

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ANTONINO FONTENELLE BARROS JUNIOR

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH
EM REATOR TUBULAR DE LEITO FIXO COM CATALISADOR DE
FERRO

FORTALEZA
2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

ANTONINO FONTENELLE BARROS JUNIOR

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH EM
REATOR TUBULAR DE LEITO FIXO COM CATALISADOR DE FERRO

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes

FORTALEZA
2008

B273m Barros Junior, Antonino Fontenelle

Modelagem e simulação da síntese *fischer-tropsch* em reator tubular de leito fixo com catalisador de ferro / Antonino Fontenelle Barros Junior, 2008.

106 f. ; il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes

Área de concentração: Modelagem e Simulação

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia. Depto. de Engenharia Química, Fortaleza, 2008.

1. Reação de *fischer-tropsch* 2. Reator de leito fixo 3. Modelagem e simulação I. Fernandes, Fabiano André Narciso (orient.) II. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química III. Título.

CDD 660

ANTONINO FONTENELLE BARROS JUNIOR

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH EM
REATOR TUBULAR DE LEITO FIXO COM CATALISADOR DE FERRO

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

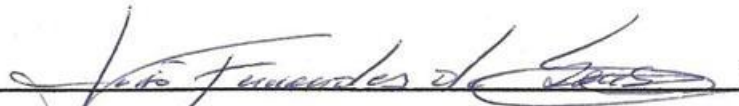
Aprovada em 20/10/2008

BANCA EXAMINADORA



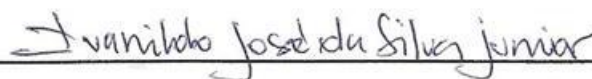
Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes (Orientador)

Universidade Federal do Ceará - UFC



Prof. Dr. João Fernandes de Sousa

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN



Prof. Dr. Ivanildo José da Silva Junior

Universidade Federal do Ceará - UFC

À Luiza Helena, minha mãe.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Luiza Helena, pelo estabelecimento de princípios éticos e morais, e pela dedicação, apoio e ensinamentos fornecidos durante toda a minha vida.

À minha mulher, Fabyane, e às minhas filhas Melissa e Marcela, pelo carinho e compreensão dispensados nos momentos de elaboração deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fabiano André Narciso Fernandes, por toda atenção dispensada e pelas críticas e sugestões que contribuíram para o aprimoramento desta dissertação.

A todos os amigos e professores que direta ou indiretamente auxiliaram na conclusão deste trabalho.

RESUMO

A necessidade de produção de combustíveis líquidos, principalmente diesel com baixos teores de enxofre para atender recentes legislações ambientais, impulsionou a pesquisa sobre a reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT), que utiliza a polimerização entre monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) em diversos tipos de reator e de catalisador. Foram realizadas várias simulações da reação de síntese de Fischer-Tropsch em reator tubular de leito fixo com catalisador de ferro avaliando-se o efeito de determinadas condições operacionais na distribuição de produtos, de acordo com o modelo desenvolvido para a distribuição das massas moleculares dos hidrocarbonetos formados. As condições operacionais foram avaliadas de modo favorecer a formação de diesel e graxa, que por sua vez podem ser craqueadas visando à produção de combustíveis líquidos. Um planejamento experimental e uma posterior análise estatística foram executados de forma a apontar as condições operacionais que mais influenciam na formação de produtos específicos como gasolina, diesel e graxas, assim como na conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos. Os resultados obtidos mostraram a adequação da modelagem adotada com dados experimentais existentes na literatura.

Palavras-chave: Reação de Fischer-Tropsch. Reator de leito fixo. Modelagem e simulação.

ABSTRACT

In this work, a fixed-bed tubular reactor was modeled and simulated for the Fischer-Tropsch synthesis carried out using iron-based catalysts. The model has considered the fluid-dynamics of the fixed-bed reactor and the polymerization reaction of the Fischer-Tropsch synthesis. Several simulations were carried out with the mathematical model to study the effects of the operating conditions on the product distribution and on the yield into hydrocarbons. The simulations were analyzed aiming the optimization of the system toward the production of diesel and wax fractions, which can be later cracked to produce a higher amount of liquid products. The simulations were carried out following a factorial design to identify the operating conditions that most influence the production of each specific product fraction, as gasoline, diesel and waxes, and in the yield of synthesis gas into hydrocarbon.

Key-words: Fischer-Tropsch synthesis. Fixed-bed reactor. Modeling. Simulation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	10
2 OBJETIVOS.....	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
3.1. Síntese de Fischer-Trosch	14
3.1.1 Breve histórico.....	14
3.1.2 Aspectos físico-químicos	16
3.1.3 Conversão do gás natural via síntese de Fischer-Tropsch	19
3.1.3.1 Geração do gás de síntese	19
3.1.3.2 Conversão do gás de síntese	22
3.1.3.3 Hidroprocessamento	23
3.1.4 A questão ambiental	25
3.2 Gás natural.....	25
3.2.1 Introdução.....	25
2.1.1 Oferta, uso e transporte do gás natural.....	28
3.3 Biomassa	30
3.4 Tipos de reatores.....	32
3.4.1 Reator de leito de lama	33
3.4.2 Reator de leito fluidizado.....	34
3.4.3 Reator de leito fixo	36
3.5 Catalisadores.....	38
3.5.1 Catalisadores de ferro	39
3.5.1.1 Efeito do promotor de potássio em catalisadores de ferro.....	40
3.5.2 Catalisadores de cobalto.....	42
3.5.3 Catalisadores de rutênio.....	42
3.5.4 Ativação catalítica,.....	42
3.6 Mecanismo da síntese de Fischer-Tropsch	43
3.6.1 Formação de espécies de metileno: geração do monômero.....	46
3.6.2 Mecanismo alquil para formação e propagação da cadeia.....	48
3.6.3 Mecanismo alquenil para formação e propagação da cadeia.....	49
3.6.4 Readsorção de olefinas.....	50
3.6.5 Comparação entre os catalisadores.....	51

4 METODOLOGIA.....	54
4.1 Modelagem cinética	54
4.2 Programação.....	66
5 RESULTADOS.....	70
5.1 Análise matemática	70
5.2 Análise estatística – 1ª parte	73
5.3 Análise estatística – 2ª parte	78
5.4 Comparação com dados experimentais	96
6 CONCLUSÃO.....	98
7 REFERÊNCIAS	101

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

O uso da tecnologia *gas to liquid*, representada simplesmente por GTL, pode significar a abertura de novas fronteiras para a utilização do gás natural, agregando valor comercial ao converter gases reagentes em combustíveis líquidos mais valorizados na economia globalizada e em alta demanda por fontes de energia. O transporte de combustíveis em fase gasosa demanda uma gama de operações que os tornam de difícil utilização quando o centro consumidor se situa a grande distância do centro produtor. Assim, a transformação desses gases combustíveis em combustíveis líquidos, ou seja, o uso da tecnologia GTL, pode baratear e facilitar o transporte do produto gerado.

Paralelo à tecnologia GTL existe a tecnologia BTL, que significa *biomass to liquid*. Ela se caracteriza pela conversão da biomassa, que seria descartada, em combustíveis líquidos, o que poderia minimizar os efeitos da especulação e da elevação exagerada do preço do petróleo, nossa principal fonte de energia atualmente.

A utilização de ambas as tecnologias, associado ao uso cada vez mais discutido de biocombustíveis, pode simbolizar o esforço mundial em estabelecer fontes de energia renováveis e livres de toda a geopolítica que cerca o comércio de petróleo.

Tanto na tecnologia GTL quanto na BTL, há a necessidade de formação inicial do gás de síntese, uma mistura reagente formada por diferentes composições dos gases hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO). O gás de síntese, por sua vez, é convertido em combustíveis líquidos em uma reação de polimerização com catalisadores apropriados conhecida como síntese de Fischer-Tropsch (SFT). A Figura 1.1, mostrada a seguir, ilustra a

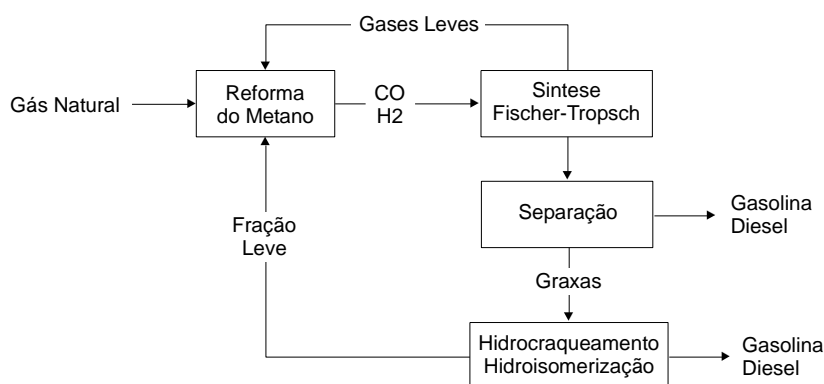


Figura 1.1 – Etapas do Processo de Fischer-Tropsch (Farias, 2007).

seqüência de operações anteriores e posteriores à reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT).

É importante que se frise, nesse momento, que a tecnologia GTL é bem mais conhecida e utilizada que a tecnologia BTL, de uso ainda embrionário.

A reação de SFT é conhecida desde o início do século XX, mais precisamente na década de 1920. O ponto de partida ocorreu quando, em 1920, os cientistas alemães Franz Fischer e Hans Tropsch desenvolveram o processo de conversão do gás de síntese, produzido a partir do carvão, em combustíveis líquidos. Após o marco inicial, a reação de SFT só foi utilizada em escala comercial na Alemanha, durante a 2ª Guerra Mundial, nos Estados Unidos na década de 1950 e na África do Sul a partir da década de 1950 (Stranges, 1997).

Atualmente, pode-se afirmar que a tecnologia de conversão GTL, mesmo bem estabelecida, ainda carece de maiores fundamentações teóricas e melhoramentos técnicos e econômicos. As plantas utilizadas hoje em dia não foram construídas de acordo com os critérios de competitividade econômica, mas sim buscando aprimoramento de tecnologias alternativas para a dependência do petróleo. Essas plantas respeitaram critérios estratégicos visando à segurança em relação ao abastecimento de combustíveis, como ocorria durante a 2ª Guerra Mundial e, atualmente, para fugir da realidade dos estoques mundiais finitos de petróleo.

Nos últimos anos, empresas e universidades têm buscado a otimização constante para os processos já existentes. Pesquisas são financiadas procurando melhores condições de operação em reatores industriais; melhores configurações para equipamentos mais modernos, menores e mais econômicos; melhor aproveitamento energético de plantas industriais; maior fundamentação teórica e prática dos mecanismos relacionados à catálise; e ampliação do estudo e compreensão das frações de produtos formados.

Diante desse contexto, a pesquisa baseada em simulação se torna de grande importância, pois estimula a descoberta de procedimentos teóricos que tenham por objetivo tornar economicamente mais viável a reação de SFT, de acordo com os tipos de reatores em operação e leitos catalíticos utilizados. A otimização dos processos via simulação ainda traz as seguintes vantagens: pode-se se prever antecipadamente determinados caminhos reacionais mais adequados para se alcançar certos rendimentos com catalisadores e reatores específicos; podem-se analisar idéias originais sem necessidade de alto investimento em equipamentos e reagentes; e podem-se determinar caminhos teoricamente aceitáveis para reações (como a de SFT) cuja operação se baseia apenas em dados empíricos.

A simulação que será abordada nessa tese se alicerçou na cinética dos catalisadores de ferro, que se podem se constituir em uma via mais econômica que os de cobalto em operações em alta pressão (maior que 20 atm), uma vez que o aumento da pressão tem um efeito significativo na conversão de CO em hidrocarbonetos. Outro ponto que foi decisivo para a simulação utilizar catalisadores de ferro e não de cobalto como base para o modelo cinético, foi o fato de os catalisadores de ferro serem mais resistentes ao envenenamento, além de apresentarem melhor performance e maior produtividade em altas pressões. Mais uma característica que torna os catalisadores de ferro mais apropriados ao estudo em simulação é o fato de que os catalisadores de cobalto, a despeito de apresentarem, em geral, atividade superior aos de ferro, formam produtos oxigenados, que implica na necessidade de hidrogenação dos produtos na reação.

No capítulo posterior serão listados os objetivos desse trabalho. A seguir, é realizada uma revisão bibliográfica ampla, que abrange desde a produção do gás de síntese que será utilizado na síntese de SFT, até a necessidade de craqueamento dos produtos. Os tipos de catalisadores existentes em pesquisa e os tipos de reatores utilizados também foram contemplados. O capítulo 5 é dedicado à metodologia adotada no procedimento de simulação, em que constam as equações utilizadas, bem como o algoritmo que traduz toda a programação. Em seguida os resultados são apresentados, com ênfase à análise estatística dos dados coletados de cada fração-resposta via simulação e à comparação com resultados experimentais. A conclusão é apresentada no capítulo 6, enquanto que, na seqüência, encontramos as referências bibliográficas.

CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS

Esse trabalho teve como principais objetivos:

- Desenvolvimento de modelo matemático para a reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) com cinética de reação adequada aos catalisadores de ferro suportados, de acordo com padrões estatísticos em intervalos de confiança previamente estabelecidos.
- Estudo do processo de simulação de uma reação de síntese de SFT em reator de leito fixo, para posterior comparação com dados experimentais apresentados na literatura.
- Otimização dos resultados obtidos para frações específicas e comercialmente mais atraentes, como diesel, gasolina e graxas.

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Síntese de Fischer-Tropsch

3.1.1 Breve histórico

A reação de polimerização entre monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), produzindo água e hidrocarbonetos dos mais variados tamanhos de cadeia carbônica, é chamada de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) (Davis, 2003). Na verdade, a referida reação já é conhecida há cerca de 80 anos, ao se considerar que os primeiros experimentos de Franz Fischer datam do ano de 1925, em seu laboratório no *Kaiser Wilhelm Institute for Coal Research* (atualmente Instituto Max Planck) (Schulz, 1999).

A reação em si é uma idéia bem-sucedida de uma catálise heterogênea, em que se utilizam catalisadores sólidos de ferro, cobalto ou raramente rutênio, normalmente suportados em sílica. Os reagentes iniciais são gases (CO e H₂) e durante a reação são formados hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos, tanto gasosos quanto líquidos, e até mesmo sólidos, dependendo do crescimento da cadeia do hidrocarboneto, o que mostra a necessidade de um estudo apurado e cuidadoso para que se tenha certeza em se trabalhar com as melhores condições de operação para obtenção de determinado produto.

A idéia de produção de combustíveis líquidos a partir do gás de síntese (uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio) é útil não só pela atual conjuntura macroeconômica, mas também como forma de melhorar o custo do transporte dos materiais, já que o transporte de gases tem se mostrado mais caro e complicado que o de líquidos. No período de 1925 a 1945, o estudo da síntese de Fischer-Tropsch transcendeu um pouco o aspecto econômico. A necessidade de novas tecnologias para o processamento do carvão era o foco para novas iniciativas, novas pesquisas e plantas industriais, principalmente na Alemanha. O período de 1945 a 1955, que inclui a 2ª guerra mundial, mostrou duas vertentes complementares (Schulz, 1999):

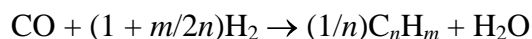
- Uma reavaliação das atividades alemãs em SFT, durante os tempos de guerra, executada por Storch, Golumbic e Anderson no *US Bureau of Mines*;
- Desenvolvimento de novos processos para SFT, como a reação em leito fluidizado (planta em Brownville, nos Estados Unidos da América), em leito fixo com reator multi-tubular (Rurhchemie-Lurgi, na Alemanha), assim como processos em leito de lama, com catalisador circulante, bem como a implementação de plantas para a reação de SFT na África do Sul.

No período de 1955 a 1970, o cenário mundial de energia estava baseado na produção plena, barata e farta de petróleo, o que fez o interesse pela SFT cair a um nível acadêmico e de pesquisa, com exceção da África do Sul, devido ao aspecto político-econômico de restrição à importação de petróleo e à disposição de carvão extremamente barato. A seguir, nos anos 70 e 80, o interesse em SFT retomou o fôlego, principalmente devido ao boicote dos países produtores de petróleo em relação à demanda mundial. Novas pesquisas foram implementadas e novas plantas construídas visando uma menor dependência do petróleo, majoritariamente financiadas pelos Estados Unidos da América, Japão e Europa, em especial a Alemanha. Inovações surgiram nesse período, como plantas de processamento de óleo pesado e carvão, com unidades integradas de gaseificação e purificação do gás de síntese (Schulz, 1999).

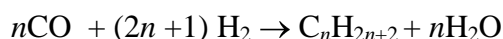
Quando da descoberta de grandes campos de petróleo na Arábia Saudita, no Alasca e no Mar do Norte, na década de 90, o preço do petróleo caiu e a produção de combustíveis líquidos a partir do gás de síntese mostrou-se muito cara diante das matérias-primas existentes na época. Mais uma vez a SFT poderia ser descartada como fonte de energia, mas seu estudo atualmente está acima do aspecto econômico. Com a necessidade e a pressão da sociedade em relação a combustíveis com menores capacidades poluentes, principalmente no tocante ao teor de enxofre contido nos combustíveis fósseis, novamente vem à tona a síntese de Fischer-Tropsch, que utiliza gás de síntese (mistura de monóxido de carbono e hidrogênio) produzido por uma rota que pode ser levada a minimizar o teor de enxofre a um menor custo. A idéia consiste em transformar o gás natural (associado ou não-associado ao petróleo e praticamente isento de enxofre, conforme veremos mais adiante) em gás de síntese. Assim, o produto final, o combustível líquido, alcançaria menor teor de enxofre e de compostos nitrogenados (NO_x).

3.1.2 Aspectos físico-químicos

A reação principal da síntese de Fisher Tropsch (SFT) pode ser condensada por (Fernandes, 2006a):

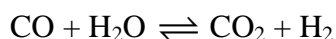


onde n e m são números inteiros que respeitem a estequiometria de um alcano (o número de átomos de hidrogênio é igual ao dobro mais duas unidades do número de átomos de carbono) ou de um alceno (o número de átomos de hidrogênio é igual ao dobro do número de átomos de carbono). Anteriormente, Anderson havia proposto um esquema reacional semelhante, embora um pouco mais complexo (Anderson, 1984):



onde n é definido como $\alpha/(1 - \alpha)$, enquanto α é uma relação entre as taxas de terminação e de propagação da cadeia.

Um aspecto importante da SFT a ser analisado é o uso de catalisadores heterogêneos. Por exemplo: o uso de catalisadores de ferro suportados em sílica ocasiona uma reação secundária, conhecida por *water gas shift* (WGS). Nessa reação, o monóxido de carbono, que deveria reagir com o hidrogênio, se combina com a água formada na reação principal, gerando dióxido de carbono (CO_2) e hidrogênio (H_2). A estequiometria da reação de WGS é dada por:



Evidentemente, a ocorrência de uma reação secundária inibe a reação principal e diminui o rendimento do processo. Portanto, um dos fatores que requerem análise mais cuidadosa, quando se utiliza catalisadores de ferro, é a taxa em que WGS ocorre. Se a taxa da reação secundária aumentar bastante, o reator é operado em um ponto onde a conversão em hidrocarbonetos (reação principal) está inferior ao desejado e ao planejado. É necessária uma intervenção para a otimização da conversão do reator.

