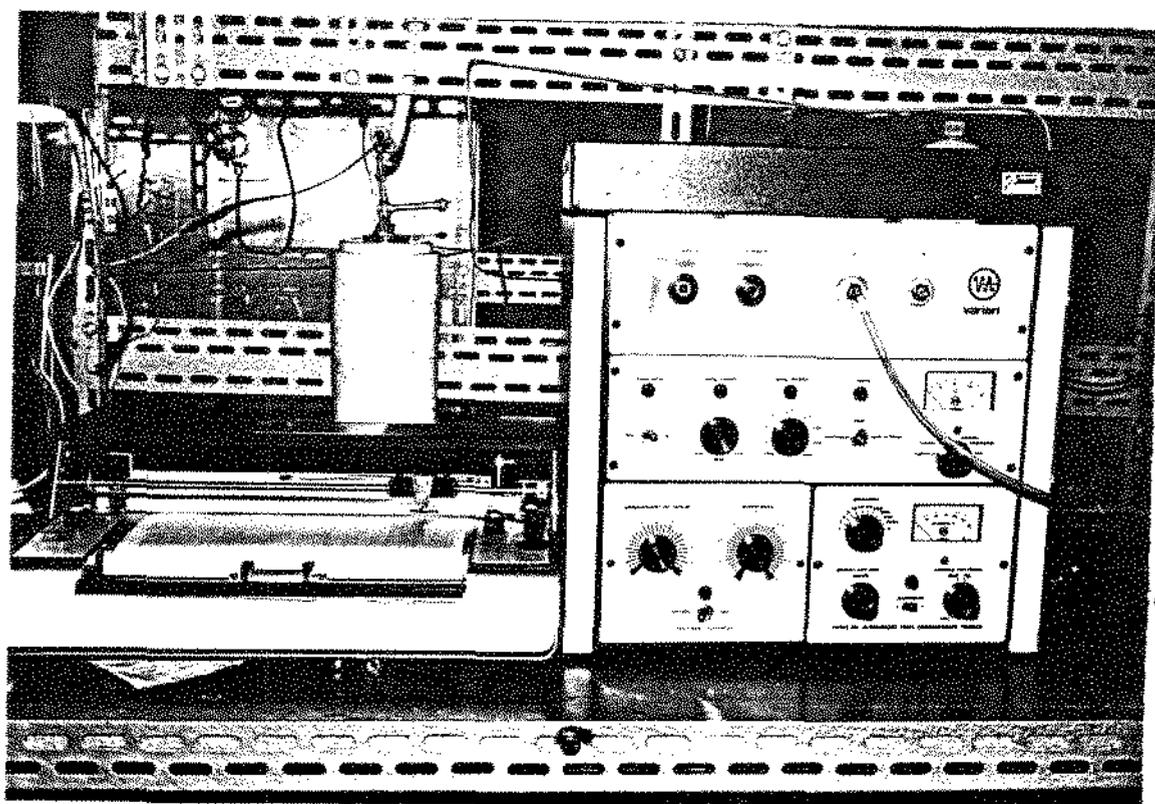


Figura 3.11 - Cromatôgrafo usado na análise da fração gasosa

são os mais adequados na análise dos produtos obtidos na reação de síntese de Fischer - Tropsch, considerando-se sua natureza e sua complexidade, como se viu no capítulo 2.

A eficiência da coluna diminui com o aumento de massa injetada; conseqüentemente, deve-se introduzir um mínimo de amostras nas colunas capilares a fim de que estas operem com a máxima eficiência. Para isto, utiliza-se normalmente um divisor de amostras.

A análise de misturas multicomponentes com um largo espectro de ebulição, ou seja, de misturas onde estão presentes diversos compostos que apresentam entre si grande diferença de ponto de ebulição, requer o uso de colunas de alta eficiência e uma variação programada da temperatura. Em termos práticos, isso implica na impossibilidade de se encontrar uma única temperatura ótima de análise, sendo necessário trabalhar a baixas temperaturas para se conseguir boa separação entre os compostos de baixo ponto de ebulição, e a altas temperaturas para se conseguir picos não excessivamente deformados dos compostos de alto ponto de ebulição. Para solucionar este problema recorreu-se a um Programador Linear de Temperatura (PLT) modelo 23 acoplado ao cromatógrafo, que permitia conseguir-se uma variação de temperatura do termostato da coluna durante a análise.

Foram utilizados ainda um Integrador-Processador modelo CG 100 e um registrador CG. Estes equipamentos, bem como, o divisor de amostras para colunas capilares e o Programador Linear de Temperatura são produzidos pela Instrumentos Científicos CG Ltda.

Um estabilizador de tensão CG 2000, usado na alimentação do sistema, elimina a interferência de outros equipamentos elétricos ligados à rede sobre o sistema de análise, completando deste modo, o equipamento de cromatografia gasosa. Como gás de arraste, gás de complementação e gases auxiliares para a chama foram utilizados o hélio, o hidrogênio e ar sintético, todos fornecidos pela Oxigênio do Brasil S/A.

Para padronização das condições de análise foi usada uma mistura de referência contendo os seguintes hidrocarbonetos: n-hexano, n-heptano, n-nonano, n-decano, n-dodecano, n-tridecano, n-tetradecano, n-pentadecano, n-hexadecano, n-heptadecano e n-octadecano. Esta mistura foi graciosamente cedida pela Rhodia.

Para realizar a análise cromatográfica de misturas é necessário realizar um conjunto de preparativos: estabilização da coluna; estabilização das temperaturas do detector e vaporizador; ajuste da vazão do gás de arraste, tanto para a coluna como para o divisor de amostras; ajuste da vazão dos gases auxiliares e gás de complementação; estabilização da temperatura inicial da coluna; ligação do registrador; estabilização da linha de base e injeção dos gases auxiliares acendendo a chama.

A estabilização da coluna foi realizada usando-se o Programador Linear de Temperatura (PLT), com velocidade de aquecimento fixada em 10°C/min. A coluna foi aquecida gradativamente partindo-se da temperatura ambiente até atingir a temperatura de 300°C e mantida nesta temperatura por um período de dez horas. Este procedimento de estabilização é necessário para todas as colunas novas, assim como para aquelas em uso, sempre que, em dadas condições de análise (temperatura ou sensi-

bilidade) não se conseguir a estabilização da linha de base. Este procedimento provoca a eluição de materiais tais como traços de solventes provenientes da impregnação da fase estacionária, materiais leves presentes na fase líquida, materiais pesados presentes nas amostras e outros, e que contaminam as colunas.

As condições cromatográficas usadas na calibração do cromatógrafo e análise da mistura de referência de hidrocarbonetos são apresentadas na Tabela 3.2.

A mistura de referência de hidrocarbonetos foi utilizada inicialmente para acertar as condições de operação do cromatógrafo ou seja, temperaturas, vazões, velocidades de aquecimento, e, posteriormente, para identificar os produtos obtidos na reação, através da comparação dos tempos de retenção.

O integrador eletrônico usado para a análise dos cromatogramas foi o empregado no sistema de análise da fração gasosa. Para tal, o integrador foi ligado em paralelo nos dois cromatógrafos, permitindo desta forma o seu uso simultâneo na análise da fração gasosa e na da fração líquida.

A Figura 3.12 apresenta uma listagem típica do integrador para a amostra da mistura de referência de hidrocarbonetos.

A Figura 3.13 mostra um cromatograma típico obtido na análise da mistura de hidrocarbonetos com o sistema descrito.

A Figura 3.14 mostra o cromatógrafo capilar usado para a análise dos produtos condensáveis.

Os tempos de retenção dos componentes da mistura de

Tabela 3.2 - Condições cromatográficas usadas para a análise da mistura de referência de hidrocarbonetos.

gás de arraste.....	hélio
gases auxiliares para a chama.....	hidrogênio e ar sintético
gás de complementação.....	hélio
vazão de hélio no divisor de amostras.....	100ml.min ⁻¹
vazão de hélio na purga do septo.....	20ml.min ⁻¹
vazão de hélio na purga.....	20ml.min ⁻¹
vazão de hélio como gás de complementação..	30ml.min ⁻¹
vazão de hidrogênio.....	30ml.min ⁻¹
vazão de ar sintético.....	300ml.min ⁻¹
coluna.....	Capilar de Sílica Fundida
temperatura inicial da coluna.....	35°C
temperatura final da coluna.....	295°C
velocidade de aquecimento.....	6°C/min
temperatura no detector.....	309°C
temperatura no vaporizador.....	268°C

C-1	0		
	2	SC	
	41	MD	
RT	AR	AR: Áreas	
361	113	RT: Tempo de retenção	
441	338		
465	2129		
512	604565V		
556	2289V		
771	1255		
1714	1919		
2138	1347		
2843	1037		
3146	1382		
3428	1309		
3693	2117		
3943	2925		
4179	1589		
4404	1841		
	626161T		
ID RT	CONC	CONC: Concentração	
361	0.018		
441	0.054		
465	0.340		
512	96.550V	...n- hexano	
556	0.365V		
771	0.200	...n- heptano	
1714	0.306	...n- nonano	
2138	0.215	...n- decano	
2843	0.165	...n- dodecano	
3146	0.220	...n- tridecano	
3428	0.209	...n- tetradecano	
3693	0.338	...n- pentadecano	
3943	0.467	...n- hexadecano	
4179	0.253	...n- heptadecano	
4404	0.294	...n- octadecano	
	99.999T		

Figura 3.12 - Listagem típica do integrador para a amostra mistura de referência de hidrocarbonetos.

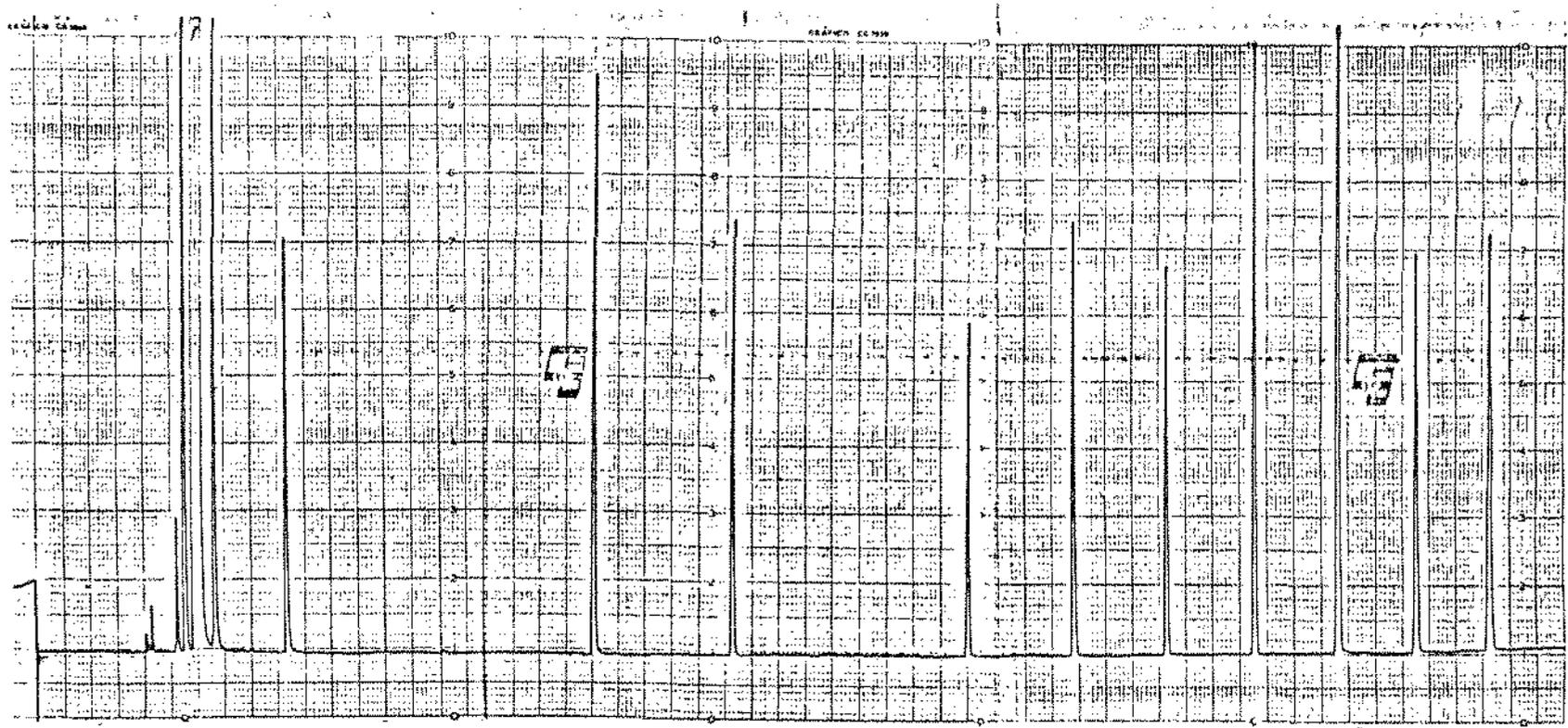


Figura 3.13 - Cromatograma típico na análise da mistura de referência de hidrocarbonetos.

