



Avanços Catalíticos Recentes na Síntese de Fischer-Tropsch

Paulo Roberto Coelho Martins Junior

Monografia em Engenharia Química.

Orientadores

**Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc.
Prof. Pedro Nothaft Romano, D.Sc.**

Dezembro de 2019

PAULO ROBERTO COELHO MARTINS JUNIOR

**AVANÇOS CATALÍTICOS RECENTES NA
SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

Orientadores: Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc.
Pedro Nothaft Romano, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

DEZEMBRO DE 2019

CIP - Catalogação na Publicação

M383a Martins Junior, Paulo Roberto Coelho
Avanços Catalíticos Recentes na Síntese de Fischer
Tropsch / Paulo Roberto Coelho Martins Junior. --
Rio de Janeiro, 2019.
64 f.

Orientador: Eduardo Falabella Sousa-Aguiar.
Coorientador: Pedro Nothaft Romano.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2019.

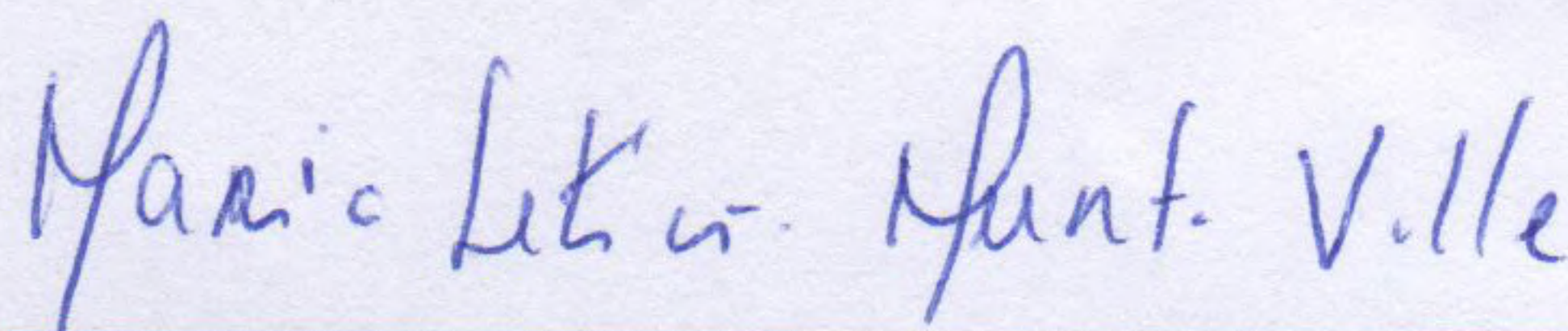
1. Fischer-Tropsch. 2. Catalisadores. 3. XTL.
4. Catálise. I. Sousa-Aguiar, Eduardo Falabella,
orient. II. Romano, Pedro Nothaft, coorient. III.
Título.

Avanços Catalíticos Recentes na Síntese de Fischer-Tropsch

Paulo Roberto Coelho Martins Junior

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química,
como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

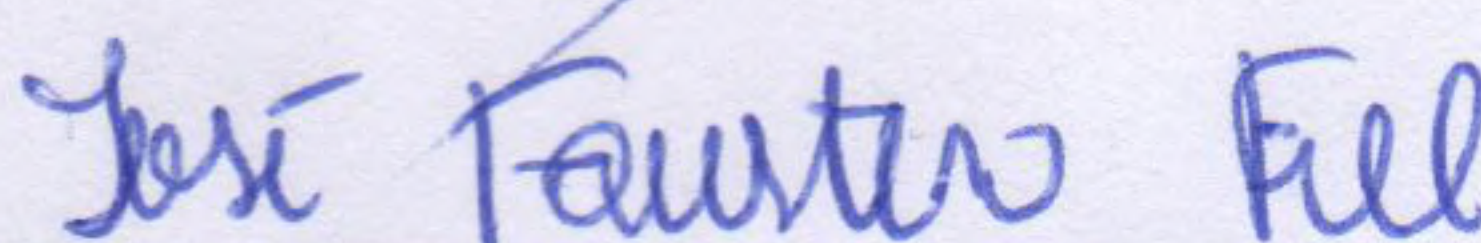
Aprovado por:



Prof.^a Maria Letícia Murta Valle, D.Sc.

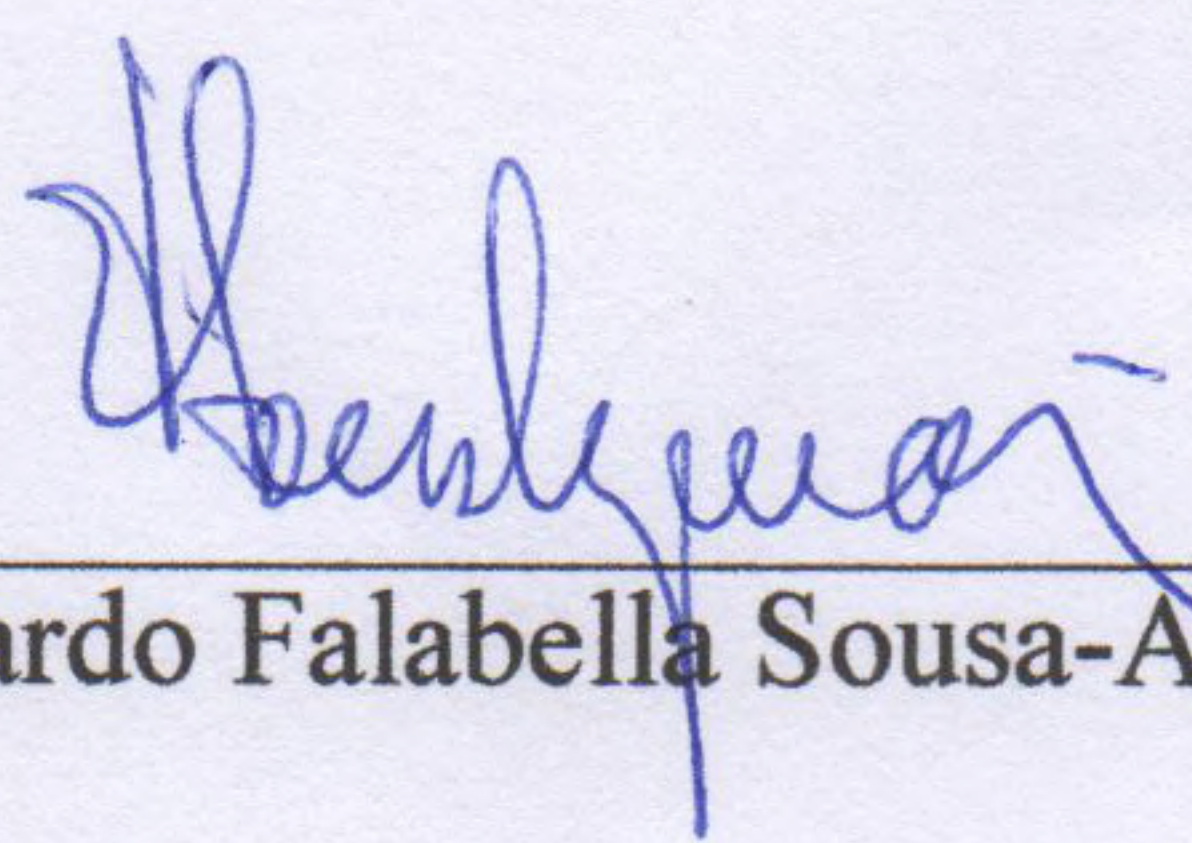


João Monnerat Araújo Ribeiro de Almeida, D.Sc.

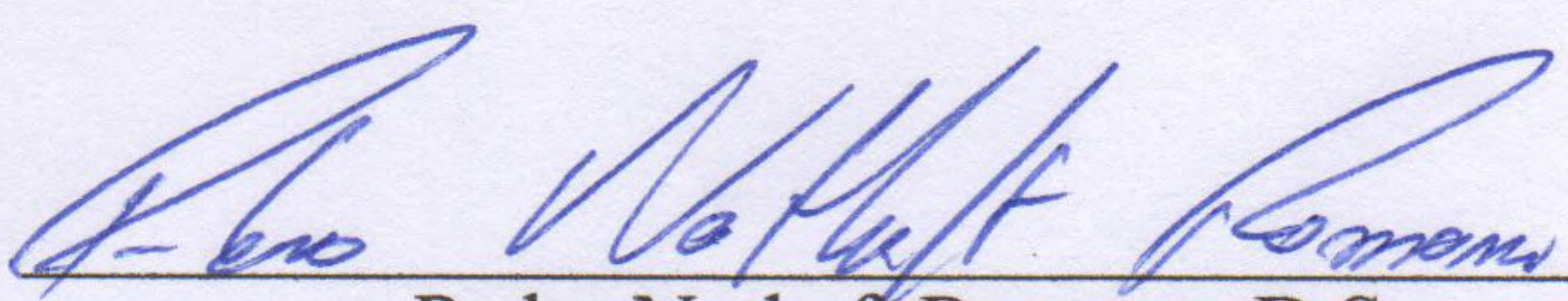


José Faustino Souza de Carvalho Filho, D.Sc.

Orientado por:



Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc.



Pedro Nothafft Romano, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Dezembro de 2019

*Este trabalho é dedicado a todos que, infelizmente,
devido às injustiças sociais que assolam este país,
não tiveram as mesmas oportunidades que eu tive.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus orientadores, Eduardo Falabella de Souza-Aguiar e Pedro Nothaft Romano, que me acolheram e apoiaram, para além de suas funções, com humanidade, paciência e empatia ímpares.

Agradeço também aos meus professores, em especial a Armando Lucas Cherem da Cunha, Johan Jacquemin, Marijana Blesic, Nancy Artioli e Ricardo de Andrade Medronho, cujo companheirismo, profissionalismo, ética e verdadeiro amor pela educação e pelos alunos me foram fonte de admiração e alento.

Finalmente, agradeço a Raphael dos Santos Freitas, cujo apoio me foi essencial para a realização deste trabalho.

“O caminho para o progresso não é rápido nem fácil.”

Marie Curie

Resumo da Monografia apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

AVANÇOS CATALÍTICOS RECENTES NA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Paulo Roberto Coelho Martins Junior

Dezembro, 2019

Orientadores: Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc.
Prof. Pedro Nothaft Romano, D.Sc.

A crescente demanda energética mundial e a necessidade cada vez maior de alternativas ao petróleo renovam o interesse na síntese de Fischer-Tropsch (SFT), tecnologia central nos processos XTL, estes capazes de transformar diversas matérias-primas carbonáceas, entre elas carvão (processo CTL), biomassa (processo BTL) e gás natural (processo GTL), em combustíveis líquidos e insumos químicos de alta qualidade. A SFT consiste em uma série de reações químicas catalíticas que permitem a conversão do gás de síntese (H_2 e CO) em hidrocarbonetos. Apesar de ser uma tecnologia conhecida desde o início do Século XX, processos industriais da SFT possuem elevado custo e eficiência relativamente baixa. Além disso, a utilização de biomassa e gás natural com altas concentrações de CO_2 representa um grande desafio atual a ser endereçado. Uma das estratégias mais importantes na otimização da SFT diz respeito à seleção adequada do catalisador a ser utilizado, impactando drasticamente a eficiência e até mesmo na distribuição dos produtos obtidos. Desta maneira, há elevado interesse no desenvolvimento de catalisadores mais eficientes, mais estáveis e, preferencialmente, mais baratos, bem como capazes de operar utilizando gás de síntese com elevadas concentrações de CO_2 . No presente trabalho, é apresentado, resumidamente, o processo XTL, enfatizando-se a SFT e a importância dos catalisadores utilizados na mesma. Além disso, são apresentados alguns dos resultados mais atuais presente na literatura em relação ao desenvolvimento de catalisadores otimizados para a SFT. Os mesmos foram obtidos através de busca bibliográfica pelos termos “Fischer-Tropsch”, “catalisador” e “catalyst”, e seleção das publicações oriundas de periódicos com fator de impacto elevado. Tais resultados mostram, por meio de experimentos, que alguns catalisadores que tem múltiplos metais em sua composição, bem como catalisadores sintetizados com novos suportes, como o *brometo de tetradeciltrimetilamônio* (TTAB), apresentam desempenho superior a catalisadores utilizados atualmente. Evidencia-se, porém, que existe a necessidade de maior entendimento em relação à natureza reacional e as fases catalíticas ativas das reações da SFT.

Palavras-chave: XTL; síntese de Fischer-Tropsch; catalisadores

Abstract of dissertation presented to the School of Chemistry of the Federal University of Rio de Janeiro (Escola de Química/UFRJ) as part of the requirements necessary to obtain the academic degree of Bachelor in Chemical Engineering.

RECENT CATALYTIC ADVANCES IN FISCHER- TROPSCH SYNTHESIS

Paulo Roberto Coelho Martins Junior

December, 2019

Supervisors: Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc.
Prof. Pedro Nothaft Romano, D.Sc.

The increasing global energy demand and the emergent need for alternatives to oil re-establish interest in Fischer-Tropsch synthesis (FTS), a central technology in XTL processes, which are capable of transforming several carbon rich feedstocks, including coal (CTL process), biomass (BTL process) and natural gas (GTL process), in liquid fuels and high quality chemicals. FTS involves various catalytic reactions that allow the conversion of syngas (H_2 and CO) into hydrocarbons. Despite being a well-known technology, existing since the beginning of the 20th century, FTS's industrial processes are highly expensive and have relatively low efficiency. Moreover, the use of biomass and natural gas with high CO_2 content represents a major challenge to be addressed. One of the most important strategies for optimising FTS is the correct selection of the catalyst used, dramatically impacting the efficiency and even the distribution of the products. Thus, there is a soaring awareness on the development of more efficient, more stable and, preferably, cheaper catalysts, as well as capable of operating using syngas with high CO_2 content. In the present work, the XTL process is briefly presented, emphasising the FTS and the significance of the catalyst used. Additionally, some of the most recent results in the literature regarding the development of catalysts optimised for FTS are presented. They were acquired through a bibliographic search using the terms "Fischer-Tropsch", "catalyst" and "catalisador", and further selection of publications from journals with a high impact factor. The aforementioned results show, through experiments, that multimetallic catalysts, as well as catalysts synthesised with novel supports, such as *tetradecyltrimethylammonium bromide* (TTAB), have better performance than current commercial catalysts. Nonetheless, the urgency for a better understanding regarding FTS's chemical characteristics and the active phases related is evident.

Keywords: XTL; Fischer-Tropsch synthesis; catalysts

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição de ASF de hidrocarbonetos em função do fator de crescimento de cadeia	32
Figura 2: Reator de leito fixo	34
Figura 3: Reator de leito lama	35
Figura 4: Reator de leito fluidizado circulante (esquerda) e reator de leito fluidizado fixo (direita)	35
Figura 5: Esquema original da refinaria da Sasol em Secunda, África do Sul	44
Figura 6: Esquema atual da refinaria da Sasol em Secunda, África do Sul	44
Figura 7: Esquema da refinaria da PetroSA em Mossel Bay, África do Sul	45
Figura 8: Representação esquemática do funcionamento da Sasol 1	46
Figura 9: Representação esquemática do funcionamento da Sasol 2 e 3	47
Figura 10: Representação esquemática do funcionamento da Shell MDS	48
Figura 11: Representação esquemática do funcionamento da Mossgas	49
Figura 12: Representação esquemática do funcionamento da Oryx	50
Figura 13: Mapeamento de sistemas de ligas binárias estáveis e metais puros de acordo com as energias de adsorção de oxigênio (dE O) e carbono (dE C)	51
Figura 14: Variação da conversão de CO em relação ao tempo de operação (TOS) para catalisadores de ferro e de cobalto suportados em resíduo de gaseificação de biomassa	54
Figura 15: Perfis de TRP dos catalisadores após calcinação (esquerda) e TPD dos catalisadores após redução (direita)	55
Figura 16: Comparação dos resultados obtidos para catalisadores de cobalto suportado em HAP e alumina em relação à conversão de CO (esquerda) e a seletividade dos produtos (direita)	56
Figura 17: Imagens de microscópio eletrônico de transmissão e respectivas distribuições de tamanho de partícula do cobalto nos catalisadores em suporte alumina comercial (a), nanofolhas (b) e nanofolhas com promoção por zircônio (c)	56

ÍNDICE DE QUADROS

Quadro 1: Parâmetros operacionais de gaseificadores genéricos	24
Quadro 2: Mecanismos reacionais da Síntese de Fischer-Tropsch	31

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Principais dados da literatura recente em desenvolvimento de catalisadores da SFT	52
Tabela 2: Resultado dos testes de SFT para catalisadores de liga Co/Ni	53
Tabela 3: Resultado dos testes de SFT para catalisadores Co/Al₂O₃ promovido por Ag	53
Tabela 4: Extensão da redução do catalisador e dispersão de Co	53
Tabela 5: Resultado dos testes de SFT comparando os catalisadores	55

SUMÁRIO

1	Introdução	13
1.1	Definição	13
1.2	Importância do Processo	14
1.3	Histórico, Situação Atual e Perspectivas Futuras: O carvão, fonte energética fóssil, como combustível para um futuro sem combustíveis fósseis.	16
2	Processo XTL	21
2.1	Gás de Síntese	21
2.2	Produção de Gás de Síntese	21
2.2.1	Processo CTL	21
2.2.1.1	O Carvão	21
2.2.1.2	Processo de Gaseificação do Carvão	22
2.2.2	Processo GTL	24
2.2.2.1	O Gás Natural	24
2.2.2.2	Processos de Reforma	25
2.2.2.2.1	Processo de Reforma a Vapor	25
2.2.2.2.2	Processo de Reforma Autotérmica	26
2.2.2.2.3	Reforma Combinada	27
2.2.2.2.4	Processo de Reforma a Seco	27
2.2.2.3	Processo de Oxidação Parcial Térmica (TPOx)	27
2.2.3	Processo BTL	28
2.2.3.1	Definição de Biomassa	28
2.2.3.2	Processos de Gaseificação	28
2.3	Processo de FT	29
2.3.1	Química da Síntese de FT	29
2.3.2	Modos Operacionais e Reatores	33
2.3.2.1	Reatores de Leito Fixo	33
2.3.2.2	Reatores de Leito de Lama	34
2.3.2.3	Reatores de Leito Fluidizado	35
2.3.2.4	Reatores de Microcanais	36
2.3.3	Catalisadores	37
2.3.3.1	Catalisadores de Ferro	38
2.3.3.2	Catalisadores de Cobalto	38

2.3.3.3	Promoção de Catalisadores	39
2.3.4	Cinética do Processo	40
2.3.5	Processo FT usando correntes de entrada ricas em CO₂	41
2.3.6	Parâmetros de Operação de interesse em Processos FT	42
2.4	Processamento e “Refino” dos Produtos de FT	43
2.5	Plantas Comerciais de Processos XTL	45
3	Análise Tecnológica	51
4	Conclusão	58
5	Bibliografia	60

1 Introdução

1.1 Definição

O processo de Fischer-Tropsch (FT) é um processo catalítico que pode ser definido de maneira simplificada como uma tecnologia industrial pela qual se converte o gás de síntese, uma mistura de monóxido de carbono e gás hidrogênio, em hidrocarbonetos, nos quais se incluem hidrocarbonetos oxigenados. Tais produtos são, em geral, líquidos em condições ambientes (STEYNBERG et al, 2004), que formam uma mistura denotada “petróleo sintético” e que é praticamente livre de impurezas como enxofre, aromáticos e nitrogênio. O gás de síntese, matéria-prima do processo FT, é tipicamente produzido por meio da gaseificação do carvão, da gaseificação de biomassa, ou da reforma de gás natural (GN) (PONEC, 1997).

Tal processo baseia-se na síntese desenvolvida no início do século XX pelos químicos Franz Fischer e Hans Tropsch, que buscavam produzir hidrocarbonetos que pudessem ser utilizados na produção de agentes químicos e combustíveis a partir do gás de carvão (CHORKENDORFF, NIEMANTSVERDRIET, 2003; STEYNBERG et al, 2004). A conversão do carvão em petróleo sintético foi denominada de “Coal-to-liquid” (em português: “Carvão para Líquido”), adotando a sigla CTL. De maneira similar, a conversão do gás natural e de biomassa em petróleo sintético é conhecida por “Gas-to-Liquid” (GTL) e “Biomass-to-Liquid” (BTL), respectivamente. Todos os processos anteriormente citados, CTL, GTL e BTL, são basicamente processos gerais de liquefação, os quais são denominados de forma genérica como “Feed-to-Liquid” (XTL), que significa “alimentação” para líquido (NIEMANTSVERDRIET et al, 2013). Os processos de liquefação são classificados em:

- i) Liquefação Direta – processo geral em que ocorre a conversão de certa matéria-prima em produtos líquidos sem ter o gás de síntese como intermediário da conversão.
- ii) Liquefação Indireta – processo geral em que ocorre a conversão de certa matéria-prima em gás de síntese para posterior conversão em produtos líquidos. A conversão do gás de síntese em produtos líquidos pode ser realizada por meio de um processo de conversão de gás de síntese em metanol; ou do processo FT; entre outros processos.