A reação de SFT é bastante exotérmica e o processo deve ser cuidadosamente estudado para que sejam alcançados projetos cada vez mais econômicos e financeiramente rentáveis. O aumento da temperatura, além de inibir a ação catalítica pela produção de carbono (principalmente com catalisador de ferro), causa o aumento da produção seletiva de gás metano (Schulz, 1999). Isso se deve ao aumento das velocidades das reações de propagação e terminação da cadeia carbônica com o aumento da temperatura. A partir de resultados experimentais, conclui-se que as reações de terminação da cadeia sejam mais favorecidas em maiores temperaturas, formando produtos de massa molecular mais baixa. Esse aspecto referente à diminuição do comprimento da cadeia carbônica dos produtos formados com o aumento de temperatura está diretamente relacionado com a rentabilidade do processo, uma vez que se deseja obter frações mais pesadas que possam, por sua vez, serem submetidas a processos de craqueamento para aumentar as conversões em diesel e gasolina. Assim, é imprescindível comentar que o aumento da taxa de reação de SFT pelo aumento da temperatura pode ser alcançado, uma vez que o aumento de agitação das moléculas gasosas reagentes facilita as colisões entre essas espécies, mas deve ser utilizado com cuidado para que não se perca rendimento em produtos economicamente mais favoráveis, como os de maior cadeia (Vosloo, 2001).

Uma característica importante em se tratando de reação de SFT é a de que um trabalho não apresente simplesmente a conversão de monóxido de carbono em hidrocarbonetos, sem detalhar o tamanho da cadeia do produto gerado. Essa análise superficial pode esconder alguns pontos importantes, como a formação de grande quantidade de metano em detrimento de frações mais importantes do ponto de vista econômico, como gasolina, diesel ou graxa.

A característica exotérmica da reação de SFT e a necessidade de troca de calor abrem uma possibilidade de associação entre uma planta de SFT com outra que utilize o calor liberado pela primeira. Essa integração entre plantas é útil tanto do ponto de vista econômico quanto em termos de rendimento em frações mais rentáveis, pois, ao se utilizar o calor liberado pela reação de SFT em outras finalidades, ocorre uma minimização do aumento da temperatura do reator, e, por conseqüência, são esperadas maiores conversões em frações mais pesadas. Algumas mudanças no setor de reforma podem ser efetuadas de forma a aumentar a eficiência térmica do processo, tais como:

- O uso de um reformador por troca de calor associado a outro reformador autotérmico. É muito similar a uma reforma combinada, onde a maior diferença reside no fato de que a energia do reformador a vapor não é suprida por um aquecedor a fogo, e sim pelo gás de saída do reformador autotérmico. Esse procedimento gera uma economia de 30% no consumo de oxigênio e melhora a eficiência térmica da planta em 4% (Vosloo, 2001). Deve-se atentar para o problema técnico ocasionado pelo resíduo metálico proveniente do reformador;
- O uso da alimentação/produto do trocador de calor para a recuperação energética da saída do reformador. Nesse caso, mesmo acarretando o mesmo impasse técnico anterior, o consumo de oxigênio pode ser diminuído em 3,5% e o aumento da produção de combustíveis líquidos pode aumentar em até 2,5% (Vosloo, 2001) com a utilização no reformador de gás natural pré-aquecido.

A reação de SFT necessita de gás de síntese em diferentes proporções molares, que podem ser obtidas a partir do carvão ou do gás natural. Essa última opção nos parece ser a de maior interesse ambiental atualmente, embora em experiências anteriores, conforme mencionado, tenha-se utilizado bastante o carvão.

O processo para a conversão do gás natural em produto líquido (GTL) via síntese de Fischer-Tropsch pode ser dividido em três etapas:

- Geração do gás de síntese;
- Conversão do gás de síntese (reação de SFT);
- Hidroprocessamento (hidrocraqueamento).

Embora essas três etapas sejam bem estabelecidas e comercialmente viáveis, o uso combinado não é largamente aplicado e otimizado, sendo um interessante desafio a obtenção de metodologias que combinem essas três etapas de forma a obter custos efetivos mais baixos. Para se fazer a tecnologia GTL mais competitiva, o desafio vai além da otimização dos aspectos mais conhecidos desta tecnologia, incluindo aspectos como desenvolvimento de catalisadores e mecanismo de reação (Vosloo, 2001).

A Figura 3.1 mostra de forma sucinta todas as etapas do processo Fischer-Tropsch desde a obtenção do gás natural até a fase final de hidrotreamento dos produtos.

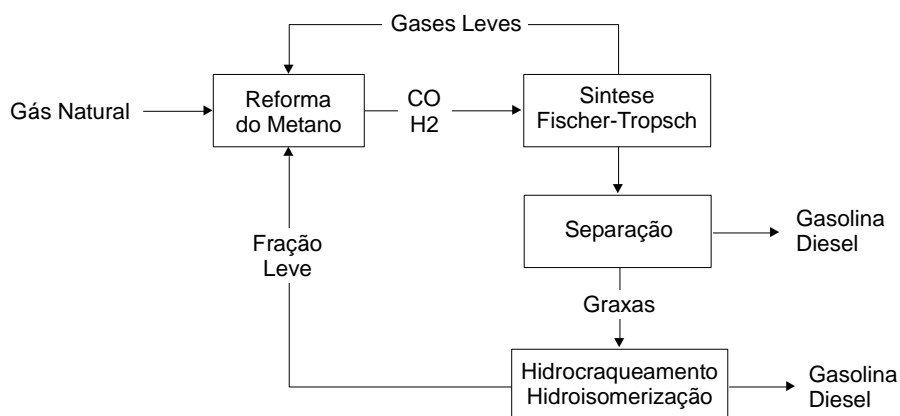


Figura 3.1– Etapas do Processo de Fischer-Tropsch (Farias, 2007).

3.1.3 A conversão do gás natural via síntese de Fischer-Tropsch

3.1.3.1 Geração do gás de síntese

Aproximadamente 60 a 70% dos custos totais para a implantação de unidades de conversão de gás natural em hidrocarbonetos líquidos correspondem às plantas de geração de gás de síntese (mistura composta por monóxido de carbono e hidrogênio), o que justifica a busca por melhores e mais baratas tecnologias para essa etapa do processo de conversão (Dry, 2002). A principal dificuldade técnica encontrada é alcançar uma proporção molar H_2/CO da ordem de 2 para o gás de síntese produzido. Esta seria a relação molar que possibilitaria a otimização do processo de conversão de gases em hidrocarbonetos líquidos, via síntese de Fischer-Tropsch, na faixa para produção de diesel (Aasberg-Petersen *et al.*, 2001).

As principais tecnologias de reforma utilizadas para a conversão do gás natural em gás de síntese são:

- a) reforma a vapor;
- b) oxidação parcial;
- c) reforma autotérmica e
- d) reforma a seco.

Como visto anteriormente, a escolha da tecnologia de reforma é decisiva na eficiência térmica da planta e no custo final do processo e do produto. A meta é buscar uma integração entre o calor gerado pela reação durante a STF e a energia consumida nas etapas de produção do gás de síntese.

A seguir são mencionadas algumas vantagens e desvantagens de cada um desses processos separadamente:

a) Reforma a vapor

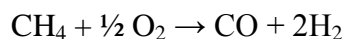
A reforma a vapor tem como vantagem o fato desse processo não necessitar de uma planta de oxigênio (O₂). Todavia, a reforma a vapor é mais onerosa que os processos de oxidação parcial e de reforma autotérmica, que serão analisados posteriormente. Outros aspectos que tornam a reforma a vapor desvantajosa são:

- Produção de gás de síntese com uma proporção H₂/CO maior que 4, que é bem mais alta do que a necessária para a uma conversão razoável da SFT em relação às frações economicamente mais procuradas (diesel, gasolina e graxas).
- Conversão mais baixa do metano (CH₄) do gás natural devido a uma temperatura de operação inferior a 900°C.
- Grande consumo de água, o que é desaconselhável para regiões com escassez desse recurso.

O uso de membranas para a retirada do excedente de hidrogênio (H₂) e a utilização de recíolos para o gás carbônico (CO₂) reduzem a relação de H₂/CO a um nível de operação aceitável para a reação de SFT, que ocorre em torno de 2:1.

b) Reforma por oxidação parcial (POX)

A produção do gás de síntese a partir da combustão parcial não catalítica de metano gera uma mistura gasosa final com uma proporção H₂/CO pouco maior que 2, quase a relação ideal necessária para a síntese de Fischer-Tropsch nas condições adequadas.



Como pouco ou mesmo nenhum vapor é utilizado nesse processo, temos como resultado uma relativamente baixa razão de H_2/CO , quando comparado com o processo de reforma a vapor. Por causa da não utilização de um catalisador, a temperatura de saída do reformador é de aproximadamente $1400^\circ C$. Estas características apresentadas (operação em altas temperaturas e ausência de catalisador) justificam as desvantagens da reforma por oxidação parcial quando comparada ao reformador autotérmico:

- Necessidade de uma limpeza prévia do gás de síntese obtido, devido à formação de fuligem e impurezas, como amônia e HCN, em níveis bastante elevados.
- Elevado consumo de oxigênio, em relação aos outros processos.
- Necessidade de prévia remoção do gás carbônico (CO_2), para evitar acúmulo desse gás na mistura gasosa de entrada do reformador, pois, devido à ausência de reação de *water gas shift* (WGS), o metano não convertido assim como o metano produzido pela reação de SFT não pode ser reciclado para o reformador.

c) Reforma autotérmica

A reforma autotérmica é o mais eficiente dentre os processos de geração do gás de síntese. Durante a reforma autotérmica, o gás natural é convertido em gás de síntese na presença de um catalisador e com a utilização de vapor e oxigênio. Devido às condições de operação mais adequadas, com temperatura de operação em torno de $1000^\circ C$ e utilização de vapor/carbono (V/C) normalmente maior que 1,3, o produto desejado (gás de síntese) fica isento de fuligem e são formadas quantidades inferiores de produtos indesejados, como amônia e de HCN, quando comparado com a reforma por oxidação parcial.

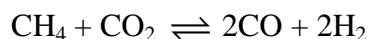
Com esse procedimento, o gás de síntese produzido tem proporção molar H_2/CO em torno de 2,5. Essa razão molar é um pouco maior que a apropriada para a reação de SFT. Para que se consiga uma relação molar H_2/CO mais adequada para a SFT, pode-se combinar a redução da razão V/C com o reciclo de CO_2 para o reformador.

d) Reforma a seco

A reforma a seco consiste na reação do gás natural com o gás carbônico (CO_2). Esse recurso alcança como produto final uma mistura gasosa (gás de síntese) com proporção

H₂/CO em torno de 1, que tem se apresentado adequada para a reação de SFT. Essa razão também é adequada em outras aplicações industriais, tais como, hidroformilação, síntese do ácido acético e a síntese do éter dimetílico, além de suas vantagens ambientais, pois reduz as emissões de CO₂, principal causador do efeito estufa.

A principal reação envolvida na reforma a seco do metano com CO₂ é:

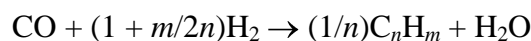


A maior desvantagem desse processo é a formação de carbono (coque) no reformador devido ao craqueamento do metano (cuja reação é: CH₄ → C + 2H₂) e à dissociação catalítica do CO.

3.1.3.2 Conversão do gás de síntese

O processo de Fischer-Tropsch é a base para a reação de conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos. Atualmente, pode-se optar por dois processos em condições bem distintas: o processo SFT a baixas temperaturas (inferiores a 240°C) e a altas temperaturas (superiores a 270°C). O primeiro é bastante usado na produção de graxas que, após a etapa de hidroprocessamento, são convertidas em nafta ou óleo diesel (Espinoza *et al.*,1999). O segundo processo é utilizado na produção de gasolina e de α -olefinas (Steynberg *et al.*,1999).

A equação química da reação que representa a conversão catalítica do gás de síntese em hidrocarbonetos evidentemente coincide com a equação geral para a reação de síntese de Fischer-Tropsch, ou seja, pode ser escrita como:



Como a reação de transformação do gás de síntese em hidrocarbonetos é bastante exotérmica ($\Delta H = -170$ kJ/mol de CO consumido) (Fernandes, 2006), têm-se buscado várias soluções para reutilização desse calor liberado, seja por novas configurações dos equipamentos, ou por um *layout* mais adequado na planta industrial. Esse esforço é

recompensado porque, além de desativar os catalisadores, as altas temperaturas provocam a formação de coque, que se depositam na superfície dos catalisadores, com perdas de produtividade (Farias, 2007).

3.1.3.3 Hidroprocessamento

A síntese de Fischer-Tropsch (SFT) converte o gás de síntese em uma vasta gama de hidrocarbonetos, e tem se mostrado como uma alternativa ao petróleo em relação à produção de combustíveis líquidos. Comercialmente, a reação de SFT é utilizada para a obtenção de gasolina ou diesel de alta qualidade. Contudo, a produção de uma determinada fração específica (gasolina, diesel ou outra qualquer) não é possível, pois a síntese produz uma ampla distribuição de hidrocarbonetos das mais variadas massas moleculares. Portanto, a reação de SFT pode ser utilizada para a produção de parafinas pesadas (graxas) que são submetidas a um processo de craqueamento até que se alcancem as frações mássicas desejadas. O processo de craqueamento deve fragmentar as frações mais pesadas naquelas desejadas, e as frações que já estão no tamanho adequado não devem mais sofrer fragmentação (Fernandes, 2007).

O hidrocraqueamento pode ser efetuado com o uso de um catalisador bifuncional (ácido/metálico), capaz de aumentar sua reatividade com o aumento do número de carbonos na parafina. Esse hidrocraqueamento é caracterizado pela presença de sítios ácidos, com a função de craquear, e de sítios metálicos, que admitem a função de hidrogenação e desidrogenação. Alguns suportes ácidos são óxidos amorfos ou misturas de óxidos, zeólitos, e fosfatos de silício e alumínio. Os metais mais comumente usados são platina (Pt), paládio (Pd) e sistemas bimetalícos (como Ni/Mo, Ni/W, Co/Mo, na forma de sulfetos). As condições em que a reação é favorecida ocorrem em pressões de 3,0 a 5,0MPa e temperaturas de 550 a 600K.

Nos últimos anos, o hidrocraqueamento de hidrocarbonetos pesados têm sido estudados por muitos pesquisadores, principalmente aqueles ligados à reação de SFT. Contudo, as pesquisas se concentram em craquear um único hidrocarboneto, e não uma mistura deles, como acontece nos produtos da reação de SFT (Fernandes, 2007).

No hidrocraqueamento de parafinas e olefinas por catálise bifuncional (ácido/metálico), foi observado que a reatividade aumenta bastante com o aumento da cadeia do

hidrocarboneto (Sie, 1991). As ligações C – C localizadas mais internamente na cadeia apresentavam maiores reatividades e as ligações terminais C – C, ou quase terminais, mostram menor tendência relativa à quebra. A preferência em quebra de ligações C – C mais centrais mostra a grande dependência da reatividade da molécula de hidrocarboneto com o comprimento da cadeia. O aumento da reatividade com o tamanho da cadeia é explicado pelo caráter ambivalente do catalisador: ao mesmo tempo que catalisa o processo de craqueamento, há também a catálise para o processo de isomerização, o que aumenta as ramificações nas cadeias e aumenta a estabilidade dos grupos orgânicos formados na quebra da molécula.

Pode-se considerar que durante os processos de hidroconversão ocorrem duas reações simultâneas: craqueamento e isomerização. O termo hidroisomerização é usado para indicar uma situação na qual a isomerização predomina sobre o hidrocraqueamento, e o termo hidrocraqueamento é usado para definir o sentido contrário ao exposto. Dependendo das necessidades e das características da matéria prima, hidrocraqueamento e hidroisomerização são utilizadas com uma extensa gama de catalisadores desenvolvida para aplicações específicas (Sequeira Jr., 1994; Scherzer e Gruia, 1996).

O hidroprocessamento corresponde à terceira etapa do processo de conversão da reação de SFT e é utilizado para o tratamento da graxa produzida no processo de SFT a baixas temperaturas. A graxa é composta basicamente de parafinas lineares e pequenas quantidades de olefinas e oxigenados. A hidrogenação das olefinas e dos compostos oxigenados, além do hidrocraqueamento da graxa, pode ser realizada em condições não muito severas, com a produção de nafta e óleo diesel. Na verdade, pode-se plenamente considerar o hidroprocessamento como uma etapa em que hidrocarbonetos de alto peso molecular são decompostos em moléculas menores, de acordo com a linha de produtos desejados (nafta, óleo diesel, óleo lubrificante, parafinas e outros). (Vosloo, 2001).

A crescente demanda de produtos destilados e a necessidade em se adequar a especificações cada vez mais restritas, tais como diesel com baixo teor de enxofre ou lubrificantes para máquinas automotivas de viscosidade determinada, conduziram a um maior interesse das indústrias de refinamento em processos de hidroconversão (Calemma *et al.*, 2000).

3.1.4 A questão ambiental

A tecnologia de conversão de biomassa em combustíveis líquidos é outra opção de fontes de energia potencialmente menos poluidoras. Os restos de madeira não aproveitados, ou para citar um exemplo brasileiro, de bagaço da cana, que atualmente é queimado para a produção de energia para caldeiras, podem ser convertidos em monóxido ou dióxido de carbono e reaproveitado via SFT para a geração de combustíveis líquidos, ou outras formas de hidrocarbonetos.

Novas concepções ambientais e novos regulamentos para combustíveis líquidos que entraram em vigor em 2008 na Europa e nos Estados Unidos, nos trazem a necessidade do uso de combustíveis líquidos “verdes”, que diminuem a emissão de óxidos de enxofre (SO_x) e de nitrogênio (NO_x) (Fernandes, 2007). Diante desse fato, o custo para adequar os combustíveis utilizados hoje em dia fará com que o combustível líquido (diesel principalmente) tenha custo comparável ao obtido através da SFT.

3.2 Gás natural

3.2.1 Introdução

O gás natural (GN) é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos, na maior parte gasosa, cujo principal componente é o metano, de fórmula molecular CH_4 . Embora seja uma fonte de energia pura, não necessariamente é encontrado isolado. Pode ser, portanto, encontrado de três formas no meio ambiente: associado ao petróleo, não-associado ao petróleo, ou como depósitos submarinos de hidratos de carbono (ainda inviáveis comercialmente). O gás associado está dissolvido no óleo bruto ou nos reservatórios sob a forma de uma camada superficial de gás. Os gases não associados apresentam quantidades muito pequenas de óleo e são exclusivamente direcionados para o mercado de gases combustíveis, diferente do gás associado, que terá sua produção determinada pela produção de óleo (Farias, 2007).

