

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Produção de combustíveis via síntese de Fischer-Tropsch utilizando catalisadores à base de ferro e lítio como promotor estrutural

AUTORES:

Enio Costa*, Márcia Gabriely A. da Cruz, Francisco Edson M. Farias, Fabiano A.N. Fernandes.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química,
Campus do Pici, Bloco 709, 60455-760 Fortaleza – CE, Brasil

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS VIA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH UTILIZANDO CATALISADORES À BASE DE FERRO E LÍTIO COMO PROMOTOR ESTRUTURAL

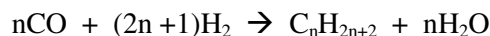
Abstract

The dependencies of Fischer-Tropsch synthesis liquid hydrocarbon product distribution on operating pressure and temperature have been studied over two lithium-promoted iron catalysts with increasing lithium molar content. The study followed an experimental planning and the results were analyzed based on surface response methodology. The effects of different operating conditions and lithium contents on the liquid product distribution were compared based on number average carbon number and dispersion. Results showed that high pressures (25 to 30 atm) favored the production of waxes that could be converted into liquid fuels through hydrocracking. The liquid product distribution produced using an iron catalyst with high lithium content presented lower number-average number of carbons when compared to the distribution obtained using an iron catalyst with low lithium content.

Introdução

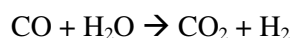
A tecnologia “Gas-to-Liquid”, GTL representa uma nova trajetória tecnológica que pode responder às novas exigências do ambiente de seleção da indústria de petróleo e gás (1). Ao converter gás natural para combustíveis sintéticos, a tecnologia GTL, baseada na conversão de Fischer-Tropsch, transforma um produto com poucos compradores potenciais em produtos mais nobres cujos mercados são globais.

A síntese de Fischer-Tropsch (FTS) é uma reação de polimerização do monóxido de carbono no qual o gás de síntese ($H_2 + CO$) reage na presença de um catalisador para a produção de hidrocarbonetos e produtos oxigenados (2). A reação de FTS pode ser expressa como:



em que n é definido como $n = 1/(1 - \alpha)$ e α é a taxa que relaciona as taxas de terminação e propagação da cadeia.

Quando catalisadores de ferro são utilizados nas reações de FTS, reações de *Water gas Shift* (WGS) podem ocorrer. Este tipo de reação consome CO e H_2O formados pela reação de FTS e produzem hidrogênio e dióxido de carbono. A reação de WGS é representada como:



O uso de catalisadores de ferro para a síntese de Fischer-Tropsch tem se mostrado bastante satisfatório para a produção de combustíveis líquidos, especialmente a altas pressões (3-7). Visando um maior conhecimento da FTS, vários estudos foram realizados a fim de verificar os efeitos das condições operacionais e dos catalisadores na distribuição dos produtos da reação. Esses estudos mostraram que catalisadores de ferro favorecem a produção de parafinas, principalmente as de baixo peso molecular, dependendo das condições operacionais empregadas, composição dos catalisadores e tipos de reatores utilizados (2).

Os catalisadores para a FTS são normalmente preparados por deposição de um precursor do metal sobre a superfície do suporte através de processos como precipitação, impregnação ou troca iônica. Os catalisadores de ferro fazem uso de um promotor alcalino, álcalis do grupo I, para atingir elevada atividade e estabilidade (8).

Neste trabalho foi avaliado o efeito da quantidade de lítio em catalisadores de ferro para a FTS, bem como as condições operacionais (temperatura variando de 240 a 270°C e pressão variando de 20 a 30atm). A influência destes fatores foi investigada e comparada através do número médio de carbonos e da dispersão dos produtos líquidos obtidos nos experimentos.

Trabalhos, ainda em andamento, estudam o efeito do lítio nas reações de WGS e na formação de hidrocarbonetos não lineares.

Metodologia

Preparação do catalisador

Dois catalisadores suportados em sílica, tendo o lítio como promotor, foram preparados com as seguintes razões molares: 100Fe/6Li/24K/5Cu/139SiO₂ e 100Fe/24Li/24K/5Cu/139SiO₂. Os catalisadores foram preparados pelo método da impregnação à umidade incipiente. Primeiramente o suporte de sílica (Davidson Grace, modelo Syloid 77) foi posto em contato com a solução de nitrato de ferro em evaporador rotativo (Tecnal, modelo TE-211) a uma temperatura de 65°C sob um vácuo de 650mmHg durante todo o processo. Na seqüência impregnou-se o suporte com as soluções aquosas de nitrato de ferro, nitrato de cobre, bicarbonato de potássio e carbonato de lítio.