É importante perceber que o processo FT é considerado uma etapa do processo geral de liquefação indireta (WILLIAMS, LARSON, 2003; WORLD COAL INSTITUTE, 2006; JACOBS, DAVIS, 2016). Porém, muitas vezes, o processo XTL que possui o processo de FT

como etapa vem a ser também chamado de processo de FT. Para maior clareza, neste trabalho, o processo geral será denotado “Processo XTL”. Independentemente do nome, tal processo é caracterizado por 3 etapas principais distintas:

- i) Geração de gás de síntese a partir de uma fonte carbonácea
- ii) Conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos
- iii) Hidroprocessamento e refino dos produtos (ALMEIDA et al, 2002; RAMOS et al, 2011).

1.2 Importância do Processo

O consumo energético global deve ter um crescimento próximo de 1/3 até o ano de 2040, o que significa um crescimento médio anual de 1,2%. O petróleo é hoje a fonte de energia primária predominante, representando cerca de 34% da energia global, seguido pelo carvão com 28%, e o GN com apenas 23%. Fatores políticos, estratégicos, econômicos (preocupações com segurança do suprimento energético; busca dos EUA por independência energética, utilizando carvão e xisto) e ambientais (poluição do ar e mudanças climáticas; pressão por energia limpa; legislação ambiental) oferecem cada vez mais incentivos à busca por alternativas ao petróleo e por uma matriz energética mais versátil (PETRÓLEO, 2006; GEO EXPRO, 2017; BRITISH PETROLEUM, 2019).

Os processos XTL baseados na tecnologia FT possibilitam a conversão de uma vasta gama de matérias-primas em uma imensa variedade de hidrocarbonetos líquidos de altíssima qualidade, livres de enxofre, nitrogênio e aromáticos, e que, devido às características dos mesmos, podem utilizar a infraestrutura de transporte, armazenamento e reabastecimento já existente para os derivados do petróleo sem qualquer adaptação. Desta maneira, o processo FT tem a capacidade de diversificar a matriz energética, possibilitando que recursos indisponíveis possam ser substituídos por recursos disponíveis, bem como recursos mais onerosos possam ser substituídos por recursos menos onerosos, de maneira conveniente e sem alterar a logística existente, além de apresentar um produto de qualidade superior. Além disso, os processos GTL e BTL com tecnologia FT apresentam impactos ambientais mais brandos que os processos tradicionais da indústria do petróleo e gás (MAITLIS, KLERK, 2013; MESTERS, 2016; GEO EXPRO, 2017).

Historicamente, os processos FT se mostraram cruciais nas políticas de abastecimento energético e de químicos primários na África do Sul, país com escassez de petróleo, que

sofreu embargo internacional durante o período da Apartheid, mas que possuía grandes reservas de carvão. Por este motivo, diversas plantas CTL de processo FT foram implementadas e encontram-se operacionais. Esta circunstância possibilitou o desenvolvimento tecnológico dos processos FT, sobre o qual existe extensa literatura. Hoje, os processos CTL possuem imenso protagonismo no cenário da tecnologia FT, devido à quantidade de reservas de carvão, principalmente na China e na própria África do Sul, onde é considerada estratégica (CRAWFORD, KLOTZ, 1999; STEYNBERG et al, 2004; NIEMANTSVERDIET et al, 2013).

Desde os anos 90, fontes renováveis, como biomassa, e o GN são as fontes primárias que apresentam maior evolução na matriz energética, tendência que se prevê ser mantida nas próximas décadas. Desta maneira, um candidato promissor à substituição do petróleo num horizonte próximo é o GN, cuja participação na matriz energética deve se equiparar à do petróleo em até 20 anos (BRITISH PETROLEUM, 2019). Nas últimas décadas, ocorreu um grande aumento das reservas provadas de GN, totalizando 193,45 trilhões de m³ no ano de 2017 (ANP, 2018), porém, a maior parte dessas reservas encontra-se em locais remotos, excessivamente distante dos mercados, ou seja, encontra-se em regiões de baixo potencial de demanda. O maior entrave da exploração do GN é seu transporte. O GN é hoje transportado, principalmente, através de gasodutos e na forma de gás natural liquefeito (GNL). Estas técnicas tradicionais são onerosas e muitas vezes economicamente inviáveis, principalmente para reservas que se situam a distâncias maiores que 5 mil km dos grandes centros (ALMEIDA et al, 2002).

Por este motivo, imensos volumes de gás natural, cujo a exploração tradicional é economicamente inviável, são queimados em “flares” (queimadores) em campos de exploração de petróleo, principalmente marítimos, causando a emissão de aproximadamente 350 milhões de toneladas métricas de CO₂ anualmente (GEO EXPRO, 2017). Ao passo que legislações ambientais se mostram cada vez mais rigorosas, a queima de GN em flares na exploração do petróleo se traduz não somente num grande desperdício de recursos, mas, futuramente, deve traduzir-se em custos (multas) na exploração de petróleo. Desta maneira, tecnologias GTL se mostram promissoras na viabilização exploratória do GN, principalmente via processo FT, visto os avanços técnicos alcançados nos últimos anos (ALMEIDA et al, 2002; GEO EXPRO, 2017).

Atualmente, uma das alternativas consideradas sustentáveis que tem se destacado no cenário energético mundial é o uso da biomassa, cuja principal aplicação hoje é a geração de energia elétrica e energia térmica, mas cujo interesse em pesquisa acerca de processos BTL utilizando processos FT se mostra crescente. O uso de biomassa na produção de combustíveis poderia resultar em uma menor emissão de poluentes, causando menor impacto ambiental que o da produção tradicional de combustíveis por meio da exploração de petróleo (BRITISH PETROLEUM, 2019; MAITLIS, KLERK, 2013; PTASINSKI, 2016).

Finalmente, a imensa versatilidade do processo XTL com processo FT, capaz de produzir combustíveis e produtos químicos de alta qualidade partindo, teoricamente, de qualquer fonte carbonácea (processo dissociado da matéria-prima) e que são compatíveis com a infraestrutura existente, coloca o mesmo como o método prático mais adequado à produção energética em larga escala num futuro próximo. Dessa forma, o processo FT passa a ser um caminho entre os processos em vigor atualmente, ou seja, a produção de combustíveis e petroquímicos utilizando o petróleo, e soluções futuras para a geração de energia e produtos químicos de maneira sustentável (MAITLIS, KLERK, 2013).

1.3 Histórico, Situação Atual e Perspectivas Futuras: O carvão, fonte energética fóssil, como combustível para um futuro sem combustíveis fósseis.

O desenvolvimento das sociedades sempre esteve intimamente ligado à exploração e transformação de recursos, principalmente aqueles de origem natural. Um dos recursos mais importantes da história da humanidade é certamente a “energia”. Aqui, estende-se o conceito de energia: as primeiras fontes energéticas amplamente exploradas pelo ser humano, desde os primórdios até meados da idade média, foram a madeira, essencial para a cocção, e a força animal e humana. Aos poucos, desenvolvem-se moinhos de água e de vento que substituem a força humana em diversas atividades, principalmente na moagem de grãos e trigo. Tais tecnologias possibilitaram grandes ampliações na agricultura, atividade essencial para o desenvolvimento humano e o estabelecimento de centros urbanos.

O desenvolvimento de centros urbanos permitiu, pois, o desenvolvimento de indústrias primitivas centradas na produção de vidro, cerâmica e tecidos. As grandes escalas de desenvolvimento das cidades e civilizações europeias, amplamente dependentes de madeira para a indústria, construção civil e naval, bem como a geração de calor, seja para aquecimento humano ou cocção, ou seja, ampla demanda por energia, ocorre, por volta de 1550, uma grande escassez de madeira, que leva a necessidade de alternativas. Desta maneira, há a

necessidade da implementação de uma nova matriz energética (SMIL, 2004; FOUQUET, 2009; THE HISTORY, 2015; WRIGLEY, 2015).

O carvão já era conhecido pelos britânicos, desde a idade média, e passa a ser visto como uma opção, porém, ao passo que se escavavam minas subterrâneas cada vez mais profundas, devido à demanda, ocorre que os mineiros acabam por atingir veios d'água, inundando as minas. Os mecanismos de bombeamento existentes se mostravam ineficazes. Desta maneira, no início do século XVIII, buscando uma maneira eficaz de retirar água de minas profundas inundadas, o engenheiro inglês Thomas Savery inventa a máquina a vapor, dando início ao que é conhecido como Revolução Industrial (FERNIHOUGH, O'ROURKE, 2013; SPEAR, 2014; THE HISTORY, 2015).

Contemporâneo ao desenvolvimento da máquina a vapor, ocorreu o desenvolvimento da produção de coque, obtido a partir do carvão, e que possibilitou a redução dos custos de produção de ferro fundido e aço. A disponibilidade desse a custo baixo é considerada uma condição imprescindível à Revolução Industrial. Enquanto a então Grã-Bretanha já adentrava revolução industrial, apareciam as primeiras grandes minas de Carvão na França, nas regiões da Alsácia e da Lorena, e nos Estados/Reinos que formariam a Alemanha, nas regiões da Silésia e da Saxônia, no leste, e em Aachen e principalmente nas regiões do Sarre e, posteriormente, do Vale do Ruhr, no oeste (GILLINGHAM, 1982; SPEAR, 2014; THE HISTORY, 2015).

O aprimoramento da tecnologia de produção do coque permitiu maior controle reacional e possibilitou a utilização econômica do Gás de Carvão (Gás de Rua), que passou a ser utilizado para iluminação pública a partir de 1813 em Londres (THE HISTORY, 2015). Enquanto isso, nos EUA, se iniciava a exploração de gás natural, que tem o metano por principal componente, cujo potencial superior ao do Gás de Carvão desperta o interesse de cientistas em todo o mundo. Em países como a França, onde o gás natural era escasso, muitos cientistas buscam maneiras de sintetizar metano. A esta altura, o petróleo já era conhecido, porém pouquíssimo explorado, principalmente na Europa devido à relativa escassez do mesmo e à então abundância do carvão e de xisto betuminoso na região. O avanço da industrialização levou a um exponencial avanço técnico-científico, buscando o desenvolvimento industrial e econômico, e a uma demanda energética cada vez maior da indústria, que já não era suprida. Na segunda metade do Século XIX, petróleo passa a ser amplamente explorado, principalmente nos EUA e em colônias britânicas, que tinham o

mesmo em abundância, buscando complementar tal demanda, graças aos avanços tecnológicos em sua produção e refino (YERGIN, 2008; OIL, 2010; CRAIG et al, 2018).

É também nesta época que surgem os primeiros motores de combustão interna. No fim do Século XIX, o engenheiro alemão Rudolf Diesel desenvolve um motor de combustão interna de alta eficiência e que viria a ser utilizado amplamente nos anos subsequentes (THE HISTORY, 2015). A mesma época, Sabatier e Senderens, dois químicos franceses, conseguem produzir metano por meio da reação de gás hidrogênio com óxidos de carbono na presença do que é descrito como “níquel recentemente reduzido” (SABATIER, SENDERENS, 1902). Neste contexto, o petróleo passa a ser um produto estratégico para o Reino Unido, que então tinha o Oriente Médio sob seus domínios Neocoloniais (KENT, 1976; THE HISTORY, 2015).

Por outro lado, o então Império Alemão possuía uma produção irrisória de petróleo e toda a sua demanda era suprida por importação. Assim, o principal foco se mantinha no desenvolvimento de tecnologias derivadas do carvão, que possibilitassem diminuição de custos e aumento de eficiência. Por este motivo, em 1912, é fundado o Instituto Kaiser Wilhelm para Pesquisa de Carvão, atualmente: Instituto Max Planck para Pesquisa de Carvão (STRANGES, 2007).

Com o deflagrar da Primeira Guerra Mundial, os países Aliados, que detinham massivamente a produção de petróleo, impõem um embargo ao Império Alemão. Tal embargo perdura por todo o período de Guerra. Com o fim da guerra e a derrota do Império Alemão, o Tratado de Versailles estipulou que o agora Estado Alemão (República de Weimar) fizesse reparação, desta maneira e por isso o território altamente industrializado do Sarre foi colocado sob tutela da Liga das Nações e suas minas de carvão entregues ao governo Francês. Os alemães, com o acesso extremamente limitado a matérias primas essenciais ao desenvolvimento industrial e econômico, precisavam de alternativas; por isso, o país passou a realizar maciços investimentos em pesquisa e desenvolvimento de Industrias de Substituição, denotadas “Ersatz” (SCHULZE, 2001; STRANGES, 2007; THE HISTORY, 2015).

Finalmente, em 1923, dois químicos do Instituto Kaiser Wilhelm para Pesquisa de Carvão, Franz Fischer e Hans Tropsch, baseando-se no trabalho de Sabatier e Senderens, desenvolvem um processo de conversão do gás de síntese produzido do carvão em hidrocarbonetos superiores, os quais poderiam ser utilizados como combustíveis (Diesel) ou outros produtos químicos de interesse, fazendo uso de um processo catalítico operado a

pressão atmosférica e temperatura inferior a 300°C, com catalisadores baseados em ferro e cobalto (FISCHER, TROPSCH, 1922). Este processo, aliado a outros desenvolvimentos tecnológicos da época, fez parte dos esforços do governo nazista de restauração da Alemanha como uma potência industrial. Desta maneira, na década de 30, a Ruhrchemie AG adquire os direitos sobre o processo FT e surge a primeira planta comercial baseada no mesmo, na cidade de Oberhausen. Outras nove plantas seriam construídas na Alemanha (STEYNBERG et al, 2004; STRANGES, 2007; CASCI et al, 2009).

Com o fim da guerra e a derrota do Reich Alemão, a tecnologia passou as mãos dos países aliados, sendo rigorosamente investigada, principalmente pelos Estados Unidos (US Bureau of Mines), onde pequenas plantas foram construídas (NIEMANTSVERDRIET et al, 2013). Porém, os anos 50 ficam marcados por uma elevada oferta de petróleo a baixo custo, levando tecnologias que tinham o carvão por insumo ao desuso (STEYNBERG et al, 2004). A grande exceção se dá por parte da África do Sul, que passava pelo período do Apartheid e sofre sanções internacionais (CRAWFORD, KLOTZ, 1999). O país com enormes reservas de carvão, porém de baixo valor comercial, e que não possui grandes reservas de petróleo bruto, investe na tecnologia por meio da Suid-Afrikaanse Steenkool, Olie em Gas (Carvão, Óleo e Gás Sul-africanos), SASOL, que passa a operar sua primeira planta de processo Fischer-Tropsch em larga escala, em Sasolburg, 1955 (STEYNBERG et al, 2004).

Nas décadas seguintes, a Crise do Petróleo faz com que o processo Fischer-Tropsch reapareça como forma alternativa na produção de combustíveis líquidos e leva a um ressurgimento do interesse no processo FT por parte de diversas companhias, incluindo Shell e BP, bem como a uma grande expansão das operações da SASOL, com a construção da SASOL 2 e 3, na cidade de Secunda. O sucesso operacional da SASOL se traduz em um rápido avanço em pesquisa e desenvolvimento cerca do processo FT e suas tecnologias (STEYNBERG et al, 2004).

A partir da segunda metade da década de 80, diversos fatores levam a um grande aumento das reservas de gás, principalmente gás associado a petróleo, tidas como irrecuperáveis nas tecnologias convencionais de aproveitamento, ou seja, transporte através de gasoduto ou na forma liquefeita, GNL (ALMEIDA et al, 2002). Apesar da queda no preço do petróleo, conflitos políticos nas regiões de maior concentração do petróleo, associados ao enrijecimento das políticas ambientais e regulatórias, faz com que se observe o potencial da síntese de Fischer-Tropsch para melhor aproveitamento do gás natural, pela conversão do

metano em combustíveis líquidos, tecnologia conhecida como Gas-to-Liquid (GTL), que se mostra, inclusive, economicamente mais atrativa que a produção de GNL. Em 1993, passam a operar as plantas comerciais da Shell, na Malásia, e da PetroSA (da então Mossgas Pty Limited e construída com tecnologia licenciada pela SASOL), na África do Sul, de GTL utilizando processo FT, além, obviamente, da própria SASOL que converte sua planta CTL de Sasolburg em GTL. Os esforços passam a ser em torno do desenvolvimento de equipamentos e catalisadores mais eficientes para os processos GTL (STEYNBERG et al, 2004; RAMOS et al, 2011; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).

Nas últimas duas décadas, diversas plantas GTL baseadas em processos FT passaram a operar, desatacando-se as plantas “Oryx” (da SASOL/Qatar Petroleum, iniciada em 2007) e “Pearl” (da Shell, iniciada em 2011), ambas no Qatar, bem como outros projetos industriais XTL foram planejados ou executados em diversos países como China, Nigéria, Bolívia, Qatar, Austrália, Estados Unidos e outros (NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).

Atualmente, com expectativas cada vez mais concretas do uso de fontes não fósseis na matriz energética mundial e destaque para o desenvolvimento de biocombustíveis, o processo FT surge, mais uma vez, como tópico importante na discussão, sendo a principal tecnologia de conversão de gás de síntese em combustíveis líquidos e produtos químicos de alta qualidade, podendo utilizar diversas fontes carbonáceas por matéria-prima, permitindo, assim, lidar com as futuras preocupações que cercam um futuro com altíssima demanda energética, regulações ambientais mais rígidas e um inevitável esgotamento dos recursos fósseis, pela implementação de uma tecnologia conhecida e já utilizada, sem prejuízos de adaptação da logística existente para os derivados fósseis. Ou seja, o processo FT desempenhará um papel cada vez mais importante no futuro, pois é capaz de produzir combustíveis e produtos químicos que são compatíveis com a infraestrutura global de transporte e processamento, independentemente da matéria-prima utilizada (BRITISH PETROLEUM, 2019; MAITLIS, KLERK, 2013).

2 Processo XTL

2.1 Gás de Síntese

O Gás de Síntese consiste, em geral, em uma mistura de gás hidrogênio e monóxido de carbono em uma proporção que varia de acordo com o tipo de alimentação, o método de produção e o uso final do mesmo. O mesmo pode ser produzido por reforma a vapor ou oxidação parcial de qualquer hidrocarboneto desde o C1 (metano, presente majoritariamente no gás natural) a resíduos pesados de petróleo, bem como via gaseificação do carvão mineral ou biomassa (MATAR, HATCH, 2000; AASBERG-PETERSEN, 2004).

É um intermediário importante na indústria química, podendo ser usado para produzir metanol, do qual toda uma indústria deriva, e sintetizar uma ampla variedade de hidrocarbonetos, desde gases a nafta e gasóleo, pelo processo FT. Além disso, é também uma importante fonte de hidrogênio, o qual é utilizado para produzir amônia, essa de extrema importância na produção de hidrazina, nitrato de amônio e ureia (MATAR, HATCH, 2000; AASBERG-PETERSEN, 2004). Nos processos XTL, a geração de gás de síntese é o processo que representa, em geral, a maior parte dos custos de capital (GTL, 2004).

2.2 Produção de Gás de Síntese

2.2.1 Processo CTL

2.2.1.1 O Carvão

O carvão é uma rocha combustível natural composta de substância orgânica heterogênea contaminada com quantidades variáveis de compostos inorgânicos e formada a partir de detritos orgânicos que sofreram soterramento e compactação, sofrendo alteração química sob fatores como pressão e temperatura. É classificado de acordo com o grau de alteração química que sofreu durante o seu processo de formação, ou seja, de acordo com a quantidade de carbono (SIMON, 1975; MATAR, HATCH, 2000; COAL, 2019). No Brasil, são classificados como:

- i) Antracito – cujo teor de carbono é de cerca de 96%, é utilizado como combustível e como redutor de minério de ferro na indústria, além da fabricação de filtros de água. É o carvão com o mais alto poder calorífico entre os carvões, com até 8700 cal.

- ii) Hulha – cujo teor de carbono é tipicamente entre 80% e 90%, é utilizado como combustível industrial. Podendo ser rico em betume, mais comum, com amplo emprego industrial e passível de ser transformado em coque, utilizado como matéria-prima na produção de ferro e aço; ou tendo pequena quantidade de betume, utilizado principalmente na geração de energia elétrica em usinas termoelétricas.
- iii) Linhito – cujo teor de carbono é tipicamente entre 67% e 78%, é utilizado principalmente como combustível para a geração de energia elétrica, e na obtenção de alcatrão, parafina, gás de iluminação e outros produtos. É tipicamente friável e possui alto teor de cinzas e umidade.
- iv) Turfa – cujo teor de carbono é tipicamente inferior a 60% e possui teor de umidade bastante elevado, é geralmente inflamável após seca e pode ser utilizada como combustível, seja no aquecimento doméstico ou em termoelétricas, é também utilizado na obtenção de gás combustível, alcatrão, ceras, parafinas em outras substâncias.

