

DOI: 10.46943/IX.CONEDU.2023.GT14.016

ESTIMATIVA DOS PARAMETROS DA REAÇÃO DE FISCHER TROPSH APLICADA A EDUCAÇÃO AMBIENTAL

JOCIELYS JOVELINO RODRIGUES

Doutor pelo Curso de Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, jocielysr@gmail.com.

ALFREDINA DOS SANTOS ARAÚJO

Doutora pelo Curso de Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, alfredina@ccta.ufcg.edu.br

MARIA DO SOCORRO ARAÚJO RODRIGUES

Doutora pelo Curso de Engenharia de Processos da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, alfredina@ccta.ufcg.edu.br

JOSEVÂNIA RODRIGUES JOVELINO

Doutoranda pelo Curso de Engenharia de Química da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG, alfredina@ccta.ufcg.edu.br

RESUMO

A Síntese de Fischer-Tropsch (FTS) permite a obtenção de combustíveis líquidos a partir da conversão de gás de síntese normalmente gerado do carvão e do gás natural. Os catalisadores para a FTS são normalmente preparados por deposição de um precursor do metal sobre a superfície do suporte através de processos como precipitação, impregnação ou troca iônica. A natureza do suporte tem uma forte influência sobre as propriedades catalíticas dos metais para hidrogenação de CO. Os suportes tradicionalmente utilizados são óxidos inertes como SiO_2 e Al_2O_3 . Nesta pesquisa será realizada a estimativa dos parâmetros de catalisadores preparados com Cobalto sobre o suporte SBA-15. Pois a mesma é um material de grande interesse para ser utilizado na síntese de Fischer-Tropsch devido sua elevada área de superficial ($500 - 1500 \text{ m}^2/\text{g}$) dá maior dispersões do metal em comparação com as M41S (9). Este trabalho tem como objetivo determinar a modelagem matemática dos parâmetros que influem na Síntese de Fischer. Contribuindo para obtenção de uma nova rota para produção de combustíveis que poluem menos o meio ambiente.

Palavras-chave: Meio Ambiente, Poluição, Catalisador, Parâmetros, Fischer-Tropsch

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico e energético vem se modificando ao longo dos anos, incentivando a pesquisa por novas rotas para produção de combustíveis, bem como o melhor aproveitamento das tecnologias existentes. Os processos denominados XTL (X to liquid), onde X representa a fonte de carbono a ser utilizada, são rotas capazes de converter esse carbono em hidrocarbonetos líquidos. Podem ser utilizados como fonte de carbono o gás natural, o carvão e a biomassa. Os processos envolvendo a conversão de gás natural em líquidos são denominados gas-to-liquid (GTL), são denominados ainda Coal-to-liquid (CTL) quando é utilizado o carvão e biomass-to-liquid (BTL) quando se utiliza a biomassa como fonte de carbono. Na primeira etapa dos processos XTL a fonte de carbono é convertida em gás de síntese, uma mistura de CO e H₂. Na segunda etapa do processo esse gás é convertido em hidrocarbonetos líquidos via síntese de Fischer-Tropsch. No caso específico do gás natural, este é composto aproximadamente de 90% de metano. A conversão desse metano em gás de síntese pode ser realizada por rotas como a reforma catalítica do gás metano, a oxidação parcial e a reforma autotérmica.

Apesar da tecnologia Fischer-Tropsch ser explorada há mais de cinquenta anos, ela ainda sofre limitações quanto à eficiência térmica, à desativação de catalisadores, ao controle de seletividade aos produtos, e aos altos custos operacionais envolvidos (MENDES, 2006). Dentro da tecnologia GTL, os reatores de escala laboratorial mais utilizados no processo de Fischer-Tropsch são: Reator Tubular de Leito Fixo e Reator de Leito de Lama.

Os metais mais utilizados como fase ativa na síntese de Fischer-Tropsch são Co, Ru, Ni e Fe. Catalisadores a base de cobalto promovem maiores rendimentos, apresenta um tempo de vida útil mais longo (menor desativação que catalisadores de ferro) e possuem atividade desprezível para a reação de Shift. A maior atividade por peso do metal, maior resistência à desativação pela água e a menor produção de oxigenados são vantagens que os catalisadores contendo cobalto apresentam frente aos catalisadores à base de ferro (MARTÍNEZ et al., 2003).

Os metais nobres têm sido estudados para serem utilizados como promotores estruturais para catalisadores a base de cobalto XIONG et al., (2008) e GONZALES et al., (2009) estudaram o efeito do teor de rutênio em catalisadores Co/SBA-15 com 20 % de cobalto. A adição de rutênio em concentrações de 0,1 a 0,5 % favoreceu um

aumento da conversão, baixa seletividade para metano e alta seletividade para C5+, estas condições são favoráveis a Síntese de Fischer-Tropsch.

Em contra partida, a visão geral de que a Síntese de Fischer-Tropsch é catalisada apenas pelo metal deve ser abandonada, o tipo de suporte poderia influenciar significativamente a atividade e a seletividade desta reação (MENDES, 2006). Dessa forma, a utilização de peneiras moleculares mesoporosas como suporte para catalisadores de cobalto tem se mostrado promissora (CAI; LI, 2008; XIANG; LI, 2006; JALAMA et al., 2007).

Um material mesoporoso contendo apenas sílica na sua constituição, descoberto na Universidade de Santa Bárbara - Califórnia, esta sendo usado como suporte para metais de transição. Este material denominado SBA-15 foi sintetizado hidrotermicamente em meio ácido. O produto final obtido apresentava uma estrutura altamente ordenada, com uma rede hexagonal de mesoporos de aproximadamente 6,0 nm de diâmetro e elevada área superficial (>700 m²g⁻¹). Quando comparado aos materiais pertencentes à família M41S, este material mostrou uma elevada estabilidade térmica e hidrotérmica devido a maior espessura das paredes de seus poros (ZHAO et al., 1998). São essas as características que tornam estes materiais alvo de grande interesse na área de catálise (TAGUCHI E SCHÜTH, 2005). (DEY, et al., 2012; WANG et al., 1998; CHAREONPANICH et al., 2004; OTHMAN, et al., 2011; DEY, K. P., GHOSH, S.; NASKAR, K. M, 2013; LIMA, et al., 2012; GRIFFIN, G. J., 2011; MUNIR, et al., 2009; CHENG, et al., 2012).

A síntese de Fischer-Tropsch foi realizada inicialmente na Alemanha, em seguida nos Estados Unidos impulsionada pelo interesse demonstrado pela Standard Oil. Em paralelo na década de 1940, ocorreu uma experiência japonesa de produção de combustíveis sintéticos. E por fim a experiência sul-africana, favorecida na criação da estatal Sasol na primeira metade da década de 1950 (TAVASOLI et al., 2008; VOSLOO, 2001).

Até no início do século XX as necessidades energéticas da Alemanha, eram supridas pelas suas abundantes reservas de carvão. Este cenário começou a se modificar devido ao aparecimento dos automóveis movidos a diesel ou gasolina, bem como os navios passaram a utilizar diesel ao invés de carvão como sua fonte de energia. Em meados de 1925 o professor alemão Franz Joseph Emil Fischer (1877-1947), diretor e fundador do Kaiser-Wilhelm Institute of Coal Research na Alemanha e o tcheco Dr. Hans Tropsch (1889-1935), descreveram um processo capaz de produzir hidrocarbonetos líquidos através do monóxido de carbono (CO) e

hidrogênio (H₂) na presença de catalisadores de metal, para serem utilizados como combustíveis para a indústria química (STRANGES, 2007).

O pico de produção das plantas de Fischer Tropsch se deu em 1944 com uma produção de 4,1 milhões de barris. No período da II Guerra Mundial, 95 % da gasolina da força aérea e 50% das necessidades totais do país eram supridas por combustíveis sintéticos. Apesar de ser uma prioridade nos planos de Hitler acabar com a dependência do petróleo, a indústria de combustíveis sintéticos nunca chegou a resolver os problemas de abastecimento do país, devido principalmente as confusões burocráticas, escassez de matéria prima (metais para utilização como catalisadores) e o bombardeio dos aliados que destruíram grande parte das plantas em operação (SCHULZ, 1999; STRANGES, 2007).

