CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI

ANDRÉ CARDOSO ALENCAR

**ANÁLISE DA CONVERSÃO CATALÍTICA DE FISCHER-TROPSCH PARA
PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL SINTÉTICO A PARTIR DO BIOGÁS DE
SÍNTESE**

São Bernardo do Campo

2016

ANDRÉ CARDOSO ALENCAR

**ANÁLISE DA CONVERSÃO CATALÍTICA DE FISCHER-TROPSCH PARA
PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEL SINTÉTICO A PARTIR DO BIOGÁS DE
SÍNTESE**

Dissertação, apresentado ao Centro Universitário FEI,
como parte dos requisitos necessários para obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química, orientado pelo
Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos.

São Bernardo do Campo

2016

CARDOSO ALENCAR, ANDRÉ.

Análise da conversão catalítica de Fischer-Tropsch para a produção de combustível sintético a partir do biogás de síntese / ANDRÉ CARDOSO ALENCAR. São Bernardo do Campo, 2016.

80 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos.

1. Fischer-Tropsch. 2. Ferro. 3. Cobalto. 4. Biomassa. 5. Biogás. I. Gonçalves dos Santos, Ronaldo, orient. II. Título.

Aluno: André Cardoso Alencar

Matrícula: 414302-0

Título do Trabalho: Análise da conversão catalítica de fischer-tropsch para produção de combustível sintético a partir do biogás de síntese.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos

Data da realização da defesa: 22/09/2016

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, 22 / 09 / 2016.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos	Ass.: _____
Prof. Dr. Gerhard Ett	Ass.: _____
Prof. ^a Dr. ^a Amedea Barozzi Seabra	Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒

REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

**APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA
EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

A Deus, aos meus familiares, professores e amigos de todas as horas, que de alguma maneira influenciaram neste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer a Deus, pela força espiritual exercida em minha mente nos momentos de dificuldade e impaciência, fazendo com que me guiasse pelo melhor caminho sempre.

Gostaria também de agradecer ao Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos, que orientou de maneira exemplar, sendo que sem essa ajuda o trabalho não seria concluído com êxito.

A todos familiares e amigos, incentivadores e testemunhas de minha dedicação e por todo o apoio durante a caminhada para a nossa formação.

RESUMO

A síntese de Fischer-Tropsch (FT) vem sendo estudada ao longo dos anos por ser uma alternativa para a obtenção de combustível sintético, quando utiliza a biomassa como matéria prima. Fundamentada na catálise metálica, usando principalmente catalisadores de Rutênio (Ru), Cobalto (Co) e Ferro (Fe), FT é uma síntese de alto desempenho, que tem como maior problema atualmente o elevado custo. Esse trabalho apresenta um estudo computacional para descrever a síntese de Fischer-Tropsch conduzida em um reator de leito fixo, utilizando catalisadores de cobalto e de ferro. O estudo investiga a reação de conversão de biomassa em combustível, através da análise da influência dos parâmetros do processo. Foi realizada simulação do processo que utiliza catalisadores em diferentes condições de temperatura ($T = 503, 518, 528$ e 543K) e pressões ($P = 10, 15, 20$ e 25 bar). Os modelos de simulação foram construídos no simulador Aspen Plus, a partir da cinética para reações de FT usando Fe e Co disponíveis na literatura. Os resultados mostram que reações catalisadas por Fe apresentam menor conversão e necessitam de vazões baixas para que tenha maior eficiência. Ao contrário do cobalto, catalisador de Fe são mais indicados para reagentes que possuam hidrogênio em pequenas quantidades. O catalisador de cobalto mostrou maior estabilidade em relação a presença de inertes em vazões baixas e maiores conversões com menor quantidade de catalisador utilizado. Ambos catalisadores geram alta quantidade de metano e água como produto da reação. Nota-se que a síntese catalisada de Fischer-Tropsch é uma rota interessante para conversão de biomassa em combustíveis sintéticos, configurando-se como uma rota alternativa para a redução do impacto ambiental causado pelo processo produtivo do petróleo.

Palavras-chaves: Biomassa. Combustível. Fischer-Tropsch. Ferro. Cobalto. Gás de síntese.

ABSTRACT

The Fischer-Tropsch synthesis has been studied over the years as an alternative to obtain synthetic fuel from biomass. FT is a high performance synthesis based on metal catalysis, mainly by Ruthenium (Ru), Cobalt (Co) and Iron (Fe) catalysts, whose main problem has been the high cost. This work presents a computational study to describe the Fischer-Tropsch synthesis carried on a fixed bed reactor by means of cobalt and iron catalysts. The study investigates the biomass conversion into fuel and evaluates the influence of the process parameters on the reaction. Simulation was performed for the catalysts under different temperature ($T = 503, 518, 528$ and 543K) and pressures ($P = 10, 15, 20$ and 25 bar) conditions.

Simulation models were built using Aspen Plus simulator from kinetic data for FT reactions catalyzed by Fe and Co available in the literature. Results show that reactions using Fe catalyst present lower conversion and require low flow rates to reach higher efficiency. Unlike cobalt, Fe catalysts are more suitable for reagent feeds that have hydrogen in small amounts. The cobalt catalyst showed greater stability in relation to the presence of inert components at low flow rates and it needed less catalyst to reach the high conversions in relation to Fe catalyst. Inappropriately, both catalysts generated high amounts of methane and water in the reaction products. It is noted that Fischer-Tropsch catalyzed synthesis is an interesting route for the biomass conversion into synthetic fuels, representing an alternative route to reduce the environmental impact caused by the petroleum-based fuel production.

Keywords: Biomass. Fuel. Fischer –Tropsch. Iron. Cobalt. Syngas.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Rotas de conversão do gás de síntese	22
Figura 2 - Representação esquemáticas de mecanismos para a síntese de Fischer-Tropsch..	32
Figura 3 - Etapas do mecanismo enol para a síntese de Fischer-Tropsch	34
Figura 4 - Representação do mecanismo Alquil a) adsorção do CO formando complexo com catalisador, seguido de formação de CH ₂ devido ligação com hidrogênio. b) Quebra da dupla ligação do CH ₂ e reação com a molécula de hidrogênio para formação de CH ₃ . c) Dupla ligação da cadeia com CH ₂ gerando um hidrocarboneto maior. d) Início do ciclo de polimerização formando diversos hidrocarbonetos.....	35
Figura 5 - Terminação do mecanismo alquil. a) Formação de alceno através de uma redução com hidrogênio. b) Formação de alfa-olefina através de uma reação de eliminação	35
Figura 6 - Ilustração das etapas do mecanismo alquênio	36
Figura 7 - Processo de transformação da biomassa em hidrocarbonetos	48
Figura 8 - Esquema do reator de leito fixo utilizado para a síntese de Fischer-Tropsch.....	49
Figura 9 - Conversão da reação de Fischer-Tropsch utilizando quatro pressões diferentes (P= 10, 15, 20 e 15 bar) e quatro temperaturas diferentes (T= 503, 518, 528, 543 K)	52
Figura 10 - Conversão de monóxido de carbono em função massa de catalisador	54
Figura 11 - Produção molar de hidrocarbonetos pesados em relação à massa de catalisador.	55
Figura 12 - Conversão de monóxido de carbono em relação à vazão de entrada.....	56
Figura 13 - Conversão de monóxido de carbono em relação à razão de H ₂ /CO	57
Figura 14 - Conversão de monóxido de carbono em relação à quantidade de inerte na entrada	58
Figura 15 - Conversão da reação de Fischer-Tropsch utilizando quatro temperaturas diferentes (T=503, 518, 528 e 543 K) e quatro pressões diferentes (P= 10, 15, 20 e 25 bar) tendo o Ferro como catalisador.....	59
Figura 16 - Variação da conversão de monóxido de carbono em relação a quantidade de massa de catalisador de ferro.....	61
Figura 17- Conversão de CO em relação a vazão de entrada para reações com o Ferro	62
Figura 18 - Conversão de CO em função da razão de reagentes para reação com o Ferro	63
Figura 19 - Efeito da quantidade de inerte sobre a conversão	64
Figura 20 - Conversão de CO variando de acordo com a entrada dos dois catalisadores	65
Figura 21 - Conversão de CO em relação a massa de catalisador para Ferro e Cobalto	67
Figura 22 - Conversão do CO em relação a razão de H ₂ /CO para o ferro e o cobalto	68
Figura 23 - Conversão de CO em relação a vazão de inerte para o Ferro e Cobalto.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção de resíduos (em 1000 toneladas) em países em desenvolvimento.....	17
Tabela 2 – Composição elementar de materiais lignocelulósicos (em porcentagem mássica).	18
Tabela 3 – Poder calorífico superior, poder calorífico inferior e teor de umidade de madeiras e resíduos lignocelulósicos.	19
Tabela 4 – Composição em porcentagem mássica de <i>syngas</i> obtido através de diferentes biomassas produzidos em gaseificadores de leito fluidizado em diferentes condições de temperatura e pressão.....	20
Tabela 5 - Comparação de parâmetros reacionais da síntese de Fischer-Tropsch usando catalisadores ferro e cobalto.	31
Tabela 6 – Equações do trabalho de Moazami para determinação das propriedades dos fluidos e do reator de leito fixo utilizado no trabalho.....	45
Tabela 7 – Equações de conversão dos reagentes da síntese de Fischer-Tropsch e para cálculo da seletividade de cada produto.	46
Tabela 8 - Características do reator utilizado nas simulações para os catalisadores propostos	49
Tabela 9 - Dados para cálculo da cinética da síntese de Fischer Tropsch para o cobalto.....	51
Tabela 10 –Produtos da reação catalisada por Co, à temperatura constante de 543K e diferentes pressões (P= 10, 15, 20, 25 bar).....	53
Tabela 11 –Produtos da reação catalisada por Co à pressão constante de 25 bar e diferentes temperaturas (T= 503, 518, 528, 543 K)	53
Tabela 12 - Efeito da vazão de alimentação sobre a produção de H ₂ , CO e C ₅₊	56
Tabela 13 - Parâmetros cinéticos das reações da síntese de Fischer Tropsch para o Ferro.....	58
Tabela 14 - Produtos da reação catalisada por Fe, à temperatura constante de 543K e diferentes pressões (P= 10, 15, 20, 25 bar).....	60
Tabela 15 - Produtos da reação catalisada por Fe, à pressão constante de 25 bar e diferentes temperaturas.....	60
Tabela 16 –Quantidade de hidrogênio e monóxido de carbono no equilíbrio para diferentes vazões de alimentação para o Ferro como catalisador.....	62
Tabela 17 - Comparativo entre catalisadores	69
Tabela 18 – Composição do gás de síntese de diferentes biomassas	70
Tabela 19 – Conversão alcançada através da reação catalisada por cobalto para alimentação de gás de síntese com composição.	71
Tabela 20 - Conversão alcançada através da reação catalisada por ferro para alimentação de gás de síntese com composição.	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CO - Monóxido de Carbono

H₂ - Hidrogênio

H₂O - Água

FT – Fischer-Tropsch

CH₄ - Metano

C₂H₄ - Etileno

C₂H₆ - Etano

C₃H₈ - Propano

C₄H₁₀ - Butano

Fe - Ferro

Co - Cobalto

PCS – Poder Calorífico Superior

PCI – Poder Calorífico Inferior

TU – Teor de Umidade

LISTA DE SÍMBOLOS

- u_s - Velocidade superficial do fluido (m/s)
- C_i - Concentração da espécie (mol/m³)
- Z - Dimensão axial
- ρ_B - Densidade do catalisador (kgcat/m³)
- T_f - Temperatura do fluido (K)
- R_u - Constante universal dos gases – 8,314 kJ/mol.K
- P_i - Pressão parcial das espécies (bar)
- β - Fração de volume de local ativo das partículas sólidas
- ρ_f e ρ - Densidade do fluido (kg/m³)
- P_T - Pressão total (bar)
- M_m - Massa molar da Mistura (g/mol)
- f - Fator de atrito
- d_p - Diâmetro médio da partícula
- Re - Número de Reynolds
- μ_m - Viscosidade dinâmica da mistura (kg/m.s)
- Y_i - Fração molar da espécie
- μ_i - Viscosidade dinâmica da espécie
- M_i - Massa molar da espécie
- Q_v - Vazão volumétrica do fluido (m³/s)
- A_r - Área da superfície do reator (m²)
- V_B - Volume do reator (m³)
- h_B - Comprimento do leito do reator (m)
- $C_{CO,in}$ - Concentração de CO na entrada do reator
- $C_{CO,out}$ - Concentração de CO na saída do reator
- $C_{CO_2,out}$ - Concentração de CO₂ na saída do reator

x_{CO} – Conversão de CO

x_{H_2} – Conversão de hidrogênio

$C_{H_2,in}$ – Concentração de hidrogênio na entrada do reator

$C_{H_2,out}$ – Concentração de hidrogênio na saída do reator

S_i – Seletividade da espécie

S_{C_n} – Seletividade do hidrocarboneto de ordem “n”

$S_{C_{5+}}$ – Seletividade dos hidrocarbonetos com ordem maior que cinco

S_{C_1} – Seletividade dos hidrocarbonetos com ordem um

S_{C_2} – Seletividade dos hidrocarbonetos com ordem dois

S_{C_3} – Seletividade dos hidrocarbonetos com ordem três

S_{C_4} – Seletividade dos hidrocarbonetos com ordem quatro

k_j – Constante cinética da reação

a reação de refo

a manho do leito

oro idade do leito

v velocidade superficial

eficácia

dn a reação da variação molar de monóxido de carbono

dm_{cat} a reação da massa de catalisador

r reação de Fischer-Tropsch

r reação de metano

r_s reação de Shift

energia de ativação da reação de Fischer-Tropsch

energia de ativação da reação de metano

s energia de ativação da reação de Shift

α ordem cinética da reação de Fischer-Tropsch

α ordem cinética da reação de metano

os on t ante cin tica da rea o de Shi t

c oncentra o de hidro nio

c oncentra o de mon ido de carbono

c oncentra o de a

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	RESÍDUOS DA BIOMASSA	16
2.2	CONVERSÃO DE <i>BIOSYNGAS</i> EM INSUMOS QUÍMICOS.....	21
2.3	REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH (FT)	22
2.3.1	Desenvolvimento histórico	22
2.3.2	Desenvolvimento Científico	25
2.3.3	Conversão catalítica do processo de Fischer-Tropsch	27
2.3.4	Mecanismos reacionais de FT	32
2.4	CONVERSÃO DO GÁS DE SÍNTESE ATRAVÉS DA REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH.....	37
2.4.1	Processos.....	37
2.4.2	Cinética	38
3	OBJETIVOS	42
4	DESENVOLVIMENTO TEÓRICO.....	43
4.1	CATALISADOR DE COBALTO.....	43
4.2	CATALISADOR DE FERRO.....	47
5	RESULTADOS	50
5.1	COBALTO	50
5.2	FERRO	58
5.3	COMPARATIVO ENTRE CATALISADORES	64
5.3	ESTUDO DE CASO	70
6	CONCLUSÃO.....	74
	REFERÊNCIAS	75

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma das matérias primas mais importantes mundialmente na atualidade, sobretudo por ser a fonte primária de energia para ambos usos domésticos e industriais. Diariamente são consumidos cerca de 94 milhões de barris de petróleo no mundo (OPEC, 2016), o que reflete a alta dependência no consumo de seus produtos. Entretanto, a atividade produtiva da indústria do petróleo tem forte impacto negativo sobre o meio ambiental, gerando resíduos que contaminam água e solos e resultam no efeito estufa. Desta forma, alternativas de geração de energia e produção de químicos sustentáveis vem sendo incentivadas por governos e indústrias.

A produção de hidrocarbonetos e geração de energia através do gás de síntese (*Syngas*, do inglês *synthesis gas*), uma mistura composta por hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO) obtida principalmente do carvão, nafta, óleos residuais e petróleo, tem sido apontada como uma via para redução de impactos ambientais (WILLHELM et al., 2001). O *biosyngas*, gás de síntese obtido através de resíduos e da biomassa, é uma alternativa promissora e sustentável para a produção de energia e combustíveis. Os resíduos mais utilizados para produção de *biosyngas* são materiais lignocelulósicos, derivados da atividade agrícola e agroflorestal, devido sua alta capacidade de conversão em hidrogênio e monóxido de carbono, tendo como alguns exemplos importantes o bagaço de cana, palha de arroz, palha de milho e de soja (KAJASTE, 2015; LEE, 1996; LORA; ANDRADE, 2009).

Diversos estudos tem sido dedicados ao estudo de rotas para a geração de produtos químicos através do gás de síntese, utilizando resíduos como matéria prima (ANDERSON; KARN; SHULTZ, 2015; PHILLIPE et al., 2009; OJEDA et al., 2015; MULEJA et al., 2015; MA et al., 2016; TODIC et al., 2016). As rotas mais difundidas envolvem a produção de metanol para geração de gasolina e a utilização do gás para geração de energia em células à combustível, além da reação de Fischer-Tropsch com objetivo de formar hidrocarbonetos e outros compostos químicos (RYTTER; HOLMEN, 2016).

A síntese de Fischer-Tropsch (FT) envolve duas reações principais, a quebra da estrutura para formação dos monômeros e, em seguida, a polimerização dos monômeros para a formação dos hidrocarbonetos (IQBAL et al., 2015). FT foi o primeiro processo a converter gás em combustíveis líquidos em grande escala. A síntese ocorre através de reação catalítica heterogênea, normalmente conduzidas através de metais suportados e, conseqüentemente, extremamente sensíveis a contaminação por enxofre. Os catalisadores são utilizados

essencialmente para facilitar a dissociação do CO. Os catalisadores geralmente utilizados em processos comerciais de FT são catalisadores metálicos, especialmente Ferro (Fe) e Cobalto (Co), suportados em sílica ou alumina, devido à maior conversão e seletividade (WENDER, 1996).