Desta forma, o carvão é uma importante matéria-prima de baixo valor comercial muito utilizada, principalmente, como fonte primária de energia (BRANCO, 2014; BRITISH PETROLEUM, 2019). Porém, seu baixo potencial energético, comparado a outros combustíveis fósseis, traduz-se em ineficiência na geração energética. A gaseificação permite um melhor aproveitamento do carvão, aumentando a eficiência na geração de energia e permitindo diversas outras aplicações, incluindo a produção de hidrocarbonetos líquidos por meio do processo CTL (MATAR, HATCH, 2000; ANEEL, 2008).

2.2.1.2 Processo de Gaseificação do Carvão

O processo de gaseificação se dá pela reação de combustão parcial do carvão com o ar, oxigênio, vapor de água, ou uma mistura destes, em proporção controlada, em alta temperatura em um ambiente redutivo, tendo por produto principal uma mistura gasosa contendo monóxido de carbono, hidrogênio, dióxido de carbono, metano e outros hidrocarbonetos leves, e algumas impurezas, como traços de enxofre e cinzas, que são removidos por meio de diversas técnicas (AASBERG-PETERSEN, 2004; WAGNER et al, 2008).

A composição química do gás produzido na gaseificação depende da natureza e preparo do carvão utilizado (distribuição de tamanho de partícula, teor de cinzas, etc), das

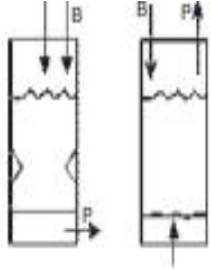
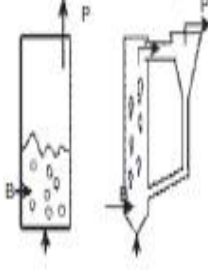
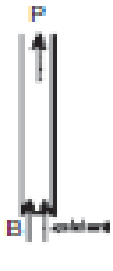
condições operacionais (taxa de aquecimento, tempo de residência, temperatura e pressão) e características da planta (geometria, tipo de reator e alimentação, etc), sendo o gás de síntese aquele cuja composição consiste primordialmente de hidrogênio e monóxido de carbono, e havendo ausência de NO_x (AASBERG-PETERSEN, 2004; WAGNER et al, 2008).

Existem inúmeros tipos de gaseificadores, de laboratoriais a industriais, podendo, em geral, ser divididos em 3 tipos genéricos de acordo com o leito do reator em que ocorre a gaseificação:

- i) Leito Fixo ou Móvel – o carvão encontra-se em suportes (grelhas) que se movem de cima para baixo (motivo pelo qual são também denominados “descending bed”) enquanto que vapor, ar e oxidantes são alimentados de baixo para cima (contracorrente). As maiores temperaturas encontram-se na parte inferior deste gaseificadores.
- ii) Leito Fluidizado – o carvão é alimentado por cima enquanto que vapor, ar e oxidantes são alimentados por baixo em velocidade de fluidização das partículas de carvão sem que haja arraste, de maneira que os reagentes estejam bem misturados, resultando em um perfil de temperaturas mais uniforme nestes gaseificadores.
- iii) Leito Arrastado – essencialmente, reatores do tipo “plug flow” em que carvão, pulverizado em partículas muito finas, vapor e agentes oxidantes movem-se em co-corrente, operando em altíssima temperatura e com perfil uniforme.

A seleção do tipo de gaseificador deve considerar diversos fatores, como as características operacionais (temperatura, pressão e outros), a qualidade do gás produzido (razão H₂/CO), e, principalmente, as características do carvão utilizado (tipo de carvão, teor de cinzas, entre outros), sendo este o menos flexível por questões econômicas, geográficas e políticas (AASBERG-PETERSEN, 2004; WAGNER et al, 2008; WORSHAM, 2009). O Quadro 1 ilustra de maneira genérica algumas particularidades relativas a cada tipo de gaseificador.

Quadro 1 – Parâmetros operacionais de gaseificadores genéricos.

Tipo:	Leito Fixo ou Móvel	Leito Fluidizado	Leito Arrastado
Representação			
Matéria-Prima Preferencial	Linhito, Hulha rica em betume reativa, Resíduos	Linhito, Hulha, Coque, Biomassa, Resíduos	Linhito, Hulha rica em betume reativa, Coque de Petróleo
Tamanho de Partícula do Carvão para Alimentação (mm)	<50	<6	<0,1
Teor de Cinzas do Carvão	Sem Limitações Tendência de Escorificação <25% Preferível	Sem Limitações	<25% Preferível
Temperatura Operacional (°C)	Co-corrente 700-1200 Contra-corrente 700-900	<900	1500
Escala	Co-corrente <5 MWt Contra-corrente <20 MWt	Denso Entre 10 e 100 MWt Circulante Acima de 20 MWt	>100 MWt
Temperatura de Saída do Gás (°C)	420 - 650	920 - 1050	~1200
CO ₂ no Gás de Entrada	26 - 29	18	6 - 16
CH ₄ no Gás de Entrada	8 - 10	6	<0,3
H ₂ /CO	1,7 - 2,0	0,7	0,7 - 0,9
Problemas Técnicos Característicos	Utilização de finos e hidrocarbonetos líquidos	Conversão de Carbono	Resfriamento do Gás cru

Adaptado de Wagner et al. (2008).

2.2.2 Processo GTL

2.2.2.1 O Gás Natural

O gás natural é uma mistura gasosa de ocorrência natural, constituída de hidrocarbonetos leves (C1 a C7) e outros compostos. Seu principal componente é o metano, porém há também a presença de hidrocarbonetos de maior peso molecular, em menor quantidade, que são combustíveis importantes e matérias-primas na indústria química, sendo recuperados, principalmente, na forma de gás liquefeito de petróleo (GLP), além de não-hidrocarbonetos como dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, hélio, argônio, entre outros.

É naturalmente combustível e pode ser encontrado de forma não-associada ao petróleo (reservatório seco) ou associada, quando está em contato, e/ou dissolvido em petróleo bruto e é coproduzido com o mesmo. Este último é, em parte, reinjetado nos poços de petróleo para a recuperação secundária dos mesmos, aumentando a parcela efetiva recuperável das reservas

de petróleo. O principal uso do gás natural, porém, é como combustível (MATAR, HATCH, 2000; THOMAS, 2004; BRITISH PETROLEUM, 2019).

Ao uso do gás natural como combustível se faz necessário prévio processamento e tratamento para remover impurezas e recuperar a porção de hidrocarbonetos mais pesados que o metano. Impurezas como o sulfeto de hidrogênio podem corroer equipamentos, o dióxido de carbono reduz o poder calorífico, ou de aquecimento, além de solidificar-se em altas pressões e baixas temperaturas, que são condições de transporte do GN. O GN é geralmente comercializado de acordo com seu poder de aquecimento (MATAR, HATCH, 2000; THOMAS, 2004; ANP, 2018; BRITISH PETROLEUM, 2019).

Porém, a distância entre as reservas de GN e os centros consumidores, associada ao difícil e oneroso transporte e armazenamento do mesmo, dificultam sua exploração. A grande oferta existente faz com que os preços do mesmo sejam relativamente baixos, o que leva a queima de grande parte do GN produzido na exploração de petróleo, com grande prejuízo ambiental. Um melhor aproveitamento do GN, principalmente em face do enrijecimento de legislações ambientais, se mostra necessário e a tecnologia GTL se apresenta como promissora (ALMEIDA et al, 2002; GEO EXPRO, 2017).

O primeiro passo é, portanto, a transformação do GN em gás de síntese. O GN necessita ser tratado para adequar-se aos processos de transformação pelos quais será submetido, principalmente pela remoção de agentes corrosivos. O GN tratado é, em geral, constituído de aproximadamente 95% de metano, apresentando-se assim as principais maneiras de produção do gás de síntese: a oxidação parcial de metano e a reforma de metano (MATAR, HATCH, 2000; PTASINSKI, 2016; ANP, 2018).

2.2.2.2 Processos de Reforma

2.2.2.2.1 Processo de Reforma a Vapor

O processo de produção de gás de síntese pela reforma a vapor se dá pela reação do metano presente no GN com vapor de água sobre catalisadores metálicos, utilizando, em geral, níquel suportado em alumina, em condições controladas de temperatura e pressão, tendo por principal produto uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono, além de metano não reagido e vapor. As principais reações envolvidas são representadas pelas Equações (1) e (2).

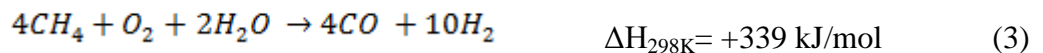


Em geral, o GN tratado é misturado ao vapor de água pré-aquecido, em proporção controlada de acordo com a composição do GN, e tal mistura é alimentada num reator composto de tubos alinhados e preenchidos com catalisador. Queimadores posicionados adjacentes a estes tubos proveem a energia necessária às reações, que são endotérmicas. O processo ocorre, usualmente, em intervalos de temperatura de 700°C a 900°C e pressão de 30 atm a 50 atm, e produz um gás com razão molar H₂/CO próxima de 3 (MATAR, HATCH, 2000; CHORKENDORFF, NIEMANTSVERDRIET, 2003; AASBERG-PETERSEN, 2004; SPEIGHT, 2014).

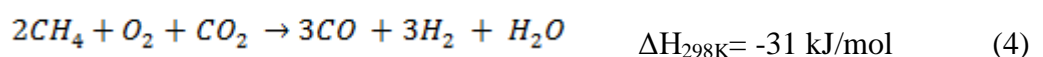
2.2.2.2.2 Processo de Reforma Autotérmica

Já na produção de gás de síntese pela reforma autotérmica, ocorre a combustão do metano presente no GN na presença de um catalisador, utilizando oxigênio e vapor de água ou dióxido de carbono, em condições controladas de temperatura e pressão, e produzindo uma mistura gasosa composta, principalmente de hidrogênio e monóxido de carbono.

GN, oxigênio (ou ar) e vapor de água são misturados diretamente no reformador. Primeiramente, ocorre uma reação de oxidação parcial (queima) do metano, reação exotérmica, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono. Produtos e gases não reagidos passam pelo catalisador, no qual ocorre a reação de reforma do metano, endotérmica, utilizando o calor gerado pela oxidação parcial prévia. A reação geral da reforma autotérmica é descrita pela Equação (3).



Em geral, a temperatura de operação do processo é de aproximadamente 1000°C e o gás gerado possui razão H₂/CO aproximada de 2,5. De maneira similar, a reforma autotérmica utilizando dióxido de carbono gera um gás com razão H₂/CO aproximadamente igual a 1 e cuja Equação (4) descreve a sua reação geral (AASBERG-PETERSEN, 2004; SPEIGHT, 2014; AUTO-THERMAL REFORMING, 2019).



2.2.2.2.3 Reforma Combinada

A reforma a vapor usualmente possui excessiva demanda energética e a eficiência da conversão do metano é proporcional à temperatura de operação do processo. Por outro lado, há intensa formação de coque, que se deposita sobre o catalisador, desativando-o. A combinação da reforma autotérmica com a reforma a vapor é uma boa alternativa para maximizar a conversão de metano e aumentar a eficiência total, bem como ajustar a razão H_2/CO , que, neste caso, é de aproximadamente 2, mais favorável a síntese de Fischer-Tropsch (SFT).

Primeiramente, o GN é alimentado em um reator primário, de reforma a vapor, em condições mais brandas e o gás que deixa este reator primário é então destinado a um reator secundário, de reforma autotérmica, no qual é misturado a oxigênio (ar), ocorrendo a oxidação parcial seguida pela reforma do metano não-reagido (SPEIGHT, 2014).

2.2.2.2.4 Processo de Reforma a Seco

O processo de reforma a seco se dá pela reação catalisada do metano presente no gás natural com dióxido de carbono, gerando uma mistura gasosa predominantemente composta por hidrogênio e monóxido de carbono em uma razão H_2/CO próxima de 1. A reação que ocorre na reforma a seco pode ser descrita de maneira simplificada pela Equação (5).



Apesar de seu potencial em redução de emissões de dióxido de carbono, há grande formação de coque, além de a composição do gás de síntese formado ser inadequada para a SFT (AZIZ, 2019).

2.2.2.3 Processo de Oxidação Parcial Térmica (TPOx)

A combustão de GN que ocorre pela sua mistura com oxigênio em quantidade subestequiométrica é caracterizada como oxidação parcial do metano, uma reação homogênea cujo produto é uma mistura gasosa contendo hidrogênio e monóxido de carbono, além de gases não-reagidos e impurezas, com uma razão H_2/CO próxima de 2. A reação ocorre em temperaturas que ultrapassam 1300°C e pode ser representada pela Equação (6) de forma simplificada (CHORKENDORFF, NIEMANTSVERDIET, 2003; SPEIGHT, 2014).



2.2.3 Processo BTL

2.2.3.1 Definição de Biomassa

Por definição, Biomassa como matéria prima é toda e qualquer matéria orgânica, que deriva de um organismo outrora vivo, passível de ser utilizada como combustível ou como matéria-prima na produção de combustíveis, incluindo uma grande variedade de matérias-primas, desde a madeira, o bagaço da cana-de-açúcar, outros subprodutos da agricultura, bem como alguns subprodutos da pecuária e toda parte biodegradável dos resíduos sólidos urbanos (PANDEY et al, 2015; BIOMASS, 2018).

A biomassa é uma fonte de energia primária tida como promissora para o setor de combustíveis, apresentando maior evolução na matriz energética mundial, tendo por grande vantagem o baixo custo das matérias-primas, além da redução dos impactos ambientais e das emissões de poluentes (BRITISH PETROLEUM, 2019).

2.2.3.2 Processos de Gaseificação

A geração de gás de síntese a partir da biomassa é realizada por meio do processo de gaseificação e a única requisição é que a biomassa utilizada possua carbono e hidrogênio em sua composição. Desta maneira, há uma imensa variedade de materiais que podem ser utilizados, que diferem em composição, tamanho, densidade, estado físico, e, principalmente, teor de umidade e cinzas.

Para a gaseificação, a biomassa deve ser seca e sólida, ou seja, faz-se necessário, em geral, que a biomassa seja submetida a um pré-tratamento que engloba trituração e secagem. O processo de gaseificação em si é bastante parecido com o que ocorre para o carvão. Devido à grande diversidade de composição química das matérias-primas utilizadas, a composição química do gás de síntese gerado pela gaseificação da biomassa é também sujeita a grande variação (PANDEY et al, 2015; BIOMASS, 2019).

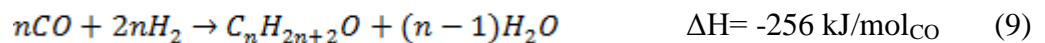
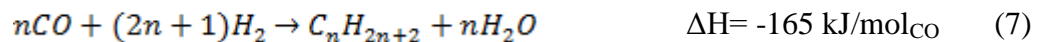
O gás de síntese produzido pela gaseificação, principalmente pela gaseificação de biomassa, é composto de CO, H₂, CO₂, CH₄, H₂O, N₂, alcatrão, compostos inorgânicos, como metais, nitrogênio e enxofre, partículas sólidas, etc. A presença de tais componentes é indesejada, possuindo impacto substancial no processo da SFT, podendo causar corrosão,

desativação dos catalisadores utilizados, aglomeração de material particulado, condensação e polimerização do alcatrão em moléculas complexas, resultando em entupimentos, dentre outros. Por isso, a purificação e condicionamento do gás de síntese para os processos seguintes é uma etapa de extrema importância em sua produção, envolvendo técnicas de lavagem, filtração, adsorção, absorção, precipitação eletrostática, processos catalíticos e térmicos, separação por membranas, e outros (PANDEY et al, 2015).

2.3 Processo de FT

2.3.1 Química da Síntese de FT

A síntese de Fischer-Tropsch é uma reação heterogênea de hidrogenação do monóxido de carbono sobre catalisadores contendo metais de transição como ferro, cobalto, níquel e rutênio, gerando hidrocarbonetos que podem ser leves e/ou pesados, e podendo ou não ser oxigenados. As principais reações envolvidas são descritas pelas Equações (7), (8) e (9).

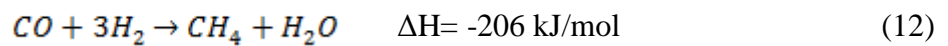
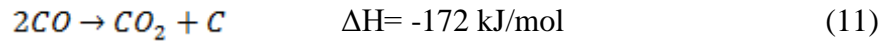


Todas altamente exotérmicas e cujos produtos são predominantemente hidrocarbonetos lineares, sendo, em geral, parafinas (7), olefinas (8) e álcoois, aldeídos e cetonas (9) (MATAR, HATCH, 2000; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).

Além disso, podem ocorrer reações secundárias, a principal delas, em decorrência da presença de H₂O produzido pela Síntese de Fischer-Tropsch (SFT), é a reação de water-gas shift (WGS), especialmente frequente quando são utilizados catalisadores de ferro, na qual o produto H₂O reage com o reagente CO (reação de shift) formando hidrogênio e dióxido de carbono, aumentando a razão H₂/CO no meio, podendo ser benéfica quando o gás de síntese utilizado deriva de carvão ou biomassa (processos CTL e BTL), reduzindo, porém, a produção de hidrocarbonetos (MATAR, HATCH, 2000; DRY, 2004a; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013). A reação de WGS é representada pela Equação (10).



Outras reações secundárias consistem no desproporcionamento do monóxido de carbono em dióxido de carbono e carbono, conhecida como reação de Boudouard e responsável pela deposição de carbono e bloqueio dos sítios ativos dos catalisadores, e na metanização, ambas indesejáveis (MATAR, HATCH, 2000; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013; SPEIGHT, 2014). Tais reações são representadas respectivamente pelas Equações (11) e (12).



O mecanismo reacional exato da SFT não foi estabelecido e ainda é objeto de debate, havendo diversas propostas. Em geral, considera-se por mecanismo reacional da SFT uma polimerização de superfície, em que ligações C-O são quebradas e ligações C-H e C-C formadas, e as principais propostas relativas a tal mecanismo diferem, principalmente, quanto ao monômero envolvido no crescimento da cadeia e, conseqüentemente, a ordem em que formação e quebra das ligações ocorrem (MATAR, HATCH, 2000; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).

O mecanismo originalmente proposto por Fischer baseia-se na tendência de formação de carbeno dos catalisadores de ferro, e, por este motivo, sugere que, primeiramente, o gás de síntese é adsorvido na superfície catalítica ($2H_2$ sofre uma adsorção dissociativa, CO sofre adsorção associativa), ocorrendo, em seguida, a quebra da ligação C-O. O oxigênio adsorvido é removido da superfície catalítica pelos hidrogênios ($2H$) na forma de H_2O , enquanto o átomo de carbono é hidrogenado, formando monômeros $CH_{x=0,1,2,3}$. A cadeia carbônica propaga-se pela adição de um monômero de cada vez, por meio da formação de ligações C-C entre os monômeros. Tal mecanismo é chamado de mecanismo do carbeno. A terminação dar-se-á por hidrogenação (parafinas), abstração de hidrogênio (olefinas) ou inserção de CO adsorvido não-dissociado (oxigenados), ocorrendo a subseqüentemente dessorção do produto (MATAR, HATCH, 2000; CLAEYS, VAN STEEN, 2004; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).

Por outro lado, o mecanismo do enol propõe que, após a adsorção do gás de síntese, CO é parcialmente hidrogenado formando uma espécie CHOH (oximetileno), que age como monômero e o crescimento da cadeia ocorreria por uma combinação da reação de

condensação entre espécies adjacentes e eliminação de H₂O formado. Outro mecanismo proposto é o mecanismo de inserção de CO, onde, após uma inicialização semelhante à do mecanismo do carbeno, envolvendo a formação de uma espécie CH_x, ocorre a inserção de CO na espécie CH_x, que então se hidrogena, quebrando a ligação C-O, levando a um intermediário C₂H_y, no qual se insere o próximo CO e, desta maneira, dá-se o crescimento da cadeia por consecutivas etapas de inserção de CO e hidrogenação (MATAR, HATCH, 2000; CLAEYS, VAN STEEN, 2004; ZHUO et al, 2009; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013). Estes mecanismos são comparados no Quadro 2.

Quadro 2 – Mecanismos reacionais da Síntese de Fischer-Tropsch.

	<i>Mecanismo do Carbeno</i>	<i>Mecanismo Enol</i>	<i>Mecanismo de inserção de CO</i>
<i>Iniciação</i>	CO → C + O O + 2H → H ₂ O C + xH → CH _x	CO + 2H → CHO ₂ H	CO → C + O O + 2H → H ₂ O
<i>Propagação</i>	R + CH _x → R-CH _x R-CH _x + (2-x)H → R-CH ₂	R-C-OH + CHO ₂ H → R-C-CO ₂ H + H ₂ O R-C-CO ₂ H + H → R-CH ₂ -CO ₂ H	R-CH + CO → R-CH-CO R-CH-CO + H → R-CH ₂ -CH + H ₂ O
<i>Terminação</i>	R-CH ₂ + H → R-CH ₃ R-CH ₂ -CH ₂ -H → R-CH=CH ₂ R + CO → oxigenados	R-CH ₂ -CO ₂ H + 4H → R-CH ₂ -CH ₃ + H ₂ O R-CH ₂ -CO ₂ H + nH → oxigenados	R-CH + 2H → R-CH ₃ R-CH-CO + nH → oxigenados
*NB: R=H, alquil (CH ₃ , CH ₃ CH ₂ , CH ₃ CH ₂ CH ₂ , ...).			