Ao final de cada etapa de impregnação, o catalisador foi secado em estufa (Fanem, modelo A-HT) a 90°C por 24horas. Após esta etapa o catalisador foi calcinado em mufla (EDG, modelo FC-1 3P) por 4horas a 350°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/minuto entre 90°C e 350°C.

Síntese de Fischer-Tropsch

A reação de hidrogenação do monóxido de carbono foi realizada em um reator de leito de lama (PARR, modelo 4571) com sistema de agitação magnética e volume nominal de 1L.

O reator foi inicialmente alimentado com uma mistura de 300g de parafina composta de uma mistura de hidrocarbonetos na faixa de C₂₅ a C₂₇, que atua como uma fase líquida (inerte) para reação. Uma massa de 8g de catalisador foi adicionada à fase líquida do reator. Os gases utilizados na reação foram hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO), alimentados ao reator em fluxo segundo batelada alimentada, utilizando para isso, controladores de fluxo mássico (AALBORG, modelo GFC17), e a agitação foi ajustada para 800rpm.

Os experimentos foram conduzidos a uma pressão total variando de 20 a 30atm, temperatura variando de 240 a 270°C e a razão de alimentação dos gases foi mantida constante em 1:1 para CO: H₂.

Foi realizado um planejamento experimental fatorial do tipo quadrado (2²) de compósito central com o objetivo de avaliar o efeito do promotor de lítio e das condições operacionais (temperatura e pressão), conforme Tabela 1. Todos os experimentos foram feitos em duplicata e os resultados apresentados baseados na média dos valores.

Tabela 1. Condições operacionais a partir do planejamento experimental.

Experimento	Pressão (atm)	Temperatura (°C)
1	20	240
2	30	240
3	25	255
4	20	270
5	30	270

Análise dos produtos de reação

Ao final de cada corrida experimental de 14 horas, foram coletadas amostras dos produtos reacionais (parafina + catalisador), as quais eram dissolvidas em n-hexano e analisadas através de cromatografia gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo (Thermo, Trace GC Ultra) provido de uma coluna cromatográfica (OV-1, 30m × 0,53mm × 0,25µm) específica para hidrocarbonetos e equipado com detector de chama ionizante (FID). Os hidrocarbonetos gerados foram identificados através de padrões internos e quantificados a partir de balanços molares e programa computacional de estimativa de área dos picos.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos dos experimentos realizados para o estudo das condições operacionais e quantidade de lítio no catalisador para a produção de hidrocarbonetos estão apresentados na Tabela 2. A distribuição dos hidrocarbonetos líquidos produzidos teve comportamento similar a uma curva de Gauss, conforme já apontado em vários outros estudos (10).

Tabela 2. Distribuição dos produtos líquidos da FTS em diferentes condições operacionais.

Pressão (atm)	Temp. (°C)	Teor de Lítio	Distribuição dos hidrocarbonetos produzidos (% massa)					
			C ₂₀ –C ₂₂	C ₂₃ –C ₂₅	C ₂₆ –C ₂₈	C ₂₉ –C ₃₁	C ₃₂ –C ₃₄	C ₃₅ –C ₃₇
20	240	6Li	0,38	9,23	37,36	35,73	14,26	5,47
20	270	6Li	6,40	23,77	31,85	27,37	8,89	3,71
25	255	6Li	0,94	17,77	42,64	27,92	7,59	4,55
30	240	6Li	3,06	5,44	26,42	46,26	14,81	7,16
30	270	6Li	1,06	7,50	35,15	39,15	13,57	6,20
20	240	24Li	11,65	31,99	21,40	15,32	12,62	11,15
20	270	24Li	12,49	33,65	25,70	16,59	7,87	6,31
25	255	24Li	5,14	18,66	27,07	26,80	14,79	11,59
30	270	24Li	10,70	22,36	27,08	23,76	11,39	7,96
30	240	24Li	12,01	26,08	19,60	16,93	20,74	12,73

A análise dos produtos líquidos gerados na reação mostra que a produção se deu em maior proporção para a faixa do C₂₀ ao C₃₇.

Para comparar as diferentes condições operacionais e o teor de lítio no catalisador focando a distribuição dos hidrocarbonetos produzidos, foram calculados os momentos da distribuição, permitindo, dessa forma, o cálculo do número médio de carbonos (NMC) e a dispersão (Z) da distribuição, ambos apresentados na Tabela 3.