Diante deste cenário, o presente trabalho apresenta um estudo computacional da conversão de biogás de síntese em combustíveis sintéticos (mistura de hidrocarbonetos leves e pesados) através da síntese de Fischer-Tropsch, utilizando reator de leito fixo e catalisadores metálicos de Fe e Co. Parâmetros de processos foram avaliados através de modelos de simulação computacional construído com o software comercial Aspen Plus, tendo por base modelos cinéticos disponíveis na literatura. O estudo apresenta um fluxograma de processo para a conversão de gás de síntese em combustível, descrevendo parâmetros reacionais para cinética catalítica usando Fe e Co e analisa os efeitos das variáveis de processo sobre a conversão, visando obter combustível sintético com aplicação comercial.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Atualmente, O petróleo é a fonte de energia que prover a maior parte dos hidrocarbonetos para a geração de combustíveis, porém seu processo produtivo é poluente, causando um grande impacto ambiental. Diversos estudos tem buscado diferentes formas de obtenção de combustível de maneira mais limpa e sustentável, dentre elas destaca-se a utilização dos resíduos lignocelulósicos em sínteses químicas.

2.1 RESÍDUOS DA BIOMASSA

A biomassa é um termo utilizado para descrever todos os compostos orgânicos que contem carbono produzido pela fotossíntese das plantas, pode ser encontrada em diversas formas, na agricultura, em florestas e na agroindústria (BOERRIGTER; RAUCH, 2006; ULLAH et al., 2015; GALINDO et al., 2014). A biomassa pode ser também definida como recurso renovável proveniente de matéria orgânica, de origem animal ou vegetal, que pode ser utilizada na produção de energia (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2014).

Devido a intensa atividade agrícola, o Brasil possui numerosas fontes de biomassa e resíduos. Apenas na indústria do sucroalcooleira foram produzidos aproximadamente 670 milhões de toneladas de cana de açúcar na safra de 2015/2016, gerando em torno de 190 milhões de toneladas de bagaço (ÚNICADATA, 2016). De acordo com o Ministério da Agricultura, em 2015, foram coletados mais de 209,5 milhões de toneladas de grãos, mandioca e algodão no país, produzindo 270 milhões de toneladas de resíduos. Em 2013, o setor de papel e celulose produziu cerca de 1,2 bilhões de toneladas de celulose e 860 milhões de toneladas de papel (BRACELPA, 2013). Na Tabela 1 é mostrada a produção de diversos resíduos no Brasil e em outros países em desenvolvimento. Dentre os países apresentados na Tabela 1, a China se destaca como o maior produtor de resíduos agrícola/florestal. O Brasil ocupa a segunda posição nesta lista de países, com relevante quantidade de resíduos produzida anualmente. No Brasil, a produção de resíduos oriundo da indústria sucroalcooleira tem forte contribuição para o montante total, enquanto em países asiáticos resíduos do cultivo de arroz também se destacam.

A biomassa oriunda de atividades agrícola e florestal é constituída essencialmente por material lignocelulósico, composto de lignina, celulose e hemicelulose. Materiais lignocelulósicos apresentam geralmente em sua composição 50-75% de celulose e

hemicelulose, que podem ser convertidos em açúcar através de processos biológicos e térmicos. Geralmente a biomassa lignocelulósica é dividida em três categorias, resíduos provenientes da agricultura, da floresta e herbáceos.

Tabela 1 – Produção de resíduos (em 1000 toneladas) em países em desenvolvimento.

Resíduos	Brasil (t)	China (t)	Índia (t)	Indonésia (t)	Argentina (t)	Tailândia (t)	Vietnã (t)	México (t)
Palha de arroz	16962	295818	180930	99617	1860	47396	59982	324
Casca de arroz	2488	43387	26536	14610	273	6951	8797	48
Bagaço de cana	2E+05	36780	91658	8745	9570	22706	5262	16639
Topos de cana e folha	2E+05	33436,2	83325	7950	8700	20642	4784	15126
Palha de milho	56060	177540	14060	18364	22676	4454	4606	23301
Espiga de milho	10091	31957	2531	3306	4082	802	829	4194
Palha de trigo	7847	149734	104923		19388	1		4779
Palha de soja	68518	14390	10791	999	52677	177	326	167
Palha de amendoim	529	36131	12972	1792	1405	104	1116	186
Caules de mandioca	2107	2421	9772		5081	76		9716
Palha de Sorgo	4871	937	1612	4782	36	4401	1704	
Palha de cevada	329	3024	1920		3580	24		806
Haste de algodão	1710	10567	10080	19	407	4	7	278
Casca do coco	406	46	1624	3098		195	177	147
Casca da colza	13	2789	1923		7			1
Casca de amêndoa	73	19		1739		100		7
Total produzido	6E+05	838975	554656	165020	129741	108031	87589	75719

Fonte: FAOSTAT, 2010

O uso da biomassa para produção de energia e insumos químicos pode ser vantajoso do ponto de vista ambiental, podendo substituir os combustíveis fósseis. A biomassa pode ser considerada um agente com menor impacto ao meio ambiente, pois durante o processo de fotossíntese, absorve o dióxido de carbono da atmosfera e o retorna ao ambiente sob a forma de gases menos poluentes, ao contrário dos derivados do petróleo que apenas emitem gás carbônico, agravando o efeito estufa (LORA; ANDRADE, 2009; GALINDO et al., 2014).

O processo de conversão dos materiais lignocelulósicos em energia depende, para fins energético, da sua composição química. Dados sobre a composição elementar presente na biomassa são de grande importância para a escolha adequada do material a ser utilizado. A Tabela 2 indica a composição elementar alguns tipos de biomassa. Os dados mostram que materiais lignocelulósicos são essencialmente compostos de carbono, hidrogênio e oxigênio, apresentando em menor extensão átomos de nitrogênio e enxofre.

Tabela 2 – Composição elementar de materiais lignocelulósicos (em porcentagem mássica).

Tipo de biomassa	Análise elementar (% mássica)				
	C	H	O	N	S
Lariço	44,15	6,38	49,32	0,12	-
Cânfora	43,43	4,84	38,53	0,32	0,1
Serragem	46,2	5,1	35,4	1,5	0,06
Casca de arroz	45,8	6	47,9	0,3	-
Palha de arroz	38,61	4,28	37,16	1,08	0,65
Palha de Trigo	46,1	5,6	41,7	0,5	0,08
Haste de algodão	47,0	5,3	41,4	0,5	0,1
Carvão betuminoso	42,8	5,3	38,5	1	0,2
Bagaço de Cana	45,05	4,86	42,71	0,68	3,05

Fonte: DIN, 2002

O conteúdo energético de materiais lignocelulósicos pode ser adequadamente descrito pelo poder calorífico. Na Tabela 3 são apresentados valores para o poder calorífico superior (PCS), poder calorífico inferior (PCI) e o teor de umidade (TU), em porcentagem mássica, para diversas madeiras e resíduos lignocelulósicos.

Tabela 3 – Poder calorífico superior, poder calorífico inferior e teor de umidade de madeiras e resíduos lignocelulósicos.

Nome Científico	Nome Comum	PCS (kcal/kg)	PCI (kcal/kg)	TU (%)
<i>Anacardium spruceanum</i>	Cajuaçu, cajuí	4.411	3.092	23,5
<i>Brosimum rubescens</i>	Amapá amargoso, Pau rainha	4.685	3.553	18,7
<i>Dipteryx alata Vog</i>	Casca de Baru	4.389	3.664	11,7
<i>Dipteryx odorata</i>	Cumaru	4.828	3.722	17,7
<i>Piptadenia suaveolens</i>	Faveira-folha-fina	4.647	3.181	25,8
<i>Tabebuia spp</i>	Ipê	4.957	4.065	13,6
<i>Trattinichia burseraefolia</i>	Breu Sucuruba	4.606	3.838	12,1
-	Briquete	4.545	3.884	10,4
-	Eucalyptus sp	4.525	3.854	10,5
-	Costaneiras de Pinus sp	4.720	3.894	12,9

Fonte: tor “adaptado de”: QUIRINO, 2005

Pirólise e gaseificação constituem os principais métodos de conversão de resíduos lignocelulósicos em gás de síntese. A pirólise é um método termoquímico que ocorre a elevadas temperaturas em uma atmosfera inerte, na ausência de oxigênio, produzindo reações químicas que volatizam e decompõem o material. A qualidade do produto obtido através da técnica de pirólise depende das condições de processo utilizadas, principalmente da temperatura, granulometria, velocidade de aquecimento, tempo de residência e características da própria matéria prima. Uma grande desvantagem desse método é o seu elevado custo no que tange à sua manutenção (LORA; ANDRADE, 2009).

A gaseificação é uma técnica baseada na oxidação parcial da biomassa com o objetivo de convertê-la em uma mistura gasosa contendo predominante monóxido de carbono e hidrogênio (ULLAH et al., 2015; GALINDO et al., 2014). A conversão em produto no processo de gaseificação depende predominantemente da temperatura, pressão, composição do gás e o tipo de gaseificador a ser utilizado. A temperatura influencia diretamente na velocidade de reação. Quanto mais alta a temperatura, mais rápido será a formação de produtos, porém influencia também no equilíbrio das reações. A pressão impacta no tipo de produto a ser obtido, de modo que para obtenção do *syngas*, produto principal, são necessárias elevadas pressões. O método de gaseificação costuma ser dividido em quatro etapas (secagem, combustão, oxidação e redução), podendo ser utilizados diferentes tipos de gaseificadores (LEE, 1996; DIN; ZAINAL, 2016). Na Tabela 4 é possível observar a

composição de algumas biomassas utilizando gaseificador de leito fluidizado, onde nota-se que a composição do gás de síntese altera-se principalmente na quantidade de monóxido de carbono e hidrogênio.

Tabela 4 – Composição em percentagem mássica de *syngas* obtido através de diferentes biomassas produzidos em gaseificadores de leito fluidizado em diferentes condições de temperatura e pressão.

Tipo de gaseificador	Matéria Prima	Temperatura (K)	Pressão (bar)	CO (%)	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	Referência
Leito Fluidizado (Ar)	<i>Eucalyptus</i>	573	10	21	17	1,8	12	GALINDO, 2014
Leito Fluidizado (Ar)	Folhas de palmeira	513	10	23	8,5	2	12	GUANGUL, 2012
Leito Fluidizado (Ar)	Lascas de madeira	523	10	24	14	2,6	14	OLGUN, 2011
Leito Fluidizado (Ar)	Cascas de avelã	543	10	23	13	4	11	OLGUN, 2011
Leito Fluidizado (Ar)	Pellet Pinho	503	10	26	12	2,6	9,9	ERLICH, 2011
Leito Fluidizado (Ar)	Resíduos (Pinho)	493	10	15-22	08-12	1-3	5-8	SHETH, 2009

Fonte: Autor

O gás de síntese proveniente de materiais orgânicos e biomassa será denominado nesse trabalho com o termo biogás de síntese (*biosyngas*) com o objetivo de diferencia-lo do gás de síntese (*syngas*) obtido através de derivados de petróleo e outros produtos. O *biosyngas* é quimicamente similar ao *syngas* derivado do petróleo e pode ser utilizado para as mesmas aplicações deste (BOERRIGTER; RAUCH, 2006). Devido a composição complexa da biomassa, a fase gasosa produzida por gaseificação geralmente apresenta quantidades mensuráveis de óxidos de enxofre, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos, além do *biosyngas*. Desta forma, se torna necessário a utilização de um processo de separação para obtenção do gás de síntese com a especificação de pureza requerida para suas diversas aplicações. A escolha do sistema de limpeza dos gases depende de uma série de fatores, como o nível de emissão desejado, o custo, o espaço disponível, a temperatura, a característica do gás e o tamanho da partícula da biomassa. Geralmente, a produção do gás de síntese através da biomassa utiliza um ciclone para remoção de sólidos particulados e sólidos não queimados totalmente. Após essa etapa, o gás é limpo na unidade de craqueamento de alcatrão e outros hidrocarbonetos (metano e etano). O craqueamento tem como objetivo quebrar cadeias grandes de hidrocarbonetos, convertendo em gás hidrogênio e monóxido de carbono.

Estima-se que a demanda por *biosyngas* deverá superar em oito vezes o atual consumo do gás de síntese a partir do petróleo, se investimento em energia renovável for adequadamente dimensionado (WENDER, 1996).

2.2 CONVERSÃO DE *BIOSYNGAS* EM INSUMOS QUÍMICOS

O *biosyngas* é um gás combustível e pode ser utilizado para a produção de energia elétrica em equipamentos que utilizam gás, como por exemplo, turbinas e células à combustíveis (WENDER, 1996). Além disso, o *biosyngas* pode ser convertido em combustíveis similares ao diesel, à nafta e a gasolina e insumos químicos de elevado valor agregado (furfural e seus derivados). Produtos químicos derivados do *biosyngas* incluem álcoois, amônia, olefinas, gás natural e diversos aromáticos (DIN; ZAINAL, 2016; ULLAH et al., 2015).

A Figura 1 ilustra diversas rotas reacionais a partir do gás de síntese, destacando-se a utilização do método de Fischer-Tropsch como uma das principais rotas devido a sua capacidade de formação de hidrocarbonetos que são utilizados para consumo. Outras duas rotas interessantes que a figura mostra são a síntese de amônia, com a utilização de reações de shift, e a produção de metanol, a partir do qual é possível a geração de outros produtos amplamente utilizados para diversos processos industriais (TIJM; WALLWE; BROWN, 2001; WENDER, 1996; BRACHI et al., 2014).

Figura 1 - Rotas de conversão do gás de síntese

Fonte: Autor "adaptado de": WENDER, 1996

2.3. REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH (FT)

A síntese de Fischer-Tropsch é uma das principais rotas para a formação de hidrocarbonetos pesados, com o objetivo de obter combustíveis sintéticos.

2.3.1 Desenvolvimento histórico

Na década de 20 o petróleo teve um alto crescimento como insumo energético, o que provocou um impacto negativo na balança comercial dos países que não dispunham de fontes naturais de óleo cru (exemplos como Alemanha e Japão foram altamente afetados). Esses países, necessitaram recorrer a IMPORTAÇÃO de petróleo, causando problemas econômicos e impactos danosos a suas forças militares. Porém, grande parte dos países dependentes de IMPORTAÇÃO possuíam grandes reservas de carvão mineral, o que levou a um esforço no sentido de desenvolver pesquisas de transformação dessa matéria prima em fontes energéticas. Dentro dessas pesquisas, dois estudiosos alemães Franz Fischer e Hans Tropsch no ano de 1923 (FISCHER, 1923) iniciaram estudos para produzir hidrocarbonetos utilizando redução catalítica heterogênea a partir da redução de monóxido de carbono (gerado por meio de a a em de va or d'a a obre o carv o). Esses estudos foram realizados na presença de catalisador alcalino de ferro, numa faixa de temperatura entre 400°C e 450°C e pressões entre

100 até 150 atmosferas. Os testes experimentais liderados por Fischer e Tropsch conduziram a produção de “Synthol” uma mistura de álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos. Além disso, Fischer e outros companheiros de trabalho estudaram os efeitos de diminuição de pressão na formação do *synthol* e em baixas pressões observou-se que o produto principal obtido era um óleo parafínico, diferente do *synthol* (STORCH et al., 1948).

Em 1926, Fischer e Tropsch publicaram resultados experimentais utilizando catalisadores com maior atividade, uma mistura de ferro e cobalto, em pressão atmosférica e com uma faixa de temperatura entre 250°C e 300°C. Os pesquisadores notaram que nestas condições o produto não continha compostos oxigenados e uma larga quantidade de hidrocarbonetos. A partir disso Fischer iniciou estudos buscando entender a reação química envolvida nessa síntese, propondo que para ocorrer a formação dos hidrocarbonetos acontecia uma formação de carbonetos metálicos, que reagiam com hidrogênio, produzindo metileno e assim iniciando uma reação de polimerização para a produção de hidrocarbonetos (STORCH et al., 1948).

A partir de 1929, uma grande quantidade de pesquisadores mostrou-se interessado por essa nova síntese, principalmente na parte de catalisadores, estudando diferentes metais para serem utilizados e entendendo o comportamento do processo e formação de produtos para cada catalisador diferente. Em diversos países foram criadas plantas com a síntese de Fischer Tropsch.

- a) Alemanha: No ano de 1933 foi desenvolvido uma planta com capacidade de produção de 1.000 toneladas por ano, na cidade de Oberhausen-Holten, Ruhr. O processo utilizava uma proporção de hidrogênio e monóxido de carbono em 2:1, completamente purificados, utilizando uma mistura de catalisador de níquel, alumínio e manganês em uma temperatura entre 190°C e 210°C e pressão atmosférica. Porém quando colocada em funcionamento a planta obteve problemas que necessitavam serem resolvidos: prolongar a vida do catalisador, pois durava de 4 até 6 semanas apenas, criar um design industrial mais barato e uma planta de eliminação de compostos sulfurosos e preparação de um gás de síntese mais barato.
- b) Japão: Em 1944 foram reportados que haviam três plantas de Fischer-Tropsch trabalhando no país com uma capacidade anual de 110.000 toneladas de produtos primários e havia em construção mais duas plantas com capacidade anual de 28.700 toneladas. Todas funcionando com cobalto sendo o principal catalisador misturado com outros compostos.

c) Estados Unidos: Construíram sua primeira planta após o término da segunda guerra mundial, ao qual tinha como intuito produzir o gás de síntese e transformá-lo através de reação catalítica heterogênea em hidrocarbonetos para produção de combustíveis. A planta operava em condições de baixas pressões, funcionando com um reator de leito fluidizado e ferro como catalisador com um trocador de calor interno, tendo como condições de processo a temperatura em 300°C e 20 atmosferas, utilizando um sistema de recuperação de produto e desidrogenação dos combustíveis produzidos.