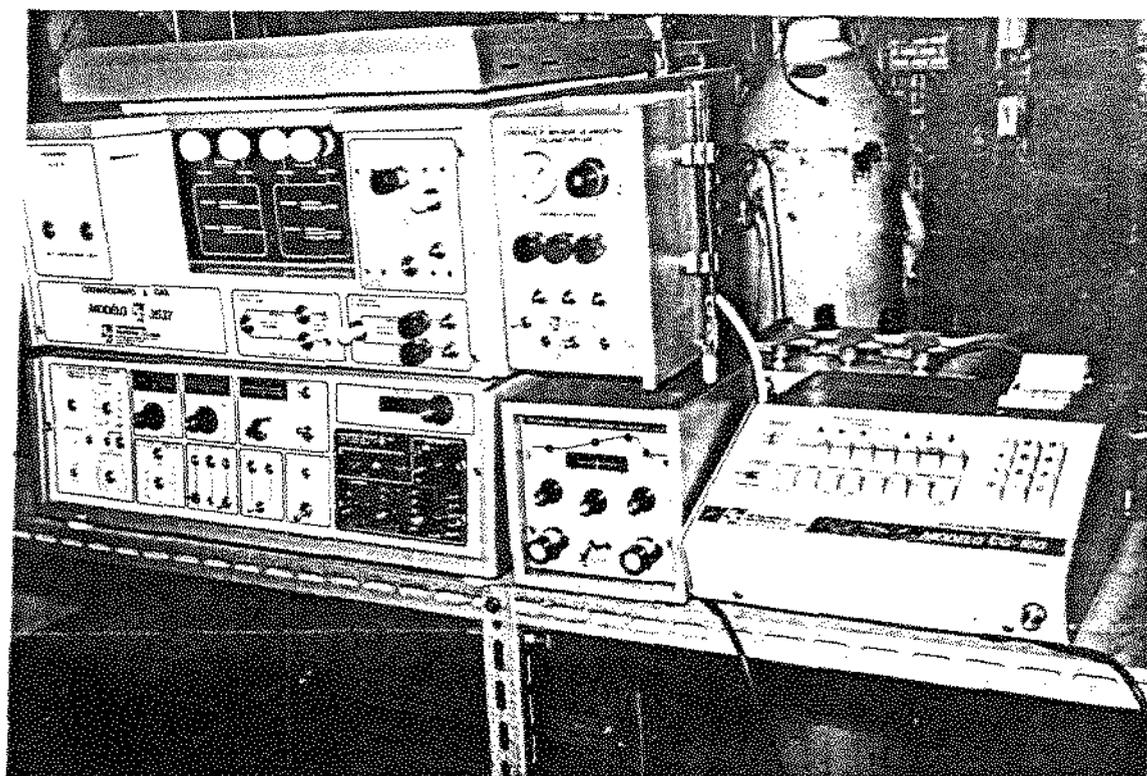


Figura 3.14 - Cromatôgrafo capilar usado para a análise da fração líquida, com acessórios.

referência de hidrocarbonetos obtidos podem ser usados como um meio de identificação de compostos existentes em uma amostra desconhecida.

Para hidrocarbonetos homólogos ou qualquer série homóloga, fixadas as condições cromatográficas e o tipo de coluna a ser usada, o tempo de retenção dos compostos (TR) varia linearmente com o número de átomos de carbono (n) ou ponto de ebulição (PE), para experimentos realizados com Programador Linear de Temperatura (PLT)⁵¹.

Os gráficos do tempo de retenção são ótimos para a identificação de substâncias; todavia o problema é extremamente complexo. Misturas naturais, principalmente óleos essenciais, frações de petróleo e produtos sintéticos do tipo dos obtidos na síntese de Fischer - Tropsch, são incrivelmente complexos para a identificação inequívoca de todos os compostos⁵¹.

A Figura 3.15 apresenta a variação do tempo de retenção obtida para a mistura de referência, com base no valor médio de três análises, nas mesmas condições cromatográficas. Com exceção dos componentes de menor peso molecular, a linearidade apontada é praticamente confirmada. Esta figura pode ser usada, dentro das limitações apontadas, como um primeiro instrumento para a identificação de uma classe de produtos da reação da Síntese de Fischer - Tropsch.

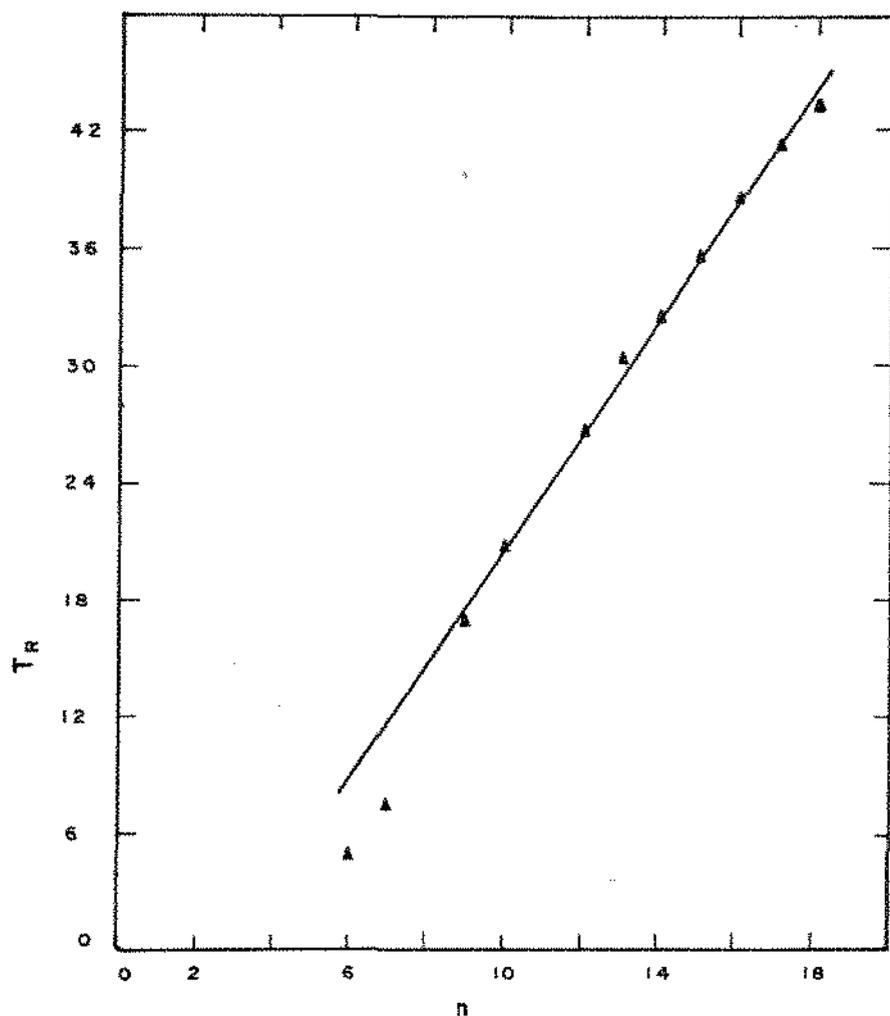


Figura 3.15 - Variação do tempo de retenção com o número de átomos de carbono obtida para a mistura de referência.

3.5. - Sistemas auxiliares

3.5.1 - Medidor capilar de vazão

O sistema de medida de vazão volumétrica da mistura gasosa reagente (gás de síntese) e do gás usado para a redução e ativação do catalisador consiste de um medidor capilar de vazão, representado esquematicamente na Figura 3.16.

O gás cuja vazão se pretende medir é dirigido através de um capilar de 0,5mm de diâmetro interno e 50mm de comprimento, Figura 3.17, fixado entre dois ramos de um manômetro em "U", de vidro, através de juntas esféricas e pinças especiais de metal. Para um dado gás, a diferença de pressão medida pelo manômetro varia com a vazão de gás que percorre o capilar. Para se evitar o método de tentativa e erro na obtenção do comprimento e diâmetro do capilar adequados para as condições experimentais, foram utilizadas calibrações feitas com ar, obtidas por Haines⁵² com medidores idênticos ao construído para este trabalho, tal como mostra a Figura 3.18. Como estas curvas de calibração de Haines se aplicam ao ar, a sua conversão para o gás que se pretende utilizar foi feita usando a relação:

$$Q_{ar} = Q_{gás} \frac{\mu_{ar}}{\mu_{gás}}$$

A partir daí, admitindo-se um valor aceitável para o desnível do fluido manométrico, Δh , obtém-se uma estimativa do comprimento e do diâmetro adequados para o capilar.