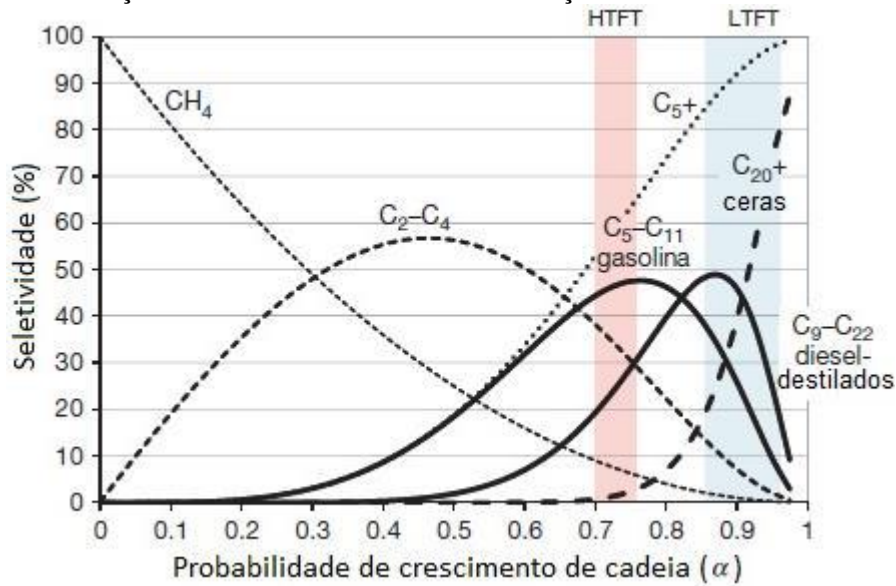
Adaptado de Niematsverdriet et al (2013).

Os hidrocarbonetos produzidos apresentam-se distribuídos em diversos tamanhos de cadeia que, por consequência dos mecanismos de polimerização, seguem um modelo cinético estatístico de probabilidade de crescimento de cadeia conhecido como distribuição de Anderson-Schulz-Flory (ASF), cuja representação gráfica é apresentada na Figura 1, obedecendo, aproximadamente, a relação dada pela Equação (13), onde m_n é a fração mássica de dado produto com número n de carbonos em sua cadeia polimérica - logo, n é o número de átomos de carbonos -, e α é a probabilidade de crescimento de cadeia, uma característica do catalisador (medida da capacidade do catalisador em propagar a cadeia). Desta maneira, a Equação (14) representa a seletividade a dado produto com n átomos de carbono (MATAR, HATCH, 2000; CHORKENDORFF, NIEMANTSVERDRIET, 2003; CLAEYS, VAN STEEN, 2004; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).

$$m_n = n(1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (13)$$

$$S_n = n(1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (14)$$

Figura 1: Distribuição de ASF de hidrocarbonetos em função do fator de crescimento de cadeia.



Percebe-se que, seguindo a distribuição de ASF, a seletividade para alguns hidrocarbonetos de interesse, principalmente na faixa da gasolina e do diesel, é limitada. Sendo α uma propriedade dependente da natureza do catalisador, fica claro que a seleção do tipo de catalisador utilizado é uma etapa de extrema importância na seletividade dos produtos. De maneira geral, catalisadores de ferro possuem α na faixa de 0,65 a 0,70, mais adequada à produção de gasolina, enquanto que catalisadores de cobalto, com α entre 0,75 e 0,85, são mais adequados à produção de hidrocarbonetos de cadeia mais longa, como fica explícito na Figura 1 (MATAR, HATCH, 2000; CHORKENDORFF, NIEMANTSVERDRIET, 2003; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).

Outros fatores afetam a seletividade dos produtos; as variáveis operacionais razão H_2/CO , temperatura e pressão, etc; a presença de impurezas; variáveis específicas relativas as unidades do processo, como reator(es), unidades downstream, etc. A manipulação desses fatores pode levar a desvios da distribuição ASF. Buscam-se desvios positivos em relação aos produtos de interesse, que podem ser alcançados por meio de aprimoramentos na engenharia de processos, ajustes finos nos parâmetros de processos (variáveis operacionais), e aplicação de processos alternativos, como, por exemplo, priorizar a produção de graxas, de cadeia mais longa, para posterior obtenção de hidrocarbonetos nas faixas de interesse utilizando hidrocrackeamento (CHORKENDORFF, NIEMANTSVERDRIET, 2003; CLAEYS, VAN STEEN, 2004); bem como pelo desenvolvimento de novos catalisadores seletivos, por meio de novas técnicas e pelo uso de promotores (NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).

2.3.2 Modos Operacionais e Reatores

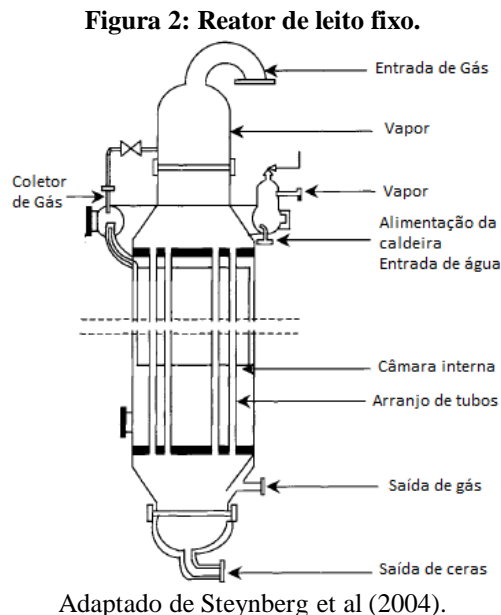
Em processos comerciais de SFT são conduzidos apenas em dois modos operacionais distintos: (1) operação em alta temperatura, usualmente na faixa 320-350 °C, caracterizando o processo conhecido como High Temperature Fischer-Tropsch (HTFT), que opera em reatores de leito fluidizado e utiliza, geralmente, catalisadores com base em ferro, para a obtenção de produtos de baixo peso molecular, essencialmente alcanos leves e combustíveis prontos, que se apresentam em fase gasosa nas condições operacionais; e (2) operação em baixa temperatura, usualmente na faixa 220-250 °C, caracterizando o processo conhecido como Low Temperature Fischer-Tropsch (LTFT), que opera em reatores de leito fixo e reatores de leito de lama, podendo utilizar tanto catalisadores com base em ferro quanto em cobalto, e com ampla distribuição dos produtos, incluindo hidrocarbonetos de cadeias longas, que podem apresentar-se em fase líquida nas condições operacionais, que, em geral, podem ser processados e refinados em produtos químicos especiais e combustíveis de alta qualidade (DRY, 2010; JACOBS, DAVIS, 2016; WENG, MEN, 2017).

2.3.2.1 Reatores de Leito Fixo

Como consequência da termodinâmica da SFT, que é altamente exotérmica, o reator de leito fixo apropriado é o reator multitubular, de design semelhante ao de trocadores de calor do tipo casco e tubo, com tubos estreitos verticalmente orientados, contendo catalisador dentro dos tubos e água como meio de resfriamento, uma vez que tubos estreitos permitem distâncias mais curtas entre as partículas do catalisador e as paredes do tubo, aumentando as taxas de troca de calor. Além disso, o fluxo de gás é turbulento, o que também melhora a transferência de calor. Sendo assim, podem consistir de grupos de milhares de tubos em paralelo.

Para obtenção de elevada conversão, são preferidas partículas com tamanho menor possível, vez que restrições difusivas proporcionais ao tamanho do catalisador reduzem a conversão, e, usualmente, realiza-se reciclo de gás residual, este auxiliando, também, no aumento das taxas de transferência de calor pelo aumento da velocidade linear através do reator. A combinação desses fatores (pequenas partículas de catalisador, elevadas velocidades lineares, e tubos muito estreitos) resulta em elevada queda de pressão no reator, fazendo-se necessário maior compressão do gás, podendo causar desintegração de partículas com menor resistência mecânica.

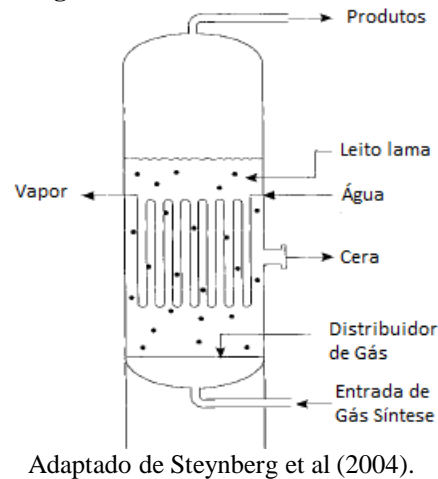
São, porém, reatores de fácil operação, não sendo necessária etapa de separação dos produtos. Operam o processo LTFT e o gás de síntese é alimentado a partir do topo e o reator opera com os produtos líquidos escorrendo pelo leito e sendo coletados no fundo do reator (STEYNBERG et al, 2004; DRY, 2010; JACOBS, DAVIS, 2016; WENG, MEN, 2017). Este tipo de reator é representado na Figura 2.



2.3.2.2 Reatores de Leito de Lama

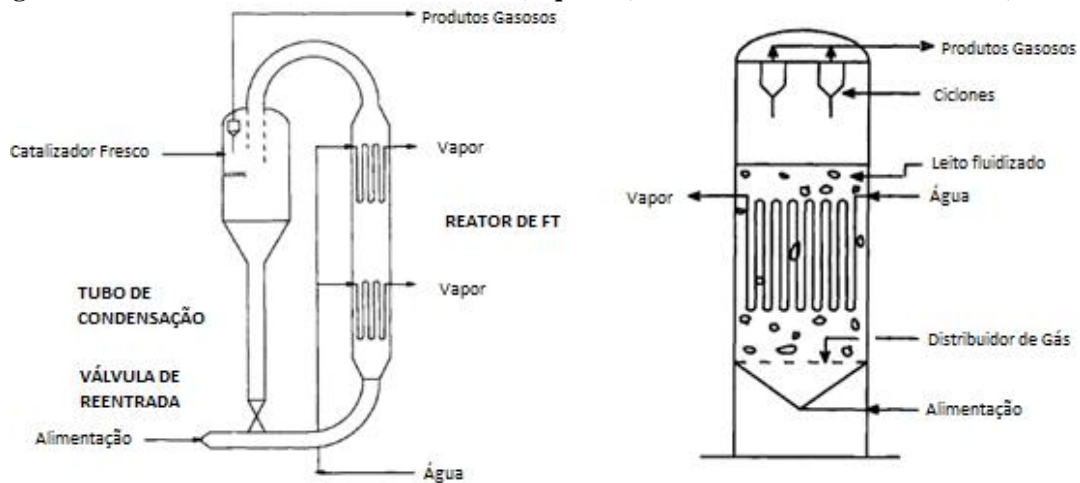
São reatores que consistem de uma coluna com um sistema trifásico, no qual as partículas de catalisador se encontram suspensas em um meio líquido, constituído dos produtos da reação, e gás de síntese quente é alimentado no fundo, formando bolhas ao atravessar a fase líquida, reagindo em contato com o catalisador suspenso. Possui sistema de resfriamento através de tubos, visando a controlar a temperatura do processo pela remoção do calor de reação. Uma representação esquemática encontra-se na Figura 3. Como prevê prioridade na formação de produtos líquidos, tais reatores operam em condições LTFT.

Possui uma configuração simples, alta capacidade de produção, excelentes características de transferência de calor e facilidade de reabastecimento de catalisador. Por outro lado, há a necessidade de separação contínua de catalisadores dos produtos líquidos. Além disso, ocorre redução do tamanho de partícula do catalisador, tornando a separação entre catalisadores e produtos líquidos mais complexa, além de levar a desativação catalítica (STEYNBERG et al, 2004; DRY, 2010; WENG, MEN, 2017).

Figura 3: Reator de leito de lama.

2.3.2.3 Reatores de Leito Fluidizado

Para o processo FT, existem apenas dois tipos de reatores capazes de operar em HTFT, são os reatores de leito fluidizado: (1) o leito fluidizado circulante (CFB); e (2) o leito fluidizado fixo (FFB) (STEYNBERG et al, 2004). Os mesmos encontram-se representados na Figura 4.

Figura 4: Reator de leito fluidizado circulante (esquerda) e reator de leito fluidizado fixo (direita).

Nos reatores CFB, partículas do catalisador, com diâmetro de 40-150 μm , são lançadas de encontro ao gás de síntese pré-aquecido que é alimentado em alta velocidade (1-2 m/s), alcançando rapidamente a zona de reação, onde trocadores de calor ajudam no controle da temperatura, saindo, pois, produtos, catalisador e gás de síntese não reagido, adentrando um ciclone, onde as partículas de catalisador depositam e a fase gasosa passa por uma válvula que controla o reciclo e produto de topo. O catalisador é realimentado na corrente de gás de síntese.

Já os reatores FFB caracterizam-se como vasos preenchidos por um leito de partículas de catalisador e alimentados através de um distribuidor na parte inferior com gás de síntese. Possuem tubos de arrefecimento internos e ciclones posicionados na saída de gás, destinados a separar a fase gasosa das partículas sólidas do catalisador arrastadas. Apresentam diversas vantagens quando comparados a reatores CFB, em que as partículas de catalisador não se encontram na zona de reação a todo momento, resultando em reatores FFB mais compactos, necessitarem de uma menor quantidade de catalisador e demandar menos energia que reatores CFB de mesma capacidade de produção.

Devido ao alto grau de turbulência nos leitos fluidizados, exibem taxas de transferência de calor bastante elevadas, resultando em uma remoção de calor de reação mais eficiente, permitindo elevadas taxas de conversão, com altas vazões de gás de alimentação, que podem ser alcançadas em altas temperaturas de operação. Apesar disso, os leitos são praticamente isotérmicos. É de extrema importância, porém, que as condições do processo não favoreçam a formação de hidrocarbonetos de cadeia longa, evitando, assim, obstrução dos poros das partículas de catalisador (STEYNBERG et al, 2004; DRY, 2010; JACOBS, DAVIS, 2016; WENG, MEN, 2017).

2.3.2.4 Reatores de Microcanais

São reatores constituídos de milhares de canais de dimensão característica na faixa de 0,1 a 5,0 mm, cujo design compacto favorece a transferência de calor entre os canais nos quais ocorre a reação química, contendo o catalisador, e canais adjacentes contendo água de resfriamento, permitindo a manutenção de uma temperatura ótima e uniforme de maneira precisa de modo a maximizar a atividade e a vida útil do catalisador, levando a uma produtividade extremamente elevada, com alta seletividade e elevadíssimas taxas de conversão, resultando em uma intensificação de processo (SAEIDI et al, 2015; TONKOVICH et al, 2009).

Tais reatores seguem um design modular, ou seja, são projetados e construídos em blocos, cada qual com milhares de canais, que podem ser combinados de forma a alcançar um volume de produção comercialmente significativo. Desta maneira, a combinação de um design modular com a intensificação de processo resulta na redução do custo de capital e operação do processo, resultando, finalmente, em um processo economicamente viável mesmo em pequenas escalas (TONKOVICH et al, 2009).

2.3.3 Catalisadores

Catalisadores apropriados à SFT devem possuir alta atividade de hidrogenação de CO a hidrocarbonetos superiores (DRY, 1996). A princípio, qualquer metal pertencente ao grupo VIII teria atividade catalítica favorável a SFT, porém, somente ferro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni) e rutênio (Ru) se apresentam como apropriados à aplicação a mesma. Os catalisadores de rutênio destacam-se por serem aqueles com atividade catalítica mais elevada, porém, tendo baixíssima disponibilidade e preço elevado, não apresenta viabilidade comercial para uso na indústria. Já os catalisadores de níquel, que também apresentam atividade catalítica bastante elevada, possuem grande seletividade para produção de metano e baixa para alcanos de maior valor agregado, sendo assim um catalisador mais apropriado a processos de metanação. Desta maneira, os únicos catalisadores com relevância comercial são os catalisadores baseados em ferro e cobalto (SCHULZ, 1999; DRY, 2002; DRY, 2004c; LAPPAS, HERACLEOUS, 2016).

Catalisadores de ferro são amplamente empregados devido a seu baixíssimo valor comercial, podendo ser utilizados em processos HTFT (produção de combustíveis e alcanos leves) e LTFT (produção de ceras), sendo adequados a realizar a conversão de gás de síntese com baixa razão H_2/CO por catalisar a reação de WGS, e podendo ser exposto a altas velocidades espaciais; Enquanto catalisadores de cobalto restringem-se aos processos LTFT, convertendo gás de síntese com razão H_2/CO próximas de 2. Desta forma, catalisadores de ferro são bastante adequados a processos CTL e BTL, e catalisadores de cobalto são a escolha em processos GTL (MATAR, HATCH, 2000; STEYNBERG et al, 2004; DRY, 2004a; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).

Como previamente citado, a seletividade dos produtos é um tema de extrema importância para os processos de FT, e uma das principais abordagens diz respeito ao aprimoramento dos catalisadores utilizados e desenvolvimento de novos (CLAEYS, VAN STEEN, 2004; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013). Catalisadores de ferro e cobalto são, pois, objeto de ampla investigação acerca de suas propriedades físicas e químicas e do efeito relativo dos suportes, promotores e aditivos, bem como do preparo e pré-tratamento, na sua atividade catalítica, além de buscas por melhorias capazes de cumprir os requerimentos físicos e mecânicos, como tamanho, porosidade e resistência de partícula, e prolongar o tempo de vida do catalisador, buscando postergar ao máximo sua desativação, causado, em geral, por

envenenamento, principalmente por enxofre, sinterização, desativação de fase ativa, bloqueio de poros e deposição de carbono (DRY, 2004c; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).

2.3.3.1 Catalisadores de Ferro

Utilizados tanto em processo HTFT, quanto LTFT, podem ser sintetizados por precipitação, para uso em processo LTFT (produção de ceras), ou seja, em reatores de leito fixo e reatores de leito lama, garantindo elevada área superficial; ou a partir de ferro fundido, para uso em processo HTFT (combustíveis e químicos), ou seja, em reatores de leito fluidizado, que exigem robustez. A basicidade da superfície catalítica é fator determinante para a atividade em catalisadores de ferro, especialmente para a seletividade de hidrocarbonetos de cadeia mais longa, utilizando-se álcalis Li, Na, K e Rb como promotores. Também se utiliza o cobre como promotor típico, garantindo aumento da redução do óxido de ferro a ferro na etapa de pré-tratamento (DRY, 2004a; DRY, 2004c; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).

Não há definição quanto à fase ativa dos catalisadores de ferro. Sabe-se que Fe^0 é gerado após a redução dos precursores catalíticos, geralmente na forma de hematita ou magnetita pela exposição à atmosfera rica em H_2 ; e que carbetos de ferro são gerados com a exposição à CO ou gás de síntese. Também se sabe que, durante a SFT, Fe^0 é transformado em carbetos de ferro e os carbetos de ferro pré-formados evoluem a outras espécies. Desta maneira, diversos tipos de carbetos de ferro podem ser identificados e devido à coexistência de carbetos de ferro com Fe_2O_3 , Fe_3O_4 e Fe^0 durante a SFT, não se faz possível definir a fase ativa para os catalisadores à base de ferro. Acredita-se, porém que os carbetos de ferro são a fase ativa para a SFT, enquanto que Fe_3O_4 é a fase ativa para a reação WGS (DATYE et al, 2000; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013; CHENG et al, 2018).

2.3.3.2 Catalisadores de Cobalto

Utilizados exclusivamente em processos LTFT, podem ser sintetizados pela coprecipitação de sais de cobalto, bem como por técnicas de impregnação e “spreading”. Devido a seu custo pronunciado, é desejável que a exposição da superfície do metal seja máxima, priorizando, pois, suportes estáveis de elevada área superficial, como Al_2O_3 (alumina) e SiO_2 . Metais nobres são usualmente utilizados como promotores, buscando potencializar o desempenho do catalisador, vez que se acredita que os mesmos ajudam na

dispersão de cobalto metálico na superfície catalítica (DRY, 2004a; DRY, 2004c; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).

A fase ativa é o Co^0 , a forma metálica do cobalto, formado pela redução dos precursores (geralmente nitrato de cobalto) pela exposição à atmosfera rica em H_2 , realizada pela exposição ao gás hidrogênio em temperatura entre 250-450 °C e com alta velocidade linear, buscando minimizar a pressão de vapor do H_2O produzido, evitando sinterização das partículas do catalisador. Observa-se que a atividade catalítica pode ser potencializada por meio de uma etapa de oxidação seguida de uma segunda redução do catalisador de cobalto (NIEMANTSVERDRIET et al, 2013; CHENG et al, 2018).

