



Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Tecnologia
Departamento de Engenharia Química
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

IMPLEMENTAÇÃO DE UM MODELO COMPUTACIONAL PARA ESTUDO DO PROCESSO FISCHER-TROPSCH EM REATOR DE LEITO DE LAMA

Márcio Barbalho Dantas Bezerra

Orientador: Prof. Dr. Jackson Araújo de Oliveira

Co-Orientador: Prof. Dr. João Fernandes de Sousa

NATAL – RN
Setembro de 2010

Márcio Barbalho Dantas Bezerra

Implementação de um modelo computacional para estudo do
processo Fischer-Tropsch em reator de leito de lama

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Jackson Araújo de Oliveira e co-orientação do Prof. Dr. João Fernandes de Sousa.

NATAL – RN

Setembro de 2010

Catálogo da Publicação na Fonte.
UFRN / CT / PPGEQ
Biblioteca Setorial “Professor Horácio Nicolas Solimo”.

Bezerra, Márcio Barbalho Dantas.

Implementação de um modelo computacional para estudo do processo Fischer-Tropsch em reator de leito de lama / Márcio Barbalho Dantas Bezerra. - Natal, 2010.
98 f.: il.

Orientador: Jackson Araújo de Oliveira.

Co-orientador: João Fernandes de Sousa.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Síntese de Fischer-Tropsch – Processo catalítico - Dissertação. 2. Modelo computacional – Implementação e adaptação - Dissertação. 3. Reator leito de lama - Dissertação. 4. Gás de síntese – Dissertação. I. Oliveira, Jackson Araújo de. II. Sousa, João Fernandes de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BSEO

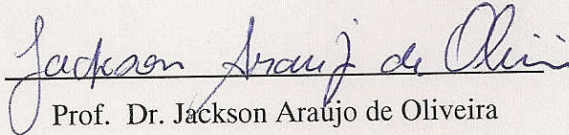
CDU 66.097(043.3)

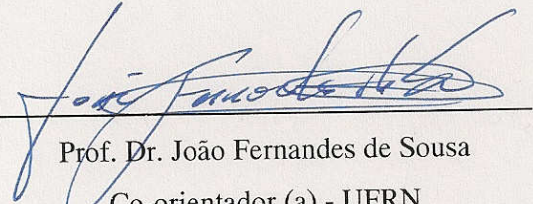
Márcio Barbalho Dantas Bezerra

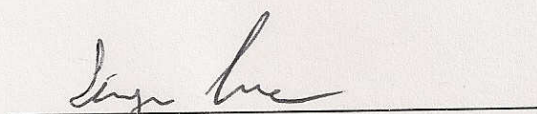
Implementação de um Modelo Computacional para Estudo do Processo Fischer-Tropsch em Reator Leito de Lama


Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado (a) em 30 de setembro de 2010


Prof. Dr. Jackson Araujo de Oliveira
Orientador(a) – UFRN


Prof. Dr. João Fernandes de Sousa
Co-orientador (a) - UFRN


Prof. Dr. Sérgio Lucena
Membro Externo – UFPE


Dr. Juan Alberto Chavez Ruiz
Membro Externo – CTGAS-ER

Bezerra, Márcio Barbalho Dantas. Fischer-Tropsch Slurry Reactor Modelling and Simulation: Kinetics and Phase Equilibria. Master Science qualification exam, UFRN, Program of Graduation in Chemical Engineering, Concentration Area: Chemical Engineering.

Advisors: Prof Dr Jackson Araújo de Oliveira

Prof Dr João Fernandes de Sousa

Abstract

This work aims at the implementation and adaptation of a computational model for the study of the Fischer-Tropsch reaction in a slurry bed reactor from synthesis gas ($\text{CO}+\text{H}_2$) for the selective production of hydrocarbons (C_nH_m), with emphasis on evaluation of the influence of operating conditions on the distribution of products formed during the reaction. The present model takes into account effects of rigorous phase equilibrium in a reactive flash drum, a detailed kinetic model able of predicting the formation of each chemical species of the reaction system, as well as control loops of the process variables for pressure and level of slurry phase. As a result, a system of Differential Algebraic Equations was solved using the computational code DASSL (Petzold, 1982). The consistent initialization for the problem was based on phase equilibrium formed by the existing components in the reactor. In addition, the index of the system was reduced to 1 by the introduction of control laws that govern the output of the reactor products. The results were compared qualitatively with experimental data collected in the Fischer-Tropsch Synthesis plant installed at Laboratório de Processamento de Gás - CTGÁS-ER-Natal/RN.

Key-words:

- Modeling and Simulation, slurry reactor, Fischer-Tropsch Process, Synthesis Gas.

Bezerra, Márcio Barbalho Dantas. Implementação de um modelo computacional para estudo do processo Fischer-Tropsch em reator de leito de lama. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Área de Concentração: Engenharia Química.

Orientador: Prof Dr Jackson Araújo de Oliveira

Co-Orientador: Prof Dr João Fernandes de Sousa

Resumo: O presente trabalho tem como objetivo a implementação e adaptação de um modelo computacional de equilíbrio de fases visando o estudo do processo Fischer-Tropsch em reator leito de lama a partir de gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) para a produção seletiva de hidrocarbonetos (C_nH_m), com ênfase na avaliação da influência das condições operacionais sobre a distribuição dos produtos formados durante a reação. O modelo em questão leva em conta efeitos do equilíbrio de fases de modo rigoroso num tambor flash reativo, uma cinética detalhada que prevê a formação de cada componente do sistema reacional, bem como malhas de controle do processo para as variáveis pressão e nível da fase lama. O sistema de equações obtido é do tipo Algébrico Diferencial, e foi resolvido utilizando-se o código computacional DASSL (Petzold, 1982). A inicialização consistente do sistema de equações foi feita com base na condição de equilíbrio de fases inicial formado pelos componentes já existentes no reator, sendo o índice do sistema reduzido a 1 pela introdução das leis de controle que regem a saída de produtos do reator. Os resultados obtidos foram comparados qualitativamente com os dados experimentais coletados na planta de síntese de Fischer-Tropsch instalada no Laboratório de Processamento de Gás do CTGÁS-ER em Natal/RN.

Palavras-chaves:

- Modelagem e Simulação, Reator de leito de Lama, Processo Fischer-Tropsch, Gás de síntese.

Dedico este trabalho à minha mãe Francisca Alves

AGRADECIMENTOS

Ao professor Jackson pelo constante incentivo e valiosas contribuições para o andamento e conclusão deste trabalho;

Ao professor João Fernandes pelas discussões e contribuições para o enriquecimento do trabalho em termos de processo;

Aos professores Sebastião Ribeiro, Osvaldo Chiavonne, Domingos Fabiano e Sérgio Lucena (UFPE) pelas contribuições no melhoramento do trabalho;

Ao Eng^o MSc Leopoldo Rojas e ao Eng^o Dr Juan Ruiz pelas valiosas e esclarecedoras discussões sobre o Processo Fischer-Tropsch em leito de lama e contribuições gerais;

Ao Laboratório de Processamento do Gás (LPG) – CTGÁS-ER – Natal/RN pelo fornecimento dos dados experimentais;

A todos os colegas, professores e funcionários do DEQ/PPGEQ que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho;

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

NOMENCLATURA

a	Probabilidade de crescimento de cadeia	[]
$a(T)$	Parâmetro da equação PR	[]
b	Parâmetro da equação PR	[]
c	Parâmetro da taxa cinética de reação global FT	[]
D	Diâmetro do reator	[m]
d	Parâmetro da taxa cinética de reação global FT	[]
EP_i	Representação para n-parafinas	[]
F	Vazão molar dos reagentes de alimentação	[mol/s]
f	Fugacidade do componente	[bar]
G	Vazão molar de saída de gás	[mol/s]
H	Altura do reator	[m]
K	Constante de equilíbrio termodinâmico	[]
k_{FT}	Constante de velocidade da reação global FT	[]
$k_{d,OI-1}$	Constante cinética para a produção de espécies Sp_i e α -olefinas	[]
$k_{d,P}$	Constante cinética para a reação de produção de n-parafinas	[]
k_g	Constante cinética de produção de espécies Sp_i	[]
k_{WGS}	Constante de velocidade da reação WGS	[]
L	Vazão molar de saída de líquido	[mol/s]
m_i	Fluxo molar do componente i	[mol/s]
M_i	Massa molar do componente i	[kg/mol]
n_i^L	Número de mols do componente i na fase líquida	[mol]
n_i^G	Número de mols do componente i na fase gasosa	[mol]
N_{Comp}	Número de componentes	[]
\overline{N}_C	Coefficiente estequiométrico (número de átomos de carbono)	[]
\overline{N}_H	Coefficiente estequiométrico (número de átomos de hidrogênios)	[]
P	Pressão de operação	[bar]
R	Constante universal dos gases	[J/(kg.mol.K)]
R_{FT}	Taxa de reação global do conjunto de reações FT	[]

CTGAS-ER	Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis
DASSL	<i>Differential Algebraic System Solver</i>
EADs	Equações Algébrico-Diferenciais
EDO	Equação Diferencial Ordinária
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
FT	Fischer-Tropsch
GTL	<i>Gas to Liquid</i>
LPG	Laboratório de Processamento de Gás
PR	Peng-Robinson
WGS	<i>Water-Gas Shift</i>

SUMÁRIO

1	Introdução	2
1.1	Objetivo Geral	3
1.2	Objetivos Específicos	3
1.3	Justificativa e Relevância	4
2	Revisão Bibliográfica	6
2.1	Processo de Fischer-Tropsch – Visão geral	6
2.2	Mecanismos cinéticos simples da síntese de FT	8
2.3	Tipos de reatores usados na síntese de Fischer-Tropsch.....	11
2.3.1	Reator tubular em leito fixo.....	11
2.3.2	Reator de leito de lama.....	13
2.3.3	Reator “spinning basket”	16
2.4	Modelos Matemáticos	18
2.4.1	Modelos de Equilíbrio	18
2.4.2	Modelos de Transferência de Massa	19
2.4.3	Modelos puramente cinéticos.....	21
3	Metodologia	23
3.1	Modelo Matemático do Reator Leito de Lama para Condução de Reações de Síntese de Fischer-Tropsch	23
3.1.1	Cálculo do Equilíbrio Termodinâmico	26
3.1.2	Cálculo das taxas de reação - modelo cinético	29
3.1.3	Saídas de Líquido (L) e Gás (G) do reator	35
3.2	Resolução do Modelo Matemático.....	38
3.3	Valores para os parâmetros do modelo matemático	42
3.3.1	Parâmetros referentes ao equilíbrio termodinâmico	42
3.3.2	Parâmetros referentes às taxas de reação	46
3.3.3	Parâmetros típicos referentes às condições operacionais:	47

3.4	Unidade Experimental.....	48
4	Resultados e discussões.....	51
4.1	Análise da eficiência de separação <i>flash</i>	51
4.2	Simulação utilizando o modelo do reator de leito de lama para o processo FT em diferentes condições operacionais	57
4.2.1	Estudo de Caso 1 – Reação de FT com catalisador à base de ferro.....	57
4.2.2	Estudo de Caso 2 – reação de FT com catalisador à base de Cobalto	62
4.3	Análise comparativa dos resultados do modelo matemático com dados experimentais obtidos da unidade de síntese de FT do CTGÁS-ER	67
5	Conclusões	70
	APÊNDICE: Desenvolvimento de taxas cinéticas – memória de cálculo	72
	Referências	79

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Espécies quimissorvidas durante a síntese de Fischer-Tropsch, adaptado de Schulz <i>et al.</i> (1999) e van der Laan, (1999)	8
Figura 2 – Mecanismo de carbonação para a síntese de Fischer-Tropch, Shulz <i>et al.</i> (1999)	9
Figura 3 - Vista geral do sistema reacional em leito fixo, adaptado de Butt (2000). A – reator empacotado, B – detalhe do empacotamento, C – detalhes das partículas, D – detalhe da porosidade da partícula.....	11
Figura 4 – Mecanismo de contato entre fases num reator de leito de lama.....	14
Figura 5 – Reator de leito de lama (van der Laan, 1999): 1 – chicanas, 2 – medida de temperatura, 3 – drenagem de líquido, 4 – impelidor-turbina da fase gasosa, 5 – agitador automático; 6 – serpentina, 7 – unidade de filtração contínua, 8 – distância anular.	15
Figura 6 – Vista em detalhes do reator “spinning basket”: 1 – chicanas, 2 – agitador, 3- cestas com o catalisador, 4 – aquecimento elétrico. van der Laan, 1999.	16
Figura 7 – Tambor de flash dinâmico.....	24
Figura 8 – Esquema cinético para o mecanismo de seletividade da reação de Fischer-Tropsch, (Lage <i>et al.</i> 2005)	32
Figura 9 – Dinâmica de inicialização da vazão de alimentação de gás de síntese	41
Figura 10 – Interpolação e extrapolação de dados para temperatura crítica das parafinas	43
Figura 11 – Extrapolação de dados para pressão crítica das parafinas.....	43
Figura 12 – Interpolação e extrapolação de dados para o fator acêntrico das parafinas	44
Figura 13 – Interpolação e extrapolação de dados para temperatura crítica das α -olefinas	44
Figura 14 – Extrapolação de dados para pressão crítica das α -olefinas	45
Figura 15 – Interpolação e extrapolação de dados para o fator acêntrico das α -olefinas	45
Figura 16 – Unidade de processamento de gás e produção de combustíveis líquidos do LPG/CTGÁS-ER, adaptado de Ruiz (2010)	48

Figura 17 – Resposta da pressão para o teste de simulação com o modelo matemático, desconsiderando o termo de reação química	53
Figura 18 – Evolução da vazão molar na saída de gás (G) para a simulação admitindo o modelo matemático sem o termo de reação química.....	53
Figura 19 - Comportamento dinâmico da fase gasosa – componentes leves	54
Figura 20 – Evolução da composição da fase líquida para a simulação admitindo o modelo matemático sem o termo de reação química.....	55
Figura 21 – Evolução da composição da fase gasosa para a simulação admitindo o modelo matemático sem o termo de reação química – componentes leves	55
Figura 22 – Resposta da evolução da pressão obtida do modelo matemático, admitindo a reação de FT conduzida com catalisador à base de ferro	58
Figura 23 – Resposta da evolução da vazão molar de saída do gás G obtida do modelo matemático, com a vazão de alimentação F	58
Figura 24 – Resposta da evolução da composição da fase gasosa para os componentes inorgânicos e o metano	59
Figura 25 – Resposta da evolução da composição da fase líquida para os componentes inorgânicos e o metano	59
Figura 26 – Perfis de composição de hidrocarbonetos (parafinas) - fase líquida.....	60
Figura 27 – Perfis de composição de hidrocarbonetos (α -olefinas) - fase líquida	61
Figura 28 - Dinâmica da pressão sob ação de um controlador Proporcional-Integral ...	63
Figura 29 - Dinâmica da vazão molar da corrente gasosa na saída do tambor flash.....	63
Figura 30 - Composição dos constituintes inorgânicos e do metano na fase gasosa.....	64
Figura 31 - Composição dos constituintes inorgânicos e do metano na fase líquida	65
Figura 32 – Perfis de composição de hidrocarbonetos (n-parafinas) - fase líquida	66
Figura 33 – Comparação entre as dinâmicas de produção de n-parafinas: experimental (a) versus calculado (b)	68

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Equações de taxa para o consumo de gás de síntese em reação FT e WGS - revisão dada por Van der Laan (1999)	30
Tabela 2 – Espécies envolvidas na síntese de Fischer-Tropsch admitida neste estudo..	39
Tabela 3 – Equações de taxa utilizadas para simulação do modelo implementado no presente estudo, Van der Laan (1999)	46
Tabela 4 – Faixa típica de valores usados nos parâmetros do modelo cinético de seletividade, Lage <i>et al.</i> 2005.	47
Tabela 5 – Parâmetros operacionais utilizados para simulação da consistência do modelo dinâmico sem reação	51
Tabela 6 – Parâmetros operacionais utilizados para simulação da consistência do modelo dinâmico com reação catalítica em Ferro	57
Tabela 7 – Parâmetros operacionais utilizados para simulação da consistência do modelo dinâmico sem reação	62

Capítulo 1

Introdução Geral

1 Introdução

A síntese de Fischer-Tropsch é um processo catalítico que converte gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) numa mistura de diferentes hidrocarbonetos e espécies oxigenadas, constituindo-se uma rota alternativa de grande importância na obtenção de óleos lubrificantes ou combustíveis sintéticos similares aos obtidos do petróleo. O processo foi descoberto há cerca de 90 anos e, por ser um assunto de grande relevância econômica, vem sendo estudado por pesquisadores de todo o mundo, sendo o grande desafio da pesquisa na área de síntese de Fischer-Tropsch o desenvolvimento de tecnologias competitivas para satisfazer o mercado de combustíveis. A matéria-prima (gás de síntese) usada no processo Fischer-Tropsch pode ser obtida a partir de materiais simples e de baixo valor agregado como o gás natural. No caso particular do uso do gás natural para conversão em gás de síntese e posterior síntese de Fischer-Tropsch, esta tecnologia é denominada GTL (do termo em inglês, *Gas-to-Liquid*). A tecnologia GTL é uma alternativa bastante importante para viabilizar a exploração e produção de gás natural em campos marginais ou em regiões remotas, onde o transporte por gasodutos não é economicamente viável. Adicionalmente, os produtos da tecnologia GTL são combustíveis "limpos", isentos de componentes aromáticos, sulfurados, ou nitrogenados, dentro de especificações dos regulamentos ambientais (Steynberg *et al.* 2004, Lage *et al.* 2005).

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. No presente projeto os estudos estão direcionados particularmente para o reator leito de lama, já que esta é a tecnologia instalada na unidade do CTGAS-ER, cujos dados experimentais serão avaliados para fins de comparação com os resultados do modelo proposto neste trabalho.

Nos capítulos seguintes, é feita uma apresentação da fundamentação em que todo o trabalho é baseado, desde a introdução aos fundamentos do Processo de síntese de Fischer-Tropsch até os reatores mais empregados atualmente nesta classe de síntese. O trabalho consiste na solução numérica de um modelo de reação de síntese de Fischer-Tropsch em leito de lama cujo mecanismo cinético foi proposto por Lage *et al.* (2005). A partir do mecanismo cinético as expressões de taxas de reação foram desenvolvidas e conforme a necessidade, tratamento de equilíbrio de fases e lei de controle fisicamente realizáveis foram implementadas.

1.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste estudo consiste na implementação de um modelo computacional capaz de descrever dinamicamente a evolução da concentração de todas as espécies química em cada fase (líquido-vapor) do sistema, admitindo-se o comportamento fenomenológico das reações envolvidas no processo de síntese de Fischer-Tropsch usando um reator de leito de lama operado isotermicamente e considerando ainda os aspectos termodinâmicos do equilíbrio líquido-vapor bem como as características operacionais de controle automático do processo.

1.2 Objetivos Específicos

Tendo em vista alcançar o objetivo global do trabalho, o desenvolvimento deste estudo abrangeu os seguintes objetivos específicos:

- a) Revisão bibliográfica dos modelos matemáticos para reação de síntese de Fischer-Tropsch;
- b) Escolha e implementação do modelo matemático para estudo do processo Fischer-Tropsch num reator de leito de lama;

- c) Levantamento dos dados experimentais e das condições operacionais usadas para avaliação da capacidade do modelo matemático em descrever o sistema em estudo;
- d) Comparação dos resultados obtidos a partir do modelo matemático com dados experimentais específicos do reator leito de lama do CTGAS-ER;
- e) Avaliação das respostas do modelo matemático para simulações adicionais do processo;

1.3 Justificativa e Relevância

A concepção de modelos matemáticos é fundamental não só para a compreensão dos fenômenos envolvidos nos processos, mas também para se ter uma descrição do comportamento dos sistemas em termos das variáveis mais relevantes e das variáveis de difícil medida em tempo real, além da possibilidade de uso do modelo na busca de políticas operacionais ótimas e para fins de controle de processo. O presente trabalho possui a relevância de disponibilizar uma ferramenta computacional capaz de prever o comportamento dinâmico do processo de Fischer-Tropsch em diferentes condições de operação (base termodinâmica, partida da reação, tipo de catalisador, resposta dinâmica à ação de controle).

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada uma breve fundamentação teórica ao Processo de Fischer-Tropsch, onde são discutidos as reações globais, tipos de reatores utilizados, os diversos trabalhos de cunho teórico e/ou experimental com tais reatores e dados de cinética. Uma vez que a problemática deste trabalho em si envolve equações de naturezas diversas, é feito também um comentário acerca de Sistemas de Equações Algébrico-Diferenciais.

2.1 Processo de Fischer-Tropsch – Visão geral

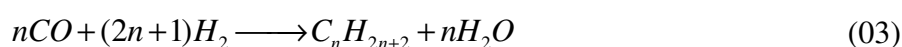
O processo de síntese de Fischer-Tropsch (FT) é um processo químico para produção de hidrocarbonetos líquidos (gasolina, querosene, diesel e lubrificantes) e gasosos a partir do gás de síntese (CO e H₂). Foi inventado pelos alemães Franz Fischer e Hans Tropsch na década de 1920.

Em tal processo, o gás de síntese, mistura de CO e H₂, obtida de diversas fontes como gás natural e outros, é convertida numa mistura multicomponente de hidrocarbonetos. O gás natural, em especial, é um assunto promissor na indústria energética onde a sua conversão em combustíveis limpos agride menos o meio ambiente monetizando sua exploração ao se transformar em outros produtos químicos e graxas. Os hidrocarbonetos obtidos da síntese de Fischer-Tropsch são de alta qualidade devido sua baixa aromaticidade e ausência de compostos sulfurosos e nitrogenados, além de permitir a estocagem e transporte estando eles na fase líquida. São produtos de alto valor agregado e de grande importância, exemplo do eteno, propeno, olefinas, acetonas, solventes, álcoois e graxas. O processo FT pode ser catalisado por Cobalto ou Ferro, em pressões de 10 a 60 bar e temperaturas de 473 a 573 K e entendido como uma reação de polimerização de superfície, onde os reagentes, CO e H₂, adsorvem, dissociam na superfície do catalisador e reagem para formar o radical metil CH₃·, o monômero metileno CH₂= e água. Os hidrocarbonetos são formados pela inserção do CH₂= nas ligações entre o metal do catalisador e os radicais alquil com subsequente hidrogenação para formar olefinas e parafinas. Catalisadores de Ferro são geralmente empregados com uma razão molar H₂/CO inferior a 2, uma vez que o excesso de CO é convertido com a água em CO₂ pela reação de deslocamento de água, Water-Gas-Shift, (Steynberget al. 2004, Lage et al. 2005, van der Laan, 1999).

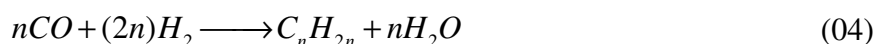
As equações a seguir apresentam as reações fundamentais que governam o Processo Fischer-Tropsch. A primeira, Equação 01, em particular, é uma das principais fontes de gás de síntese para a síntese de Fischer-Tropsch:



A Equação 02 representa a reação WGS (Water-Gas-Shift), que ocorre predominantemente em catalisadores á base de Ferro.



As reações principais são a produção de n-parafinas (Equação 03, a expressão global da síntese de Fischer-Tropsch) e α -olefinas (Equação 04):



As reações secundárias indesejadas são:

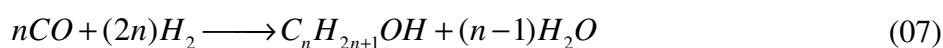
Produção de metano:



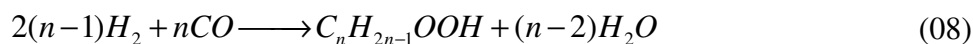
Deposição de carbono sólido, ou reação de Bourdard:



Produção de alcoóis:



Produção de ácidos:



O produto obtido na saída de um reator de Fischer-Tropsch consiste numa mistura de hidrocarbonetos com distribuição muito ampla de massas molares, que vão desde os gases (componentes leves) até as ceras (componentes pesados), passando pelas frações que compõem a gasolina, o querosene e o diesel. A natureza e a proporção dos produtos dependem essencialmente do tipo de reator e do catalisador. Em geral, os processos que operam a alta temperatura (573 – 623K) produzem na sua maioria gasolinas olefínicas e os de baixa temperatura (473 – 523K) resultam em diesel parafínico.