Como o desnível manométrico é função do fluido ma-

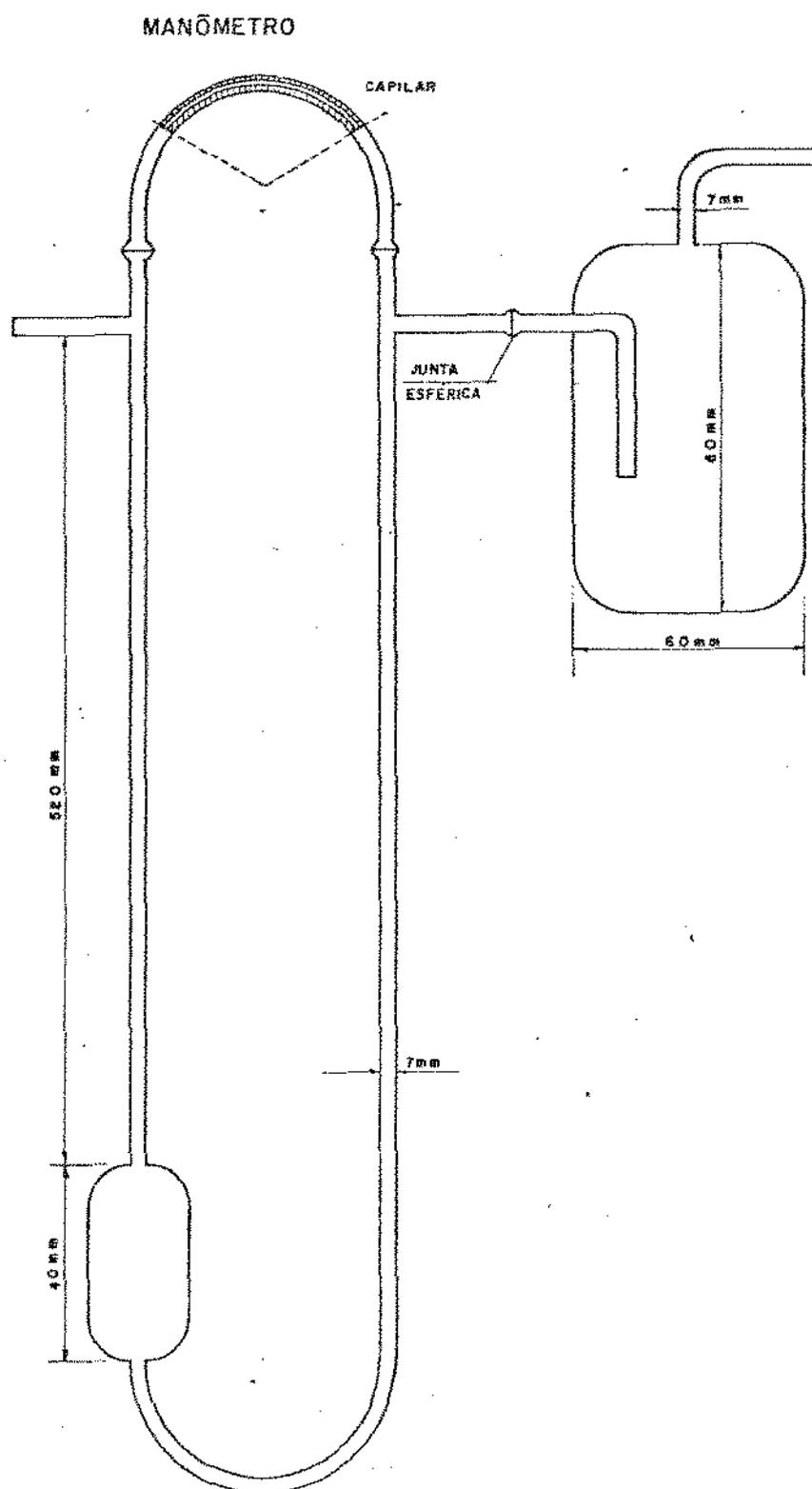


Figura 3.16 - Esquema do medidor capilar de vazão

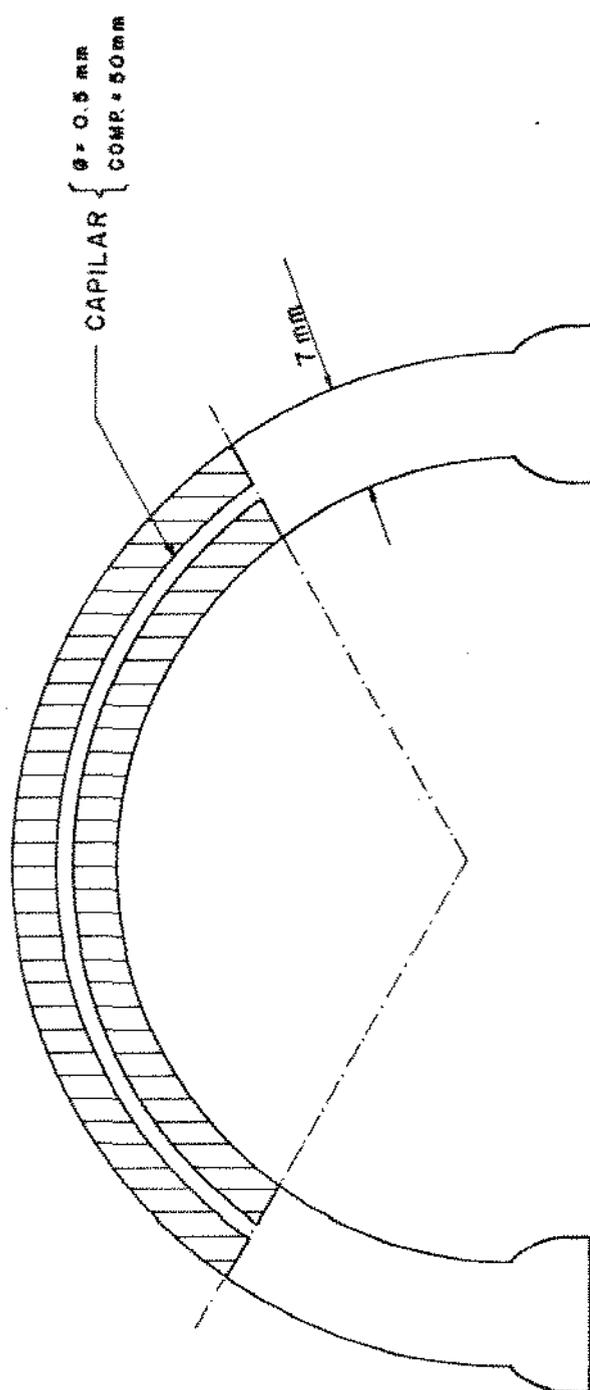


Figura 3.17 - Esquema do capilar

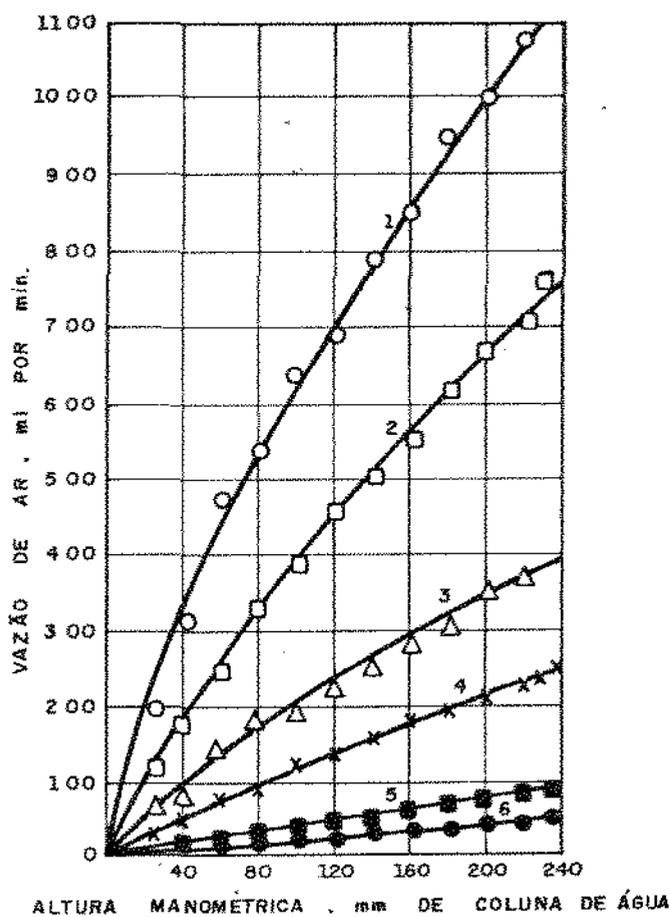


Figura 3.18 - Calibração de capilares de precisão segundo Haines.

Dimensões do capilar.

1. 38mm de comprimento; 0,74mm D.I.
2. 74mm de comprimento; 0,74mm D.I.
3. 35mm de comprimento; 0,51mm D.I.
4. 76mm de comprimento; 0,51mm D.I.
5. 37mm de comprimento; 0,33mm D.I.
6. 74mm de comprimento; 0,38mm D.I.

nométrico utilizado, os dados de ΔH para a água, obtidos pela correlação de Haines, foram igualmente corrigidos com a massa específica do fluido manométrico aqui usado, um óleo com massa específica de $0,92 \text{ g.cm}^{-3}$.

Um recipiente fechado de vidro ligado ao ramo de saída do manômetro impede a passagem do fluido manométrico para a linha, no caso de se ter uma vazão excessiva do gás (Figura 3.16).

As uniões entre o tubo de aço inox da linha e o tubo de vidro do medidor capilar de vazão foram feitas com uma peça de borracha viton, como descrito anteriormente.

Uma vez concluída a montagem experimental foi feita a calibração do medidor capilar de vazão.

Após a passagem dos gases através do medidor capilar de vazão, estes percorrem a linha até a saída da válvula de amostragem, acoplada ao cromatógrafo, onde o fluxo dos gases era medido com o auxílio de um fluxímetro de filme, procurou-se desta forma minimizar a influência da perda de carga na linha, no reator, no condensador e na própria válvula de amostragem, sobre a calibração do medidor.

A Figura 3.19 apresenta a curva de calibração para o gás hidrogênio usado para a redução do catalisador. A Figura 3.20 por sua vez, apresenta a curva de calibração para o gás de síntese, uma mistura especial de monóxido de carbono e hidrogênio nas proporções molares de 1 : 3, de alta pureza, fornecido pela Oxigênio do Brasil.

Conforme foi dito atrás, a instalação foi montada para poder operar a pressões elevadas de até cerca 20 atm.

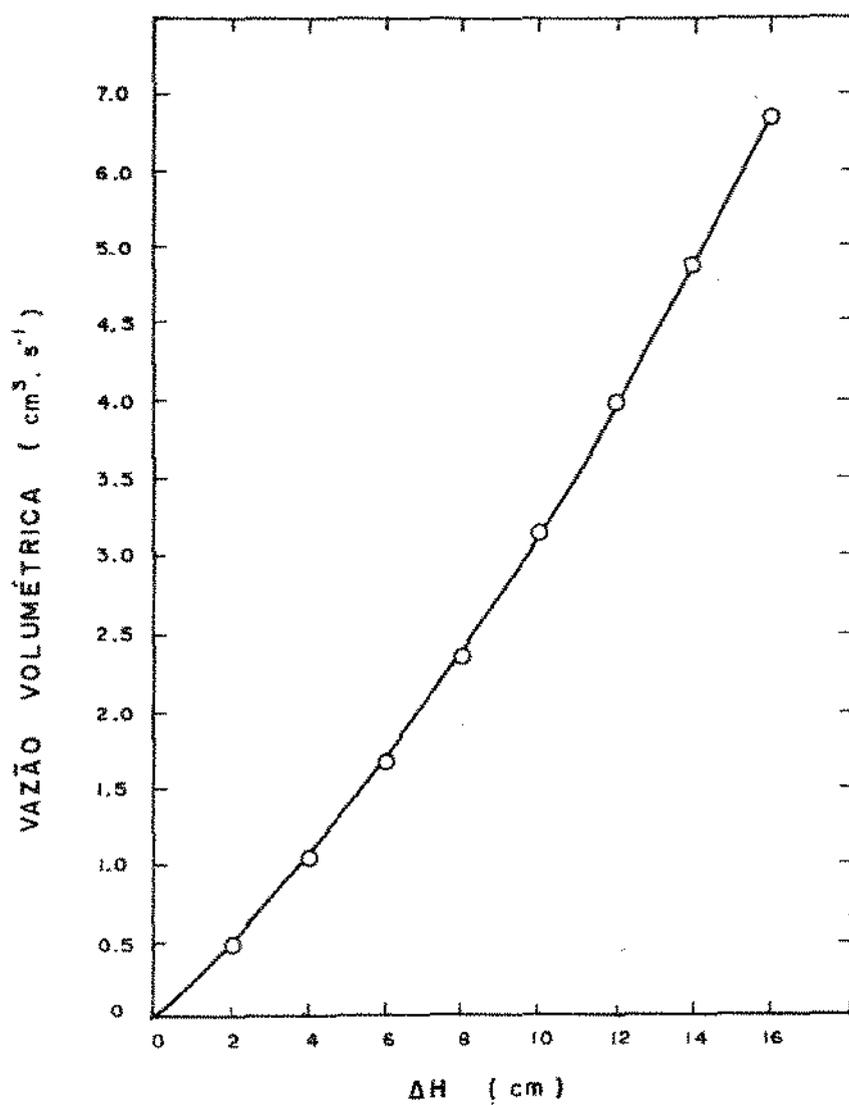


Figura 3.19 - Curva de calibração do hidrogênio
 $P = 1 \text{ atm}$, $T = 28^{\circ}\text{C}$

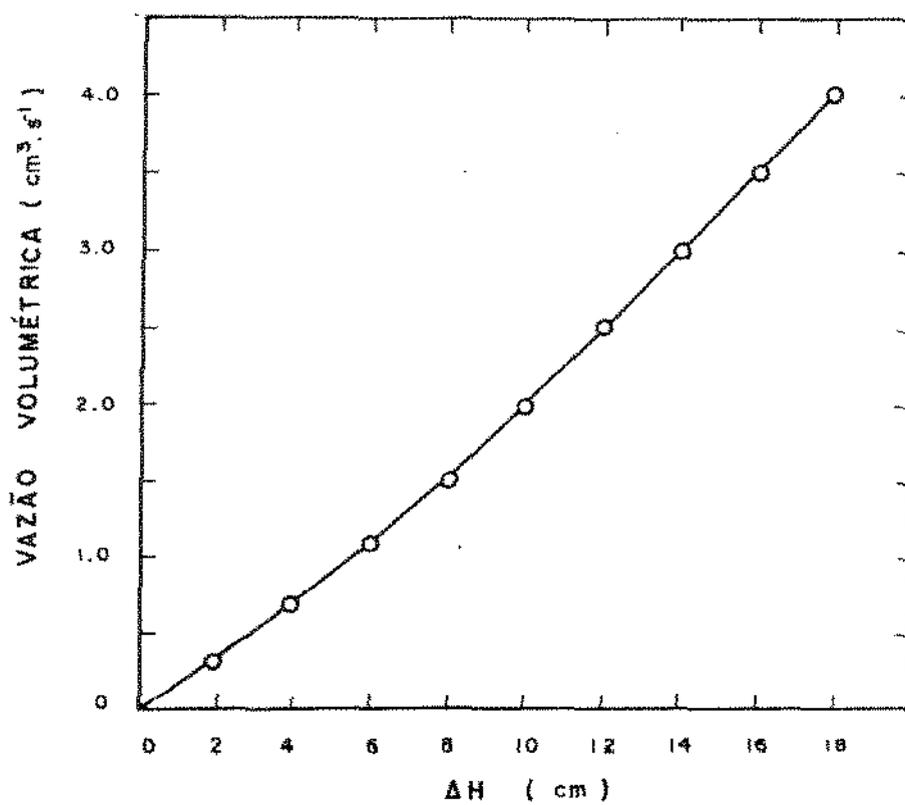


Figura 3.20 - Curva de calibração da mistura monóxido de carbono e hidrogênio.

$P = 1 \text{ atm}$, $T = 280\text{C}$

Contudo, o uso de um medidor de vazão de vidro, como o aqui descrito, limita, na realidade, a pressão de operação do sistema a valores próximos da pressão atmosférica. Esta limitação pode, em princípio ser facilmente eliminada se se substituir o medidor de vidro por um medidor de pressão diferencial de construção mais robusta, como os encontrados já no mercado nacional, o que não pode ser feito no presente trabalho por limitações da verba disponível.

3.5.2 - Sistema de pré-aquecimento do ar de fluidização

O pré-aquecedor de ar propriamente dito é constituído por um tubo de aço carbono, com diâmetro interno de 50mm, no interior do qual se encontra um cilindro de refratário com 40mm de diâmetro externo, envolvido por uma resistência de aquecimento elétrico, como representado nas Figuras 3.21 e 3.22.

O espaço livre entre o tubo e o cilindro refratário, onde circula o ar, é cerca de 5mm, de modo que o ar fica diretamente em contato com a resistência elétrica, favorecendo a troca de calor entre esta e o ar, tanto por convecção como por radiação.

Numa das extremidades do pré-aquecedor encontra-se uma flange (Figura 3.21) permitindo caso seja necessário a troca fácil da resistência elétrica. A flange é vedada com junta de amianto, com a finalidade de se evitar vazamento de ar.