A composição do gás natural muda sutilmente pelo fato de ter sido extraído de uma fonte associada ou não associada, mas, de um modo geral, ele é basicamente composto por metano, etano, propano e hidrocarbonetos de maior peso molecular. A Tabela 3.1 mostra os principais elementos encontrados no GN em sua forma associada e não associada.

Em relação ao gás associado, uma fração considerável é reinjetada nos poços, de forma a auxiliar a conhecida recuperação secundária de poços, sendo utilizado para aumentar a parcela efetivamente recuperável das reservas de petróleo, que é de apenas 30% a 40% do total (Montenegro e Pan, 2000).

Tabela 3.1 - Composição típica do gás natural

ELEMENTOS	ASSOCIADO (%)	NÃO-ASSOCIADO (%)
Metano	81,57	85,48
Etano	9,17	8,26
Propano	5,13	3,06
Isobutano	0,94	0,47
n-Butano	1,45	0,85
Isopentano	0,26	0,20
n-Pentano	0,30	0,24
hexano	0,15	0,21
Heptano e superiores	0,12	0,06
Nitrogênio	0,52	0,53
Óxidos de carbono	0,39	0,64

Fonte : Agência Nacional do Petróleo

Em 2002, o consumo de gás natural foi responsável por cerca de 2% do consumo de energia primária no Brasil. O uso como combustível representa a principal aplicação do gás natural, com mais de 90% comercializados no mundo destinando-se a essa finalidade. No mundo, se constitui atualmente na terceira mais importante fonte de energia primária, contribuindo com 22% da matriz energética, abaixo apenas do petróleo, com 41%, e do carvão, com 25%. Essa participação tende a se elevar nos próximos anos, com a produção e o consumo de gás natural crescendo a taxas superiores às dos derivados de petróleo. Uma das razões para esse crescimento elevado está no fato de que, apesar das reservas mundiais de gás natural serem da mesma magnitude que as de petróleo – da ordem de 1 trilhão de barris equivalentes de petróleo (BEP), a razão reservas/produção para o gás natural é de 63,4 anos, muito superior à do petróleo: 41 anos. Diante desses argumentos, o gás natural pode ser

apontado como uma ótima opção energética em relação ao uso futuro de gasolina, gás liquefeito de petróleo e óleos combustíveis (Projeto CTPetro, 2001). Considerando a sua disponibilidade e sua ainda pequena utilização nacional, bem como suas vantagens, a política energética nacional tem como estratégia a ocupação de 12% deste insumo na matriz energética brasileira até 2010, ou seja, um consumo de 134 milhões m³/dia. Os benefícios inerentes à utilização desse combustível são importantes em vários sentidos, sejam técnicos, econômicos, ambientais ou energéticos. Podemos ainda identificar a redução de custos e o aumento do valor agregado aos derivados do gás natural como prioridades nessa área (Projeto CTPetro, 2002).

A conversão de gás natural em líquidos já alcançou bons resultados técnicos, e sua viabilidade econômica aumenta em virtude dos altos preços alcançados pelo petróleo. Os esforços para redução dos custos de conversão e o aumento da eficiência dos catalisadores poderão viabilizar o desenvolvimento da produção de campos de gás isolados, ou substituir gasodutos longos, entre outras aplicações, inclusive em plataformas *offshore*.

Em relação aos produtos gerados a partir do gás natural, várias ações devem ser realizadas, visando ao aprimoramento desses produtos, para o melhor atendimento das necessidades e expectativas da população e, mais especificamente, dos consumidores. Com a abertura do mercado e, conseqüentemente, com o surgimento de novos atores no segmento de refino e distribuição de produtos, ofertas e demandas por combustíveis de melhor qualidade exigirão a modernização das refinarias existentes no país.

Dentre as fontes energéticas mais abundantes o gás natural é a menos nociva ao meio ambiente na atualidade. Caso se leve em consideração a demanda cada dia maior por carburantes ambientalmente menos poluentes (gasolina e diesel sem enxofre) e os custos de transformação tecnológica das frotas ao gás natural liquefeito (GNL), hidrogênio, metanol, etanol e eletricidade e, por outro lado, as necessidades crescentes de insumos químicos para suportar o desenvolvimento da indústria mundial e as restrições ambientais aos processos tradicionais de produção, compreende-se a importância e a potencialidade dos processos de conversão do gás em combustíveis líquidos e gasoquímicos. Portanto, para o atendimento das demandas dos usuários e a par das exigências ambientais, a qualidade dos produtos deve ser uma preocupação permanente, como no já citado exemplo da diminuição do teor de enxofre na gasolina e no óleo diesel metropolitano, o que propiciaria uma redução na quantidade de dióxido de enxofre, lançado no ar das cidades, e aumento na vida útil dos motores pela diminuição do desgaste de peças e equipamentos.

Verifica-se assim que o gás natural pode desempenhar um papel fundamental na sociedade mundial, permitindo a estruturação de uma civilização tecnológica e economicamente desenvolvida, ambiental e ecologicamente sustentável, atendendo à demanda energética industrial, comercial e residencial e à demanda de insumos da moderna indústria química e de materiais, base do progresso industrial do século XXI.

Este desenvolvimento sustentável tem passagem obrigatória pela transformação da matriz energética do mundo, que será bastante árdua e exigirá antes de qualquer coisa uma mobilização coordenada e a conscientização dos interessados.

3.2.2 Oferta, uso e transporte do gás natural

A oferta mundial de gás natural é crescente e atualmente parte deste é queimada em *flare*. Esperam-se novas tecnologias que visem um melhor aproveitamento e uma mais eficiente conversão do gás natural, ainda que diretamente nos campos de extração. O principal problema em relação à utilização do gás natural é a grande distância existente entre os campos de produção e os mercados consumidores de combustíveis, que gera um custo adicional em relação ao transporte do gás.

Os grandes usuários de gás natural no mundo são as usinas termelétricas, termelétricas de cogeração, as grandes indústrias e setores de comércio, serviços e o setor domiciliar. As usinas termelétricas poderão reforçar a geração em centros de consumo já saturados ou para atender áreas ainda sem rede de energia elétrica de origem hídrica. As termelétricas de cogeração, por fornecerem energia elétrica a vapor com maior eficiência e confiabilidade, permitirão reduzir os custos das refinarias e contribuir para o incremento do consumo do gás natural (Farias, 2007).

O gás natural é tradicionalmente visto como uma fonte combustível fóssil abundante e menos poluidora para a geração de energia térmica e elétrica. Atualmente, 90% do seu consumo global se destinam ao uso combustível ou energético e apenas 10% à produção de amônia ou metanol cujos mercados têm tamanho limitado e consomem apenas uma fração de todo gás natural disponível.

Recentemente foram descobertas várias reservas de gás natural em regiões remotas, de difícil acesso e submarinas. A boa notícia é que, mesmo sendo extremamente

distantes, o tamanho destas reservas compensa o aproveitamento do gás natural nelas contidas. Infelizmente, não é economicamente viável a construção de gasodutos ligando estas reservas aos principais locais consumidores deste gás. É de se esperar que uma melhor solução para o impasse a respeito do aproveitamento destas reservas seja a conversão do gás em produtos líquidos de maior valor agregado e que tenham melhor facilidade de transporte.

Diante desses fatos, os processos de conversão do gás em combustíveis líquidos, através da tecnologia GTL (*gas to liquid*), mostram-se como tendência natural a ser adotada, porque além de econômica e financeiramente atraentes, são atividades que não agridem intensamente o meio ambiente, pois não consomem insumos nem produzem resíduos prejudiciais.

Os produtos derivados da tecnologia GTL apresentam vantagens econômicas, dentre as quais podemos citar:

- O custo de transporte é menor do que o do gás natural, sendo que o gás natural liquefeito (GNL) possui uma densidade energética bastante significativa (cerca de 600 vezes maior que o gás natural em condições padrões de temperatura e pressão, a 25°C e 1atm), sendo transportado uma maior quantidade de massa num menor espaço;
- Os produtos obtidos a partir desta tecnologia apresentam vantagens ambientais importantes em relação aos produtos tradicionais, dentre os quais podemos destacar: os derivados gerados apresentam um teor de enxofre bem menor e não há presença de óxidos de nitrogênio (genericamente representados por NO_x), que poderiam ocasionar problemas de ordem ambiental bastante severos.

Por estas razões, a participação mundial do gás natural na matriz energética mundial (hoje em 22%) está crescendo a taxas superiores do que os dos derivados do petróleo (Davis, 2002)

Apesar das diversas vantagens, o gás natural apresenta uma característica desvantajosa bem destacada – o elevado custo no transporte – devido à dificuldade em se armazenar e transportar sob pressão gases em recipientes fechados. Atualmente existem duas alternativas práticas para o transporte de gás natural, o que o torna bem menos versátil, do ponto de vista industrial, que o petróleo. Estas duas formas de transporte são através de gasodutos ou mediante tanques metaneiros (também conhecidos como navios criogênicos). Ambas as formas de transporte requerem tecnologia específica e geralmente de alto custo. Por

exemplo, em tanques criogênicos, apresenta-se como uma tecnologia muito cara por requerer estações de liquefação e regaseificação nos pontos de envio e recepção, respectivamente (Figura 3.2).

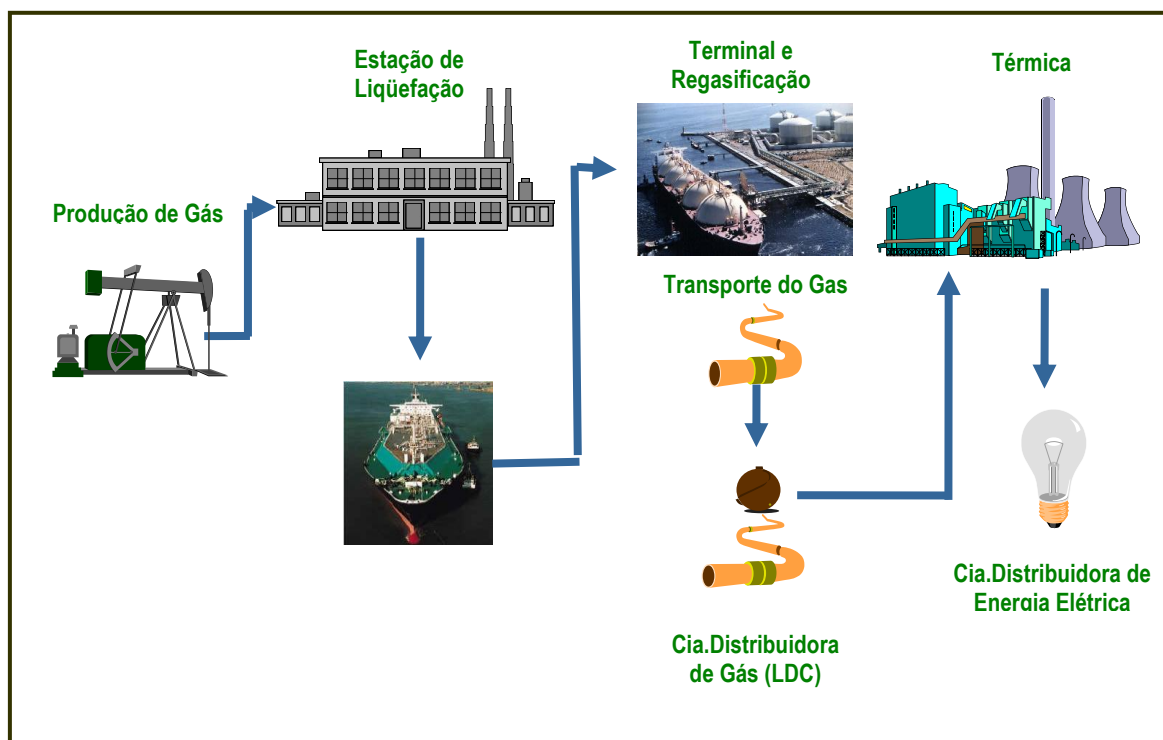


Figura 3.2 – Fluxograma da tecnologia GNL mediante tanques metaneiros (Farias, 2007).

3.3 Biomassa

Biocombustíveis têm sido uma fonte de energia para os seres humanos desde os tempos mais antigos. O interesse na geração de energia a partir de biocombustíveis tem aumentado atualmente devido à produção de gases “verdes”, abrindo novas possibilidades de emprego e de independência energética. A utilização de biocombustíveis pode inclusive minimizar a agressão ao meio ambiente causada pela queima de seus similares fósseis.

Os problemas energéticos vêm aumentando atualmente em todo o mundo, e muitos países estão fazendo uso de produtos derivados de biocombustíveis graças a uma mais eficiente agricultura e às indústrias florestais. A utilização de biomassa vem se constituindo em um dos estudos mais promissores.

Biocombustíveis são preparados a partir da biomassa por processos bioquímicos ou termoquímicos. A conversão bioquímica da biomassa é completada através da fermentação alcoólica para a produção de combustíveis líquidos e da fermentação ou digestão anaeróbica, para a geração de biogás. A digestão anaeróbica da biomassa tem sido utilizada por cerca de um século, principalmente nos países em desenvolvimento como China e Índia. A fração orgânica de quase todos os tipos de biomassa, incluindo resíduos de esgoto, lixo animal e efluentes industriais, podem ser craqueadas por digestão anaeróbica em metano e dióxido de carbono. O biogás gerado pode ser considerado razoavelmente limpo para a queima e utilizado em diversos usos, como cozinhar, aquecimento e geração de eletricidade. É um combustível ambientalmente amigável, limpo, barato e versátil.

As fontes de biomassa podem ser usadas para a geração de energia de diversas formas. Uma distinção pode ser feita entre resíduos primários, secundários e terciários, que já estão disponíveis como subprodutos de outras atividades ou como biomassa cultivada para uso especificamente de geração de energia (Hoogwijk *et al.*, 2003):

- Resíduos primários são gerados durante a produção de culturas para alimentação e produtos florestais, como por exemplo, desbastes de florestas comerciais e palha. Essa biomassa está normalmente disponível no campo e necessita ser coletada para uso posterior;
- Resíduos secundários são produzidos durante o processamento da biomassa para a produção de produtos alimentícios e produtos derivados de biomassa, e estão tipicamente disponíveis em indústrias de comida e bebida, de papel, de beneficiamento de cana de açúcar, etc;
- Resíduos terciários se tornam disponíveis quando um derivado de biomassa já foi utilizado, o que torna essa categoria uma diversidade de rejeitos, desde a fração orgânica do resíduo sólido municipal, dos rejeitos de madeira e de madeira de demolição, de lamas, etc.

Em geral, os resíduos de biomassa estão interligados com vários mercados. Muitos rejeitos têm utilização como forragem, fertilizantes e acumuladores de solo, matérias-primas para, por exemplo, papel reciclado e aglomerados tipo MDF. A avaliação dos preços desses resíduos depende da demanda dos mercados local e internacional, bem como do

mercado internacional de matérias-primas e do tipo de tecnologia de tratamento desenvolvida para o material remanescente (Faaij, 2004).

As características físicas e químicas do espectro de fontes de biomassa também variam largamente. Vários rejeitos de lama, resíduos de processamento de alimentos, e outros mais são muito úmidos, com um mosto contendo entre 60 e 70% de umidade. Outras fontes são mais ou menos contaminadas com metais pesados (como restos de madeira) ou ainda possuem quantidades apreciáveis de cloro, enxofre ou nitrogênio, dependendo da cultura de origem. É útil, portanto, realizar a distinção entre fontes de biomassa “limpas” e “sujas”. Assim, as diferentes fontes de biomassa nos levam a uma contínua adequação da tecnologia objetivando conversões sustentáveis em energia.

O carro-chefe da produção comercial de biomassa, o açúcar, é extraído do sumo da cana-de-açúcar. O que resta da planta após a prensa, chamado “bagaço”, ainda contém energia química do sol. Como qualquer biomassa, o bagaço também produz calor quando queimado. Da cana-de-açúcar, e também do milho, pode-se obter etanol, um combustível líquido proveniente da biomassa. O potencial de produção do etanol a partir de cana, beterraba e sorgo doce é muito maior que a partir do milho. O etanol é obtido do suco desses vegetais por fermentação, e o suco é extraído por moagem úmida. Todas as culturas citadas são também utilizadas na produção de alimentos e de carboidratos, e é nesse ponto onde alguns ambientalistas divergem. Até que ponto podemos deixar de utilizar terras férteis para a agricultura e passar a utilizá-las para cultura visando geração de biomassa e biocombustíveis? Essa discussão ainda está longe de alcançar um ponto final.

3.4 Tipos de reatores

A reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) emprega reatores multifásicos ou multipropósitos, já que duas ou mais fases são necessárias para promover a reação. No caso específico da reação de SFT, a maioria dos reatores envolve fase líquida e gasosa em contato com uma fase sólida, normalmente o catalisador.

Os tipos de reatores multifásicos mais utilizados atualmente são os reatores de leito de lama (*slurry beds*) e os de leito fluidizado (*fluidized beds*), que têm sido largamente usados na síntese de Fischer-Tropsch. Essa espécie de reator trifásico, que promove o contato

de dois reagentes gasosos com uma fase líquida inerte onde se encontra disperso um catalisador sólido, é utilizado não só para a reação de SFT, como também em outras aplicações recentes, como: remoção de gases poluentes (SO_2 e H_2S) por oxidação numa lama contendo carbono como catalisador; hidrogenação de acetileno; oxidação de etileno a óxido de etileno (Ramachandran e Chaudhari, 1983). O reator tubular de leito fixo (*fixed bed tubular reactor*), será tratado com mais detalhes adiante por se tratar do reator escolhido para a execução do processo de simulação matemática nesta dissertação.

3.4.1 Reator de leito de lama

É um reator trifásico que consiste em manter um catalisador sólido disperso e suspenso em um líquido de alta capacidade térmica. Consiste de uma coluna de borbulhamento de gases reagentes em uma torre onde o gás de síntese (mistura de monóxido de carbono e hidrogênio) e a fase líquida (catalisador disperso no líquido propriamente dito) são alimentados pelo fundo do reator. A fase líquida é alimentada de forma tão lenta que os produtos líquidos formados estão continuamente reagindo com os gases que são borbulhados (Fernandes, 2006a). O gás de síntese atravessa o reator na forma de bolhas, que promovem uma transferência de massa eficiente entre a fase gasosa e a fase líquida, enquanto mantém as partículas do catalisador dispersas na fase líquida. Embora de construção simples, as propriedades físico-químicas das fases envolvidas se relacionam por um complexo equilíbrio hidrodinâmico, o qual também depende de condições de operação e de particularidades do projeto industrial.