2.2 Mecanismos cinéticos simples da síntese de FT

A síntese de Fischer-Tropsch é uma reação de polimerização que ocorre conforme as seguintes etapas elementares:

- adsorção do reagente;
- iniciação de cadeia;
- crescimento da cadeia;
- terminação da cadeia;
- dessorção do produto;
- readsorção etc.

Diversos trabalhos têm sido apresentados na literatura propondo diferentes mecanismos cinéticos na busca de explicar o fenômeno de reação que ocorre na síntese de Fischer-Tropsch. Uma variedade de espécies de superfície tem sido proposta para descrever os fenômenos de iniciação e crescimento de cadeia. A Figura 1, adaptada de Schulz *et al.*(1999) e van der Laan, (1999), dá uma visão geral das espécies observadas na superfície do catalisador, como se pode observar, os reagentes são representados pelos números 1,2,3,4,5; os compostos oxigenados intermediários por 6,7,8 e os hidrocarbonetos por 9,10,11,12. Vários compostos podem vir a serem monômeros que darão início ao crescimento de cadeia, van der Laan (1999).

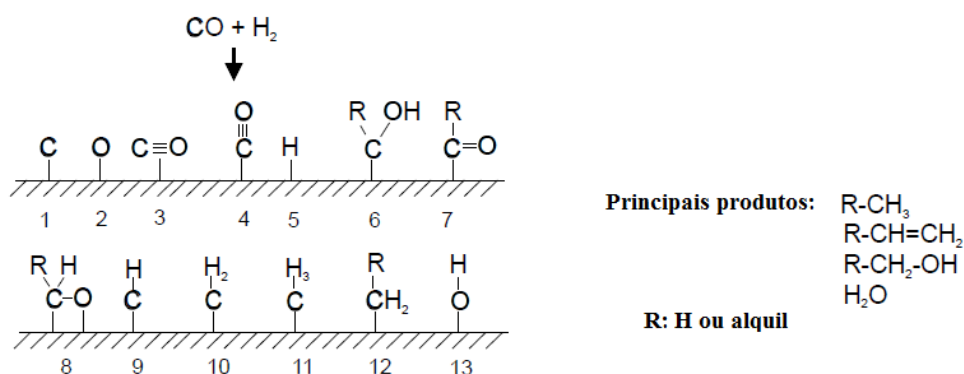


Figura 1 – Espécies quimissorvidas durante a síntese de Fischer-Tropsch, adaptado de Schulz *et al.*(1999) e van der Laan, (1999)

O mecanismo de crescimento mais importante para a formação de hidrocarbonetos em catalisadores de cobalto, ferro e rutênio é o mecanismo de carbonação por inserção do

radical CH_2 . A Figura 2 mostra uma representação esquemática do início, crescimento e terminação das cadeias de acordo com este mecanismo. O monômero do mecanismo de carbonação é o metileno (CH_2) (veja Figura 1, posição 10). CO e H_2 adsorvem dissociativamente. Várias espécies como o CH , CH_2 e CH_3 podem ser formados desta forma.

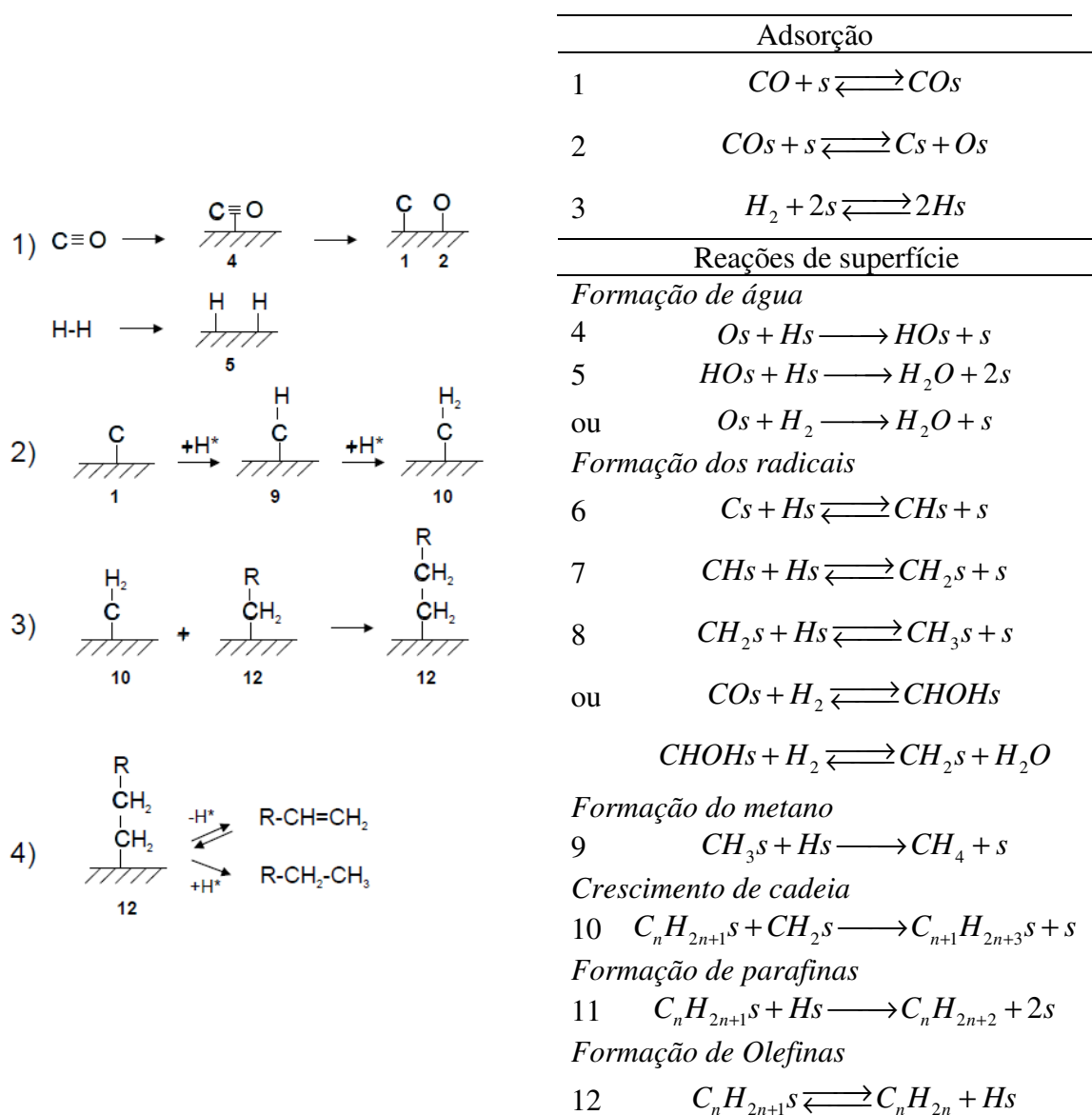


Figura 2 – Mecanismo de carbonação para a síntese de Fischer-Tropch, Shulz *et al.* (1999)

O crescimento de cadeia ocorre pela inserção do monômero em uma espécie alquila em crescimento. A terminação ocorre pela abstração do hidrogênio para uma olefina ou adição de uma espécie CH_3 ou a formação de uma parafina. O mecanismo de carboneto de inserção de CH_2 é o mais plausível para as reações de formação de hidrocarbonetos em rutênio, cobalto e ferro.

Reações secundárias quando produtos primários desorvem de um sítio e interagem com outro sítio catalítico antes de deixar o reator. Segundo van der Laan, (1999), são possíveis as seguintes reações secundárias de α -olefinas:

- i. Hidrogenação para formar n-parafinas;
- ii. Isomerização;
- iii. Craqueamento e hidrogenólise;
- iv. Inserção em cadeias em crescimento (ex. C_2H_4 e C_3H_6);
- v. Readsorção e iniciação de cadeias hidrocarbônicas.

2.3 Tipos de reatores usados na síntese de Fischer-Tropsch

A literatura reporta três tipos principais de reatores em escala laboratorial para desenvolver as reações FT. A saber:

2.3.1 Reator tubular em leito fixo

Num reator de leito fixo, ou leito empacotado, as partículas de catalisador não se movem em relação a um comprimento de referência fixo, a reação se dá na superfície ou dentro da partícula catalítica, e ocorre na seguinte sequência:

- Transporte dos reagentes ($H_2 + CO$) a partir do seio do líquido até a superfície externa do catalisador;
- Transporte dos reagentes da superfície externa para os poros da partícula catalítica (se a partícula é de tamanho grande);
- Adsorção, reação química e dessorção dos produtos a partir dos sítios do catalisador;
- Transporte dos produtos a partir do interior do catalisador para sua superfície, e;
- Transporte dos produtos para o seio do líquido.

A Figura 3 mostra o mecanismo geral de reação catalítica em leito fixo, Butt (2000):

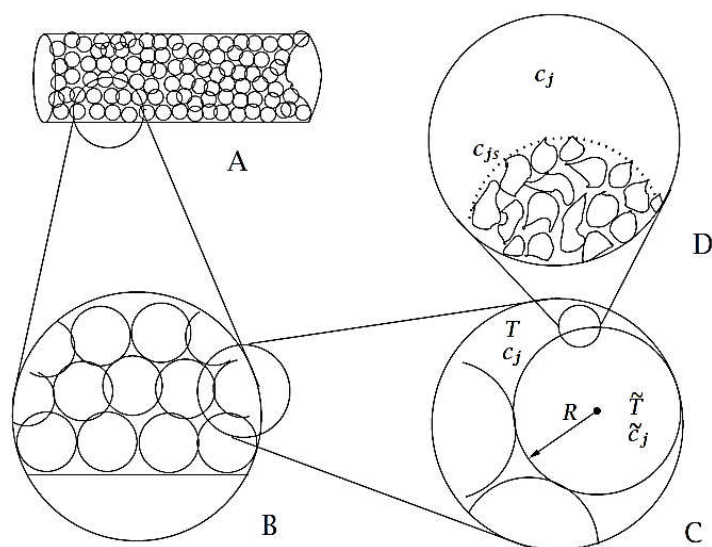


Figura 3 - Vista geral do sistema reacional em leito fixo, adaptado de Butt (2000). A – reator empacotado, B – detalhe do empacotamento, C – detalhes das partículas, D – detalhe da porosidade da partícula

Devido a perdas de carga, catalisadores em processos de leito fixo geralmente tem diâmetros maiores que 1 mm. Para partículas deste tamanho, difusão intra-particular pode ser um fator limitante para a taxa de reação global. Estudos com Ferro poroso e Cobalto sob condições nas quais a transferência externa foi favorecida, foi confirmada a ocorrência de limitações difusionais e então ficou claro que a difusão de reagentes e produtos através dos poros preenchidos com líquido é o fator determinante no transporte de massa entre partículas.

Diversos autores têm desenvolvido a síntese de FT em reatores de leito fixo, dentre os quais, destacam-se os citados abaixo:

Schmal *et al.* (2006) que realizaram um estudo experimental com catalisador do tipo Co/Nb₂O₅. Os experimentos foram conduzidos a pressão e temperatura constantes (T = 543 K, P = 2,1 MPa), a razão molar H₂/CO na alimentação, na faixa 0,49, e a conversão de CO na faixa de 10% a 29%. Os dados foram usados para estimar parâmetros cinéticos de taxas de reações do tipo Langmuir-Hinshelwood. Modelos diferencial e integral para o reator foram usados na regressão não-linear dos parâmetros cinéticos. Somente uma das equações ajustou-se bem os dados. A distribuição final de hidrocarbonetos que foi determinada experimentalmente exibiu um comportamento diferente da típica distribuição de Anderson-Flory, sendo interpretado pelos autores como uma influência da interface NbO_x/Co que é de grande importância para o crescimento de cadeias das moléculas.

Tronconi *et al.* (2007) desenvolveram um modelo cinético global para a síntese de Fischer-Tropsch usando o catalisador Co/Al₂O₃ e obtiveram dados experimentais a partir de um micro-reator de leito fixo totalmente automatizado, sob condições geralmente empregadas em escala industrial (Temperatura, 483 - 508K; pressão, 8-25 bar; razão molar de alimentação H₂/CO, 1,8-2,7, velocidade espacial do gás, 2000-7000 cm³/h/g_{cat}). A massa de catalisador usada foi de 2 g e seu diâmetro médio de partícula de 75 μm. A conversão do

CO foi calculada e predita em função da temperatura (493K – 13%; 503K – 27%; 509K – 35%). Os hidrocarbonetos produzidos (parafinas e olefinas) tiveram tamanho máximo de cadeia equivalente a 49 carbonos. Ao final, os autores concluíram que a distribuição final de produtos é semelhante à típica distribuição de Anderson-Shulz-Flory (ASF). O modelo empregado é bastante simplificado e leva em conta apenas a cinética do processo.

Yi-Ning Wang *et al.* (2003) fizeram testes experimentais para a síntese de Fischer-Tropsch usando um micro-reator de leito fixo (com catalisador do tipo Fe-Cu-K), operando nas seguintes condições: temperatura: 493 - 542K; pressão: 10,9-30,9 bar, mistura H₂/CO: 0,98-2,99; velocidade espacial do gás: 4.000 -10.000 h⁻¹. Os efeitos das reações secundárias de olefinas são investigados pela co-alimentação de C₂H₄ e C₃H₆. Um modelo cinético detalhado foi desenvolvido, no qual foi dado destaque ao mecanismo de readsorção de olefinas. No entanto os autores deram pouca importância ao modelo de equilíbrio de fases. Ao final, foi concluído que a distribuição de produtos se assemelha à ASF e os resultados do modelo são similares aos resultados dos experimentos.

2.3.2 Reator de leito de lama

Os reatores em leito de lama são característicos pela existência de três fases: a fase líquida contínua, a fase gasosa dispersa e o catalisador suspenso no fluido, cuja dinâmica é controlada pela agitação, temperatura e pressão do sistema. São reatores que proporcionam altas taxas de transferência de massa, excelente troca térmica, mas, por outro lado, se operado em um único estágio, baixas conversões geralmente são obtidas.

A taxa global de reação é governada por uma série de reações e transferência de massa que ocorrem simultaneamente, seguindo mecanismos interfaciais conforme apresentado na Figura 4. A saber, ocorre transferência de massa a partir do seio do gás para a interface gás-líquido, transporte do reagente para o seio do líquido e então para o

catalisador que, de acordo com a cinética de seletividade, ocorre a reação catalítica formando os produtos que retornam seguindo os passos de transferência em sentido contrário.

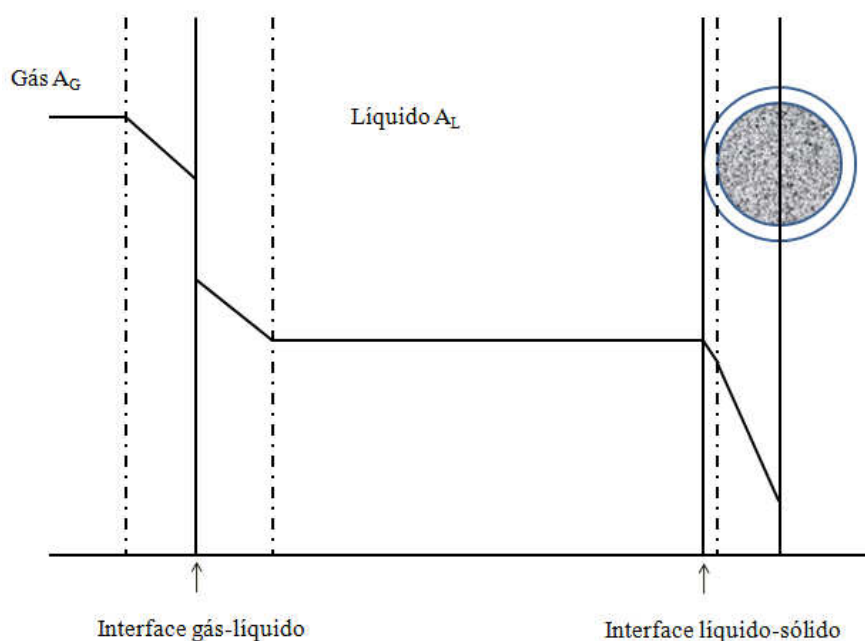


Figura 4 – Mecanismo de contato entre fases num reator de leito de lama

Quando se trata de análise e projeto de leitos de lama contínuos para as fases líquida e gasosa, quatro fatores são de grande importância:

- Holdup do líquido e do gás;
- Área interfacial de contato;
- Diâmetro de bolha (distribuição de tamanhos) e do catalisador;
- Agitação da fase líquida.

Em geral, nos reatores de leito de lama, a reação ocorre em condições brandas de temperatura e pressão, e o gás de síntese é borbulhado na lama composta do fluido de partida, catalisador em suspensão e produtos da reação. As principais vantagens deste tipo de reator são a alta transferência de calor e a significativa capacidade de produção. Durante a operação, os produtos gasosos (hidrocarbonetos leves) são removidos pelo topo do reator, enquanto os componentes mais pesados (não-voláteis) são separados do catalisador. Na Figura 5, é apresentado um reator de leito de lama, onde o impulsor promove uma recirculação do vapor pelo líquido e o agitador garante uma distribuição uniforme das

partículas catalíticas no sistema. A temperatura do reator é controlada por uma combinação de uma manta de aquecimento elétrico externo e uma serpentina interna imersa na lama. Para evitar incrustação de partículas entre as paredes do vaso e as chicanas, existe uma distância anular. O líquido formado é drenado por um filtro, que impedem que as partículas de catalisador deixem o meio reativo (van der Laan, 1999).

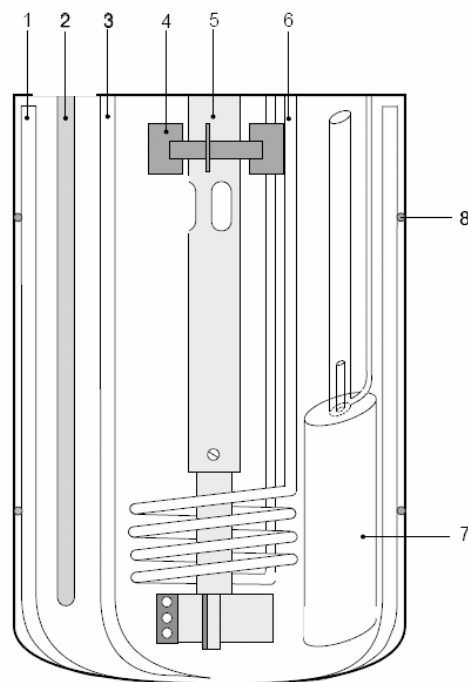


Figura 5 – Reator de leito de lama (van der Laan, 1999): 1 – chicanas, 2 – medida de temperatura, 3 – drenagem de líquido, 4 – impelidor-turbina da fase gasosa, 5 – agitador automático; 6 – serpentina, 7 – unidade de filtração contínua, 8 – distância anular.

Al-Dahhan *et al.* (2003) desenvolveram um modelo multicomponente unidimensional para o sistema reacional em leito de lama com conseqüente variação da vazão de gás nos produtos devido às reações químicas do processo. Tal variação foi determinada por balanço de massa global. Assim sendo, todas as espécies relevantes foram incluídas no modelo. Somente cinética de primeira ordem foi considerada. A fase gasosa foi modelada usando o modelo hidrodinâmico que incorpora dois tamanhos de bolha. A suspensão de sólidos no líquido é assumida como a formação de uma fase denominada lama. Todos juntos em três fases, pequenas bolhas, grandes bolhas e lama foram considerados usando o modelo de dispersão axial. Um balanço de energia foi incluído no modelo. O aumento no diâmetro do reator buscou aumentar a homogeneidade do sistema, mas seu efeito na conversão foi relativamente pequeno. A baixa velocidade superficial da lama, que foi necessária para promover a remoção contínua dos produtos, pouco diminuiu a

conversão se comparada com o sistema em batelada. Ao final foi concluído que o modelo mostrou-se eficaz na representação desse sistema reacional.

2.3.3 Reator “spinning basket”

O reator “spinning basket”, Figura 6, que consiste numa unidade reativa que contém cestas giratórias suportando as partículas catalíticas. É feito de aço inox, possui dimensões pequenas ($V = 285 \text{ cm}^3$, $H = 8,6 \text{ cm}$, $D = 6,5 \text{ cm}$, van der Laan, 1999) e proporciona altas taxas de transferência de calor e massa.

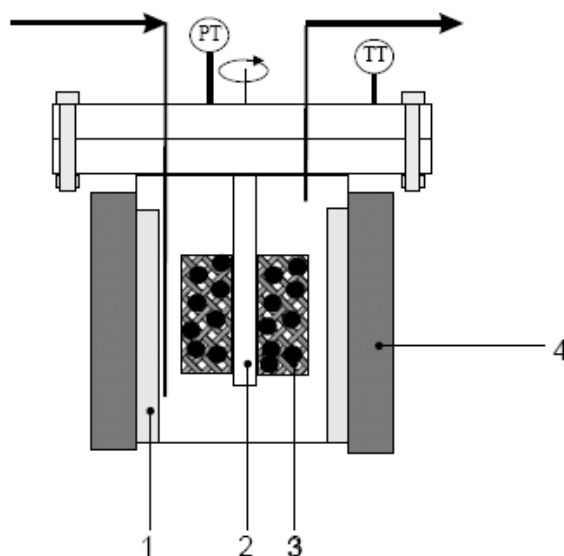


Figura 6 – Vista em detalhes do reator “spinning basket”: 1 – chicanas, 2 – agitador, 3- cestas com o catalisador, 4 – aquecimento elétrico. van der Laan, 1999.

Botao *et al.* (2007) propuseram um modelo cinético da síntese de Fischer-Tropsch corrigido, o qual foi desenvolvido com base no mecanismo de inserção do grupo alquil, no qual a readsorção e reações secundárias de α -olefinas, alcoóis, ácidos e seus efeitos não-intrínsecos (difusão, fisissorção e solubilidade) foram envolvidos. Os valores dos parâmetros cinéticos foram estimados através da regressão do modelo cinético corrigido usando dados disponíveis na literatura. A predição da distribuição de n-parafinas, α -olefinas, alcoóis e ácidos e as correspondentes razões α -olefina/hidrocarboneto, álcool/hidrocarboneto e ácido/hidrocarboneto se ajustaram bem aos dados experimentais. Neste trabalho foi mostrado que n-parafinas, α -olefinas, alcoóis e ácidos têm reações

paralelas competitivas se suportadas em catalisadores do tipo Fe-Mn. As altas constantes de readsorção de alcoóis e ácidos e reações secundárias em relação à α -olefinas indicaram que ácidos e alcoóis têm uma maior propensão a readsorver na superfície do catalisador favorecendo suas participações nas reações de crescimento de cadeia e podem ser hidrogenados para suas n-parafinas correspondentes. Efeitos de difusão de α -olefinas e os oxigenados de cadeia pequena na distribuição de produtos não são a razão principal para a readsorção e reações secundárias de α -olefinas, alcoóis e ácidos de acordo com a comparação de seus volumes molecular líquido e pontos de bolha para cadeias pequenas.

Beenackers *et al.* (2000) estudaram a cinética da reação gás-sólido de Fischer-Tropsch suportada em catalisadores comerciais do tipo Fe-Cu-K-SiO₂ usando um reator “spinning basket”. Os experimentos foram realizados sob as seguintes condições: pressão no reator na faixa 0,8 a 4,0 MPa, razão de alimentação H₂/CO na faixa 0,25 a 4,0 e velocidade espacial na faixa 0,5 a 2,0·10⁻³Nm³kg⁻¹·cat s⁻¹ na temperatura constante de 523 K. Certa quantidade de taxas de reações do tipo Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson foram originadas de um detalhado conjunto de possíveis mecanismos de reações a partir do mecanismo do carbeto para a formação do hidrocarboneto e do mecanismo de formação para a reação “Water Gas Shift”, respectivamente. Um total de 14 modelos para a reação de Fischer-Tropsch e dois da “Water Gas Shift” foram ajustados aos dados experimentais. Foi possível concluir que a reação FT foi controlada pela formação do monômero através da hidrogenação do CO adsorvido. Por outro lado, a formação do CO₂ foi determinada pela formação de uma espécie intermediária do CO adsorvido e água dissociada. Simulações dos modelos mostraram boa predictibilidade para os dados experimentais.