Uma haste de aço carbono, fixa por meio de rosca na extremidade do pré-aquecedor, sustenta o cilindro refratário.

A resistência elétrica usada para aquecer o ar

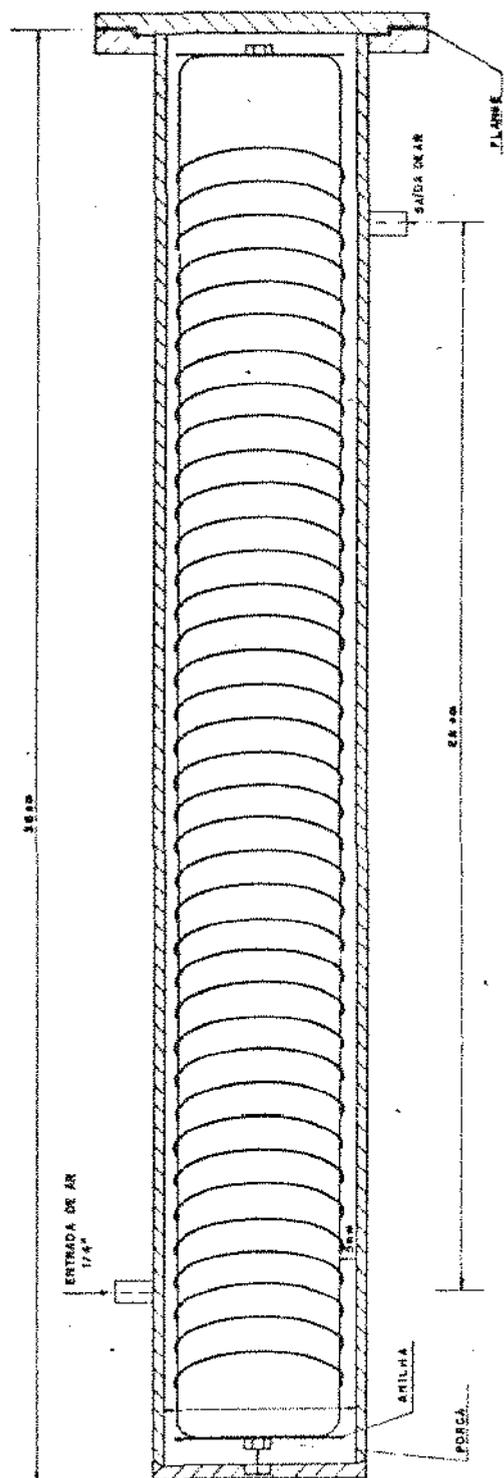


Figura 3.21 - Esquema do pré-aquecedor.

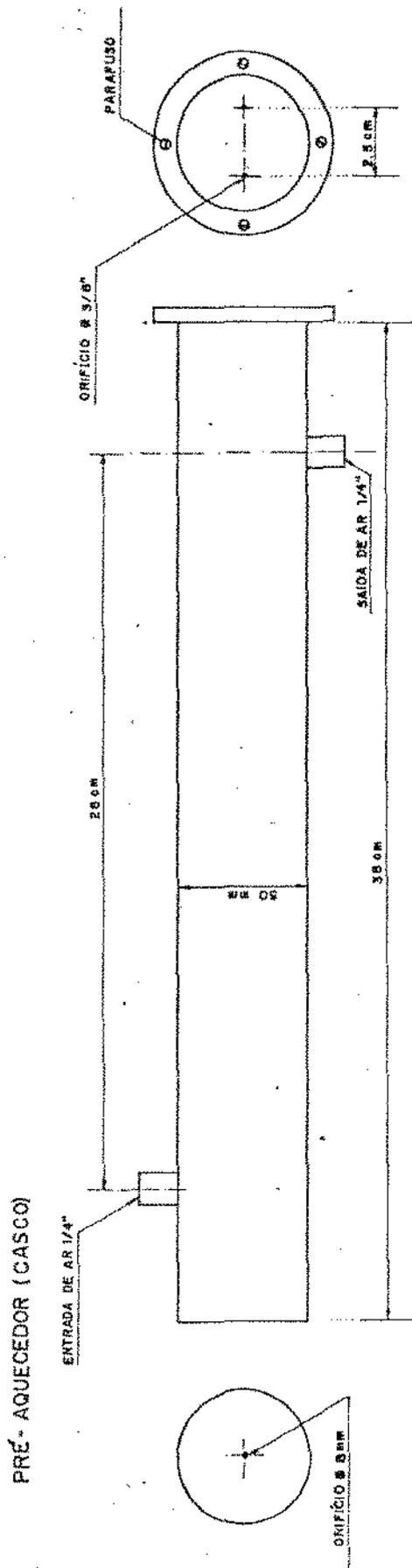


Figura 3.22 - Esquema do pré-aquecedor (casco)

deixa o interior do pré-aquecedor por meio de dois orifícios espaçados entre si de 2,5cm, sendo então isolada eletricamente com miçangas de porcelana. A resistência está ligada a um transformador variável de tensão, com potência máxima de 1800 Watts. A tensão de alimentação do transformador é de 220 Volts, sendo que a tensão de saída pode variar de 0 a 100% da tensão de entrada. Deste modo é possível obter uma temperatura de saída do ar do pré-aquecedor variável, conforme as necessidades, quer seja para a redução e ativação do catalisador quer seja para a reação. A temperatura do ar à saída do pré-aquecedor é medida através de um termopar de ferro-constantan, inserido na linha próximo à saída do pré-aquecedor, e cuja força eletromotriz é medida com o mesmo potenciômetro que é usado para medir a temperatura da reação, como descrito anteriormente no item 3.3.3.

O ar entra e sai do pré-aquecedor através de uma linha de cobre, com diâmetro de 1/4", e à saída do pré-aquecedor é enviado para o banho termostático de areia fluidizada.

A linha que leva o ar desde o pré-aquecedor até a entrada do banho encontra-se isolada termicamente com fita de amianto. Do mesmo modo, o pré-aquecedor é totalmente isolado com uma camada de lã de rocha envolvida em alumínio corrugado preso por meio de presilhas também de alumínio. (Figuras 3.23 e 3.24)

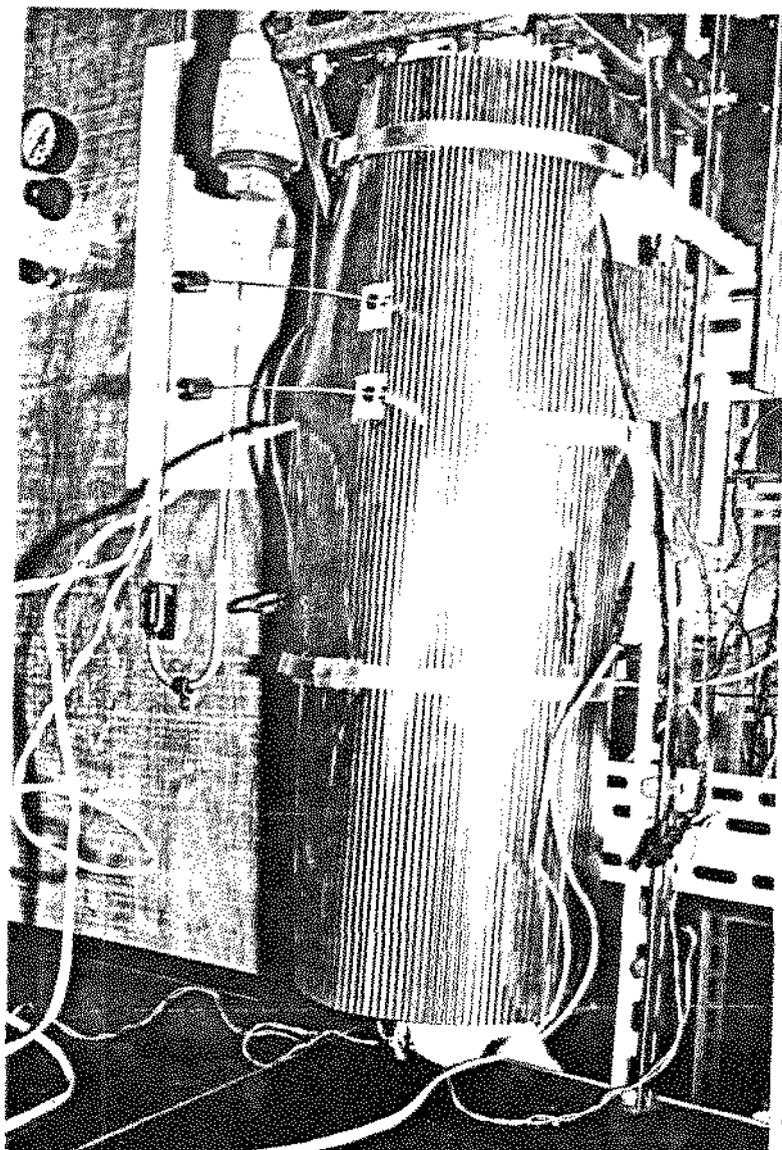
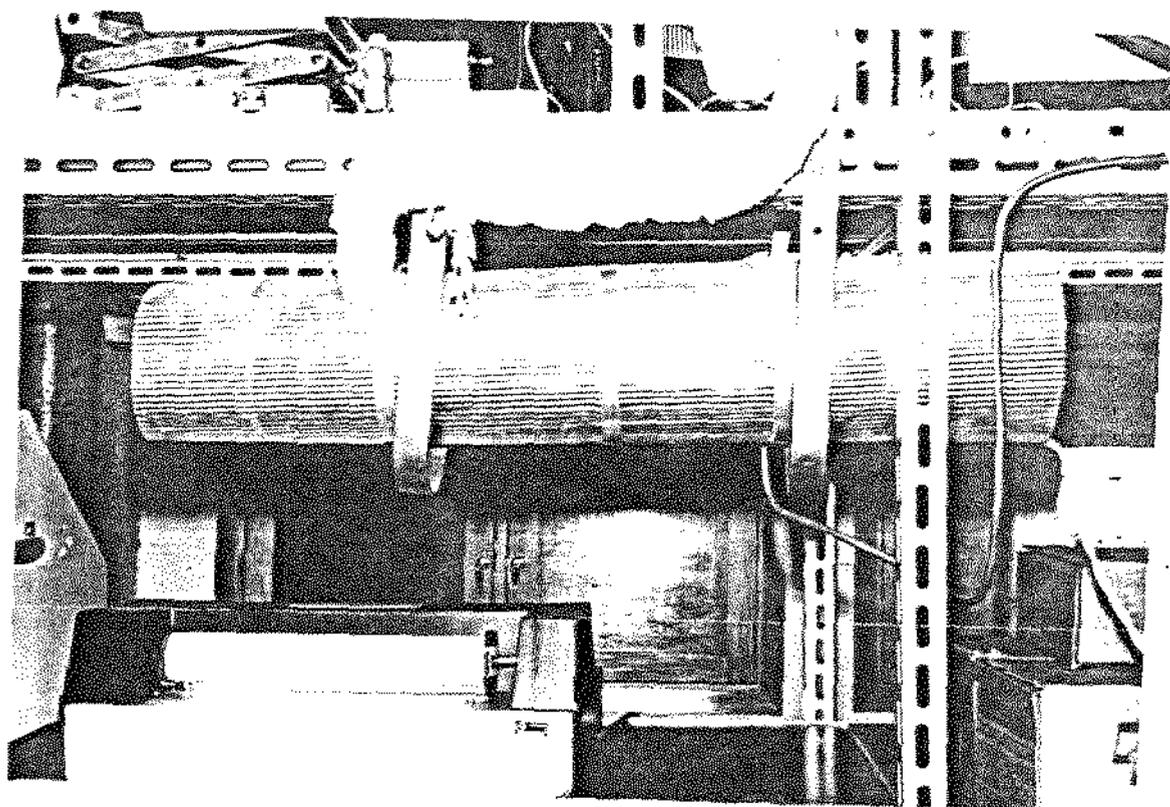


Figura 3.23 - Vista exterior do banho de areia fluidizado a ar, que contém o reator.



*Figura 3.24 - Prē-aquecedor de ar para o banho de areia flui-
dizado.*

4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS, DISCUSSÃO E
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

4.1 - O catalisador

Para os testes com a instalação cinética desenvolvida no presente trabalho foi escolhido um catalisador à base de ferro. Como se viu no capítulo 2, dentre os diferentes catalisadores usados para a síntese de Fischer-Tropsch os catalisadores à base de ferro assumem uma posição especial, em função da sua grande versatilidade, facilidade de preparação e baixo custo.

O catalisador usado é um catalisador industrial de síntese da amônia, preparado por fusão oxidante do ferro ou por fusão simples da magnetita, em presença de promotores adequados.

4.1.1 - Composição do catalisador

A Tabela 4.1 mostra uma composição típica de um catalisador de síntese da amônia, no seu estado não reduzido.

Além da magnetita, estes catalisadores contêm normalmente, como mostra a Tabela 4.1 óxido de potássio, que atua como um promotor estrutural, aumentando a atividade intrínseca, e o óxido de alumínio, que atua como um promotor textural, aumentando a estabilidade do catalisador.