2.3.3.3 Promoção de Catalisadores

Promotores são componentes adicionados ao catalisador para potencializar ou atribuir dadas características. Eles podem contribuir de duas maneiras principais para a catálise: Em primeiro lugar, os promotores podem otimizar os sítios ativos, bem como alterar a seletividade de um catalisador. Isso ocorre por meio de alterações de natureza eletrônica na superfície do catalisador. Esse tipo de promotor costuma ser chamado de promotor químico (ou eletrônico); Por outro lado, um promotor pode melhorar as propriedades mecânicas, aumentar a área superficial e até mesmo estabilizar as partículas contra a sinterização ao longo de uma reação catalítica. Este tipo de promotor é chamado de promotor estrutural (CHORKENDORFF, NIEMANTSVERDRIET, 2003).

Catalisadores de ferro são afetados de maneira significativa por promotores, principalmente químicos. Tipicamente, os principais promotores estruturais utilizados em catalisadores de ferro são o SiO_2 e Al_2O_3 , que agem estabilizando a estrutura do catalisador; enquanto os principais promotores químicos são álcalis, como Li e, principalmente, K, e agem potencializando a adsorção dissociativa de CO, suprimindo, pois, a formação de metano, bem como outros metais como Mn, Ca, Zn, Cu, Mg, entre outros, que agem aumentando a atividade catalítica e a seletividade (DRY, 2004a).

Catalisadores de cobalto, em geral, parecem menos sensíveis aos promotores químicos, mas seu custo elevado faz com que promotores estruturais sejam de extrema importância para potencializar dispersão e, assim, a área superficial exposta da superfície ativa. Metais nobres são usualmente utilizados como promotores para catalisadores de

cobalto, pois acredita-se que os mesmos ajudam na dispersão de cobalto metálico na superfícies catalítica (DRY, 2004a; DRY, 2004c; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).

2.3.4 Cinética do Processo

A determinação de modelos e relações cinéticas usualmente depende de um conhecimento razoável do mecanismo reacional, ou seja, das reações elementares para a determinação da reação que definiria a cinética do processo. Vez que o mecanismo reacional da SFT ainda é tema não completamente elucidado, a determinação de um modelo cinético depende de uma suplementação de dados experimentais (BOEKEL, TIJSKENS, 2001; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).

Originalmente, após diversas suposições realizadas acerca da natureza reacional da SFT sobre catalisadores de ferro, considerando as etapas para a formação dos monômeros, obteve-se a Equação (15).

$$r_{FT} = A \frac{P_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + K_{H_2O} P_{H_2O}} \quad (15)$$

onde r_{FT} é a taxa reacional da SFT, P_i é a pressão parcial da espécie i , K_i é a constante de equilíbrio da espécie i , A é a constante de velocidade efetiva da espécie i , que veio a ser modificada em relação a ordem no reagente H_2 , obtendo-se a Equação (16).

$$r_{FT} = A \frac{P_{H_2}^{0,5} P_{CO}}{P_{CO} + K_{H_2O} P_{H_2O}} \quad (16)$$

As implicações desta reação do ponto de vista teórico seriam de que, para sua validade, um mecanismo reacional deveria considerar que o hidrogênio participaria na SFT diretamente da fase gasosa, e não adsorvido na superfície catalítica. Uma relação mais apropriada ao que é conhecido acerca da SFT preveria que ambos, CO e H_2 , passam por uma etapa de adsorção à superfície catalítica para que ocorra reação. Tal relação é dada pela Equação (17).

$$r_{FT} = A \frac{P_{H_2}^{0,5} P_{CO}}{(1 + K_{CO} P_{CO})^2} \quad (17)$$

o termo constante tem por finalidade prever a possibilidade de sítios vagos. A relação demonstra que não há efeito da formação do produto H₂O na cinética reacional da SFT. Análises experimentais atestam a precisão de tal relação.

Da mesma maneira, a taxa reacional da SFT para catalisadores de cobalto é dada por meio da relação representada pela Equação (18), que é obtida por meio de estudos relativos à natureza reacional da SFT sobre catalisadores de cobalto (NIEMANTSVERDIET et al, 2013).

$$r_{FT} = A \frac{P_{H_2}^{0,75} P_{CO}^{0,5}}{(1 + K_{CO} P_{CO}^{0,5})^2} \quad (18)$$

2.3.5 Processo FT usando correntes de entrada ricas em CO₂

Como previamente mencionado, define-se gás de síntese como uma mistura de gás hidrogênio e monóxido de carbono (MATAR, HATCH, 2000). Porém, o produto da gaseificação do carvão e da biomassa, bem como o produto da reforma e da oxidação do GN, é na verdade uma mistura contendo H₂, CO, CO₂, e outros gases em menor proporção, dita “gás de síntese cru” (AASBERG-PETERSEN et al, 2004). Muitas vezes, a quantidade de CO₂ presente é bastante expressiva, acarretando em elevados custos de remoção e purificação do gás de síntese, o que torna o processo XTL mais oneroso. Diversos estudos, porém, têm discutido as vantagens da eliminação das etapas de remoção de CO₂ antes da SFT, caso esse aja como inerte ou, até mesmo, possa ser hidrogenado juntamente com o CO, elevando, pois, até mesmo a eficiência do processo (YAO et al, 2011).

Tal questão é particularmente importante em processos de gaseificação pouco eficientes que podem produzir gás de síntese com alto teor de CO₂, principalmente em processos BTL (YAO et al, 2011; PANDEY et al, 2015), bem como na produção de gás de síntese a partir de GN com alto teor de CO₂ já presente, como, por exemplo, o GN oriundo do pré-sal brasileiro, cujo a concentração de CO₂ pode alcançar 45% mol. Em tais condições, o GN encontra-se fora dos padrões exigidos pela ANP e necessariamente precisaria passar por uma etapa de tratamento para a remoção de CO₂. O processo GTL é, mais uma vez, uma alternativa para o melhor aproveitamento de tal matéria-prima (ALMEIDA et al, 2002; GEO EXPRO, 2017).

Para a SFT utilizando catalisadores de cobalto, estudos concluíram que CO_2 age como diluente para a reação de SFT, ao mesmo tempo em que é reagente para a metanação, mesmo quando promotores da reação de WGS, que é reversível, são adicionados ao catalisador (RIEDEL et al, 1999). Há também estudos que demonstram a ocorrência de hidrogenação de CO_2 a hidrocarbonetos superiores em condições específicas, ainda que diferentes taxas CO/CO_2 resultem em distribuições de produtos distintas e que os produtos de hidrogenação sejam em grande parte metano e parafinas de cadeia curta (YAO et al, 2010).

Já para a SFT utilizando catalisadores de ferro, que possuem atividade para reação de WGS, muitos acreditam que a presença de CO_2 inibe a reação de WGS, diminuindo a formação de CO_2 durante a SFT e fazendo com que o oxigênio seja removido, preferencialmente, como H_2O pela reação de WGS, resultando em uma diminuição da razão H_2/CO e aumentando a seletividade a hidrocarbonetos superiores (KRISHNAMOORTHY et al, 2002). Por outro lado, há estudos que estabelecem que ocorre a hidrogenação do CO_2 , com elevada seletividade para hidrocarbonetos leves, quando a pressão parcial de CO é suficientemente baixa (RIEDEL et al, 1999; YAO et al, 2011).

De toda maneira, observa-se que processos XTL podem ser realizados sem que haja necessariamente a remoção de CO_2 do gás de síntese destinado a SFT, principalmente em processos que utilizem catalisadores de ferro, e até mesmo que a não remoção de CO_2 pode resultar em ganhos de aproveitamento de carbono no processo (RIEDEL et al, 1999; KRISHNAMOORTHY et al, 2002).

2.3.6 Parâmetros de Operação de interesse em Processos FT

Os principais parâmetros operacionais na SFT são:

- i) Pressão – A distribuição dos produtos da SFT depende em alto grau das condições operacionais de processo, principalmente: o catalisador utilizado, a temperatura, pressão e velocidade espacial de gás (GHSV). As reações de SFT são altamente exotérmicas, portanto, uma alta pressão operacional permite controle mais adequado da remoção de calor. Estudos recentes mostram também que a pressão possui um efeito positivo na conversão de CO , na extensão reacional e na seletividade dos produtos de cadeia longa. Além disso, a alta pressão reduz a produção de metano, produto indesejado na SFT (SCHULZ, 1999; DRY, 2004a). Além disso, a alta pressão operacional reduz a razão olefina/parafina nos produtos

da SFT, ou seja, há uma diminuição significativa na seletividade de olefina, enquanto a seletividade para produtos parafínicos é favorecida (GORIMBO et al, 2018).

- ii) Temperatura – Temperatura é a variável mais importante a ser considerada na SFT. Catalisadores de cobalto operam LTFT, com temperaturas na faixa de 200 a 240 °C, enquanto catalisadores de ferro podem operar LTFT e HTFT, esses últimos com temperaturas na faixa de 300 a 350 °C. Uma vez que a SFT é essencialmente exotérmica, é natural que a reação seja favorecida a temperaturas mais elevadas, ou seja, a taxa de produção aumenta com a temperatura. Porém, o caminho termodinâmico natural das reações envolvidas na SFT leva a metanação, ou seja, altas temperatura estão geralmente ligadas a menor seletividade de produtos de cadeia longa. Além disso, a temperatura é um parâmetro que deve ser altamente estável de modo a evitar a desativação do catalisador (STEYNBERG et al, 2004; DRY, 2004a).
- iii) GHSV – Estudos apontam que a velocidade espacial tem efeito negativo na conversão durante a SFT. Além disso, altas GHSV levam a baixa seletividade para parafinas. Em geral, os hidrocarbonetos mais leves aumentam a seletividade com diminuição da GHSV, enquanto a seletividade em relação à hidrocarbonetos pesados (acima de C5) diminui com a diminuição do GHSV. Por outro lado, a seletividade do metano não se mostra sensível a GHSV, enquanto a seletividade de CO₂ aumenta significativamente com a diminuição da GHSV (GORIMBO et al, 2018).

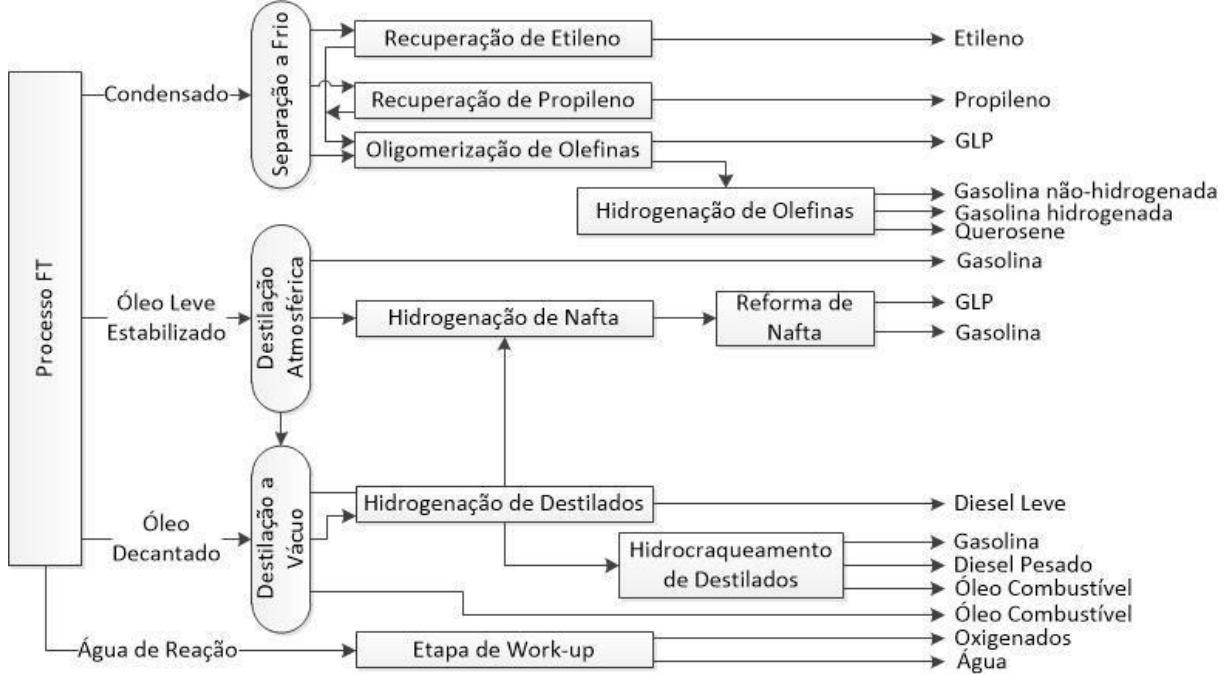
2.4 Processamento e “Refino” dos Produtos de FT

O produto gerado no processo FT é, em geral, uma mistura complexa de hidrocarbonetos e até mesmo impurezas, como subprodutos, coque, e material particulado arrastado (catalisador). Desta maneira, etapas de separação, tratamento e refino podem se fazer necessárias para a obtenção dos produtos de interesse. Produtos valiosos, como α -olefinas lineares, podem ser extraídos do produto primário obtido nos processos FT. Historicamente, o refino de produtos FT concentra-se, principalmente, na obtenção de combustíveis de alta qualidade.

Os principais processos de refino de produtos de FT são: a oligomerização de olefinas, que é seguida de hidrogenação para obtenção de gasolina não-hidrogenada, gasolina hidrogenada e querosene; e o hidrocraqueamento, que transforma produtos FT pesados (ceras)

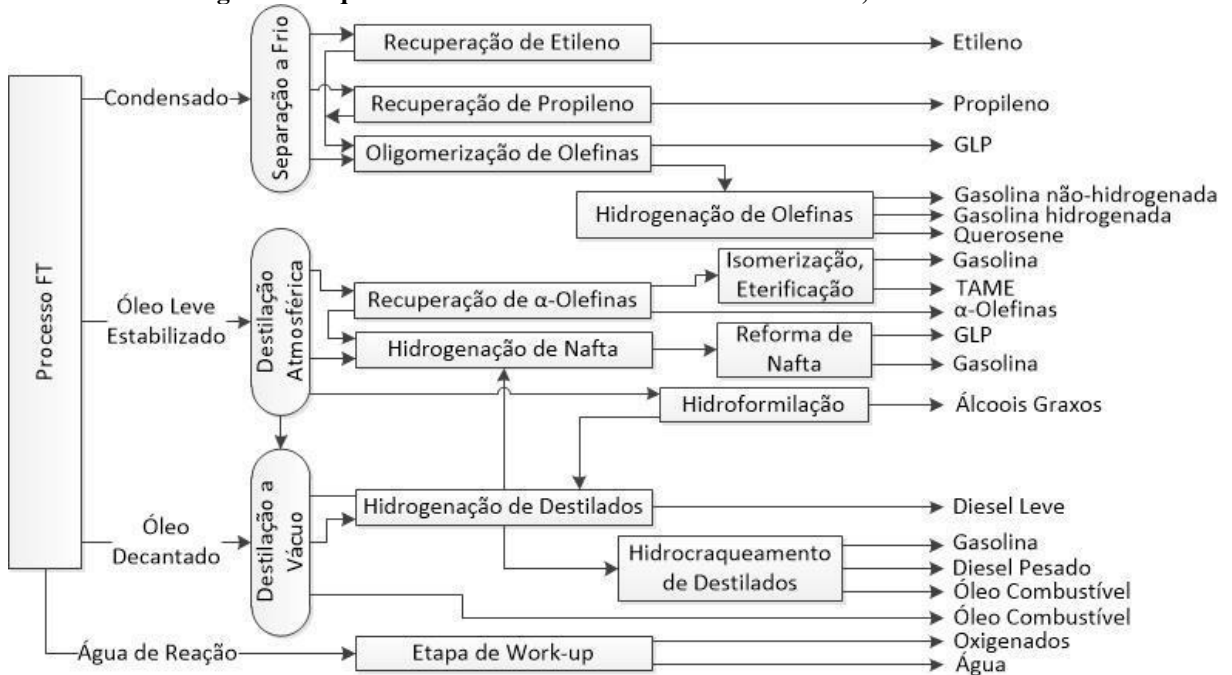
em combustíveis de alta qualidade (principalmente o Diesel). As Figuras 5, 6 e 7, a seguir, são representações esquemáticas das refinarias de produtos FT da SASOL em suas unidades em Secunda e em Mossel Bay (DANCUART et al, 2004).

Figura 5: Esquema original da refinaria da Sasol em Secunda, África do Sul.



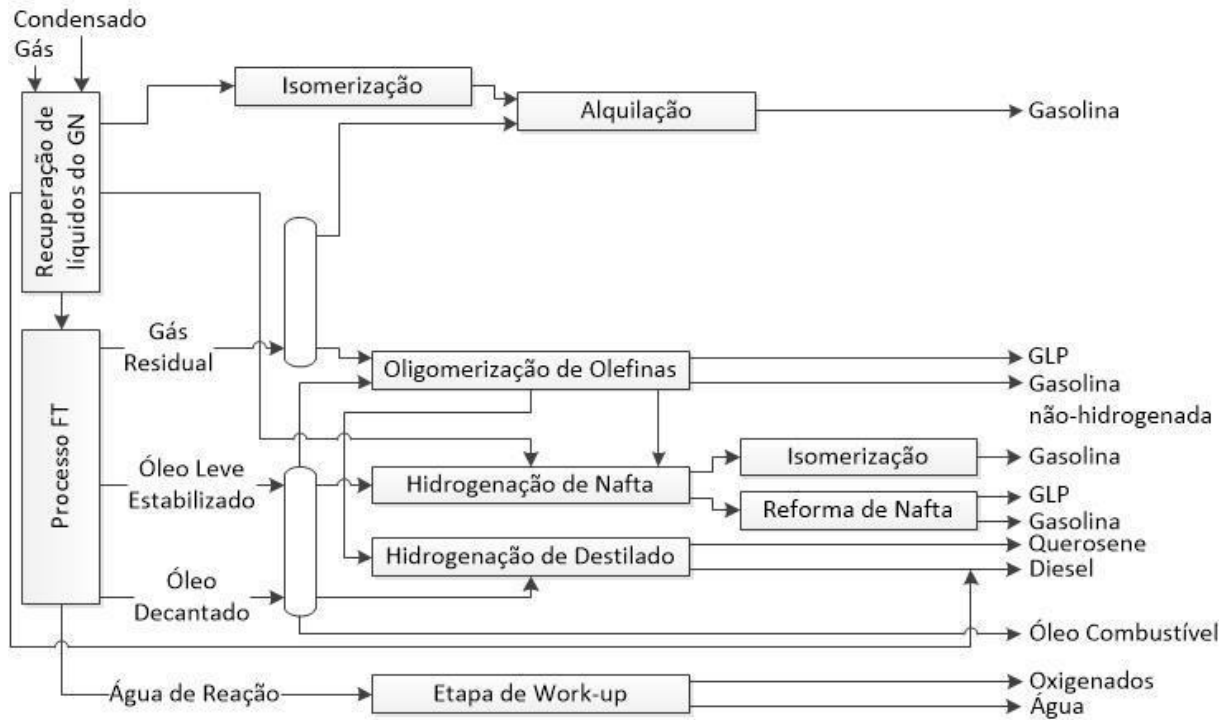
Adaptado de Dancuart et al (2004).

Figura 6: Esquema atual da refinaria da Sasol em Secunda, África do Sul.



Adaptado de Dancuart et al (2004).

Figura 7: Esquema da refinaria da PetroSA em Mossel Bay, África do Sul.



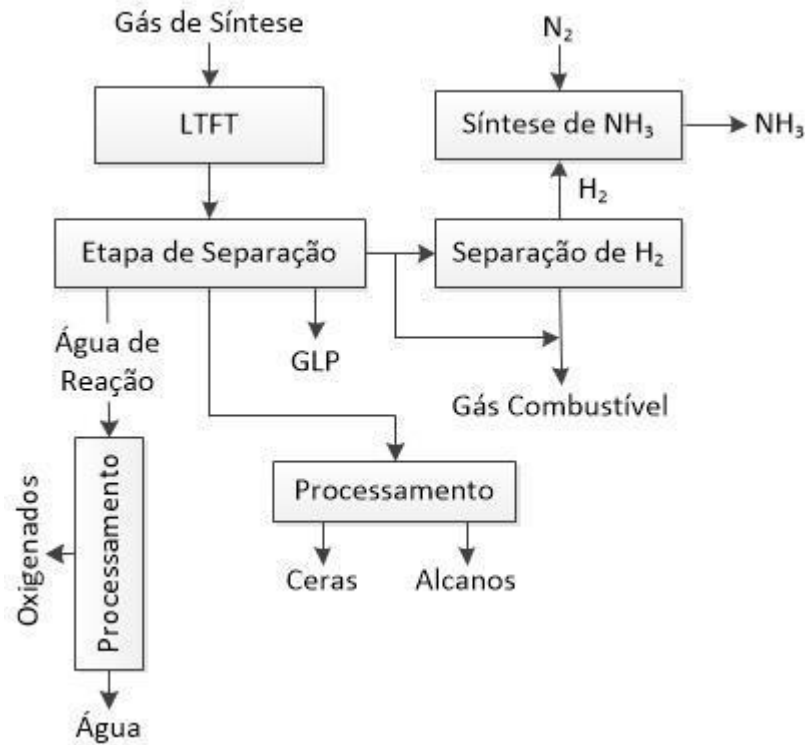
Adaptado de Dancuart et al (2004).