2.4 Modelos Matemáticos

Na literatura, encontram-se principalmente três tipos de modelos representando o processo reacional da síntese de Fischer-Tropsch:

2.4.1 Modelos de Equilíbrio

São modelos dinâmicos que dão ênfase ao equilíbrio de fases entre os reagentes e produtos da reação (Mariano, 2003). Geralmente a abordagem ocorre num tambor flash isotérmico e/ou isobárico, onde as diferentes fases são descritas por uma ou mais equações de estado.

Lage *et al.* (2005) propuseram o seguinte modelo, onde a fase vapor foi representada por ambas as formulações de gás ideal e real e o líquido por solução ideal.

Balanco de massa por componente:

$$\underbrace{\frac{d}{dt} (n_i^G + n_i^L)}_{\text{acúmulo}} = \underbrace{F \cdot z_i}_{\text{entra}} - \underbrace{L \cdot x_i - G \cdot y_i}_{\text{sai}} + \underbrace{m_{\text{cat}} \cdot R x_i}_{\text{reage}} \quad \text{com } i = 1 \dots n_c \quad (09)$$

Para desmembrar o termo diferencial, pode-se adicionar equações algébricas ou diferenciais, a depender da problemática. Se for este o caso de inserir equações algébricas, o sistema deixa de ser puramente composto por EDOs e passa a ser um sistema de equações misto, conhecido por Sistema de Equações Algébrico-Diferencial (EAD). Na resolução deste tipo de modelo, geralmente dois critérios são comumente observados, que são o índice do sistema e a determinação de uma inicialização consistente.

O índice é definido por Costa Junior (2003) como sendo número mínimo de vezes que um subgrupo do sistema de EADs (ou equações derivadas dele) precisa ser diferenciado, em relação à variável independente, t , até ser transformado em um sistema de EDOs.

A inicialização consistente baseia-se no fato que no instante de resolução $t=0$, a condição de partida do sistema precisa ser fisicamente possível dentro da problemática. Nos modelos de equilíbrio, a inicialização consistente pode exigir a determinação do estado termodinâmico da mistura (ex. cálculo flash inicial). Para outros sistemas de equações, há possibilidade que a solução do sistema de EDOs tomando-se as derivadas nulas, obtendo-se um sistema apenas algébrico, seja condição de partida consistente.

No modelo proposto por Lage *et al.* (2005), os autores necessitaram incluir equações algébricas de restrição de processo (lei de controle) para resolver o sistema global de equações algébrico-diferencial diminuindo o índice da mesma para menor ou igual a 1.

2.4.2 Modelos de Transferência de Massa

Os modelos que dão ênfase aos fenômenos de resistência e transferência de matéria podem ter abordagens diversas (Maretto & Krishna, 1999), dentre as quais, a seguinte foi adotada por Laurent Sehabiague *et al.* (2008) ao modelar um reator de síntese de Fischer-Tropsch em coluna de bolhas operando em larga escala: As Equações 10 a 12 mostram os balanços de massa para cada componente nas fases líquida e vapor num elemento diferencial do reator.

Balanço para a fase líquida:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[(1 - \varepsilon_G) D_L \frac{\partial C_{i,L}}{\partial z} \right] - \frac{\partial (U_{SL} C_{i,L})}{\partial z} + k_L a_{i,m} (C_{i,M}^* - C_{i,L}) + k_L a_{i,m} (C_{i,m}^* - C_{i,L}) + (1 - \varepsilon_G) r_i = 0 \quad (10)$$

Balanço para a fase gás, onde o subscrito m e M representam os tamanhos de bolha pequena e grande, respectivamente:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[\varepsilon_{G,m} D_{G,m} \frac{\partial C_{i,G,m}}{\partial z} \right] - \frac{\partial (U_{G,m} C_{i,G,m})}{\partial z} - k_L a_{i,m} (C_{i,m}^* - C_{i,L}) = 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[\varepsilon_{G,M} D_{G,M} \frac{\partial C_{i,G,M}}{\partial z} \right] - \frac{\partial (U_{G,M} C_{i,G,M})}{\partial z} - k_L a_{i,M} (C_{i,M}^* - C_{i,L}) = 0 \quad (12)$$

Balanço para o catalisador (ou fase sólida):

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[(1 - \varepsilon_G) D_s \frac{\partial C_s}{\partial z} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[((1 - \varepsilon_G) U_P - U_{SL}) C_s \right] = 0 \quad (13)$$

Balanço térmico:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left[\rho_{SL} C_{P,SL} (1 - \varepsilon_G) D_L \frac{\partial T}{\partial z} \right] - \frac{\partial (\rho_{SL} C_{P,SL} U_{SL} T)}{\partial z} - U_{calor} (T - T_{ref}) + (1 - \varepsilon_G) (-\Delta H_{FT} r_{FT}) = 0 \quad (14)$$

Condições de contorno:

$$U_{SL}C_{i,L} - (1 - \varepsilon_G)D_L \frac{\partial C_{i,L}}{\partial z} = 0 \quad (15)$$

$$U_{G,m}C_{i,G,m} - \varepsilon_{G,m}D_{G,m} \frac{\partial C_{i,G,m}}{\partial z} = U_{G,m}C_{i,G,in} \quad (16)$$

$$(1 - \varepsilon_G)D_S \frac{\partial C_S}{\partial z} + ((1 - \varepsilon_G)U_P - U_{SL})C_S + U_{SL}\bar{C} = 0 \quad (17)$$

$$U_{SL}\rho_{SL}T - \rho_{SL}(1 - \varepsilon_G)D_L \frac{\partial T}{\partial z} = (U_{SL}\rho_{SL}T)_0 \quad (18)$$

Condições de contorno na saída do reator:

$$\frac{\partial C_{i,L}}{\partial z} = 0 \quad (19)$$

$$\frac{\partial C_{i,G,m}}{\partial z} = 0 \quad (20)$$

$$\frac{\partial C_{i,G,M}}{\partial z} = 0 \quad (21)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = 0 \quad (22)$$

$$U_{G,M} = U_G - U_{G,m} \quad (23)$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} + [(1 - \varepsilon_G)\rho_{SL} + \varepsilon_G\rho_G]g = 0 \quad (24)$$

Tal modelo pode ser resolvido por métodos de Diferenças Finitas, que são métodos de resolução de equações diferenciais que se baseiam na aproximação de derivadas por diferenças finitas. A fórmula de aproximação obtém-se da série de Taylor da função derivada:

$$f(x+h) = f(x) + f'(x)h + \varepsilon(h^2) \quad (25)$$

onde ε representa o erro.

A derivada é então (desprezando-se o erro) representada por:

$$f'(x) = \frac{f(x+h) - f(x)}{h} \quad (26)$$

Tal processo de “transformação” é comumente chamado de discretização. Pode-se então discretizar as equações no espaço, coordenada z para o modelo proposto por Laurent

Sehabiague *et al.* (2008), e transformar todo o sistema de EDPs num sistema de EDOs que pode ser resolvido por pacotes computacionais com diversas opções de resolução com base na natureza das equações.

2.4.3 Modelos puramente cinéticos

São sistemas de equações do tipo:

$$\frac{m_i}{W} = \sum_{j=1}^{N_R} \alpha_{i,j} R x_j \quad (i=1, \dots, N_{Comp}) \quad (27)$$

Botao *et al.* (2007) propôs tal modelo para representar a síntese de Fischer-Tropsch corrigido, o qual foi desenvolvido com base no mecanismo de inserção do grupo alquil, no qual a readsorção e reações secundárias de α -olefinas, alcoóis, ácidos e seus efeitos não-intrínsecos (difusão, fisissorção e solubilidade) foram envolvidos, o modelo é representado pela Equação 28, onde m_i é o fluxo molar (mol s^{-1}) do componente i na saída do reator, W é a massa de catalisador; N_{Comp} é o número de componentes envolvidos, N_R é o número de reações; $R x_j$ é a taxa de formação da j -ésima reação ($\text{mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$); $\alpha_{i,j}$ é o coeficiente estequiométrico para o componente i na reação j . Então, uma matriz de coeficientes estequiométricos entre os produtos e as respectivas reações (WGS e FT) é montada para determinar os valores de α e então resolver o sistema de equações, o qual é resolvido somente para os componentes CO, H₂, H₂O, CO₂ e a concentração de sítio hipotética $[s]$, todas as demais taxas são determinadas a partir dessas quatro primeiras.

Modelos dessa natureza podem ser resolvidos por métodos de resolução de sistemas de Equações Algébricas não-lineares.

Capítulo 3

Metodología

3 Metodologia

Neste capítulo, é feita uma descrição detalhada do modelo matemático desenvolvido com base no modelo proposto por Lage *et al.* (2005) e adaptado neste estudo para atender as condições operacionais aplicadas, em particular, ao reator experimental em leito de lama utilizado para conduzir reações da síntese de Fischer-Tropsch no Laboratório de Processamento de gás (LPG) do CTGÁS-ER.

3.1 Modelo Matemático do Reator Leito de Lama para Condução de Reações de Síntese de Fischer-Tropsch

O modelo matemático implementado neste estudo para avaliar a evolução das espécies químicas formadas e consumidas durante o processo de síntese de Fischer-Tropsch em reator leito de lama está fundamentado no modelo proposto por Lage *et al.* (2005) que é caracterizado por abordar duas fases em equilíbrio.

De acordo com o esquema apresentado na Figura 7, o reator de leito de lama consiste de um sistema contínuo com alimentação dos reagentes (gás de síntese $\text{CO} + \text{H}_2$) no estado gasoso e borbulhados diretamente no meio reacional, que é constituído inicialmente por uma mistura de solvente orgânico e partículas de catalisador em dispersão, compondo a fase chamada de lama. Além desta fase, o reator é preenchido inicialmente com nitrogênio (eliminando a presença de O_2 presente no ar), e formando a fase. Em particular, a condução da reação de síntese de Fischer-Tropsch num reator de leito de lama resulta na formação de um número significativo de espécies químicas (em geral, hidrocarbonetos com diferentes massas molares) que sofrem partição entre as fases lama e gás, de acordo com o equilíbrio líquido-vapor (ELV) do sistema. Os produtos da reação e os reagentes não convertidos podem ser removidos continuamente de ambas as fases, pelas saídas de gás (G) e líquido (L). Da fase lama, somente líquido é retirado através da saída L e a massa de catalisador é constante ao longo da reação. Desta forma, o reator é contínuo para as fases gasosa e líquida e, batelada para o catalisador.

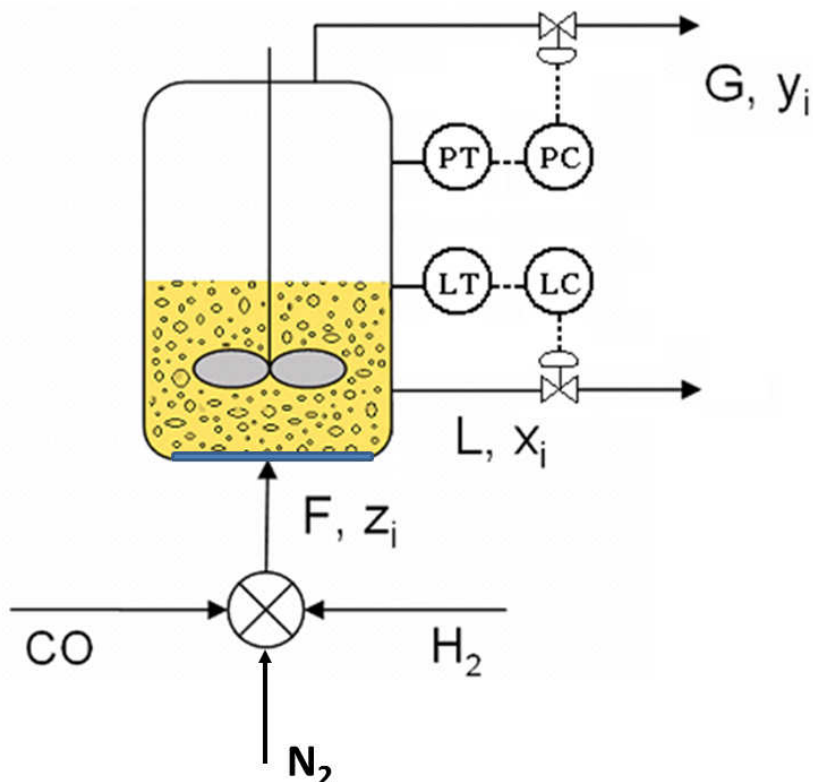


Figura 7 – Tambor de flash dinâmico

Com base nos aspectos descritos, o processo pode ser representado como um sistema flash dinâmico reativo, conforme ilustrado na Figura 7, sendo as premissas básicas para este sistema:

- o reator é operado sob mistura perfeita e em condição de temperatura constante;
- o gás de síntese é continuamente alimentado com taxa e composição constantes;
- certa quantidade de solvente orgânico é carregado inicialmente com o objetivo de dispersar as partículas do catalisador e formar a fase lama. Em geral, tal solvente orgânico consiste numa n-parafina de cadeia longa, como por exemplo, esqualano ($C_{26}H_{54}$ - $C_{27}H_{56}$).

Fazendo-se o balanço molar para cada espécie em reação, tem-se que:

$$\underbrace{\frac{d}{dt}(n_i^G + n_i^L)}_{\text{acúmulo}} = \underbrace{F \cdot z_i}_{\text{entra}} - \underbrace{L \cdot x_i - G \cdot y_i}_{\text{sai}} + \underbrace{m_{\text{cat}} \cdot R_{X_i}}_{\text{reage}} \quad \text{com } i = 1 \dots n_c \quad (28)$$

onde: o índice i representa a espécie química; n_i indica o número total de mols do componente i no sistema; F , L e G são as vazões molares de alimentação e retirada de

líquido e gás, respectivamente; z_i , x_i e y_i constituem as frações molares do componente i da alimentação, da fase líquida e da fase gás, respectivamente; m_{cat} representa a massa de catalisador; Rx_i representa a taxa de reação relativa ao consumo ou produção do componente i ; nc indica o número total de componentes do sistema.

Segundo a relação de equilíbrio termodinâmico do sistema, é possível escrever:

$$y_i = K_i \cdot x_i \quad (29)$$

sendo K_i a constante de equilíbrio para o componente i .

Substituindo a Equação 29 na Equação 28 e aplicando a definição de fração molar, o seguinte balanço por componente pode ser obtido:

$$\frac{d}{dt}(n_i) = F \cdot z_i - (L + G \cdot K_i) \cdot \frac{n_i^L}{\sum_{j=1}^{nc} n_j^L} + m_{\text{cat}} \cdot Rx_i \quad \text{com } i = 1 \dots nc \quad (30)$$

onde n_i^L representa o número de mols do componente i na fase líquida.

Sabendo-se que:

$$n_i = n_i^G + n_i^L \quad \Rightarrow \quad \frac{n_i}{n_i^L} - 1 = \frac{n_i^G}{n_i^L} \quad (31)$$

$$\sum_{i=1}^{nc} n_i = \sum_{i=1}^{nc} n_i^G + \sum_{i=1}^{nc} n_i^L \quad \Rightarrow \quad n = \sum_{i=1}^{nc} n_i \quad \Rightarrow \quad \frac{n}{\sum_{i=1}^{nc} n_i^L} - 1 = \frac{\sum_{i=1}^{nc} n_i^G}{\sum_{i=1}^{nc} n_i^L} \quad (32)$$

E usando a relação de equilíbrio:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{\frac{n_i^G}{\sum_{j=1}^{nc} n_j^G}}{\frac{n_i^L}{\sum_{j=1}^{nc} n_j^L}} = \frac{n_i^G}{n_i^L} \cdot \frac{\sum_{j=1}^{nc} n_j^L}{\sum_{j=1}^{nc} n_j^G} \quad (33)$$

É possível rearranjar a Equação 33 com o auxílio das Equações 31 e 32, obtendo-se:

$$n_i = n_i^L \cdot \left\{ K_i \cdot \left(\frac{\sum_{j=1}^{nc} n_i - \sum_{j=1}^{nc} n_j^L}{\sum_{j=1}^{nc} n_j^L} \right) + 1 \right\} \quad (34)$$

A resolução do sistema de equações algébrico-diferencial formado pelas Equações 30 e 34 conduz à evolução do número de mols de cada componente em cada fase do processo. No entanto, tal sistema requer a formalização de equações de restrição que complementam as informações do processo no que se refere: (a) ao equilíbrio termodinâmico; (b) às taxas de reação; e (c) ao modo de como as saídas de líquido (L) e gás (G) são estabelecidas.

3.1.1 Cálculo do Equilíbrio Termodinâmico

Com base no fato de que o reator em leito de lama para reação de síntese de Fischer-Tropsch opera geralmente em condição de pressão e temperatura alta, é fundamental a consideração do cálculo termodinâmico do processo sob hipótese de não idealidade. A partir da abordagem de coeficiente de fugacidade ($\phi^L - \phi^V$), é possível definir o coeficiente de distribuição (constante de equilíbrio termodinâmico - K_i) para cada espécie química como a razão entre os coeficientes de fugacidade da fase líquida e gás, na forma:

$$K_i = \frac{\hat{\phi}_i^L}{\hat{\phi}_i^G} \quad (35)$$

Em pressões de moderadas a altas, uma única equação de estado pode ser usada para descrever o comportamento do equilíbrio termodinâmico (ELV) de um sistema. Dentre as equações de estado utilizadas no cálculo do equilíbrio líquido-vapor de diversos sistemas, a equação proposta por Peng e Robinson é uma das mais empregadas e foi inicialmente desenvolvida com o propósito de realizar previsões de propriedades de substâncias puras, sendo posteriormente melhorada e adaptada para atender as previsões de misturas. A equação de estado de Peng e Robinson modificada para mistura pode ser definida como:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b_m} - \frac{a_m}{V \cdot (V + b_m) + b_m \cdot (V - b_m)} \quad (36)$$

sendo: R a constante dos gases; T a temperatura; V o volume molar; a_m e b_m os parâmetros de regra de mistura.

Existem muitas formas de definição para os parâmetros de regras de mistura. A regra de mistura clássica de Van der Waals constitui uma das mais importantes e é definida segundo as Equações 37 e 38.

$$a_m = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} a_{ij} \cdot z_i \cdot z_j \quad (37)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^{nc} z_i \cdot b_i \quad (38)$$

onde: nc representa o número de componentes na mistura, z é a fração molar de um componente representado pelos índices i e j numa dada fase e os parâmetros a_{ij} e b_i são dados por:

$$a_{ij} = a_{ji} = \sum_{i=1}^{nc} \sum_{j=1}^{nc} z_i \cdot z_j \cdot \sqrt{a_i \cdot a_j} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (39)$$

$$b_i = 0,0777960739 \cdot \frac{R \cdot T_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (40)$$

sendo os parâmetros a_i (ou a_j) calculados na forma:

$$a_i(T) = 0,457235529 \cdot \left(1 + m_i \cdot \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right)^2 \frac{R^2 \cdot T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \quad (41)$$

com m_i dado por:

$$m = \begin{cases} 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega_i - 0,26992 \cdot \omega_i^2, & \omega_i \leq 0,941 \\ 0,379642 + 1,48503 \cdot \omega_i - 0,164423 \cdot \omega_i^2 + 0,016666 \cdot \omega_i^3, & \omega_i > 0,941 \end{cases} \quad (42)$$

É possível observar a dependência dos parâmetros a_{ij} e b_i com a temperatura crítica (T_c) e a pressão crítica (P_c) dos respectivos componentes. Também, pode-se notar a dependência funcional de a_{ij} (através do a_i) com a temperatura, com o fator acêntrico (ω_i) dos componentes e com os parâmetros de interação binária representados por k_{ij} .

Os parâmetros de interação binária (k_{ij}) caracterizam as interações moleculares entre os componentes i e j, sendo nulo quando i é igual a j ($k_{ii} = k_{jj} = 0$). A obtenção destes parâmetros constitui uma tarefa difícil mesmo para sistema simples e, em geral, tais parâmetros são estimados levando-se em conta dados experimentais de ELV para o sistema

escolhido. No caso particular do modelo PPR78 desenvolvido por Jaubert e Mutelet (2004) e utilizado neste estudo, o grande diferencial está no fato de que os parâmetros de interação (k_{ij}) das espécies são obtidos através de uma abordagem por contribuição de grupos e apresentam dependência funcional com a temperatura, na forma:

$$k_{ij}(T) = \frac{-\frac{1}{2} \cdot \sum_{k=1}^{Ng} \sum_{m=1}^{Ng} (\alpha_{ik} - \alpha_{jk}) \cdot (\alpha_{im} - \alpha_{jm}) \cdot A_{km} \cdot \left(\frac{298,15}{T}\right)^{\left(\frac{B_{km}-1}{A_{km}}\right)} - \left(\frac{\sqrt{a_i(T)}}{b_i} - \frac{\sqrt{a_j(T)}}{b_j}\right)^2}{2 \cdot \frac{\sqrt{a_i(T) \cdot a_j(T)}}{b_i \cdot b_j}} \quad (43)$$

onde: Ng é o número de diferentes grupos funcionais definidos pelo método e que formam as moléculas dos componentes; α_{ik} representa a fração do grupo k presente na molécula i; os parâmetros A_{km} e B_{km} são parâmetros de grupo definidos no trabalho de Jaubert e Mutelet (2004) e estão apresentados na Tabela 5N dos Anexos.

Alguns dos grupos funcionais já publicados por Jaubert e Mutelet (2004) são CH_3 , CH_2 , CH , C , CH_4 (metano) e C_2H_6 (etano), o que é bastante interessante para o problema aqui estudado, já que a grande maioria dos componentes presentes no sistema aqui estudado são hidrocarbonetos.

A fração dos grupos (α_{ik}) pode ser calculada dividindo-se a ocorrência do grupo k na molécula i pelo número total de grupos presentes na molécula i.

Em particular, os parâmetros de contribuição binária (k_{ij}) entre componentes inorgânicos e orgânicos foram assumidos nulos neste estudo, devido principalmente a dificuldade de se obter tais parâmetros na literatura para as condições operacionais em questão.

Baseando-se na abordagem de coeficiente de fugacidade ($\phi^L - \phi^V$), uma das formas de cálculo para o equilíbrio de fases fundamenta-se na igualdade de fugacidade (f) de cada espécie (i) nas fases líquido e vapor em equilíbrio:

$$f_i^L(T, P, x_i) = f_i^V(T, P, y_i) \quad \Leftrightarrow \quad x_i \cdot \phi_i^L \cdot P = y_i \cdot \phi_i^V \cdot P \quad (44)$$

O coeficiente de fugacidade da espécie i para cada fase pode ser determinado por:

$$\ln(\hat{\phi}_i) = \frac{1}{R \cdot T} \cdot \int_0^P \left(V - \frac{R \cdot T}{P} \right) \cdot dP \quad (45)$$

sendo V o volume parcial molar na mistura e P a pressão do sistema. Introduzindo a equação de estado de Peng-Robinson (Equação 36) na integral da Equação 45, é possível obter a seguinte relação do coeficiente de fugacidade da espécie i :

$$\ln(\phi_i) = \frac{b_i}{b_m} \cdot (Z-1) - \ln(Z-B1) + \frac{A1}{2\sqrt{2} \cdot B1} \cdot \left(\frac{b_i}{b_m} - \frac{2 \cdot \sum_j x_j \cdot a_{ij}}{a_m} \right) \cdot \ln \left(\frac{Z + (1 + \sqrt{2}) \cdot B1}{Z + (1 - \sqrt{2}) \cdot B1} \right) \quad (46)$$

onde Z é o fator de compressibilidade dado por:

$$Z = V \cdot \frac{P}{R \cdot T} \quad (47)$$

e $A1$ e $B1$ são parâmetros definidos como:

$$A1 = a_m \cdot \frac{P}{(R \cdot T)^2} \quad B1 = b_m \cdot \frac{P}{R \cdot T} \quad (48)$$

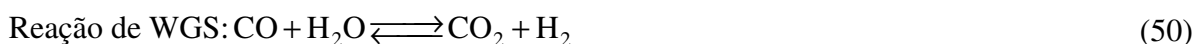
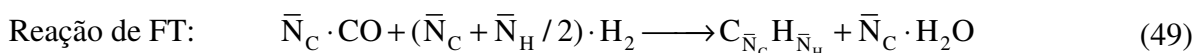
O cálculo do volume parcial molar na mistura (V) é feito resolvendo-se a equação de estado de Peng-Robinson. Por esta ser uma equação cúbica, três raízes são obtidas na sua resolução. Para escolher uma das raízes como o volume parcial molar, admitiu-se que a maior raiz dentre as três é selecionada durante o cálculo da fase vapor e a menor raiz é selecionada durante o cálculo da fase líquida.