Os Estados Unidos começaram a mostrar interesse pelo processo de produção de combustíveis sintéticos no fim da década de 20, sendo interrompido a partir da década de 30 devido à descoberta de grandes reservas de petróleo no Oeste do Texas e em Oklahoma. Após a segunda guerra mundial a síntese de Fischer Tropsch, voltou a ter destaque nos EUA o que levou a construção de duas plantas-piloto com insumo de carvão no Sul do país entre os anos de 1947 e 1949. No fim da década de 40, os Estados Unidos passaram a ser dependentes da importação de petróleo, visto que as reservas descobertas na década anterior eram exploradas na sua capacidade máxima e a demanda do produto não era acompanhada por novas descobertas. Com as duas crises do petróleo em meados da década de 1970 motivada pelo corte de oferta dos países do Oriente Médio, os EUA entraram numa crise energética que motivou a retomada do interesse das empresas pelos processos de conversão química de compostos de carbono (SCHULZ, 1999).

O programa sul-africano de combustíveis sintéticos teve início na década de 1950, com a criação da South African Coal, Oil and Gas Corporation Limited, ou Sasol, a empresa foi fundada em Sasolburg pelo engenheiro químico Etienne Rousseau. A Sasol I como ficou conhecida, utilizava reator leito de lama, catalisadores de ferro e de cobalto e operava em baixas temperaturas. A planta produzia principalmente solventes para fabricação de tintas, butadieno e estireno para fabricação de plástico (SCHULZ, 1999).

Em meados de 1976, iniciou-se a construção da Sasol II, a segunda planta, esta com capacidade de produção dez vezes maior que a primeira. A planta utilizava catalisadores de cobalto, operava em altas temperaturas e diferentemente da anterior, produzindo combustíveis como gasolina, diesel e óleos pesados. Mesmo antes

de a segunda planta ser concluída, iniciou-se a construção da terceira, no complexo de Secunda, esta utilizava a mesma tecnologia e a mesma capacidade de produção da segunda planta. Todas as plantas foram privatizadas em 1979. A partir do ano de 1997 foi criada a Sasol Synfuels International abrindo perspectivas para o seu desenvolvimento além das fronteiras do país (STEYNBERG et al., 2004).

A retomada do interesse pelo processo ocorreu a partir da década de 70, após a intensificação dos conflitos políticos e religiosos no oriente médio ocorridos em 1973 e 1979, onde o mundo industrializado ocidental, que estava diante de um petróleo abundante e barato, estava vedado das suas facilidades energéticas. Esses fatos contribuíram para que, a partir dos anos 80, houvesse a retomada aos estudos dos processos de conversão química de compostos de carbono e hidrogênio em líquidos combustíveis através da síntese de Fischer Tropsch (DRY, 2002).

O processo para a conversão do gás natural em produto líquido através da Síntese de Fischer-Tropsch pode ser resumidamente dividido em uma primeira etapa de geração do gás de síntese, uma segunda de conversão do gás de síntese em cadeias de hidrocarbonetos, e uma terceira para hidrocessamento e acabamento do produto. Porém, essas três etapas são industrialmente bem estabelecidas, de forma individual, já que seu uso combinado não é muito aplicado, favorecendo as metodologias que combinem essas etapas para a redução de custos (CROUCH, 2003).

O gás de síntese é a matéria-prima para a síntese de Fischer-Tropsch sendo esta etapa, considerada uma das mais importantes da conversão do gás natural em hidrocarbonetos líquidos. Consiste em uma mistura de hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO). A razão H₂/CO varia de acordo com o tipo de insumo, que pode ser qualquer material que contenha carbono e hidrogênio e também com o método de produção da mistura (AASBERG-PETERSEN et al., 2011).

GERAÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE

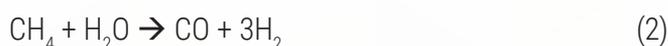
Em termos de investimentos, a geração do gás de síntese representa cerca de 30 a 50% dos custos de capital das unidades de conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos, isto explica o enorme esforço de inovação realizado pelas empresas nessa etapa do processo de conversão (WILHELM et al., 2001).

Os principais processos utilizados para a conversão do gás natural em gás de síntese são: a reforma catalítica do gás metano, a oxidação parcial e a reforma

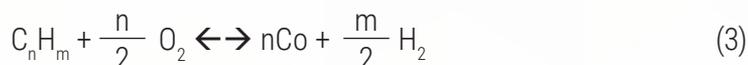
autotérmica. Sendo a reforma a vapor e a oxidação parcial as duas principais rotas empregadas na indústria. A Reforma a vapor do metano é uma reação endotérmica, na presença de catalisador a base de cobalto (Co) ou níquel (Ni). Opera com excesso de vapor, em relações estequiométricas de H₂O:CH₄ variando de 2:1 a 4:1, com temperatura na faixa de 750 a 900°C, e pressão no intervalo de 20-50 atm. O processo ocorre conforme mostrado na reação 1 (VOSLOO, 2001).



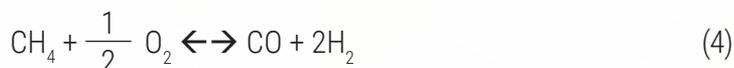
Utilizando o gás metano como reagente nessa reação, obtêm a equação (2):



A oxidação parcial do metano é um processo não catalítico onde ocorre a reação do gás natural com oxigênio (O₂) em alta temperatura e pressão com o intuito de produzir o gás de síntese. A entrada do gás ocorre através dos queimadores, localizados no topo do reator, e o produto sai pelo fundo do reator. É um processo que não possui catalisador, dessa forma a temperatura do processo pode ser mais elevada, normalmente operando na faixa de 1200-1500°C, para que ocorra a conversão quase que completa do metano (VOSLOO, 2001). O processo ocorre conforme mostrado na reação 3.



Aplicando esta reação ao gás metano, obtêm :



Conversão do gás de síntese: Mecanismo

Na síntese de Fischer Tropsch o gás de síntese é convertido em uma mistura de diversos tipos de hidrocarbonetos. A maior parte dos produtos formados são parafinas lineares, α -olefinas e alcoóis lineares (DALAI E DAVIS, 2008).

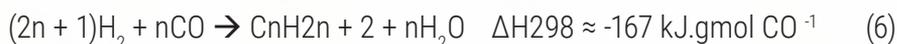
A síntese de Fischer Tropsch é um processo de construção de cadeias carbônicas onde grupos monoméricos de (-CH₂-) são "anexados" a uma cadeia carbônica. Entretanto, as reações que ocorrem e a forma com que ocorrem é matéria de controvérsias desde a década de 1930 e razão de muitos estudos desde então (VESSIA, 2006).

Os principais produtos da síntese são parafinas e olefinas, cujas reações são mostradas respectivamente nas equações 5 e 6:

Olefinas



Parafinas



Estas reações são fortemente exotérmicas (DALAI e DAVIS, 2008), fazendo com que a remoção de calor do reator seja um ponto crítico do processo.

Reações secundárias incluem a produção indesejada de metano (equação 7):

Metanação



Além destas reações, há ainda a reação de deslocamento, que podem ocorrer em catalisadores suportados em ferro também denominada reação water-gas shift (WGS) ou simplesmente reação shift, mostrada na equação (8).



Apesar da síntese de Fischer-Tropsch ser conhecida há mais de 90 anos, seu mecanismo de reação ainda não é totalmente compreendido. Alguns mecanismos são propostos na literatura, sendo o de carbeno, o de hidroxicarbeno e o de inserção de CO, os mais freqüentemente citados.

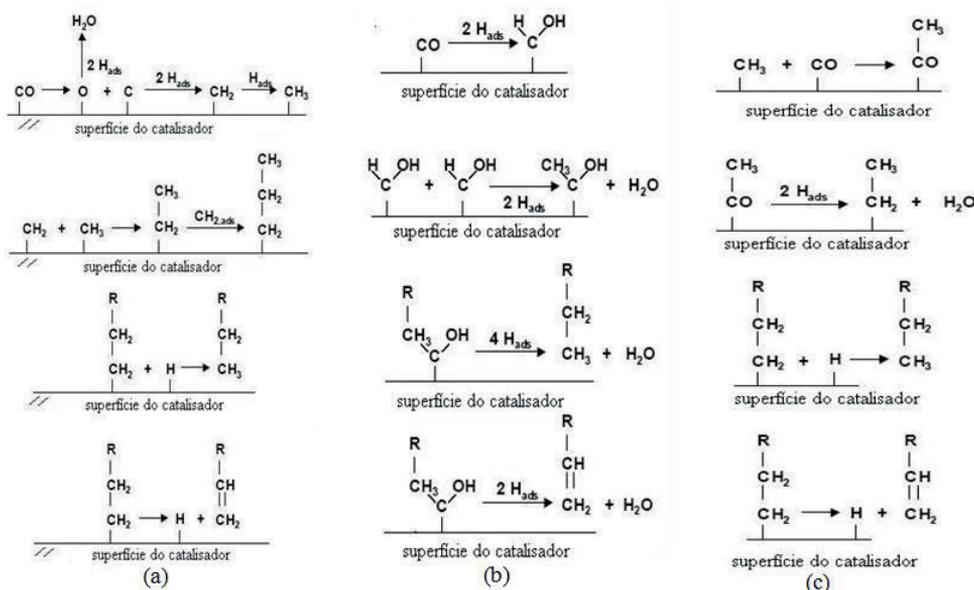
MECANISMOS

O mecanismo de carbeno como é conhecido foi proposto, por Fischer e Tropsch, em 1926, nesse mecanismo são formados intermediários C1 adsorvidos, livres de oxigênio, pela hidrogenação de carbono superficial após a dissociação do CO adsorvido. O crescimento da cadeia ocorre via inserção de uma espécie CHx adsorvida na ligação metal-carbono de uma espécie de CxHy adsorvida. O intermediário chave desse mecanismo é a espécie de metileno (CH2 adsorvido). Os intermediários CH2 podem se formar com facilidade e em seqüência, reagir para formar os hidrocarbonetos de cadeia longa. A Figura 1(a) mostra uma representação esquemática da iniciação, propagação e terminação das cadeias carbônicas, de