2.5 Plantas Comerciais de Processos XTL

Até o ano de 2017, ao menos 27 plantas comerciais operavam processos XTL que utilizam a SFT (37 XTL PLANTS, 2017), sendo o GN a principal matéria-prima utilizada mundialmente nestes processos (NIEMANTSVERDRIET et al, 2013). Os principais operadores incluem Shell, Sasol, Chevron, Qatar Petroleum, PetroSA, entre outros. Algumas características das principais plantas existentes:

- i) Sasol 1 (Sasolburg, África do Sul) – Gás de síntese purificado, produzido a partir de GN, é alimentado em reatores do tipo Slurry Phase (leito lama), operando LTFT e utilizando catalisador de ferro promovido por potássio. Esses reatores são operados em temperatura (210-230 °C) e pressão (20-30 bar) controladas, com o objetivo de maximizar a produção de alcanos, alcenos e ceras lineares. Estes produtos são hidroprocessados para converter todos os alcenos e compostos oxigenados em alcanos. Após a recuperação do GPL (C3 e C4) do gás residual de processo, hidrogênio é extraído e utilizado, principalmente, na síntese de amônia. O saldo do gás residual é vendido como gás combustível (DRY, 2004b; STEYNBERG et al, 2004).

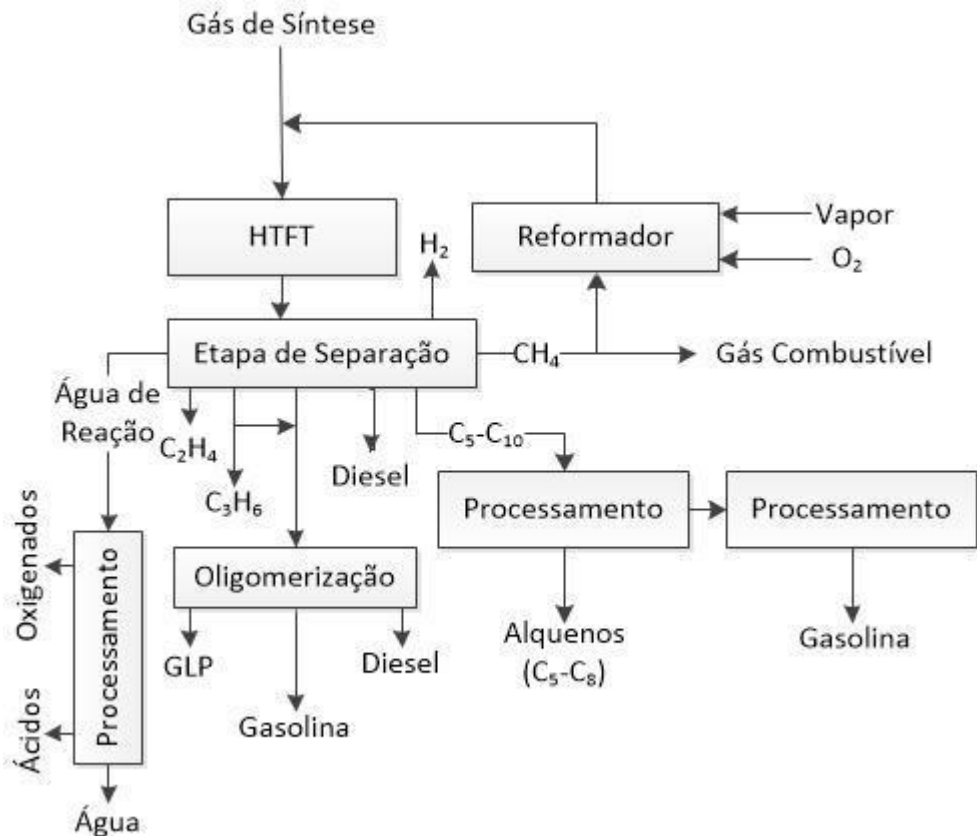
Figura 8: Representação esquemática do funcionamento da Sasol 1.



Adaptado de Dry (2004b).

- ii) Sasol 2 e 3 (Secunda, África do Sul) – O gás de síntese, produzido principalmente a partir de carvão (complementado por gás natural), é alimentado a reatores de leito fluidizado fixo conhecidos como Sasol Advanced Synthol (SAS), operando HTFT e utilizando catalisador de ferro promovido por potássio. Esses reatores são operados à temperatura (310-340 °C) e pressão (25 bar) controladas. As condições operacionais visam à produção de alcenos e gasolina. Como a SFT produz um amplo espectro de produtos, variando de metano a hidrocarbonetos pesados, a separação e o refino dos produtos se faz necessária (DRY, 2004a; DRY, 2004b; STEYNBERG et al, 2004).

Figura 9: Representação esquemática do funcionamento da Sasol 2 e 3.



Adaptado de Dry (2004b).

- iii) Shell Middle Distillate Synthesis (Bintulu, Malásia) – A planta Shell MDS baseada em gás de síntese, produzido a partir da POX do gás natural a alta pressão e com temperatura de aproximadamente 1400 °C com uma razão H₂/CO de aproximadamente 1,7, que é adicionado de gás hidrogênio, fornecido pela reforma a vapor do gás residual do processo FT, até alcançar a razão H₂/CO aproximada de 2,1. Utiliza reatores multi-tubulares de leito fixo, com catalisador de colbato suportado por SiO₂ ou TiO₂. Esses reatores são operados em temperatura (200-230 °C) e pressão (30 bar) controladas com objetivo de produzir ceras. As ceras produzidas no processo FT são então processadas de acordo com o interesse para produzir, por exemplo, diesel e querosene de alta qualidade (DRY, 2004b; STEYNBERG et al, 2004; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).

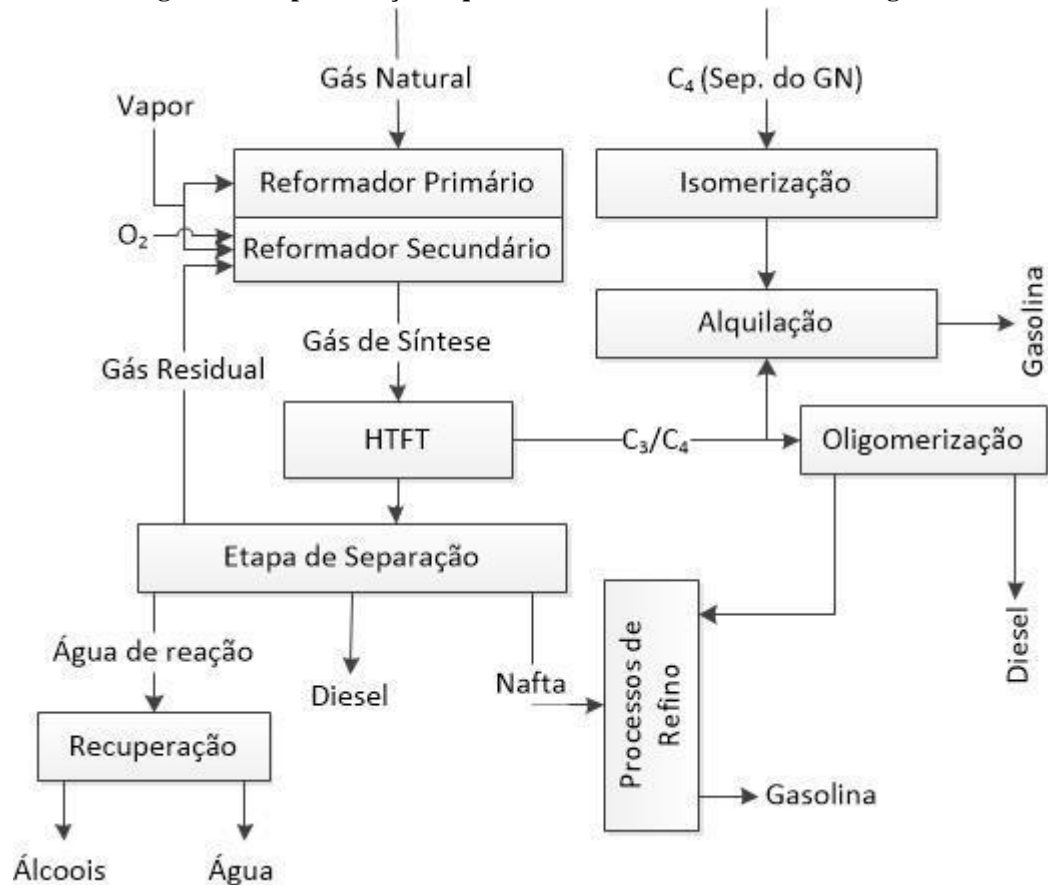
Figura 10: Representação esquemática do funcionamento da Shell MDS.



Adaptado de Dry (2004b).

- iv) PetroSA Moss gas (Mossel Bay, África do Sul) – Gás de síntese, produzido a partir de gás natural, é alimentado em reatores CFB, operando HTFT e utilizando catalisador de ferro promovido por potássio. Esses reatores são operados em temperatura (310-340 °C) e pressão (25 bar) controladas. Uma ampla gama de produtos é produzida e etapas de separação e refino são necessárias. C3 outros hidrocarbonetos pesados presentes no gás residual do processo FT são recuperados e o restante do gás, contendo gás de síntese não convertido, CO₂, CH₄, e hidrocarbonetos leves é reciclado para os reformadores secundários da unidade de produção de gás de síntese (DRY, STEYNBERG, 2004; DRY, 2004a; DRY, 2004b; STEYNBERG et al, 2004).

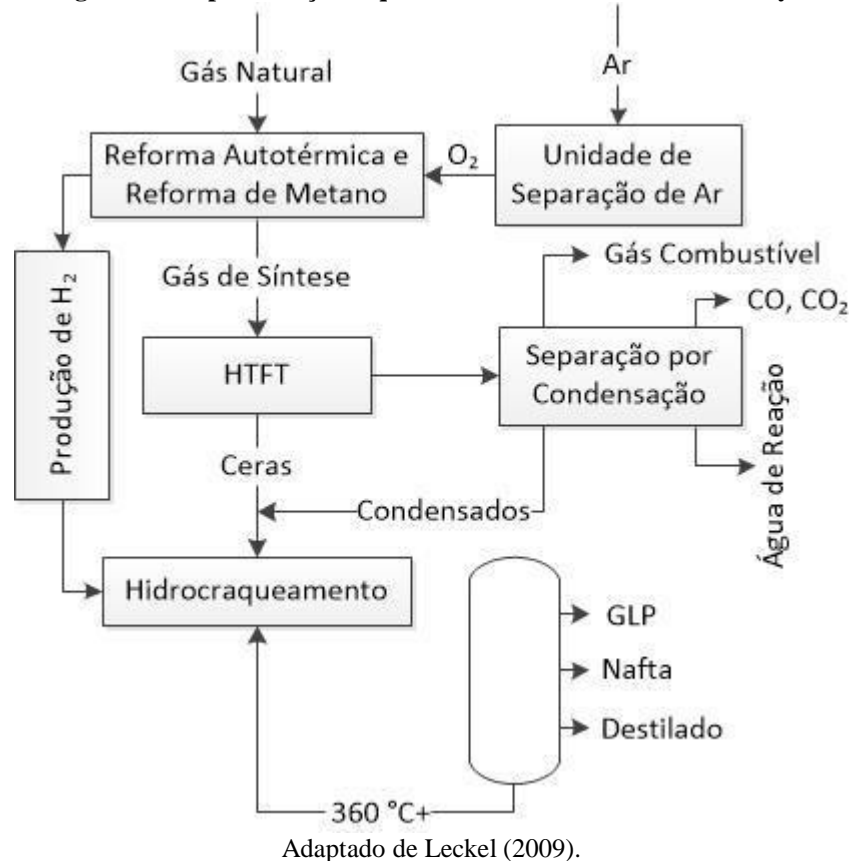
Figura 11: Representação esquemática do funcionamento da Moss gas.



Adaptado de Dry (2004b).

- v) Oryx (Ras Laffan, Qatar) – A planta utiliza tecnologia de SFT da Sasol e processamento da Qatar Petroleum. Gás de síntese, produzido a partir de gás natural, é alimentado em reatores slurry phase (leito lama), operando LTFT e utilizando catalisador de cobalto suportado por Al₂O₃. Esses reatores são operados em temperatura (230 °C) e pressão (25 bar) controladas. O principal produto na SFT são ceras que são processadas de acordo com o interesse para produzir, por exemplo, diesel, nafta e GLP. (LECKEL, 2009; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).

Figura 12: Representação esquemática do funcionamento da Oryx.



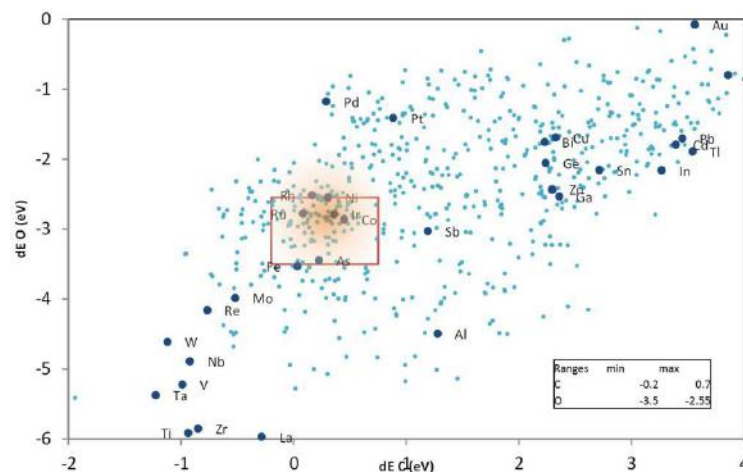
- vi) Escravos GTL (Escravos, Nigéria) – Iniciada em 2013, utiliza tecnologia de Processo FT da Sasol (mesma implementada em Oryx) e processamento da Chevron. Desta maneira, gás de síntese, produzido a partir de gás natural, é alimentado em reatores slurry phase (leito lama), operando LTFT e utilizando catalisador de cobalto suportado por Al_2O_3 . Esses reatores são operados em temperatura ($230\text{ }^\circ\text{C}$) e pressão (25 bar) controladas. O principal produto na SFT são ceras que são processadas de acordo com o interesse para produzir, por exemplo, diesel, nafta e GLP. (LECKEL, 2009; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).
- vii) Pearl (Ras Laffan, Qatar) – Maior planta comercial XTL em operação no mundo, pertence à Shell e é completamente baseada na planta Shell MDS, tendo, também, ceras por principal produto da SFT. O principal objetivo desta planta, porém, é a produção de óleo base pra lubrificantes (LECKEL, 2009; NIEMANTSVERDRIET et al, 2013).

3 Análise Tecnológica

Apesar do caráter promissor da SFT, desafios atuais devem ser endereçados, como a necessidade cada vez maior por processos mais baratos e eficientes, principalmente no que tange aos catalisadores utilizados para a mesma. Inovações buscam dar conta das principais limitações dos catalisadores existentes, investigando diferentes suportes e promotores, além do uso de catalisadores mistos. Neste trabalho, foi realizada uma busca bibliográfica utilizando por palavras-chaves os termos “Fischer-Tropsch”, “catalisador” e “catalyst” em diferentes plataformas digitais, selecionando-se apenas as publicações cujo ano fosse superior a 2018 em periódicos com elevado fator de impacto. Alguns dos resultados mais promissores desta literatura recente são apresentados na Tabela 1.

Muitos dos estudos focam na redução de custo de catalisadores existentes e estabelecidos, mantendo o desempenho. Em seus estudos, Van Helden et al (2019) demonstram que, por meio de análises DFT (Teoria do Funcional da Densidade), seria possível identificar ligas metálicas que poderiam possuir propriedades eletrônicas e de adsorção semelhantes às aquelas apresentadas pelo cobalto, que poderiam, assim, substituir o mesmo no uso para a SFT, como pode ser visto na Figura 13. Como prova de tal, uma variedade de amostras de catalisadores bimetálicos de liga níquel-cobalto (Co-Ni) foi preparada e avaliada, obtendo-se os resultados mostrados na Tabela 2. Descobrimo-se, assim, que, até o teor de níquel de 25%, catalisadores desenvolvidos a partir dessas ligas de Co-Ni, relativamente mais baratas que catalisadores de cobalto puro, apresentam desempenho semelhante a estes durante a STF.

Figura 13: Mapeamento de sistemas de ligas binárias estáveis e metais puros de acordo com as energias de adsorção de oxigênio (dE O) e carbono (dE C).



Adaptado de Van Helden et al (2019).

Tabela 1: Principais dados da literatura recente em desenvolvimento de catalisadores da SFT.

Sistema Catalítico	Método de Síntese	Reator	Temp. (°C)	P (bar)	GHSV / WHSV [†]	Corrente de entrada	Conversão	Estabilidade (TOS)	Seletividade	Referência
Co-Ni	Impregnação	Leito lama CSFR	230	19	-	-	65,00%*	-	C5+	Van Helden et al. (2019)
Ag-Co/Al ₂ O ₃	Coimpregnação	Leito Fixo	220	25	4000 h ⁻	H ₂ :CO:N ₂ 16:8:1	71,30%*	-	C5+	Xu et al. (2019)
Co-Cr/AC	Impregnação	Leito Fixo	220	30	2000 h ⁻	H ₂ :CO 2:1	47,00%*	-	C2-C4 olefinas C2-C4 parafinas C5+	Zhao et al. (2019)
Co/Y-β	Impregnação	Leito Fixo	260	20	1064 h ⁻	H ₂ :CO:N ₂ 16:8:1	93,40%*	36 horas	C5-C12 gasolina	Zhuo et al. (2020)
Co/Co ₂ C@MnO	Coprecipitação	Leito Fixo	250	1	3000 $\frac{mL_{syngas}}{g_{cat} \cdot h}$	H ₂ :CO 2:1	55,50%*	-	C2-C4 olefinas C2-C4 parafinas C5+	Sun et al. (2020)
Co ₃ O ₄ -TTAB-SiO ₂	Hidrotérmico	Leito Fixo	220	20	-	H ₂ :CO 2:1	-	-	-	Cheng et al. (2018)
Co/Al ₂ O ₃ -Zr-CN	Impregnação	Leito Fixo	200	20	1000 h ⁻	H ₂ :CO:N ₂ 6:3:1	79,30%*	48 horas	C5+	Guo et al. (2019)
Co/HAP	Impregnação	Leito Fixo	230	20	770 mL _{g_{cat}} ⁻ h ⁻	H ₂ :CO:Ar 2:1:1	83,00%*	60 horas	C5+	Munirathnam et al. (2019)
Metal/Cinzas	Impregnação	Leito Fixo	240 250	16	3600 mL _{g_{cat}} ⁻ h ⁻	H ₂ :CO:Ar 4:2:1	-	-	-	Benedetti et al. (2020)
Na-CoCu/TiO ₂	Precipitação/ impregnação	Leito Fixo	250	50	3000 mL _{g_{cat}} ⁻ h ⁻	H ₂ :CO ₂ :N ₂ 73:24:3	18,40%**	200 horas	C5+	Shi et al. (2018)
FeKCo	Coimpregnação	Leito Fixo	250	20	-	H ₂ :CO:N ₂ 6:3:1	58,00%*	60 horas	C2-C4 olefinas C9-C16 C2-C4 olefinas C2-C4 parafinas C5+	Martinez del Monte et al. (2019)
Mn-Na-Zr	Coprecipitação	Leito Fixo	320	30	2040 mL _{g_{cat}} ⁻ h ⁻	H ₂ :CO ₂ :Ar 69:23:8	38,60%**	-	C5-C15	Liang et al. (2019)
Fe-La-Zr	Coprecipitação	Leito Fixo	300	10	1800 mL _{g_{cat}} ⁻ h ⁻	H ₂ :CO:CO ₂ :Ar 40:40:15:50	89,00%**	300 horas	-	Musso et al. (2019)
Fe-Cu-K-La/TiO ₂	Impregnação	Leito Fixo	300	11	3600 mL _{SFTP} ⁻ h ⁻	H ₂ :CO ₂ :Ar 18:6:1	23,10%**	20 horas	C5-C7	Borriboon et al. (2018)
Fe-Ni-Ce	Hidrotérmico	Leito Fixo	260	2	-	H ₂ :CO 1:1	-	-	C2-C4 olefinas C2-C4 parafinas C5+	Abbasi et al. (2019)
FeMnCu/h-BN	Impregnação	Leito Fixo	280	20	-	H ₂ :CO 2:1	33,10%*	120 horas	C5+	Wang et al. (2019)

SFT Standard Temperature and Pressure – sigla em Inglês para Condições Padrão de Temperatura e Pressão (CPTP), cujos valores são 273,15 K e 10⁶ Pa.