Desta forma, calculando-se o coeficiente de fugacidade de cada espécie (ϕ_i) para ambas as fases com a Equação 45, é possível determinar a constante de equilíbrio termodinâmico (K_i) do sistema pela Equação 35. Tal informação é necessária para complementar o balanço molar por componente do processo (Equação 28).

3.1.2 Cálculo das taxas de reação - modelo cinético

O maior problema para descrever a cinética das reações de FT é a complexidade dos mecanismos de reação e o grande número de espécies envolvidas. A maioria dos mecanismos propostos na literatura trabalha com uma variedade significativa de espécies de superfície e etapas elementares de reação, resultando em taxas de reação empíricas na forma de lei de potência (van der Laan, 1999; Lage *et al.* 2005, Botao, 2007). A forma da equação da taxa para a reação global de FT é fortemente dependente das condições operacionais do sistema, tais como: tipo de catalisador, tipo do processo reativo, temperatura, pressão, razão molar $H_2:CO$ na alimentação, etc. Adicionalmente, tais condições podem resultar na

competição da chamada reação de Water-Gás-Shift (WGS) com a reação de FT, sendo as mesmas representadas de modo geral por:



onde \bar{N}_C e \bar{N}_H indicam o número médio de carbonos e de hidrogênio da reação, respectivamente.

Na Tabela 1 estão apresentadas algumas taxas típicas que são utilizadas para representar a reação global de FT e WGS. Algumas destas taxas foram usadas neste trabalho como modelo para descrever as reações globais de FT e WGS. Tais taxas são válidas em condições termodinâmicas típicas de processos FT.

Tabela 1 – Equações de taxa para o consumo de gás de síntese em reação FT e WGS
- revisão dada por Van der Laan (1999)

Taxas para reação de FT	Taxas para reação de WGS
$k \cdot P_{\text{H}_2}$	$kw \cdot P_{\text{CO}}$
$k \cdot P_{\text{H}_2}^a \cdot P_{\text{CO}}^b$	$kw \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} / K_p)$
$\frac{k \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}} + a \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$	$kw \cdot \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^{1/2} / K_p}{(1 + a \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2}^{1/2})^2} \right)$
$\frac{k \cdot P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2} + a \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}$	$kw \cdot \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} / K_p}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2} + a \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)$
$\frac{k \cdot P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}}{1 + a \cdot P_{\text{H}_2}^2 \cdot P_{\text{CO}}}$	$kw \cdot \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}} - P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} / K_p}{P_{\text{CO}} + a \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + b \cdot P_{\text{CO}_2}} \right)$
$\frac{k \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}} + a \cdot P_{\text{CO}_2}}$	

$\frac{k \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO}}{P_{CO} + a \cdot P_{H_2O} + b \cdot P_{CO_2}}$	
$\frac{k \cdot P_{H_2}^{1/2} \cdot P_{CO}^{1/2}}{(1 + a \cdot P_{CO}^{1/2} + b \cdot P_{H_2}^{1/2})^2}$	
$\frac{k \cdot P_{H_2}^{1/2} \cdot P_{CO}}{(1 + a \cdot P_{CO} + b \cdot P_{H_2}^{1/2})^2}$	
$\frac{k \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO}}{(1 + b \cdot P_{CO})^2}$	

No que se refere às taxas de produção de hidrocarbonetos, admitiu-se neste estudo um modelo de seletividade cujo mecanismo cinético está fundamentado nas seguintes hipóteses:

- i. somente α -olefinas podem adsorver sobre a superfície do catalisador, onde há duas espécies de superfície que podem participar do fenômeno de propagação de cadeia;
- ii. ambas as superfícies podem adsorver α -olefinas ou n-parafinas;
- iii. a dessorção e o crescimento de cadeia são mais rápidas do que as variações na concentração da fase líquida.
- iv. a concentração das espécies adsorvidas na superfície do catalisador é considerada em estado quase-estacionário.

O mecanismo cinético em questão apresenta uma abordagem bastante completa e foi proposto por Lage *et al.* (2005), sendo representado esquematicamente na Figura 8.

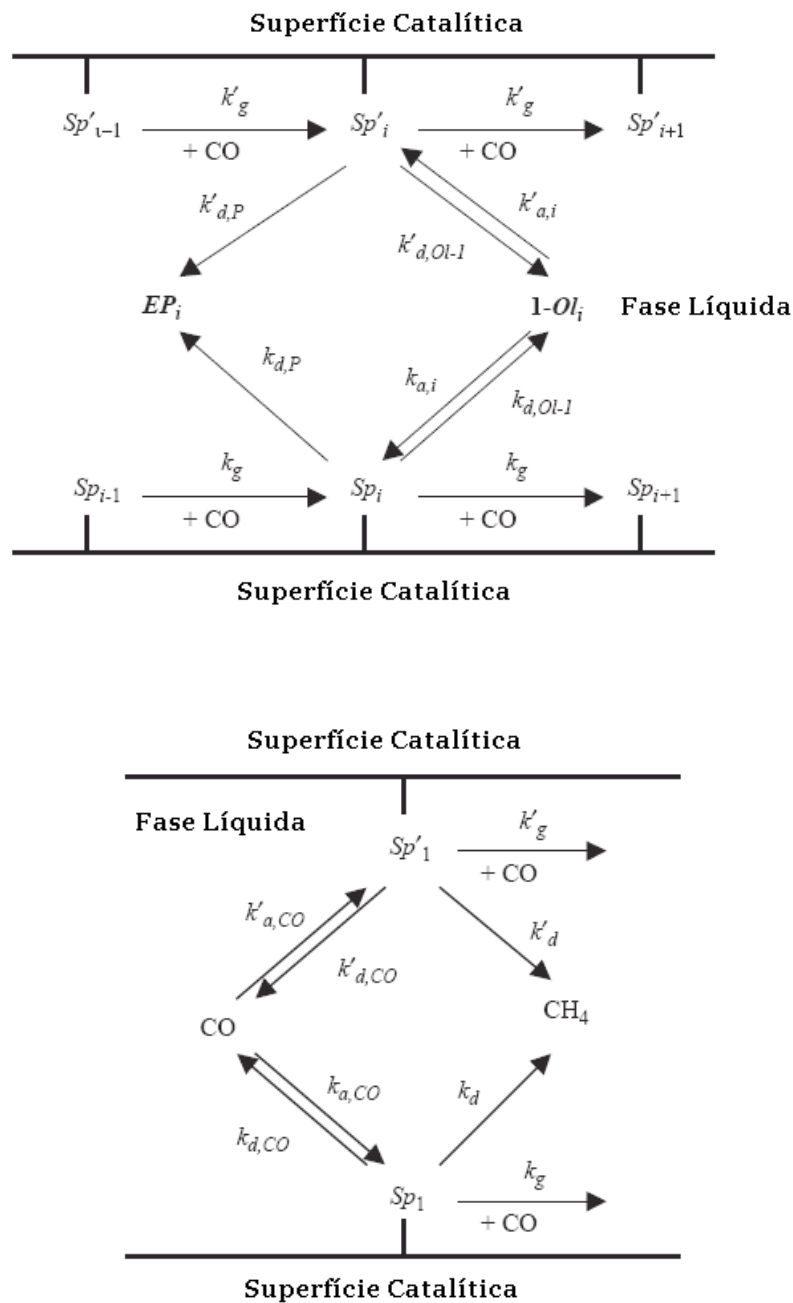
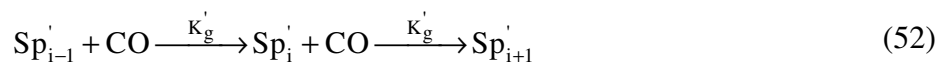
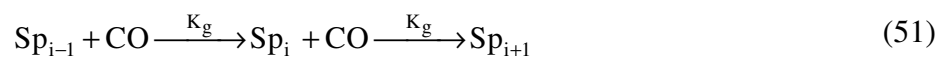


Figura 8 – Esquema cinético para o mecanismo de seletividade da reação de Fischer-Tropsch, (Lage *et al.* 2005)

Segundo o mecanismo cinético admitido, as espécies de superfície podem ter um crescimento de cadeia através da propagação, na forma:



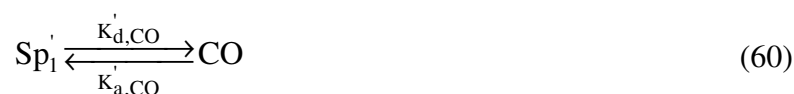
Também, as espécies de superfície podem desorver do sítio, produzindo uma n-parafina, segundo a reação:



Ou ainda, desorver do sítio formando uma olefina que pode adsorver no sítio para formar uma espécie de superfície:



A atividade do CO no sítio é definida de acordo com os processos de propagação, adsorção e desorção, respectivamente:



A formação do metano ocorre pela desorção da espécie dos sítios, sendo:



As equações das taxas específicas para os componentes do sistema (CO, CH₄, n-parafinas e α-olefinas) foram desenvolvidas com base nas reações do mecanismo de seletividade apresentado e estão deduzidas como memória de cálculo no Apêndice.

As referidas equações de taxas cinéticas são divididas em quatro classes, sendo:

- Para o monóxido de carbono (CO):

$$\begin{aligned}
 -R_{CO} = & \left(k_d + 2 \cdot k_g + k_g \cdot \frac{\alpha}{1-\alpha} \right) \cdot C_{s,Sp,1} + \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot \sum_{i=2}^{\infty} k_{a,i} \cdot C_{1,OI-1,i} + \\
 & \left(k'_d + 2 \cdot k'_g + k_g \cdot \frac{\alpha'}{1-\alpha'} \right) \cdot \delta \cdot C_{s,Sp,1} + \frac{\alpha'}{1-\alpha'} \cdot \sum_{i=2}^{\infty} k'_{a,i} \cdot C_{1,OI-1,i}
 \end{aligned} \quad (63)$$

- Para o metano (CH₄):

$$R_{CH_4} = \left[f(\Gamma, \alpha, \alpha') \right]^{-1} \cdot \left\{ -R_{CO} - \frac{\alpha}{1-\alpha} \cdot \sum_{i=2}^{\infty} k_{a,i} \cdot C_{1,OI-1,i} - \frac{\alpha'}{1-\alpha'} \cdot \sum_{i=2}^{\infty} k'_{a,i} \cdot C_{1,OI-1,i} \right\} \quad (64)$$

- Para as n-parafinas:

$$\begin{aligned}
 R_{P,i} = & \frac{1}{1+\gamma} \cdot \left\{ \Gamma \cdot \alpha^{i-1} \cdot R_{CH_4} + (1-\alpha) \cdot \sum_{j=2}^i k_{a,j} \cdot \alpha^{i-j} \cdot C_{1,OI-1,j} \right\} + \\
 & \frac{1}{1+\gamma'} \cdot \left\{ (1-\Gamma) \cdot (\alpha')^{i-1} \cdot R_{CH_4} + (1-\alpha') \cdot \sum_{j=2}^i k'_{a,j} \cdot (\alpha')^{i-j} \cdot C_{1,OI-1,j} \right\}
 \end{aligned} \quad (65)$$

- Para as α -olefinas:

$$\begin{aligned}
 R_{OI-1,i} = & \frac{\gamma}{1+\gamma} \cdot \left\{ \Gamma \cdot \alpha^{i-1} \cdot R_{CH_4} + (1-\alpha) \cdot \sum_{j=2}^i k_{a,j} \cdot \alpha^{i-j} \cdot C_{1,OI-1,j} \right\} + \\
 & \frac{\gamma'}{1+\gamma'} \cdot \left\{ (1-\Gamma) \cdot (\alpha')^{i-1} \cdot R_{CH_4} + (1-\alpha') \cdot \sum_{j=2}^i k'_{a,j} \cdot (\alpha')^{i-j} \cdot C_{1,OI-1,j} \right\} - (k_{a,i} + k'_{a,i}) \cdot C_{1,OI-1,i}
 \end{aligned} \quad (66)$$

Sendo:

$$f(\Gamma, \alpha, \alpha') = 1 + \Gamma \cdot \frac{\alpha \cdot (2-\alpha)}{(1-\alpha)^2} + (1-\Gamma) \cdot \frac{\alpha' \cdot (2-\alpha')}{(1-\alpha')^2} \quad (67)$$

$$\Gamma = \frac{1}{1 + \kappa \cdot \delta} \quad (68)$$

$$\kappa = \frac{K'_d}{K_d}$$

$$\alpha = \frac{K_g}{K_g + K_d} \quad (69)$$

$$\alpha' = \frac{K'_g}{K'_g + K'_d} \quad (70)$$

$$\gamma = \frac{K_{d,OI-1}}{K_{d,p}} \quad (71)$$

$$\gamma' = \frac{K'_{d,OI-1}}{K'_{d,p}} \quad (72)$$

Conforme já discutido, tais equações das taxas relativas à reação das espécies químicas são essenciais para as equações dos balanços molares por componente e global do processo de FT em leito de lama, objeto de estudo neste trabalho.

Cabe aqui salientar que a formação de olefinas durante os processos FT está significativamente relacionada ao tipo de catalisador utilizado. Desta forma, o caráter generalista do modelo de seletividade considerado neste estudo permite avaliar processos de reação FT com ou sem formação de olefinas, sendo tal fato apenas condicionado aos valores admitidos para as constantes cinéticas das reações de adsorção e dessorção de olefinas.

3.1.3 Saídas de Líquido (L) e Gás (G) do reator

A presente seção está baseada no esquema apresentado na Figura 7, conforme já foi citado. Segundo os balanços por componente e global, as variáveis do processo, relativas às saídas de líquido (L) e gás (G) aparecem no sistema equações de forma isolada, sendo dependentes unicamente do modo de operação do processo. Do ponto de vista prático, é possível admitir que as vazões (em base molar) de saída L e G são funções particulares das características operacionais, como por exemplo, o interesse em manter constantes a pressão e o nível de líquido no reator. Para tal, é necessária a implementação de controladores que sejam capazes de manter e/ou buscar os valores de interesse (*set-point*) para a pressão e para

o nível de líquido. Desta forma, duas malhas podem ser implementadas com as seguintes estratégias:

- na malha de pressão, a estratégia consiste em permitir a saída de gás do reator na medida que a pressão do sistema aumenta em relação ao valor desejado e consiste em fechar a saída de gás caso a pressão seja menor que o *set-point*.
- na malha de nível de líquido, a estratégia consiste em permitir a saída de líquido, se tal nível estiver acima do valor de interesse; e consiste em bloquear a saída de líquido, caso o nível se encontre abaixo do valor de interesse.

Em ambas as malhas, o elemento final de controle mais apropriado para induzir as mudanças no processo é a válvula de controle de processo, conforme pôde ser visto na Figura 7. No modelo proposto por Lage *et al.* (2005), a pressão foi especificada como uma constante do modelo matemático e, portanto, não pôde ser usada como uma variável de controle manipulada pela vazão do gás. Para contornar este problema de modelagem, os autores propuseram o volume total calculado como a variável controlada, definindo o volume físico do reator como o *set-point* e considerando um controlador proporcional com um ganho infinito. Neste caso, a função de saída de gás (G) foi estabelecida na forma da equação de controle do volume total. Para o caso da saída de líquido, os autores usaram uma simples função relacionada ao controle do volume da lama como uma medida indireta do nível. A lei de controle foi estabelecida de modo que enquanto o nível da fase lama é menor que um valor definido (*set-point*), então apenas gás é removido do reator. Por outro lado, quando o nível da fase lama atinge o valor desejado, líquido (L) é retirado do processo na mesma ordem para manter o nível da lama. Tal consideração apresenta certa analogia com a situação na qual o líquido é retirado por um dreno.

No presente estudo, a função relativa à saída de líquido foi considerada como a proposta por Lage *et al.* (2005). A função que estabelece a saída de líquido foi definida na forma:

$$L = \begin{cases} 0 & \text{se } V_s < V_{s,\max} \\ K_{c_L} \cdot (V_s - V_{s,\max}) & \text{se } V_s \geq V_{s,\max} \end{cases} \quad (73)$$

onde: K_{c_L} é o ganho do controlador proporcional considerado e que rege a abertura ou fechamento da válvula de saída de líquido, estabelecendo a vazão molar L, $V_{s,\max}$ é o volume da fase lama estabelecido; e V_s é o volume da fase lama no tempo, definido por:

$$V_S = \frac{V_L + V_{\text{cat}}}{1 - \epsilon_G} \quad (74)$$

sendo: V_L o volume de líquido (calculado através da Equação cúbica de Peng-Robinson); V_{cat} é o volume de catalisador; e ϵ_G é o *hold up* do gás na fase líquida.

O *hold up* do gás de síntese que alimenta o reator no seio da fase lama é dependente da velocidade do gás (u_G), da densidade do sólido catalisador (ρ_S) e da tensão interfacial do gás (σ_G), sendo apresentado como:

$$\epsilon_G = 0,31 \cdot \left(\frac{u_G}{\sqrt[4]{\sigma_G / \rho_S}} \right)^{2/3} \quad (75)$$

Neste trabalho, a função para a saída de gás foi considerada como uma lei de controle mais rigorosa, levando-se em conta o controle da pressão pela atuação da vazão do gás. A abordagem aqui proposta apresenta uma característica de cunho prático, enquanto a abordagem considerada por Lage *et al.* (2005) foi uma simplificação realizada para contornar a dificuldade numérica de resolução do modelo matemático, não podendo ser implementada na prática.

A função que estabelece a saída de gás foi definida baseada num controlador *feedback* convencional do tipo proporcional-integral (PI):

$$G = \begin{cases} 0 & \text{se } P < P_{\text{SP}} \\ K_{cG} \cdot \left[(P - P_{\text{SP}}) + \frac{1}{\tau_i} \cdot \int_0^t (P - P_{\text{SP}}) \cdot dt \right] & \text{se } P \geq P_{\text{SP}} \end{cases} \quad (76)$$

onde: K_{cG} e τ_i são os parâmetros do controlador PI que rege a abertura ou fechamento da válvula de saída de gás e estabelece a vazão molar G ; P_{SP} é a pressão de *set-point* do processo; e P é a pressão do sistema no tempo (t), obtida pela equação de estado de Peng-Robinson.

Neste sistema, a válvula da saída de gás que controla a pressão do reator tem a característica de apenas permitir o fluxo de matéria em único sentido (de dentro para fora do reator). Na prática, tal válvula estaria associada a um dispositivo de retenção que não admite retorno de produtos gasosos para o reator nem entrada de outros gases através desta válvula.

Por fim, as equações algébricas, 73 e 76, que definem as saídas L e G complementam os balanços molares por componente e global do reator em leito de lama para conduzir as reações de FT.

3.2 Resolução do Modelo Matemático

Conforme visto anteriormente, o modelo matemático para o reator em leito de lama, utilizado para conduzir a reação de FT a partir de gás de síntese, foi escrito como um modelo de reator contínuo, de mistura perfeita, com separação do tipo líquido-gás na forma de um flash dinâmico isotérmico e configurado para operar com uma malha de controle de pressão e outra malha de controle de nível para a fase lama, formada por uma mistura de compostos em estado líquido e catalisador.

Como já descrito, o modelo matemático resultante foi o seguinte sistema de equações algébrico-diferenciais (EADs):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dn_i}{dt} - F \cdot z_i + G \cdot K_i \cdot \frac{n_i^L}{\sum_{j=1}^{nc} n_j^L} + L \cdot \frac{n_i^L}{\sum_{j=1}^{nc} n_j^L} - m_{cat} \cdot R_{X_i} = 0 \quad i=1 \dots nc \\ n_i - n_i^L \cdot \left[K_i \cdot \left(\frac{\sum_{j=1}^{nc} n_j - \sum_{j=1}^{nc} n_j^L}{\sum_{j=1}^{nc} n_j^L} \right) + 1 \right] = 0 \quad i=1 \dots nc \\ L = \begin{cases} 0 & \text{se } V_s < V_{s,max} \\ K_{C_L} \cdot (V_s - V_{s,max}) & \text{se } V_s \geq V_{s,max} \end{cases} \\ G = \begin{cases} 0 & \text{se } P < P_{SP} \\ K_{C_G} \cdot \left[(P - P_{SP}) + \frac{1}{\tau_i} \cdot \int_0^t (P - P_{SP}) \cdot dt \right] & \text{se } P \geq P_{SP} \end{cases} \end{array} \right. \quad (77)$$

O presente sistema de EADs apresenta um número de (nc+1) equações diferenciais, oriundas dos balanços molares por componente e global, e (nc+2) equações algébricas relativas ao cálculo do equilíbrio termodinâmico e das vazões de saída de líquido e gás, totalizando um sistema de (2nc+3) equações, sendo nc o número de compostos químicos considerados na reação, conforme mostra a Tabela 02. É importante ressaltar aqui que o termo relativo às taxas de reação foram consideradas conforme já descrito previamente e

que a pressão e o volume de lama foram computados em cada passo temporal de integração do sistema, de acordo com a equação de estado e com as relações volumétricas do sistema:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b_m} - \frac{a_m}{V \cdot (V + b_m) + b_m \cdot (V - b_m)}$$

$$V_S = \frac{V_L + V_{cat}}{1 - \epsilon_G} \quad (78)$$

$$V_T = V_S + V_G$$

No modelo matemático desenvolvido por Lage *et al.* (2005), um esquema de agrupamento de hidrocarbonetos foi proposto com o objetivo de reduzir o número de equações do sistema, melhorando o desempenho em termos da velocidade computacional de resolução do modelo em até 250 vezes. No presente estudo, tal abordagem não foi utilizada, de modo que todas as equações foram resolvidas para cada componente químico do sistema. Tal escolha se deve ao fato de que, durante as simulações, observou-se que o sistema é bastante sensível as propriedades dos componentes em reação, de modo que uma estratégia de agrupamento de espécies gera uma aproximação destas propriedades, influenciando de forma direta nos resultados da simulação.

Tabela 2 – Espécies envolvidas na síntese de Fischer-Tropsch admitida neste estudo

Compostos Inorgânicos Total = 5 compostos	Compostos Orgânicos Total = 123 compostos
<ul style="list-style-type: none"> • CO/H₂ – gás de síntese e alimentação do reator; • N₂ – usado como inerte para purga do reator e partida na reação. • H₂O – produto de reação na síntese de Fischer-Tropsch; • CO₂ – reagente/produto da reação Water-Gas-Shift. 	<ul style="list-style-type: none"> • <i>n</i>-parafinas: C_nH_{2n+2} n = 1, ..., 62 • <i>α</i>-olefinas: C_nH_{2n} n = 2, ..., 62

Na forma como o modelo está escrito, o sistema de EADs (Equação 77) é classificado como de índice 1, podendo ser resolvido através do código computacional DASSL (Petzold, 1982), desde que a condição de inicialização das variáveis do problema seja colocada de forma adequada. Para inicializar o sistema, as seguintes considerações foram admitidas:

(i) as vazões molares de saída de líquido e gás, no instante $t = 0$, foram admitidas como $L = 0$ e $G = 0$, supondo que ambas as válvulas de saída encontram-se completamente fechadas (ação normal fechada) na partida do reator;

(ii) no interior do reator, em $t = 0$, apenas dois compostos estão presentes: N_2 e $C_{27}H_{56}$ (diluente orgânico utilizado para dispersar o catalisador e formar a fase lama). Estes dois compostos encontram-se em equilíbrio termodinâmico nas duas fases em questão (ELV). Para inicializar o número de mols em cada fase dos dois compostos carregados inicialmente no reator, um simples cálculo *flash* do tipo $T-x$ foi implementado, onde a temperatura (T) e a composição da fase líquida (x) são especificadas e a pressão (P) e a composição da fase gás (y) são calculadas, baseando-se na abordagem de coeficientes de fugacidade e admitindo a equação de estado de Peng-Robingson (Van Ness *et al.* 2000, Jaubert *et al.* 2004). Para os demais compostos, todos foram inicializados com número de mols igual a zero.