acordo com este mecanismo inicialmente ocorre a adsorção dissociativa de CO e de H₂, seguido pela reação superficial bimolecular e reação de formação do monômero, propagação e terminação da cadeia (PONEC e VAN BARNEVELD (1979) e BRADY e PETTIT (1980). A principal limitação desse mecanismo é a não formação de produtos oxigenados, que também estão em quantidades significativas nos produtos da reação (SHI et al., 2005).

O mecanismo de Hidroxicarbeno propõe que o processo de crescimento da cadeia ocorre por meio de uma reação de condensação de duas espécies hidroxicarbeno CHOH adsorvidas com a eliminação de água. Nesse mecanismo, os intermediários-chaves são as espécies de hidroxicarbeno formadas pela hidrogenação parcial de CO adsorvido (Figura 1(b)). O mecanismo explica a formação de hidrocarbonetos via eliminação do grupo OH pelo hidrogênio e de álcoois por hidrogenação, de aldeídos via dessorção. A base para o mecanismo está na observação de que a co-alimentação de álcoois durante a síntese de Fischer-Tropsch leva à participação destes álcoois no crescimento da cadeia. Uma dificuldade associada a este mecanismo é a interação de duas espécies hidroxicarbenos por meio da ligação dos carbonos eletrofílicos para formar uma ligação C-C (KOLLAR, et al., 2010; SHI et al., 2005). No mecanismo de Inserção de CO, o crescimento da cadeia ocorre via inserção de um intermediário carbonil adsorvido na ligação metal-alquila. Este mecanismo explica a formação de álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos. Inicialmente as espécies resultantes são hidrogenadas a uma cadeia alquila para que a reação de acoplamento de C-C ocorra. Este mecanismo é apresentado na Figura 1(c), onde a espécie carbonil é o intermediário-chave. Este mecanismo baseia-se em complexos organometálicos, assumindo que a superfície ativa durante a catálise heterogênea, consiste de sítios ativos individuais que possuem uma coordenação específica, os complexos organometálicos representam sítios de crescimento da cadeia durante a síntese de Fischer-Tropsch (PICHLER E SCHULZ ,1970).

Figura 1. Esquema de três mecanismos básicos da reação de Fischer Tropsch: (a) Mecanismo de Carbeno, (b) Mecanismo de Hidroxicarbeno e (c) Mecanismo de Inserção de CO.



Fonte: (KOLLAR, et al., 2010; SHI et al., 2005).

CATALISADORES PARA A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

Os metais mais utilizados como fase ativa na síntese de Fischer-Tropsch são os metais do Grupo VIII (Co, Ru, Ni, Fe) da Tabela Periódica. Estes exibem capacidade hidrogenante intermediária e são excelentes catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch.

Os catalisadores de ferro são bastante utilizados devido ao baixo custo relativo aos demais metais ativos para a síntese de Fischer Tropsch. Estes catalisadores possuem uma significativa atividade para a reação de Shift, tanto que uma razão bem pequena de H_2/CO no gás de alimentação pode ser utilizada. A atividade dos catalisadores de ferro decresce através da inibição dos produtos pela água. Além disso, catalisadores a base de ferro são suscetíveis a uma maior desativação por oxidação e por deposição de coque (DRY, 2002; O'BRIEN et al., 1997).

O rutênio é muito atrativo cataliticamente para processos de SFT, entretanto, possui um elevado custo em comparação aos catalisadores de ferro ou de cobalto e sua quantidade é limitada em reservas naturais, o que torna sua aplicação industrial dificultada, sendo utilizado apenas como promotor em teores próximos a 0,5 %.

O níquel tende a formar carbonila de níquel quando submetido a pressões elevadas, e operando a temperaturas elevadas favorece a seletividade da reação para a formação, principalmente de metano (XIONG et al., 2009).

Catalisadores a base de cobalto promovem maiores rendimentos, apresenta um tempo de vida útil mais longo (menor desativação que catalisadores de ferro) e possuem atividade desprezível para a reação de Shift. A maior atividade por peso do metal, maior resistência à desativação pela água e a menor produção de oxigenados são vantagens que os catalisadores contendo cobalto apresentam frente aos catalisadores à base de ferro (MARTÍNEZ et al., 2003).

Os catalisadores a base de cobalto são capazes de gerar hidrocarbonetos de elevado peso molecular, além de promover a hidrogenação e produzir limitada quantidade de produtos oxigenados sendo que algumas de suas características permitem ao catalisador de cobalto atingir taxas de conversão superiores a dos catalisadores a base de ferro (BREEJEN et al., 2010; ESPINOZA et al., 1999).

Sendo assim, o cobalto é bastante promissor para desenvolvimento de catalisadores destinados a síntese de Fischer Tropsch. Contudo, deve-se realizar a dispersão do metal em suportes adequados e uma otimização entre custo e atividade/seletividade. (DRY, 2002; O'BRIEN et al., 1997; KHASSIN et al., 2001).

Estudos da síntese de Fischer Tropsch em reator de leito de lama, utilizando catalisadores de cobalto suportado em alumina, sílica e em particular na peneira molecular SBA-15, apresentaram maior seletividade para a faixa de C5+ do que para as outras faixas de hidrocarbonetos (HOSSEINI et al., 2004; GHAMPSON et al., 2010; XIONG et al., 2008; KHODAKOV et al., 2007; CAI e LI, 2008.; O'SHEA et al., 2006; RODRIGUES et al., 2011).

PROMOTORES

Os Promotores consistem em substâncias que, quando adicionadas em pequenas quantidades na preparação do catalisador, ocasionam melhorias nas suas propriedades catalíticas. Os promotores podem ser divididos em quatro grupos: Promotores estruturais, Promotores eletrônicos, Promotores de textura e Promotores de resistência contra envenenamento (HAGEN, 2006).

Os metais nobres têm sido estudados para serem utilizados como promotores estruturais para catalisadores a base de cobalto. A utilização de rutênio como promotor para catalisadores de Co/Al₂O₃ favoreceu a redução de cobalto a óxidos,

melhorou sua dispersão bem como elevou a seletividade de hidrocarbonetos C5+ (KOGELBAUER et al. 1996).

Uma série de estudos sobre o efeito da utilização do rutênio como promotor para catalisadores a base de cobalto suportados na peneira molecular SBA-15 apontam que houve melhorias significativas nas propriedades catalíticas após a adição do promotor, com destaque para melhor redução e aumento na seletividade para hidrocarbonetos C5+ (XIONG et al., 2008; GONZALES et al., 2009; RODRIGUES et al., 2012; CAI E LI, 2008; HONG et al., 2009).

SUPORTES

Suporte consiste em uma matriz sobre a qual é disperso o metal ativo para produção de catalisadores. A escolha do suporte para catalisadores destinados a síntese de Fischer Tropsch é ditada por diversas considerações, incluindo basicidade/acidez da superfície, efeito de dispersão, modificações eletrônicas e interações entre o metal e o suporte. Desse modo, os suportes mais empregados para catalisadores na síntese de Fischer tropsch são as sílicas, as alumina, titânia, magnesia e zirconia CAI e LI (2008).