[†] dados constam exatamente como na literatura de referência.

* valor relativo à conversão de CO.

** valor relativo à conversão de CO₂.

≈ denota valor aproximado e quando assim especificado na literatura de referência.

^ valor aproximado retirado de recurso gráfico apresentado na literatura de referência.

Fonte: Produção do próprio autor.

Tabela 2: Resultado dos testes de SFT para catalisadores de liga Co/Ni.

Catalisador	Conversão de Gás de Síntese (%)	Taxa Reacional ($10^6 \text{ mol CO} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Seletividade de Metano (% _C)	Seletividade C5+ (% _C)	%CO convertido em CO ₂
CoNi	66 ± 2	6,1	6,5 ± 0,6	81 ± 3,0	2,2 ± 0,1
Co ₂ Ni	67 ± 1	5,0 ± 0,4	6,2 ± 0,3	87 ± 0,2	1,9 ± 0,3
Co ₃ Ni	65 ± 3	5,1	4,7 ± 0,2	89 ± 1,0	3,3 ± 0,3
Co ₅ Ni	67 ± 1	5,1 ± 0,1	5,2 ± 0,1	88 ± 0,1	2,3 ± 0,2
Co	62 ± 1	12,0 ± 1,2	4,6 ± 0,2	88	2,0 ± 0,2

Adaptado de Van Helden et al (2019).

Xu et al (2019) investigam o uso da prata como promotor em substituição a outros metais nobres de maior valor agregado, como platina, rênio e rutênio, por exemplo. Por meio de experimentos, concluem que a prata, em quantidade específica ótima, possui efeito promotor positivo, aumentando as taxas de conversão de CO e a seletividade para produtos desejados (faixa C5+), como pode ser observado na Tabela 3, concluindo que esses se devem ao aumento dos sítios ativos proporcionado por uma melhor dispersão do cobalto pela superfície catalítica. Tais conclusões apoiam-se em resultados obtidos em testes de redução de temperatura programada (TRP) e quimissorção de H₂, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 3: Resultado dos testes de SFT para catalisadores Co/Al₂O₃ promovido por Ag.

Catalisador	Conversão de CO (%)	Seletividade de CO ₂ (%)	Seletividade de Metano (%)	Seletividade C2-C4 (%)	Seletividade C5+ (%)	Taxa Reacional ($\text{mmol}_{\text{CO}}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h})$)
Co/Al ₂ O ₃	60,7	0,7	7,9	9,6	81,8	45,5
0,05Ag-Co/Al ₂ O ₃	64,2	0,7	7,6	9,6	82,1	48,2
0,1Ag-Co/Al ₂ O ₃	71,3	0,8	7,0	8,6	83,6	53,5
0,2Ag-Co/Al ₂ O ₃	64,9	0,9	7,7	8,9	82,5	48,7

Adaptado de Xu et al (2019).

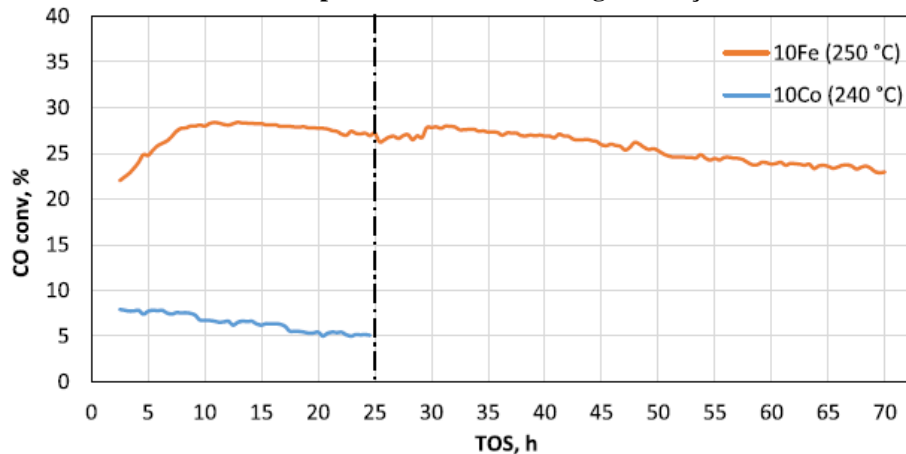
Tabela 4: Extensão da redução do catalisador e dispersão de Co.

Catalisador	Extensão da redução de Co (%)	Captura de H ₂ ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$)	Dispersão do Co (% _C)
Co/Al ₂ O ₃	58	83	6,12
0,05Ag-Co/Al ₂ O ₃	65	98	7,24
0,1Ag-Co/Al ₂ O ₃	68	111	8,18
0,2Ag-Co/Al ₂ O ₃	69	104	7,64

Adaptado de Xu et al (2019).

Por outro lado, similaridades físico-químicas observadas entre o resíduo de gaseificação de biomassa e partículas de carvão ativado levaram Benedetti et al (2020) a investigar o uso daqueles em substituição a esses. Resíduo de gaseificação selecionado e tratado foi utilizado como suporte para de catalisadores da SFT. Experimentos demonstram que tal substituição é viável, principalmente para suporte de catalisadores de ferro, que se mostram estáveis, como pode ser visto na Figura 14, possibilitando, assim, o uso de um material que atualmente não possui aplicação em substituição a um material que atualmente possui ônus.

Figura 14: Variação da conversão de CO em relação ao tempo de operação (TOS) para catalisadores de ferro e de cobalto suportados em resíduo de gaseificação de biomassa.

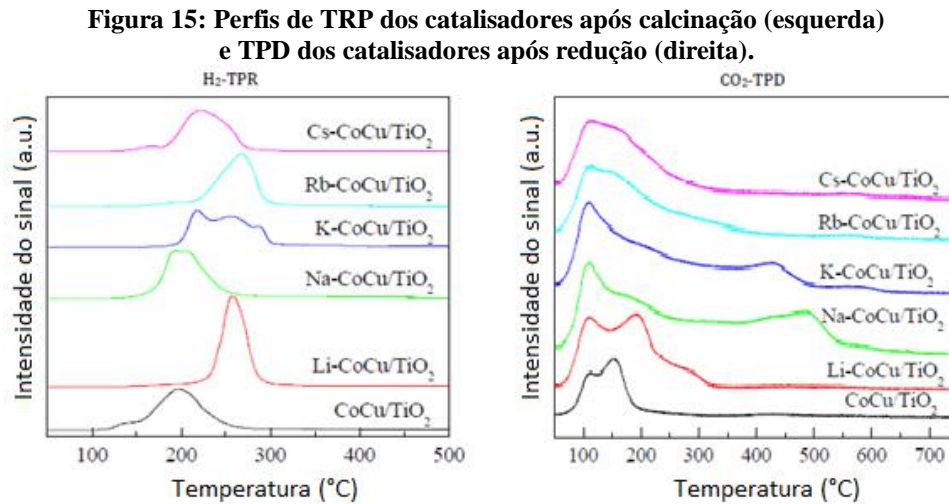


Adaptado de Benedetti et al (2020).

Outra importante questão atual é relativa à hidrogenação do dióxido de carbono. Neste caso, há destaque especial para catalisadores de ferro (YAO et al, 2011). Boreriboon et al (2018) investigam o efeito sinérgico da adição de um segundo metal (cobalto ou cobre) em catalisadores com base em ferro, concluindo que a mesma é capaz de promover a conversão direta de CO_2 a hidrocarbonetos. Além disso, avaliam o efeito promotor de potássio e lantânio em tais catalisadores bimetálicos, demonstrando que a incorporação dos mesmos ao catalisador efetivamente melhora a seletividade a hidrocarbonetos superiores. Apontam, porém, que se deve observar o teor de promotor utilizado, visto que a efetivação desta seletividade dá-se, possivelmente, pela conversão de CO_2 em CO e posterior conversão do mesmo.

Os efeitos citados são observados por Martínez del Monte et al (2019) na hidrogenação do CO, ao concluir que há um efeito sinérgico da promoção por cobalto e potássio em catalisadores de ferro resultando em maior atividade e seletividade a hidrocarbonetos superiores, quando comparado a catalisadores de ferro puros.

Shi et al (2018) investigam o efeito de alguns álcalis (lítio, sódio, potássio, rubídio e céσιο) em catalisadores de base cobalto-cobre na hidrogenação direta de CO_2 , observando que a introdução dos mesmos possui efeito positivo na adsorção de CO_2 enquanto impacta negativamente a quimissorção do H_2 , o que é observado por meio de experimentos de TPR e TPD, os quais são expostos na Figura 15, levando, assim, a supressão da seletividade de metano e potencializando a seletividade a produtos C_5+ .



Adaptado de Shi et al (2018).

Enquanto isso, Wang et al (2019) demonstram que, em catalisador de base ferro suportado em nitreto de boro hexagonal (h-BN), efeito sinérgico de cobre e manganês é capaz de efetivamente aprimorar a seletividade a produtos C_5+ da SFT e suprimir a metanação do CO . Os resultados obtidos nos experimentos realizados são apresentados na Tabela 5. A promoção por meio do manganês também é investigada na hidrogenação direta do CO_2 por Liang et al (2019), em catalisadores de ferro promovidos por sódio. A promoção por sódio, álcali, tem efeito na conversão direta do CO_2 , enquanto a promoção do manganês, da mesma maneira, aprimora a seletividade a produtos C_5+ da SFT e suprimir a metanação do CO_2 .

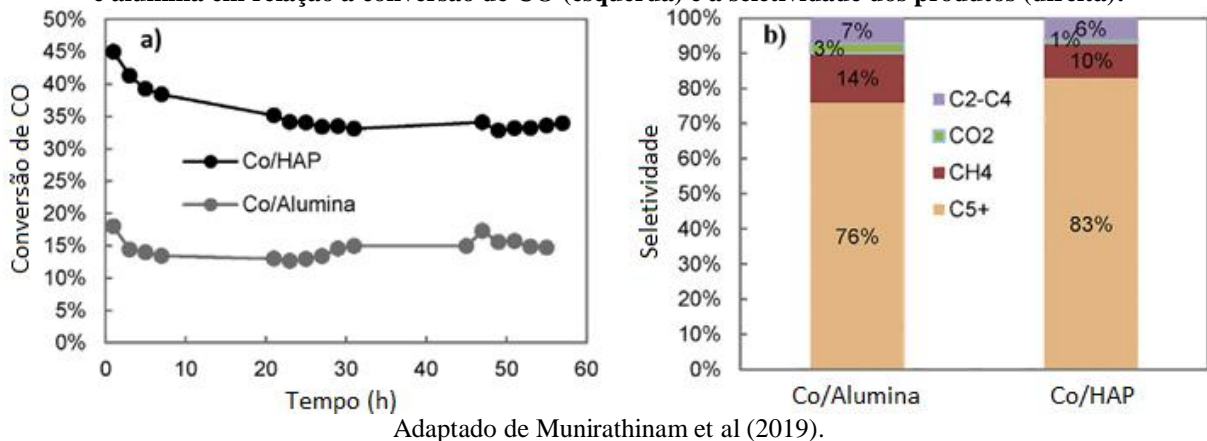
Tabela 5: Resultado dos testes de SFT comparando os catalisadores.

Catalisador	Fe/BN	FeCu/BN	FeMn/BN	FeMnCu/BN
TOS (h)	120	120	120	120
Conversão de CO (%)	12,2	34,4	28,5	33,1
Conversão de H_2 (%)	10,7	27,7	26,8	27,4
Seletividade de CO_2 (mol%)	6,5	18,8	11,2	11,4
CH_4	28,0	21,6	21,8	21,9
$\text{C}_2\text{-C}_4$	45,2	38,2	43,9	36,9
C_5+	26,8	40,2	34,3	41,2

Adaptado de Wang et al (2019).

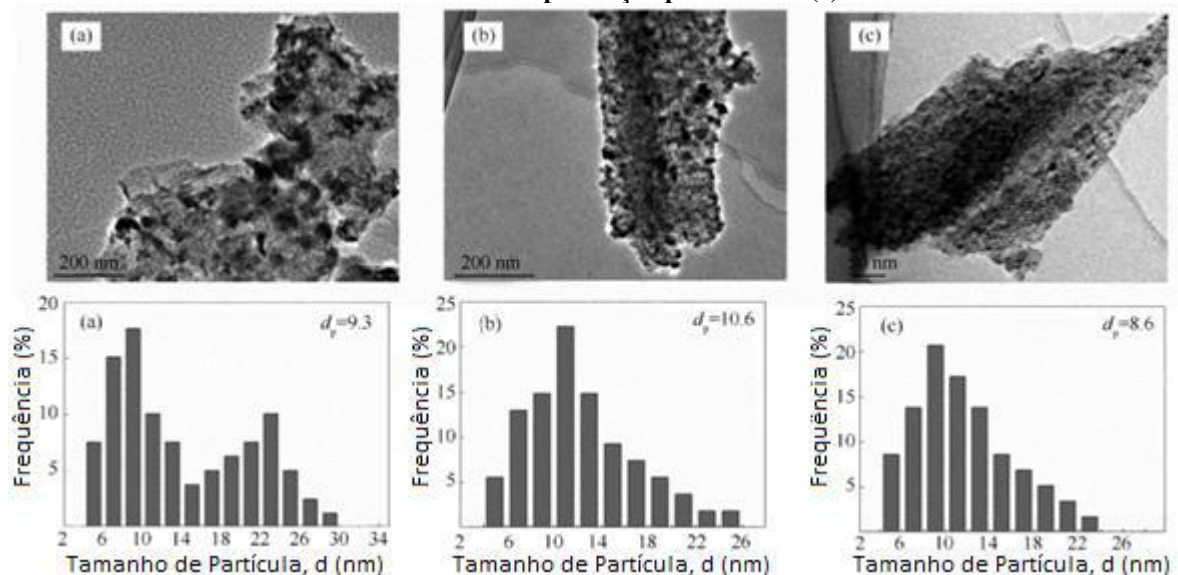
Inovações quanto ao suporte utilizado também são propostas: estudos realizados por Munirathinam et al (2019) mostram que um catalisador de cobalto suportado por hidroxiapatita (HAP) possui desempenho superior a um catalisador de cobalto suportado por alumina comercial sob as mesmas condições, como pode ser observado na Figura 16; outros estudos relatam o uso de *brometo de tetradeciltrimetilamônio* (TTAB), que teria por efeito o controle do tamanho dos cristais de cobalto, conforme experimentos realizados por Cheng et al (2018). Controle em relação aos cristais de cobalto está relacionado diretamente à seletividade e atividade do catalisador. Esse parâmetro é também explorado por Guo et al (2019), que utiliza suporte de nanofolhas de alumina, bem como promoção por zircônio, e cujo efeito é demonstrado na Figura 17.

Figura 16: Comparação dos resultados obtidos para catalisadores de cobalto suportado em HAP e alumina em relação à conversão de CO (esquerda) e a seletividade dos produtos (direita).



Adaptado de Munirathinam et al (2019).

Figura 17: Imagens de microscópio eletrônico de transmissão e respectivas distribuições de tamanho de partícula do cobalto nos catalisadores em suporte alumina comercial (a), nanofolhas (b) e nanofolhas com promoção por zircônio (c).



Adaptado de Guo et al (2018).

Um promissor suporte para catalisadores da SFT, a β zeólita, material poroso e de área superficial superior, é objeto de estudo de Zhuo et al (2020), que investiga o efeito de metais raros como promotores. Por meio de diversos métodos de caracterização, foi verificado que a adição de íon ítrio possui efeito positivo na dispersão dos componentes de fase ativos cobalto suportado em β zeólita, enquanto que a adição de cério seria capaz de aprimorar a capacidade de redução do catalisador. Desta maneira, a promoção por meio desses metais seria capaz de elevar a atividade catalítica, bem como estabilizar catalisadores de cobalto suportados em β zeólita.

O estudo das fases ativas é foco ainda nos trabalhos de Musso et al (2019). Suas investigações determinaram que, para um catalisador trimetálico de ferro-lantânio-zircônio atuando na hidrogenação de gás de síntese rico em CO_2 por meio da SFT, a principal fase ativa é a LaFeO_3 perovskita, cuja formação é potencializada a quantidades de ferro medianas (quantidades baixas de ferro levam à formação de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pirocloro, enquanto quantidades elevadas levam a forma convencional de óxido Fe_2O_3).

Já Zhao et al (2019) observam que a promoção de catalisador de cobalto, suportado em carvão ativado, por crômio resulta na inibição da fase ativa Co_2C , fase que, de acordo com os autores, não possui atividade para hidrogenação de CO. Por outro lado, Sun et al (2020) estudam justamente o efeito desta fase Co_2C em catalisadores de cobalto na hidrogenação de CO via SFT, concluindo, por meio de experimentos e análises DFT, que tal fase possui atividade para CO e tem papel essencial na supressão da hidrogenação em excesso e na formação de metano.

Outros estudos buscam as condições ideais quantitativas quanto dos componentes do catalisador de modo a selecionar produtos de interesse. Abbasi et al (2019) desenvolvem um nanocatalisador ternário de ferro-níquel-cério, cujo condições apropriadas de síntese catalítica e operação da SFT resultam em potencialização da seletividade a olefinas leves.

4 Conclusão

Nos últimos anos, o rápido aumento da demanda energética, o eminente esgotamento das reservas de petróleo e o enrijecimento das leis ambientais, além da busca por uma redução da dependência de petróleo, fez com que a utilização de fontes carbonáceas como gás natural, carvão e biomassa para a produção sustentável de combustíveis líquidos e produtos químicos de alto valor agregado, por vias químicas e/ou bioquímicas, se tornasse um tópico de grande relevância no mundo. Dentre as diversas tecnologias observadas, a síntese de FT é há muito conhecida e frequentemente apontada como uma maneira eficiente de transformar fontes carbonáceas de baixo valor agregado em hidrocarbonetos de alto valor. Para além disto, a SFT se pronuncia como uma solução a médio prazo para uma matriz energética mais diversificada, menos dependente do petróleo e que inclua, de maneira mais proeminente, fontes renováveis.

O grande desafio que se apresenta atualmente está, principalmente, no desenvolvimento de catalisadores mais seletivos, mais eficientes, mais estáveis e, preferencialmente, mais baratos, além do aprimoramento das tecnologias de processo existentes, de modo a tornar as tecnologias de processos XTL mais eficientes e reduzir seus custos de implementação e operação. Deseja-se que os catalisadores possuam características que potencializem a hidrogenação de óxidos de carbono a hidrocarbonetos, em especial a produtos específicos de alto valor agregado, com elevadas taxas de conversão e, preferencialmente, possuam versatilidade em suas aplicações. Sabe-se que tais objetivos podem ser alcançados por meio de modificações estruturais e químicas dos catalisadores existentes.

A alta atividade catalítica dos catalisadores de cobalto, que permitem elevada produtividade em processos LTFT utilizando gás de síntese com razão H_2/CO próxima de 2,1, faz com que a utilização do mesmo seja muito pertinente, principalmente em processos GTL. Os mesmos são, porém, onerosos. Por outro lado, o potencial dos catalisadores de ferro atrai atenção especial por seu baixo custo relativo e sua versatilidade, quando comparado a catalisadores de cobalto. Além da possibilidade de operação em baixa e alta temperatura, os catalisadores de ferro são a melhor opção para a SFT utilizando gás de síntese rico em CO_2 , uma realidade, principalmente para gás de síntese derivado de biomassa e, em alguns casos, GN. Porém, muitas vezes, catalisadores de ferro possuem baixa eficiência.

Desta maneira, soluções que possibilitem o desenvolvimento de catalisadores menos onerosos, mais eficientes e versáteis, capazes de operar a elevadas taxas de conversão a SFT em condições consideradas não favoráveis, e com elevada seletividade para produtos de interesse são de imensa relevância tecnológica e tem atraído à atenção de diversos profissionais em todo o mundo.

No presente trabalho, foram apresentados alguns dos estudos mais atuais relacionados ao desenvolvimento de catalisadores para a SFT. A partir dos mesmos, faz-se possível averiguar que diferentes modificações realizadas resultaram em catalisadores com potencial superior àqueles previamente existentes, seja em relação ao custo ou à eficiência durante a SFT. Tais modificações, em geral, dizem respeito a como os metais se relacionam com os promotores e suportes utilizados, alterando as fases ativas presentes na superfície catalítica, a dispersão metálica e área superficial, provocando efeitos práticos nas taxas de conversão e seletividade.