Porém, entre os anos de acontecimentos da segunda guerra mundial, estudar a síntese de Fischer-Tropsch exigia um alto investimento para o desenvolvimento do processo e devido questões políticas envolvidas, impediram a continuidade de pesquisas nessa síntese.

Na década de 50, na África do Sul, o governo tinha como principal meta transpor as dificuldades de importação de petróleo pelo embargo internacional ao país em função do regime político em vigor. Com isso, viu-se a oportunidade de implantação de unidades que utilizassem a tecnologia Fischer-Tropsch, sabendo que esse processo era justificado internacionalmente e que o país possuía grandes reservas de carvão mineral. Assim, foi criada em 1950 a Sasol, empresa que seria responsável pela produção de combustíveis líquidos sintéticos tendo como insumo o carvão mineral. A primeira planta industrial teve sua construção iniciada em 1951 ao norte do país e depois de quatro anos de construção, a unidade Sasol I foi concluída, utilizando em seu processo catalisadores de ferro-cobalto e reatores do tipo *slurry* operando em baixas temperaturas. Tinha como principais produtos os combustíveis sintéticos, amônia, monômeros de estireno e butadieno e solventes para tintas (STORCH et al., 1948).

Com a crise do petróleo ocorrendo na década de 70, o governo sul africano direcionou todos seus esforços para a produção de combustíveis sintéticos, iniciando a construção de sua segunda planta em 1976, com o dobro de capacidade da primeira, operando em altas temperaturas e com objetivo principal de produzir combustíveis. Antes do término da Sasol II teve-se início a montagem da Sasol III, com o mesmo objetivo.

Na década de 80 a síntese começou a ser analisada por diversas indústrias, buscando diferentes formas para otimizá-lo. Em alguns processos preferiu-se substituir o ferro pelo cobalto, que se mostrou economicamente mais viável naquele processo. A partir da década de 90 houve retorno de um interesse alto devido a questão de sustentabilidade, busca de alternativas para a escassez dos combustíveis fósseis e uma fonte de energia renovável (VOGEL; DYK; SAIB, 2015; DAVIS, 2002).

Nos anos 2000, algumas empresas grandes começaram a investir na síntese de Fischer Tropsch, dentre elas a Rentech Corporation desenvolveu e tornou-se dona de diversas patentes utilizando Fischer-Tropsch, criando ao todo plantas com configurações de 12 MW e que produzem 10.690 barris por dia de combustível. Em 2003, a Shell abriu uma planta em Bintulu, na Malásia, com capacidade produtiva de 7.000 – 9.000 barris por dia de combustível e alcançando uma seletividade de 90% no processo.

2.3.2 Desenvolvimento Científico

A síntese de Fischer-Tropsch é baseada em um modelo de reação de polimerização heterogênea, no qual os reagentes monóxido de carbono e o hidrogênio são convertidos em cadeias de hidrocarbonetos com diferentes números de carbono (TODIC et al., 2016; MOUSAVI et al., 2015; RAHMATI; MEHDI; BARGAH-SOLEIMANI, 2001). Costuma-se dividir a síntese em três partes, a iniciação envolve a formação de uma espécie na superfície da qual a cadeia possa iniciar crescimento. Na etapa de propagação, a molécula é acrescida de monômeros formados “in it” na superfície do catalisador. O término da cadeia finalmente é o resultado da eliminação de reações com subsequente dessorção (YAMADA, 2011). A síntese é composta por duas reações principais:

Em geral, tecnologias para aplicação comercial envolvendo o processo de Fischer-Tropsch para produção de combustíveis possuem severas limitações relacionadas à seletividade limitada dos produtos principais, à desativação do catalisador, ao elevado custo de capital e à baixa eficiência térmica (YIJUN, 2007). A temperatura é um dos principais parâmetros que influenciam na síntese de Fischer-Tropsch, o aumento de temperatura causa maior quantidade de geração de gás metano (principalmente com o catalisador de ferro). Isso se deve ao aumento das velocidades das reações de propagação e terminação da cadeia carbônica com o aumento da temperatura. A síntese de Fischer-Tropsch possui um caráter exotérmico alto, havendo a necessidade de troca de calor. Essas características abrem possibilidade de associação de uma planta de FT com outra que utilize o calor liberado por ela. Essa integração entre plantas é útil economicamente em termos de rendimento em frações mais rentáveis (BARROS, 2013).

Diversos estudos sobre a síntese de Fischer-Tropsch vêm sendo desenvolvidos nas últimas décadas. Philippe et al. (2009) desenvolveram um reator de 2D pseudo-homogêneo, não isobárico e não isotérmico para investigar os efeitos das condições operacionais do processo e as propriedades térmicas do catalisador (Cobalto). Os autores utilizaram um reator multi-tubular de leito fixo para a síntese de Fischer-Tropsch usando carbeto de sílica na forma de partículas e na forma de “*em a*”, onde o catalisador se encontra unido ao suporte. Observou-se que a condutividade térmica do suporte de carbeto de sílica, independentemente do modo aplicado, em velocidades baixas causa um impacto negativo no processo de troca térmica do reator. Quando se aumenta a velocidade do fluido e o tamanho do tubo, torna-se o funcionamento do suporte do catalisador mais eficiente. Por fim, os autores analisaram que a *ti li a o do orte em “e m a”* (o catalisador fica unido ao suporte, formando uma espécie de espuma, aumentando a área superficial de contato) em condições iguais ao suporte tradicional de leito fixo tem menor seletividade à hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos e possui um controle de troca térmica melhor.

Moazami et al. (2015) modelaram um reator de leito fixo laboratorial com o tamanho de 52,83 cm para a síntese de Fischer-Tropsch, com o uso de 2 g de cobalto como catalisador e a matéria prima, contendo como cerca de 50% de nitrogênio. Este estudo buscou o desenvolvimento de um algoritmo com o objetivo prever a seletividade dos produtos e conversão das matérias primas utilizando uma sub-rotina de busca global de otimização no próprio software para obter os parâmetros cinéticos. Em seus resultados, Moazami et al. (2015) observaram que no modelo simulado, quando ocorrido o aumento de temperatura havia o acréscimo na conversão de monóxido de carbono e hidrogênio e também a seletividade de dióxido de carbono e metano, porém reduzia a seletividade para hidrocarbonetos pesados, ou seja, com mais de cinco carbonos em sua formação. Notou-se também que a velocidade espacial dos gases impactou consideravelmente na conversão e seletividade de seus produtos, de modo que o aumento da velocidade espacial causava uma redução considerável na conversão de monóxido de carbono.

Seung-Ho et al. (2011) investigaram o desempenho e o modelo cinético de uma mistura catalisadora com Ru/Co/Zr/SiO₂ com diferentes quantidades de fósforo. Os autores reportam que a quantidade de fósforo utilizada causa impacto na atividade do catalisador e com uma razão de fósforo por zircônio por volta de 0,13 obteve-se a melhor atividade para essa mistura catalítica. Fazendo uma modificação no modelo cinético para o cobalto, obteve-se resultados satisfatórios para o uso do catalisador em questão de temperatura, pressão,

seletividade e qualidade do produto. Os resultados de Seung-Ho et al. (2011) indicam que é possível a aplicação dessa nova cinética com bons resultados para reatores de leito fixo e de suspensão em larga escala.

Ojeda et al. (2015) investigaram a formação do monômero na síntese de Fischer-Tropsch. Combinando a cinética e análises teóricas sobre os passos elementares na polimerização com a utilização de ferro e cobalto como catalisadores, os autores verificaram experimentalmente as evidências do hidrogênio como assistente da ativação de monóxido de carbono. Os autores demonstraram duas vias paralelas de co-ativação do CO utilizando Fe como catalisador: uma sem assistência de hidrogênio e outra com ajuda de hidrogênio. Nas duas rotas observou-se a formação do monômero CH_2^* , mas as rotas se diferem nas vias de rejeição de oxigênio. Para o cobalto como catalisador, a rota com o hidrogênio como assistente não é competitiva em comparação com a rota sem o hidrogênio, pois a rejeição de oxigênio pode gerar apenas água.

2.3.3 Conversão catalítica do processo de Fischer-Tropsch

A reação entre monóxido de carbono e hidrogênio requer elevada quantidade de energia, necessitando, portanto, da ação de catalisador para que a formação de produtos se desenvolva em condições apreciáveis. Os produtos formados na síntese Fischer-Tropsch dependem em elevada extensão da seletividade do catalisador e da termodinâmica envolvida no processo.

Na reação de Fischer-Tropsch os principais catalisadores utilizados são metálicos, pois eles formam um complexo com o monóxido de carbono, dissociando essa molécula e fazendo com que haja a criação do monômero etileno. Porém, o catalisador deve ter como principais características uma boa atividade catalítica com os compostos que irá reagir. São requisitos necessários ao catalisador: (i) resistência às condições do processo, possibilitando um tempo de vida viável para o processo, (ii) resistência à formação de água, pois algumas reações secundárias do processo podem gerar água, (iii) resistência ao calor, devido o processo ocorrer em temperaturas elevadas e necessita-se verificar a influencia do catalisador na seletividade de produtos gerados. Os catalisadores metálicos utilizados nas reações de FT são frequentemente suportados em óxidos metálicos, geralmente alumina ou sílica, para aumentar a sua estabilidade. O ferro (Fe), cobalto (Co) e o Rutênio (Ru) se destacam dentre os catalisadores metálicos mais utilizados para essa síntese. O rutênio, apesar de apresentar alta

seletividade, é limitado devido seus elevados custos para escala industrial. O ferro vem sendo utilizado em grande escala devido seu baixo custo, porém possui rápida oxidação em contato com a água. O cobalto, que apesar de não competir com o ferro em questão de preço, possui uma seletividade e atividade catalítica que permite a utilização desse catalisador para a síntese de Fischer-Tropsch em larga escala (IQBAL et al., 2015; RYTTER; TSAKOUMIS; HOLMEN, 2016; KEYVANLOO; LANHAM; HECKER, 2016).

A reação catalítica de Fischer-Tropsch enfrenta um problema em relação às impurezas existentes do material de entrada. As principais impurezas encontradas durante a síntese de Fischer-Tropsch, que causam danos ao processo são: (i) HCl que pode ser gerado durante o processo, causando corrosão na tubulação do reator e danificação do catalisador, (ii) metais alcalinos depositados no catalisador diminuindo sua atividade, (iii) sujeiras proveniente da matéria prima, que contaminam os produtos e catalisadores, (iv) compostos sulfonados que podem vir através da biomassa afetando diretamente na vida do catalisador (DRY, 2002).

O catalisador utilizado na síntese de Fischer-Tropsch pode perder atividade, ou seja, diminuir a taxa de reação, gerando menos produto, comprometendo a conversão da reação (SEUNG-HO et al., 2011). As principais causas da desativação de catalisadores estão relacionadas à sinterização (perda de atividade na superfície do catalisador devido ao crescimento de cristais), à conversão de partes ativas do catalisador em partes inativas (oxidação do metal, por exemplo), ao depósito de carbono sobre a superfície do catalisador e ao processo químico ou envenenamento da superfície (relacionado a fortes interações estabelecidas entre o sítio ativos e contaminantes).

O ferro (Fe) costuma ser utilizado como catalisador para formação de hidrocarbonetos em alta temperatura. Porém, a presença de compostos de enxofre pode causar a rápida desativação do catalisador de ferro, apesar deste ser ainda mais resistente ao dano que as impurezas podem causar em relação ao cobalto. A principal vantagem de utilizar catalisadores de ferro é o seu custo de mercado, apesar da sua limitada vida útil em escala industrial. Reações de Fischer-Tropsch conduzidas a temperaturas excessivas podem gerar produtos indesejados e a formação de depósitos de carbono. Em casos extremos, temperaturas muito elevadas podem provocar a desativação ou desintegração do catalisador (WENDER, 1996; QINGHONG et al., 2014; YI-NING et al., 2003). O catalisador de ferro promove uma reação secundária, conhecida como reação de shift. Nessa reação, o monóxido de carbono, que deveria reagir com o hidrogênio, combina-se com água formada na reação principal, gerando dióxido de carbono e hidrogênio (SCHULZ, 1999).

O uso do catalisador de ferro conduz ao aumento da formação de dióxido de carbono, conforme aumenta-se a conversão de CO. Este fato está relacionado a co-adsorção de água com oxigênio, que reage com o monóxido de carbono, formando então o gás carbônico. Alguns estudos sugerem que a formação de carboneto de ferro resulta em uma alta atividade do catalisador no processo de Fischer-Tropsch (LOX et al., 1988; KALAKKAD et al., 1995).

Todic et al. (2016) estudaram um reator de tanque de suspensão agitada com volume de 1 dm³, ajustado por um controlador de vazão de massa para o gás e removedores de oxigênio, utilizando uma mistura de catalisadores, tendo como principal composto o ferro, pré-tratado com CO em 280°C em pressão de 0,8 MPa por 12 horas. Os autores realizaram 25 experimentos com diferentes condições de processo. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura (de 493K a 533K) e o aumento da pressão (de 0,8 a 2,5MPa) produz aumento da formação de hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos. Os autores mostraram também que quando aumenta a razão entre hidrogênio e monóxido de carbono a seletividade de hidrocarbonetos mais leves é aumentada. Desta forma, os dados tornam possível utilizar os parâmetros de processo adequados para determinar quais produtos serão os principais da síntese, definir o produto conforme a necessidade de produção. Tramm (1952) mostrou que as taxas de reação de Fischer-Tropsch utilizando ferro como catalisador diminuem fortemente com a presença de vapor d'água e que uma prolongada exposição a elevadas concentrações de água e gás carbônico causam a perda de atividade do catalisador.

Catalisadores de cobalto são normalmente selecionados como alternativa para os catalisadores de ferro, pois trazem uma conversão em hidrocarbonetos com alta massa molar, tal como acontece com o ferro, não sofre facilmente com corrosão e produz baixo teor de componentes oxigenados. Em reações de FT, o cobalto é preferencialmente utilizado na forma suportada e proporciona maior conversão em reações de hidrogenação, produzindo prioritariamente hidrocarbonetos saturados (RYTTER; HOLMES, 2016).

A presença de água e nitrogênio na fase vapor exerce forte interferência na síntese catalítica de Fischer-Tropsch. São normalmente utilizadas baixas quantidades de água durante a síntese de Fischer-Tropsch catalisada por cobalto, pois baixa pressão parcial de vapor d'água melhora a conversão de CO e a seletividade durante a síntese (BARRIENTOS et al., 2015). Por outro lado, o nitrogênio, não influencia a cinética se a pressão de monóxido de carbono e de hidrogênio se mantiverem constantes, sendo apenas um inerte para a reação (JESS; HEDDEN, 1999; OSTAD et al., 2015).

Rytter, Tsakoumis e Holmen (2016) investigaram as propriedades dos suportes colocados nos catalisadores, tendo como foco as aluminas e aluminatos. Os autores, buscaram entender como os suportes podem afetar a seletividade e a atividade e como a forma desses catalisadores influenciam na síntese de Fischer-Tropsch. Os autores observaram que a quantidade de hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos aumenta significativamente conforme se aumenta os suportes inertes colocados e que o tamanho do poro do catalisador também impacta na síntese de Fischer-Tropsch, sendo que o aumento do tamanho do poro é benéfico na seletividade de hidrocarbonetos mais pesados. Os resultados destacam que essas características (suportes inertes e tamanho do poro) juntas auxiliam na formação de CH_x e que aumentando a concentração do monômero CH_2 e com alta razão de CO/H_2 a melhora a atividade catalítica e a seletividade para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos. Observou-se também que a presença de CO na alimentação positiva, aumentando a conversão do monóxido de carbono em produtos.

Iqbal et al. (2015) compararam o rendimento de um catalisador de cobalto misturado com óxido de manganês utilizando um suporte com base de carbono. Os resultados mostraram que após 135 h de reação, para uma amostra de 0,5 g de catalisador, a uma temperatura de 240°C , 6 bar de pressão e razão de hidrogênio e monóxido de carbono de 1:1, o suporte de carbono faz com que a conversão de CO seja maior em relação ao catalisador puro e que a seletividade tenda para hidrocarbonetos com cadeias maiores do que cinco carbonos e menor produção de metano e dióxido de carbono. Além disso, os resultados permitiram definir as condições ótimas para o uso do suporte com base de carbono para obtenção de hidrocarbonetos pesados, estabelecendo 600°C como a temperatura para obtenção de alta seletividade de hidrocarbonetos pesados e 3 horas como tempo de envelhecimento do catalisador.

A Tabela 5 traz uma comparação entre algumas das principais vantagens e desvantagens de utilizar o ferro e o cobalto como catalisador para a síntese de Fischer-Tropsch. O ferro tem como principais vantagens a baixa produção de metano e a eficiência maior com composições ao qual há baixa razão de hidrogênio e monóxido de carbono, porém é pouco resistente a corrosões e a água atrapalha a síntese quando utilizado este metal como catalisador. Por outro lado, o cobalto tem alta resistência a corrosão, água não interfere em seu processo e tende a produzir poucos compostos oxigenados.

Tabela 5 - Comparação de parâmetros reacionais da síntese de Fischer-Tropsch usando catalisadores ferro e cobalto.