Atualmente, as pesquisas sobre catalisadores de Cobalto suportados se concentram no estudo da melhoria no desempenho quando utilizados suportes de sílica mesoporosa, que promovam uma interação com as fases metálicas e conseqüente melhoria no desempenho do catalisador. Neste estudo será utilizada a peneira molecular SBA-15. (CAI; LI, 2008; XIANG; LI, 2006; JALAMA et al., 2007; RODRIGUES et al., 2011; RODRIGUES et al., 2012).

PENEIRAS MOLECULARES

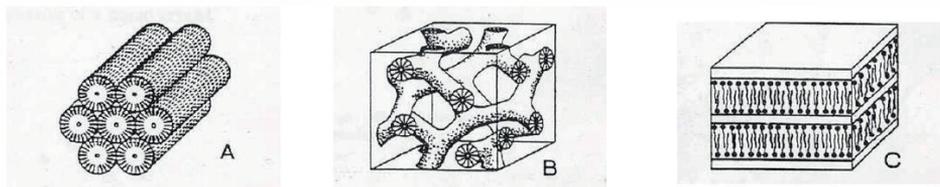
Peneiras moleculares são definidas como sólidos porosos que possuem capacidade de difusão seletiva de moléculas em seu espaço intracristalino. Essa propriedade se deve à existência de canais e cavidades de dimensões bem definidas, em suas estruturas cristalinas.

Na última década, as peneiras moleculares têm sido foco de pesquisas devido a seu enorme potencial de aplicação em diversas áreas tecnológicas como catalisadores heterogêneos, membranas para reator catalítico, dispositivo eletrônico, isolante, entre outros (HWANG et al., 2003). A IUPAC classifica os materiais porosos

de acordo com o tamanho do poro em microporosos (< 2 nm), mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (>50 nm).

Um grande avanço na preparação de materiais porosos ocorreu em 1992, quando a Mobil Research and Development Corporation descreveu a síntese dos materiais mesoestruturados. Os pesquisadores publicaram a síntese de uma série de silicatos mesoporosos que denominaram de família M41S. Estes materiais foram sintetizados através de surfactantes catiônicos do tipo alquiltrimetilamonio (agente direcionador da estrutura). Os principais sólidos porosos desta família são: a MCM-41 que apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial hexagonal; a MCM-48 que apresenta poros cilíndricos com arranjo espacial tridimensional com simetria cúbica e a MCM-50 que é uma fase lamelar, com as paredes de sílica sendo separadas pelas moléculas de um tensoativo presente. A Figura 6 ilustra um esquema representativo das estruturas desses materiais.

Figura 6. Esquema representativo das estruturas dos materiais a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50.



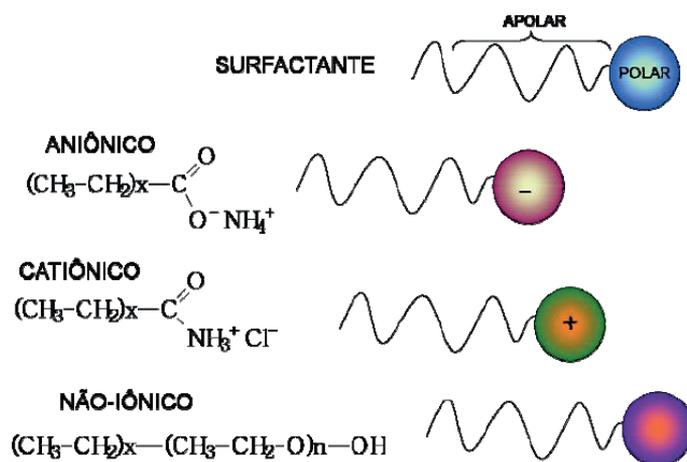
Fonte: Rodrigues, 2011.

A partir da descoberta dos materiais mesoporosos M41S, novos sólidos mesoporosos têm sido sintetizados, expandindo significativamente seus potenciais de aplicação nos mais diversos campos. Entre eles, um novo material foi descoberto por pesquisadores da Universidade da Califórnia, em Santa Bárbara nos EUA. Esse material sintetizado tinha uma estrutura mesoporosa com um diâmetro de poros entre 4,6 - 30 nm, com alta área superficial, paredes com largas espessuras 3,1 - 6,4 nm e com uma estabilidade térmica maior do que os materiais mesoporosos descobertos anteriormente. Este material foi denominado de SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) (ZHAO et al., 1998; JUNG et al., 2004).

Essas sílicas mesoporosas são preparadas em meio ácido (pH < 2), através do processo sol-gel usando como agente direcionador da estrutura um polímero tribloco do tipo (polietileno glicol) (polipropileno glicol) (polietileno glicol) e tetraetilortossilicado (TEOS) como fonte de sílica convencional. Os agentes direcionadores

são responsáveis pela arquitetura do esqueleto inorgânico, são em geral, moléculas volumosas contendo cabeças polares e caudas apolares, como pode ser verificado na Figura 7.

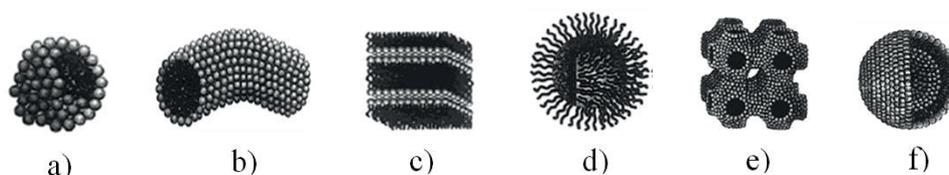
Figura 7. Representação geral dos tipos de surfactantes.



Fonte: HOFFMANN et al., 2006.

Em determinadas concentrações quando estão em solução, os surfactantes organizam-se em micelas (Figura 8). O tamanho das micelas assim como as estruturas que formam como um conjunto depende de determinadas variáveis, como a concentração de surfactante, a temperatura e o pH.

Figura 8. Comportamento micelar em a) esfera, b) cilíndrica, c) bi camada, d) reversa, e) bicontínua e f) lipossoma.

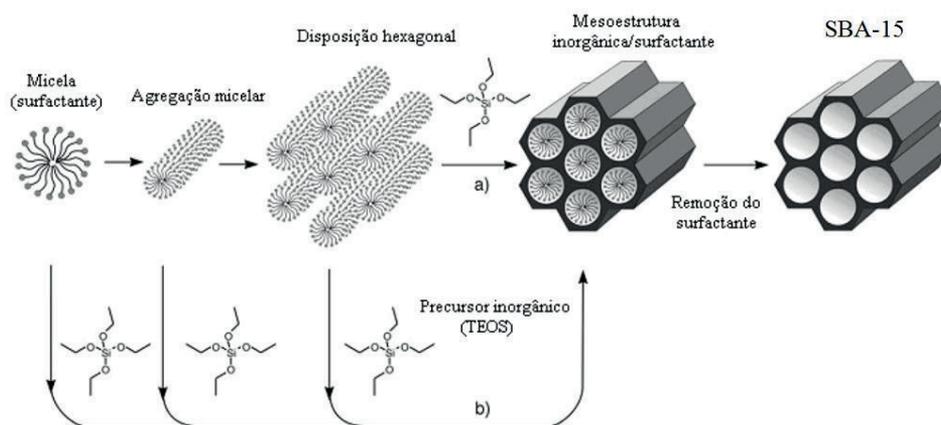


Fonte: Rodrigues, 2011.

Após a formação das micelas, ocorrem reações de hidrólise e condensação dos precursores inorgânicos sobre esses moldes dando origem a sílica

mesoestruturada. A retirada do molde pode ser realizada através de tratamento térmico, obtendo-se então a sílica mesoporosa (SOLER-ILLIA et al., 2002). A Figura 9 apresenta um esquema para este processo.

Figura 9. Mecanismo de formação da sílica mesoporosa.



Fonte: HOFFMANN et al., 2006.

METODOLOGIA

A modelagem de processos tem grande aplicação por facilitar a manipulação de variáveis com o emprego da simulação e análise das equações matemáticas que o compõe. Sendo assim, o modelo deve representar satisfatoriamente o comportamento do processo, devendo existir um compromisso entre simplificações e qualidade de predição (ANFRAY et al., 2007; SARI et al., 2009).

A dificuldade encontrada para descrever a cinética das reações de Fischer-Tropsch está na complexidade dos mecanismos de reação e o grande número de espécies envolvidas. A distribuição dos produtos consiste em um mecanismo de polimerização de CO que leva a uma distribuição dos produtos com diferentes pesos moleculares (Anderson, 1956), definida como distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF), apresentada na equação 12 (BARROS JUNIOR, 2013):

$$M_n = n(1-a)2a^{n-1} \quad (12)$$

O termo M_n na equação (12) está relacionado à fração de átomos de carbono livre dentro de uma cadeia contendo n átomos de carbono e o termo a corresponde

à distribuição do número de carbono total dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch. A distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF) estabelece uma relação entre o rendimento do produto e o número de carbonos, apresentando uma seletividade de gases até graxas.