Embora não se disponha da composição exata do catalisador usado, estima-se que esta corresponda aproximadamente a apresentada na Tabela 4.1. Com efeito, a Figura 4.1⁵³ apresenta o espectro ESCA do catalisador evidenciando a presença de todos os elementos que figuram na Tabela.

Tabela 4.1 - Composição típica de um catalisador de síntese da amônia não reduzido⁵³.

	% em peso
Fe_3O_4 - - - - -	94,8
K_2O - - - - -	1,0
Al_2O_3 - - - - -	2,0
CaO - - - - -	1,5
MgO - - - - -	0,2
SiO - - - - -	0,5

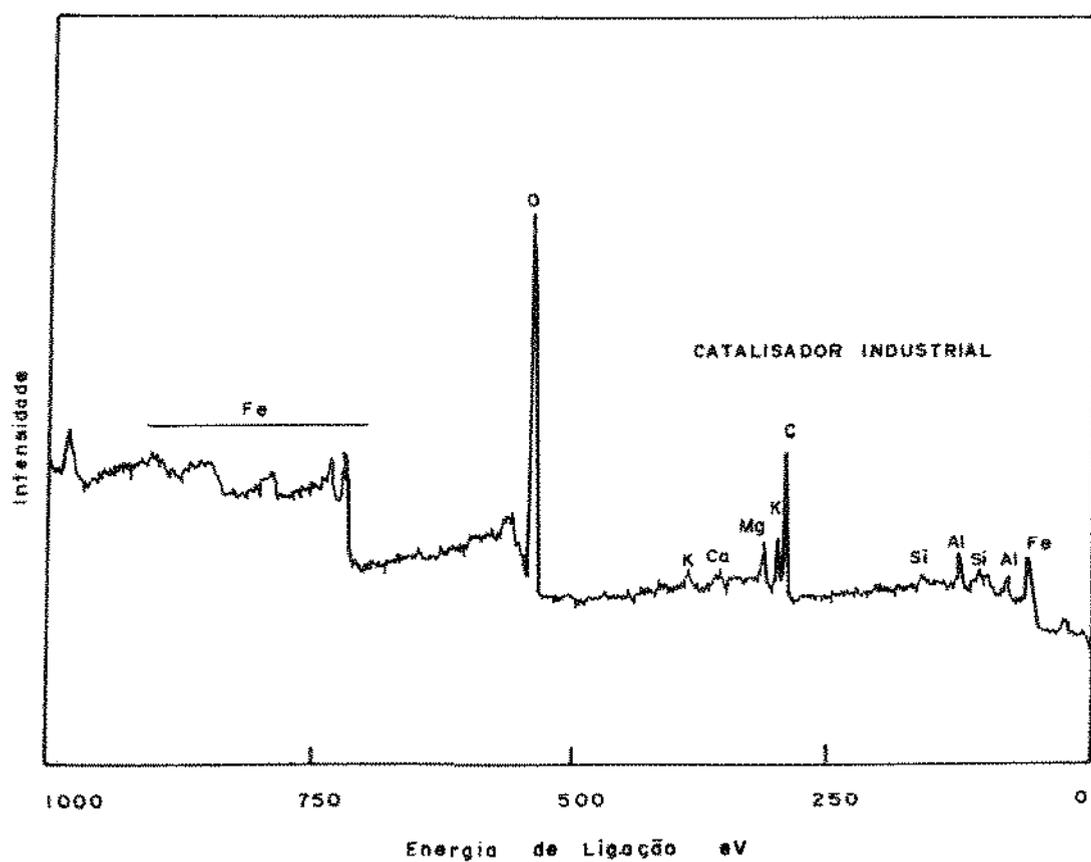


Figura 4.1 - Espectro ESCA⁵³.

Pela sua composição e método de preparação pode-se concluir, em função do que foi dito no capítulo 2, que os catalisadores de síntese da amônia devem igualmente ser adequados para a síntese de Fischer - Tropsch.

4.1.2 - Área Superficial do catalisador

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

A área superficial de um catalisador é normalmente determinada por medida da fisisorção do nitrogênio, usando a isoterma de B.E.T.^{54,55} Para medir a área superficial do catalisador usado nos testes da instalação foi usado um Medidor de Área Superficial C.G. 2000, desenvolvido pela Firma C. G. Instrumentos Científicos Ltda. Trata-se de um instrumento que opera segundo o método dinâmico da fisisorção.

A Técnica de adsorção física do nitrogênio empregada na determinação da área superficial do catalisador está suficientemente descrita na literatura⁵⁴, pelo que aqui se fará apenas uma rápida apresentação.

Com a temperatura do forno estabilizada procede-se a limpeza e ativação do catalisador com nitrogênio.

A limpeza e a ativação do catalisador tem por finalidade eliminar a água e outros materiais adsorvidos na superfície do catalisador, de modo a obter-se resultados reprodutíveis. A temperatura de aquecimento empregada deve ser inferior a qualquer temperatura que acarrete alteração na área superficial. O tempo de limpeza da superfície do material, empregando a técnica do fluxo contínuo, geralmente é da ordem de 60 minutos. Contudo, em trabalhos que exigem alta precisão, é conveniente empregar tempos maiores.

Uma vez limpo e ativado o catalisador desliga-se o forno de aquecimento e aguarda-se o resfriamento da amostra à temperatura ambiente, após o que se interrompe o fluxo de nitrogênio, iniciando-se os preparativos para a determinação da área superficial propriamente dita, tais como ajustar a pressão e a vazão da mistura N_2/He nos dois ramos do detector, ajustar a pressão e a vazão de hélio para a padronização, ligar a corrente do detector, ligar o registrador potenciométrico e estabilizar a linha de base com a válvula reguladora de vazão na posição padronização e na posição medida e em seguida ajustar o seu valor em zero, instalar o frasco de "Dewar" contendo nitrogênio líquido ao lado do reator. Após estas medidas a análise prossegue fazendo-se mergulhar, lentamente e com extremo cuidado, o frasco de amostragem e o manômetro de Argônio no "Dewar" contendo nitrogênio líquido, aguardando-se o tempo necessário para o equilíbrio da adsorção.

Uma vez estabilizada a linha de base, inverte-se a polaridade, e com a atenuação conveniente ajusta-se o zero do registrador com o zero do integrador. Ao retirar o banho de ni-

trogênio líquido, o aquecimento provoca a desorção do nitrogênio, a qual é detectada pelo detector de condutividade térmica e registrada no registrador.

As medidas de adsorção e desorção do N_2 foram realizadas com uma mistura de N_2/He , para pressões no frasco de amostragem de 1,2, 1,5 e 1,8 atm. A pressão de vapor do nitrogênio é determinada com o auxílio do manômetro de Argônio. Terminadas as medidas realizou-se a padronização com hélio puro, a qual é utilizada nos cálculos da determinação da área superficial do catalizador. No Anexo 2 apresentam-se a rotina de cálculos para se determinar a área superficial do catalizador.

A Tabela 4.2 apresenta as condições de operação usadas para a determinação da área superficial do catalizador de ferro.

O valor obtido para a área superficial do catalizador não reduzido foi de $11,4 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.1.3 - Redução e ativação do catalizador

A atividade dos catalisadores metálicos está intimamente relacionada com o seu estado de oxidação. Como se viu, o gás usado na síntese de Fischer - Tropsch, uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, apresenta por si só uma forte atividade redutora, atividade esta que muda consideravelmente durante a reação, à medida que o monóxido de carbono e hidrogênio vão sendo consumidos e o gás é enriquecido com vapor de água e/ou dióxido de carbono produzidos na síntese.

Embora os catalisadores à base de ferro apresentem

Tabela 4.2 - Condições usadas na determinação da área superficial

Massa da amostra de catalisador - - - - -	1,5016 g
Temperatura de aquecimento no forno para limpeza e ativação da amostra - -	200°C
Vazão de nitrogênio durante a limpeza e a ativação da amostra - - - -	75 ml.min ⁻¹
Tempo de limpeza - - - - -	4 h
Pressão de He/N ₂ na referência - - - - -	3 atm
Vazão de He/N ₂ na referência - - - - -	100 ml.min ⁻¹
Pressão de He/N ₂ na análise - - - - -	0,8 atm
Vazão de He/N ₂ na análise - - - - -	300 ml.min ⁻¹
Pressão de hélio para a padronização - - - - -	6,0 atm
Vazão de hélio para a padronização - - - - -	300 ml.min ⁻¹
Pressão no frasco de amostração - - - - -	1,2 , 1,5 , 1,8 atm
Corrente do detector - - - - -	190 mA
Fundo de escala do registrador - - - - -	1 mV

uma certa atividade para a síntese de Fischer - Tropsch, mesmo no seu estado oxidado, estes catalisadores são normalmente reduzidos antes do início da reação de síntese.

A redução do catalisador, que no caso da síntese da amônia é obrigatória para o desenvolvimento da atividade catalítica, no caso da síntese virá essencialmente a colocar o catalisador numa forma reprodutível e, ao mesmo tempo, desenvolver a área superficial adequada para uma boa atividade catalítica. Esta redução pode ser realizada por ação do próprio gás de síntese, antes do início da reação. Contudo, como se viu, a redução é normalmente um processo fortemente exotérmico, devido a formação de vapor de água. Sendo assim, para evitar o desenvolvimento de temperaturas elevadas, que podem prejudicar a atividade do catalisador, devido a um processo de sinterização, prefere-se normalmente realizar essa redução em condições controladas.

O catalisador de ferro, que se apresenta normalmente sob a forma de pastilhas cilíndricas com cerca de 5 mm de altura, foi primeiramente sujeito a um processo de moagem, seguido de peneiração com duas peneiras de malhas de 0,105 mm e 0,177 mm. As partículas retidas entre as duas peneiras, com um diâmetro nominal médio de 0,141 mm foram utilizadas para os testes cinéticos.

O reator foi carregado com 1,8 g de catalisador e introduzido no banho termostático de areia fluidizada. Uma corrente de hidrogênio puro percorria o leito catalítico à vazão aproximada de 5 ml/seg. Os sistemas de aquecimento e controle de temperatura eram ligados simultaneamente, ajustando-se as

temperaturas do banho termostático do reator (temperatura de redução e ativação), e da linha de aquecimento (próxima de 200°C), nos seus respectivos valores. A temperatura no banho termostático foi gradativamente elevada desde o valor ambiente até atingir o valor de 450°C , com uma taxa de aquecimento de 40°C/h , sendo o valor de 450°C mantido por um período de 12 horas, resultando em um período total de aquecimento de aproximadamente 22 horas.

O aumento gradativo de temperatura tem por finalidade evitar a sinterização das partículas de catalisador.

A redução do catalisador pode ser acompanhada observando-se a formação de água, cujos vapores eram condensados no condensador - separador, descrito no capítulo 3.

4.2 - Procedimento experimental e condições operatórias

O procedimento experimental propriamente dito consiste inicialmente da redução e ativação do catalisador, como descrito anteriormente.

À etapa de redução e ativação do catalisador com hidrogênio seguia-se um resfriamento lento, também sob atmosfera renovada de hidrogênio, até se atingir a temperatura de reação. A temperatura de reação usada neste trabalho variou na faixa de 220°C a 300°C .

Uma vez estabilizada a temperatura de reação, substituía-se o hidrogênio pela mistura reagente com razão molar H_2/CO de 3:1, à vazão de interesse, esperando-se no mínimo duas horas para a coleta de amostras e análise. A vazão variou

na faixa de 120 a 300 ml.min⁻¹ (CNPT).

Mantendo-se constante a composição da mistura reacional, a massa de catalisador e a pressão de operação variava-se a temperatura de reação e a vazão de reagente obtendo-se desta forma os produtos da reação, para posterior análise com cromatografia gasosa.

A reação se processou sempre a pressão atmosférica.

Após cada corrida experimental, o catalisador era novamente submetido à etapa de redução e ativação. Esta rotina tem por finalidade a limpeza da superfície do catalisador, eliminando-se os reagentes e materiais produzidos na reação que eventualmente possam ter adsorvido na superfície do catalisador em testes anteriores, de modo a conseguir-se resultados reprodutíveis e uma operação estável.

4.3 - Produtos da reação

Os produtos formados na hidrogenação catalítica do monóxido de carbono compõem uma mistura complexa de compostos, cuja análise constitui-se em um grande desafio para os pesquisadores envolvidos no estudo do mecanismo, da cinética, da atividade e seletividade dos catalisadores e do desenvolvimento de novos catalisadores da síntese.

Os componentes da mistura efluente do reator foram analisados por cromatografia gasosa em dois cromatógrafos diferentes, um para a análise da fração gasosa e o outro para a análise da fração líquida, como descrito detalhadamente nos itens 3.4.2 e 3.4.3.

4.3.1 - Produtos não-condensáveis

A corrente de produtos efluente do reator passava pelo condensador - separador resfriado em banho de gelo, onde era separada a fração de produtos não - condensáveis da fração de produtos líquidos, como já mencionado anteriormente.