Observa-se uma possível tendência ao uso de múltiplos metais na composição de catalisadores a serem utilizados na indústria num futuro muito próximo, bem como o uso de novos suportes, como a HAP e o TTAB. Tais catalisadores são os que apresentam os melhores resultados na literatura estudada, com altas taxas de conversão em hidrocarbonetos de interesse e cada vez mais capazes de atuar na presença de CO₂, e mostram-se superiores aos utilizados atualmente.

Há, porém, em todos os casos analisados, clara necessidade de um entendimento mais detalhado quanto da natureza reacional e das fases ativas para cada reação da SFT. Deste modo, apesar de todos os recentes avanços aqui apresentados e tantos outros que podem ser observados na ampla literatura, a SFT é e deve continuar sendo objeto de estudo e desenvolvimento nos anos que virão, dado o potencial tecnológico da mesma e o estado da arte em que se encontra ainda.

5 Bibliografia

- AASBERG-PETERSEN, K. et al. Synthesis gas production for FT synthesis. In: STEYNBERG, A.; DRY, M. (ed.). *Studies in Surface Science and Catalysis*. [S. l.]: Elsevier, 2004. v. 152, cap. 4, p. 258-405.
- ABBASI, Mahboubeh et al. Hydrothermal synthesis of Fe-Ni-Ce nano-structure catalyst for Fischer-Tropsch synthesis: Characterization and catalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds*, [s. l.], ed. 799, p. 546-555, 28 maio 2019.
- ANEEL – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Atlas de energia elétrica do Brasil / Agência Nacional de Energia Elétrica – 2008. Brasília: Aneel, 2008, 3. ed.
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (BRASIL). Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – 2018. Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>.
- ALMEIDA, E. et al. O Renascimento de uma Tecnologia Madura: O Processo Fischer-Tropsch De Conversão De Gás Em Combustíveis Líquidos. In: Anais do XXII Simpósio de Gestão da Inovação Tecnológica – PGT [online]. Salvador, Bahia, 2002.
- AUTO-THERMAL REFORMING. GSTC – GlobalSyngas Technologies Council. 2019. Disponível em: <https://www.globalsyngas.org/syngas-production/auto-thermal-reforming/>. Acesso em 22 de agosto de 2019.
- AZIZ, M. A. A. et al. A review of heterogeneous catalysts for syngas production via dry reforming. In: TSAO, Heng-Kwong (ed.). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 101. ed. [S. l.]: Elsevier, 2019. p. 139-158.
- BENEDETTI, Vittoria et al. Investigating the feasibility of valorizing residual char from biomass gasification as catalyst support in Fischer-Tropsch synthesis. *Renewable Energy*, [s. l.], ed. 147, p. 884-894, Lançamento online antecipado, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.09.050>. Acesso em 22 de outubro de 2019.
- BIOMASS explained. U.S. Energy Information Administration, United States of America, 21 de outubro de 2018. Disponível em: <https://www.eia.gov/energyexplained/biomass/>. Acesso em 11 de outubro de 2019.
- BIOMASS GASIFICATION. GSTC – GlobalSyngas Technologies Council. 2019. Disponível em: <https://www.globalsyngas.org/syngas-production/biomass-gasification/>. Acesso em 22 de agosto de 2019.
- BOEKEL, M.A.J.S.; TIJSKENS, L.M.M. Kinetic modelling. In: TIJSKENS, L.M.M. et al. *Food Process Modelling: Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition*. [S. l.]: Woodhead Publishing, 2001. p. 35-59.
- BORERIBOON, Nuttakorn et al. Fe-based bimetallic catalysts supported on TiO₂ for selective CO₂ hydrogenation to hydrocarbons. *Journal of CO₂ Utilization*, [s. l.], 22 fev. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.02.014>. Acesso em: 22 out. 2019.
- BRANCO, Pécio M. Carvão Mineral. Serviço Geológico do Brasil – CPRM, Brasília, 18 de agosto de 2014. Disponível em: <http://www.cprm.gov.br/publique/Redes-Institucionais/Rede-de-Bibliotecas---Rede-Ametista/Carvao-Mineral-2558.html>. Acesso em 01 de outubro de 2019.
- BRITISH PETROLEUM. BP Energy Outlook: 2019 edition. British Petroleum, 2019. Relatório.
- CASCI, J. L. et al. In: *Catalysis Today*. Fischer – Tropsch catalysis: The basis for an emerging industry with origins in the early 20th Century. Editora: Elsevier, 2009. V. 145, p. 38-44.
- CHENG, Qingpeng et al. Confined small-sized cobalt catalysts stimulate carbon-chain growth reversely by modifying ASF law of Fischer–Tropsch synthesis. *NATURE COMMUNICATIONS*, [s. l.], 14 ago. 2018.
- CHORKENDORFF, I.; NIEMANTSVERDRIET, J. W. *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*. 1. ed. [S. l.]: Wiley-VCH, 2003. 1-452 p.

CLAEYS, M.; VAN STEEN, E. Basic studies. In: STEYNBERG, A.; DRY, M. (ed.). *Studies in Surface Science and Catalysis*. [S. l.]: Elsevier, 2004. v. 152, cap. 8, p. 601-680.

COAL explained. U.S. Energy Information Administration, United States of America, 20 de outubro de 2018. Disponível em: <https://www.eia.gov/energyexplained/coal/>. Acesso em 11 de outubro de 2019.

CRAIG, Jonathan et al. *The history of the European oil and gas industry (1600s–2000s)*. V. 465. Londres: Geological Society, Special Publications, 2018. p. 1-24.

CRAWFORD, Neta C.; KLOTZ, Audie. *How Sanctions Work*. 1. Ed. Londres: Macmillan Press Ltd, 1999.

DANCUART, L. P. et al. A. Processing of Primary Fischer-Tropsch Products. In: STEYNBERG, A.; DRY, M. (ed.). *Studies in Surface Science and Catalysis*. [S. l.]: Elsevier, 2004. v. 152, cap. 6, p. 482-532.

DATYE, Abhaya K. et al. The nature of the active phase in iron Fischer-Tropsch catalysts. In: CORMA, A. et al. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 130. ed. [S. l.]: Elsevier, 2000. p. 1139-1144.

DRY, M. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. In: *Applied Catalysis A: General*. United States of America: Elsevier, 1996. v. 138, p. 319-344.

DRY, M. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000. In: SPIVEY, J.J. (ed.). *Catalysis Today*. United States of America: Elsevier, 2002. v. 71, p. 227-241.

DRY, M. Chemical concepts used for engineering purposes. In: STEYNBERG, A.; DRY, M. (ed.). *Studies in Surface Science and Catalysis*. [S. l.]: Elsevier, 2004a. v. 152, cap. 3, p. 196-257.

DRY, M.; STEYNBERG, A. Commercial FT Process Applications. In: STEYNBERG, A.; DRY, M. (ed.). *Studies in Surface Science and Catalysis*. [S. l.]: Elsevier, 2004b. v. 152, cap. 5, p. 406-481.

DRY, M. FT catalysts. In: STEYNBERG, A.; DRY, M. (ed.). *Studies in Surface Science and Catalysis*. [S. l.]: Elsevier, 2004c. v. 152, cap. 7, p. 534-600.

DRY, M. Fischer-Tropsch Synthesis - Industrial. In: HORVÁTH, István T. (ed.). *Encyclopedia of Catalysis*. United States of America: John Wiley & Sons, Inc, 2010. v. 1.

FERNIHOUGH, Alan; O’ROURKE, Kevin H. Coal and the European Industrial Revolution. In: BETA Workshop in Historical Economics at the University of Strasbourg, 9, 2013, Strasbourg. Anais. Strasbourg, Universidade de Strasbourg, 2013.

FISCHER, Franz; TROPSCH, Hans. Verfahren zur Herstellung von Alkoholen und anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen durch katalytische Reduktion des Kohlenoxyds. DE N.411216. Depósito: 3 nov. 1922. Concessão: 26 mar. 1923.

FOUQUET, Roger. A Brief History of Energy. In: EVANS, Joanne; HUNT, Lester (ed.). *International Handbook on the Economics of Energy*. [S. l.]: Edward Elgar Publishing, 2009. cap. 1.

GEO EXPRO – GEOSCIENCE & TECHNOLOGY EXPLAINED. GeoPublishing Ltd, London, UK. V. 14 N. 4. Setembro de 2017.

GILLINGHAM, John. In: *Journal of Social History*. Ruhr Coal Miners and Hitler's War. 1982. V 15, p. 637-653.

GORIMBO, Joshua et al. Fischer–Tropsch synthesis: product distribution, operating conditions, iron catalyst deactivation and catalyst speciation. *International Journal of Industrial Chemistry*, [s. l.], 26 nov. 2018.

GTL: um reforço para viabilizar as reservas de gás natural. *Petro & Química - Petróleo, Gás, Petroquímica e Química*, Brasil, ano 2, n. 257, p. 1-3, 2 fev. 2004. Disponível em: http://petroquimica.com.br/edicoes/ed_257/257.html. Acesso em: 14 ago. 2019.

GUO, Yuan-yuan et al. Preparation of ZrO₂ modified Al₂O₃ nano-sheets supported cobalt catalyst and its performance in Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, [s. l.], ed. 47, p. 540-548, 3 maio 2019.

JACOBS, Gary; DAVIS, Burtron H. Reactor approaches for Fischer–Tropsch synthesis. In: ÖNSAN, Zeynep Ilsen; AVCI, Ahmet Kerim (ed.). *Multiphase Catalytic Reactors: Theory, Design, Manufacturing, and Applications*. 1. ed. [S. l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2016. cap. 12, p. 271-294.

KENT, Marian. *Oil and empire: British policy and Mesopotamian oil, 1900-1920*. 1. ed. [S. l.]: Barnes & Noble, 1976. 173 p.

KRISHNAMOORTHY, Sundaram et al. Pathways for CO₂ Formation and Conversion During Fischer–Tropsch Synthesis on Iron-Based Catalysts. In: *CATALYSIS Letters*. [S. l.]: Springer, 2002. v. 88, p. 77-86.

LAPPAS, A.; HERACLEOUS, E. Production of biofuels via Fischer–Tropsch synthesis: biomass-to-liquids. In: LUQUE, Rafael et al. *Handbook of Biofuels Production*. 2. ed. [S. l.]: Elsevier, 2016. p. 549-593.

LECKEL, Dieter. Diesel Production from Fischer–Tropsch: The Past, the Present, and New Concepts. *Energy & Fuels, USA*, v. 23, p. 2342–2358, 16 abr. 2009.

LIANG, Binglian et al. Mn decorated Na/Fe catalysts fo CO₂ hydrogenation to light olefins. *Catalysis Science & Technology*, [s. l.], Lançamento online antecipado, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8cy02275e>. Acesso em: 22 de outubro de 2019

MAITLIS, Peter M.; KLERK, Arno de. New Directions, Challenges, and Opportunities. In: *Greener Fischer–Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. V. 1, p. 339-358.

MARTÍNEZ DEL MONTEA, D. et al. Effect of K, Co and Mo addition in Fe-based catalysts for aviation biofuels production by Fischer–Tropsch synthesis. *Fuel Processing Technology*, [s. l.], ed. 194, 10 jun. 2019.

MATAR, Sami; HATCH, Lewis F. *Chemistry of Petrochemical Processes*. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 2000.

MESTERS, Carl. A Selection of Recent Advances in C1 Chemistry. In: *The Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* [online]. Editora: Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 2016. p. 223-238.

MUNIRATHINAM, Rajesh et al. Hydroxyapatite as a new support material for cobalt-based catalysts in Fischer–Tropsch synthesis. *International Journal of Hydrogen Energy*, [s. l.], 2 set. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.043>. Acesso em: 22 out. 2019.

MUSSO, Mauricio et al. Catalytic assessment of Fe-La-Zr trimetallic mixed oxides in the Fischer–Tropsch synthesis using bio-syngas. *Biomass and Bioenergy*, [s. l.], ed. 127, 13 jun. 2019.

NIEMANTSVERDRIET, J.W. et al. Fischer–Tropsch synthesis: catalysts and chemistry. In: REEDIJK, J.; POEPELMEIER, K. (ed.). *Comprehensive Inorganic Chemistry II: from elements to applications*. United States of America: Elsevier, 2013. v. 7.20, p. 525-557.

OIL INDUSTRY. Portal History Channel. 08 de abril de 2010. Disponível em: <https://www.history.com/topics/industrial-revolution/oil-industry>. Acesso em: 20 de agosto de 2019.

PANDEY, Ashok et al, (org.). *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass*. 1. ed. [S. l.]: Elsevier, 2015. p. 504.

PETRÓLEO sintético pode ser alternativa diante dos altos preços. Portal de Notícias Terra. 13 de abril de 2006. Disponível em: <http://www.noticias.terra.com.br/ciencia/noticias/0,,O1962846-E1238,00-Petroleo+sintetico+pode+ser+alternativa+diante+dos+altos+precos.html>. Acesso em: 21 de agosto de 2019.

PONEC, V. In: *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. G. Ertl et al (Ed.). Vol. 4, VCH, Weinheim, 1997, p. 1876.

PTASINSKI, Krzysztof J. Fischer–Tropsch Fuels. In: PTASINSKI, Krzysztof J. *Efficiency of Biomass Energy: An Exergy Approach to Biofuels, Power, and Biorefineries*. 1. ed. [S. l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2016.

RAMOS, A. L. D. et al. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. In: *Quim. Nova*. São Paulo, 2011. Vol. 34, No. 10, p. 1704-1716.

- RIEDEL, Thomas et al. Comparative study of Fischer-Tropsch synthesis with H₂/CO and H₂/CO₂ syngas using Fe- and Co-based catalysts. In: APPLIED Catalysis A: General. 196. ed. [S. l.]: Elsevier, 1999. p. 201-213.
- SABATIER, Paul; SENDERENS, J.B. Nouvelles synthèses du méthane. Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de L'académie des Sciences, Paris, 3 mar. 1902.
- SAEIDI, S. et al. Recent advances in reactors for low-temperature Fischer-Tropsch synthesis: process intensification perspective. Rev Chem Eng 2015, [s. l.], n. 31, p. 209-238, 24 abr. 2015. DOI 10.1515/revce-2014-0042. Disponível em: <https://www.degruyter.com/view/j/revce.2015.31.issue-3/revce-2014-0042/revce-2014-0042.xml>. Acesso em: 28 nov. 2019.
- SCHULZ, Hans. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. Applied Catalysis A: General, [s. l.], ed. 186, p. 3-12, 1999.
- SCHULZE, Hagen. Germany: A New History. 1. ed. [S. l.]: Harvard University Press, 2001. 368 p.
- SHI, Zhibiao et al. Effect of alkali metals on the performance of CoCu/TiO₂ catalysts for CO₂ hydrogenation to long-chain hydrocarbons. Chinese Journal of Catalysis, [s. l.], ed. 39, p. 1294-1302, 5 ago. 2018.
- SIMON, Andrew L. Energy Resources. 1. ed. [S. l.]: Pergamon, 1975.
- SMIL, Vaclav. World History and Energy. In: Encyclopedia of Energy. Editora: Elsevier, 2004. V. 6, p. 549-561.
- SPEAR, Brian. Coal e Parent of the Industrial Revolution in Great Britain: The early patent history. In: World Patent Information. Editora: Elsevier, 2014. V. 39, p. 85-88
- SPEIGHT, James. The Fischer-Tropsch Process. In: SPEIGHT, James. Gasification of Unconventional Feedstocks. 1. ed. [S. l.]: Elsevier, 2014. cap. 5, p. 118-134.
- STEYNBERG, A. et al. Fischer-Tropsch Reactors. In: STEYNBERG, A.; DRY, M. (ed.). Studies in Surface Science and Catalysis. [S. l.]: Elsevier, 2004. v. 152, cap. 2, p. 64-195.
- STRANGES, Anthony N. A history of the fischer-tropsch synthesis in Germany 1926-45. In: STUDIES in Surface Science and Catalysis. [S. l.]: Elsevier, 2007. v. 163, p. 1-27.
- SUN, Fanfei et al. Effects of cobalt carbide on Fischer-Tropsch synthesis with MnO supported Co-based catalysts. Journal of Energy Chemistry, [s. l.], ed. 42, p. 227-232. Lançamento online antecipado, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.07.007>. Acesso em 22 de outubro de 2019.
- THE HISTORY of Energy in France. Planete Energies. 20 de abril de 2015. Disponível em: <https://www.planete-energies.com/en/medias/saga-energies/history-energy-france>. Acesso em: 20 de agosto de 2019.
- THE HISTORY of Energy in Germany. Planete Energies. 29 de abril de 2015. Disponível em: <https://www.planete-energies.com/en/medias/saga-energies/history-energy-germany>. Acesso em: 20 de agosto de 2019.
- THE HISTORY of Energy in the United Kingdom. Planete Energies. 29 de abril de 2015. Disponível em: <https://www.planete-energies.com/en/medias/saga-energies/history-energy-united-kingdom>. Acesso em: 20 de agosto de 2019.
- THOMAS, José Eduardo (ed.). Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2. ed. [S. l.]: Interciência, 2004.
- TONKOVICH, A.L. et al. Gas-to-Liquids Conversion of Associated Gas Enabled by Microchannel Technology. No prelo, [s. l.], 2009. Disponível em: https://www.academia.edu/1840377/Gas-to-Liquids_Conversion_of_Associated_Gas_Enabled_by_Microchannel_Technology. Acesso em: 29 nov. 2019.
- VAN HELDEN, Pieter et al. Cobalt-nickel bimetallic Fischer-Tropsch catalysts: a combined theoretical and experimental approach. Catalysis Today, [s. l.], 1 mar. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.001>. Acesso em: 22 out. 2019.

- WAGNER, Nicola J. et al. Coal Gasification. In: SUÁREZ-RUIZ, Isabel; CRELLING, John C. (ed.). Applied Coal Petrology: The Role of Petrology in Coal Utilization. 1. ed. United States of America: Elsevier, 2008. p. 119-144.
- WANG, Xianzhou et al. Enhanced Fischer-Tropsch synthesis performances of Fe/h-BN catalysts by Cu and Mn. *Catalysis Today*, [s. l.], 2 jan. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01.009>. Acesso em: 22 out. 2019.
- WENG, Li; MEN, Zhuowu. FISCHER-TROPSCH PROCESSES AND REACTORS. In: CHENG, Yi; WEI, Fei; JIN, Yong (ed.). *Multiphase Reactor Engineering for Clean and Low-Carbon Energy Applications*. 1. ed. [S. l.]: John Wiley & Sons, Inc., 2017. cap. 7, p. 219-270.
- WILLIAMS, Robert H.; LARSON, Eric D. A comparison of direct and indirect liquefaction technologies for making fluid fuels from coal. In: JONES, Daniel B. *Energy for Sustainable Development*. 4. ed. [S. l.]: Elsevier, 2003. v. 7, p. 103-129.
- WORLD COAL INSTITUTE. *Coal: Liquid Fuels*. World Coal Institute, October 2006. Relatório.
- WORSHAM, Paul R. Feedstocks, Coal Chemicals. In: OTHMER, Kirk (ed.). *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3. ed. [S. l.]: John Wiley & Sons, Inc, 2009.
- WRIGLEY, E. A. Energy and the English Industrial Revolution. In: *Phil Trans R Soc A, Londres*, v. 371, p. 1-10, 2015.
- XU, Run et al. Effects of Ag promotion for Co/Al₂O₃ catalyst in Fischer-Tropsch synthesis. *Catalysis Today*, [s. l.], 2 abr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.004>. Acesso em: 22 out. 2019.
- YAO, Yali et al. Fischer-Tropsch Synthesis Using H₂/CO/CO₂ Syngas Mixtures over a Cobalt Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [s. l.], ed. 49, p. 11061-11066, 2010.
- YAO, Yali et al. Fischer-Tropsch Synthesis Using H₂/CO/CO₂ Syngas Mixtures over an Iron Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [s. l.], ed. 50, p. 11002-11012, 2011.
- YERGIN, Daniel. *The Prize: The Epic Quest for Oil, Money & Power*. 1. ed. [S. l.]: Free Press, 2008. 908 p.
- ZHAO, Ziang et al. Increasing the activity and selectivity of Co-based FTS catalysts supported by carbon materials for direct synthesis of clean fuels by the addition of chromium. *Journal of Catalysis*, [s. l.], ed. 370. Lançamento online antecipado, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.12.022>. Acesso em 22 de outubro de 2019.
- ZHUO, Mingkun et al. Density Functional Theory Study of the CO Insertion Mechanism for Fischer-Tropsch Synthesis over Co Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, [s. l.], ed. 19, 2009.
- ZHUO, Yexin et al. Selective Fischer-Tropsch synthesis for gasoline production over Y, Ce, or La-modified Co/H-β. *Fuel*, [s. l.], ed. 262. Lançamento online antecipado, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116490>. Acesso em 22 de outubro de 2019.
- 37 XTL PLANTS in Operation; More Under Construction. *Stratas Advisors*. 15 de fevereiro de 2017. Disponível em: <https://stratasadvisors.com/insights/021517-XTL-Growth>. Acesso em: 20 de agosto de 2019.