Diversos estudos de vários autores desenvolvidos, apresentam inúmeros modelos de cinética para a síntese de Fischer Tropsch, a maioria desses mecanismos propostos na literatura trabalha com uma variedade significativa de espécies de superfície e etapas elementares de reação, entre os mais importantes se destacam, DRY (1976), SARUP e WOJCIECHOWSKI (1989), YATES e SATTERFIELD (1991), VANNICE (1975), SHIVA et al., (2012), HAGHTALAB et al., (2012), PARK et al., (2014), RAFIG et al., (2011), ARSALANFAR et al., (2012), MANSOURI et al., (2012), POUR et al., (2014), TODIC et al, (2014).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A forma da equação da taxa para a reação global de Fischer Tropsch depende de uma série de fatores das condições operacionais do sistema, tais como: tipo do processo reativo, temperatura, pressão, razão molar H₂:CO na alimentação, tipo de catalisador, dentre outros. Além disso no caso dos catalisadores a base de ferro, tais condições podem resultar na competição da chamada reação de Water-Gás-Shift (WGS) com a reação de Fischer Tropsch. As equações (13) e (14) representam essas reações (MARETTO, C; KRISHNA, R, 1999):



Na Tabela 1 estão apresentados alguns estudos cinéticos da síntese de Fischer Tropsch. Estas taxas são consideradas válidas em condições termodinâmicas típicas de processos Fischer Tropsch.

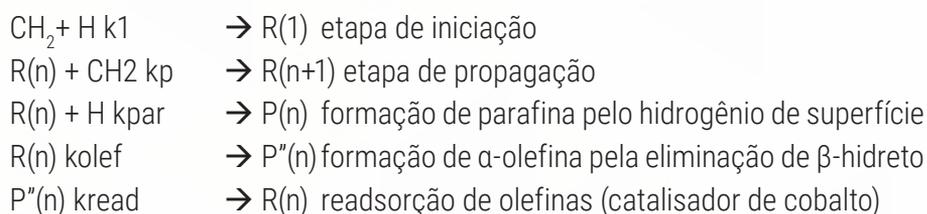
Tabela 1. Estudos cinéticos da síntese de Fischer Tropsch

| Catalisador | Reator | Condições de operação | | | Cinética | Ref. |
|--------------------------|----------------|-----------------------|---------|--------------------|---|------------------|
| | | T(°C) | P(MPa) | H ₂ /CO | | |
| Fe/K/Cu/SiO ₂ | Leitor de lama | 235-265 | 1,5-3,0 | 0,6-1,0 | $\frac{kP_{H_2}P_{CO}}{P_{CO} + aP_{H_2O}}$ | ZIMMERMAN et al. |

| Catalisador | Reator | Condições de operação | | | Cinética | Ref. |
|--------------------------------------|----------------|-----------------------|---------|--------------------|---|----------------|
| | | T(°C) | P(MPa) | H ₂ /CO | | |
| CO/SiO ₂ | Leitor de lama | 220-280 | 1,0-2,0 | 0,5-2,0 | $\frac{k P_{CO} P_{H_2}}{(1 + b P_{CO})^2}$ | YATES et al. |
| Co/Al ₂ O ₃ | Leitor de lama | 240-280 | 2,0 | 1,6-3,3 | $\frac{k P_{CO} P_{H_2}}{(1 + b P_{CO})^2}$ | WHITERS et al. |
| Co/Ru/Al ₂ O ₃ | Leitor de lama | 200-240 | 2,0-3,5 | 1,0-2,5 | $\frac{k P_{CO} P_{H_2}}{(1 + b P_{CO})^2}$ | WHITERS et al. |

A constante cinética “a”, e o coeficiente de absorção de espécies de CO “b”, são determinados através de dados experimentais.

O mecanismo alquil (Figura 2) é, atualmente, o que mais descreve o crescimento das cadeias de hidrocarbonetos na síntese de Fischer Tropsch, podendo ser representado pelas seguintes etapas:



Nos estudos realizados com catalisadores a base de cobalto, suportados em sílica (SiO₂) e alumina (Al₂O₃), as taxas de consumo de CO e de produção de hidrocarbonetos podem ser modeladas utilizando um mecanismo de readsorção de olefinas (FAZLOLLAHI, et al., 2012; ALMEIDA, et al., 2013; TODIC, et al., 2014; KWACK, et al., 2011; YANG, et al., 2013). Estudo realizado por ANFRAY et al, 2007, em reator leito de lama com as condições operacionais: temperatura de 200-280 °C, a pressão de 20-35 bar e razão H₂/CO de 1,0-3,5. O modelo apresentou uma considerável previsão para distribuição de parafinas, assim como efeito da readsorção de olefinas (baseado na distribuição ASF) (ANFRAY et al., 2007; SARI et al., 2009).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A realização deste trabalho se justificou pelo contínuo aumento de interesse da comunidade científica, pela busca de fontes alternativas para a produção de combustíveis. Dentro do cenário energético global surgem, com destaque, os

denominados combustíveis alternativos, cujo principal objetivo é, ao mesmo tempo, oferecer um suporte a cadeia de abastecimento de combustíveis veiculares e mitigar os efeitos danosos decorrentes da maciça utilização de derivados de fontes energéticas fósseis. A modelagem permite a estima dos fatores fundamentais da síntese.

REFERÊNCIAS

AASBERG-PETERSEN, K.; DYBKJAER, L.; OVESEN, C. V.; SCHJODT, N. C.; SEHESTED, J.; THOMSEN, S. G. Journal of Natural Gas Science and Engineering, v. 3, p.423-459, 2011.

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. Progress in Energy and Combustion Science, v.36, p.327-363, 2010.

ALMEIDA, L. C.; SANZ, O.; MERINO, D.; G; ARZAMEND, G.; GANDIA, L.M. MONTES, M. Kinetic analysis and microstructured reactors modeling for the Fischer– Tropsch synthesis over a Co–Re/Al₂O₃ catalyst. Catalysis Today. v. 15, p. 103-111, 2013.

ANFRAY, j.; BREMAUD, M.; FONGARLAND, P.; KHODAKOV, A.; JALLAIS, S.; SCHWEICH. Kinetic study and modeling of Fischer–Tropsch reaction over aCo/Al₂O₃ catalyst in a slurry reactor. Chemical Engineering Science, v. 62, p.5355-5360, 2007.

ARSALANFAR, M.; MIRZAEI, A. A.; ATASHI, H.; BOZORZADEH, H. R.; VAHID, S.; ZARE, A. An investigation of the kinetics and mechanism of Fischer–Tropsch synthesis on Fe–Co–Mn supported catalyst. Fuel Processing Technology. v. 96, p. 150-159, 2012.

AZIZI, S. N.; GHASEMI, S.; SHELDARREI-YAZDANI. Synthesis of mesoporous silica (SBA-16) nanoparticles using silica extracted from stem cane ash and its application in electrocatalytic oxidation of methanol. International Journal of Hydrogen Energy. v. 38, p. 12774-12785, 2013.

BARROS JUNIOR. Estimação de parâmetros, modelagem e simulação da síntese de Fischer-Tropsch em reator tubular de leito fixo com catalisador de cobalto. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Ceará, 2013.

BÉRUBÉ, F.; KALIAGUINE, S. Calcination and thermal degradation mechanisms of triblock copolymer template in SBA-15 materials. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 115, p. 469-479, 2008.

BOATENG, A. A. SKEETE, D. A. Incineration of rice hull for use as a cementitious material: the Guyana Experience. *Cement and Concrete Research*, v. 20, p. 795-802, 1990.

BRADY R.C.; PETIT, R. Reactions Of Diazomethane On Transition-Metal Surfaces And Their Relationship To The Mechanism Of The Fischer-Tropsch Reaction. *Journal Of The American Chemical Society*, v. 102, p. 6181–6182, 1980.

BHAGIYALAKSHMI, M.; YUN, L. J.; ANURADHA, R.; JANG, H. T. Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting. *Journal of Hazardous Materials*. v. 175, p. 928-938, 2010.

BREEJEN, J. P. D.; SIETSMA, J. R. A.; FRIEDRICH, H.; BITTER, J. H.; JONG, K. P. Design of supported cobalt catalysts with maximum activity for the Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis*, v. 170, p.146-152, 2010.