Parâmetro	Ferro (Fe)	Cobalto (Co)
Produção de CH ₄	Baixa (5%-10% de todo material produzido)	CH ₄ aumenta bruscamente com a temperatura
Hidrogenação	Baixa (produtos contendo muita olefina)	Alta (alcanos são considerados os únicos produtos)
Oxigenação	Alta (30%-40% do material produzido)	Muito baixa (1%-5% do material produzido)
Razão H ₂ :CO	Eficiente em baixas razões	Requerida razão próxima a estequiométrica
Reação de shift	Parte do CO é convertido em CO ₂ pelas reações de shift	Não catalisa reações de shift
Oxidação	Rapidamente oxidado por H ₂ O e CO ₂	Resistente a oxidação
Presença de água	H ₂ O inibe a síntese de hidrocarbonetos	H ₂ O não afeta na cinética

Fonte: tor “adaptado de”: ELISEEV, 2009

Jie et al. (2005) revisaram os avanços até 2005 no desenvolvimento de novos catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch, destacando fatores chaves para determinação do catalisador a ser utilizado. Os autores mostraram que há um grande esforço no entendimento de fatores que levem a alta seletividade de hidrocarbonetos com mais de 5 carbonos, em estudos que visam utilizar novos suportes para os catalisadores e otimizar a interação entre o catalisador e o suporte. Outro ponto importante citado no trabalho de Jie et al. (2005) é a demonstração da utilização de catalisadores bifuncionais que podem ser capazes de catalisar a hidrogenação para hidrocarbonetos pesados e do hidrocrackeamento dos hidrocarbonetos mais pesados, mostrando-se promissores para a produção de combustíveis líquidos. Uso de zeólitos misturados com os catalisadores tradicionais é uma rota alternativa. O zeólito modifica o núcleo do catalisador, contribuindo para uma melhora na seletividade dos produtos gerados. Porém, zeólitos trazem desvantagens, tais como a dispersão de partículas ativas de metais presas na parte externa do catalisador, tornando-se pouco efetivas. Essa desvantagem é contornada pelo uso de zeólitas mesoporosas, que aumenta também a seletividade de hidrocarbonetos mais pesados e diminui a seletividade de metano.

Tu et al (2015) faz um estudo em uma área diferente em relação ao que vem sendo estudado atualmente, ele utiliza nanocatalisador de óxido de ferro para a síntese de Fischer-Tropsch, comparando seus resultados com os catalisadores de ferro utilizados atualmente e verificando a seletividade em relação a hidrocarbonetos pesados. Utilizando as mesmas condições para os dois tipos de catalisadores eles verificam que o nanocatalisador apresenta maior atividade e seletividade em relação ao catalisador de ferro comum.

2.3.4 Mecanismos reacionais de FT

Os avanços nos estudos dos mecanismos de polimerização podem ajudar a entender com maior facilidade a reação de Fischer-Tropsch, podendo trazer melhores resultados e influenciar em custos menores. Os estudos sobre mecanismo da síntese foram iniciados por Fischer e Tropsch (1923), ao qual sugeriram que o carbono depositado a partir do CO serviria como uma superfície para a formação dos produtos. Pichler et al. (1957) observaram que o mecanismo é baseado na inserção do CO em uma banda de metal-hidrogênio (WENDER, 1998). Diversos outros estudos com vários mecanismos estão sendo propostos durante os anos, destacando-se os que envolvem espécies de hidroxycarbênio (=CHOH) (KUMMER, 1953) e inserção de CO (HENRICI-OLIVE, 1976). A Figura 2 mostra uma representação dos três mecanismos citados e abaixo é explicado o funcionamento desses mecanismos e de outros que vem sendo amplamente estudados.

- a) O mecanismo carbênio propõe que sejam formados intermediários de C₁ adsorvidos, livres de oxigênio, pela hidrogenação de carbono superficial após a dissociação do CO adsorvido. O crescimento da cadeia ocorre via inserção de uma espécie CH_x adsorvida na ligação metal-carbono de uma espécie de C_xH_y adsorvida (YAMADA, 2011).

Figura 2 - Representação esquemáticas de mecanismos para a síntese de Fischer-Tropsch

Fonte: BARROS, 2013.

- b) O mecanismo de hidroxycarbene mostra que o crescimento da cadeia procede via reação de condensação de duas espécies de hidroxycarbene CHOH adsorvidas com a eliminação de água. As espécies de hidroxycarbene são formadas pela hidrogenação parcial de CO adsorvido. O mecanismo explica a formação de álcoois por hidrogenação, de aldeídos via dessorção e de hidrocarbonetos via eliminação do grupo OH pelo hidrogênio. A base desse mecanismo está na observação de que a coalimentação de álcoois durante a reação de FT conduz à participação destes álcoois no crescimento da cadeia (YAMADA, 2011).
- c) O mecanismo de inserção de CO propõe que o monóxido de carbono adsorvido na superfície do metal ativo (M-CO) é o monômero da reação (DAVIS, 2002). O crescimento da cadeia procede via inserção de um intermediário carbonil na ligação metal-alquila. Para que a reação de acoplamento de C-C tenha lugar, as espécies resultantes são primeiramente hidrogenadas a uma cadeia alquila, explicando a formação de álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos. Assume-se que a superfície ativa durante a catálise heterogênea consiste em sítios ativos individuais que possuem uma coordenação específica.
- d) O mecanismo enol propõe CHOH como iniciador e monômero, visto que em alguns estudos observou-se que álcoois e aldeídos são bons iniciadores de reações tendo o ferro como catalisador (DAVIS, 2002; KOKES, 1957). Esse mecanismo mostra que o CO quimissorvido é hidrogenado, formando composto enol de maneira direta. A condensação pela eliminação de água torna possível o crescimento da cadeia, sendo que a geração de hidrocarbonetos dá-se devido a presença de espécies CH-R-OH (BLYHOLDER; NEFF; PHYS, 1966; BENZIGER, 1982).

A figura 3 ilustra o mecanismo enol.

Figura 3 - Etapas do mecanismo enol para a síntese de Fischer-Tropsch

Fonte: BARROS, 2013.

- e) O mecanismo de formação propõe a atuação do CO como monômero em fase gasosa via inserção de uma ligação O-H para formar COOH. Isso é proposto pois notou-se que há uma relação muito próxima entre a pressão parcial de CO e o alongamento da cadeia na superfície do catalisador, indicando que o CO atua como um monômero (FRENNET; HUBERT; MOL, 2000; SCHWEICHER, 2010). No estudo de Frennet, Hubert e Mol (2000), verificou-se que a probabilidade de alongamento da cadeia é proporcional à pressão parcial de CO, confirmando que o CO pode ser o monômero da reação.
- f) O mecanismo carboneto traz o composto CH_2 como monômero. Alguns estudos propõem que os carbonetos gerados a partir dos metais transientes que conseguem dissociar o CO são intermediários na reação (PONEC, 1984), esses carbonetos são reduzidos e transformados no CH_2 .
- g) O mecanismo alquil é o mecanismo mais aceitável na formação de alcanos e alcenos, ao qual o CH_2 e o CH_3 são considerados os monômeros e iniciadores, respectivamente,

baseado no estudo de Brady e Pettit (1980). Nesse estudo, os autores observaram que na presença de um gás inerte, o produto primário a partir do CH_2 foi o etileno, concluindo que o CH_2 não poderia se polimerizar sozinho. Os autores indicam também que na presença de H_2 , grupos de CH_2 se incorporaram em hidrocarboneto. Assim, formaram a conclusão que os grupos alquils comentados anteriormente iniciam a reação. Porém, outros estudos indicam que o mecanismo não poderia ser tão simples como o proposto, indicando a existencia de conceitos adicionais. Os autores indicam também que na presença de H_2 , grupos de CH_2 se incorporaram em hidrocarbonetos, sendo que o crescimento da cadeia se daria por sucessivas inserções de metileno na ligação metal-alquil e a etapa de terminação do crescimento da cadeia leva uma eliminação do beta-hidreto para formar alfa-olefinas ou através de uma redução com hidreto para formar alcanos.

As Figuras 4 e 5 exemplificam o mecanismo proposto e a terminação.

Figura 4 - Representação do mecanismo Alquil a) adsorção do CO formando complexo com catalisador, seguido de formação de CH_2 devido ligação com hidrogênio. b) Quebra da dupla ligação do CH_2 e reação com a molécula de hidrogênio para formação de CH_3 . c) Dupla ligação da cadeia com CH_2 gerando um hidrocarboneto maior. d) Início do ciclo de polimerização formando diversos hidrocarbonetos.

Fonte: Overett et al, 2000

Figura 5 - Terminação do mecanismo alquil. a) Formação de alcano através de uma redução com hidrogênio. b) Formação de alfa-olefina através de uma reação de eliminação

Fonte: Overett et al, 2000.

h) No mecanismo alquênil, a iniciação da reação é realizada através de CH e CH₂. Esse estudo foi iniciado por Maitilis e Organomet (2004), que encontraram como evidência que o Fe, Co, Ru and Rh em um suporte de sílica tem os mesmos produtos formados com 1-alcenos como produtos predominantes. Isso levou a observação de que os alcanos são produtos secundários dos alcenos. Nesse mecanismo considera-se que a ativação do CO e reação para formação de CH_x são iguais as propostas no mecanismo alquil, porém a primeira ligação C-C ocorre a partir do radical metidilina (CH) e metileno (CH₂), formando uma espécie de alquênil (CH=CH₂). A propagação da cadeia se dá pela sucessiva adição de metileno na espécie alquênil, produzindo um radical alil. A dessorção do produto acontece com a adição de hidrogênio, produzindo olefinas. A figura 5 traz uma explicação sobre o mecanismo proposto.

Figura 6 - Ilustração das etapas do mecanismo alquênil

Fonte: Overett, et al 2000

i) O mecanismo alcadieno segue os princípios do mecanismo alquênil, porém, ao invés de iniciação a partir do CH₂ é proposto que o monômero seja CH+H. Estudado por Ciobicã et al. (2002) esse mecanismo não necessita do passo da isomerização dos alquênils e isso consegue fazer com que seja possível explicar como os alcanos são melhores produtos primários do que os alcenos. Esse mecanismo permite explicar a iniciação, o crescimento e a terminação do mecanismo de Fischer-Tropsch, mas assume que a dissociação do CO é direta, sendo contrária à alguns estudos feitos recentemente (MOUSAVI et al., 2015).

2.4 CONVERSÃO DO GÁS DE SÍNTESE ATRAVÉS DA REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

A síntese de Fischer-Tropsch pode ser conduzida de diversas maneiras, utilizando diferentes reatores e cinéticas e com isso alterando os resultados dos produtos gerados.

2.4.1 Processos

Os principais tipos de reatores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch são leito fixo, leito fluidizado e reator de suspensão. O reator de leito fixo tem como vantagem a facilidade para utilização em escalas laboratoriais, e a ausência de necessidade de separar o catalisador a partir do produto, por isso costuma ser o mais utilizado dentre os métodos citados acima para estudos visando verificar comportamento da síntese (YI-NING et al., 2003; YIJUN; THEO, 2007).

Para o reator de leito fixo é necessária a utilização de água para resfriamento na casca do reator para que remova o calor liberado pelas reações, para que a operação completa ocorra em condições isotérmicas dentro do reator (SPATH, 2003). Os reagentes entram pelo topo do reator e passam por tubos, ao qual estão inseridos os catalisadores, durante a passagem do gás pelos tubos, acontecem as reações de Fischer-Tropsch, do contato do gás com os sítios ativos dos catalisadores. Na parte inferior do reator saem os produtos e reagentes não convertidos durante o processo. A natureza exotérmica da reação combinada com a alta atividade de catalisadores que utilizam em sua matriz o cobalto pode causar uma mudança de temperatura no reator, podendo levar à desativação do catalisador. Para reator de leito fixo esse problema pode ser resolvido encontrando-se a estabilidade entre o diâmetro do tubo e o uso de resfriamento. O reator de leito fluidizado é recomendado em intervalos de temperatura entre 320°C e 350°C. Temperaturas maiores do que as normalmente utilizadas para outros reatores, entre 220°C a 250°C (BARROS, 2013).

Qinghong et al. (2009) propuseram um modelo heterogêneo 1D de um reator de leito fixo para verificação das limitações da difusão dos poros. Bub et al. (1980) construíram um reator de leito fixo em duas dimensões com um catalisador misturado de ferro e manganês, verificando exclusivamente a conversão de um syngas rico em gás nitrogênio. Swart et al. (2002) compararam a performance de um reator de suspensão em relação ao reator de leito fixo com o cobalto como catalisador. Kern e Jess (2009) avaliaram o uso do reator de leito

fixo multi-tubular com o ferro e o cobalto de catalisadores usando modelos pseudo-homogêneos em 1D e 2D. Jess e Hedden (1999) estabeleceram um modelo pseudo-homogêneo em 2D para um reator de leito fixo multi-tubular industrial com ferro de catalisador e um syngas rico em nitrogênio. Quina, Almeida-Costa e Quinta-Ferreira (2007) modelaram um reator de leito fixo com um modelo heterogêneo utilizando óxido de vanádio e dióxido de titânio com partículas de poros largos.

2.4.2 Cinética

A cinética de Fischer-Tropsch é complexa devido ao grande número de espécies envolvidas. A complexidade dos produtos de reação faz com que seja muito difícil descrever com precisão a cinética do processo, além disso, existe um elevado número de variáveis para a estimação dos parâmetros e simulação de reator, por esse motivo muitos autores procuram não abordar a síntese por inteira, ou por fornecer resultados apenas expressos em conversão de CO e hidrocarbonetos, omitindo o fato que grande parte do monóxido de carbono consumido se transforma em metano, de menor interesse comercial (BARROS, 2013). A complexidade dos produtos de reação faz com que seja muito difícil descrever com precisão a cinética do processo. Durante anos pesquisas tem sido realizadas para determinar o mecanismo mais representativo para o processo de Fischer-Tropsch. Atualmente, é aceito que o processo de reação de FT pode ser descrito como uma reação de polimerização que ocorre por meio de adição de um monômero de carbono, e que as distribuições de produtos podem ser descritas matematicamente pelo método de Anderson-Schulz-Flory (ASF), que foi desenvolvido na década de 30, ao qual, Schulz e Flory realizaram experimentos observando o espectro de diversos hidrocarbonetos e notando que havia um padrão de seletividade repetido para várias espécies de hidrocarbonetos e combinando isso com o grau de ordenamento, sugeria uma base cinética rigorosa para polimerização. Através disso, idealizaram uma equação para obter-se as distribuições de produtos de uma polimerização homogênea. A contribuição de Anderson foi, à partir dessa equação, descrever também para formação de hidrocarbonetos ramificados, mas mantendo a forma básica da equação (CALDWELL, 1986). Porém, outras rotas vêm sendo analisada em diversos trabalhos. Uma delas advém da ideia das reações prosseguirem por meio da polimerização com diferentes iniciadores e monômeros, sendo que a maior parte dos artigos na literatura se baseia em mecanismos de carboneto como intermediário ou oxigenados (por exemplo, o mecanismo de carboneto, o

mecanismo hidroxí-carboneto e o mecanismo de inserção de CO), tentando explicar a distribuição de produtos de diferentes ângulos (VO et al., 2016; ANDERSON; KARN; SHULTZ, 2015; DRY, 2002). Uma outra rota sugere a reação do processo de Fischer-Tropsch a partir da equação de potência química (cinética química ao qual a reação dos compostos depende do produto de uma constante cinética e concentrações dos compostos com valores de potência agregados a eles). De qualquer forma, ainda há uma forte necessidade de obtenção de melhores resultados cinéticos para a reação de Fischer-Tropsch, pois essa síntese é de extrema importância para as indústrias (MULEJA et al., 2015; VISCONTI et al., 2016).

Atwood e Bennett (1979) desenvolveram um estudo ao qual utilizava ferro como catalisador em um reator com o objetivo de propor uma cinética para a síntese. Para isso, os autores inicialmente não inseriram experimentalmente diferentes conversões de produtos na simulação para a obtenção da cinética. Com a cinética obtida por simulação, os autores avaliaram dados cinéticos em pressão de 2 MPa, temperatura na faixa de 250-315°C, proporção de hidrogênio para monóxido de carbono em 2:1 e catalisadores com partículas na faixa de 0,3 mm e a síntese gerou resultados durante 650h. Diversos reatores tubulares de larga escala e unidimensional foram analisados, considerando transferência de massa e calor longitudinais desprezíveis. Dentre eles, escolheu-se o que se adaptava melhor as condições impostas de temperatura, pressão e conversão utilizadas na parte experimental (antes da simulação), utilizando um reator com tamanho de 2,25 m de comprimento e diâmetro de 40 mm, com partículas de catalisador com diâmetro de 2 mm.

Keyvanloo, Lanham e Hecker (2016) investigaram a cinética para uma síntese de Fischer-Tropsch em um reator de leito fixo com o ferro suportado por sílica como catalisador, utilizando 0,25 g de ferro diluídos em 1g de sílica. O reator foi refrigerado em temperatura de 180°C e pressurizado a 20 atm com um syngas de composição de 31,5% monóxido de carbono, 31,5% hidrogênio, 3,5% argônio e o restante em hélio. A síntese ocorreu em uma temperatura de 250°C durante 72h com o objetivo de obter uma conversão de monóxido de carbono na faixa de 50%. A cinética utilizada foi baseada em uma equação de potência, juntamente com mecanismos envolvendo os radicais livres de carbono e hidrogênio e utilização de uma parte semi-empírica, alcançando resultados mais favoráveis e verificando que a hidrogenação dos radicais é dependente da pressão parcial de hidrogênio e influência nos bons resultados.