O número médio de carbonos é um parâmetro estatístico calculado pela razão entre o momento um e o momento zero da distribuição dos produtos.

Este parâmetro representa o comprimento da cadeia de hidrocarbonetos, em que a fração mássica da distribuição está centrada e pode ser usado como um parâmetro para avaliar o grau de polimerização da reação de Fischer-Tropsch.

A dispersão da distribuição dos produtos (ou poli-dispersão como é vulgarmente conhecido na indústria de polímeros) é um parâmetro que representa a uniformidade ou quão ampla a distribuição dos produtos é. O número médio de carbonos e dispersão são funções de n (número de carbonos) e ϕ_n (fração mássica dos hidrocarbonetos com n número de carbonos), sendo calculados da seguinte forma:

$$NMC = \frac{\sum n \cdot \phi_n}{\sum \phi_n}$$

$$Z = \frac{(\sum \phi_n) \cdot (\sum n^2 \cdot \phi_n)}{(\sum n \cdot \phi_n)^2}$$

O número médio de carbonos obtidos da distribuição dos produtos líquidos variou de 26,54 a 29,35 carbonos nas moléculas de hidrocarbonetos. Operando a altas pressões se obteve os maiores NMC. O NMC médio a 30atm foi 28,39 e a 20atm, o NMC médio foi 27,51. Esses números mostram um pequeno efeito positivo da pressão na distribuição dos produtos.

Para avaliar o efeito da temperatura foi calculado o NMC médio nas temperaturas máxima e mínima do estudo. A 240°C, o NMC médio foi 28,28 e para 270°C obteve-se um NMC médio de 27,62. Esses dados mostram um ligeiro efeito negativo da temperatura na distribuição dos produtos.

O efeito da concentração de lítio no catalisador apresentou um comportamento não uniforme. Para baixa quantidade de lítio (100Fe/6Li), o NMC foi maior para pressões elevadas, enquanto para a maior proporção de lítio no catalisador (100Fe/24Li), a pressão não teve influencia significativa. O NMC médio para o catalisador 100Fe/6Li foi 28,53 e para o catalisador 100Fe/24Li, o NMC foi 27,49.

Tabela 3. Número médio de carbonos e dispersão da distribuição dos produtos líquidos da FTS.

Pressão (atm)	Temperatura (°C)	Teor de Lítio	Dispersão	NMC
20	240	6Li	1,01	28,89
20	270	6Li	1,01	27,40
25	255	6Li	1,01	27,97
30	240	6Li	1,01	29,35
30	270	6Li	1,01	29,04
20	240	24Li	1,02	27,21
20	270	24Li	1,02	26,54
25	255	24Li	1,02	28,52
30	270	24Li	1,02	27,50
30	240	24Li	1,02	27,68

Os gráficos apresentados a seguir mostram de maneira geral a influência das condições operacionais para o número médio de carbonos para cada composição de catalisador.

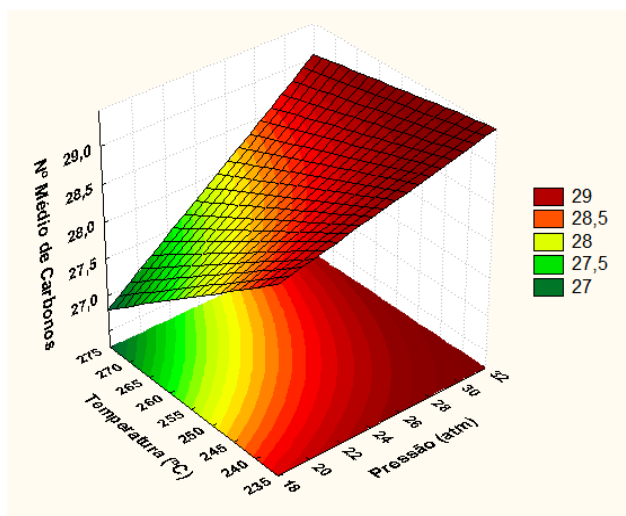


Figura 1. Superfície de resposta para o catalisador 6Li.

O comportamento dos parâmetros em estudo é semelhante para ambos os catalisadores. Embora o catalisador com maior proporção de lítio em sua composição tenha apresentado formação de cadeias menores em relação ao catalisador com menos lítio, ainda é cedo para afirmar quaisquer conclusões para a relevância do lítio como promotor na síntese de Fischer-Tropsch. Pois, estudos ainda em andamento apontam o lítio como um promotor capaz de favorecer a formação de compostos ramificados.