CAI, Q.; LI, J. Catalytic properties of the Ru promoted Co/SBA-15 catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis Communications*, v. 9, p. 2003-2006, 2008.
CHANDRASEKAR, G; YOU, K. S; AHN, J. W.; AHN, W. S. Synthesis of hexagonal and cubic mesoporous silica using power plant bottom ash. *Microporous Mesoporous Mater.*, v.111, p 455-462, 2008.

CHANG, J.; BAI, L.; TENG, B. ZHANG, R.; YANG, J.; XU, Y.; XIANG, H.; LI, Y. kinetic modeling of Fischer–Tropsch synthesis over Fe/Cu/K/SiO₂ catalyst in slurry phase reactor. *Chemical Engineering Science*, v. 62, p.4983 – 4991, 2007.

CHAO, M-C.; LIN, H-P.; SHEU, H-S.; MOU, C-Y. A study of morphology of mesoporous silica SBA- 15. *Studies in Surface Science e Catalysis*, v. 141, p. 387-304, 2002.
CHAREONPANICH, M.; NAMTO, T.; KONGKACHUICHAY, P.; LIMTRAKUL, J. Synthesis

of ZSM-5 zeolite from lignite fly ash and rice husk ash Fuel Processing Technology, v.85, p. 1623, 2004.

CHENG, Y.; LU, M.; LI, J.; SU, X.; PAN, S.; JIAO, M. F. Synthesis of MCM-22 zeolite using rice husk as a silica source under varying-temperature conditions. Journal of Colloid and Interface Science. v. 369, p.388–394, 2012.

CORDEIRO, G. C. Utilização de cinzas ultrafinas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concreto. (tese de doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) 2006.

CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R.D.; FAIRBAIRN, E. M. R. caracterização de cinza do bagaço de cana-de-açúcar para emprego como pozolana em materiais cimentícios. Quim. Nova, v. 32, p.82-86, 2009.

CORTEZ, L., MAGALHÃES, P., HAPP, J., 1992, "Principais subprodutos da agroindústria canavieira e sua valorização", Revista Brasileira de Energia, v. 2, p. 12-18, 1992.

CROUCH, A. GTL: a new era. In: Fundamentals of Gas to Liquids, Petroleum Economist,– Especial edition. p. 42-44 2003.

COUTINHO, A. C. S. L. S. Hidrodessulfurização do tiofeno sobre materiais nanoestruturados do tipo SBA-15 contendo colbalto e molibdênio. Tese de doutorado – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2006.

DALAI, A.K.; DAVIS, B.H. Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts. Applied Catalysis A: General, v. 348, p. 1-15, 2008.

DEY, K. P.; GHOSH, S.; NASKAR, K. M. A facile synthesis of ZSM-11 zeolite particles using rice husk ash as silica source. Materials Letters, v. 87, p. 87–89, 2012.

DEY, K. P.; GHOSH, S.; NASKAR, K. M. Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. Ceramics International, v. 39, p. 2153–2157, 2013.

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

DRY, M. E. *Advances in Fischer Tropsch Chemistry. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. v. 15, p. 282, 1976.

ESPINOZA, R.L.; STEYNBERG, A.P.; JAGER, B.; VOSLOO, A.C. Low temperature Fischer–Tropsch synthesis from a Sasol perspective. *Applied Catalysis A: General*, v. 186, p. 13-26, 1999.

ESWARAMOORTHY I., DALAI A. K., Synthesis, characterisation and catalytic performance of boron substituted SBA-15 molecular sieves. *Micropor and Mesopor. Mater.* v. 93, p. 1-6, 2006.

FARSHID, G.; HABIBOLLAH, Y.; ZAHRA, M.; MEHMET, S. C. E.; ALI, A. G.; MANSOOR, A. Preparation and characterization of highly pure silica from sedge as agricultural waste and its utilization in the synthesis of mesoporous silica MCM-41. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. In press, 2013.

FAZLOLLAHI, F.; SARKAN, M.; ZARE, A.; MIRZAEI, A.A.; ATASHI, H. Development of a kinetic model for Fischer–Tropsch synthesis over Co/Ni/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v. 18, p. 1223-1232, 2012,

FENELONOV, V. B., ROMANNIKOV, V. N., DEREVYANKIV, A. Y. Mesopore size and surface área calculations for hexagonal mesophases using low-angle XRD and adsorption data. *Microporous Materials*, v. 28, p. 57-72, 1999.

FIROUZI, A.; ATEF, F.; OERTLI, A. G.; STUCKY, G. D.; CHMELKA, B. F. Alkaline lyotropic silicate-surfactant liquid crystals, *Journal of American Chemistry Society*, v.119, p. 3596-3610, 1997.

FOGLER, H.S. *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS (FAO),
Disponível em: <http://www.fao.org/home/en/>. Acessado em 09 de maio de 2012.

FUSCO, S., BORZACCHIELLO A., NETTI P. A. Perspectives on: PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers and their Biomedical Applications Interdisciplinary. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, v.21, p.149-163, 2006.

GÉDÉON, A.; LASSOUED, A.; BONARDET, J. L.; FRAISSARD, J. Surface acidity diagnosis and catalytic of AISBA-15 materials obtained by direct synthesis. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 44-45, p.801-806, 2001.

GHAMPSON, I.T.; KONG, N. L.; PIER, E.; HURLEY, K.D.; POLLOCK, B.R.; GOUNDIE, B.; WRIGHT, J.; WHEELER, M.C.; MEULENBERG, R.W.; DESISTO, W.J.; FREDERICK, B.G.; AUSTIN, R.N. Effects of pore diameter on particle size, phase, and turnover frequency in mesoporous silica supported cobalt Fischer–Tropsch catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v.388 p. 57–67, 2010.

GONZALEZ, O.; PEREZ, H.; NAVARRO, P.; ALMEIDA, L.C.; PACHECO, J.G.; MONTES, M. Use of different mesostructured materials based on silica as cobalt supports for the Fischer–Tropsch synthesis *Catalysis Today*, v.148 p. 140–147, 2009.

GRIFFIN, G. J. The effect of fire retardants on combustion and pyrolysis of sugar-cane bagasse. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 8199–8204, 2011.

GUO, Y., ROCKSTRAW, D. A. Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.100, p.12-19, 2006 HAGEN, J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, v.1, p. 89, 2006.

HAGHTALAB, A.; NABIPOOR, M.; FARZAD, S.; Kinetic modeling of the Fischer–Tropsch synthesis in a slurry phase bubble column reactor using Langmuir–Freundlich isotherm. *Fuel Processing Technology*. v. 104, p. 73-79, 2012.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FRÖBA, M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie-international*, v. 45, p. 3216-3251, 2006.

HONG, J. CHERNAVSKII, P. KHODAKOV, A. Y. CHU, W. Effect of promotion with ruthenium on the structure and catalytic performance of mesoporous silica (smaller and larger pore) supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. *Catalysis Today*, v. 140 p. 135-141, 2009.

HOSSEINI, S. A; FEYZI, F; YARIPOUR, F. Fischer-Tropsch synthesis over Ru promoted Co/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Communications*, v. 5, p. 137-143, 2004

HUANG, W.; GONG, F.; FAN, M.; HONG, C.; LI, Q. Production of light olefins by catalytic conversion of lignocellulosic biomass with HZSM-5 zeolite impregnated with 6 wt.% lanthanum. *Bioresource Technology*, v.121, p. 248-255. 2012.

HUO, Q.; MARGOLESE, D. I.; STUCKY, G. D. "Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials", *Chemistry of Materials.*, v.8: p.1147-1160, 1996.

HWANG, Y.K.; CHANG, J.S.; KWON, Y.U.; PARK, S.E.; Nanotechnology in Mesostructured Materials, *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 146, p. 101, 2003. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). Disponível em <http://www.ibge.gov.br/home/>. Acessado em 09 de Junho de 2012.

JALAMA, K.; COVILLE, N.J.; HILDEBRANDT, D.; GLASSER, D.; JEWELL, L.L. Effect of cobalt carboxylate precursor chain length on Fischer-Tropsch cobalt/alumina catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 326, p. 164-172, 2007.

JAMES, J. RAO, M. S. Sílica from Rice husk through thermal decomposition, *Thermochimica Acta*, v. 97. p. 329-336, 1986.

JUNG, H.; YANG, J.; YANG, J. H.; LEE, H.; CHUN, D. H.; KIM, H. J. Investigation of Fischer-Tropsch synthesis performance and its intrinsic reaction behavior in a bench

scale slurry bubble column reactor. *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 1839-1844, 2010.