Ma et al. (2016) utilizaram treze cinéticas que foram propostas em diversos trabalhos e treze reações de shift, testando-as com um catalisador misturado tendo ferro como principal

composto, porém com silício, potássio e cobre, preparado pelos autores com método de precipitação e com evaporação em faixa de 80°C – 95°C, após a evaporação foi calcinado em 350°C por 4h e utilizado no experimento. Para obter os resultados utilizou um processo em temperatura de 270°C, pressão entre 1,3 e 2,5 MPa, razão de hidrogênio e monóxido de carbono variando de 0,67 até 1,5 e o experimento foi conduzido durante 170-210h em um reator CSTR (Reator de tanque agitado contínuo, ao qual, a composição de saída dos reagentes é igual a composição do interior do reator, a composição dentro do reator é uniforme e a taxa de reação é a mesma em todo reator). Com os resultados, os autores propuseram um novo modelo cinético que considera a inibição do dióxido de carbono e que mostrou ser capaz de representar a síntese de Fischer-Tropsch.

Buscando uma diferente forma de utilizar o ferro como catalisador, Yi-Ning (2003) examinou um catalisador de Fe-Cu-K (Ferro, Cobre e Potássio), utilizando um reator de leito fixo em escala laboratorial com 300 mm aproximadamente de altura de leito e 18 mm de diâmetro. Com os resultados experimentais, que, utilizou uma relação de hidrogênio e monóxido de carbono de 2:1, os autores propuseram um mecanismo de re-adsorção e um tratamento de separação do metano, devido às anomalias apresentadas nos resultados do espectro do produto adquirido.

Rahmati, Mehdi e Bargah-Soleimani (2001) obtiveram as taxas de reação para a síntese de Fischer-Tropsch para um catalisador de ferro que possui uma mistura de cobre, sílica e zeolitas juntos com o ferro. Os autores utilizaram no processo um reator de leito fixo, temperatura entre 290°C e 310°C, pressão na faixa de 1500 até 2300kPa, relação de taxa molar entre hidrogênio e monóxido de carbono de 0,76 até 1,82 e velocidade espacial de 3.300 h⁻¹. Ostad et al. (2015) propuseram um reator com micro canais, ou seja, com entrada de hidrogênio ao longo do reator e retirada de produto, com objetivo de maximizar a conversão de syngas e produção de hidrocarbonetos pesados. Os autores comparam os resultados com os dados de um reator de leito fixo convencional, concluindo que o reator com micro canais necessita de menor numero de estágios para uma maior conversão do CO (sua principal vantagem) e requer menor espaço, porém tendo o peso total maior em relação ao reator de leito fixo. Em questão de eficiência, os autores observaram que o reator de leito fixo convencional alcança 57% e o de micro canais 62%.

Anderson, Karn e Shultz (2015) construíram um reator de leito fixo, utilizando um catalisador de ferro produzido em seu laboratório, realizando diversos experimentos para observar como funciona a síntese de Fischer-Tropsch. Os autores investigaram mudanças em

diversos parâmetros de processos, tais como as taxas de entrada dos reagentes, e presença de subprodutos. O trabalho também apresenta uma discussão sobre influência da geometria do catalisador sobre a atividade e quais os perigos para a perda da atividade do catalisador de ferro.

3 OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivo principal apresentar a simulação da síntese catalítica de Fischer-Tropsch em um reator de leito fixo a fim de avaliar a conversão para reações catalisadas por Ferro e Cobalto. Além disso, o estudo inclui a avaliação de parâmetros de processo sobre a conversão e produção de mistura reacional com composição similar à composição de combustíveis.

4 DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

Para as simulações foram usados dois catalisadores diferentes, o cobalto e o ferro, ao qual, cada um possui uma cinética diferente, porém para serem comparados no final do trabalho, utilizou-se o mesmo reator e condições de temperatura e pressão.

4.1. CATALISADOR DE COBALTO

Para o desenvolvimento do reator de leito fixo utilizando o cobalto como catalisador foi utilizado o modelo estudado por Moazami et al. (2015), no qual utiliza-se a lei de potência para cálculo das reações de modo a simplificar os cálculos em relação a utilização de reações de polimerização. O processo foi desenvolvido sobre as seguintes premissas:

- O processo é admitido operar sob condições isotérmicas;
- A equação de Ergun, que é uma expressão para a perda de carga no escoamento de uma única fase fluida através de meio poroso, foi aplicada para calcular decaimento de pressão;
- O fator de fricção de Fanning “ f ”, parâmetro adimensional utilizado para calcular a perda de carga em uma tubulação devida ao atrito, foi obtido na literatura;
- A densidade do fluido segue a lei de gás ideal;
- A velocidade foi calculada pela equação da continuidade. Para maior simplificação, os efeitos axiais, interface e transferência de massa entre partículas não foram contados.
- Para a modelagem do reator, utiliza-se a equação da continuidade, simplificada abaixo:

$$\frac{d}{dt} \left(\sum_i V_i \frac{dC_i}{dt} \right) = \sum_i V_i \frac{dC_i}{dt} \quad (5)$$

A lei dos gases ideal, descrita na equação 5, permite escrever a concentração em função dos demais parâmetros, assim podendo substituir esse termo na equação da continuidade.

$$C_i = \frac{P_i}{RT} \quad (6)$$

A variação da velocidade em relação a posição dos compostos dentro do reator pode ser determinada através da expressão da equação 6, ao qual nota-se que a essa variação depende da variação da densidade do composto.

$$\frac{dv}{dz} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dz} v \quad (6)$$

E com a equação 7 descreve-se como a densidade varia, podendo-se observar que está é dependente da variação da pressão total do sistema ao longo do reator.

$$\frac{d\rho}{dz} = \frac{1}{RT} \frac{dP}{dz} \quad (7)$$

Sendo que a massa molar considerada é a massa molar da mistura, descrita na equação 8.

$$M_m = \sum_{i=1}^S Y_i M_i \quad (8)$$

A equação 9 desenvolve o termo referente a variação de pressão, sendo dependente do fator de fricção e diâmetro da partícula.

$$\frac{dP}{dz} = - \frac{150 \mu_m v}{d^2} - \frac{1.75 \rho v^2}{d} \quad (9)$$

Sendo que o fator de fricção pode ser definido por:

$$f = \frac{16}{Re} \quad (10)$$

Sendo que Re é o número de Reynolds, que depende da velocidade do fluido, densidade, diâmetro do tubo e viscosidade média da mistura (equação 11).

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu_m} \quad (11)$$

$$\mu_m = \sum_{i=1}^{NS} Y_i \mu_i \quad (12)$$

Substituindo as equações 4, 5, 6 e 8 chegamos a equação final de modelagem do reator, descrita na equação 13.

$$\frac{\mu_i}{\mu_m} = \left[\frac{\mu_i}{\mu_m} \right]^{1/d} \quad (8)$$

Na tabela 6 são apresentadas as equações para cálculo das propriedades dos fluidos e características físicas do reator.

Tabela 6 – Equações do trabalho de Moazami para determinação das propriedades dos fluidos e do reator de leito fixo utilizado no trabalho.

Parâmetro	Equação
Viscosidade (Pa.s)	$\mu_i = \mu_m \left[\frac{\mu_i}{\mu_m} \right]^{1/d}$
Densidade do fluido (kg/m³)	$\rho_i = \rho_m \left[\frac{\rho_i}{\rho_m} \right]^{1/d}$
Velocidade superficial do fluido (m/s)	$v_r = v_m \left[\frac{v_r}{v_m} \right]^{1/d}$
Volume do reator (m³)	$V_r = V_m \left[\frac{V_r}{V_m} \right]^{1/d}$
Área do reator (m²)	$A_r = A_m \left[\frac{A_r}{A_m} \right]^{1/d}$

Fonte: Moazami, 2015

Sabe-se que as reações de Fischer-Tropsch geram diversos hidrocarbonetos com diferentes número de carbonos em suas composições. Com intuito de simplificar a cinética da síntese, para esse trabalho o processo de conversão do gás de síntese gerado através da biomassa é regido por oito reações (equações 21 até 28), cuja cinética depende dos índices reacionais m_j e n_j , que podem ser encontrados no trabalho de Moazami e Wyszynski (2015). Onde as reações incluem reações com hidrocarbonetos com até quatro carbonos e uma reação representativa para hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos. Para essa fórmula utiliza-se um composto definido como C_aH_b (C_{5+}) que pode ser obtido de acordo com as equações 19 e 20:

$$a \sum_{i=1}^S a_i \quad (9)$$

$$b \sum_{i=1}^S b_i \quad (10)$$

Onde Y_i é a fração molar de espécies “i” a_i o número de carbono da espécie “i” e b_i é o número de hidrogênio da espécie “i”.

As equações que regem:

$$\Delta H = - 206 \text{ kJ/mol} \quad)$$

$$\Delta H = - 320 \text{ kJ/mol} \quad)$$

$$\Delta H = - 346 \text{ kJ/mol} \quad)$$

$$\Delta H = - 499 \text{ kJ/mol} \quad)$$

$$\text{n} \quad \Delta H = - 651 \text{ kJ/mol} \quad)$$

$$\text{i} \quad \Delta H = - 651 \text{ kJ/mol} \quad)$$

$$\Delta H = - 720 \text{ kJ/mol} \quad)$$

$$\leftrightarrow \quad \Delta H = - 41 \text{ kJ/mol} \quad)$$

O modelo cinético é descrito de acordo com a equação 29:

$$e \left(\frac{---}{---} \right)^{m-n} \quad)$$

Onde A_j é o fator pré-exponencial, E_j é a energia de ativação, R_u é a constante universal dos gases, n é a ordem da reação em relação ao reagente H_2 , respectivamente.

A Tabela 7 indica as equações utilizadas para analisar a conversão e seletividade dos produtos gerados através da síntese de Fischer-Tropsch.

Tabela 7 – Equações de conversão dos reagentes da síntese de Fischer-Tropsch e para cálculo da seletividade de cada produto.

Conversão de CO	$\left(\frac{C_{CO, \text{out}}}{C_{CO, \text{in}}} \right)^{m-n}$
Conversão de Hidrogênio	$\left(\frac{C_{H_2, \text{out}}}{C_{H_2, \text{in}}} \right)^{m-n}$
Seletividade dos produtos	$S_i = \frac{C_{i, \text{out}}}{C_{i, \text{in}}} \quad (i = \text{CO}, H_2, \text{etc.})$
Seletividade dos produtos	$S_n = \frac{C_{n, \text{out}}}{C_{n, \text{in}}} \quad (i = n)$
Seletividade dos produtos	$S = \frac{C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \sum (S_{C_1} + S_{C_2} + S_{C_3} + S_{C_4})$

Fonte: Autor

4.2. CATALISADOR DE FERRO

Para a modelagem cinética da reação catalisada por ferro, foi utilizado um reator de leito fixo idêntico ao utilizado para o cobalto. O desenvolvimento teórico foi obtido a partir de Jess e Hedden (1999), descritos abaixo. Jess e Hedden (1999) consideram três reações, sendo que a reação principal produz o radical de etileno de onde são provenientes todos os hidrocarbonetos que podem gerar combustíveis e outros produtos. A segunda reação descreve a formação de metano e a terceira reação mostra a formação de gás carbônico (Shift).

Para cálculo do consumo de monóxido de carbono tem-se:

$$\frac{dn}{dm_{cat}} \sum r_i - r - r_s \quad ()$$

O consumo de CO total corresponde ao somatório da taxa de consumo deste composto nas três reações, sendo as cinéticas mostradas abaixo:

- Equação de Fischer-Tropsch;

$$r_o = e^{-\frac{c}{c_s}} \frac{c}{c_s} \quad ()$$

- Equação de formação de metano;

$$r_o = e^{-\frac{c}{c_s}} \quad ()$$

- Equação de formação de CO₂ (Shift);

$$r_s = o_s e^{-\frac{s}{c_s}} \quad ()$$

4.3. MODELO DO PROCESSO DE SIMULAÇÃO

A Figura 7 mostra um modelo de processo para transformação de biomassa em hidrocarbonetos a partir do *syngas*. No processo, a matéria prima passa por uma etapa de secagem, com objetivo de eliminar a maior parte de água da biomassa para ter menor gasto energético na parte de gaseificação, finalizada essa etapa a biomassa seca segue para o gaseificador, passando por um processo de pirolise para queima da matéria prima e após isso a reação ocorre com vapor d'água e oxigênio. A reação final sofre reações de oxidação e redução para chegar ao gás de síntese. Esse gás é levado até o reator de leito fixo, ao qual ocorrem as reações de Fischer-Tropsch, transformando o gás de síntese em hidrocarbonetos de diferenciados tamanhos. Na última etapa, ocorre uma destilação fracionada da mistura, separando os produtos para poderem ser utilizados da forma mais adequada. O foco deste trabalho será o estudo dentro do reator, ao qual foi destacado na Figura 8.

Figura 7 - Processo de transformação da biomassa em hidrocarbonetos

Fonte: Autor

O reator da Figura 8 é um reator de leito fixo, operado isotermicamente, cujas dimensões e características são apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8 - Características do reator utilizado nas simulações para os catalisadores propostos

Parâmetro	Unidade	Valor
Comprimento do reator	cm	52,83
Comprimento do leito	cm	11
Diâmetro externo do tubo	mm	19,05
Diâmetro interno do tubo	mm	15,7
Espessura da parede	mm	1,651
Tamanho da partícula do catalisador	m	150
Peso do catalisador	g	2

Fonte: Autor

Figura 8 - Esquema do reator de leito fixo utilizado para a síntese de Fischer-Tropsch

Fonte: Autor

5. RESULTADOS

A partir de dados da cinética catalítica, a síntese de FT foi analisada com base no modelo para cada catalisador. Os resultados foram comparados para avaliar a formação de combustíveis sob diferentes condições reacionais.

5.1 COBALTO

Utilizando o reator descrito na Figura 8 e o modelo matemático definido na sessão de desenvolvimento teórico (sessão 4) para o cobalto, a simulação do processo de síntese de Fischer-Tropsch foi desenvolvida inicialmente à uma vazão de 1000 kmol/h de mistura com composição de 60% de hidrogênio, 30% de monóxido de carbono e 10% de nitrogênio. Os dados para a cinética de reação (Energia de ativação, fator pré exponencial e ordens parciais de reação) constam na Tabela 9, obtidos através do experimento feito por Moazami et al. (2015).

Tabela 9 - Dados para cálculo da cinética da síntese de Fischer Tropsch para o cobalto.

Caso	Reação 1		Reação 2		Reação 3		Reação 4		Reação 5		Reação 6		Reação 7		Reação 8	
	A1	E1	A2	E2	A3	E3	A4	E4	A5	E5	A6	E6	A7	E7	A8	E8
	65,6	83524	0,045	65017	0,0011	49782	1,19E-06	34886	1,84E-10	27729	6,59E-09	25730	1,98E-08	23564	3,78E-05	58826
	m1	n1	m2	n2	m3	n3	m4	n4	m5	n5	m6	n6	m7	n7	m8	n8
1	0,61	-0,47	0,373	-0,26	-0,028	0,1913	0,4354	0,0876	0,0353	1,1163	-0,2515	0,0092	0,8187	0,034	-0,362	1,264
2	1,3	-1,05	-0,46	0,401	1,2866	-1,005	0,6653	-0,02	0,1816	0,8522	0,1657	0,7574	1,3976	-0,56	1,4825	- 0,643
3	0,61	-0,31	-0,63	0,239	1,2625	-0,96	0,9859	-0,349	0,2189	0,8523	0,336	0,5542	1,2153	-0,38	1,4034	- 0,608
4	0,48	0,82	0,014	0,075	-0,059	0,4128	-0,7131	1,4167	0,1037	-0,479	-0,2626	1,1713	1,2895	-0,46	0,0472	0,771
5	0,48	-0,25	-1,2	1,395	-0,138	0,4795	0,1607	0,5001	-0,0166	1,0945	0,3423	0,5573	-0,5105	1,435	-0,4506	1,484
6	0,98	-0,86	-0,12	-1,14	-0,228	0,5233	1,1815	-0,684	0,278	0,8884	-0,9539	0,1122	1,0146	-0,18	-0,4465	1,465
7	1,24	-0,96	-0,44	0,36	0,929	-0,559	0,0541	0,6802	0,6043	0,294	0,0281	0,9562	0,565	0,332	0,2651	0,731
8	0,46	-0,16	-0,25	0,642	-0,625	-0,649	0,2313	0,4623	0,0597	0,0613	0,7942	0,099	0,7815	0,121	0,3115	0,687
9	0,98	-0,75	-0,29	0,468	0,8019	-0,486	-0,317	1,048	0,1649	-0,022	-0,4732	1,4726	0,9766	-0,25	0,3954	0,58
10	0,01	0,327	0,85	-1,02	0,3919	0,009	0,3631	0,3558	0,0697	1,1179	-0,3152	1,3191	0,7426	0,064	-0,0039	1,043
11	- 0,86	1,205	0,869	-0,82	0,4087	-0,146	-0,5387	1,2427	0,1033	-0,496	0,017	0,8892	0,2951	0,58	0,0067	1,016
12	1,04	-0,82	1,429	-1,42	0,9355	-0,629	0,2552	0,4162	1,3298	-0,173	-0,5545	1,3475	1,4808	-0,72	0,51	0,457
13	1,44	-1,3	-0,49	0,417	0,9247	-0,641	0,5826	0,0613	0,2337	0,8699	0,9621	-0,102	1,3817	0,668	0,7522	0,195
14	0,96	-0,79	-0,16	0,009	0,5901	-0,285	0,7447	-0,139	-0,0389	0,016	0,0837	0,8294	0,7118	0,072	0,6669	0,292
15	- 0,84	1,227	-0,17	0,626	-1,244	1,5839	0,4657	0,2251	-2,9433	2,2496	0,0818	0,8859	1,4162	-1	0,8724	0,098
16	0,58	-0,35	1,335	-1,29	0,55	-0,242	0,3594	0,2704	1,2424	-0,132	0,5222	0,2143	0,739	-0,06	-0,2293	1,219

Fonte: Adaptado de Moazami, 2015.