Estes reatores podem ainda ser utilizados como reatores contínuos, semi-contínuos ou batelada. São bastante flexíveis e são largamente empregados, além da reação de SFT, em processos industriais, notadamente na condução de reações de hidrogenação e em aplicações biotecnológicas. Na indústria da química fina, são particularmente empregados em processos fermentativos (Biard e Baldi, 1999).

Em um processo comercial, a velocidade do gás é controlada para, mesmo não sendo tão alta, ser elevada o suficiente para garantir a formação de bolhas grandes e pequenas, mantendo a eficácia na transferência de massa entre as fases, e para que o reator opere em regime heterogêneo. Além disso, o reator de lama é provido com milhares de tubos de

resfriamento, admitindo uma superfície de troca de calor que pode ser superior a 20m^2 por m^3 do reator. Os túbulos de resfriamento são utilizados para remover o alto calor liberado pela reação de SFT, o que acarreta em um maior controle da temperatura dentro do reator, e em condições de operação que possam ser consideradas praticamente constantes.

Os reatores de leito de lama são otimizados para operar em baixa temperatura e produzir altas conversões em graxas com baixas conversões em metano. Comparado aos reatores de leito fluidizado (que necessitam de elevada velocidade de escoamento gasoso para manter a fluidização), os reatores de lama oferecem as vantagens de melhor controle de temperatura (por ter maior eficiência de transferência de calor), menores cargas de catalisador (por ter maior eficiência na transferência de massa) e significativamente menores taxas de atrito entre as partículas do catalisador, além de apresentarem condições de operar com gás de síntese mais rico em monóxido de carbono. O fato de operar em condições isotérmicas faz com que o reator (Figura 3.3) alcance maiores temperaturas médias e atinja maiores taxas de conversão em produtos. Atualmente já há tecnologia eficiente para separação das partículas do catalisador das graxas produzidas, a principal barreira técnica desse tipo de reator (Spath e Dayton, 2003).

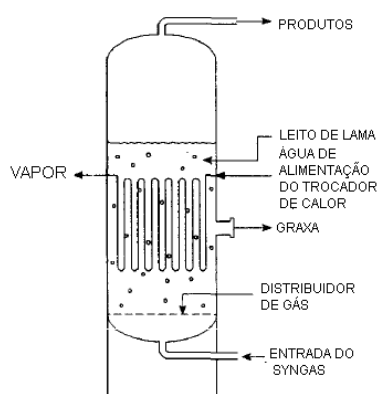


Figura 3.3 - Reator de leito de lama.

3.4.2 Reator de leito fluidizado

O reator de leito fluidizado para a produção de hidrocarbonetos é composto de duas fases distintas: uma sólida, que consiste no catalisador e outra gasosa. O gás de síntese e

os gases inertes são injetados pelo fundo do reator através de um distribuidor para formar as bolhas características e a emulsão de fases. Neste tipo de reator não se tem a fase líquida. O excesso de gás não utilizado para manter uma mínima fluidização passa através do leito na forma de bolhas. Os gases não reagidos que se situam acima da fluidização deixam o reator pela parte superior, na chamada zona de desacoplamento (Fernandes, 2006b). Essa zona é normalmente de maior diâmetro que a zona onde se encontra o leito catalítico como uma forma de reduzir a velocidade de fluxo gasoso e facilitar a deposição do catalisador sólido particulado. As partículas que alcançam essa zona de desacoplamento são separadas da fase gasosa por um ciclone e retornam ao leito fluidizado. O catalisador é normalmente colocado próximo ao topo do reator. À medida que a reação progride, os hidrocarbonetos são formados na superfície do catalisador. Durante essa operação, hidrocarbonetos são continuamente formados e o produto é removido com o gás de síntese não reagido. São necessários tubos de resfriamento para promover a troca do calor liberado pela reação de SFT, de forma que pode-se considerar que a operação ocorre em condições isotérmicas dentro do reator, a despeito do elevado calor de reação da síntese de Fischer-Tropsch (SFT).

Dentre as principais características dos reatores de leito fluidizado (Figura 3.4) podemos citar (Steynberg *et al.*, 1999):

- Produção de hidrocarbonetos leves (faixa de C_2 a C_7);
- Possui um maior controle da temperatura;
- Operaram acima do ponto de orvalho dos hidrocarbonetos a serem produzidos, para evitar a formação de produtos líquidos que possam se depositar sobre o catalisador causando aglomeração de partículas.

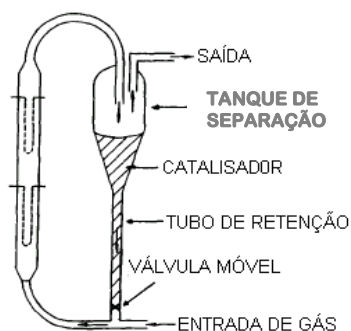


Figura 3.4 - Reator de leito fluidizado.

3.4.3 Reator de leito fixo

Um dos primeiros reatores projetados para a reação de SFT foi o reator tubular de leito fixo. Após anos de desenvolvimento, foi refinado o conceito para o reator se tornar útil para esse tipo de reação. Ele tem sido utilizado desde as primeiras operações da indústria Sasol I. Os reatores da empresa Sasol continham 2000 tubos preenchidos com catalisador de ferro imersos em água para a remoção do calor (Spath e Dayton, 2003). O gás de síntese era introduzido pelo topo do reator, fluía através dos tubos, e os produtos e reagentes em excesso eram removidos pelo fundo do reator. As graxas compunham cerca de 50% em massa dos produtos, e a taxa de conversão girava em torno de 70% (em relação ao número de moles de monóxido de carbono inicial). O reator operava numa faixa de pressão entre 20 e 30bar e a faixa de temperatura oscilava entre 220 e 260°C. Um controle de temperatura adicional poderia ser obtido pelo uso de altas velocidades de escoamento gasoso, bem como a utilização de reciclo. O gás reciclado era cerca de 2,5 vezes maior que a quantidade de gás que ingressava originalmente no reator. A vida do catalisador era estimada em 70 a 100 dias e sua remoção era complicada. Recentemente têm sido desenvolvidos reatores de leito fixo em substituição aos de leito fluidizado.

A seguir (Figura 3.5) é apresentada uma esquematização generalizada de um reator tubular de leito fixo.

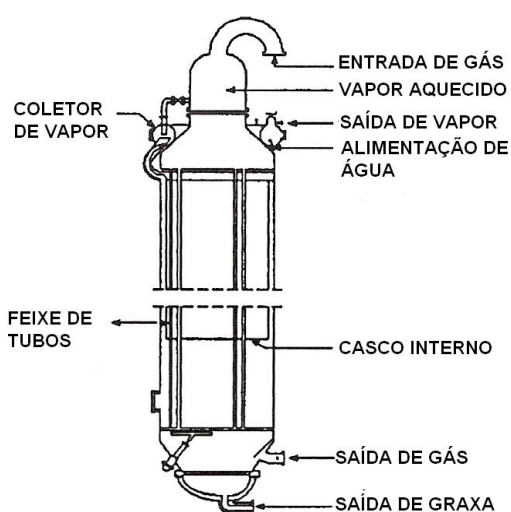


Figura 3.5 - Reator de leito fixo

Uma descrição, de um modo mais geral, do reator tubular de leito fixo utilizado na síntese de Fischer-Tropsch é importante nesse momento. O sistema que compõe o reator consiste de um reator multitubular que é alimentado pela parte superior do mesmo e atravessa o leito catalítico no interior dos tubos. O gás de síntese passa através do aparelho em regime empistonado, e é necessária a utilização de água para resfriamento na casca do reator para que se remova o calor liberado pela reação de SFT, para que a operação completa ocorra em condições isotérmicas dentro do reator (Spath e Dayton, 2003). A natureza exotérmica da reação de SFT combinada com a alta atividade de catalisadores que utilizam em sua matriz o cobalto causaria uma mudança de temperatura no reator de crucial importância, podendo levar à desativação do catalisador. No caso do reator de leito fixo tubular, isto se tornaria ainda mais problemático devido ao perfil de temperatura dentro do tubo. Este problema seria então contornado encontrando-se a estabilidade entre o diâmetro do tubo e o uso de resfriamento, assim como a reciclagem de inertes. Esse tipo de reator, sendo uma das tecnologias de maior competitividade atualmente, ocupa uma posição especial nas práticas industriais da reação de SFT, como mostrado sistematicamente em operações comerciais em larga escala da empresa Sasol (Dry, 2002) e da Shell (Sie, 1991).

As principais vantagens de um reator de leito fixo para a reação de SFT são:

- Melhor controle de temperatura, pelo fato de apresentar melhor eficiência na transferência de calor;
- Menor custo operacional, por não apresentar partes móveis no reator;
- Possibilidade de formação de cadeias maiores, que não ocorre em reatores de leito fluidizado;
- Não há necessidade de separação entre catalisador e produtos ao final da reação, como nos reatores de leito de lama.

Processos industriais típicos para a SFT utilizando reatores de leito fixo produzem uma vasta mistura de hidrocarbonetos, do metano até as graxas (Wang *et al.*, 2003). Para se aumentar a área superficial e facilitar a remoção do calor, as partículas catalíticas são de tamanho extremamente reduzido (geralmente poucos milímetros), o que ocasiona a existência de limitações por difusão em microporos intraparticular, já que a reação de SFT requer a utilização dos macroporos do catalisador, devido à necessidade de crescimento da cadeia. Assim, nos poros da partícula catalítica pode ocorrer condensação por capilaridade e

freqüentemente se forma uma camada estagnada de hidrocarbonetos pesados (graxas). Entretanto, o modelo de um reator de leito fixo para reações de SFT pode ter sua modelagem aproximada a partir de descrições quantitativas entre as interações da complexa cinética química e do singular fenômeno de transporte envolvido.

3.5 Catalisadores

Os catalisadores para a reação de SFT geralmente são preparados por processos como precipitação, impregnação ou troca iônica, que ocasionam a deposição de um precursor do metal sobre a superfície do meio de suporte. A partir de então, o catalisador é submetido à secagem, seguido de calcinação e depois, submetido à ativação com fluxo de gás, que pode ser o hidrogênio, monóxido de carbono ou gás de síntese (mistura de monóxido de carbono e hidrogênio), o que gera a fase metálica ativa. Assim, as correspondências entre as condições da reação de SFT e a composição do catalisador determinam a seletividade e a atividade para um dado conjunto de processos e parâmetros reacionais. A escolha do catalisador mais eficiente é determinante para o sucesso prático da reação de SFT (Adesina, 1996).

Hoje em dia, vários metais podem ser utilizados com eficácia comprovada como catalisadores para a reação de SFT. Destacam-se os de ferro, cobalto e rutênio. Dentre esses, o catalisador de rutênio tem aplicações bem mais limitadas que os demais devido ao seu elevado preço.

Presumivelmente, os catalisadores baseados em ferro e cobalto são aqueles mais largamente utilizados em processos industriais. A principal diferença entre estes catalisadores é na formação de produtos oxigenados durante o processo. No catalisador de cobalto, esses derivados oxigenados são obtidos como subprodutos a partir da reação com o cobalto, e no caso do catalisador de ferro, o subproduto formado é o dióxido de carbono e a água (Davis, 2003).

A análise da influência da temperatura na distribuição dos produtos da reação de síntese de Fischer-Tropsch traz o mesmo resultado para todos os tipos de catalisadores estudados. Logo, com o aumento da temperatura de operação do reator, espera-se uma modificação na seletividade da formação de produtos mostrando uma maior tendência à

geração de hidrocarbonetos de menor massa molecular, e, ao mesmo tempo, o conteúdo de álcoois nos produtos diminui (Davis, 2003).

3.5.1 Catalisadores de ferro

Os catalisadores de ferro, visando alcançar maiores atividade e estabilidade, são combinados a um promotor alcalino (metal do grupo I) (Schulz, 1999). Focando na produção de hidrocarbonetos, esses catalisadores admitem duas rotas de seletividade. A de baixa temperatura (240°C) nos permite utilizar o catalisador de ferro e obter boa atividade catalítica, mesmo com o uso de baixas temperaturas reacionais, onde muitos dos hidrocarbonetos produzidos se encontram na fase líquida nestas condições. A principal fração do produto obtido é a parafina, onde esta é refinada para fins comerciais (Schulz e Cronjé, 1977). Porém, é experimentalmente comprovado que quando se deseja obter diesel de alta qualidade, esta rota pode se tornar bastante seletiva para o hidrocrackeamento na produção do combustível líquido. A outra rota, a de alta temperatura (270°C), é voltada para a produção de hidrocarbonetos olefínicos com baixo peso molecular, conforme esperado quando se utiliza reatores de leito fluidizado (*Sasol Synthol Process*). Graças à temperatura de reação proporcionalmente elevada, são obtidos produtos com altas frações em hidrocarbonetos de baixa massa molecular média.

Comercialmente, os catalisadores de ferro para a reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) são constituídos de ferro sedimentado e promovido por potássio e cobre, visando maior seletividade e atividade, e suportados em alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), o que confere a esses catalisadores de ferro um preço relativamente menor. A composição dos catalisadores baseados em ferro muda durante a reação de síntese de Fischer-Tropsch. Dois sítios ativos operam simultaneamente na superfície dos catalisadores de ferro: a fase ativa para a síntese de Fischer-Tropsch parece ser a fase carbeto de ferro, que patrocina a ativação para a dissociação do monóxido de carbono (CO) e a formação de hidrocarbonetos (Zhang *et al.*, 2004); e a fase óxido, na forma de magnetita (Fe_3O_4), que adsorve CO e forma produtos predominantemente oxigenados, sendo portanto, ativa para a reação de *water gas shift* (WGS). Essa opinião de que a magnetita seja a fase mais ativa para a reação de WGS é compartilhada por diversos autores, como Zimmerman e Bukur (1990) e Zhang e Schrader

(1985). Foi mostrado que a magnetita coexiste com os vários carbetos de ferro no catalisador durante reações do gás de síntese. Aceita-se geralmente que as reações de WGS e de SFT prosseguem em diferentes sítios ativos nos catalisadores precipitados de ferro (Jager e Espinosa, 1995).

Essa elevada atividade para a reação de WGS nos faz lembrar que esses catalisadores são bastante dependentes da proporção hidrogênio/monóxido de carbono (H_2/CO) no gás de síntese quando se deseja uma alta conversão em hidrocarbonetos. Esta proporção, por sua vez, depende diretamente do tipo de matéria-prima utilizada para preparar o gás de síntese. Com o uso de carvão, teremos um gás de síntese com uma baixa relação de H_2/CO , e assim devemos trabalhar com um catalisador de ferro suportado em sílica (ou alumina). Como informação adicional, a atividade na reação de WGS do catalisador também resulta em uma baixa formação de coque no processo de transformação de gases em combustíveis líquidos (O'Brien *et al.*, 2000). Já foi constatado que a água produzida na reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) funciona como um inibidor para essa reação (Dry, 1981).

Os metais cobre e potássio estão normalmente presentes como promotores nos catalisadores de ferro. Esses materiais devem ser incorporados ao catalisador pela técnica de impregnação dos metais ao catalisador de ferro precipitado com uma solução aquosa do sal apropriado. O potássio atua na atividade e seletividade do produto do catalisador. O cobre tem influência significativa na velocidade com que o catalisador de ferro alcança a máxima atividade, mas não há consenso a respeito de seu impacto em outras propriedades do catalisador (Davis, 2003).

3.5.1.1 Efeito do promotor de potássio em catalisadores de ferro

Já é de conhecimento dos pesquisadores e estudiosos que os átomos de metais alcalinos adsorvidos nos metais de transição estão em estado parcialmente iônico e parcialmente metálico, cedendo boa parte de seus elétrons de valência para a superfície metálica e aumentando a atividade catalítica do metal e gerando uma densidade adicional de elétrons na superfície metálica. Este parece ser o fator de maior influência que explica a utilização de álcalis em ligação quimisorptiva com as moléculas de CO e H_2 e a conseqüente promoção da atividade catalítica nas reações da síntese de Fischer-Tropsch (Overett *et al.*,

2000). O aumento na densidade eletrônica nos catalisadores pela presença de promotores alcalinos fortalece a ligação carbono-metal, aumentando desse modo a adsorção do CO e aumentando, por sua vez, o tempo de residência do intermediário formado pelo CO na superfície do catalisador. Por outro lado, a mesma transferência de elétrons inibe a adsorção do H₂, uma vez que o hidrogênio atua como um doador de elétrons quando adsorvido na superfície do metal (Bukur *et al.*, 1989).

O termo efeito ligante é utilizado para representar a capacidade de alguns promotores em doar elétrons modificando as propriedades quimisorptivas dos metais de transição. Raciocínio semelhante, utilizando a idéia de efeito ligante, pode ser igualmente utilizado para explicar a ação de átomos eletronegativos adsorvidos, como os átomos de enxofre, que se comportam como venenos de catalisadores para os metais de transição. Essa situação parece ter origem no fato de que esses elementos retiram elétrons da superfície do metal, enfraquecendo a ligação entre a molécula de CO e a superfície metálica do catalisador e diminuindo desta forma a sua atividade. De forma inversa, elementos bastante eletropositivos, tais como os de metais alcalinos, especialmente potássio na forma de óxido, K₂O, promovem a atividade do catalisador doando elétrons ao metal.

Durante muito tempo o potássio foi usado como agente promotor para os catalisadores de ferro. Esses promotores reduzem a fração de CH₄ produzido e aumentam a conversão em alcenos (O'Brien *et al.*, 1996; Dry, 1981). O potássio também pode aumentar a atividade catalítica para a síntese de Fischer-Tropsch e para a reação de WGS (Bukur *et al.*, 1989). Muitos outros pesquisadores também investigaram a influência do potássio em catalisadores de ferro (Huang, 1990; Wang, 1990; Bukur *et al.*, 1995). Acredita-se que a forte basicidade dos metais do grupo IA possui um efeito significativo tanto na atividade quanto na seletividade dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch. Embora o potássio melhore a atividade da reação de SFT na fração de produtos pesados (graxas), elevadas quantidades deste promotor podem cobrir uma grande área da superfície do catalisador de ferro, resultando num efeito limitado do mesmo ou até mesmo na diminuição da conversão da síntese de Fischer-Tropsch (Luo *et al.*, 2003).

3.5.2 Catalisadores de cobalto

Os catalisadores de cobalto foram aplicados na primeira planta de Fischer-Tropsch pela empresa alemã Ruhrchemie, companhia de exploração de carvão, em 1935 (Pichler *et al.*, 1957). O desenvolvimento de catalisadores de cobalto de alto desempenho foi descrito por Fischer e Meyer (1931) e Fischer e Koch (1932) como sendo bastante inovador.

Atualmente, os catalisadores de cobalto são utilizados para a produção de diesel por Fischer-Tropsch a partir do gás natural proporcionando a máxima produção de graxas que posteriormente passam por um processo de hidrocraqueamento. Essa combinação da reação de SFT com hidrocraqueamento estabelece uma produção de diesel onde a conversão se aproxima de 80% (Eisenberg *et al.*, 1998).