JUNG, J-S.; CHOI, K-H.; JUNG, Y-K.; LEE, S. H.; GOLUB, V. O.; MALKINSKI L.; O'CONNOR, C. J. Preparation and characterization of Fe₂O₃ nanoparticles in SBA-15 host material. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 272, p.1157-1159, 2004.

KATIYAR, A.; YADAV, S.; SMIRNIOTS, P. G.; PINTO, N. G. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules. *Journal of Chromatography A*, v. 1122, p. 13-20, 2006.

KHASSIN, A. A.; YURIEVA, T. M.; KUSTOVA, G. N.; ITENBERG, I. Sh.; DEMESHKINA, M. P.; KRIEGER, T. A.; PLYASOVA, L. M.; CHERMASHENTSEVA, G. K.; PARMON, V. N. Cobalt–aluminum co-precipitated catalysts and their performance in the Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 168, p. 193-207, 2001.

KHODAKOV, A.Y; CHU, W; FONGARLAND, P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels, *Chem. Rev.* v. 107, p.1692-1744, 2007.

KLERK, A. Hydroprocessing peculiarities of Fischer–Tropsch syncrude. *Catalysis Today*, v.130, p. 439–445, 2008.

KOGELBAUER, A.; GOODWIN, J.; OUKACI, R. Ruthenium Promotion of Co/Al₂O₃Fischer-Tropsch Catalysts, *Journal of Catalysis*, v. 160, p. 125-133, 1996.

KOLLAR, M.; STEFANIS, A.; SOLT, H. E.; MIHALYI. M.R.; VALYON, J.; TOMLINSON, A. G. The mechanism of the Fischer–Tropsch reaction over supported cobalt catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 333, p. 37–45, 2010.

KRISHNARAO, R. V.; SUBRAHMANYAM, J.; JAGADISH, K. T. Studies os the formation of Black particles in Rice sílica ash. *Journal of the European ceramic society*. v. 21. p. 99-104, 2001.

KWACK, S. H.; BAE, J. W.; PARK, M. J.; KIM, S. M.; HA, K. S. Reaction modeling on the phosphorous-treated Ru/Co/Zr/SiO₂Fischer–Tropsch catalyst with the estimation of kinetic parameters and hydrocarbon distribution. *Fuel*. v. 90, p. 1383-1394, 2011.

LIMA, S. A.; VARUM, H.; SALES, A.; NETO, V. F. Analysis of the mechanical properties of compressed earth block masonry using the sugarcane bagasse ash. *Construction and Building Materials*, vol.35, p. 829–837, 2012.

LIMA, L. A. Síntese de catalisadores (Co/SBA-15) utilizados na reação de Fischer-Tropsch. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Campina Grande, 2011.

LIOU, T. H.; Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. *Materials Science and Engineering*, v. 364, p. 313-323, 2004.

LUNFSFORD, J. H; Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21 st century. *Catalysis Today*, v.63, p. 165, 2000.

MAITILIS, P. M. A new view of the Fischer Tropsch polymerization reaction. *Pure and Applied Chemistry*, v. 61, p. 1747-1754, 1989.

MANSOURI, M.; MIRZAEI, A. A. SHIRZADI, B.; ATASHI, H.; MANSOURI, M. Modeling and operating conditions optimization of Fischer–Tropsch synthesis in a fixed-bed reactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v. 18, p. 1515-1521, 2012.

MARETTO, C.; KRISHNA, R. Modelling of a bubble column slurry reactor for Fischer–Tropsch synthesis. *Catalysis Today*. v. 52, p.279-289, 1999.

MARTÍNEZ, A.; LÓPEZ, C.; MÁRQUEZ, F.; DÍAZ, I. Fischer–Tropsch synthesis of hydrocarbons over mesoporous Co/SBA-15 catalysts: the influence of metal loading, cobalt precursor, and promoters. *Journal of Catalysis*, v.220, p.486-499, 2003.

MENDES, F M T; PEREZ, C A C; NORONHA, F B; SOUZA, C D D; CESAR, D V; FREUND, H J; SCHMAL, M. Fischer–Tropsch Synthesis on Anchored Co/Nb₂O₅/Al₂O₃

Catalysts: The Nature of the Surface and the Effect on Chain Growth. *Journal of Physical Chemistry*, v. 110, p. 9155–9163, 2006.

MOHAMED, M. M.; ALI, I. O.; EISSA, N. A. Effect of thermal treatment on surface and bulk properties of Fe/HZSM-5 zeolites prepared by different methods. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 87, p. 93-102, 2005.

MOHAMED, M. M.; GOMA, N.S.; EL-MOSELHY, M.; EISSA, N.A. Comparison of the structural properties of isomorphously substituted Fe in mordenite zeolites prepared by different methods. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 259, p. 331–337, 2003.

MUNIR, S.; DAOOD, S. S.; NIMMO, W.; CUNLIFFE, A. M.; GIBBS, B.M. Thermal analysis and devolatilization kinetics of cotton stalk, sugar cane bagasse and shea meal under nitrogen and air atmospheres. *Bioresource Technology*, v. 100, p.1413–1418, 2009.

O'BRIEN, R.J.; XU, L.; SPICER, R.L.; BAO, S.; MILBURN, D.R.; DAVIS, B.H. Activity and selectivity of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts. *Catalysis Today*, v. 36, p. 325-334, 1997.

OLIVEIRA, A. P. N. de; MONTEDO, O. R. K.; JUNKES J. A.; DELLA, V. P.; HOTZA, D.; Obtenção de sílica amorfa a partir da casca de arroz. Patente: PI 0504966-0 A, Data de Publicação: 07/08/2007.

O'SHEA, de la Pena; FIERRO, H. N; FIERRO, J.L.G; RAMIREZ, de la Piscina P. Structural changes and activation treatment in a Co/SiO₂ catalyst for Fischer-Tropsch synthesis, *Catalysis Today*, v. 114, p. 422-427, 2006.

OTHMAN, I.; HASSAN, A. M.; SHAABAN, S. M.; SOLIMAN, K. S. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from rice husk ash and their adsorption of Pb²⁺ onto unmodified and surfactant-modified zeolite. *Separation and Purification Technology*, v. 83, p.38–44, 2011.

PAULA, M. O. Potencial da cinza do bagaço de cana-de-açúcar como material de substituição parcial de cimento Portland. (dissertação de mestrado). Universidade Federal de Viçosa (UFV) 2006.

PARK, N.; KIM, J. K.; YOO, Y.; LEE, J.; PARK, M. J. Modeling of a pilot-scale fixed-bed reactor for iron-based Fischer–Tropsch synthesis: Two-dimensional approach for optimal tube diameter. *Fuel*. v. 122, p.229-235, 2014.

PICHLER, H, SCHULZ, H. 14C-Studien zum Reaktionsmechanismus der Fischer-Tropsch Synthese. *Erdoel und Kohle*, v.23, p.651, 1970.

PONEC, V.; VAN BARNEVELD, W. A. The Role of Chemisorption in Fischer-Tropsch Synthesis. *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.* v. 18, p. 26, 1979.

PRAWINGWONG, P.; REUBROYCHAROEN, P.; SAMART, C. Utilization of Rice Husk Ash Silica in Controlled Releasing Application. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, vol.19, p.61-65, 2009.

PRIETO, G.; MARTINEZ, A.; MURCIANO, R.; ARRIBAS, M. A. Cobalt supported on morphologically tailored SBA-15 mesostructures. *Applied Catalysis A: General*, v. 367, p. 146–156, 2009.

POUR, A. N.; HOUSAINDOKHT, M. R.; IRANI, M.; SHAHRI, S. M. K. Size-dependent studies of Fischer–Tropsch synthesis on iron based catalyst: New kinetic model. *Fuel*. v.116, p. 787-793, 2014.

RAFIG, M. H.; JAKOBSEN, H. A.; SCHMID, R.; HUSTAD, J. E. Experimental studies and modeling of a fixed bed reactor for Fischer–Tropsch synthesis using biosyngas. *Fuel Processing Technology*. v. 92, p. 893-907, 2011.

REAL, C. ALCALA, M. D. CRIADO, J. M. Preparation of sílica from Rice Husks. *Journal American Ceramica Society*, v. 79, p. 2012-2016, 1996.

RENUKA, N. K.; PRAVEEN, A.K.; ANAS, K. Influence of CTAB molar ratio in tuning the texture of rice husk silica into MCM 41 and SBA-16. Materials Letters. v.109, p.70-73, 2013.

RODRIGUES, J. J.; LIMA, L. A.; LIMA, W. S.; RODRIGUES M. G. F.; Fernandes, F. A. Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors using Co/SBA-15 catalysts, Brazilian Journal of Petroleum and Gas. v.5, p. 149-157, 2011.