Com o cromatógrafo ligado e com todas as temperaturas e vazões estabilizadas, com a ajuda da válvula de amostragem introduzia-se uma amostra dos não - condensáveis no cromatógrafo e realizava-se a análise, usando as mesmas condições de análise apresentadas no item 3.4.2. Durante as oito horas de operação experimental consideradas em regime foram coletadas quatro amostras dos produtos não - condensáveis, a intervalos de duas horas. No intervalo durante as análises eram lidas as temperaturas do banho termostático de areia fluidizada.

Esta rotina foi repetida diariamente, possibilitando assim a coleta dos resultados experimentais.

A Figura 4.2 apresenta um cromatograma típico dos produtos não - condensáveis efluentes do reator (fração gasosa). A Figura 4.3, por sua vez mostra uma listagem típica obtida na análise da fração dos não - condensáveis, com a indicação dos tempos de retenção e dos valores absolutos das áreas dos picos.

Comparando os tempos de retenção dos componentes existentes na mistura gasosa de referência, ver item 3.4.2, com os tempos de retenção dos componentes da fração dos não - condensáveis é possível identificar alguns dos compostos existentes nesta fração. Contudo, observa-se pela Figura 3.10 que os

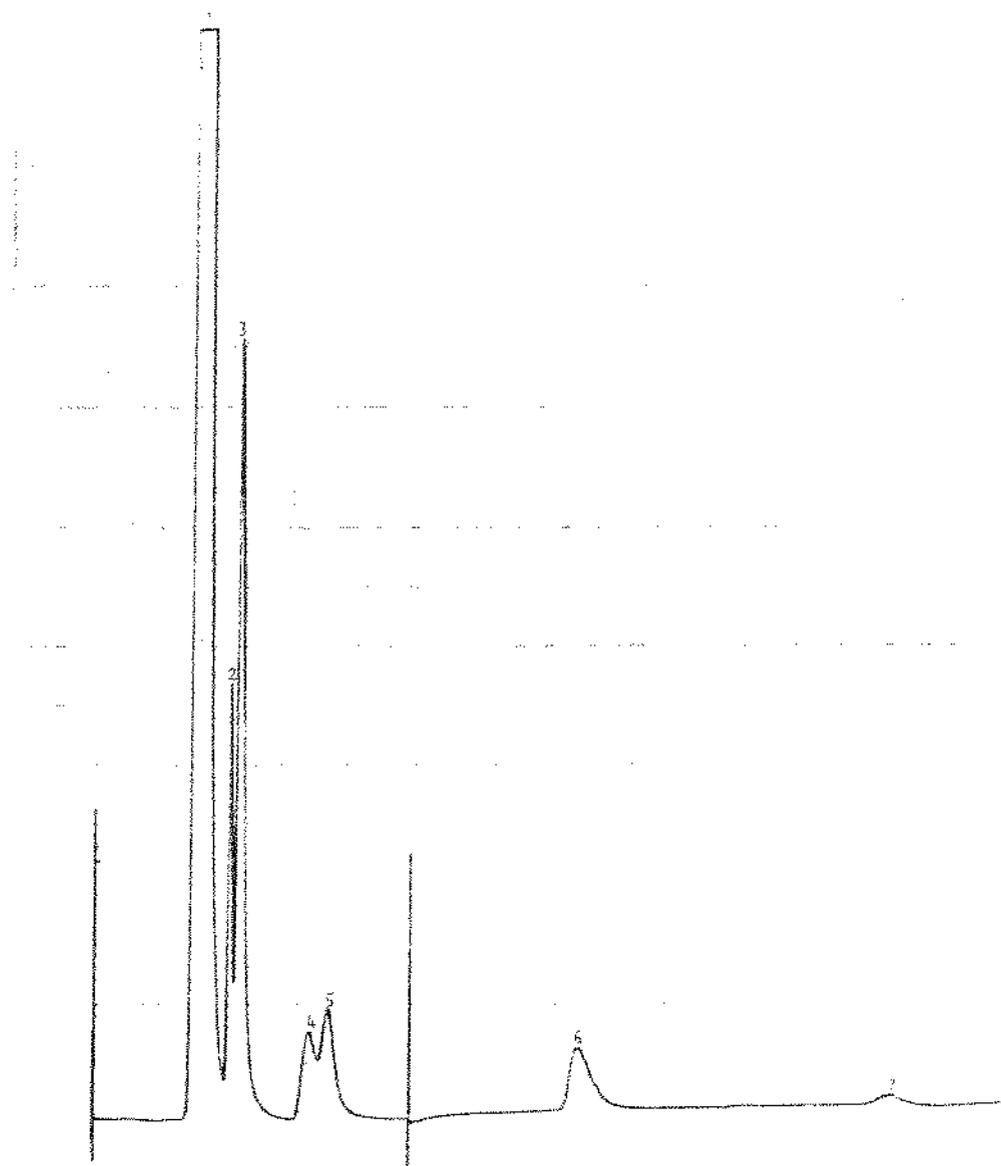


Figura 4.2 - Cromatograma típico do produto gasoso efluente do reator.

	01	0804	
	02	0906	
	03	0011	
	04	0514	
	05	0206	
800		264	
		50 T	
		37.92 SS	
C-1		0	
		1 SC	
		41 MD	AR: Áreas
	RT	AR	RT: Tempo de
	194	224270	retenção
	234	2905T	
	247	9150VT	
	364	2218T	
	396	2958VT	
	811	2544	
	1326	346	
	1594	96	
		244490T	
ID	RT	CONC	CONC: Concentração
	194	91.729	
	234	1.188T	
	247	3.742VT	
	364	0.907T	
	396	1.209VT	
	811	1.040	
	1326	0.141	
	1594	0.039	
		100.000T	

Figura 4.3 - Listagem típica obtida com a análise da fração gasosa.

picos 3 e 4 fundiram-se, ou seja, saíram sem resolução, sendo que o mesmo foi verificado na Figura 4.2, para os picos 2, 3 e 4, 5. Diversas tentativas foram feitas para se conseguir uma separação adequada, como por exemplo, o uso de temperaturas mais baixas nas colunas de Porapak N e Peneira Molecular 5A e o uso de vazões de gás de arraste também mais baixas. Devido a falta de um programador linear de temperatura no cromatógrafo usado para a análise dos não-condensáveis, só foi possível diminuir a temperatura das colunas de 40°C para a temperatura ambiente. Estas tentativas falharam não se conseguindo desta forma uma separação adequada dos picos existentes no cromatograma.

Por outro lado, a mistura gasosa de referência era constituída dos gases H₂, N₂, CH₄, CO e CO₂, como descrito no item 3.4.2, e na falta de uma mistura de referência mais completa contendo além do CH₄ outros hidrocarbonetos de baixo peso molecular não foi possível identificar alguns dos picos que foram registrados no cromatograma. A Tabela 4.3 lista alguns dos componentes identificados na fração dos não-condensáveis.

Os resultados aqui apresentados não pretendem ser conclusivos, mas servem como base para a análise dos produtos em futuras pesquisas.

Os produtos relacionados na Tabela 4.3 foram obtidos para uma temperatura de reação de 300°C (temperatura do banho de areia), com uma vazão de gás de síntese de 133 ml.min⁻¹. Para uma faixa de temperatura de reação de 220°C a 300°C para uma faixa de vazão de 120 a 300 ml.min⁻¹ os resultados observados para a composição da fração dos não-condensáveis foram qualitativamente idênticos aos aqui apresentados.

Tabela 4.3 - Relação dos compostos identificados no cromatograma correspondente à fração gasosa da Figura 4.1.

Nº	COMPOSTO
01	hidrogênio
02	N.I*
03	N.I*
04	metano
05	monóxido de carbono
06	dióxido de carbono
07	N.I*

N.I* - não identificado

4.3.2 - Produtos líquidos

Como se viu, a composição dos produtos gerados pela hidrogenação catalítica do monóxido de carbono é fortemente influenciada pelas condições operacionais da síntese (pressão, temperatura, velocidade espacial, composição do gás de síntese), pelo tipo de reator (leito fixo e leito fluidizado) e, principalmente pela composição e método de preparação do catalisador. Por outro lado a complexidade de produtos obtidos pela síntese de Fischer - Tropsch dificulta consideravelmente a sua análise⁴⁴, exigindo do pesquisador uma cuidadosa operação experimental, um sistema eficiente de coleta de produtos e um método analítico preciso.

Na época do descobrimento da síntese de Fischer-

-Tropsch e durante os anos seguintes os pesquisadores empregaram técnicas analíticas baseadas na separação por destilação e identificação por métodos químicos. Posteriormente, empregaram-se métodos analíticos complementares tais como espectroscopia de massa e espectroscopia infra vermelho.

O aparecimento da cromatografia em fase gasosa deu à pesquisa e análise dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch um novo e importante impulso. Por outro lado, o grande interesse na síntese de combustíveis líquidos e produtos químicos intermediários a partir do monóxido de carbono e hidrogênio, contribuiu para uma acelerada evolução dos métodos analíticos, principalmente a cromatografia em fase gasosa empregando colunas capilares, permitindo deste modo a obtenção de dados analíticos mais detalhados e precisos e, conseqüentemente, permitindo interpretações essenciais quanto à cinética, ao mecanismo e aos critérios de seletividade, atividade e comparação de catalisadores.^{16, 23, 28, 29, 40, 44}

O método analítico empregado neste trabalho para a análise dos produtos líquidos restringiu-se a cromatografia gasosa usando coluna capilar, como descrito no item 3.4.3.

Com o cromatógrafo ligado e com todas as temperaturas e vazões estabilizadas, a amostra da fração líquida orgânica era retirada do condensador - separador através de uma microseringa e injetada diretamente no cromatógrafo, nas mesmas condições de análise usadas para a mistura de referência, como apresentadas no item 3.4.3.

A Figura 4.4 apresenta um cromatograma típico obtido com a amostra da fração líquida orgânica.

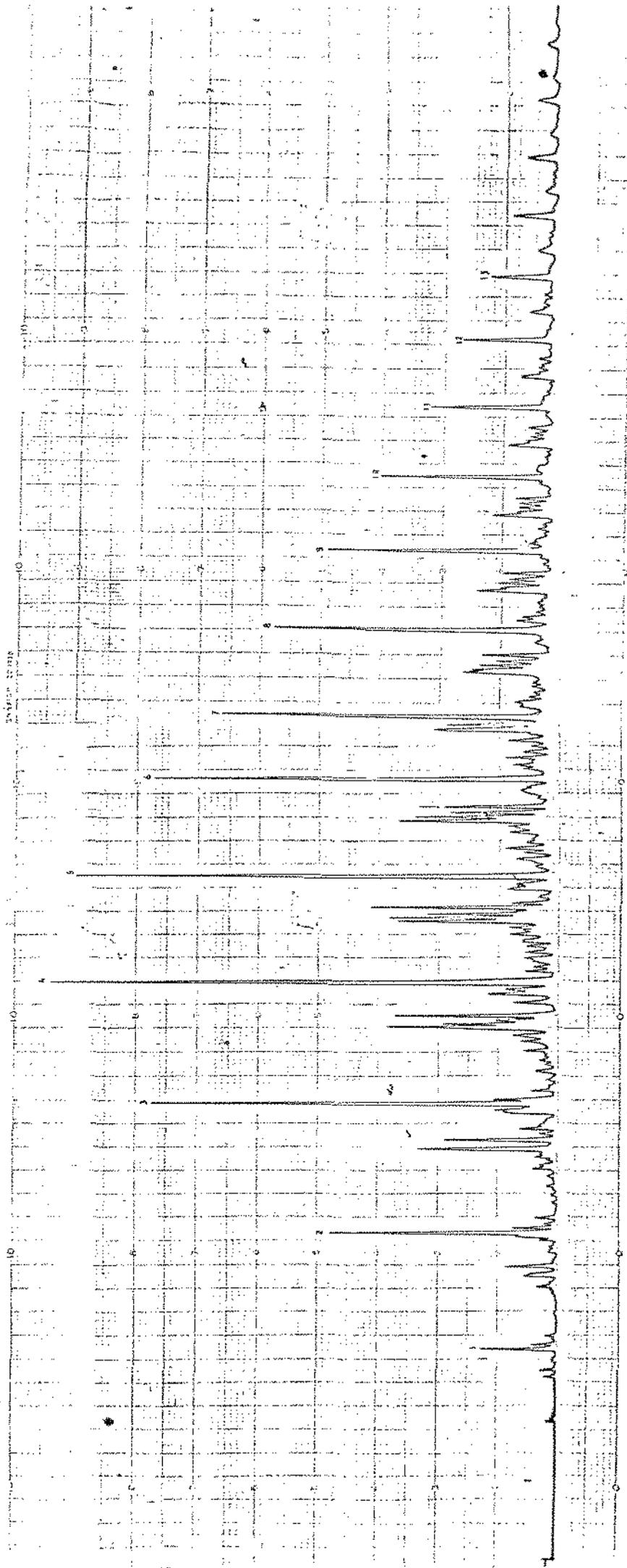


Figura 4.4 - Cromatograma típico obtido com a análise da fração líquida.