3.5.3 Catalisadores de rutênio

Estes catalisadores são bastante ativos (Vannice, 1975), pois trabalham a baixa temperatura e produzem hidrocarbonetos de alto peso molecular (síntese de polimetileno). O rutênio atua como catalisador na forma de metal puro (sem promotores). Isto provê um sistema catalítico simples para a síntese de Fischer-Tropsch, no qual as conclusões do mecanismo devem ser mais fáceis. Devido ao seu elevado preço e reservas mundiais limitadas, este catalisador torna-se inviável para aplicações industriais. Um estudo sistemático do mecanismo deste catalisador poderia contribuir substancialmente para uma maior exploração dos fundamentos da síntese de Fischer-Tropsch (Schulz, 1999).

3.5.4 Ativação catalítica

Existem três formas gerais que podem ser empregadas para a ativação de um catalisador do ferro. Estas utilizam:

- Monóxido de carbono (CO);
- Hidrogênio (H₂) ou
- Gás de síntese (CO + H₂).

Nesta operação, o óxido do metal é transformado em um metal puro por tratamento térmico, com fluxo de gás. Como nos tratamentos térmicos prévios (calcinação), variáveis como taxa de aquecimento, temperatura final, tempo de redução, concentração e fluxo de gás têm que ser escolhidas cuidadosamente dependendo do tipo de metal, sistema catalítico e reação a ser executada. A qualidade do gás de redução ou mistura é muito importante, pois o teor de vapor de água tem que ser tão baixo quanto possível, já que poderia prejudicar a alta dispersão do metal (Pinna, 1998).

Estudos mostram que o pré-tratamento (ativação) possui um efeito significativo na atividade, seletividade e estabilidade do catalisador. Em geral, catalisadores de ferro utilizados na síntese de Fischer-Tropsch mostram alta atividade e seletividade para C₅₊ quando submetido ao pré-tratamento com CO, enquanto quando reduzidos com H₂ mostram alta seletividade de hidrocarbonetos gasosos (principalmente metano e C₅). (Bukur *et al.*, 1999).

3.6 Mecanismo da síntese de Fischer-Tropsch

Tendo em vista a importância do potencial econômico da química de Fischer-Tropsch, uma compreensão detalhada do mecanismo do processo é desejável. Tal entendimento poderia possibilitar aplicações mais eficientes nas operações industriais (Overett *et al.*, 2000).

O mecanismo de reação da reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) consiste de uma polimerização de CO que leva a uma distribuição dos produtos com diferentes pesos moleculares (Anderson, 1956), chamada distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF):

$$F_n = n(1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (3.1)$$

Na equação anterior, o termo F_n se refere à fração de átomos de carbono livre dentro de uma cadeia contendo n átomos de carbono e α determina a distribuição do número de carbono total dos produtos da reação de SFT. Esta distribuição determina uma relação entre o rendimento do produto e o número de carbonos, mostrando uma seletividade de gases até graxas.

Considerando o seguinte mecanismo de crescimento de cadeia apresentado na Figura 3.6, tem-se:

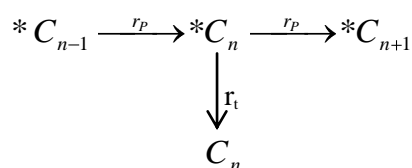


Figura 3.6 – Mecanismo de terminação e propagação de cadeia. (Schulz, 1999).

Nessa esquematização, o termo $*C_n$ é um intermediário da reação, C_n é um produto resultante de $*C_n$ por uma reação de terminação (não envolvendo crescimento de cadeia), no qual temos que $*C_{n-1}$ é um precursor da reação.

Utilizando a aproximação de estado estacionário, pode-se escrever:

$$[*C_n] = \text{cte}, \quad (3.2)$$

Observe que o termo $*C_n$ é formado na propagação da cadeia a partir do precursor $*C_{n-1}$ e é consumido em dois caminhos competitivos, correspondendo às velocidades de propagação da cadeia com n átomos de carbono e terminação da cadeia com n átomos de carbono. Assim, o acúmulo do intermediário será nulo:

$$\frac{d[*C_n]}{dt} = r_p [C_{n-1}] - (r_p + r_t) [*C_n] = 0 \quad (3.3)$$

Rearranjando a Equação (3.2), obtém-se a seguinte relação:

$$\frac{[*C_n]}{[C_{n-1}]} = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (3.4)$$

Nestas relações $[*C_n]$ é a concentração do intermediário cuja cadeia admite n átomos de carbono, e r_p e r_t são pseudo-constantes de taxa de primeira ordem para as reações de propagação e terminação da cadeia, respectivamente.

Deste modo, pode-se definir a constante α como:

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (3.5)$$

Esta razão nos mostra a probabilidade de haver propagação da cadeia em relação a todas as possibilidades existentes (a cadeia, em regime estacionário, ou se propaga ou se finda). Se o valor de α é elevado, a propagação da cadeia prevalece, e produtos de maior massa molecular devem ser esperados, como visto na Figura 3.7:

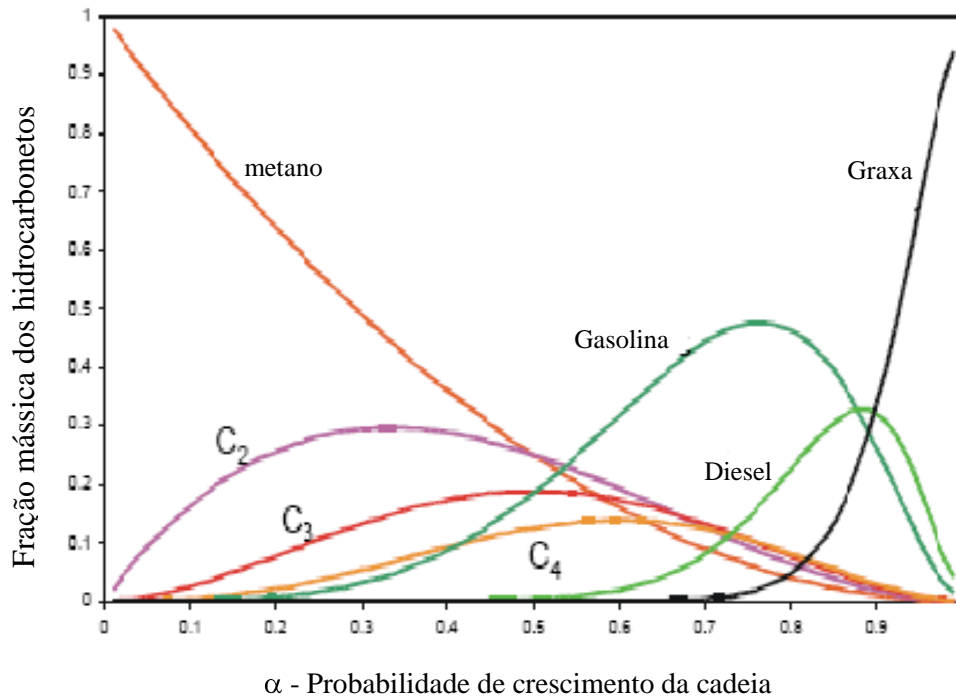


Figura 3.7 – Gráfico da distribuição de hidrocarbonetos em função do fator de probabilidade de crescimento da cadeia (α) (van der Laan, 1999).

Observe ainda que o valor numérico de α varia entre 0 e 1. A relação da distribuição das frações mássicas dos hidrocarbonetos formados na reação de SFT (eixo y) em função de α (fator de probabilidade de crescimento da cadeia) é mostrada na Figura 3.7.

Como os valores de α dependem das condições operacionais da reação e do tipo de catalisador utilizado, o conhecimento de α nos leva a uma possibilidade de otimização do processo visando produtos comercialmente mais desejados (van der Laan, 1999). Por exemplo, com o objetivo de priorizar a produção de hidrocarbonetos líquidos (gasolina, querosene e diesel) na reação de SFT, é necessária uma mudança na configuração das condições de operação. Uma possibilidade de se realizar essa modificação é através do conhecimento dos efeitos dos promotores estruturais, levando a um aumento da taxa de propagação (r_p) e a uma diminuição da taxa de terminação (r_t) (aumentando o valor de α), o que acabaria por reduzir a quantidade dos compostos leves por restrições geométricas provocadas pela textura de poros dos catalisadores, evitando assim o crescimento da cadeia carbônica, de acordo com o estudo de polimerização baseado na distribuição de Anderson-Schulz-Flory (Sapag *et al.*, 2001).

Embora a síntese de Fischer-Tropsch seja conhecida há mais de 75 anos, seu mecanismo de reação ainda não é inteiramente compreendido (Davis, 2003). Recentemente alguns pesquisadores têm utilizado a química de coordenação, através de técnicas de ciência de superfície, para esclarecer os mecanismos das reações de Fischer-Tropsch (Overett *et al.*, 2000).

3.6.1 Formação de espécies de metileno: geração do “monômero”

Uma nova etapa a ser superada no conhecimento da reação de SFT é a proposição de um ou mais mecanismos plausíveis para explicar a formação de produtos encontrada. Já é de conhecimento amplo que a maioria dos produtos da reação de SFT são hidrocarbonetos lineares, parafínicos ou alquênílicos, e que a reação se desenvolve a partir de uma polimerização de unidades monoméricas de metileno, um grupo orgânico de apenas um carbono com duas valências livres ($-\text{CH}_2-$), chamada de mecanismo de carbeno, como originalmente proposto por Fischer e Tropsch em 1926. Durante vários anos, diversos outros

mecanismos foram propostos, onde se destacam aqueles que envolvem espécies de hidroxycarbênio (=CHOH) (Kummer e Emmet, 1953) e inserção de CO (Henrici-Olive e Olive, 1976). A Figura 3.8 mostra uma representação esquemática desses três mecanismos utilizados na reação de SFT:

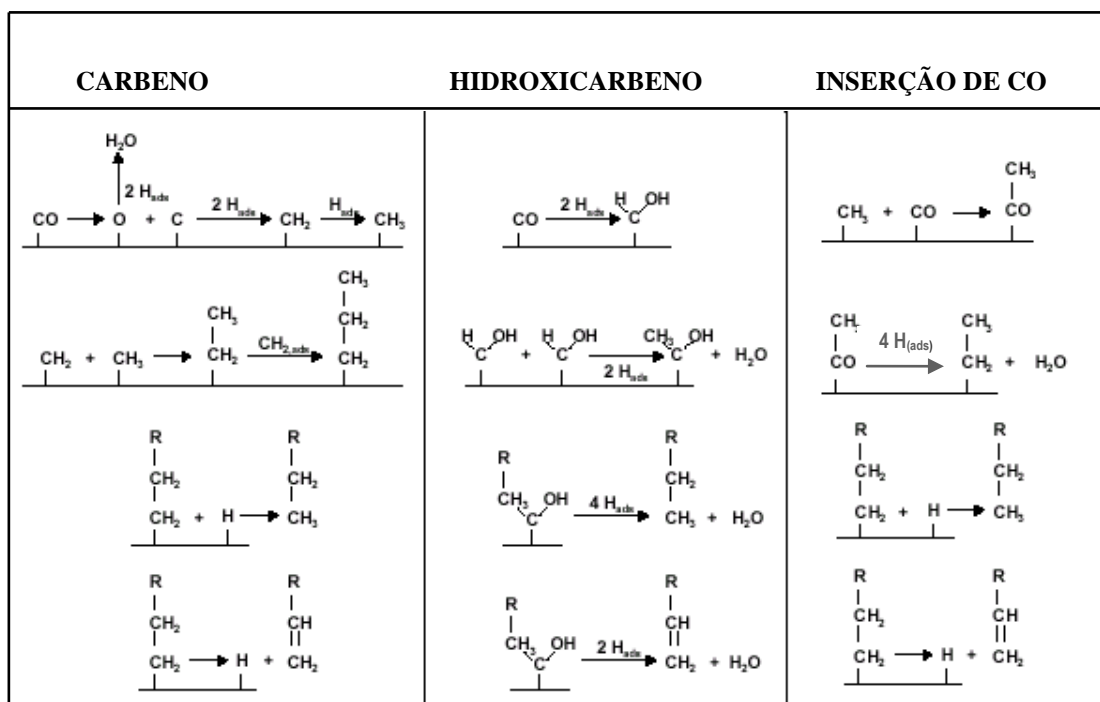


Figura 3.8 – Representação esquemática de três mecanismos básicos de reação de Fischer-Tropsch: mecanismo de carbênio, mecanismo de hidroxycarbênio e mecanismo de inserção de CO (Anderson, 1984).

Com a observação empírica de que a maioria dos catalisadores utilizados para a reação de SFT também dissocia o monóxido de carbono (CO), pode-se concluir que na temperatura utilizada para a reação, quando a molécula é adsorvida na área superficial ativa dos catalisadores, os mecanismos de inserção do CO e hidroxycarbênio para crescimento de cadeia (inserções de CO sucessivas e hidrogenações das espécies acil resultantes) tornaram-se menos aplicados (Brodén *et al.*, 1976). No entanto, para efeito de terminação de cadeia, a etapa de inserção de CO ainda é usada com frequência para considerar a formação das pequenas frações de produtos oxigenados. Esse mecanismo, baseado na adsorção e posterior dissociação de moléculas de CO na superfície do catalisador, é apoiado por evidências experimentais e estudos teóricos (Hoffmann e Sung, 1985). Ainda não está totalmente claro como o H₂ se dissocia na superfície de catalisador. Contudo, a maioria dos pesquisadores aceita a dissociação do H₂ para formar espécies híbridas na superfície. Reações de hidrogênio com átomos de carbono na superfície (carboneto) levam conseqüentemente à formação de

grupos metino ($\equiv\text{CH}$) e metileno ($=\text{CH}_2$). As unidades de metileno assim formadas são unidades de monômero para a reação de polimerização global.

3.6.2 Mecanismo alquil para propagação e terminação de cadeia

Em 1980, os pesquisadores Brady e Pettit observaram que quando o diazometano é passado sobre catalisadores como Ni, Pd, Fe, Co, Ru ou Cu, o produto primário obtido era o etileno. Porém, quando H_2 era misturado com diazometano na presença de um desses catalisadores, uma vasta faixa de hidrocarbonetos similar à distribuição de produtos da reação de SFT era obtida. Eles concluíram que existiria uma reação entre o metileno e o hidrogênio superficial formando um metil na superfície do catalisador, e o crescimento da cadeia se daria por sucessivas inserções de metileno na ligação metal-alquil. Diante dessas previsões, foi proposto o mecanismo alquil para a reação de Fischer-Tropsch (Figura 3.9).

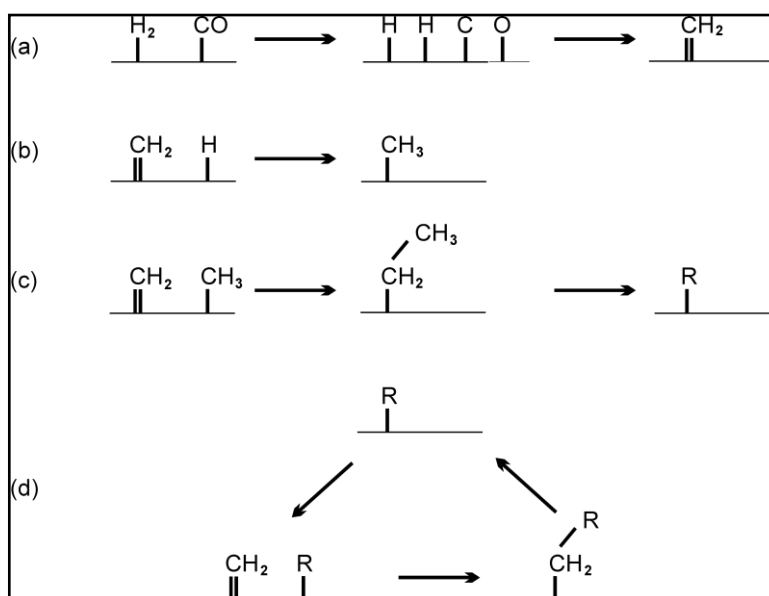


Figura 3.9 – Mecanismo alquil para iniciação e crescimento de cadeia na reação de Fischer-Tropsch (Overett *et al.*, 2000).

A etapa de terminação do crescimento da cadeia leva a uma eliminação do β -hidreto para formar α -olefinas ou através de uma redução com hidreto superficial para formar alcanos (parafinas). Observe a esquematização na Figura 3.10.

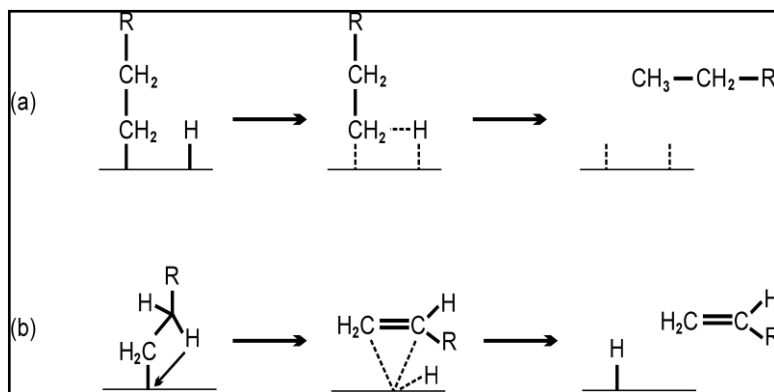


Figura 3.10 – Término do mecanismo alquil. a) Formação de alcanos através de uma redução com hidrogênio superficial. b) Formação de α -olefina através de uma reação de eliminação (Overett *et al.*, 2000).

3.6.3 Mecanismo alquenil para propagação e terminação de cadeia

O mecanismo de alquenil foi proposto por Maitlis, 1989, como uma alternativa ao mecanismo alquil. Este mecanismo propõe que a reação de SFT ocorra como uma polimerização de espécies metileno na superfície do catalisador, que por sua vez seriam formadas pela quimisorção dissociativa do gás de síntese com a subsequente hidrogenação das espécies carboneto na superfície do catalisador. A reação é iniciada pela formação da espécie vinil na superfície ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) através da reação de uma espécie metino de superfície ($\equiv\text{CH}$) e um metileno de superfície ($=\text{CH}_2$). O crescimento da cadeia ocorre pela reação da espécie vinílica com um metileno superficial para formar uma espécie alil ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$). A espécie alil sofre isomerização para então formar uma espécie alquenil ($-\text{CH}=\text{CHCH}_3$) que posteriormente pode reagir. Essa isomerização que resulta na migração da dupla ligação para a posição α é ainda observada à medida que a cadeia cresce com a inserção de grupos metileno. A etapa de terminação ocorre quando a espécie alquenil é reduzida pela reação com um hidrogênio superficial formando uma α -olefina. Note que esse mecanismo não explica a formação de espécies parafínicas (hidrocarbonetos saturados). Observe o mecanismo alquenila desenhado graficamente na Figura 3.11.