(iii) A pressão de equilíbrio inicial, calculada conforme descrito no item anterior, foi geralmente admitida para ser o valor operacional de interesse na forma do *set-point* P_{Sp} . Da mesma forma, o número de mols da fase líquida, expresso na forma de volume, foi normalmente admitido para ser o valor operacional de interesse na forma do *set-point* $V_{S,Max}$;

(iv) a alimentação do reator foi considerada de acordo com a composição (z) do gás de síntese CO/H_2 alimentado normalmente na razão molar de 1:2;

(v) no caso da vazão molar de alimentação (F), para evitar uma entrada brusca na forma de uma função degrau descontínua, implementou-se uma função dinâmica para F , a saber, da seguinte forma:

$$F(t, \tau) = F_0 \left(1 - \exp \left[-\frac{t}{\tau} \right] \right) \quad (79)$$

$F(t, \tau)$ possui comportamento sigmoidal, indicando que a válvula na alimentação é aberta gradativamente durante um período estabelecido até alcançar a vazão especificada, que é mantida até o tempo final da operação do reator. Este procedimento é compatível do

ponto de vista prático e é executado com o propósito principal de garantir uma maior estabilidade na partida do reator, já que a alimentação direta da vazão desejada de gás de síntese promoveria uma perturbação de amplitude significativa no processo levando a uma instabilidade na ação do controlador de pressão do reator. Na Figura 9 tem-se um perfil típico de F utilizado nas simulações deste estudo.

Da Equação 79, F_0 é a vazão desejada (*set-point*) e τ é a constante de tempo que determina o intervalo de tempo que $F(t)$ leva para sair do 0 (zero) até F_0 . Durante a resolução do modelo, em particular a inicialização do sistema de EADs, F dinâmico é necessário para suavizar a perturbação no sistema dinâmico, facilitando a integração numérica.

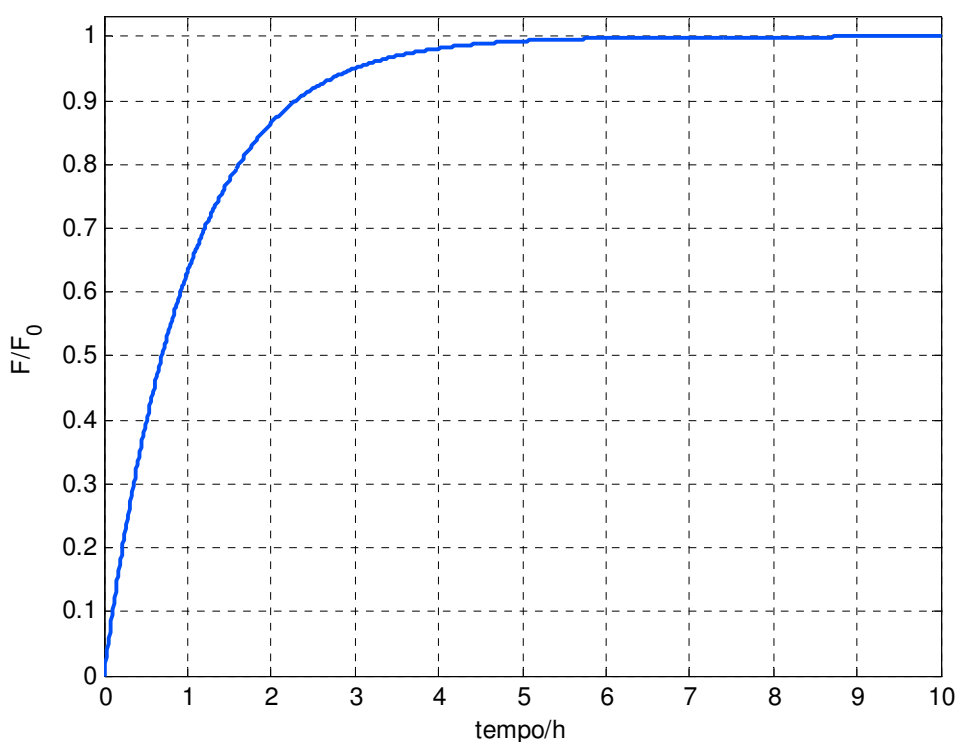


Figura 9 – Dinâmica de inicialização da vazão de alimentação de gás de síntese

3.3 Valores para os parâmetros do modelo matemático

3.3.1 Parâmetros referentes ao equilíbrio termodinâmico

Para calcular o equilíbrio termodinâmico a partir dos coeficientes de fugacidade e usando a equação de estado de Peng-Robinson, faz-se necessário conhecer as propriedades dos componentes puros, tais como: pressão crítica (P_c), temperatura crítica (T_c) e fator acêntrico (ω). Para os compostos inorgânicos e para os hidrocarbonetos de tamanho de cadeia máximo igual a $C_{20}H_{42}$ para n-parafinas e $C_{20}H_{40}$ para α -olefinas, tais dados foram obtidos do banco de dados do DIPPR® 2000. Para os hidrocarbonetos com cadeia contendo o número de carbono 21 a 64, foi feita uma extrapolação dos dados para as propriedades críticas e fator acêntrico, conforme pode ser visto nas Figuras 10 a 15, resultando nas Equações 80 a 85:

- Temperatura crítica para as parafinas com número de carbono $i = 21...64$:

$$T_{c_i} = 199,79 \cdot \ln(i) + 161,8 \quad (80)$$

- Pressão crítica para as parafinas com número de carbono $i = 21...64$:

$$P_{c_i} = 0,94 \cdot P_{c_{i-1}} \quad (81)$$

- Fator acêntrico para as parafinas com número de carbono $i = 21...64$:

$$\omega_i = 0,0446 \cdot i + 0,0227 \quad (82)$$

- Temperatura crítica para as α -olefinas com número de carbono $i = 21...64$:

$$T_{c_i} = 214,93 \cdot \ln(i) + 124,19 \quad (83)$$

- Pressão crítica para as α -olefinas com número de carbono $i = 21...64$:

$$P_{c_i} = 0,94 \cdot P_{c_{i-1}} \quad (84)$$

- Fator acêntrico para as α -olefinas com número de carbono $i = 21...64$:

$$\omega_i = 0,0434 \cdot i + 0,0254 \quad (85)$$

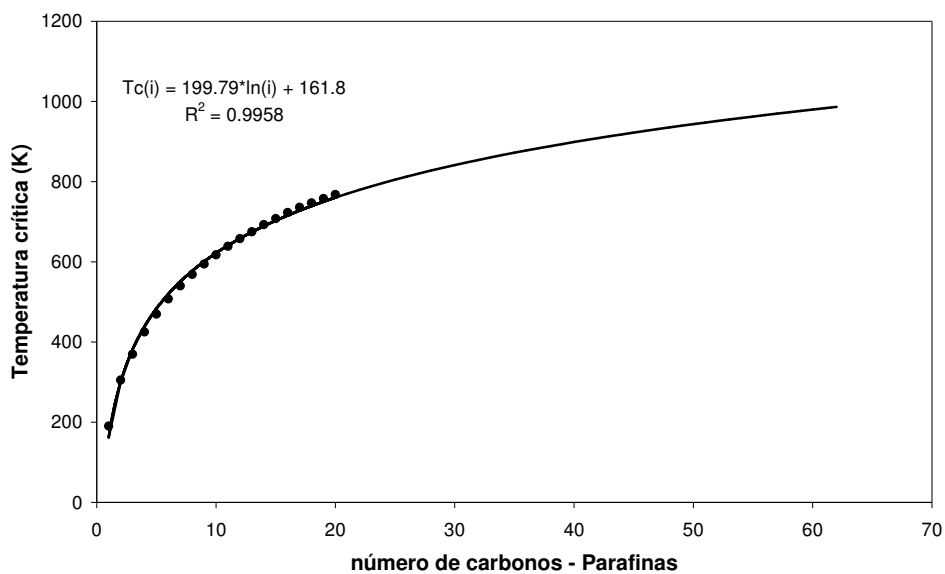


Figura 10 – Interpolação e extrapolação de dados para temperatura crítica das parafinas

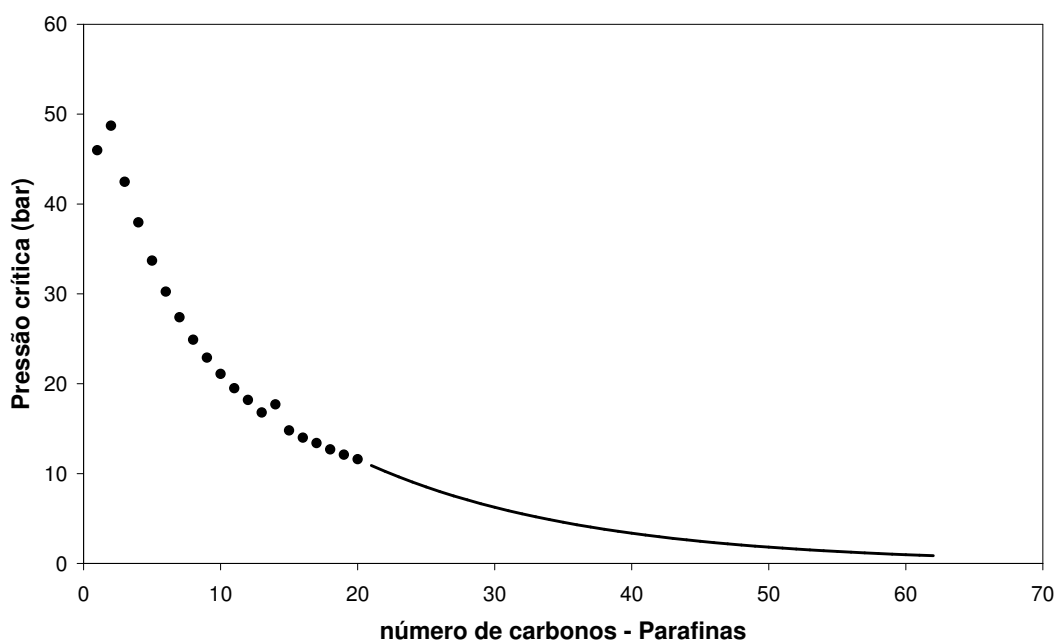


Figura 11 – Extrapolação de dados para pressão crítica das parafinas

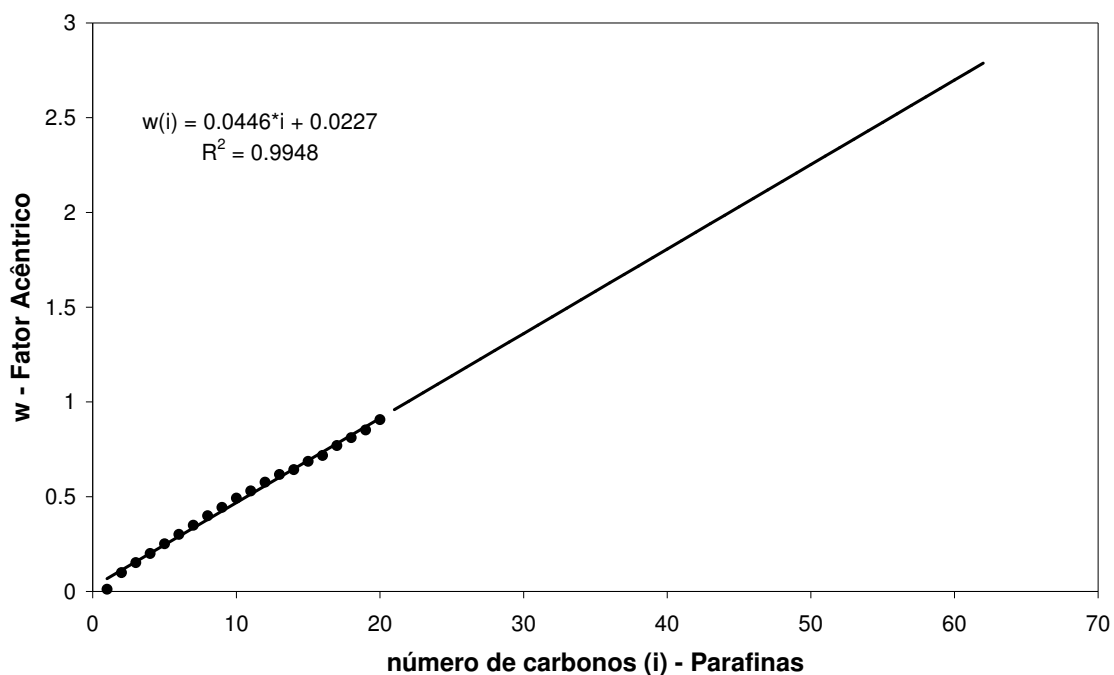
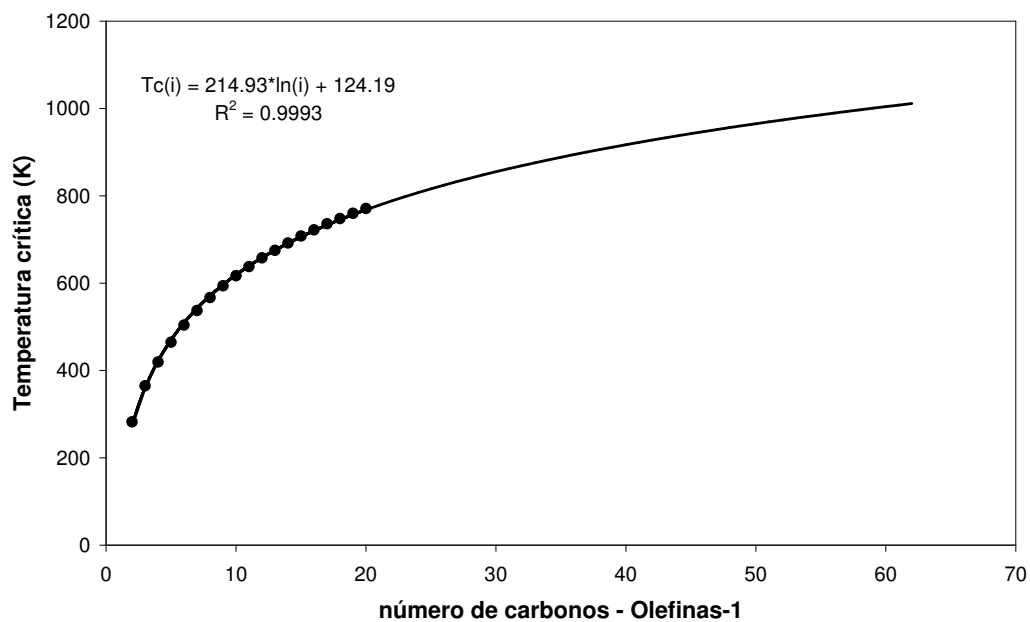
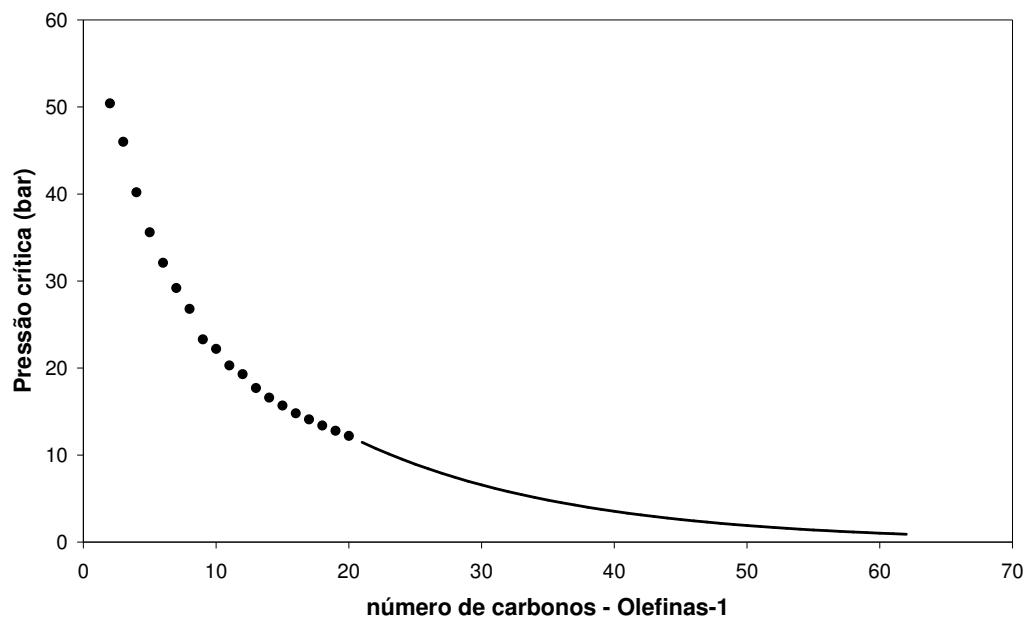
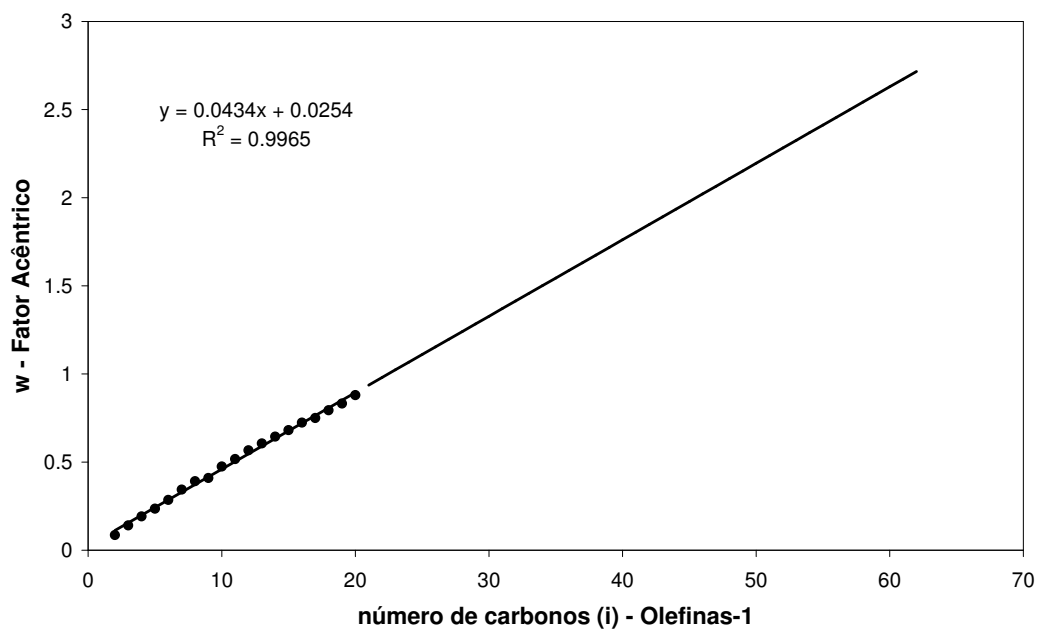


Figura 12 – Interpolação e extrapolação de dados para o fator acêntrico das parafinas

Figura 13 – Interpolação e extrapolação de dados para temperatura crítica das α -olefinas

Figura 14 – Extrapolação de dados para pressão crítica das α -olefinasFigura 15 – Interpolação e extrapolação de dados para o fator acêntrico das α -olefinas

3.3.2 Parâmetros referentes às taxas de reação

No que se refere à taxa de reação global de FT, algumas equações foram utilizadas para as simulações realizadas neste estudo, tendo sido obtidas do trabalho de Van der Laan (1999), conforme o resumo apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Equações de taxa utilizadas para simulação do modelo implementado no presente estudo, Van der Laan (1999)

Tipo de catalisador	Taxa de reação FT	Taxa de reação WGS
Fe/Cu/K	$R_{FT} = \frac{k \cdot P_{H_2} \cdot P_{CO}}{P_{CO} + a \cdot P_{H_2O}}$ $k = 0,00753 \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} \cdot \text{MPa}}$ $a = 0,472$	$R_{WGS} = kw \cdot \left(\frac{P_{H_2O} \cdot P_{CO} - P_{CO_2} \cdot P_{H_2} / K_p}{P_{CO} \cdot P_{H_2} + a \cdot P_{H_2O}} \right)$ $kw = 0,0987 \cdot \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}}$ $a = 0,692 \cdot \text{MPa}$ $\log K_p = \left(\frac{2073}{T} - 2,029 \right)$
Co	$R_{FT} = k \cdot P_{H_2}^{0.7} \cdot P_{CO}^{-0.2}$ <p>k pode ser ajustado de acordo com os dados experimentais.</p>	<p>Em razão da reação de WGS não desempenhar um papel significativo sobre catalisadores a base de cobalto, tal taxa foi assumida nula.</p> $R_{WGS} = 0$

Para as taxas relativas ao modelo de seletividade, neste estudo foram aplicados os valores utilizados por Lage *et al.* (2005), conforme apresentado na Tabela 4. É importante enfatizar aqui que tais parâmetros podem ser estimados de modo a adequar a distribuição de composição dos hidrocarbonetos calculada pelo modelo matemático com os dados obtidos experimentalmente do reator de leito de lama usado para conduzir a síntese de FT.

Tabela 4 – Faixa típica de valores usados nos parâmetros do modelo cinético de seletividade, Lage *et al.* 2005.

Parâmetro	Faixa de Valores	
	Mínimo	Máximo
Γ	0,5	1,0
α	0,85	0,85
α'	0,6	0,6
γ	4	4
γ'	4	4
$K_{a,i}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$
$K'_{a,i}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$

3.3.3 Parâmetros típicos referentes às condições operacionais:

As seguintes características operacionais foram utilizadas durante as simulações realizadas com o modelo matemático implementado:

- razão molar CO/H₂ na alimentação = 1:2
- Temperatura de operação: T = 473 a 523 K.
- Volume total do reator: V_T = 0,1L e 1 L;
- massa de catalisador: m_{cat} = 8 g
- densidade do catalisador: 2500 kg/m³
- Vazão molar de alimentação: F = 8,64 mol/h
- Ganho proporcional do controlador de pressão: 0,2
- Constante de tempo do termo integral do controlador de pressão: 5,0x10⁻⁴ h
- Ganho proporcional do controlador de volume da lama: 0,1

3.4 Unidade Experimental

Este trabalho de dissertação de mestrado foi feito, originalmente, em parceria com o Laboratório de Processamento de Gás (LPG) – Centro de Tecnologias do Gás e Energias Renováveis (CTGÁS-ER), onde o mesmo forneceu dados experimentais retirados de sua unidade de produção de combustíveis líquidos de alto peso molecular.