No final de cada corrida experimental o produto líquido deveria estar acumulado no condensador - separador e posteriormente ser submetido a análise cromatográfica. Contudo, a quantidade de líquido orgânico gerado no final de cada corrida experimental (aproximadamente 10 horas de reação) era muito pequena, impossibilitando desta forma a sua análise cromatográfica. Em face a isso optou-se em recolher a quantidade de líquido gerado somente no final de cada série de quatro corridas experimentais. Desta forma, a fração líquida se acumulava no condensador - separador em duas fases imiscíveis, uma fase aquosa e a outra fase orgânica de coloração marrom escuro.

É possível que durante o longo período de armazenagem no condensador - separador alguns compostos produzidos na reação se tenham evaporado, causando alterações na composição da fração líquida analisada.

Devido ao elevado número de compostos presentes na fração líquida, evidenciado pelo elevado número de picos do cromatograma da Figura 4.4, foi impossível, com os meios disponíveis, identificar todos esses compostos. A Tabela 4.4 mostra uma identificação tentativa de alguns destes compostos, obtida por comparação dos tempos de retenção dos cromatogramas da mistura de referência e da mistura dos condensáveis; como é evidente, só os hidrocarbonetos saturados puderam ser identificados por esta via.

4.4 - Discussão. Sugestões para trabalhos futuros

O elevado volume de trabalhos publicados sobre a

Tabela 4.4 - Relação dos compostos identificados no cromatograma correspondente à fração líquida da Figura 4.4.

Nº	COMPOSTOS
01	heptano
02	octano
03	nonano
04	decano
05	undecano
06	dodecano
07	tridecano
08	tetradecano
09	pentadecano
10	hexadecano
11	heptadecano
12	octadecano
13	nonadecano

síntese de Fischer - Tropsch revela claramente o interesse industrial e científico deste processo. Naturalmente, este interesse está, em grande parte associado ao problema da escassez do petróleo, na medida em que a síntese de Fischer - Tropsch oferece uma rota adequada e testada industrialmente para a transformação de combustíveis sólidos (carvão e madeira, por exemplo) em combustíveis líquidos e gasosos, e em insumos básicos da indústria petroquímica.

Apesar do elevado número de trabalhos publicados, a síntese de Fischer - Tropsch continua sendo um campo interessante de pesquisa a nível mundial, tanto no que diz respeito ao desenvolvimento de novos catalisadores, mais ativos e seletivos e à elucidação do mecanismo básico da reação, como também, em termos tecnológicos, no que diz respeito ao desenvolvimento de novos tipos de reatores, à otimização das condições operacionais, ou à síntese seletiva de determinadas frações de produtos (olefinas, gasolina, diesel, etc).

A síntese de Fischer - Tropsch poderá também vir a ser uma alternativa tecnológica válida no cenário energético e da indústria química no Brasil, dada a disponibilidade de carvões minerais de baixa qualidade e de recursos abundantes em termos de biomassa, que possibilitam a produção do gás de síntese via gaseificação.

O presente trabalho pretende apenas constituir um ponto de partida e de introdução a um assunto tão complexo e fascinante como o é a síntese de Fischer - Tropsch, que, como se disse, embora já sendo pesquisada há mais de 60 anos, voltou a ganhar um grande interesse nos últimos anos, em função das recentes "crises do petróleo".

Visando a continuação deste trabalho, impõe-se contudo uma avaliação crítica de alguns aspectos da instalação desenvolvida e da metodologia usada para a análise dos produtos da reação.

4.4.1 - A instalação cinética

De uma maneira geral, a instalação cinética desenvolvida funcionou satisfatoriamente durante os testes realizados com o catalisador de ferro.

Contudo, uma instalação para o estudo da síntese de Fischer - Tropsch deve, como foi observado anteriormente, poder operar numa faixa de condições bastante vasta, em particular no que diz respeito à pressão de síntese.

Por razões técnicas e limitações de tempo a instalação desenvolvida dispõe de um medidor capilar de vazão do gás de síntese construído em vidro. Este medidor limita, naturalmente, a pressão de operação a uma faixa próxima da pressão atmosférica. Deste modo, seria necessário substituir este medidor capilar de vazão, de vidro, por um medidor de pressão diferencial, como os já encontrados no mercado nacional, permitindo uma operação a pressões mais elevadas.

Por outro lado, o sistema micro-reator/banho termostático, na sua forma atual tem o inconveniente básico de não permitir medir e controlar diretamente a temperatura do leito catalítico, o que, para testes mais precisos, pode ser uma limitação séria. Seria então conveniente equipar o micro-reator com um poço de termopar mergulhado no leito de catalisador.

Quanto ao condensador - separador dos produtos da reação, a ser montado, ele deverá ser substituído por um condensador metálico, para se poder operar a pressão mais elevada, ou então será necessário fazer a redução da pressão à saída do reator e antes da entrada no condensador, por uma válvu-

la redutora de pressão.

4.4.2 - O método de análise dos produtos da reação

O interesse na síntese de Fischer - Tropsch para a produção de combustíveis líquidos e insumos químicos motivou, desde cedo, o desenvolvimento de métodos aperfeiçoados para a análise dos respectivos produtos. Weitkamp e colaboradores⁵⁶ introduziram métodos de análise baseados na separação por destilação, na espectroscopia de massa e de infravermelho e na cromatografia em fase gasosa. Por sua vez, Huff e Satterfield⁵⁶ desenvolveram um procedimento analítico quantitativo detalhado para as diversas frações de produtos da reação de síntese de Fischer - Tropsch, permitindo um balanço completo da maioria dos componentes.

Contudo, como observam Dictor e Bell⁴⁴, estes métodos partem de uma separação dos produtos da reação em duas frações básicas: não - condensáveis e produtos líquidos, tal como foi feito no presente trabalho, e, por isso mesmo, apresentam algumas limitações fundamentais: (a) Eles exigem uma medida exata do volume de cada fração produzida. A quantidade dos componentes que aparecem em mais de uma fração é obtida somando as quantidades presentes em cada uma das frações; (b) Durante a manipulação das frações alguns componentes podem ser perdidos por vaporização (como já foi observado atrás) ou por reações químicas dentro de cada fração; (c) Para obter quantidades suficientes de condensado é necessário operar os reatores com elevadas conversões, o que limita a aplicabilidade

destes métodos no caso de baixas conversões, como é normalmente o caso dos estudos cinéticos.

Estes problemas foram em parte contornados por Schulz⁵⁶, que desenvolveu um método de amostragem da corrente gasosa global, eliminando somente as parafinas pesadas que são separadas na forma líquida a 200°C. Meinshausen⁵⁶ mostrou que o método de Schulz, combinado com o uso de cromatografia em fase gasosa com coluna capilar, permite identificar num único cromatograma cerca de 180 compostos diferentes, desde C₁ até C₂₀, incluindo os compostos oxigenados.

Dictor e Bell⁴⁴, por sua vez, propõem o recurso a um sistema de cromatografia em fase gasosa, com duas colunas, uma empacotada operando com detetor de condutividade térmica e a outra capilar operando com detetor de ionização de chama, e com duas válvulas de amostragem, uma primeira aquecida, e outra não aquecida, separadas por um condensador-coletor.

4.4.3 - Sugestões para trabalhos futuros

Em face ao elevado número de trabalhos publicados sobre a síntese de Fischer-Tropsch, é difícil apresentar sugestões para futuros trabalhos nesta área sem repetir aquilo que tem sido proposto por numerosos pesquisadores.

Em termos da instalação experimental desenvolvida, os pontos apresentados atrás constituem um mínimo indispensável para o futuro desenvolvimento.

Em termos da metodologia de análise deve-se procurar adequar o sistema atual seguindo as observações e metodolo-

gias apresentadas por Schulz e Dictor e Bell.

Vários autores têm perseguido o objetivo de desenvolver catalisadores seletivos para determinados tipos de produtos (gasolina, diesel, olefinas). Quando se têm presentes as limitações intrínsecas da reação de síntese de Fischer - Tropsch em termos da distribuição dos produtos, tal como foi visto no capítulo 2, fica claro que um tal objetivo é extremamente complexo. Uma possível via para se conseguir este objetivo poderia ser o de se desenvolver catalisadores de Fischer - Tropsch tais que a respectiva distribuição de produtos fosse definida pela sobreposição de duas distribuições de Schulz - Flory independentes, eventualmente catalisadores bimetálicos ou catalisadores bifuncionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Storch, H. H., *Advances in Catalysis*, 1, 115 (1948).
- 2 - Pichler, H., *Advances in Catalysis*, 4, 271 (1952).
- 3 - Biloen, P., Sachtler, W. M. H., *Advances in Catalysis*, 30, 165 (1981).
- 4 - Dry, M. E., *Journal of Molecular Catalysis*, 17, 133 (1982).
- 5 - Vannice, M. A., *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 14 (2), 153 (1976).
- 6 - Niemantsverdriet, J. W., Van Der Kraan, A. M., *Journal of Catalysis*, 72, 385 (1981).
- 7 - Ponec, V., *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 18 (1), 151 (1978).
- 8 - Gafner, G., Krebs, H. J., Bonzel, H. P., Schwarting, W., *Journal of Catalysis*, 72, 199 (1981).
- 9 - Dry, M. E., *Catalysis Science and Technology*, Vol 1, 159 (1981).
- 10 - Hall, W. K., Tarn, W. H., Anderson, R. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 5436 (1950).
- 11 - Vannice, M. A., *Journal of Catalysis*, 37, 462 (1975).
- 12 - Dautzenberg, F. M., Helle, J. N., Van Santen, R. A., Verbeek, H., *Journal of Catalysis*, 50, 8 (1977).
- 13 - Bridgewater, A. J., Burch, R., Mitchell, P. C. H., *Journal of Catalysis*, 78, 116 (1982).
- 14 - Watson, P. R., Somorjai, G. A., *Journal of Catalysis*, 72, 347 (1981).

- 15 - Dwyer, D. J., Somorjai, G. A., Journal of Catalysis, 56, 249 (1979).
- 16 - Atwood, H. E., Bennett, C. O., Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 18 (1), 163 (1979).
- 17 - Madon, R. J., Taylor, W. F., Journal of Catalysis, 69, 32 (1981).
- 18 - Benziger, J., Madix, R. J., Surface Science, 94, 119 (1980).
- 19 - Kelley, R. D., Goodman, D. W., Surface Science, 123, L 743 (1982).
- 20 - Arakawa, H., Bell, A. T., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22, 97 (1983).
- 21 - Reymond, J. P., Mériaudeau, P., Teichner, S. J., Journal of Catalysis, 75, 39 (1982).
- 22 - Van Dijk, W. L., Van Der Baan, H. S., Journal of Catalysis, 78, 24 (1982).
- 23 - Kellner, C. S., Bell, A. T., Journal of Catalysis, 70, 418 (1981).
- 24 - Flory, P. J., Journal Amer. Chem. Soc., 58, 1877 (1936).
- 25 - Novak, S., Madon, R. J., Suhl, H., Journal of Catalysis, 77, 141 (1982).
- 26 - Bonzel, H. P., Krebs, H. J., Surface Science, 109, L 527 (1981).
- 27 - Satterfield, C. N., Huff, G. A. Jr., Journal of Catalysis, 73, 187 (1982).

- 28 - Borghard, W. G., Bennett, C. O., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 18 (1), 18 (1979).
- 29 - Caesar, P. D., Brennan, J. A., Garwood, W. E., Ciric, J., Journal of Catalysis, 56, 274 (1979).
- 30 - Brodén, G., Gafner, G., Bonzel, H. P., Surface Science, 84, 295 (1979).
- 31 - Ertl, G., Lee, S. B., Weiss, M., Surface Science, 111, L 711 (1981).
- 32 - Campbell, C. T., Goodman, D. W., Surface Science, 123, 413 (1982).
- 33 - Kellner, C. S., Bell, A. T., Journal of Catalysis, 71, 296 (1981).
- 34 - Baker, J. A., Bell, A. T., Journal of Catalysis, 78, 165 (1982).
- 35 - Apple, T. M., Dybowski, C., Journal of Catalysis, 71, 316 (1981).
- 36 - Rautavuoma, A. O. I., Van Der Baan, H. S., Journal of Catalysis, 71, 423 (1981).
- 37 - Kellner, C. S., Bell, A. T., Journal of Catalysis, 71, 288 (1981).
- 38 - Solymosi, F., Tombácz, I., Kocsis, M., Journal of Catalysis, 75, 78 (1982).
- 39 - Klier, K., Advances in Catalysis, , 243 (1982).
- 40 - Brodén, G., Rhodin, T. N., Brucker, C., Benbow, R., Hurych, Z., Surface Science, 59, 593 (1976).