O problema sobre a produção de etileno (eteno) deve ser tratado separadamente. O mecanismo alquil não forma etileno porque a propagação das espécies que poderiam formar etileno, como o grupo etil ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$), possui um grupo metil estável no final da cadeia que não tem a tendência em doar hidrogênio para gerar a dupla ligação. Essa circunstância não afeta grupos alquil de cadeias mais longas, como por exemplo, o grupo propil, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$,

que possui um $-\text{CH}_2-$ intermediário menos estável que pode facilmente doar seu hidrogênio para formar a dupla ligação, resultando em uma olefina.

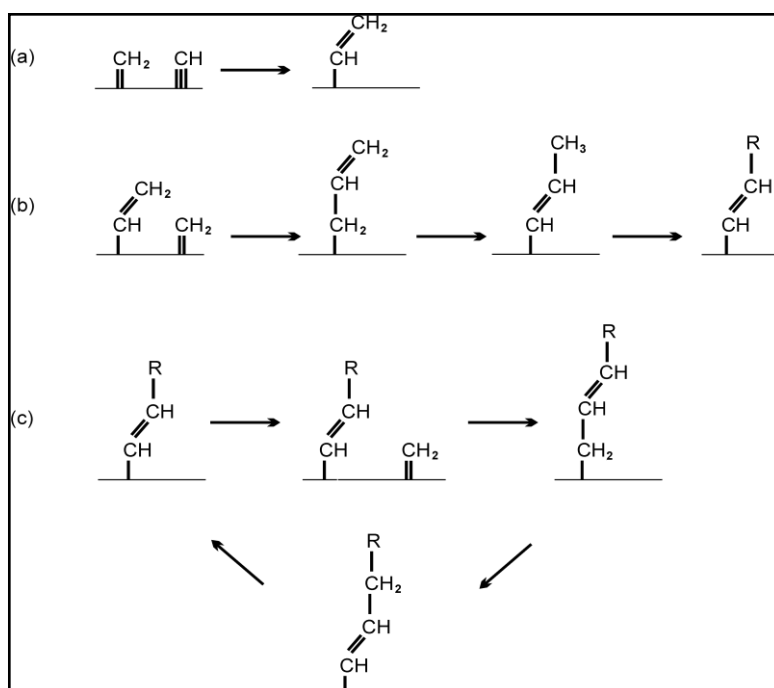


Figura 3.11 – Mecanismo alquenil para a reação de Fischer-Tropsch. (Overett *et al*, 2000).

O mecanismo alquenila também não forma etileno porque, se isso ocorresse, haveria a reação entre a cadeia iniciada, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, e um hidrogênio de superfície. No entanto, tal fato não ocorre, pois a cadeia carbônica do grupo vinil adsorvido ao metal possui uma interação quimisorptiva de elevada intensidade, praticamente anulando a tendência à redução com hidrogênio de superfície, e assim nenhum etileno pode ser formado (Fernandes, 2005). Da mesma forma que o mecanismo alquil, o alquenil só produz olefinas com número de carbonos superior a 2. Assim, a produção de etileno fica restrita a um mecanismo diferente, em que ocorre a reação entre dois grupos metileno. Devido a essa restrição e a impossibilidade de produzi-lo por mecanismos alquil ou alquenil, se justifica a baixa fração molar de etileno na distribuição de produtos.

3.6.4 Readsorção de Olefinas

O modelo de readsorção de olefinas baseia-se na reversibilidade para a desorção (readsorção) em sítios ativos. O fato experimental que desencadeou essa nova forma de

observar o mecanismo da reação de SFT ocorreu quando se percebeu que olefinas, quando adicionadas ao gás de síntese, poderiam iniciar o crescimento de cadeia (Claeys, *et al.*, 1997; Schulz e Claeys, 1999). Matematicamente, a reversibilidade de desorção de olefinas foi incluída em modelos cinéticos de síntese de Fischer-Tropsch por Schulz e Claeys (1999). De forma interessante e até certo ponto surpreendente, o efeito causa uma diminuição no conteúdo de olefinas nos produtos de reação com aumento no número de carbonos na cadeia carbônica do produto parafínico (Figura 3.12). Dessa forma, a reversibilidade de desorção de olefinas modifica as equações de estado estacionário para o intermediário *C_n de reação. Já que o mesmo passa a ser formado a partir do precursor $^*C_{n-1}$, ele pode ser finalizado como parafina C_n ou como olefina C_n , mas também prosseguir com o crescimento da cadeia, gerando a espécie $^*C_{n+1}$, ou ainda ser regenerado na reação reversível com a olefina. Assim, é de se prever que haja uma maior probabilidade de aumento das cadeias carbônicas e aumento da massa molecular média dos produtos. Este é um efeito vantajoso quando a reação é direcionada para um máximo rendimento na produção de combustível diesel em processos que incluem o hidrocraqueamento. Esse mecanismo de readsorção de olefinas é uma característica dos catalisadores de cobalto, e não é observado em catalisadores de ferro.

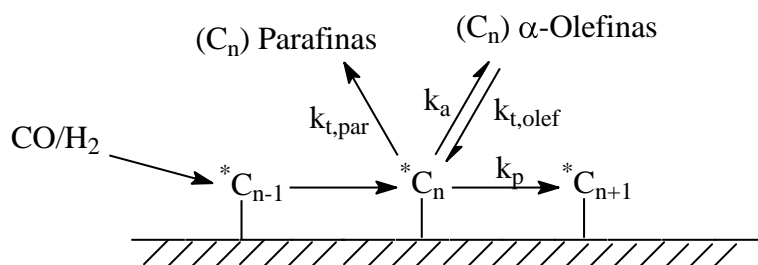


Figura 3.12 – Esquema de reação do modelo de distribuição do produto para readsorção de olefinas.

3.6.5 Comparação entre os catalisadores: Fe *versus* Co, sob o ponto de vista cinético

Existe um consenso geral na literatura sobre a tradicional cinética de Fischer-Tropsch, na qual a água ou o CO_2 não possui nenhum efeito inibitório nos catalisadores de cobalto, ou seja, esse tipo de catalisador não apresenta de modo significativo a reação de *water gas shift*. O efeito contrário aplica-se para os catalisadores de ferro. Uma análise inicial

das equações propostas mostra, de forma geral e com boa aproximação, que a taxa de reação de SFT para os catalisadores de ferro leva em consideração a pressões parciais absolutas dos reagentes, da água produzida e do dióxido de carbono (resultante da reação de *water gas shift*), enquanto que para os catalisadores de cobalto é utilizada apenas a pressão parcial de hidrogênio e a de monóxido de carbono.

$$\text{Ferro :} \quad -r_{FT} = \frac{kP_{H_2} P_{CO}}{P_{CO} + aP_{H_2O} + bP_{CO_2}} \quad (3.6)$$

$$\text{Cobalto :} \quad -r_{FT} = \frac{k_{FT} P_{CO} P_{H_2}^2}{1 + bP_{CO} P_{H_2}^2} \quad (3.7)$$

Em princípio, pode-se concluir que o uso de catalisadores de cobalto levar-se-ia a obter maiores valores de conversão por passe comparado à utilização de catalisadores de ferro. Assim, pode-se dizer que os melhores catalisadores de cobalto são aqueles suportados (apresentam menores densidades de metal no suporte, e são produzidos a partir do nitrato solúvel do metal, impregnado em saturação no suporte de sílica, alumina ou um zeólito), enquanto os melhores catalisadores de ferro são os precipitados (apresentam maiores densidades de metal no suporte, e são produzidos a partir do nitrato solúvel do metal agitado com o suporte e carbonato de amônio, precipitando carbonato do metal sobre o suporte), resultando numa maior área do metal para o catalisador de ferro quando comparado com os catalisadores de cobalto. Embora seja conhecido que o cobalto possua um maior número de sítios ativos do que o ferro, a alta densidade dos sítios de ferro por unidade de área superficial pode resultar numa maior atividade intrínseca. Esta vantagem dos catalisadores de ferro precipitado sobre os catalisadores de cobalto suportados tende a decrescer gradativamente devido ao aumento da pressão parcial da água, devido à reação de *water gas shift*. Isto significa que existe uma condição operacional ótima para qualquer um dos catalisadores de ferro ou cobalto tornando-os mais produtivos. Uma comparação foi realizada por van Berge (1997), usando dados de catalisadores comerciais de ferro e cobalto, como mostrado na Figura 3.13. Como esperado, os catalisadores de ferro foram mais produtivos a altas velocidades espaciais (expressão da capacidade do sistema em suportar maiores fluxos mássicos, com unidade expressa em tempo⁻¹) e elevadas pressões. O fato de os catalisadores de cobalto terem

vido mais produtivo a baixa velocidade espacial (elevada pressão de água) significa que os catalisadores de cobalto foram mais produtivos sob altos regimes de conversão por passe.

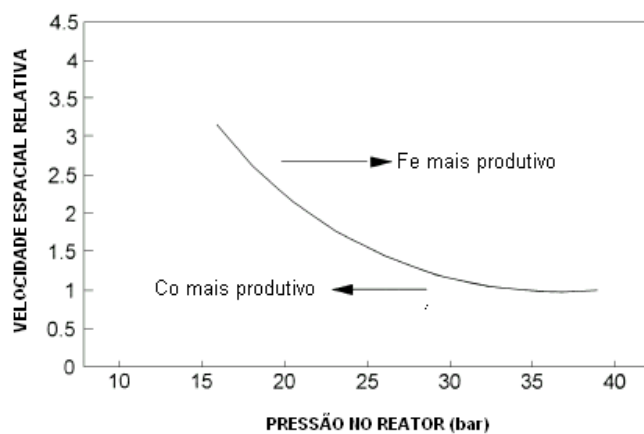


Figura 3.13 – Comparação cinética entre os catalisadores de ferro e cobalto (Espinosa *et al.*,1999).

CAPÍTULO 4 – METODOLOGIA

4.1 Modelagem cinética

Inicialmente assumir-se-á que o reator em que ocorre a reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) opera em condições isotérmicas, que é alcançado industrialmente com uma eficiente troca de calor, em que o gás atravessa o reator em regime empistonado devido à sua velocidade e que a reação já atingiu o estado estacionário. Ainda serão considerados os modelos cinéticos próprios para catalisadores de ferro da reação de SFT e para a reação secundária de *water gas shift* (WGS). Além disso, as fases sólida e líquida estão em equilíbrio na saída do reator (característica de modelagem em para reatores em estado estacionário), e foram tomadas como desprezíveis as seguintes situações que poderiam influenciar o modelo (Fernandes, 2005):

- Resistência para a transferência de massa e calor entre a fase gasosa e o catalisador, pois não há a formação de um filme muito viscoso ao redor do catalisador, tornando as transferências de massa e calor negligenciáveis;
- Gradiente radial de concentração e de temperatura no interior dos tubos do reator, pois, para a alta velocidade de escoamento gasoso em que se opera o reator o seu diâmetro é relativamente pequeno;
- Gradiente radial de concentração e de temperatura no interior dos poros do catalisador, já que o catalisador apresenta macroporos de pequeno diâmetro;
- Perda de carga no reator referente ao leito fixo, porque o comprimento do reator associado à velocidade de escoamento gasoso fazem com que o leito catalítico tenha perda de carga muito pequena.

A equação de Ergun (Equação 4.1) foi inicialmente utilizada para estimar a eventual perda de carga. Contudo, mesmo após a execução de programa de simulação percebeu-se que a influência da perda de carga nas frações de produtos obtidas é pequena.

$$\frac{dP_{\text{tot}}}{dz} = \frac{-(150 \cdot (1 - \phi) \cdot \mu / Dp + 1,75 \cdot J) \cdot (1 - \phi)}{(\phi^3 \cdot J / (\rho_{\text{gás}} \cdot Dp))} \quad (4.1)$$

onde ϕ é a porosidade do leito, μ é a viscosidade do fluido que escoar, $\rho_{\text{gás}}$ é a densidade do gás que percorre o reator, Dp é diâmetro da partícula no leito catalítico, e J é o fluxo mássico, que por sua vez depende dos fluxos molares, das massas molares e do diâmetro do tubo.

Na modelagem proposta também não se considerou a existência de dispersão axial dos gases dentro do reator, uma vez que a reação de SFT em regime estacionário em reator tubular apresenta um perfil de concentrações suave, a fase líquida que é produzida apresenta viscosidade alta, a velocidade do gás é proporcionalmente elevada e a conversão por passe é baixa.

Após análise da literatura, o modelo cinético adotado para as reações de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) e *water gas shift* (WGS), baseadas em catalisadores de ferro, foi aquele sugerido por Rajee e Davis (1997), pois é o que apresenta resultados que mais se aproximam dos resultados experimentais, além de ser coerente com a observação de que, em presença de catalisadores em sistema catalítico ferro/potássio, as equações de velocidade em estado estacionário devem depender não só das pressões parciais dos gases reagentes monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), mas também das dos gases formados pelas reações de SFT e WGS (água e dióxido de carbono):

$$R_{\text{SFT}} = \frac{k_{\text{SFT}} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{(P_{\text{CO}} + a \cdot P_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (4.2)$$

$$R_{\text{WGS}} = \frac{k_{\text{WGS}} \cdot \left(P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2} - \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{K_1} \right)}{(P_{\text{CO}} + K_2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}})^2} \quad (4.3)$$

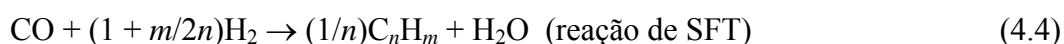
onde os termos R_{SFT} e R_{WGS} (expressas em mol.kg⁻¹.h⁻¹) se referem, respectivamente, às velocidades em que ocorrem as reações de SFT e WGS em regime estacionário. Observe que as Equações (4.2) e (4.3) foram propostas para catalisadores em que a proporção mássica K:Fe seja de 0,005 e a composição final, após a precipitação, seria de 61,8% em massa de ferro, 0,897% em massa de silício, 0,311% em massa de potássio e o restante seria oxigênio. A área superficial do catalisador secado foi de 284 m²/g. Os parâmetros a , K_1 , K_2 , k_{SFT} e k_{WGS}

para catalisadores de ferro são fornecidos na Tabela 4.1. Os valores foram obtidos experimentalmente em temperatura de 270°C, com pressão total variando de 0,5 a 3,0MPa e razão molar de H₂/CO oscilando no intervalo de 0,67 a 1,7:

Tabela 4.1 – Parâmetros para equações de modelos cinéticos das reações de síntese de Fischer-Tropsch e *water gas shift*. (Raje e Davis, 1997)

Parâmetro	Estimativa
k_{SFT}	0,1106 mol.(kg.h.MPa) ⁻¹
a	3,016
k_{WGS}	0,0292 mol.(kg.h) ⁻¹
K_1	85,81
K_2	3,07

Em função da estequiometria das equações para a síntese de Fischer-Tropsch e para a reação de *water gas shift*, apresentadas a seguir, os balanços de molares para o fluxo molar (F, em mol.h⁻¹) do *i*-ésimo componente em função de sua posição axial (z) foram realizados.



A reação de SFT, como observado na Equação 4.4, apresenta estequiometria dependente da formação de um hidrocarboneto (C_nH_m) parafínico ou olefínico. Contudo, para a formação de compostos de elevada massa molecular, o fato de se produzir parafina ou olefina é irrelevante, pois a diferença entre as massas molares é de apenas 2 unidades, para o mesmo número de carbonos na molécula. Assim, adotando para a reação de SFT a estequiometria mais simples, a de formação de uma olefina, onde o número de átomos de hidrogênio na molécula do hidrocarboneto é o dobro do número de átomos de carbono (ou ainda $m = 2n$, na equação 4.4), pode-se concluir que para cada mol de CO consumido na reação de SFT há o consumo de 2 moles de H₂ e a formação de 1 mol de água.

A reação de WGS apresenta estequiometria bem simples: para 1 mol de CO consumido, há o consumo de 1 mol de H₂O e a formação de 1 mol de CO₂ e 1 mol de H₂.

Finalmente, os balanços molares estão apresentados a seguir:

$$\frac{dF_{CO}}{dz} = \rho \cdot \text{Area} \cdot (-R_{SFT} - R_{WGS}) \quad (4.6)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = \rho \cdot \text{Area} \cdot (-2 \cdot R_{SFT} + R_{WGS}) \quad (4.7)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz} = \rho \cdot \text{Area} \cdot (+R_{SFT} - R_{WGS}) \quad (4.8)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dz} = \rho \cdot \text{Area} \cdot (R_{WGS}) \quad (4.9)$$

onde o termo “Area” se refere à área seccional do tubo do reator por onde fluem os gases e o termo ρ diz respeito à densidade aparente do catalisador.

A pressão parcial de cada espécie em função da pressão total (P_T) é dada por:

$$P_i = \frac{F_i}{\sum F_i} \cdot P_T \quad (4.10)$$

Devido à condição de operação isotérmica do reator, que foi considerada por se basear em relatos acadêmicos (Wang *et al.*, 2003), somente os balanços de massa e de população foram considerados nesse trabalho. Assim, todo o calor produzido nesse reator deve ser removido pelo sistema de resfriamento do reator.

Para a resolução do modelo matemático, as equações do modelo foram numericamente integradas usando o método de Runge-Kutta de 5ª ordem, disponível na biblioteca numérica do programa Fortran 6.6. As propriedades físicas dos gases foram calculadas com o uso da equação de estado de Peng-Robinson, mais apropriada na estimativa de propriedades termodinâmicas de sistemas bifásicos, trifásicos, para óleos, gases e aplicações petroquímicas. As condições de operação utilizadas na simulação (expressas na Tabela 4.2) foram escolhidas para contemplar as diferentes configurações de reatores adotadas na indústria, bem como estabelecer variações de fatores que possam gerar melhores conversões em produtos economicamente mais desejados.

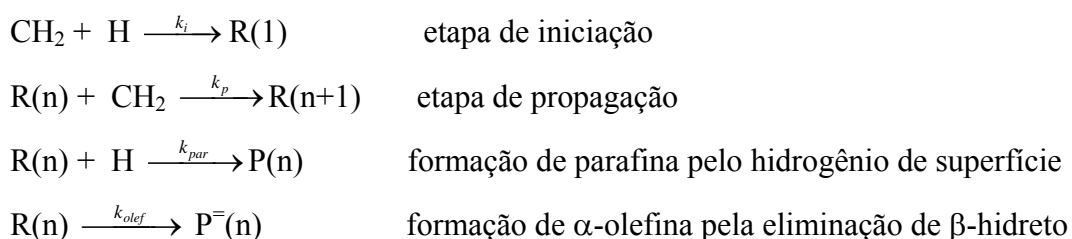
Tabela 4.2: Condições de operação e parâmetros do reator. (Fernandes, 2006)

Condição de operação	Valor/ intervalo
Temperatura (°C)	270
Pressão total (MPa)	1,0 até 4,0
Velocidade dos gases (m.s ⁻¹)	1,0 até 5,0
Densidade aparente do catalisador (kg.m ⁻³)	647
Comprimento do reator (m)	5,0 até 20,0
Diâmetro do reator (m)	0,025
Porosidade do leito fixo	0,60
Diâmetro do catalisador (m)	70,0.10 ⁻⁶

O modelo cinético utilizado para realizar a simulação da reação de SFT em reator tubular foi baseado na polimerização do grupo metileno (-CH₂-), o qual se forma a partir do monóxido de carbono e do hidrogênio adsorvidos na superfície do catalisador (mecanismo carbeno), com a distribuição de produtos mostrando que os mecanismos alquil e alquenil atuam juntos.