A Figura 9 representa resultados de simulações feitas em diferentes condições, onde alterou-se a pressão (de 10 a 25 bar) e a temperatura (de 503 a 543K). Os resultados desta simulação indicam que, para cada isoterma, ao elevar a pressão a conversão de monóxido de carbono aumenta. Este fato está diretamente relacionado ao efeito descrito pela Lei de Le Chatelier, que estabelece que o aumento da pressão desloca o equilíbrio de reação no sentido de menor quantidade de matéria. Outro ponto importante que a Figura 9 apresenta é o comportamento da conversão em relação à temperatura. Nota-se que, para o catalisador de Co, a conversão varia com a temperatura de modo não monotônico, exibindo diferentes comportamento de acordo com a pressão.

Figura 9 - Conversão da reação de Fischer-Tropsch utilizando quatro pressões diferentes (P= 10, 15, 20 e 25 bar) e quatro temperaturas diferentes (T= 503, 518, 528, 543 K)

Fonte: Autor

A Tabela 10 mostra a formação de produtos para a isoterma correspondente a maior temperatura (543K). O metano, devido ao fator pré-exponencial elevado de sua reação, torna-se o segundo composto mais produzido na síntese, sendo apenas menor do que a quantidade de água gerada. O metano, água e hidrocarbonetos leves gerados nesse processo podem ser utilizados para geração de calor ou energia. Os hidrocarbonetos pesados, que geram combustíveis sintéticos tem baixa formação no processo utilizado, porém há maior obtenção em menores pressões.

Tabela 9 – Produtos da reação catalisada por Co, à temperatura constante de 543K e diferentes pressões (P= 10, 15, 20, 25 bar)

T=543 K										
Caso	P	H ₂ O	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	I-C ₄ H ₁₀	N-C ₄ H ₁₀	C ₅₊	CO ₂
Caso 13	10	4,43E+01	7,92E-02	4,42E+01	1,42E-03	3,57E-06	2,24E-08	1,60E-09	2,24E-07	1,87E-05
Caso 14	15	1,18E+02	8,84E-02	1,18E+02	3,60E-03	6,51E-06	1,12E-07	4,35E-10	1,64E-07	7,53E-05
Caso 15	20	2,00E+02	1,04E-01	2,00E+02	4,09E-03	3,11E-06	4,47E-08	1,64E-10	1,36E-08	1,01E-04
Caso 16	25	1,96E+02	4,98E-02	1,96E+02	4,36E-03	1,24E-05	8,17E-08	2,80E-11	1,82E-07	4,51E-05

Fonte: Autor

A Tabela 11 mostra que a formação de hidrocarbonetos com mais de cinco carbonos tem maior extensão em temperaturas moderadas, apesar de haver baixa conversão do processo, indicando que operar em processos a pressão e temperatura elevadas ou muito baixas não faz com que a geração desses produtos seja favorável. Para uma formação maior de hidrocarbonetos pesados observa-se que é necessária utilização de pressão entre 15-20 bar e temperatura entre 518-528K. Dentre todos os casos estudados a maior geração dos hidrocarbonetos para produção de combustíveis sintéticos deu-se com 20 bar e 518K. A geração de hidrocarbonetos pesados em maiores quantidades em temperaturas e pressões moderadas ocorre principalmente devido a cinética envolvida para esse catalisador. Os fatores m_j e n_j são influenciados pela pressão, fazendo com que sejam alterados em cada caso, podendo formar quantidades diferentes em cada situação.

Tabela 10 – Produtos da reação catalisada por Co à pressão constante de 25 bar e diferentes temperaturas (T= 503, 518, 528, 543 K)

P=25 bar										
Caso	T	H ₂ O	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	I-C ₄ H ₁₀	N-C ₄ H ₁₀	C ₅₊	CO ₂
Caso 4	503	2,00E+02	4,93E-02	2,00E+02	2,68E-03	1,13E-05	7,99E-08	5,35E-11	6,66E-08	2,10E-05
Caso 8	518	1,99E+02	2,97E-01	2,10E+02	1,06E-04	1,25E-05	8,07E-08	4,63E-10	2,51E-07	3,32E-04
Caso 12	528	1,98E+02	5,73E-02	2,22E+02	4,51E-03	2,02E-05	2,72E-07	5,51E-09	1,85E-07	8,67E-05
Caso 16	543	1,96E+02	4,97E-02	2,15E+02	4,36E-03	1,24E-05	8,17E-08	10,8337	1,82E-07	4,51E-05

Fonte: Autor

Outro ponto importante observado na simulação da síntese de Fischer-Tropsch utilizando o cobalto como catalisador é a baixa formação de dióxido de carbono, componente geralmente indesejado no processo.

Com o entendimento de como a pressão e temperatura atua no processo de Fischer-Tropsch, é necessário a verificação de outros parâmetros com o objetivo de obter maior conversão em hidrocarbonetos pesados, buscando o menor custo possível. Uma análise do efeito da massa do catalisador sobre a conversão é apresentada na Figura 8, utilizando diferentes quantidades de massas de catalisador (10-50g) na melhor condição para formação de hidrocarbonetos pesados (20 bar e 518K). Os dados da Figura 10 mostram que conforme a massa de catalisador aumenta, maior a conversão obtida. Este fato é esperado, devido ao aumento do número de sítios ativos que esses catalisadores proporcionam para os reagentes, facilitando a reação. A curva produzida na Figura 10 tem uma equação polinomial de terceiro grau, sendo ela $X=0,0002w^3-0,0377w^2+2,4607w+0,94$. Nota-se que com o aumento da massa, a conversão eleva-se, isso se deve aos termos da equação que possuem potência que passam a ter maior influência na equação.

Figura 10 - Conversão de monóxido de carbono em função massa de catalisador

Fonte: Autor

O ponto principal da análise de quantidade de massa de catalisador é a geração de hidrocarbonetos que produzam combustíveis sintéticos. A Figura 11 apresenta os dados de quantidade de hidrocarbonetos pesados (representados pela fração de C_{5+}) gerados em relação à massa de catalisador utilizada, o aumento da massa faz com que haja maior quantidade de hidrocarbonetos pesados sendo gerados. A curva de produção de hidrocarbonetos segue uma

equação polinomial de segunda ordem, $n_{C5+} = -1E-10x^2 + 1E-08x + 3E-08$. O aumento da massa do catalisador faz com que o termo de primeira ordem eleve a conversão, porém o termo de segunda ordem tende a diminuir a quantidade produzida, sendo necessário verificar o valor que o termo de segunda ordem não influencie com maior impacto do que o termo de primeira ordem. O aumento da massa de catalisador faz com que haja mais sítios ativos disponíveis, possibilitando maior quantidade de reagente se tornando produto e fazendo com que a quantidade de hidrocarbonetos pesados elevem-se juntamente com os outros produtos.

Figura 11 – Produção molar de hidrocarbonetos pesados em relação à massa de catalisador

Fonte: Autor

Visando averiguar como a vazão molar de entrada pode impactar no processo, manteve-se o processo com os melhores parâmetros vistos até então para a formação de hidrocarbonetos pesados (518K, 25 bar e 50 g) e alterou-se o processo em três diferentes vazões de alimentação total (100, 500 e 1000 kmol/h). Os resultados são apresentados na Figura 12. Complementarmente, a Tabela 12 apresenta os dados de saída de hidrogênio, hidrocarbonetos pesados e monóxido de carbono. Com a menor vazão utilizada (100 kmol/h) obteve-se a maior conversão, porém como pode ser observado na Tabela 12, o monóxido de carbono foi consumido completamente, não havendo continuidade da reação. Com as maiores vazões (500 kmol/h e 1000 kmol/h) a reação não converte todo o reagente disponível e conforme eleva-se o valor de entrada dos reagentes a conversão começa a diminuir, e consequentemente a vazão de hidrocarbonetos pesados não aumenta o suficiente para que seja viável a utilização de vazões maiores. Para haver melhoria na vazão e no processo, há a

necessidade do aumento da massa de catalisador, porém para o reator utilizado a carga de catalisador está no limite, sendo necessário aumento do tamanho do reator, gerando custo.

A curva obtida na Figura 12 segue uma equação polinomial de segunda ordem, sendo que o termo de segunda ordem tem o sinal negativo, fazendo com que o aumento da vazão cause uma queda na conversão ($X = -1E-05Q^2 + 0,0035Q + 66,778$).

Figura 12 - Conversão de monóxido de carbono em relação à vazão de entrada

Fonte: Autor

Tabela 11 - Efeito da vazão de alimentação sobre a produção de H_2 , CO e C_{5+}

Vazão	H_2	CO	C_{5+}
100	2,87E+01	4,24E-04	4,39E-08
500	1,65E+02	2,83E+01	2,15E-07
1000	3,99E+02	1,40E+02	3,81E-07

Fonte: Autor

Outro fator que é indispensável para o processo e não pode deixar de ser analisado é a razão de hidrogênio e monóxido de carbono que entra no reator, sendo necessário um equilíbrio entre os dois reagentes para que haja a maior formação de produtos e o mínimo de resíduos desses dois reagentes no final. O efeito da razão H_2/CO sobre a reação é avaliada em três composições diferentes para observar o comportamento da síntese de Fischer-Tropsch. Os resultados são apresentados no Figura 13, para razões de H_2/CO de 1:2, 1:1 e 2:1, gerando

uma curva polinomial de segunda ordem $X = -4,4667r^2 + 38,7r - 1,733$. O hidrogênio tem um papel de extrema importância para a síntese de Fischer-Tropsch. Conforme a fração molar de hidrogênio é reduzida, a conversão da reação cai abruptamente, pois o consumo de hidrogênio é mais elevado do que o consumo de monóxido de carbono, exigindo que haja uma quantidade de hidrogênio maior para que seja possível alcançar conversões elevadas na síntese de Fischer-Tropsch. Observando-se na equação que o termo de primeira ordem tem o valor muito maior do que o termo de segunda ordem, praticamente sendo o termo que rege a equação, fazendo que a elevação da razão de H_2/CO aumente a conversão.

Figura 13 - Conversão de monóxido de carbono em relação à razão de H_2/CO

Fonte: Autor

Outro ponto que impacta na entrada do reator é a quantidade de inerte ou impurezas que entrará no reator. A Figura 14 apresenta os resultados de três vazões de entrada de inertes (100, 500 e 1000 kmol/h). A curva para a relação entre a conversão e vazão de inerte dá-se pela equação de segunda ordem $X = -3E-06I^2 - 0,023I + 53,333$.

Figura 14 - Conversão de monóxido de carbono em relação à quantidade de inerte na entrada

Fonte: Autor

Conforme se diminui a quantidade de inerte no reator, a conversão dos produtos aumenta, isso pois quando o inerte está em grandes quantidades dentro do reator, faz com que impeça que os reagentes que estão juntos ao inerte consigam reagir com os sítios ativos do catalisador, ocorrendo menor formação de produtos.

5.2 FERRO

Utilizando o reator e o modelo matemático definido na sessão de desenvolvimento teórico para o ferro, a simulação foi conduzida considerando-se inicialmente uma vazão de 500 kmol/h de mistura com composição de 60% de hidrogênio, 30% de monóxido de carbono e 10% de nitrogênio, sendo que os dados utilizados para a cinética (Energia de ativação, fator pré-exponencial e ordens parciais de reação) constam na Tabela 13.

Tabela 12 - Parâmetros cinéticos das reações da síntese de Fischer Tropsch para o Ferro

Reação de Fischer Tropsch	o	2,6	m³/(kg*s)		52	kJ/mol
Formação de metano	o	9,1	m³/(kg*s)		70	kJ/mol
Reação de Shift	o s	154,6	m³/(kg*s)	s	70	kJ/mol

Fonte: Autor

A Figura 15 traz os resultados da simulação de como a conversão de monóxido de carbono varia de acordo com a pressão no reator utilizando o ferro como catalisador e estão dispostas as curvas, como para o experimento com o cobalto, indicando diferentes temperaturas, sendo elas em 503K, 518K, 528K e 543K. Os dados permitem analisar que, como na simulação do cobalto, a conversão do monóxido de carbono eleva-se de modo significativo de acordo com o aumento da pressão, chegando na pressão de 25 bar com quase 55% de transformação em produtos, isso porque a cinética utilizada faz com que o aumento de pressão, eleve a taxa de reação, aumentando a conversão de produtos. Entretanto o aumento da conversão com a pressão segue uma tendência aproximadamente linear para o ferro, enquanto seguiu tendência quase em escala log para o cobalto. O aumento da temperatura reduz a conversão, isso ocorre devido ao fato do processo de Fischer-Tropsch utilizando o ferro como catalisador possui reações altamente exotérmicas, ou seja, há uma liberação de calor muito grande, então ao elevar-se a temperatura não há favorecimento para que haja maior conversão.

Figura 15 - Conversão da reação de Fischer-Tropsch utilizando quatro temperaturas diferentes (T=503, 518, 528 e 543 K) e quatro pressões diferentes (P= 10, 15, 20 e 25 bar) tendo o Ferro como catalisador

Fonte: Autor

O processo utilizado para o Ferro tem a cinética mais simples que o cobalto, sendo que a reação principal mostra apenas a formação do monômero que irá ser o ponto inicial da polimerização, gerando então todos os hidrocarbonetos com diferentes quantidades de carbono em sua composição. As Tabelas 14 e 15 mostram a quantidade de produtos que estão

sendo gerados a partir da conversão do monóxido de carbono para esse processo, sendo mantida primeiramente a temperatura constante e variando-se pressão (Tabela 14) e depois se invertendo, variando a temperatura e mantendo pressão constante (Tabela 15).

Tabela 13 - Produtos da reação catalisada por Fe, à temperatura constante de 543K e diferentes pressões (P= 10, 15, 20, 25 bar)

T=543K					
Experimento	P	H ₂ O	CH ₂	CH ₄	CO ₂
Caso 13	10	1,46E+01	3,96E+00	1,39E+01	3,23E+00
Caso 14	15	2,46E+01	8,41E+00	2,94E+01	1,33E+01
Caso 15	20	3,02E+01	1,37E+01	4,81E+01	3,15E+01
Caso 16	25	3,16E+01	1,92E+01	6,71E+01	5,47E+01

Fonte: Autor

Tabela 14 - Produtos da reação catalisada por Fe, à pressão constante de 25 bar e diferentes temperaturas

P=25 bar					
Experimento	T	H ₂ O	CH ₂	CH ₄	CO ₂
Caso 13	503	3,14E+01	2,12E+01	7,43E+01	6,42E+01
Caso 14	518	3,15E+01	2,04E+01	7,15E+01	6,05E+01
Caso 15	528	3,16E+01	1,99E+01	6,97E+01	5,81E+01
Caso 16	543	3,161E+01	1,91E+01	6,71E+01	5,47E+01

Fonte: Autor

Com os resultados das Tabelas 14 e 15 tem-se que o aumento da pressão traz um aumento na seletividade da reação principal, que produz metileno, sendo benéfica para a síntese, pois esse composto irá gerar todas as cadeias de hidrocarbonetos considerados os produtos finais. Porém a quantidade de dióxido de carbono formado se torna maior, sendo ruim nesse aspecto, devido ao impacto ambiental causado por esse composto no planeta. A temperatura, quando elevada, traz uma geração maior de água e diminui a quantidade de dióxido de carbono, pois favorece o lado reverso da equação de equilíbrio, que ao invés de gerar gás carbônico, transforma o gás carbônico gerado em água. Outro ponto importante, em temperaturas mais elevadas a formação de metileno é reduzido, havendo menos possibilidade de formação de hidrocarbonetos.

Como visto anteriormente o catalisador é de alta influência para que a reação ocorra e tenha-se maior conversão, então é necessária a verificação da quantidade necessária de catalisador para que se obtenha uma conversão em produtos adequada. Sendo mantidas as mesmas condições iniciais, alterou-se a massa do catalisador de ferro utilizado no processo de Fischer-Tropsch para que seja possível analisar como a conversão muda em relação a massa do ferro. A Figura 16 mostra os resultados dessa simulação, utilizando as melhores condições para formação de etileno (25 bar e 503K). A curva formada segue uma equação de segunda ordem com $X = -0,0043x^2 + 1,3171x - 2$. Ao aumentar-se a massa de catalisador há maior formação de produtos, isso ocorre devido a quantidade de sítios ativos disponíveis para reagir com os reagentes.

Figura 16 - Variação da conversão de monóxido de carbono em relação a quantidade de massa de catalisador de ferro.

Fonte: Autor

O aumento da massa de catalisador de ferro faz com que a conversão se eleve significativamente, alcançando um rendimento elevado para a síntese de Fischer-Tropsch. É possível com uma quantidade de 30 até 50 g uma conversão entre 50-60%, tendo com isso uma economia no processo em relação a catalisador. A equação da curva mostra o primeiro termo com maior muito elevado em relação ao termo de segunda ordem, indicando o aumento de conversão com aumento da massa. Como dito anteriormente para o cobalto, mudanças nas dimensões do reator podem fazer com que haja maior inserção de catalisador, impactando diretamente na conversão.