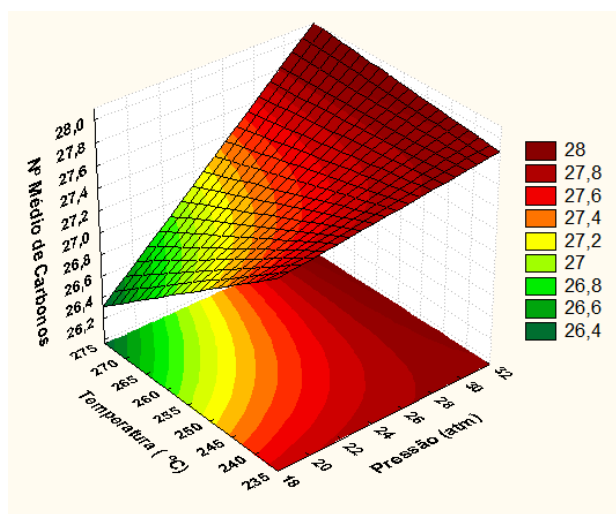


Figura 2. Superfície de resposta para o catalisador 24Li.

O *software* STATISTICA v7.0 foi utilizado para o planejamento experimental, bem como no cálculo dos principais efeitos que influenciaram a reação. A análise dos principais efeitos dos fatores estudados (temperatura, pressão e concentração de lítio) está apresentada na Tabela 4. A análise mostra que apenas a quantidade lítio teve um efeito significativo para um intervalo de confiança de 75%. Tal efeito teve uma influência negativa, como anteriormente, discutido.

Tabela 4. Análise da perturbação das variáveis independentes.

	Efeito	Erro	<i>t</i> (3)	<i>P</i>
Média *	28,010	0,243	115,06	0,000
P	0,882	0,544	1,62	0,203
T	-0,662	0,544	-1,21	0,310
Li *	-1,040	0,486	-2,13	0,122
P × T	0,417	0,544	0,76	0,498
P × Li	-0,160	0,544	-0,30	0,778
T × Li	0,237	0,544	0,43	0,692

*Significativo para um intervalo de confiança de 75%.

Conclusões

A FTS é dependente de diversos fatores que influenciam o processo como um todo. Alguns destes fatores (composição química do catalisador, temperatura e pressão) foram avaliados neste trabalho e apresentaram um comportamento bastante complexo. Baseando o estudo na distribuição dos produtos da reação e no número médio de carbonos desses produtos, algumas conclusões podem ser extraídas.

A pressão total a que foi submetido o reator durante a reação nos experimentos forneceu um efeito positivo para o NMC dos produtos, ou seja, favorecendo a produção de cadeias mais longas, fato coerente com o encontrado em outros estudos (11).

A temperatura apresentou um leve efeito negativo para o NMC.

As relações entre as variáveis lineares não apresentaram efeito considerável para a formação de cadeias mais longas.

A quantidade de lítio presente no catalisador de ferro teve uma influência negativa no NMC. Embora não seja um resultado esperado, estudos ainda em andamento avaliam o efeito do lítio na WGS e no favorecimento da produção de compostos não lineares.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo auxílio financeiro e bolsa fornecida para a realização deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. F. E. M. Farias, Produção de Hidrocarbonetos através da Síntese de Fischer Tropsch, utilizando catalisadores de Fe/K, Universidade Federal do Ceará, 2007.
2. Davis B H. *Catal Today*, **2003**, 84, 83.
3. Donnely T J, Satterfield C N. *Appl Catal*, **1989**, 52, 93.
4. Eliason S A, Bartholomew C H. *Appl Catal*, **1999**, 186, 229 .
5. Raje A P, Davis B H. *Catal Today*, **1997**, 36, 335.
6. van Steen E, Schulz H. *Appl Catal*, **1999**, 186, 309.
7. Fernandes F A N. *J Nat Gas Chem*, **2007**, 16, 107.
8. Schulz H, Claeys M. *Appl Catal*, **1999**, 186, 91.

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

9. Wang Y N, Ma W P, Lu Y J, Yang J, Xu Y Y, Xiang H W, Li Y W Zhao Y L, Zhang B J. *Fuel* **2003**, 81, 195.
10. Yermakova A, Anikeev V I. *Ind Eng Chem Res*, **2000**, 39, 1453.
11. Farias F E M, Sales F G, Fernandes F A N. *J Nat Gas Chem*, **2008**, 17, 175.