Na notação para a proposta de mecanismo que será discutida a seguir, o termo R(n) designa um grupo alquil com *n* carbonos, P(n) determina o alcano (parafina) com *n* átomos de carbono, R'(n) se refere ao grupo alquenil com *n* carbonos, enquanto P⁻(n) está relacionado com a α-olefina com *n* átomos de carbono. Logo, de acordo com a notação adotada, R(1) é o grupo metil e P⁻(2) seria o etileno (eteno).

O mecanismo alquila (já comentado na revisão bibliográfica) pode ser representado pelas seguintes etapas:



O balanço molar para as espécies de propagação (R(*n*), onde *n* é o número de carbonos na cadeia do grupo alquila) é afetada pela propagação da cadeia e pela terminação por eliminação de β-hidreto (para a formação de olefinas) e por redução (para a formação de

parafinas). Uma espécie de propagação, $R(n)$, é formada a partir de uma espécie $R(n-1)$, e consumida pela sua própria propagação formando espécies $R(n+1)$ e para formar uma parafina ($P(n)$) ou uma olefina ($P^-(n)$), com n átomos de carbono em sua cadeia. Assim, a taxa de acúmulo das espécies de propagação $R(n)$ ao longo do reator é dada por:

$$\frac{dR(n)}{dz} = (k_p \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot R(n-1) - k_p \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot R(n) - k_{\text{par}} \cdot [\bullet\text{H}] \cdot R(n) - k_{\text{olef}} \cdot R(n)) \cdot \text{Area} \quad (4.11)$$

em que o termo “Area” se refere à área seccional do tubo do reator por onde fluem os gases.

Em um processo de polimerização com a síntese de Fischer-Tropsch, o tempo de vida das espécies em propagação com n carbonos ($R(n)$) é muito rápido, e estas espécies são formadas e consumidas constantemente. Essa característica conduz a uma concentração praticamente constante de $R(n)$, então a sua concentração pode ser considerada constante como proposta de modelagem (teoria de estado quasi-estacionário). Se o estado quasi-estacionário é aplicado a todas as espécies de propagação, sua taxa de acúmulo ao longo do reator (Equação (4.11)) é nula e a concentração das espécies de propagação, para o mecanismo alquil, é dada por:

$$R(n) = \frac{k_p \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot R(n-1)}{k_p \cdot [\bullet\text{CH}_2] + k_{\text{par}} \cdot [\bullet\text{H}] + k_{\text{olef}}} \quad (4.12)$$

A formação de espécies de propagação (que coincide com a etapa de iniciação para o mecanismo alquil) ocorre pela reação de um grupo metileno com um hidrogênio de superfície, que é seguido pela sua propagação. Sua taxa de acúmulo ao longo do reator é:

$$\frac{dR(1)}{dz} = (k_i \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot [\bullet\text{H}] - k_p \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot R(1)) \cdot \text{Area} \quad (4.13)$$

Aplicando a condição de estado quase-estacionário à etapa de iniciação, é obtida a seguinte equação:

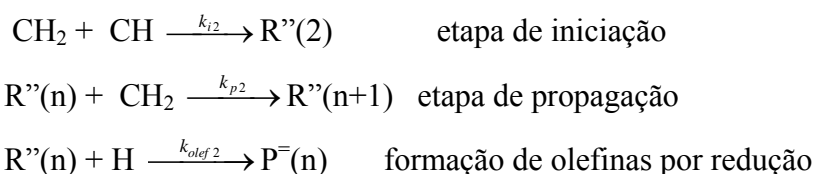
$$R(1) = \frac{k_i \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot [\bullet\text{H}]}{k_p \cdot [\bullet\text{CH}_2]} = \frac{k_i \cdot [\bullet\text{H}]}{k_p} \quad (4.14)$$

O balanço de massa para alcanos e olefinas é afetado somente pela terminação de suas cadeias em propagação, chegando às equações:

$$\frac{dP(n)}{dz} = (k_{\text{par}} \cdot [\bullet\text{H}] \cdot R(n)) \cdot \text{Area} \quad (4.15)$$

$$\frac{dP^-(n)}{dz} = (k_{\text{olef}} \cdot R(n)) \cdot \text{Area} \quad (4.16)$$

O mecanismo alquenila, também já comentado de forma genérica na revisão bibliográfica, pode ser representado pelas equações seguintes, onde ocorre a reação inicial de metileno com metino, com as posteriores inserções de metileno e isomerizações:



O balanço de massa, segundo o mecanismo alquenila, para as espécies de propagação $\text{R}''(n)$, é dependente de propagação das espécies e da terminação por redução. Uma espécie de propagação, $\text{R}''(n)$, é formada a partir de uma espécie $\text{R}''(n-1)$, e consumida pela sua própria propagação formando espécies $\text{R}''(n+1)$ e para formar uma olefina ($\text{P}^-(n)$), com n átomos de carbono em sua cadeia. Assim, a taxa de acúmulo das espécies de propagação $\text{R}''(n)$ ao longo do reator é dada por (Fernandes, 2005):

$$\frac{dR''(n)}{dz} = (k_{p2} \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot R''(n-1) - k_{p2} \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot R''(n) - k_{\text{olef}2} \cdot [\bullet\text{H}] \cdot R''(n)) \cdot \text{Area} \quad (4.17)$$

Quando se aplica o estado quase-estacionário, a termo diferencial fornecido pela Equação (4.17) (taxa de acúmulo) se anula e a concentração das espécies de propagação é dada por:

$$R''(n) = \frac{k_{p2} \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot R''(n-1)}{k_{p2} \cdot [\bullet\text{CH}_2] + k_{\text{olef}2} \cdot [\bullet\text{H}]} \quad (4.18)$$

A formação de espécies de propagação (que corresponde à etapa de iniciação para o mecanismo alquênil) ocorre pela reação de um grupo metileno com uma espécie metino de superfície, que é seguido pela sua propagação. Sua taxa de acúmulo ao longo do reator é:

$$\frac{dR''(2)}{dz} = (k_{i2} \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot [\bullet\text{CH}] - k_{p2} \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot R''(2)) \cdot \text{Area} \quad (4.19)$$

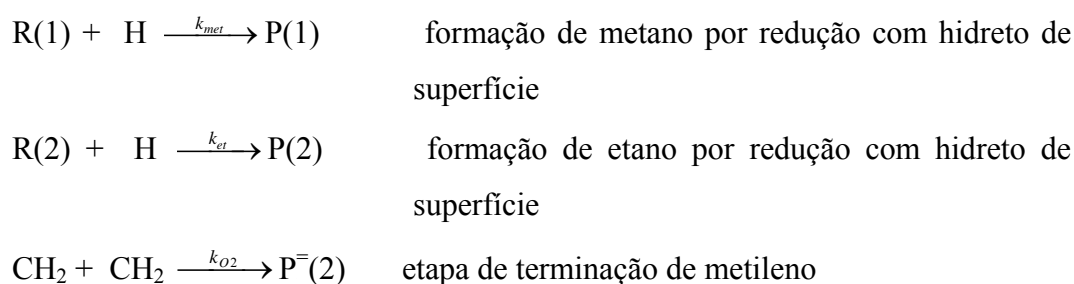
Aplicando a condição de estado quase-estacionário à etapa de iniciação, a Equação (4.19) é encontrada:

$$R''(2) = \frac{k_{i2} \cdot [\bullet\text{CH}_2] \cdot [\bullet\text{CH}]}{k_{p2} \cdot [\bullet\text{CH}_2]} = \frac{k_{i2} \cdot [\bullet\text{CH}]}{k_{p2}} \quad (4.20)$$

O balanço de massa para as olefinas produzidas pelo mecanismo alquênil é afetado somente pela terminação de suas cadeias em propagação:

$$\frac{dP^-(n)}{dz} = (k_{olef2} \cdot [\bullet\text{H}] \cdot R''(n)) \cdot \text{Area} \quad (4.21)$$

Metano, etano e eteno são formados por reações diferentes daquelas estudadas para parafinas e olefinas superiores. Suas reações são as seguintes:



A modelagem consiste em um conjunto de equações diferenciais bem como de equações algébricas baseadas em balanços de massa (Fernandes, 2005). Metano, etano e eteno são formados por reações que não envolvem espécies em propagação e tem, portanto, equações diferentes em seus balanços. Metano é formado pela reação de terminação entre a espécie metila $\bullet\text{CH}_3$, anteriormente chamado R(1), que reage com o hidrogênio superficial

em velocidade superior à de terminação da espécie $R(n)$ quando $n > 2$. De forma similar ocorre para o etano (que no caso seria o produto $P(2)$ originário do grupo $R(2)$). Já o eteno é formado pela reação entre duas espécies metileno em preferência à terminação de espécies $R(2)$ ou $R''(2)$, que não ocorrem, como visto na revisão bibliográfica. Assim, para o reator tubular, tem-se:

$$\frac{dP(1)}{dz} = k_{\text{met}} \cdot \text{Area} \cdot [\bullet H] R(1) \quad (4.22)$$

$$\frac{dP(2)}{dz} = k_{\text{et}} \cdot \text{Area} \cdot [\bullet H] R(2) \quad (4.23)$$

$$\frac{dP^-(2)}{dz} = k_{\text{O1}} \cdot \text{Area} \cdot [\bullet CH_2] \cdot [\bullet CH_2] \quad (4.24)$$

Algumas concentrações utilizadas no modelo são de espécies intermediárias, como $\bullet H$ e $\bullet CH_2$, o que dificulta suas estimativas e não estão diretamente disponíveis como condições de operações reacionais. Entretanto, uma boa estratégia consiste em substituir algebricamente essas concentrações por outras de maior facilidade de medição, como as pressões parciais dos componentes presentes no meio reacional. Quando possível, a taxa de reação global de SFT foi utilizada no lugar das concentrações das espécies intermediárias, já que essa taxa é conhecida para muitos catalisadores e depende basicamente das pressões parciais dos componentes. Para o sistema catalítico de ferro/potássio usado nos experimentos de Raje e Davis, a taxa de reação era dada por:

$$R_{\text{SFT}} = \frac{0,1106 \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}}{(P_{\text{CO}} + 3,016 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (4.2)$$

A taxa global de reação (R_{SFT}) reflete principalmente a velocidade de propagação da cadeia de hidrocarbonetos, correspondendo à velocidade de consumo da espécie $\bullet CH_2$:

$$R_{\text{SFT}} = k_p \cdot [\bullet CH_2] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} R(n) \cdot (v/\rho) \quad (4.25)$$

onde ρ se refere à densidade aparente do catalisador e v à vazão volumétrica dos gases ao longo do reator.

Assumindo a condição de estado estacionário, o termo $\sum R(n)$ pode ser considerado constante e R_{SFT} deve ser proporcional à concentração de metileno no sistema, o que representa a velocidade de formação de $\bullet CH_2$. Daí chega-se à conclusão que a concentração das espécies $\bullet CH_2$ é proporcional à velocidade de reação global.

A concentração das espécies $\bullet H$ é proporcional à sua taxa de adsorção, ou seja, proporcional à sua pressão parcial no meio reacional. Pode-se chegar a essa conclusão a partir do seguinte raciocínio: o aumento da pressão parcial de hidrogênio (H_2) determina um aumento proporcional na concentração de hidreto de superfície [$\bullet H$]. Assim, é possível alcançar as equações a seguir:

$$R_{SFT} = k_p \cdot [\bullet CH_2] \cdot \sum_{n=1}^{\infty} R(n) \cdot (v/\rho) = k_{SFT1} \cdot [\bullet CH_2] \quad (4.26)$$

$$[\bullet CH_2] = \frac{R_{SFT}}{k_{SFT1}} \quad (4.27)$$

$$[\bullet H] = k' \cdot P_{H_2} \quad (4.28)$$

onde k' se refere a uma constante de proporcionalidade para expressar a dependência da pressão parcial de H_2 pela concentração do intermediário.

A partir dos balanços de massa para a reação de SFT, com as mudanças referentes à substituição das espécies intermediárias com base na aproximação do estado estacionário e em cinética de polimerização, obtemos as equações a seguir. Substituindo a Equação (4.28) na Equação (4.14), e chamando $k'_i = k' \cdot k_i$, obtém-se a Equação (4.29):

$$R(1) = \frac{k'_i \cdot P_{H_2}}{k_p} \quad (4.29)$$

A equação final para o grupo etila, $R(2)$, via mecanismo alquila, é obtido a partir da Equação (4.12) onde se substitui o valor de n por 2. Observe que o grupo $R(2)$ não forma etileno, e, portanto não há terminação em olefina. Logo, o termo k_{olef} não necessita ser escrito na Equação (4.12) para o grupo $R(2)$. Substituindo os valores referentes às Equações (4.27) e (4.28), e chamando $k'_p = k_p / k_{SFT1}$ e $k'_{par} = k' \cdot k_{par}$, é obtida a Equação (4.30):

$$R(2) = \frac{k'_p \cdot R_{SFT} \cdot R(1)}{k'_p \cdot R_{SFT} + k'_{par} \cdot P_{H_2}} \quad (4.30)$$

Considerando que a taxa de formação de metino de superfície, $\bullet CH$, seja semelhante à de formação de grupo metileno no mecanismo alquênica, $\bullet CH_2$, substituindo a Equação (4.27) na Equação (4.20), e denominando $k'_{i2} = k_{i2} / k_{SFT1}$, pode-se deduzir a Equação (4.31) a seguir:

$$R''(2) = \frac{k'_{i2} \cdot R_{SFT}}{k_{p2}} \quad (4.31)$$

Tomando a Equação (4.12), substituindo os valores referentes às Equações (4.27) e (4.28), e chamando $k'_p = k_p / k_{SFT1}$ e $k'_{par} = k' \cdot k_{par}$, é obtida a Equação (4.32):

$$R(n) = \frac{k'_p \cdot R_{SFT}}{k'_p \cdot R_{SFT} + k'_{par} \cdot P_{H_2} + k_{olef}} \cdot R(n-1) \quad (4.32)$$

Agora, observando a Equação (4.18), substituindo os valores referentes às Equações (4.27) e (4.28), e chamando $k'_{p2} = k_{p2} / k_{SFT1}$ e $k'_{olef2} = k' \cdot k_{olef2}$, é obtida a Equação (4.33):

$$R''(n) = \frac{k'_{p2} \cdot R_{SFT}}{k'_{p2} \cdot R_{SFT} + k'_{olef2} \cdot P_{H_2}} \cdot R''(n-1) \quad (4.33)$$

As equações diferenciais para os produtos formados, divididas de acordo com o número de carbonos de cada hidrocarboneto, são fornecidas a seguir. Ao se substituir as relações obtidas nas Equações (4.28) na Equação (4.22), e chamando $k'_{met} = k' \cdot k_{met}$, pode-se chegar à Equação (4.34):

$$\frac{dP(1)}{dz} = k'_{met} \cdot Area \cdot P_{H_2} \cdot R(1) \quad (4.34)$$

Quando a relação dada na Equação (4.28) é substituída na Equação (4.23), e chamando $k'_{et} = k'.k_{et}$, é alcançada a Equação (4.35):

$$\frac{dP(2)}{dz} = k'_{et} \cdot \text{Area} \cdot P_{H_2} \cdot R(2) \quad (4.35)$$

Quando a Equação (4.27) é substituída na Equação (4.24), e se denomina $k_{O_2} = k_{O_1} / k_{SFT1}^2$, se obtém a Equação (4.36):

$$\frac{dP^-(2)}{dz} = k_{O_2} \cdot \text{Area} \cdot R_{SFT}^2 \quad (4.36)$$

Substituindo a Equação (4.28) na Equação (4.15), e realizando a operação $k'_{par} = k'.k_{par}$, pode-se obter a Equação (4.37):

$$\frac{dP(n)}{dz} = k'_{par} \cdot \text{Area} \cdot P_{H_2} \cdot R(n) \quad (4.37)$$

Finalmente, ao se substituir as Equações (4.27) e (4.28) no somatório das Equações (4.16) e (4.21), que corresponde à formação de olefinas via mecanismos alquila e alquenila, respectivamente, e escrevendo $k'_{olef2} = k'.k_{olef2}$, se deduz a Equação (4.38):

$$\frac{dP^-(n)}{dz} = k_{olef} \cdot \text{Area} \cdot R(n) + k'_{olef2} \cdot \text{Area} \cdot P_{H_2} \cdot R''(n) \quad (4.38)$$

Os parâmetros cinéticos foram estimados por um programa computacional elaborado em linguagem Fortran que fez uso do método de Levenberg-Marquardt para minimizar as somas dos quadrados, de acordo com os conceitos em análise estatística apropriados. Os parâmetros de propagação da cadeia nas equações deduzidas acima, como k_p e k'_p , para o mecanismo alquila, ou ainda k_{p2} e k'_{p2} , para o mecanismo alquenila, não são exatamente idênticos. Contudo, na estimativa de parâmetros os seus valores não apresentaram

diferença dentro do número de algarismos significativos utilizados. Assim, esses valores foram considerados iguais. Todos os parâmetros estão apresentados na Tabela 4.3:

Tabela 4.3 – parâmetros cinéticos para polimerização de CO em catalisador de ferro à 270°C (Fernandes, 2005).

Parâmetros	Estimativas
k'_i	0,4963 (MPa.m ³) ⁻¹
k'_{i2}	8,054 kg.h.mol ⁻¹ .m ⁻³
k_p	0,3530 mol ⁻¹
k_{p2}	0,4206 mol ⁻¹
k'_p	0,3520 kg.h.mol ⁻¹ .m ⁻³
k'_{p2}	0,4206 kg.h.mol ⁻¹ .m ⁻³
k'_{par}	0,02314 (MPa.m ³) ⁻¹
k_{olef}	0,003487 m ⁻³
k'_{olef2}	0,04792 (MPa.m ³) ⁻¹
k'_{met}	0,06386 (MPa.m ³) ⁻¹
k'_{et}	0,02421 (MPa.m ³) ⁻¹
k_{O2}	0,09994 kg ² .h ² .mol ⁻¹ .m ⁻⁶

4.2 Programação

As frações mássicas dos produtos da reação de SFT em reator de leito fixo com catalisador de ferro e nas condições operacionais especificadas anteriormente foram simuladas com o uso de programação em linguagem Fortran, de acordo com os modelos de reator e com o modelo cinético propostos nos itens anteriores, com a utilização de conceitos em cinética de polimerização.