A vazão molar de entrada pode impactar no processo, para isso fez-se uma simulação mantendo o processo com os melhores parâmetros vistos até então (503K, 25 bar e 50g) e alterou-se o processo em três diferentes vazões de entrada total (100, 500 e 1000 kmol/h), sendo possível verificar os resultados na Figura 17, ao qual gera uma curva polinomial de segunda ordem $X = -9E-06Q^2 - 0,0418x + 104,28$.

Figura 17- Conversão de CO em relação a vazão de entrada para reações com o Ferro

Fonte: Autor

Na Tabela 16 estão os resultados da saída de hidrogênio e monóxido de carbono.

Tabela 15 – Quantidade de hidrogênio e monóxido de carbono no equilíbrio para diferentes vazões de alimentação para o Ferro como catalisador

Vazão (kmol/h)	H ₂ (kmol/h)	CO (kmol/h)
100	2,87E+01	4,2E-04
500	1,65E+02	2,83E+01
1000	3,98E+02	6,4E+01

Fonte: Autor

Os resultados obtidos, mostrados na Tabela 16 e Figura 17, indicam que para uma vazão de 100 Kmol/h há a conversão de cerca de 100% de monóxido de carbono, sobrando

uma quantidade relativamente pequena de monóxido de carbono, ou seja, para o reator nas dimensões que estão sendo utilizadas e condições de processos adotadas, a vazão em torno de 100 Kmol/h está próxima do ideal, porém caso seja necessário uma vazão maior no processo, haveria a necessidade de um aumento dimensional do reator. Para a vazão de 500 Kmol/h e 1000 Kmol/h são observados que resta hidrogênio e monóxido de carbono, obtendo conversões menores de monóxido de carbono, sendo assim, nessas condições para elevar-se a conversão, há a necessidade de inserção de maior quantidade de ferro. Porém, é preciso lembrar que o aumento de massa de catalisador gera um custo maior para o processo, sendo necessário análise de investimento para verificação da maior quantidade de massa de catalisador que poderia ser utilizada sem prejuízo.

O efeito da razão de entrada de monóxido de carbono e hidrogênio sobre a conversão é mostrada pela Figura 16 (503K, 25 bar e 50 g). Nota-se, como no caso do cobalto, que conforme se diminui a quantidade de hidrogênio a conversão da síntese passa a ser menor. O ponto mais crítico seria uma composição com menos hidrogênio, ao qual, como explicado anteriormente, faz com que a conversão seja baixa devida ao alto consumo de hidrogênio que as reações da síntese de Fischer-Tropsch necessitam. A equação gerada na Figura 18, $X = 3,3333r^2 - 25r + 64,667$, mostra que o termo de primeira ordem é muito alto, sendo ele o maior influenciador na queda de conversão.

Figura 18 - Conversão de CO em função da razão de reagentes para reação com o Ferro

Fonte: Autor

A Figura 19 mostra os resultados do aumento da quantidade de inerte na conversão da síntese de Fischer-Tropsch utilizando o Ferro como catalisador, ao qual o comportamento é de uma curva polinomial de segunda ordem, sendo ela $X = 4E-05I^2 - 0,0868I + 61,278$. A adição de muito inerte na reação causa o mesmo impacto visto no cobalto, porém a conversão do ferro cai bruscamente conforme se aumenta a vazão, chegando a uma conversão menor que 20%, tornando o processo inviável caso haja composições com alto grau de inertes.

Figura 19 - Efeito da quantidade de inerte sobre a conversão

Fonte: Autor

5.3 COMPARATIVO ENTRE CATALISADORES

Ao realizar as simulações com os dois catalisadores teve-se como resultados de conversão muito próxima do que a literatura indica (PHILIPPE et al., 2009; IQBAL et al., 2015; DAVIS, 2002). Porém, em termos de conversão, para as condições de processo e características do reator, consegue-se obter mais eficiência utilizando o cobalto, convertendo mais monóxido de carbono em produto. É importante notar que, com vazões menores, o ferro apresenta maiores conversões, sendo mais eficiente do que o cobalto. A conversão alcançada para o ferro nas melhores condições analisadas durante a simulação (Cobalto: 518K e 20 bar, Ferro: 543K e 25 bar), eleva-se de 80 até 100%, enquanto o cobalto tem uma elevação muito inferior, passando de 57% para no máximo 67%. Isso mostra que o ferro, para o reator analisado, seria mais indicado no caso de utilização de baixas vazões. Porém o cobalto seria mais favorável à vazões maiores.

A Figura 20 compara as curvas de conversão de CO para os dois catalisadores. Para o cobalto tem-se $X = -9E-06Q^2 - 0,0418Q + 104,28$ e para o ferro $X = -1E-05x^2 + 0,001Q + 67$. O termo de segunda ordem da equação para o cobalto tem um valor menor em relação ao ferro, tornando a queda de conversão menos acentuada conforme aumenta-se a vazão de entrada dos componentes. Porém, como visto anteriormente, em baixas vazões o ferro possui conversões altas e isso deve-se ao coeficiente angular ter o sinal positivo, ao contrário do que ocorre com o cobalto. Analisando em questão de taxa de reação, deveria ocorrer maior conversão em maiores vazões pois há uma maior quantidade de reagentes passando em menor quantidade de tempo, porém quando aumenta-se a vazão do fluido, há um aumento na velocidade, fazendo com que a passagem dos reagentes pelos sítios ativos aconteça de forma mais brusca, podendo não haver a adsorção necessária para que estes se transformem em produtos ou havendo saturação dos sítios disponíveis devido a maior quantidade de reagentes passando em menor tempo.

Figura 20 - Conversão de CO variando de acordo com a entrada dos dois catalisadores

Fonte: Autor

Entretanto, nota-se que utilizando o ferro como catalisador, há uma formação de metileno alta, podendo transformá-lo em diversos hidrocarbonetos a partir desse monômero, enquanto o cobalto tem baixa geração de hidrocarbonetos, principalmente os gerados de combustível sintético (hidrocarbonetos com mais que cinco carbonos em sua cadeia). A grande vantagem do cobalto em relação ao ferro na formação de produtos é a faixa de

temperatura e pressão ao qual se consegue trabalhar com maior eficiência, podendo trabalhar em menores valores, tendo menor gasto energético.

O cobalto, devido sua cinética envolver diferentes fatores parciais em cada caso estudado, faz com que a temperatura e a pressão influenciem de modo diferente do ferro, sendo que em casos intermediários de temperatura seja possível obter conversões mais altas do que temperaturas elevadas, ao contrário do que ocorre ao ferro. Outro ponto interessante a ser avaliado está na formação de metano, como apresentado na literatura (Schulz, 1999), observa-se que para os dois catalisadores o aumento da temperatura causa o favorecimento de criação de metano devido ao aumento da velocidade de propagação e terminação da cadeia carbônica com o aumento da temperatura.

Outro ponto avaliado no trabalho foi de massa necessária de catalisador, sendo visto que o ferro teria a necessidade de uma massa maior para alcançar conversões razoáveis, já o cobalto necessita de menor quantidade de massa para alcançar as mesmas conversões, sendo necessário menor custo com catalisador para as condições analisadas. Entretanto, utilizando as mesmas condições (518K e 20 bar) na Figura 21 nota-se que a influência do aumento de massa do catalisador no cobalto é maior do que o ferro até a pressão analisada. As equações para cobalto e ferro dispostas na Figura 21 são $X = -0,0171w^2 + 1,9086x + 5$ e $X = 1E-16w^2 + 0,7w - 1$ respectivamente. A diferença na conversão e nas curvas ocorre devido principalmente as propriedades dos catalisadores, o cobalto ao longo de diversos trabalhos mostra-se um catalisador com alta atividade, fazendo com que possua uma conversão maior em relação ao ferro, já o ferro possui menor atividade (o que mostra a menor conversão), porém consegue trabalhar em faixas de temperaturas maiores.

Figura 21 - Conversão de CO em relação a massa de catalisador para Ferro e Cobalto

Fonte: Autor

A razão de hidrogênio e monóxido de carbono mostrou-se importante para os dois catalisadores analisados, sendo que, uma menor quantidade de hidrogênio na reação provoca diminuição da conversão em produtos. A Figura 22 faz a comparação entre o comportamento dos dois catalisadores de acordo com a razão de hidrogênio e monóxido de carbono, nas mesmas condições (518K, 20 bar e 50 g) e utilizando os 3 pontos analisados (1:2, 1:1 e 2:1). Nota-se que o cobalto tem uma queda de rendimento maior com menores quantidades de hidrogênio, tendo uma queda da maior razão para a menor de aproximadamente 40% enquanto o ferro tem uma queda de aproximadamente 5%, mostrando que o catalisador de ferro consegue ter maior versatilidade com composições diferenciadas.

A Figura 22 também mostra as equações que regem a conversão em função da razão de H_2/CO para as duas cinéticas utilizadas, sendo para o cobalto $X = -4r^2 + 38r - 2$ e para o ferro $X = -8r^2 + 30r + 6$. Com isso explica-se o motivo de o ferro ter maior rendimento com composições com quantidades menores de hidrogênio e menor com maiores quantidades de hidrogênio. O fator de segunda ordem é negativo para os dois catalisadores, porém para o ferro esse fator é o dobro em relação ao cobalto, porém o coeficiente linear do ferro carrega o sinal positivo, fazendo com que em pequenas razões torne-se mais viável a utilização desse catalisador. O comportamento totalmente diferente entre os dois catalisadores analisados, também pode ser explicado devido as duas cinéticas utilizadas, a cinética utilizada para o cobalto depende exclusivamente do produto das duas pressões parciais (hidrogênio e monóxido de carbono), além dos fatores exponenciais contidos nessas pressões, fazendo com

que ao aumentar-se ao ter-se valores menores de um dos compostos faz com que haja um impacto alto na cinética. Já para o ferro, a cinética depende mais do hidrogênio do que do monóxido de carbono, fazendo com que não haja variação grande em diferentes razões.

Figura 22 - Conversão do CO em relação a razão de H₂/CO para o ferro e o cobalto

Fonte: Autor

A Figura 23 mostra o efeito da vazão de entrada sobre a conversão de CO para os dois catalisadores. Os resultados indicam que ao colocar-se mais inerte dentro do reator a síntese de Fischer-Tropsch utilizando ferro como catalisador se mostra mais afetada, tendo seu rendimento diminuído mais intensamente que em relação ao cobalto. As equações das curvas geradas na Figura 23 (Cobalto: $-3E-06I^2 - 0,023I + 53,333$ e Ferro: $-3E-05I^2 - 0,0602I + 39,722$) ajudam a compreender o porque o ferro é mais afetado. Isso ocorre pois com vazões baixas, os termos que dependem da vazão não influenciam com grande impacto, fazendo com que as equações sejam regidas pelo coeficiente linear da equação. Porém as equações mostram que em vazões com alto teor de inerte o cobalto passa a sofrer mais do que o hidrogênio, pois sua queda é praticamente linear.

Figura 23 - Conversão de CO em relação a vazão de inerte para o Ferro e Cobalto

Fonte: Autor

A Tabela 17 faz um comparativo entre os dois catalisadores, indicando as vantagens e desvantagens do uso de cada um dentro do processo simulado.

Tabela 16 - Comparativo entre catalisadores

Catalisador	Cobalto	Ferro
Conversão para a maior formação de C_{5+}	58%	53%
Massa de catalisador	Necessidade de menor uso de catalisador para conversões altas	Necessidade de maior uso para alcançar conversões mais altas
Vazão	Eficiente em altas vazões	Eficiente em baixas vazões
Razão de $H_2:CO$	Rendimento cai bruscamente com composições com menor quantidade de H_2	Trabalha bem em diferentes composições
Inerte	Causa queda linear na conversão em produtos	Cai rapidamente com o aumento da quantidade de inerte
Preço	\$0,64/g	\$0,96/g

Fonte: Autor

5.4 ESTUDO DE CASO

Utilizando gás de síntese produzido da biomassa com diferentes composições, vide Tabela 18, foi realizada a simulação para cada catalisador utilizando as melhores condições de processo obtidas previamente. Visando gerar hidrocarbonetos com mais de cinco carbono, verificou-se o rendimento de um gás de síntese formado através de biomassa para a síntese de Fischer-Tropsch no reator utilizado durante o trabalho.

Tabela 17 – Composição do gás de síntese de diferentes biomassas

Matéria Prima	Gás de Síntese					Fonte
	CO (%)	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	Inerte (N ₂) (%)	
Pellet de Madeira (Pinheiro)	25,7	11,9	2,6	9,9	49,9	OLGUN, 2011
Resíduo de madeira (Eucalipto)	47,5	52,1	0,4	-	-	VASSOLER, 2014

Fonte: Autor

Na Tabela 19 tem-se o resultado da simulação com as duas matérias primas utilizando o cobalto como catalisador. Com objetivo de obter melhor rendimento para a reação, utilizou-se os melhores parâmetros encontrados durante o estudo do reator, sendo eles 518K, 20 bar, 500 kmol/h (maximizar a conversão) e 50 g de catalisador. A Tabela 19 indica os resultados para as duas composições.

Tabela 18 – Conversão alcançada através da reação catalisada por cobalto para alimentação de gás de síntese com composição.

Matéria Prima	Pellet de Madeira (kmol/h)	Resíduo de madeira (kmol/h)
Conversão	15%	37%
H ₂ O	1,92E+01	8,69E+01
CH ₄	3,21E+01	8,87E+01
C ₂ H ₄	1,70E-02	7,70E-02
C ₂ H ₆	5,10E-04	2,31E-03
C ₃ H ₈	3,82E-10	1,73E-09
n-C ₄ H ₁₀	2,53E-08	1,15E-07
i-C ₄ H ₁₀	4,21E-08	1,91E-07
CO	1,09E+02	1,51E+02
H ₂	2,03E+00	2,95E-02
CO ₂	4,95E+01	5,37E-04
N ₂	2,49E+02	0
C ₅₊	4,21E-08	1,91E-07

Fonte: Autor

O gás de síntese formado a partir do pellet de madeira possui grande quantidade de inertes, impactando na conversão da reação, fazendo com que chegue a apenas 15%, mesmo assim nota-se que há uma pequena formação de hidrocarbonetos pesados, chegando a 4,21E-08 kmol/h, o equivalente a aproximadamente 0,09 mL/h de produto principal. A Figura 22 mostra o comportamento dos compostos dentro do reator, sendo possível observar que ainda há hidrogênio e monóxido de carbono para continuidade da reação, porém a quantidade de inerte alta impede o maior rendimento.

Para a geração de produtos a partir da segunda matéria prima (Resíduos de madeira) tem-se uma conversão mais alta, chegando a 37%, isso se deve a inexistência do inerte e a composição estar praticamente 1:1, permitindo que a reação ocorra em melhores condições, obtendo-se mais produto, tendo uma geração de hidrocarbonetos pesados de 1,91E-07 kmol/h, equivalente a aproximadamente 0,5 mL/h.

Utilizando o ferro como catalisador para as duas matérias primas com as melhores condições, 503K, 25 bar e 500 kmol/h, notam-se diferenças nas conversões. Para o pellet de

madeira, ocorre uma conversão de 21,7%, maior do que o cobalto. Isso se deve a versatilidade do ferro em trabalhar com composições com diferentes quantidades de hidrogênio e eficiência para esse reator com menores vazões. A Tabela 20 mostra as vazões de saída de cada composto para os dois gases.

Tabela 19 - Conversão alcançada através da reação catalisada por ferro para alimentação de gás de síntese com composição.

Matéria Prima	Pellet de Madeira (kmol/h)	Resíduo de madeira (kmol/h)
Conversão	21,70%	74,00%
H ₂ O	2,5487	7,693578
CH ₄	24,84533	73,61249
CH ₂	3,384379	20,46071
CO	100,5893	61,04716
H ₂	29,87627	89,12072
CO ₂	62,18101	84,37963
N ₂	249,5	0

Fonte: Autor

É possível perceber que os compostos dentro do reator ainda possuem capacidade para reagir, pois permanecem no final do processo, porém o inerte em alta quantidade faz com que não seja possível a continuidade. Possivelmente pelo fato que inertes podem ocupar sítios ativos do catalisador, dificultando a formação de produtos. Forma-se um total de 2,35 kmol/h de etileno, aproximadamente 5,69 m³ para a formação de todos os hidrocarbonetos.

Para a amostra de resíduo de madeira (Pinho) o ferro mostrou-se um bom catalisador, conseguindo uma conversão elevada dentro do reator de 74%, obtendo 20,5 kmol/h de metileno, equivalente a aproximadamente 34,4 m³ para formação de hidrocarbonetos.

O ferro mostra-se mais eficiente para a geração de produtos das duas amostras, principalmente devido estarem próximas em proporção de hidrogênio e monóxido de carbono, e uma vazão menor possibilita a formação de mais produtos.

Outro ponto importante para se destacar é a formação de produtos secundários. O cobalto gera muita água e metano, porém não favorece a formação de dióxido de carbono, sendo um fator benéfico para o processo. Por outro lado, o ferro forma menor quantidade de

água e metano, porém alta quantidade de dióxido de carbono, sendo um malefício para a utilização desse composto.

6. CONCLUSÃO

Os catalisadores de Ferro e Cobalto, amplamente usados nas indústrias, foram testados por meio de simulação de um reator de leito fixo em escala laboratorial. Com os diversos testes realizados, obteve-se para o cobalto com uma vazão de 1000 kmol/h um rendimento de 58% em temperatura de 518K e pressão de 20 bar. Para o ferro, obteve-se com a mesma vazão, porém na temperatura de 503K e pressão de 25 bar o rendimento de 53%.