A Figura 16 mostra os elementos principais da unidade instalada no LPG:

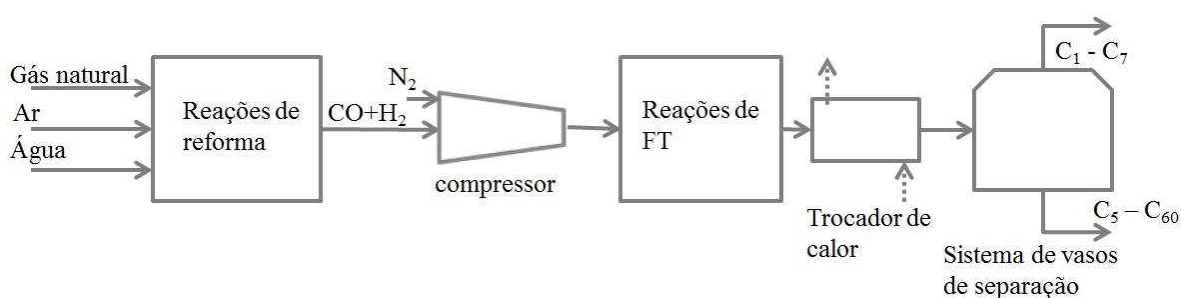


Figura 16 – Unidade de processamento de gás e produção de combustíveis líquidos do LPG/CTGÁS-ER, adaptado de Ruiz (2010)

Nesta unidade de processamento, a fonte de gás de síntese é a reforma do gás natural com água ou ar. Após a síntese de CO/H₂, a mistura (com adição do inerte N₂) é pressurizada e então alimentada numa vazão aproximada de 0,9 smols/h no reator de leito de lama de 100 cm³ a 483 K. O reator leito de lama é usado para avaliar catalisadores e é o foco da seção de reação de Fischer-Tropsch que converte hidrocarbonetos leves e gás de síntese em hidrocarbonetos pesados como óleo diesel e parafinas. A reação necessita de gás de síntese, catalisador, temperatura e pressão para produzir hidrocarbonetos pesados. O leito deve ser carregado manualmente com um fluido de partida que pode ser uma polialfaolefina ou outro tipo de óleo e catalisador para iniciar a unidade. O contato entre o catalisador e o líquido no leito de lama é mantido pela agitação da lama com um agitador mecânico montado no reator. O reator de leito de lama tem controle de pressão e temperatura,

garantindo condições termodinâmicas favoráveis para o início do sistema reacional de polimerização. O aquecimento provém de um aquecedor montado ao redor do corpo do reator. A temperatura é controlada através de uma malha de controle conectada a um sistema supervisão. A pressão do leito também é controlada no sistema de controle do processo. A entrada do sensor para o controlador é um transmissor de pressão montado na entrada do reator. A saída do transmissor de pressão envia um sinal de 4-20 mA para o controlador de pressão que calcula a mudança necessária. A saída do controlador envia um sinal de 4-20 mA para o conversor I/P que transforma o sinal elétrico num sinal pneumático de 3 a 15 psig que move a válvula de controle de pressão na saída do reator para ajustar a pressão necessária. O reator é protegido do excesso de pressão por um disco de ruptura montado no topo do reator, Ruiz (2010).

Os produtos do reator saem pelo topo do separador e fluem para um trocador de calor resfriado e depois seguem para um separador líquido/gás resfriado. Os produtos obtidos (geralmente n-parafinas que vão desde o CH₄ até o C₆₂H₁₂₄) são separados em diferentes vasos coletores. Tipicamente, na fase gasosa obtém-se produtos do tipo C₁-C₇ e na fase líquida produtos do tipo C₅-C₆₂, sendo a fração de gás analisada automaticamente via cromatografia gasosa acoplada a um espectômetro de massas.

Capítulo 4

Resultados e discussões

4 Resultados e discussões

Neste capítulo, é feita uma avaliação do desempenho do modelo matemático implementado com o objetivo de descrever o comportamento dinâmico do reator de leito de lama durante o processo de síntese de FT.

2.1 Análise da eficiência de separação *flash*

O propósito principal de avaliar o modelo matemático desconsiderando o efeito de reação diz respeito principalmente a um teste de consistência dos aspectos termodinâmicos do problema. A ideia é verificar se os cálculos relativos ao equilíbrio líquido-vapor resultam em resposta adequada da composição nas saídas de líquido e de gás do sistema. Este procedimento pode ser comparado à situação de estudo onde se deseja analisar apenas a separação num tambor *flash* dinâmico. Adicionalmente, com esta análise é possível checar o comportamento das malhas de controle para a pressão e para o volume da fase de líquido ou lama.

Para anular o termo de reação química nos balanços por componente e global, admitiu-se que $Rx_i = 0$ para todos os componentes i . As condições operacionais do sistema para tal análise estão detalhadas na Tabela 5.

As condições operacionais admitidas na Tabela 5 que dizem respeito a Temperatura, vazão e volume do reator foram baseadas obtidas de Lage *et al.* (2005). Os parâmetros de lei de controle foram encontrados seguindo a metodologia tentativa-e-erro. As massas iniciais no tambor *flash* e a composição da alimentação foram escolhidas arbitrariamente.

Tabela 5 – Parâmetros operacionais utilizados para simulação da consistência do modelo dinâmico sem reação

Parâmetro	Valor
Temperatura	495 K
Vazão molar de alimentação (F)	8,64 mol/h
Volume total do reator (V_T)	1,0 L
Ganho do controlador de pressão (K_{cp})	2,0
Constante de tempo integral (τ_i)	$5,0 \times 10^{-5}$ h

Ganho do controlador de volume (K_{cV})	0,1
<i>Condição de partida do reator:</i>	
- massa de $C_{27}H_{56}$ na fase líquida	250,0 g
- massa de $C_{10}H_{22}$ na fase líquida	20,0 g
- massa de C_6H_{12} na fase líquida	5,0 g
- massa de N_2 na fase líquida	0,1 g
<i>Fração molar da alimentação (z):</i>	
- Nitrogênio N_2	0,10
- Monóxido de carbono CO	0,10
- Hidrogênio H_2	0,20
- Água H_2O	0,12
- Metano CH_4	0,12
- Butano C_4H_{10}	0,12
- Hexano C_6H_{14}	0,12
- Decano $C_{10}H_{22}$	0,12

É possível observar, que foi admitida uma composição de alimentação envolvendo compostos inorgânicos e hidrocarbonetos com massa molar de baixa a média.

Conforme pode ser visto na Figura 17, durante o estudo de consistência do modelo matemático sem o termo de reação, o que equivale a avaliação de um tambor *flash* dinâmico, a pressão do sistema evoluiu inicialmente com um comportamento oscilatório que foi amortecido até o estado estacionário do *set-point*. Tal comportamento é típico na seleção de parâmetros de controle de processo em malha fechada cujo comportamento aproxima-se da resposta de um sistema de segunda ordem com fator de amortecimento $\xi < 1$. A Figura 18 demonstra como a vazão molar da fase gasosa (G) evoluiu, segundo a atuação do controlador, na busca pelo *set-point* da pressão.

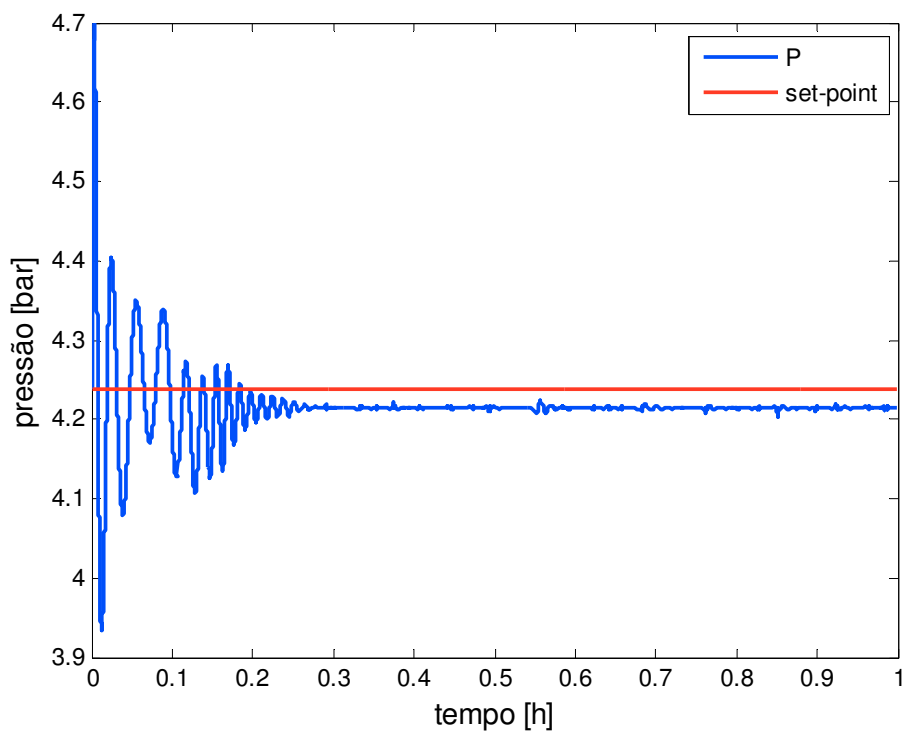


Figura 17 – Resposta da pressão para o teste de simulação com o modelo matemático, desconsiderando o termo de reação química

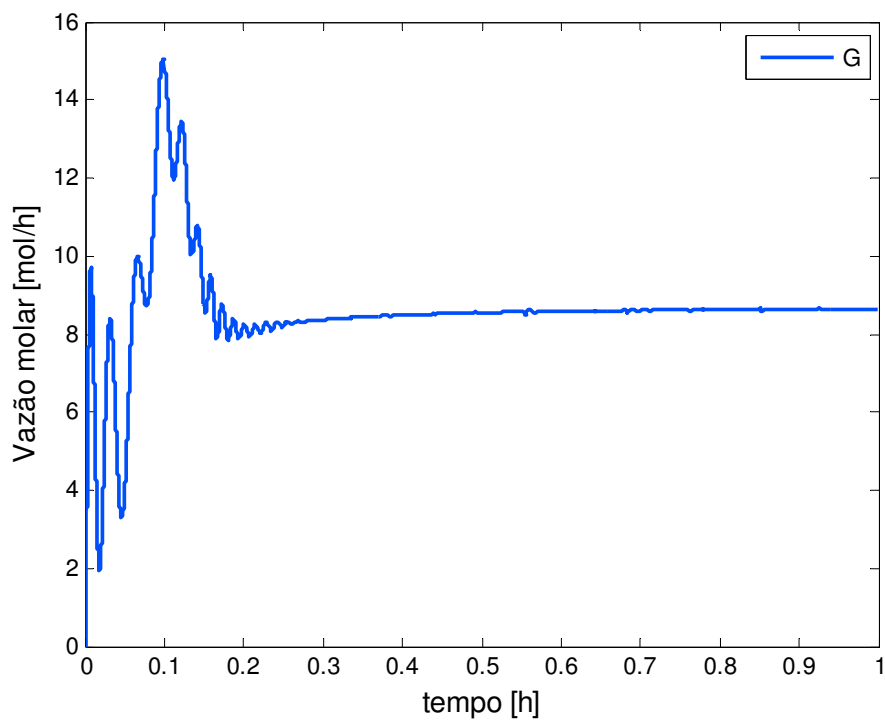


Figura 18 – Evolução da vazão molar na saída de gás (G) para a simulação admitindo o modelo matemático sem o termo de reação química

Avaliando-se a evolução da composição do gás na saída do sistema, nota-se que o comportamento resultante de cada componente parece ser consistente com a simulação. Na partida do sistema, o nitrogênio representa a maior composição da fase gasosa. Com a entrada contínua de compostos no processo, ocorre uma diminuição gradativa da composição de N_2 ao longo do tempo até atingir um patamar, ao passo que outros componentes não presentes inicialmente na fase gasosa, tais como CO , H_2 , H_2O e CH_4 , aumentam o valor das suas respectivas composições, conforme pode ser verificado na Figura 19. Para os componentes hexano e decano, que foram considerados inicialmente como líquido de partida do sistema, foi possível verificar que suas composições passam por um máximo e alcançam um estado estacionário. No caso do hidrocarboneto de maior massa molar ($C_{27}H_{56}$) adicionado como líquido de partida, foi possível verificar uma composição praticamente desprezível deste composto na fase gasosa.

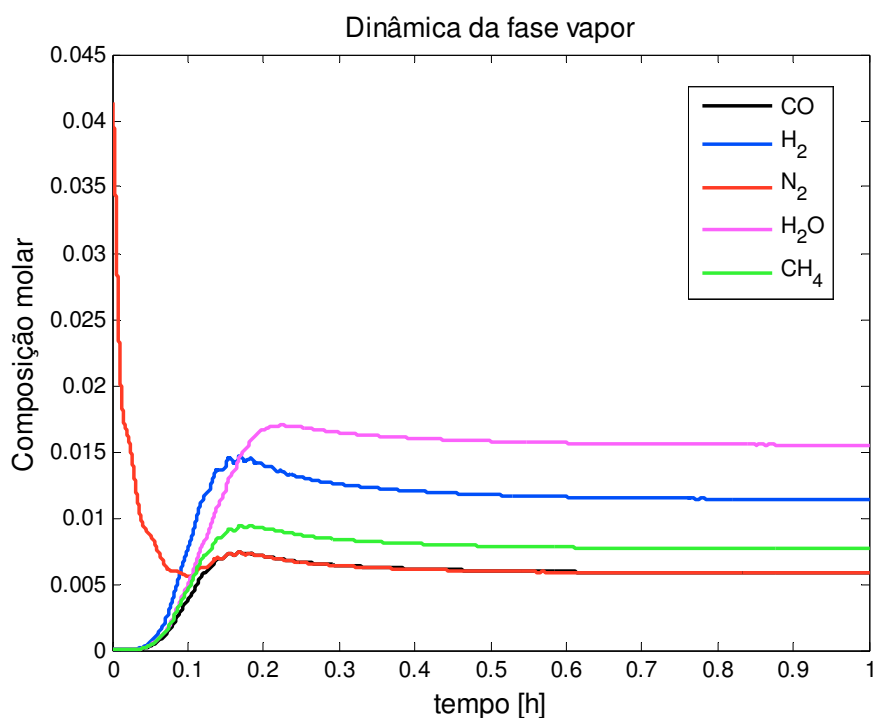


Figura 19 - Comportamento dinâmico da fase gasosa – componentes leves

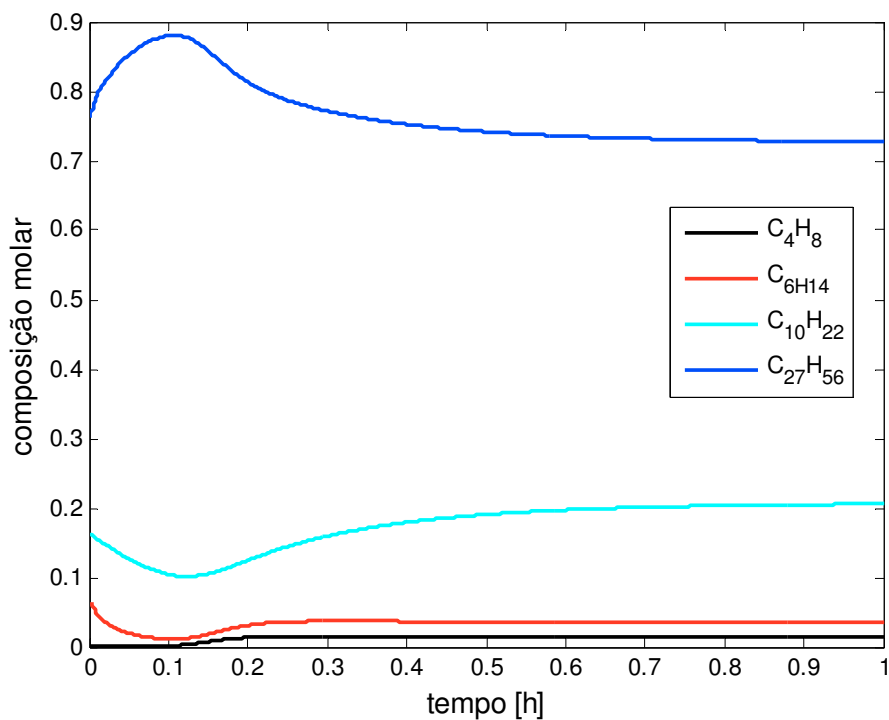


Figura 20 – Evolução da composição da fase líquida para a simulação admitindo o modelo matemático sem o termo de reação química

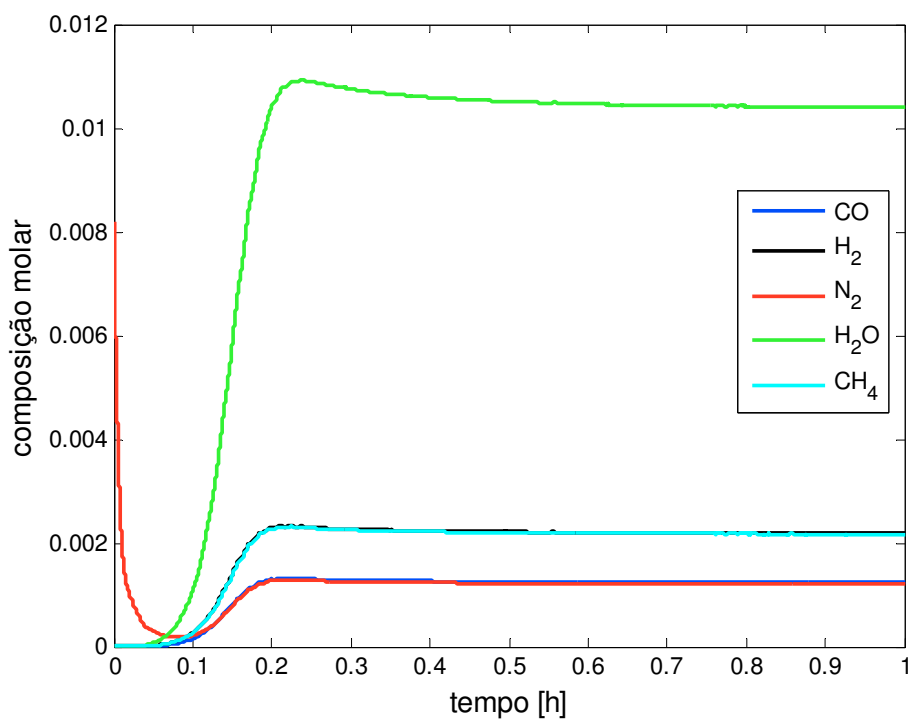


Figura 21 – Evolução da composição da fase gasosa para a simulação admitindo o modelo matemático sem o termo de reação química – componentes leves

No caso da evolução da composição da fase líquida (Figura 20 e 21), nota-se que os compostos inorgânicos e o metano apresentam-se com valores de composição bastante reduzidos na fase líquida, o que mostra ser perfeitamente condizente. Adicionalmente, é possível notar que, dentre tais compostos, a água tende a ter a maior composição na fase líquida, sendo um comportamento coerente com as propriedades destes.

Para os hidrocarbonetos de cadeias maiores, é possível observar a clareza do comportamento dado na Figura 20, onde os compostos de maior massa molar encontram-se na fase líquida com composições mais elevadas, seguindo a ordem decrescente de composição para o $C_{27}H_{56}$, $C_{10}H_{22}$, C_6H_{14} e C_4H_{10} . Nota-se também a coerência do resultado para os compostos hexano e decano, que foram considerados inicialmente como líquido de partida do sistema. Pode-se verificar que, para os referidos componentes, a composição na fase gás evolui passando por um máximo antes de alcançar um estado estacionário, enquanto que a composição na fase líquida evolui para um mínimo antes de atingir o estado estacionário.

Desta forma, o estudo realizado para avaliar o modelo matemático não levando em conta o efeito de reação permitiu demonstrar a consistência e conformidade das respostas do modelo matemático principalmente no que se refere à partição dos compostos entre as fases líquido-vapor, representando, assim, os aspectos termodinâmicos do problema. Tais resultados permitem atestar a capacidade descritiva do modelo matemático para o caso particular na qual se deseja analisar dinamicamente a separação num tambor *flash*. Também, os resultados permitiram verificar que a abordagem utilizada para considerar as saídas de líquido e gás (L e G), com base em malhas de controle de pressão e volume de lama, demonstrou ser eficiente neste estudo.

2.2 Simulação utilizando o modelo do reator de leito de lama para o processo FT em diferentes condições operacionais

No presente estudo, são apresentados resultados de simulação referentes ao modelo matemático implementado para descrever o comportamento do reator de leito de lama conduzindo reação de FT em diferentes condições experimentais, com destaque para o tipo de catalisador utilizado.

4.2.1 Estudo de Caso 1 – Reação de FT com catalisador à base de ferro

O processo FT empregando catalisadores à base de ferro apresenta a ocorrência da reação WGS. Baseado neste aspecto, os seguintes parâmetros operacionais foram levados em conta para o estudo do comportamento do modelo, conforme apresentado na Tabela 6.

As condições operacionais admitidas na Tabela 6, a saber, a temperatura, vazão e volume do reator foram baseadas obtidas de Lage *et al.* (2005). Os parâmetros de lei de controle foram encontrados seguindo a metodologia tentativa-e-erro. As massas iniciais no tambor flash e a composição da alimentação foram obtidas da unidade experimental de síntese de Fischer-Tropsch do LPG/CTGÁS-ER.

Tabela 6 – Parâmetros operacionais utilizados para simulação da consistência do modelo dinâmico com reação catalítica em Ferro

Parâmetro	Valor
Temperatura	495 K
Vazão molar de alimentação (F)	8,64 mol/h
Volume total do reator (V_T)	1,0 L
Ganho do controlador de pressão (K_{cP})	0,2
Constante de tempo do controlador (τ_i)	$5,0 \times 10^{-4}$ h
Ganho do controlador de volume (K_{cV})	0,1
<i>Condição de partida do reator:</i>	
- massa de $C_{27}H_{56}$ na fase líquida	224,2 g
- massa de N_2 na fase líquida	0,5 g
<i>Fração molar da alimentação (z):</i>	
- Nitrogênio N_2	0,25
- Monóxido de carbono CO	0,25
- Hidrogênio H_2	0,50

Conforme pode ser visto na Figura 22, a malha de controle da pressão foi capaz de alcançar o estado definido pelo *set-point* de forma adequada, após a partida do reator. O comportamento oscilatório observado é característico do tipo de controlador utilizado, que neste caso foi o proporcional-integral (PI). Nota-se também, através da Figura 23, que a vazão molar de saída do gás apresentou uma evolução consistente, contra-agindo na busca de estabelecer o valor de interesse da variável de controle (pressão). Também é possível notar como foi o perfil implementado para a vazão molar de alimentação (F) no reator.

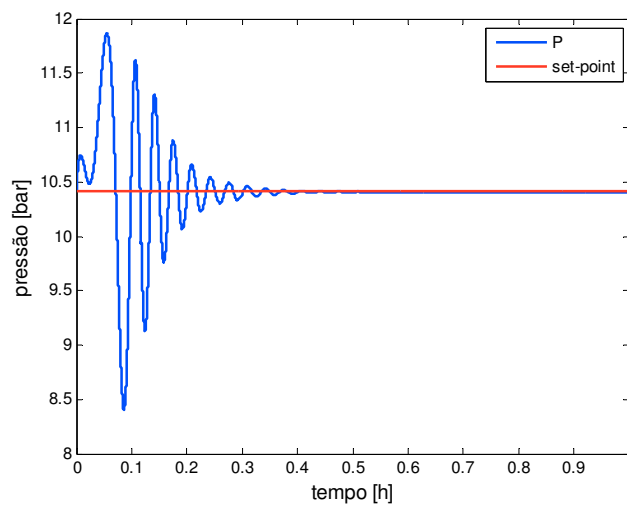


Figura 22 – Resposta da evolução da pressão obtida do modelo matemático, admitindo a reação de FT conduzida com catalisador à base de ferro

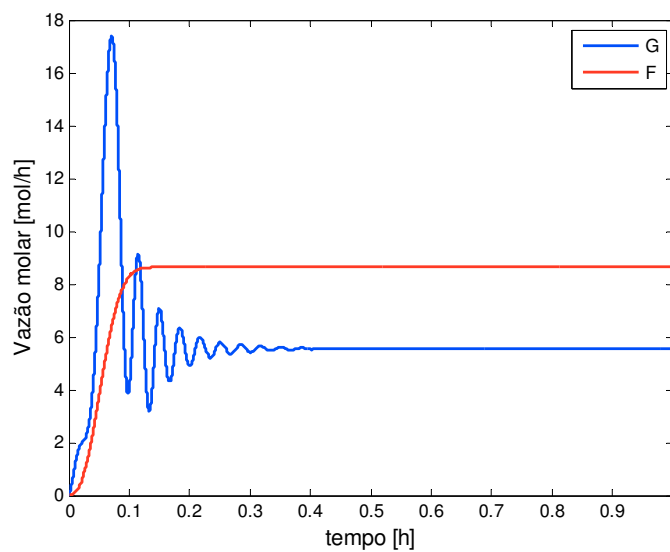


Figura 23 – Resposta da evolução da vazão molar de saída do gás G obtida do modelo matemático, com a vazão de alimentação F

De acordo com as Figuras 24 e 25, é possível verificar a dinâmica da composição nas fases gás e líquido, respectivamente, dos componentes inorgânicos e do metano. Nota-se pela Figura 25 que há um aumento da composição do metano que atinge um estado estacionário após 0,2 horas, indicando a ocorrência da reação de FT. Também é possível observar uma diminuição na composição do N_2 , usado somente para dar partida na reação. Em razão do catalisador utilizado neste caso de estudo ter sido à base da ferro, tem-se a ocorrência da reação WGS que pode ser verificada através da formação do componente CO_2 .