RODRIGUES, J. J.; PECCHI, G.; FERNANDES, F. A. N.; RODRIGUES, M. G. F. Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts for Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors, Journal of Natural Gas Chemistry, v. 21, p. 722-728, 2012.

RODRIGUES, J. J. Síntese da peneira molecular SBA-15 por métodos de aquecimento distintos e desenvolvimento de catalisadores (Co/SBA-15 e Ru/Co/SBA-15-15) destinados a reação de Fischer-Tropsch. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Campina Grande, 2011.

RODRIGUES, J. J.; FERNANDES, F.A.N.; RODRIGUES, M. G. F. Study of Co/SBA-15 catalysts prepared by microwave and conventional heating methods and application in Fischer-Tropsch synthesis. Appl. Catal. A. v.468, p.32-37, 2013.

SARI, A.; ZAMANI Y.; TAHERI, S.A. Intrinsic kinetics of Fischer-Tropsch reactions over an industrial Co-Ru/ γ -Al₂O₃ catalyst in slurry phase reactor. Fuel Processing Technology. v.90, p.1305-1313, 2009.

SARUP, B.; WOJCIECHOWSKI, B. W. Studies of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst: III: mechanistic formulation of the kinetics of selectivity for higher hydrocarbon formation. Canadian Journal of Chemical Engineering. v. 67, p. 620-327, 1989.

SCHULZ, H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis, Applied Catalysis A: General, v. 186, p. 3-12, 1999.

SHAN, Y.; LIEW, K.; LI, J. Effect of Silylation of SBA-15 on Its Supported Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. Chin J. Catal. v. 30, p. 1091-1095 2009.

SHAH, P.; RAMASWAMY, V. Thermal stability of mesoporous SBA-15 and SN-SBA-15 molecular sieves an in situ HTXRD study. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 114, p. 270-280, 2008.

SHI, B; KEOGH, R.A; BURTRON H. D. Fischer-Tropsch synthesis: The formation of branched hydrocarbons in the Fe and Co catalyzed reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 234, p.85-97, 2005.

SHINZATO, M. C.; MONTANHEIRO, T. J.; CARVALHO, F. M. S.; NEGRI, F. A.; YAMAMOTO, J. K.; SILVA, I. S. Síntese de Zeólita a partir de cinzas de bagaço da cana. In: Congresso Brasileiro de engenharia e Ciências dos materiais CBECIMat, Porto de Galinhas-PE, 2008.

SHIVA, M.; ATASHI, H.; TABRIZI, F. F.; MIRZAEI, A. A. Kinetic modeling of Fischer-Tropsch synthesis on bimetallic Fe-Co catalyst with phenomenological based approaches. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. v. 18, p. 1112-1121, 2012.

SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chemical Reviews*, v.102. p.4093-4138, 2002.

SOUZA, M. F. Rice Hull Derived silica: Applications in Portland Cement and Mullite Whiskers. *Material Research*. v. 3, p. 25-30, 2000.

SOUSA, B. V. Desenvolvimento de catalisadores Co/MCM-41 destinados a reação de Fischer-tropsch. Tese de Doutorado – Universidade Federal de Campina Grande, 2009. STEEN, E. V.; SCHULZ, H. Polymerisation kinetics of the Fischer-Tropsch CO hydrogenation using iron and cobalt based catalysts *Applied Catalysis A: General*, v. 186, p. 309, 1999.

STEYNBERG, A.P; DRY, M.E.; DAVIS, B.H.; BREMAN, B.B. Fischer-Tropsch Reactors. *Studies in Surface Science and Catalysis*. v. 152, p. 64-195, 2004.

STRANGES, A. N. A history of the fischer-tropsch synthesis in Germany 1926–45, Studies in Surface Science and Catalysis, v. 163, p. 1-27, 2007.

TAGUCHI, A.; SCHUTH, F. Ordered mesoporous materials in catalysis. Microporous and Mesoporous Materials, v. 77, p. 1-45, 2005.

TAVAKOLI, A.; SOHRABI, M.; KARGARI, A. Application of Anderson–Schulz–Flory (ASF) equation in the product distribution of slurry phase FT synthesis with nanosized iron. Catalysts Chemical Engineering Journal v. 136 p. 358–363 2008.

TAVASOLI, A.; SADAGIANI, K.; KHORASHE, F.; SEIFKORDI, A. A.; ROHANI, A. A.; NAKHAEIPOUR, A. Cobalt supported on carbon nanotubes – A promising novel Fischer-Tropsch synthesis catalyst. Fuel Processing Technology, v. 89, p. 491-498, 2008.

TEODORO, N.; BRAGA, R. M.; AQUINO, F. M.; MELO, V. R. M.; MELO, D. M. A.; BARROS, J. M. F.; MELO, M. A. F. Síntese e caracterização de MCM-41 derivado do resíduo do bagaço da cana-de-açúcar. In: XXIII Congresso IberoAmericano de Catálise. Santa Fé -Argentina, 2012.

TODIC, B.; MA, W.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; BUKUR, D. B. CO-insertion mechanism based kinetic model of the Fischer–Tropsch synthesis reaction over Re-promoted Co catalyst. Catalysis Today. v. 228, p. 32-39, 2014.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA-DE-AÇÚCAR (ÚNICA). Disponível em: <<http://www.unica.com.br/>>. Acesso em: 09 de junho de 2013.

VANNICE, M. A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H₂/CO mixtures over the group VIII metals: I: The specific activities and product distributions of supported metals. Journal of Catalysis. v. 37, p. 449-461, 1975.

VESSIA, O. Biofuels from lignocellulosic material – In the Norwegian context Technology, Potential and Costs. Norwegian University of Science and Tecnlogy – NTNU, p. 101, 2006. VINU, A.; KUMARB, S.; ARIGAC, K.; MURUGESANB, V. Preparation

of highly ordered mesoporous AISBA-15 and its application to isopropylation of m-cresol. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 235, p. 57–66, 2005.

VLAEV, L.; PETKOV, P.; DIMITROV, A.; GENIEVA, S.; Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using Rice husks ash. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 42, p. 957-964, 2011.

VOSLOO, A.C. Fischer-Tropsch: a futuristic view. *Fuel Processing Technology*, v. 71, p. 149-155, 2001.

XIANG, H.; LI, Y. Effect of magnesium promoter on iron-based catalyst for Fischer-Tropsch synthesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 245, p. 26-36, 2006.

XIONG, H.; ZHANG, Y.; LIEW, K., Li, J. Fischer-Tropsch synthesis: The role of pore size for Co/SBA-15 catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.295, p.68–76, 2008. XIONG, K.; LI, J.; LIEW, K.; ZHAN, X. Ruthenium promotion of Co/SBA-15 catalysts with high cobalt loading for Fischer-Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*, vol.389 p.173–178, 2009.

WANG, H. P.; LIN, K. S.; HUANG, Y. J.; LI, M. C.; TSAUR, L. K.; Synthesis of zeolite ZSM-48 from rice husk ash. *Journal of Hazardous Materials*. v. 58 p. 147, 1998.

WHITERS, JR., H.P.; ELEIZER, K.F.; MITCHELL, J.W., Slurry-phase Fischer-Tropsch synthesis and kinetic studies over supported cobalt carbonyl derived catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*v. 29, p.1807–1814, 1990.

WILHELM D.J.; SIMBECK D.R.; KARP A.D.; DICKENSON R.L., Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook, *Fuel Processing Technology*, v. 71, p. 139–148, 2001.

YATES, I.C.; SATTERFIELD, C.N., Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst, *Energy Fuels* v.5, p.168–173, 1991.

YANG, J.; OI, Y.; ZHU, J.; ZHU, Y. A.; CHEN, D. Reaction mechanism of CO activation and methane formation on Co Fischer-Tropsch catalyst: A combined DFT, transient, and steady-state kinetic modeling. *Journal of Catalysis*. v. 308, p. 37-49, 2013.

ZHAO, E., FENG, J., HUO, Q., FENG, J.G.H., CHMELKA, B.F., STUCKY, G.D. Nonionic triblock copolymer and oligameric surfactant syntheses of highly ordered hydrothermally stable, mesoporous sílica structures. *J. Am. Chem. Soc.* v.120, p. 6024-6036, 1998.

ZIMMERMAN, W.H.; BUKUR, D.B., Reaction kinetics over iron catalysts used for the Fischer-Tropsch synthesis, *Can. J. Chem. Eng.* v.68, p.292-301, 1990.