O aumento de pressão influencia benéficamente o processo e seu impacto na conversão de monóxido de carbono é maior do que o da temperatura para as duas cinéticas estudadas, característico de reações em fase gasosa. No processo utilizando o cobalto como catalisador, o aumento de temperatura provoca diminuição na conversão na maior pressão estudada. O ferro apresentou menor conversão e necessita de vazões baixas para que tenha maior eficiência, porém proporciona melhor utilização para composições que não contenham hidrogênio em grandes quantidades. O cobalto, por outro lado, permite uma maior estabilidade em relação aos inertes presentes em vazões baixas e maiores conversões com menor quantidade de catalisador utilizado. Porém, os dois catalisadores geram alta quantidade de metano e água. Utilizando gás de síntese produzidas a partir de diferentes biomassas, o ferro mostrou-se eficiente como catalisador, alcançando para o resíduo de madeira uma conversão de 74%, enquanto o cobalto converteu apenas 37%.

A síntese de Fischer-Tropsch mostra-se uma alternativa promissora para converter gás de síntese, obtido a partir de resíduos da biomassa, em combustíveis. A implantação deste processo em larga escala contribuirá para a redução da emissão de gás carbônico na atmosfera, podendo atuar complementarmente ao processo produtivo de combustíveis fósseis. Além disso, o processo contribui para a redução de resíduos.

REFERÊNCIAS

- AASBERG-PETERSEN, K. et al. Natural gas to synthesis gas – Catalysts and catalytic processes. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 3, p. 423-459, 2011.
- ANDERSON, R.B.; KARN, F.S.; SHULTZ, J.F. Kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on iron catalysts. **United States Department of the interior**, Bureau of mines.
- ATWOOD, H. E.; BENNETT, Carroll O. Kinetics of Fischer-Tropsch Reaction over Iron. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, v. 18, No.1, 1979.
- BARRIENTOS, J.; MONTES, V.; BOUTONNET, M.; JARAS, S. Further Insights into the effect of sulfur on the activity and selectivity of cobalt-based Fischer Tropsch catalysts. **Catalysis Today**, v. 275, p. 119-126, 2015.
- BARROS, A. F. **Estimação de parâmetros, modelagem e simulação da síntese de Fischer-Tropsch em reator tubular de leito fixo com catalisador de cobalto**. 2013. f. 16-111. Doutorado (Doutor em Engenharia Química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013
- BENZIGER, J.B.; MADIX, R.J. Reactions and reaction intermediates on iron surfaces: III. Reactions of aldehydes and ketones on Fe(100) **Catal**, v. 74, p. 55-66, 1982.
- BLYHOLDER, G.; NEFF, L.D.; PHYS, J. Structures of Some C_xH_yO Compounds Adsorbed on Iron. **Phys Chem**, v. 70, p. 893-900, 1966.
- BOERRIGTER, Harold; RAUCH, R. Review of applications of gases from biomass gasification. **ECN Biomass, coal & enviromental Research**, v.10, p. 211-230, 2006.
- BRACELPA. Desempenho do setor em 2013. **Brazilian Association of Cellulose and Paper**, 2013.
- BRACHI, P. et al. Fluidized bed co-gasification of biomass and polymeric wastes for a flexible end-use of the syngas: Focus on bio-methanol. **Fuel**, v. 128, p. 88-98, 2014.
- BRADY, R.C.; PETTIT, J. Mechanism of ther Fischer-Tropsch reaction. The chain propagation step. **Am. Chem. Soc.** v. 102, p. 6181-6182, 1980.
- BRIDGWATER, A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and bioenergy**, v. 38, p. 68-94, 2012.
- BUB, G. et al. Prediction of the performance of catalytic fixed bed reactors for Fischer-Tropsch Synthesis. **Chemical Engineering Science**, v. 35, p. 348-355, 1980.
- BUNDHOO, Z. M.A, MAUTHOOR, S.; MOHEE, R. Potential of biogas production from biomass and waste materials in the Small Island Developing State of Mauritius. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 56, 1087-1100, 2016.
- CARIOCA, J.O.B.; ARORA,. H. L. Biomassa: Fundamentos e aplicações tecnológicas. **Fortaleza: UFC**, 1984.

CALDWELL, L.; VAN VUUREN, D.S. On The Formation and Composition of The Liquid Phase in Fischer-Tropsch Reactors. **Chemical Engineering Science**, v. 41, p. 89-96, 1986.

CIOBIÇĂ, I.M.; KRAMER, G.J.; GE, Q.; NEUROCK, M.; VAN SANTEM, R..A. Mechanisms for Chain Growth in Fischer-Tropsch Synthesis over Ru(0001) **Catal.** v. 212, p. 136-144, 2002.

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

DIN, Z.U., ZAINAL, Z.A. Biomass integrated gasification-SOFC systems: Technology overview. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1356-1376, 2016.

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

ELISEEV, O.L. Gas-to-Liquid Technologies. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 79, p. 2509-2519, 2009.

ERLICH, C.; FRANSSON, T.H. Downdraft gasification of pellets made of wood, palm-oil residues respective bagasse: Experimental study. **Appl Energy**, v. 88, p. 899-908, 2011.

FAOSTAT. **Food and agriculture organization of the united nations**. Disponível em: <<http://faostat.fao.org/site/291/default.aspx>> Acesso: 15 abr.

FISCHER, F. **The Conversion of Coal into Oils**. London: Ernest Benn Limited, 1925.

FISCHER, F.; TROPSCH, H. The preparation of Synthetic Mixtures (Synthol) from Carbon monoxide and Hydrogen. **Breanstoff Chem**, v. 4, p. 276-285, 1923.

FRENNET, A.; HUBERT, C.; MOL, J. Transient kinetics in herogeneous catalysis by metals. **Catal. A: Chem**, v. 163, p. 163-188, 2000.

GALINDO, A. L. et al. Biomass gasification in a downdraft gasifier with a two-stage air supply: Effect of operating conditions on gas quality. **Biomass and bioenergy**, v. 61, p. 236-244, 2014.

GUANGUL, F.M.; SULAIMAN, S.A.; RAMLI, A. Gasifier selection, design and gasification of oil palm fronds with preheated and unheated gasifying air. **Bioresour Technol**, v. 126, p. 224-32, 2012.

HAARLEMMER, G.; BENSABATH, T. Comprehensive Fischer-Tropsch reactor model with non-ideal plug flow and detailed reaction kinetics. **Computers and Chemical Engineering**, v. 84, p. 281-289, 2016.

HENRICI-OLIVE, G.; OLIVE, S. Fischer-Tropsch Synthesis: Molecular-Weight Distribution of Primary Products and Reaction Mechanism. **Angewandte Chemie – International Edition** (in English), v. 15, p. 136-141, 1976.

IQBAL, S. et al. Fischer Tropsch synthesis using cobalt based carbon catalysts. **Catalysis Today**, v. 275, p. 35-39, 2015.

JESS, A.; POPP, R.; HEDDEN, K. Fischer-Tropsch synthesis with nitrogen-rich syngas: Fundamentals and reactor design aspects. **Applied Catalysis: General**, v. 186, p. 321-342, 1999.

JIE, C. et al. Characteristics of the Syntheses of Methanol Using Biomass-Derived Syngas. **Energy & Fuels**, v. 19, 305-310, 2005.

KAJASTE, R. Chemicals from biomass – managing greenhouse gas emissions in biorefinery production chains – a review. **Journal of Cleaner Production**, v. 75, p. 1-10, 2015.

KALAKKAD, D. S.; SHROFF, M. D.; KOHLER, S.; JACKSON, N.; DATYE, A.K. Attrition of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts. **Applied Catalysis: General**, vol. 133, p. 335-350, 1995.

KERN, C.; JESS, A. Modeling of Multi-Tubular Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis. **Chemical Engineering & Technology**, v. 32, p. 1164-1175, 2009.

KEYVANLOO, K.; LANHAM, S. J.; HECKER, W. C. Kinetics of Fischer-Tropsch synthesis on supported cobalt: Effect of temperature on CO and H₂ on silica-stabilized alumina. **Catalysis Today**, v. 261, p. 67-74, 2016.

KOKES, R.J.; HALL, W.K.; EMMETT, J. Fischer-Tropsch Synthesis Mechanism Studies, The Addition of Radioactive Alcohols To The Synthesis Gas. **Am. Chem. Soc.**, v.79, p. 2989-2996, 1957.

KUMMER, J.T.; EMMETT, P.H. Fischer-Tropsch Synthesis Mechanism Studies – The Addition of Radioactive Alcohols To The Synthesis Gas. **Journal of The American Chemical Society**, v. 75 n. 21, p. 5177-5183, 1953.

LEE, S. **Alternative Fuels**. Washington, D.C: Taylor&Francis, 1996.

LORA, E. S., ANDRADE, R. V. Biomass as energy source in Brazil. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 13, p. 777-788, 2009.

LOX, E.S. et al. Characterization of a promoted precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis**, v. 40, p. 197-218, 1988.

MA, W. et al. Fischer-Tropsch synthesis and water gas shift kinetics for a precipitated iron catalyst. **Catalysis today**, v. 275, p. 49-58, 2016.

MABROUKI, J.; ABASSI, M.A.; GUEDRI, K.; OMRI, A.; JEGUIRIM, M. Simulation of biofuel production via fast pyrolysis of palm oil residues. **Fuel**, v. 159, p. 819-827, 2016.

MAITLIS, P.M.; Fischer-Tropsch, organometallics, and other friends. **Chem.** v. 689, p. 4366-4374, 2004

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Energias renováveis: biomassa**. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/clima/energia/energias-renovaveis/biomassa>> Acesso em: 05 abr.

MOAZAMI, N. et al. Modelling of a fixed bed reactor for Fischer-Tropsch syntheses of simulated N_2 -rich syngas over Co/SiO_2 : Hydrocarbon production. **Fuel**, v. 154, p. 140-151, 2015.

MOAZAMI, N. et al. Mathematical Modeling and Performance Study of Fischer-Tropsch Synthesis of Liquid Fuel over Cobalt-Silica. **Energy Procedia**, v. 75, p. 62-71, 2015.

MOUSAVI, S. et al. Generalized kinetic model for iron and cobalto based Fischer-Tropsch synthesis catalysts: Review and model evaluation. **Applied Catalysis A: General**, v. 506, p. 57-68, 2015..

MULEJA, A. et al. A study of Fischer-Tropsch synthesis: product distribution of the light hydrocarbons. **Applied Catalysis A: General**, v. 517, p. 217-226, 2015.

OJEDA, M. et al. CO activation pathways and the mechanism of Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 272, p. 287-297, 2015.

OKESON, T. J. et al. On the kinetics and mechanism of Fischer-Tropsch synthesis on a highly active iron catalyst supported on sílica-stabilized alumina. **Catalysis Today**, v. 261, p. 67-74, 2016.

OLGUN, H.; OZDOGAN, S.; YINESOR, G. Results with a bench scale downdraft biomass gasifier for agricultural and forestry residues. **Biomass Bioenergy**, v. 35, p. 572-80, 2011.

OPEC. **Organization of the Petroleum Exporting Countries**. Disponível em: <http://www.opec.org/opec_web/en/> Acesso: 20 mai.

OSTAD, M. et al. Conceptual design of na autonomous once-through gas-to-liquid process – Comparison between fixed bed and microchannel reactors. **Fuel Processing Technology**, v. 139, p. 186-195, 2015.

OVERETT, J.M.; HILL, R.O.; MOSS, J.R. Organomettalic Chemistry and Surface Science: Mechanistic Models for the Fischer-Tropsch Synthesis. **Coordination Chemistry Reviews**, p. 2065-207 e 581-605, 2000.

PICHLER, H.; ROELEN, O.; SCHNUR, F. Kohlenoxidhydrierung. In: **Ullmans Enzykopaedie der technischen Chemie**, 3. ed., Berlin: Urban a. Schwarzenbrg Munchen, v.9, p.685, 1957.

PHILIPPE, R. et al. Effect of structure and thermal properties of a Fischer-Tropsch catalyst in a fixed bed. **Catalysis today**, v. 1475, p. S305-S312, 2009.

PONEC, V. Fischer-Tropsch Synthesis and some related heterogeneous reactions. **Coal Science**, v. 3, p. 1-62, 1984.

QINGHONG, Z. et al. Fischer-Tropsch Catalysts for the Production of Hydrocarbon Fuels with High Selectivity. **ChemSusChem**, v. 7, p. 1251-1264, 2014.

QUINA, M.J.; ALMEIDA-COSTA, A.C.; QUINTA-FERREIRA, R.M. Modeling of a pilot-scale fixed-bed and simulation with e-Learning tools. **In: International Conference on Engineering Education**, 2007.

QUIRINO, W. et al. Poder calorífico da madeira e de materiais lignocelulósicos. **Revista da madeira**, v. 89, p. 100-106, 2005.

RAHMATI, M.; MEHDI, M.; BARGAH-SOLEIMANI, M. Rate Equations for the Fischer-Tropsch Reaction on a Promoted Iron Catalyst. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 79, 2001.

RYTTER, E.; TSAKOUMIS, N.; HOLMEN, Anders. On the selectivity to higher hydrocarbons in Co-based Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v. 261, p. 3-16, 2016.

RYTTER, E.; HOLMEN, A. On the support in cobalt Fischer-Tropsch synthesis-Emphasis on alumina and aluminates. **Catalysis Today**, v. 275, p. 11-19, 2016.

SCHWEICHER, J. **Kinetic and Mechanistic Studies of CO Hydrogenation over Cobalt-based Catalysts**, PhD. Thesis, Universite libre de Bruxelles (U.I.B), 2010.

SEUNG-HO, K. et al. Reaction modeling on the phosphorous-treated Ru/Co/Zr/SiO₂ Fischer-Tropsch catalyst with the estimation of kinetic parameters and hydrocarbon distribution. **Fuel**, v. 90, p. 1383-1394, 2011.

SHETH, P.N.; BABU, B.V. Experimental studies on producer gas generations from wood waste in downdraft biomass gasifier. **Bioresour Technol**, v. 100, p. 3127-33, 2009.

SCHULZ, H.; CLAEYS, M. Kinetic Modeling of Fischer-Tropsch Product Distributions. **Applied catalysis A: General**, v.186, p.91-107 , 1999.

STORCH, H.H. et al. Synthetic Liquid Fuels From Hydrogenation of Carbon Monoxide. **Bureau of Mines**, v. 578, p. 1948-1959, 1940.

SPATH, P.L.; DAYTON, D.C. **Preliminary Screening – Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas**. National Renewable Energy Laboratory, p. 107-160, 2003.

SWART, J.W.A.; KRISHNA, R. Simulation of the transient and steady state behaviour of a bubble column slurry reactor for Fischer-Tropsch synthesis. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 41, p. 35-47, 2002.

TIJM, P.J.A.; WALLER, F.J.; BROWN, D.M. Methanol technology developments for the new millenium. **Applied Catalysis: A General**, v. 221, p. 275-282, 2001.

TINGJUN, F; ZHENHUA, L. Review of recente development in Co-based catalysts supported on carbon materials for Fischer-Tropsch syntheses. **Chemical Engineering Science**, v. 135, p. 3-20, 2015.

TODIC, B. et al. Fischer-Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: Effect of process conditions. **Catalysis Today**, v. 261, p. 28-39, 2016.

TU, J. et al. Synthesis of Fe₃O₄-nanocatalysts with different morphologies and its promotion on shifting C₅⁺ hydrocarbons for Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Communications**, v. 59, p. 211-215, 2015.

TRAMM, H. Development of the Fischer Tropsch Synthesis in Germany. **Chem.-Ing.-Tech.**, v. 24, p. 181-182, 1952.

ULLAH, K. et al. Accessing the lignocellulosic biomass resources potential in developing countries: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 51, p. 682-698, 2015.

UNICADATA. **União da Indústria de Cana de Açúcar**. Produção Brasil. Cana-de-açúcar. Disponível em: <<http://www.unica.com.br>> Acesso em: 08 abril de 2016.

VASSOLER, A. et al. **Análise da degradação térmica de resíduos para a produção de gás de alto poder calorífico**. 2015. f. 17-60. TCC (Graduação em Engenharia Química). Centro Universitário da FEI, São Bernardo do Campo, 2015.

VISCONTI, C.G. et al. CO₂ hydrogenation to hydrocarbons over Co and Fe-based Fischer-Tropsch catalysts. **Catalysis Today**, v. 277, p. 161-170, 2016.

VO, D. N. et al. Fischer Tropsch synthesis: Effect of promoter type on alumina-supported Mo carbide catalysts. **Catalysis Today**, v. 175, p. 450-459, 2016.

VOGEL, A.P.; DYK, B.; SAIB, A.M. GTL using efficient cobalt Fischer-Tropsch catalysts. **Catalysis Today**, v. 259, p. 323-330, 2015.

WENDER, I. Reactions of synthesis gas. **Fuel Processing Technology**, v. 48, p. 189-297, 1996.

WILHELM, D.J. et al. Syngas production for gas-to-liquids applications: Technologies, issues and outlook. **Fuel Processing Technology**, vol. 71, p. 139-148, 2001.

YAMADA, T. S. **Modelagem e Simulação de um reator multitubular em leito fixo com cinética Fischer-Tropsch e catalisador de cobalto**. 2011. f. 51-215. Doutorado (Doutor em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

YIJUN, L.; THEO, L. Influence of the Feed Gas Composition on the Fischer-Tropsch Syntheses in Commercial Operations. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 16, p. 329-341, 2007.

YI-NING, W. et al. Kinetics modelling of Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe-Cu-K catalyst. **Fuel**, v. 82, p. 195-213, 2003.