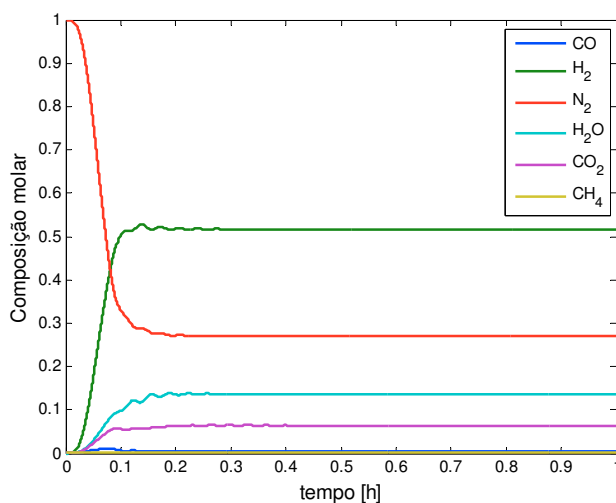


Figura 24 – Resposta da evolução da composição da fase gasosa para os componentes inorgânicos e o metano

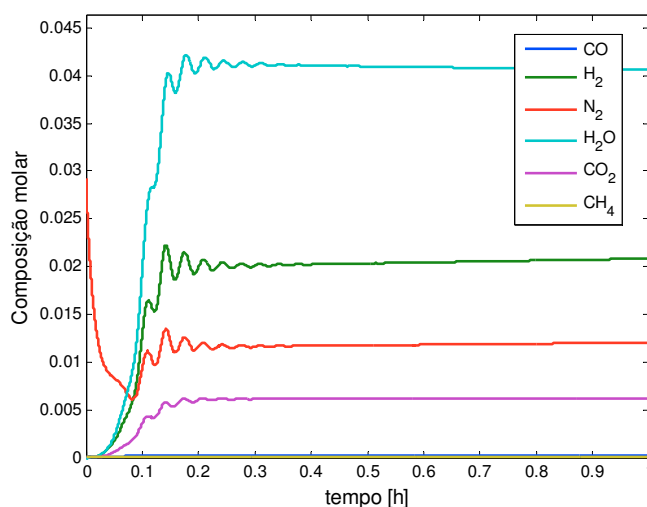


Figura 25 – Resposta da evolução da composição da fase líquida para os componentes inorgânicos e o metano

Nas Figuras 26 e 27, tem-se a evolução da distribuição de composição dos hidrocarbonetos (parafinas e olefinas) na fase líquida formados com o processo de FT. O pico de composição que aparece nas curvas de distribuição das parafinas representa a composição do fluido de partida do reator (esqualano - $C_{27}H_{56}$). O comportamento dinâmico das curvas de distribuição de composição dos hidrocarbonetos demonstra com clareza a evolução da formação de componentes com tamanhos de cadeia maiores, efeito da etapa de propagação considerada no modelo cinético de seletividade. Os resultados de distribuição de composição obtidos apresentam um comportamento coerente no que se refere aos produtos de reação FT. Adicionalmente, a formação de quantidades relativas de n-parafinas e α -olefinas está relacionada unicamente com os parâmetros do modelo de seletividade admitidos, de tal modo que é possível ajustar tais parâmetros com o objetivo de obter resultados comparáveis dos produtos (parafinas e olefinas) calculados com valores encontrados experimentalmente.

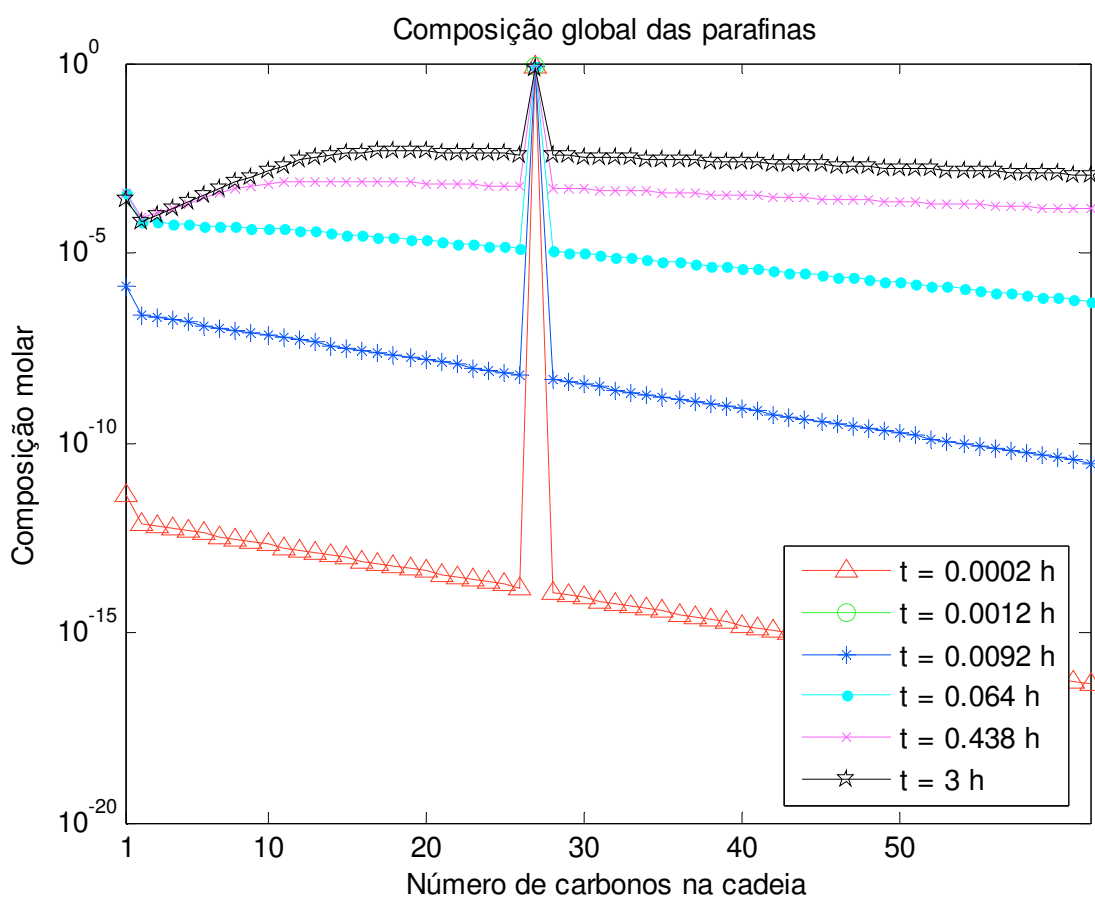
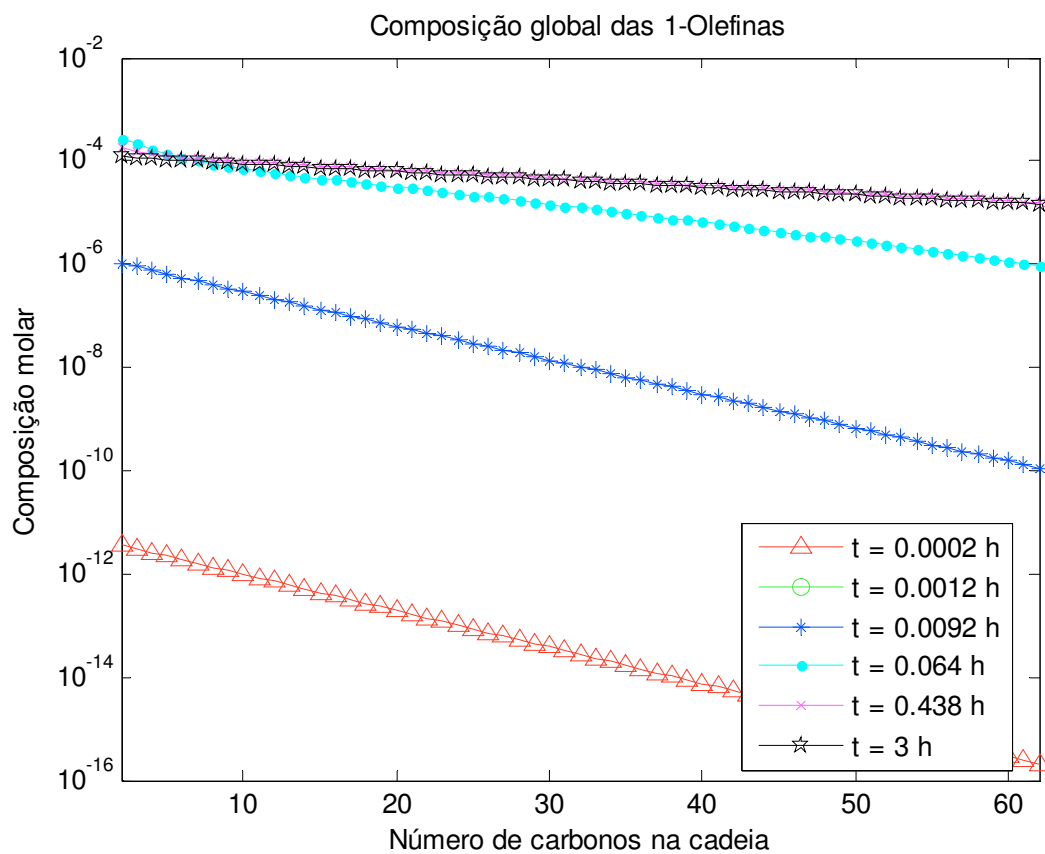


Figura 26 – Perfis de composição de hidrocarbonetos (parafinas) - fase líquida

Figura 27 – Perfis de composição de hidrocarbonetos (α -olefinas) - fase líquida

4.2.2 Estudo de Caso 2 – reação de FT com catalisador à base de Cobalto

Conforme já discutido previamente, o processo FT empregando catalisadores à base de cobalto apresentam como principal característica a não ocorrência da reação WGS. Para a simulação de caso baseada neste aspecto, os parâmetros operacionais admitidos para o modelo encontram-se na Tabela 7.

As condições operacionais admitidas na Tabela 7, a saber, a temperatura, vazão e volume do reator foram baseadas obtidas de Lage *et al.* (2005). Os parâmetros de lei de controle foram encontrados seguindo a metodologia tentativa-e-erro. As massas iniciais no tambor flash e a composição da alimentação foram obtidas da unidade experimental de síntese de Fischer-Tropsch do LPG/CTGÁS-ER.

Tabela 7 – Parâmetros operacionais utilizados para simulação da consistência do modelo dinâmico sem reação

Parâmetro	Valor
Temperatura	495 K
Vazão molar de alimentação (F)	8,64 mol/h
Volume total do reator (V_T)	1,0 L
Ganho do controlador de pressão (K_{cP})	0,5
Constante de tempo do controlador (τ_i)	$1,0 \times 10^{-4}$ h
Ganho do controlador de volume (K_{cV})	0,1
<i>Condição de partida do reator:</i>	
- massa de $C_{27}H_{56}$ na fase líquida	224,2 g
- massa de N_2 na fase líquida	0,5 g
<i>Fração molar da alimentação (z):</i>	
- Nitrogênio N_2	0,25
- Monóxido de carbono CO	0,25
- Hidrogênio H_2	0,50

Conforme pode ser visto na Figura 28, a malha de controle da pressão foi capaz de alcançar o estado definido pelo *set-point* de forma adequada, após a partida do reator. O comportamento oscilatório observado é característico do tipo de controlador utilizado, que neste caso foi o proporcional-integral (PI). Nota-se também, através da Figura 29, que a vazão molar de saída do gás apresentou uma evolução consistente, contra-agindo na busca de estabelecer o valor de interesse da variável de controle (pressão).

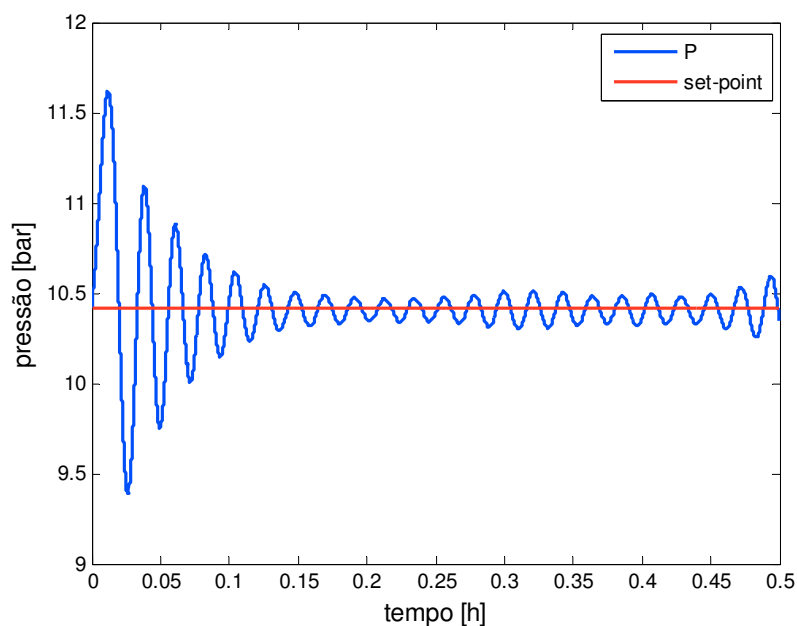


Figura 28 - Dinâmica da pressão sob ação de um controlador Proporcional-Integral

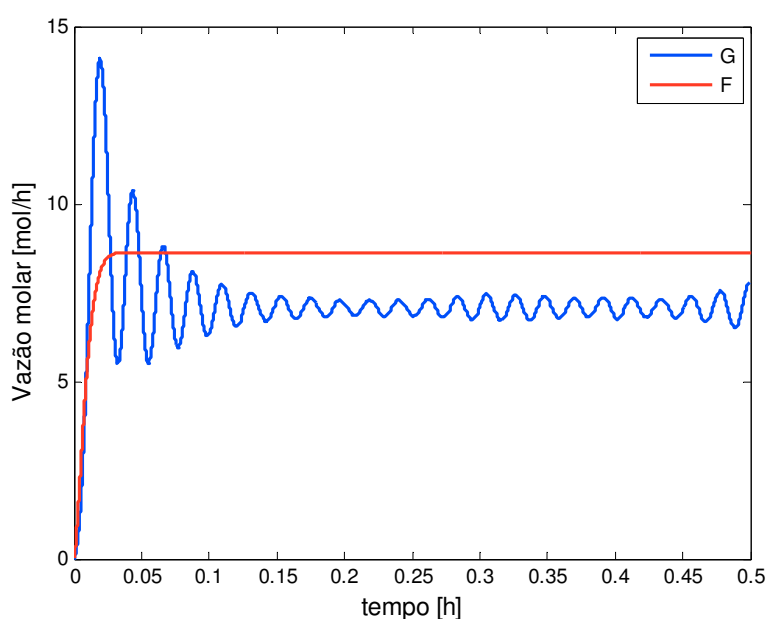


Figura 29 - Dinâmica da vazão molar da corrente gasosa na saída do tambor flash

De acordo com as Figuras 30 e 31, é possível verificar a dinâmica da composição nas fases líquido e gás dos componentes inorgânicos e do metano. Nota-se pela Figura 35 que há um aumento gradativo da composição do metano, indicando a ocorrência da reação de FT. Também é possível observar uma diminuição na composição do N_2 , usado somente para dar partida na reação. Isto ocorre devido principalmente ao aumento da composição de CO e H_2 não convertidos, em razão da reação ser caracterizada por baixas conversões. No que se refere à dinâmica da composição da fase líquida, é possível observar uma evolução no sentido de diminuição da composição do componente usado como diluente do catalisador na partida do sistema (Figura 32). Esta redução é explicada pelo fato de que, ao longo da reação, outros compostos estão sendo produzidos e permanecendo na fase líquida.

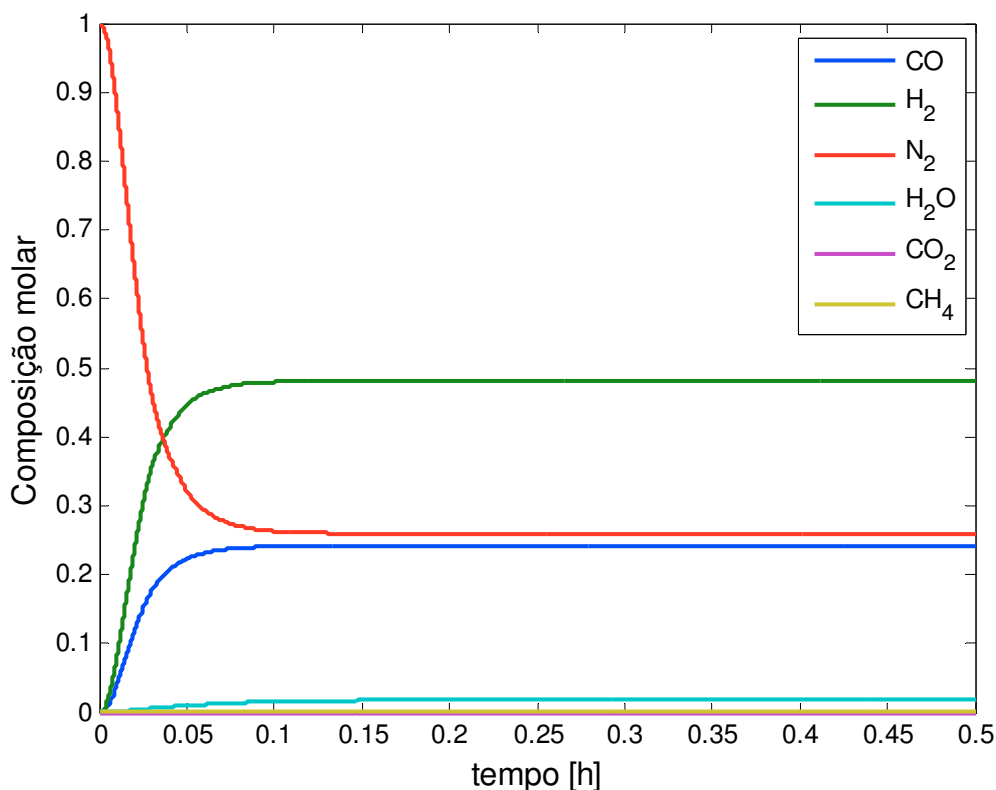


Figura 30 - Composição dos constituintes inorgânicos e do metano na fase gasosa

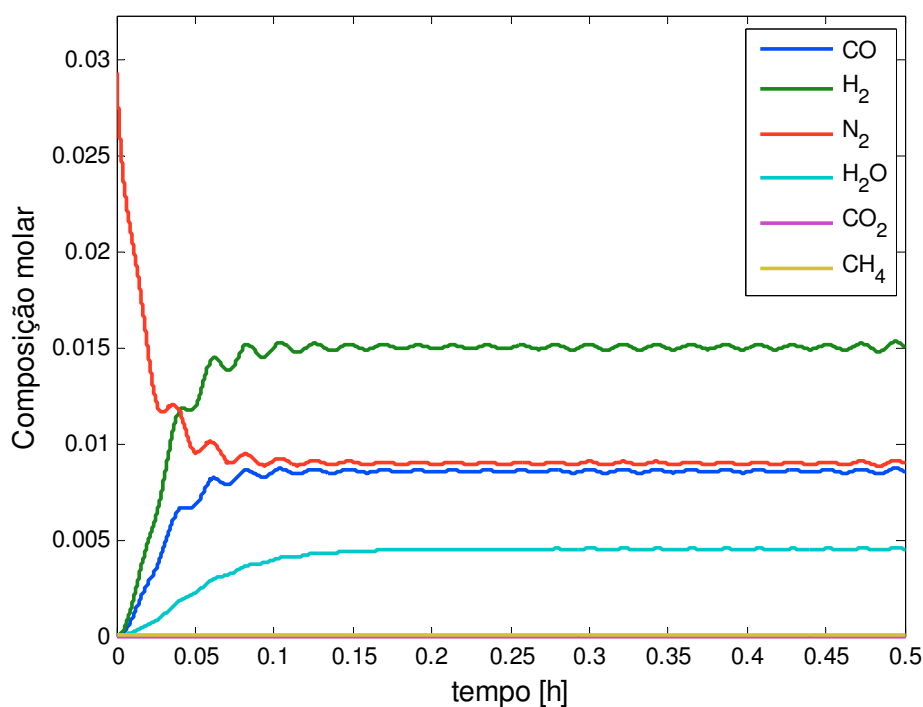


Figura 31 - Composição dos constituintes inorgânicos e do metano na fase líquida

Ainda na Figura 32, tem-se a evolução da distribuição de composição dos hidrocarbonetos (parafinas e olefinas) formados com o processo de FT. O pico de composição que aparece nas curvas de distribuição das parafinas representa a composição inicial do fluido de partida do reator. O comportamento dinâmico das curvas de distribuição de composição dos hidrocarbonetos demonstra com clareza a evolução da formação de componentes com tamanhos de cadeia maiores, efeito da etapa de propagação considerada no modelo cinético de seletividade. Os resultados de distribuição de composição obtidos apresentam um comportamento coerente no que se refere aos produtos de reação FT. Adicionalmente, a formação de quantidades relativas de parafinas e olefinas está relacionada unicamente com os parâmetros do modelo de seletividade admitidos, de tal modo que é possível ajustar tais parâmetros com o objetivo de obter resultados comparáveis dos produtos (parafinas e olefinas) calculados com valores encontrados experimentalmente.

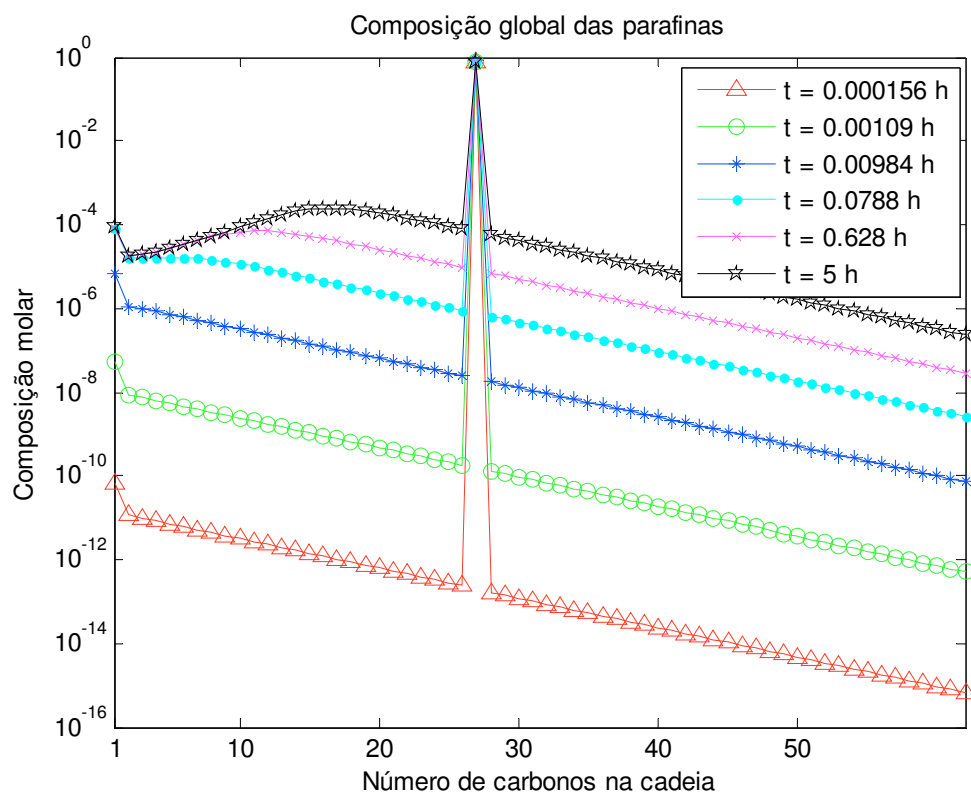


Figura 32 – Perfis de composição de hidrocarbonetos (n-parafinas) - fase líquida

2.3 Análise comparativa dos resultados do modelo matemático com dados experimentais obtidos da unidade de síntese de FT do CTGÁS-ER

O modelo sob estudo tem a capacidade de descrever a distribuição de produtos da reação de FT conduzida em reator contínuo de leito de lama. De acordo com o modelo de seletividade, tais produtos podem ser α -olefinas e/ou n-parafinas. A seletividade em relação ao tipo de produto (parafina ou olefina) depende fortemente dos parâmetros admitidos para o modelo cinético de seletividade, conforme já descrito previamente.