- 41 - Blyholder, G., Neff, L. D., Journal Phys. Chem., 66, 1664 (1962).
- 42 - Mendes, M. J., Rodrigues, M. T. M., "3º Seminário de Catálise", Salvador (1985).
- 43 - Harrison, D. P., Hall, J. W., Rase, H. F., Ind. Eng. Chem., 57 (1), 18 (1965).
- 44 - Dictor, R. A., Bell, A. T., Ind. Eng. Chem. Fundam., 23 (2), 252 (1984).
- 45 - Rodrigues, M. T. M., "Cinética da Síntese da Amônia", Tese de Mestrado, UNICAMP (1984).
- 46 - Smith, J. M., "Chemical Engineering Kinetics", Mc Graw-Hill Book Company, 1981, 3ª Edição.
- 47 - Froment, G. F., A. I. Ch. E, 21, 1041 (1975).
- 48 - Froment, G. F., Hosten, C. H., "Catalytic Kinetics Modelling", in "Catalysis Science and Technology", Vol 2, Anderson e Boudart (edits), Springer Verlag, N. Y., 1981.
- 49 - Mendes, M. J., Rodrigues, M. T. M., "1º Seminário de Catálise", Rio de Janeiro (1981).
- 50 - Thompson, B., "Fundamentals of Gas Analysis by Gas Chromatography", Varian (1977).
- 51 - Ciola, R., "Introdução à cromatografia em fase gasosa", Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo (1973).
- 52 - Haines, G. S., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14, 69 (1942).
- 53 - Mendes, M. J., Comunicação particular.
- 54 - Ciola, R., "Manual de Operação do Medidor de Área Super-

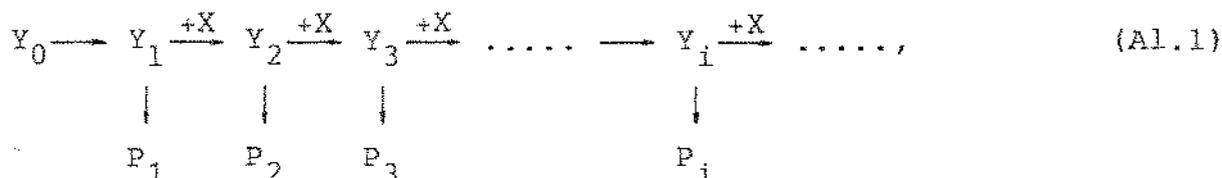
ficial CG-2000", São Paulo.

- 55 - Hill, C. G. Jr., "An Introduction To Chemical Engineering Kinetics & Reator Design", John Wiley & Sons, New York (1977).
- 56 - Reinhardt, A. M. O., "Síntese de Fischer - Tropsch com Catalisador de Ferro Fundido", Rio de Janeiro (1985).

ANEXO 1A EQUAÇÃO DE SCHULZ - FLORY

Neste anexo é desenvolvida a equação de Schulz-Flory .

Considere-se o seguinte mecanismo de crescimento de cadeia:



onde Y_i é um intermediário, P_i é um produto resultante de Y_i por uma reação de terminação (não envolvendo crescimento da cadeia), X é um monômero e Y_0 um precursor.

No estado estacionário ter-se-á,

$$[Y_i] = \text{cte},$$

ou seja:

$$\frac{d[Y_i]}{dt} = K_p [Y_{i-1}] - (K_p + K_t) [Y_i] = 0, \quad (A1.2)$$

donde se deduz a relação:

$$\frac{[Y_i]}{[Y_{i-1}]} = \frac{K_p}{K_p + K_t} \quad (A1.3)$$

Nestas relações $[Y_i]$ é a concentração do intermediário i , e K_p e K_t são pseudo-constantes da taxa de 1ª ordem respectivamente para as reações de propagação e terminação da cadeia (supõe-se que estas constantes não dependem do comprimento da cadeia).

Por outro lado, das relações

$$\frac{d[P_i]}{d_t} = K_t [Y_i] \quad \text{e} \quad \frac{d[P_{i-1}]}{d_t} = K_t [Y_{i-1}]$$

obtém-se diretamente

$$\frac{d[P_i]}{d[P_{i-1}]} = \frac{[Y_i]}{[Y_{i-1}]},$$

ou seja, no regime estacionário, atendendo a (A1.3):

$$\frac{[P_i]}{[P_{i-1}]} = \frac{K_p}{K_p + K_t} \quad . \quad (\text{A1.4})$$

Deste modo, a constante

$$\alpha = \frac{K_p}{K_p + K_t} \quad , \quad (\text{A1.5})$$

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

Seja $c_i = [P_i]$ a concentração molar do produto i , resultante de $(i-1)$ adições consecutivas do monômero X ao precursor Y_0 . De (A1.4) e (A1.5) obtém-se:

$$c_i = c_{i-1} \alpha \quad .$$

Aplicando esta relação recursivamente obtém-se ainda:

$$c_i = c_1 \alpha^{i-1}. \quad (\text{A1.6})$$

Deste modo, a fração molar do componente P_n nos produtos será:

$$x_n = \frac{c_n}{\sum_{i=1}^{\infty} c_i} = \frac{c_n}{\sum_{i=1}^{\infty} c_1 \alpha^{i-1}} = \frac{c_n}{c_1} \cdot \frac{1}{\sum_{i=1}^{\infty} \alpha^{i-1}},$$

ou, atendendo a (A1.6):

$$x_n = \frac{\alpha^{n-1}}{\sum_{i=1}^{\infty} \alpha^{i-1}}. \quad (\text{A1.7})$$

De acordo com (A1.5) α é uma constante de valor menor que 1, de modo que se pode escrever:

$$\sum_{i=1}^{\infty} \alpha^{i-1} = \frac{1}{1-\alpha},$$

e a relação (A1.7) toma a forma:

$$x_n = \alpha^{n-1} (1-\alpha). \quad (\text{A1.8})$$

Freqüentemente a composição dos produtos é expressa em termos da fração mássica, em vez da fração molar.

Se se considerar que o peso molecular do monômero X , M_0 , e o do intermediário Y_1 são iguais, ter-se-á:

$$M_n = nM_0, \quad (\text{A1.9})$$

onde M_n é o peso molecular do intermediário Y_n , e, em primeira aproximação, do produto P_n . Deste modo, a massa do produto i por unidade de volume do produto será:

$$m_i = c_i M_i \quad ,$$

ou, atendendo a (A1.9):

$$m_i = i c_i M_0 \quad , \quad (A1.10)$$

e a fração mássica de n no produto será:

$$g_n = \frac{m_n}{\sum_{i=1}^n m_i} = \frac{n c_n M_0}{\sum_{i=1}^n i c_i M_0} \quad ,$$

ou, atendendo a (A1.6):

$$g_n = \frac{n \alpha^{n-1} c_1 M_0}{\sum_{i=1}^n i \alpha^{i-1} c_1 M_0} = \frac{n \alpha^{n-1}}{\sum_{i=1}^n i \alpha^{i-1}} \quad . \quad (A1.11)$$

Mas,

$$\sum_{i=1}^n i \alpha^{i-1} = \frac{d}{d\alpha} \sum_{i=1}^n \alpha^i = \frac{d}{d\alpha} \frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{1}{(1-\alpha)^2} \quad ,$$

de modo que se tem:

$$g_n = n \alpha^{n-1} (1-\alpha)^2 \quad (A1.12)$$

As relações (A1.8) e (A1.12) são, como se disse, duas formas da equação de Schulz - Flory.

ANEXO 2CÁLCULO DA ÁREA SUPERFICIAL DO CATALISADOR

Neste anexo são desenvolvidas os cálculos para a determinação da área superficial do catalisador, aplicando a equação de Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.)⁵⁴:

$$\frac{P}{V_{ad} (P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c - 1)}{V_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (A2.1)$$

onde:

- P = Pressão de equilíbrio, mmHg.
- P_o = Pressão de vapor de saturação do adsorbato, mmHg.
- V_m = Volume requerido para cobrir a superfície do adsorvente com uma camada monomolecular do adsorbado, cm³.
- V_{ad} = Volume adsorvido, cm³ (CNPT).
- c = constante.

A equação B.E.T. é equação de uma reta do tipo:

$$Y = a + bx$$

onde:

$$Y = \frac{P}{V_{ad} (P_o - P)}$$

$$x = P/P_o$$

$$a = \frac{1}{V_m \cdot c}$$

$$b = \frac{(c - 1)}{V_m \cdot c}$$

Determinando experimentalmente os valores de Y para diversos valores de x inferiores a $0,3$, determina-se gráfica ou analiticamente os valores de a e b , e a partir destes, o valor do volume necessário para cobrir uma monocamada do adsorvente.

$$V_m = \frac{1}{a + b} \quad (\text{A2.2})$$

O cálculo da área específica, S_g , é feito através da equação:

$$S_g = S_o \cdot V_m = \frac{S_o}{a + b} \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad (\text{A2.3})$$

sendo que:

$$S_o = 4,328 + 0,000176 \cdot P_o \quad \text{e}, \quad (\text{A2.4})$$

$$P_o = 130,7 + 3,131 (P_{\text{atm}} - P_{\text{arg}}) \quad (\text{A2.5})$$

onde nestas equações:

S_o = Área recoberta por ml de N_2 (CNPT)
(Calculada a diversos valores de P_o)

P_{atm} = Pressão atmosférica lida no Barômetro e corrigida para 0°C , mmHg.

P_{arg} = Pressão fornecida pelo monômetro de argônio durante a análise, mmHg.

O valor de $Y = \frac{P}{V_{\text{ad}}(P_o - P)}$ é calculado através das

equações:

$$P = (P_m \cdot 760 + P_{atm}) \cdot c \quad (A2.6)$$

$$V_{ad} = \frac{A \cdot V_{of} \cdot 60 \cdot c}{M_a \cdot A_{cal} \cdot t} \quad (A2.7)$$

$$V_{of} = \frac{V_f \cdot 273,16}{760} \cdot \left(\frac{P_{atm} - P_w}{T_{amb}} \right) \quad (A2.8)$$

cujos valores são determinados experimentalmente e onde, nestas equações:

- P_m = Pressão no frasco de amostragem (N_2/He), atm
 c = Concentração de N_2 na mistura
 V_{of} = Volume do fluxímetro de bolhas (CNPT), cm^3
 M_a = Massa da amostra, g
 t = Tempo de trânsito no fluxímetro de bolhas, s
 A = Área de desorção, $A = a \cdot A_{ten}$, contagens
 a = Área do pico de desorção, contagens
 A_{ten} = Atenuação empregada
 $A_{cal} - A_{cal} = A'_{cal} \cdot A_{ten}$
 A'_{cal} = Calibração, contagem/min
 V_f = Volume do fluxímetro de bolhas calibrado com água ou mercúrio, cm^3
 P_w = Pressão do vapor de água à temperatura ambiente, mmHg
 T_{amb} = Temperatura ambiente, K

A Tabela A2.1 apresenta os resultados das medidas

e os cálculos para a determinação da área superficial do catalisador utilizando as equações apresentadas anteriormente.

O valor médio das duas medidas conduz ao valor de aproximadamente $11,4 \text{ m}^2/\text{g}$ para a área superficial do catalisador, como já apresentado no capítulo 4.

Tabela A2.1 - Determinação da área superficial

Temperatura de limpeza: 200°C, durante 4 horas		
Vazão de N ₂ durante a limpeza: 75 ml/min		
	1ª medida	2ª medida
M _a	1,5016	1,5000
P _{atm}	707,765	706,470
T _{amb}	301,16	300,16
P _w	28,349	26,739
v _t	100	100
v _{of}	81,085	81,393

MEDIAS

	1	2	3	4	1	2	3	4
P _m	1,2	1,5	1,8	2,0	1,2	1,5	1,8	2,0
P _{atm}	707,77	707,77	707,77	707,77	706,47	706,47	706,47	706,47
c	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097	0,097
P _{arg}	13,7	13,7	13,7	13,8	13,9	13,9	13,9	13,9
a	1060	1060	1080	1080	1070	1090	1100	1180
A _{ten}	x 5	x 5	x 5	x 5	x 5	x 5	x 5	x 5
A	5300	5300	5400	5400	5350	5450	5500	5900
A' _{cal}	5050				5035			
A _{ten}	x 10				x 10			
A _{cal}	50500				50350			
t	20	20	20	24	20	20	20	20

CÁLCULOS

	1	2	3	4	1	2	3	4
P	157,12	179,23	201,35	216,09	156,99	179,11	201,22	215,97
P _o	1917,77	1917,77	1917,77	1914,63	1907,45	1907,45	1907,45	1907,45
P _o - P	1760,65	1738,53	1716,42	1698,54	1750,46	1728,34	1706,23	1691,48
v _{ad}	1,65	1,65	1,68	1,40	1,69	1,71	1,73	1,85
x	0,082	0,093	0,105	0,113	0,082	0,094	0,105	0,113
Y	0,054	0,063	0,070	0,091	0,053	0,061	0,068	0,069
S _g (lpto) ^a	11,56	11,34	11,42	9,36	11,75	11,70	11,73	12,44
S _g , m ² /g ^b	11,07				11,69			

Obs.: a) O valor da área superficial, S_g, para cada ponto foi calculada utilizando a equação: S_g = S_o/(Y/X).

b) Os valores 11,07 e 11,69 foram obtidos determinando-se os valores de a, coeficiente linear da reta e b, coeficiente angular da reta através da regressão linear, respectivamente para a 1ª e para a 2ª medida e, substituindo-os na relação (A2.3).