Nesta etapa do trabalho, buscou-se avaliar a capacidade preditiva do modelo matemático para descrever a composição das n-parafinas do processo de reação FT. Para isto, dados experimentais da distribuição das parafinas foram fornecidos pelo LPG/CTGÁS-ER) e dizem respeito a corridas experimentais realizadas numa unidade laboratorial composta por um reator em leito de lama (usando um catalisador a base de Cobalto) similar ao reator objeto de modelagem do presente estudo. A Figura 33 a) apresenta um conjunto de dados experimentais da distribuição de parafinas, produto de uma campanha de reação ao longo de 128 horas. Já a Figura 33 b), apresenta a resposta do modelo matemático aqui implementado quando utilizando das mesmas condições operacionais empregadas na obtenção dos dados experimentais. É importante salientar aqui que, não são todos os parâmetros possíveis de serem aplicados em plena similaridade entre o modelo e o equipamento experimental. Apenas os parâmetros mais gerais de operação é que foram considerados durante o procedimento de simulação computacional.

Fazendo-se um comparativo das respostas entre os dados experimentais e o modelo matemático, é possível notar que o modelo conseguiu representar qualitativamente as composições, indicando que o modelo generalista, desenvolvido considerando catalisador a base de cobalto, pode representar os dados experimentais de n-parafinas produzidas através do reator contínuo de leito de lama. Cabe aqui salientar que nenhum procedimento para estimação de parâmetros foi utilizado com o propósito de ajustar o modelo matemático aos dados experimentais. Portanto, é possível supor que, com a estimação de parâmetros chave do modelo, os dados experimentais possam ser ajustados de forma apropriada.

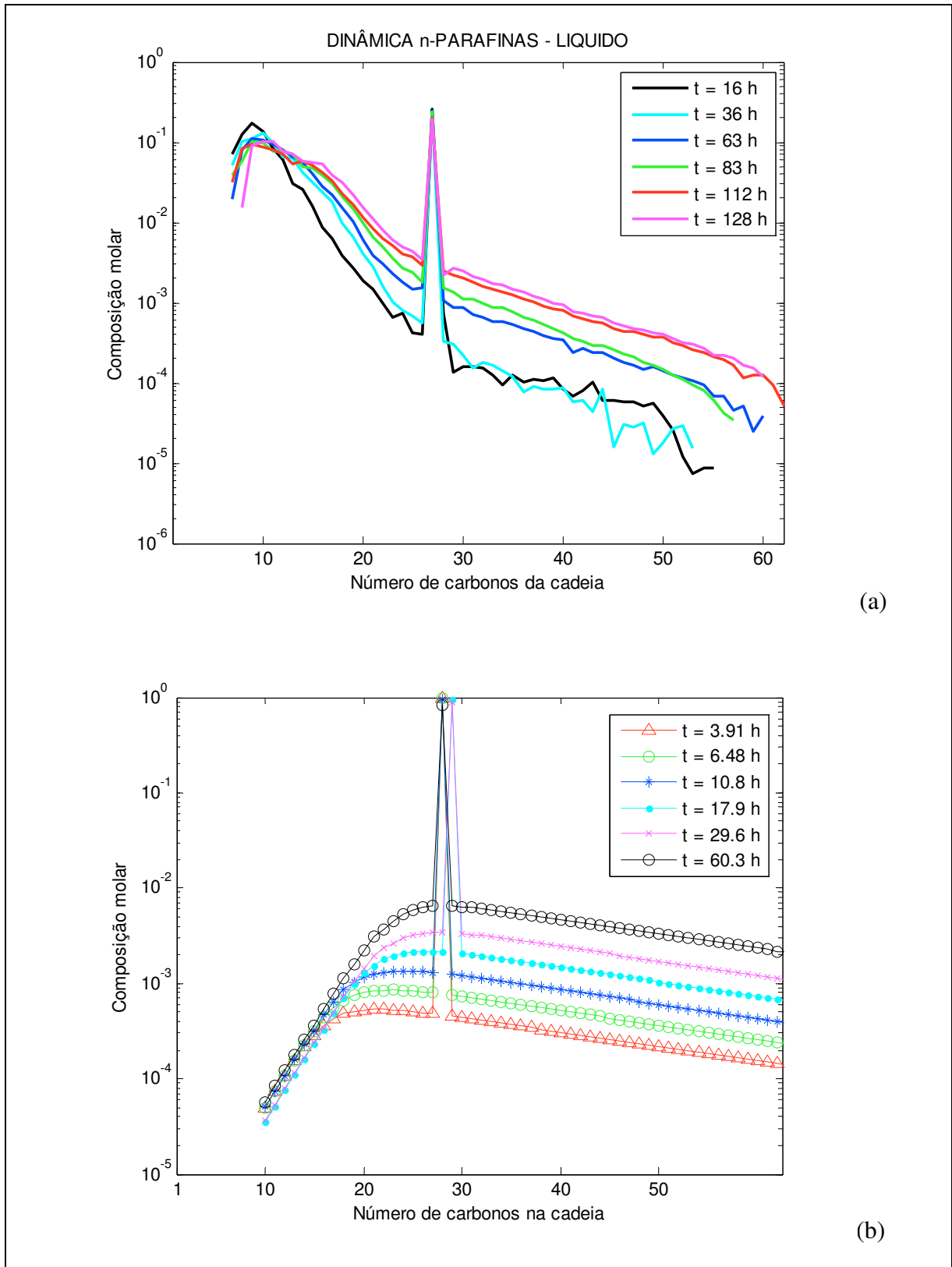


Figura 33 – Comparação entre as dinâmicas de produção de n-parafinas: experimental (a) versus calculado (b)

Capítulo 5

Conclusões

5 Conclusões

Ao final deste trabalho, foi possível concluir que:

- O sistema flash implementado conseguiu representar o comportamento qualitativo de sistemas complexos multi-componentes, com ou sem reação, uma vez que a Equação de Peng-Robinson é recomendada para a predição de propriedades termodinâmicas das fases fluidas presentes;
- O modelo de seletividade não precisou ser modulado devido ao relativamente grande número de componentes e equações. A maioria dos trabalhos da área fazem o agrupamento de componentes, assim então, reduzindo o esforço numérico e negligenciando detalhes da representação de sistemas mais complexos;
- O modelo conseguiu representar bem o comportamento real que ocorre na prática para o sistema reacional da síntese de Fischer-Tropch, a saber, um leito de lama instalado no Laboratório de Processamento de Gás (LPG) do CTGÁS-ER. A similaridade entre os comportamentos (medido versus simulado) comprova tal fato e introduz a necessidade de uma estimativa de parâmetros, de modo que sejam determinados valores para constantes de reação e etc., aplicáveis ao sistema real;
- Embora as respostas do modelo implementado apenas tenham descrito apenas qualitativamente o comportamento real do sistema, é importante relatar a necessidade de uma exploração do mesmo, no sentido de realizar um estudo de sensibilidade paramétrica e uma posterior estimativa de parâmetros, buscando-se um ajuste adequado do modelo ao processo FT investigado.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Implementar um balanço de energia no sistema reacional;
- Acoplar ao balanço de massa um novo bloco de equações, dizendo respeito aos fenômenos de transferência e resistência de fluxo mássico;
- Desenvolver um novo mecanismo reacional, levando em consideração a formação de outras famílias de produtos (ácidos, álcoois, isômeros das n-parafinas e α -olefinas);
- Testar mecanismos diversos conforme o catalisador associado.

Apêndice

APÊNDICE: Desenvolvimento de taxas cinéticas – memória de cálculo

Fazendo o balanço para a espécie $[Sp_i]$:

$$\frac{d[Sp_i]}{dt} = \{K_g [Sp_{i-1}]P_{CO} - K_g [Sp_i]P_{CO}\}m_{cat} = 0$$

$$\frac{d[Sp_i]}{dt} = -K_{dp} [Sp_i]m_{cat} = 0$$

$$\frac{d[Sp_i]}{dt} = -K_{d,Ol-1} [Sp_i]m_{cat} + K_{a,i} [1 - Ol_i]m_{cat} = 0$$

somando-se os três termos:

$$K_g [Sp_{i-1}] + K_{a,i} [1 - Ol_i] = \{K_g + K_{dp} + K_{d,Ol-1}\} [Sp_i]$$

fazendo-se $K_d = K_{dp} + K_{d,Ol-1}$, então

$$K_g [Sp_{i-1}] + K_{a,i} [1 - Ol_i] = \{K_g + K_d\} [Sp_i]$$

ou ainda

$$[Sp_i] = \frac{K_g}{K_g + K_d} [Sp_{i-1}] + \frac{K_{a,i}}{K_g + K_d} [1 - Ol_i]$$

$$[Sp_i] = \frac{K_g}{K_g + K_d} [Sp_{i-1}] + \frac{K_d K_{a,i}}{K_d (K_g + K_d)} [1 - Ol_i]$$

chamando-se $\alpha = \frac{K_g}{K_g + K_d}$, tem-se que $1 - \alpha = 1 - \frac{K_g}{K_g + K_d} = \frac{K_d}{K_g + K_d}$

chamando-se $\beta_i = \frac{K_{a,i}}{K_d}$, então:

$$[Sp_i] = \alpha [Sp_{i-1}] + \beta_i (1 - \alpha) [1 - Ol_i]$$

para $i = 2$

$$[Sp_2] = \alpha [Sp_1] + \beta_2 (1 - \alpha) [1 - Ol_2]$$

para $i = 3$

$$[Sp_3] = \alpha [Sp_2] + \beta_3 (1 - \alpha) [1 - Ol_3]$$

$$[Sp_3] = \alpha \{ \alpha [Sp_1] + \beta_2 (1 - \alpha) [1 - Ol_2] \} + \beta_3 (1 - \alpha) [1 - Ol_3]$$

$$[Sp_3] = \alpha^2 [Sp_1] + (1 - \alpha) \{ \beta_2 \alpha [1 - Ol_2] + \beta_3 [1 - Ol_3] \}$$

para qualquer i :

$$[Sp_i] = \alpha^{i-1} [Sp_1] + (1 - \alpha) \sum_{j=2}^i \beta_j \alpha^{i-j} [1 - Ol_j]$$

O balanço para a espécie $[Sp'_i]$ é análogo:

$$[Sp'_i] = (\alpha')^{i-1} [Sp'_1] + (1 - \alpha') \sum_{j=2}^i \beta'_j (\alpha')^{i-j} [1 - Ol_j]$$

O balanço da espécie $[Sp_1]$:

$$\frac{d[Sp_1]}{dt} = -K_g [Sp_1] - K_d [Sp_1] - K_{d,CO} [Sp_1] + K_{a,CO} [CO] = 0$$

$$[Sp_1] = \frac{K_{a,CO}}{K_g + K_d + K_{d,CO}} [CO]$$

Logo, o balanço para a espécie $[Sp'_1]$ deve ser análogo:

$$[Sp'_1] = \frac{K'_{a,CO}}{K'_g + K'_d + K'_{d,CO}} [CO]$$

A relação entre $[Sp_1]$ e $[Sp'_1]$ é linear:

$$\frac{[Sp'_1]}{[Sp_1]} = \left(\frac{K'_{a,CO}}{K_{a,CO}} \right) \left(\frac{K_g + K_d + K_{d,CO}}{K'_g + K'_d + K'_{d,CO}} \right) = \delta$$

Desenvolvimento da taxa do $[CO]$:

$$(r_{CO}) = -K_g [Sp_1] - K_d [Sp_1] - K'_g [Sp_1] - K'_d [Sp_1] - \sum_{i=1}^{\infty} K_g [Sp_i] - \sum_{i=1}^{\infty} K'_g [Sp'_i]$$

$$(-r_{CO}) = (2K_g + K_d) [Sp_1] + (2K'_g + K'_d) [Sp'_1] + \sum_{i=2}^{\infty} K_g [Sp_i] + \sum_{i=2}^{\infty} K'_g [Sp'_i]$$

subtraindo as equações dadas para $[Sp_i]$ e $[Sp'_i]$:

$$\begin{aligned}
(-r_{CO}) &= (2K_g + K_d)[Sp_1] + (2K'_g + K'_d)[Sp'_1] + \\
&+ \sum_{i=2}^{\infty} K_g \left\{ \alpha^{i-1} [Sp_1] + (1-\alpha) \sum_{j=2}^i \beta_j \alpha^{i-j} [1-OL_j] \right\} + \\
&+ \sum_{i=2}^{\infty} K'_g \left\{ (\alpha')^{i-1} [Sp'_1] + (1-\alpha') \sum_{j=2}^i \beta'_j (\alpha')^{i-j} [1-OL_j] \right\}
\end{aligned}$$

além de

$$\begin{aligned}
(-r_{CO}) &= \left(2K_g + K_d + K_g \sum_{i=2}^{\infty} \alpha^{i-1} \right) [Sp_1] + (1-\alpha) K_g \sum_{i=2}^{\infty} \left[\sum_{j=2}^i \beta_j \alpha^{i-j} [1-OL_j] \right] + \\
&+ \left(2K'_g + K'_d + K'_g \sum_{i=2}^{\infty} (\alpha')^{i-1} \right) [Sp'_1] + (1-\alpha') K'_g \sum_{i=2}^{\infty} \left[\sum_{j=2}^i \beta'_j (\alpha')^{i-j} [1-OL_j] \right]
\end{aligned}$$

logo

$$\begin{aligned}
(-r_{CO}) &= \left(2K_g + K_d + K_g \frac{\alpha}{1-\alpha} \right) [Sp_1] + \left(2K'_g + K'_d + K'_g \frac{\alpha'}{1-\alpha'} \right) [Sp'_1] + \\
&+ \frac{\alpha}{1-\alpha} \sum_{j=2}^{\infty} K_{a,j} [1-OL_j] + \frac{\alpha'}{1-\alpha'} \sum_{j=2}^{\infty} K'_{a,j} [1-OL_j]
\end{aligned}$$

Memória de cálculo do somatório duplo:

$i = 2$

$$\begin{aligned}
&\beta_2 \alpha^0 [1-OL_2] \\
&\beta_2 \alpha^1 [1-OL_2] + \beta_3 \alpha^0 [1-OL_3] \\
&\beta_2 \alpha^2 [1-OL_2] + \beta_3 \alpha^1 [1-OL_3] + \beta_4 \alpha^0 [1-OL_4] \\
&\beta_2 \alpha^3 [1-OL_2] + \beta_3 \alpha^2 [1-OL_3] + \beta_4 \alpha^1 [1-OL_4] + \beta_5 \alpha^0 [1-OL_5]
\end{aligned}$$

ou seja, tem-se uma série infinita:

$$\alpha^0 \sum_{j=2}^{\infty} \beta_j [1-OL_j] + \alpha^1 \sum_{j=2}^{\infty} \beta_j [1-OL_j] + \alpha^2 \sum_{j=2}^{\infty} \beta_j [1-OL_j] + \dots$$

que pode ser simplificada da seguinte forma:

$$\sum_{k=0}^{\infty} \alpha^k \sum_{j=2}^{\infty} \beta_j [1-OL_j]$$

pelo princípio da soma dos termos de uma Progressão Geométrica infinita com razão menor que a unidade:

$$\frac{1}{1-\alpha} \sum_{j=2}^{\infty} \frac{K_{a,j}}{K_d} [1-OL_j]$$

e sendo

$$\frac{K_g}{K_d} = \frac{\frac{K_g}{K_g + K_d}}{\frac{K_d}{K_g + K_d}} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}.$$

A taxa do metano:

$$(r_{CH_4}) = (K_d [Sp_1] + K'_d [Sp_1^1]) m_{cat}$$

$$\frac{(r_{CH_4})}{m_{cat}} = \left(1 + \frac{K'_d [Sp_1^1]}{K_d [Sp_1]} \right) K_d [Sp_1]$$

$$\frac{(r_{CH_4})}{m_{cat}} = (1 + \delta\kappa) K_d [Sp_1]$$

logo:

$$\delta\kappa = \frac{K'_d [Sp_1^1]}{K_d [Sp_1]}$$

A taxa de produção de n-parafinas, aqui representada por $R_{p,i}$:

$$R_{p,i} = K_{dp} [Sp_i] + K'_{kd} [Sp_i^1]$$

Anexos

Tabela 5N – Parâmetros de interação de grupos

	CH ₃ (grupo 1)	CH ₂ (grupo 2)	CH (grupo 3)	C (grupo 4)	CH ₄ (grupo 5)	C ₂ H ₆ (grupo 6)
CH ₃ (grupo 1)	0	-	-	-	-	-
CH ₂ (grupo 2)	A ₁₂ = 74,81x10 ⁶ B ₁₂ = 165,7x10 ⁶	0	-	-	-	-
CH (grupo 3)	A ₁₂ = 261,5x10 ⁶ B ₁₃ = 388,8x10 ⁶	A ₂₃ = 51,47x10 ⁶ B ₂₃ = 79,61x10 ⁶	0	-	-	-
C (grupo 4)	A ₁₄ = 396,7x10 ⁶ B ₁₄ = 804,3x10 ⁶	A ₂₄ = 88,53x10 ⁶ B ₂₄ = 315,0x10 ⁶	A ₃₄ = -305,7x10 ⁶ B ₃₄ = -250,8 x10 ⁶	0	-	-
CH ₄ (grupo 5)	A ₁₅ = 32,94x10 ⁶ B ₁₅ = -35,0x10 ⁶	A ₂₅ = 36,72x10 ⁶ B ₂₅ = 108,4x10 ⁶	A ₃₅ = 145,2x10 ⁶ B ₃₅ = 301,6x10 ⁶	A ₄₅ = 263,9x10 ⁶ B ₄₅ = 531,5x10 ⁶	0	-
C ₂ H ₆ (grupo 6)	A ₁₆ = 8,579x10 ⁶ B ₁₆ = -29,5x10 ⁶	A ₂₆ = 74,81x10 ⁶ B ₂₆ = 165,7x10 ⁶	A ₃₆ = 174,3x10 ⁶ B ₃₆ = 352,1x10 ⁶	A ₄₆ = 333,2x10 ⁶ B ₄₆ = 203,8x10 ⁶	A ₅₆ = 13,04x10 ⁶ B ₅₆ = 6,863x10 ⁶	0

Referências

Referências

Al-Dahhan, Muthana H., Novica Rados, Dudukovic, Milorad P. *Modeling of the Fischer-Tropsch synthesis in slurry bubble column reactors*. *Catalysis Today*. 79-80. (2003), 211-218.

Beenackers, Antonie A.C.M, Gerard P. van der Laan. *Intrinsic kinetics of the gas–solid Fischer–Tropsch and water gas shift reactions over a precipitated iron catalyst*. *Applied Catalysis A: General* 193 (2000) 39–53

Botao, T., Jie, C., Haijun, W., Jiqing, L., Shaocheng, Z., Ya, L. *A Corrected Comprehensive Kinetic Model of Fischer-Tropsch Synthesis*. *Chinese J. Catal*, 2007, 28(8): 687-695.

Butt, John B. *Reaction Kinetics and Reactor Design*. Northwestern University, Evanston, Illinois. Marcel Dekker, 2000.

Costa Junior, Esly Ferreira da. *Resolução Automática de Equações Algébrico-Diferenciais de Índice Superior* [Rio de Janeiro] XIII, 157p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Química, 2003)

DIPPR®. Information and Data Evaluation Manager. DIADEM 1.1.1 Demo Release. Banco de dados, (2000).

Jaubert, Jean-Noël, Mutelet, Fabrice. *VLE predictions with the Peng–Robinson equation of state and temperature dependent kij calculated through a group contribution method*. *Fluid Phase Equilibria* 224 (2004) 285-304.

Lage, Paulo L. C., Ahón, Victor R., Costa, Esly F., Monteagudo, Jorge E. P., Fontes, Carlos E. F., Biscaia Jr, Evaristo C. *A comprehensive mathematical model for the Fischer-Tropsch synthesis in well-mixed slurry reactors*. *Chemical Engineering Science* 60 (2005) 677-694.

Laurent Sehabiague, Romain Lemoine, Arsam Behkish, Yannick J. Heintz, Mariela Sanoja, Rachid Oukaci, Badie I. Morsi. *Modeling and optimization of a large-scale slurry bubble column reactor for producing 10,000 bbl/day of Fischer–Tropsch liquid hydrocarbons*. *Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers* 39 (2008) 169–179.

Mariano, Adriano Pinto. *Modelagem determinística de reatores de lama catalíticos trifásicos: aplicação para reações de hidrogenação*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. 2003.

Maretto, C., Krishna, R. *Modelling of a bubble column slurry reactor for Fischer-Tropsch synthesis*. *Catalysis Today* 52 (1999), pp. 279-289.

Petzold, L. R.(1982) *Differential-Algebraic Equations are not ODE's*. *SIAM J on Scientific and Statistical Computing*.367-384.

_____. (2000). Differential Algebraic System Solver. DASSL. Disponível em: <http://www.netlib.org/ode/ddassl.f>, acesso em 12/11/2006.

Ruiz, Hernán Gustavo. *Atualização de Fluxogramas de Processos, Avaliação de Catalisadores e Desenho Técnico da Planta Piloto de Fischer-Tropsch*. Relatório de Estágio Supervisionado. (Parceria UFRN/CTGAS-ER). UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE. 2010.

Ruthiya, Keshav C. *Mass Transfer and Hydrodynamics in Catalytic Slurry Reactors*. Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2005.

Schmal, M., Ahón, V. R. Lage, P. L., de Souza, C. D. D., Mendes, F. M. *Kinetic Rates of the Fischer Tropsch Synthesis on a Co/Nb₂O₅ Catalyst*. *Journal of Natural Gas Chemistry* 15 (2006) 307-312.

Schulz, H., Claeys, M., 1999.*Kinetic modelling of Fischer–Tropsch product distributions*.*Applied Catalysis A—General* 186, 91–107.

Schulz, Steffen. *Four Lectures on Differential-Algebraic Equations*.Humboldt Universität zu Berlin, 2003.

Steynberg, A., Dry, M., (Editors). *Fischer-Tropsch Technology*.Studies in Surface Science and Catalysis. Volume 152.Elsevier®, 2004.

Tronconi, E., Visconti, C. G., Lietti, L., Zennaro, R., Forzatti, P. *Development of complete kinetic model for the Fischer-Tropsch synthesis over Co/Al₂O₃ catalysts*. *Chemical Engineering Science* 62 (2007) 5338-5343.

Van der Laan, G.P. *Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis*. Thesis. University of Groningen, 1999.

Van Ness, H.C., Smith, J.M., Abbott, M.M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. Quinta Edição, Editora LTC, RJ/Brasil, 2000.

Yi-Ning Wang, Wen-Ping Ma, Yi-Jun Lu, Jun Yang, Yuan-Yuan Xu, Hong-Wei Xiang, Yong-Wang Li, Yu-Long Zhao, Bi-Jiang Zhang. *Kinetics modelling of Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe-Cu-K catalyst*. Fuel 82 (2003) 195–213.