Além de realizar a comparação dos valores coletados no modelo com os dados disponíveis na literatura, também foi feita uma análise estatística dos dados coletados na simulação, visando fornecer argumentos matemáticos que comprovem a eficácia da

modelagem e buscando uma comprovação da confiabilidade do modelo para a reação de SFT em reator tubular de leito fixo. Foi utilizado o *software Statistica 6.0*, e trabalhou-se com intervalo de confiança de 90% (erro tipo I) nos resultados apresentados.

A simulação se baseou de forma a apresentar os resultados em intervalos de 1 metro em 1 metro do reator. Se o reator apresentasse 10 metros, o programa de simulação faria 10 subdivisões ao longo do reator. Os valores de pressões parciais de cada componente da reação, bem como o próprio comprimento do reator, a pressão total, a velocidade de difusão gasosa ao longo do reator e a proporção entre os gases reagentes foram definidas antes de se iniciar a rotina computacional.

Ao final do 1º metro do reator, são obtidos os valores de taxas de reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT), de *water gas shift* (WGS), da composição percentual em massa de cada fração de hidrocarboneto produzido, das pressões parciais de reagentes e produtos gasosos, assim como a conversão total do monóxido de carbono em hidrocarboneto, independente do tamanho da cadeia formada. Esses dados alimentam o próximo setor (subdivisão) do reator, que por sua vez são utilizados para obter novamente valores para as variáveis mencionadas. Ao final do reator, são obtidos os valores de saída da cada variável. Esses valores finais são compilados e analisados sob o ponto de vista estatístico.

O programa, executado em linguagem Fortran por ser muito eficiente em simulações que necessitem de vários cálculos matemáticos simultâneos, é iniciado com a leitura dos parâmetros e a introdução dos valores iniciais das variáveis. De posse dos valores iniciais (para $L = 0$, a entrada do reator) uma sub-rotina é então executada, e são calculados os valores que respondem às Equações (4.2), (4.3), e de (4.29) até (4.38), que correspondem aos cálculos para as velocidades de reação para a síntese de Fischer-Tropsch (R_{SFT}) e para *water gas shift* (R_{WGS}), para os resultados (em mol/h) de $R(1)$, $R(2)$, $R''(2)$, $R(n)$ e $R''(n)$ (Equações (4.29) até (4.33)), e para os produtos finais da polimerização, $P(1)$, $P(2)$, $P^-(2)$, $P(n)$ e $P^-(n)$, cujas equações diferenciais (Equações (4.34) até (4.38)) devem ser resolvidas simultaneamente às anteriores (as de velocidade e as associadas à propagação da cadeia em estado estacionário). Os dados são impressos e novamente a sub-rotina é executada, a cada metro do reator, até que se alcance o final do reator. Um resumo do procedimento adotado para a execução do programa de simulação é mostrado no algoritmo a seguir (Figura 4.1):

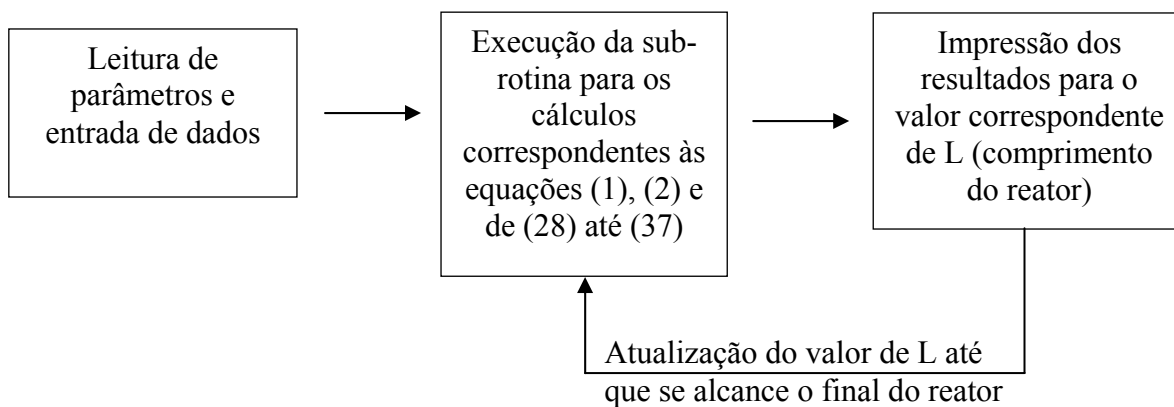


Figura 4.1 – Algoritmo para o programa de simulação

A Figura 4.2 (na página seguinte) mostra um fluxograma estrutural para o procedimento descrito. O termo L descreve o passo correspondente a cada metro do reator tubular:

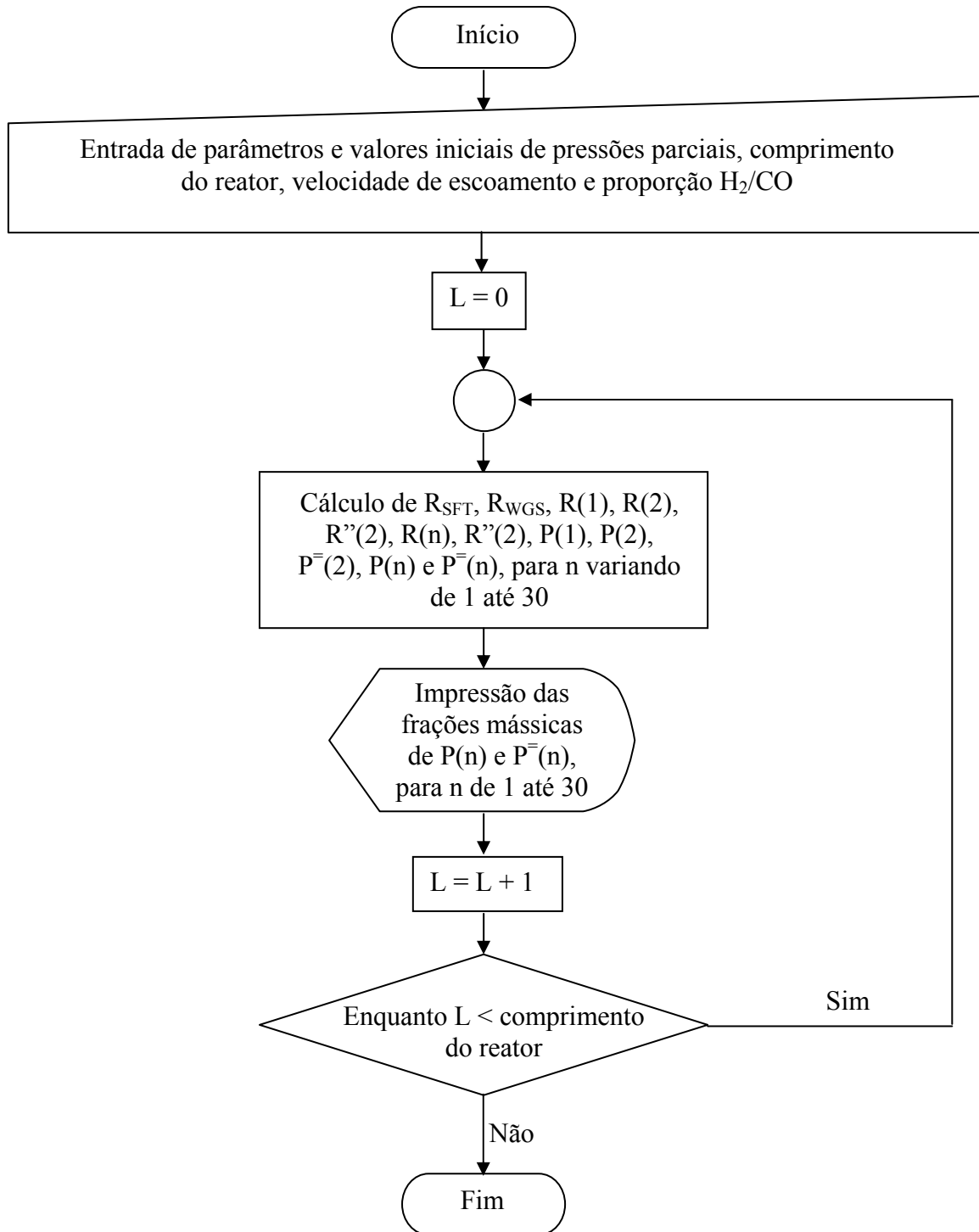


Figura 4.2 – Fluxograma estrutural para o programa de simulação

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS

5.1 Análise matemática

A partir dos conceitos em cinética de polimerização, alcançou-se um modelo matemático para a distribuição de produtos na reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) em reator de leito fixo com catalisador de ferro.

O modelo matemático foi elaborado de acordo com as aproximações de estado quasi-estacionário para o crescimento de cadeias carbônicas em polimerização utilizando os mecanismos alquil e alquenil de SFT para a propagação e a terminação da cadeia. Esse modelo admite que o reator já esteja operando em estado estacionário e que a taxa de acúmulo dos intermediários, ao longo do reator, seja igual a zero (conforme verificado no capítulo 4 – Metodologia).

A resolução da equação matemática forneceu a distribuição de produtos da reação de SFT mediante as condições previamente estabelecidas em Metodologia. Com a modificação de uma dessas condições operacionais, como a pressão total gasosa inicial de entrada no reator, obteve-se uma nova distribuição de produtos. Dessa forma, todos os fatores foram analisados e as modificações foram propostas, em intervalos pré-estabelecidos, para uma análise final dos resultados. Diante da quantidade de variáveis existentes, foram selecionadas quatro para análise. Essas variáveis foram escolhidas por serem de importância destacada em projetos de reatores tubulares de leito fixo para a reação de SFT em escala industrial. São elas:

- Proporção molar H_2/CO na entrada do reator (Proporção H_2/CO).
- Pressão total dos gases na entrada do reator (P_{total}).
- Comprimento do reator (L).
- Velocidade inicial de escoamento do fluxo gasoso (U_s).

Cada variável pode oscilar dentro de valores estabelecidos. As variações estão listadas na Tabela 5.1:

Tabela 5.1 – Variações de cada fator analisado para a simulação

Variável	Valor mínimo	Valor máximo
Proporção molar H ₂ /CO (H ₂ /CO)	0,5	2,0
Pressão total dos gases (P _{total})	10 atm	40 atm
Comprimento do reator (L)	5m	20m
Velocidade de escoamento (U _s)	1m/s	5m/s

Como a modelagem utilizou 12 equações, sendo 5 delas diferenciais, e todas devem ser resolvidas simultaneamente para cada estágio do reator (o estágio do reator foi estabelecido ser de 1 metro), foi necessário o uso de métodos matemáticos adequados para que se analisasse uma maior quantidade de possibilidades em termos de configurações operacionais. Assim, foi utilizado o método de Runge-Kutta de 5ª ordem, disponível na biblioteca do programa Fortran 6.6, que tornou a resolução das equações possível no tempo disponível.

Foram encontradas como respostas na simulação as porcentagens em massa de cinco frações da polimerização entre o monóxido de carbono (CO) e o hidrogênio (H₂), e mais o somatório de todas essas frações obtidas, para cada condição de operação, expressa em termos de conversão em hidrocarbonetos do monóxido de carbono inicial. Tem-se quatro variáveis oscilando dentro de padrões estabelecidos e cinco respostas que dependem diretamente das variações impostas nos quatro fatores iniciais. Observe a Tabela 5.2 a seguir que traz as respostas do programa de simulação:

Tabela 5.2 – Frações-resposta no programa de simulação

Respostas na simulação
Conversão em hidrocarbonetos
Gases leves
Gasolina
Querosene
Diesel
Graxas

Algumas considerações foram necessárias para melhor compreensão da Tabela 5.2. A resposta “conversão em hidrocarbonetos” fornece a conversão total, calculando-se a quantidade de monóxido de carbono que se transformou em hidrocarbonetos, já descontada a

quantidade de CO que se transforma em dióxido de carbono formado pela reação de *water gas shift* e a quantidade de CO não-consumido, como se observa resumidamente na Equação (5.1) a seguir:

$$\text{conversão em hidrocarbonetos} = \frac{n_{\text{CO}_{\text{inicial}}} - n_{\text{CO}_2 \text{ final}} - n_{\text{CO}_{\text{final}}}}{n_{\text{CO}_{\text{inicial}}}} \quad (5.1)$$

Não se levou em consideração a quantidade de carbono que se transformou em carbeto para formar a fase ativa do catalisador de ferro para a reação de SFT, segundo a equação de Boudart. Essa quantidade é negligenciável do ponto de vista matemático e foi desprezada.

Observe que “conversão em hidrocarbonetos” é dada apenas por um somatório das frações obtidas. A resposta “gases leves” reúne os hidrocarbonetos entre 1 e 5 carbonos, seja parafina ou olefina. Em “gasolina” encontramos todos os hidrocarbonetos (olefinas e parafinas) entre 6 e 8 carbonos. Na fração querosene, são obtidas as porcentagens em massa de todos os hidrocarbonetos formados entre 9 e 11 carbonos, computando-se os hidrocarbonetos saturados (parafinas) e os insaturados com apenas uma dupla ligação (olefinas). Em “diesel” foram separadas as frações de olefinas e parafinas situadas entre 12 e 20 carbonos. A resposta “graxas” nos traz a informação referente às parafinas e olefinas de 20 a 30 carbonos. Todas as frações já estão isentas da quantidade de CO transformado em CO₂ pela reação de *water gas shift*. As convenções anteriores estão resumidas na Tabela 5.3, mostrada a seguir:

Tabela 5.3: Convenções sobre cada fração-resposta no programa de simulação

Respostas na simulação	Explicação
Conversão em hidrocarbonetos	Conversão do CO inserido em hidrocarbonetos apenas
Gases leves	Conversão do CO inserido em hidrocarbonetos entre 1 e 5 carbonos
Gasolina	Conversão do CO inserido em hidrocarbonetos de 6 a 8 carbonos
Querosene	Conversão do CO inserido em hidrocarbonetos de 9 a 11 carbonos

Tabela 5.3: Convenções sobre cada fração-resposta no programa de simulação (continuação)

Respostas na simulação	Explicação
Diesel	Conversão do CO inserido em hidrocarbonetos de 12 a 20 carbonos
Graxas	Conversão do CO inserido em hidrocarbonetos de 21 a 30 carbonos

5.2 Análise estatística – 1ª parte

Graças à diversidade dos fatores analisados e da quantidade de respostas obtidas no programa de simulação do reator de leito fixo proposto para a reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT), valores de entrada para os quatro fatores analisados não podem ser simplesmente inseridos aleatoriamente, com a posterior execução o programa de simulação. Isso levaria a uma análise de resultados que não mostraria a realidade estatística intrínseca ao procedimento.

No entanto, existem modos de manter o padrão matemático da simulação com resultados dentro de intervalos de probabilidade aceitáveis, em que foi necessário lançar mão de argumentos baseados em análise estatística. Para tal análise, foi utilizado o software *Statistica 6.0* que já dispõe de diversas formas de abordagens estatísticas em várias situações.

No problema em questão, foi realizada um planejamento experimental em composto central, com quatro fatores (são as variáveis independentes, aquelas selecionadas e que devem variar dentro de limites estabelecidos na Tabela 5.1), apenas 1 bloco de variáveis, pois não há variáveis qualitativas, somente quantitativas, e em 26 corridas. Cada corrida corresponderia a um experimento que deveria ser elaborado em laboratório. Na simulação em análise, não há sentido em se realizar 2 corridas idênticas em torno do ponto central, pois as respostas seriam exatamente idênticas, já que não existiriam as influências de erros experimentais nem de caráter randômico da simulação. Também não há significado físico quando uma variável independente assume valores negativos. O planejamento composto central (também conhecido como estrela, com fator de rotacionalidade 2,0) teve 16 corridas convencionais e diferentes, com valores máximos e mínimos das variáveis independentes pré-estabelecidos, somados a outras 8 corridas em planejamento estrela e mais 2 em torno do

ponto central. Assim, seriam obtidas as 26 corridas teóricas. A Tabela 5.4 mostra o planejamento experimental executado, onde já se retiraram os termos referentes às repetições e aqueles que não apresentaram fundamentos físicos ou matemáticos:

Tabela 5.4 – Planejamento experimental proposto para a simulação

Corrida	Variáveis				Respostas (frações mássicas)					
	U _s (m/s)	P _{total} (atm)	H ₂ /CO	L (m)	Gases Leves	Gasolina	Querosene	Diesel	Graxa	Conversão (%) em HC
1	1	10	0,5	5	95,974	3,454	0,482	0,090	0,000	24,3
2	1	10	0,5	20	96,284	3,194	0,440	0,082	0,000	33,8
3	1	10	2,0	5	70,623	17,452	6,946	4,536	0,444	75,5
4	1	10	2,0	20	75,543	14,530	5,782	3,776	0,370	91,1
5	1	40	0,5	5	85,092	11,863	2,427	0,613	0,005	23,5
6	1	40	0,5	20	85,904	11,246	2,274	0,571	0,005	27,2
7	1	40	2,0	5	57,651	16,448	10,128	12,669	3,104	73,3
8	1	40	2,0	20	65,750	13,320	8,185	10,274	2,508	91,4
9	5	10	0,5	5	94,720	4,464	0,680	0,137	0,001	11,1
10	5	10	0,5	20	95,818	3,584	0,509	0,095	0,000	22,8
11	5	10	2,0	5	92,969	6,025	0,834	0,171	0,001	35,6
12	5	10	2,0	20	95,681	3,741	0,482	0,095	0,001	67,6
13	5	40	0,5	5	80,771	14,933	3,378	0,910	0,008	11,1
14	5	40	0,5	20	84,539	12,267	2,541	0,647	0,006	22,2
15	5	40	2,0	5	72,708	17,112	6,413	3,579	0,188	35,1
16	5	40	2,0	20	81,920	11,797	4,034	2,141	0,109	66,9
18	7	25	1,25	12,5	85,411	11,602	2,383	0,599	0,005	35,5
20	3	55	1,25	12,5	74,994	15,094	5,896	3,743	0,273	50,4
22	3	25	2,75	12,5	90,106	7,499	1,799	0,585	0,010	79,1
24	3	25	1,25	27,5	89,801	8,236	1,578	0,383	0,003	60,6
25(C)	3	25	1,25	12,5	88,329	9,388	1,832	0,448	0,04	50,7

Poderia parecer que a corrida de número 7 seria a mais eficiente na produção de diesel e o reator deveria ser projetado com as configurações impostas por ela. No entanto, a corrida 7, como qualquer outra corrida apresentada na Tabela 5.4, vai ser submetida a um planejamento experimental, com base estatística, para avaliar o nível de significância de cada valor obtido. Assim, não se deve simplesmente executar o programa de simulação e utilizar os melhores resultados. Todos os resultados são importantes para uma análise estatística

confiável, inclusive aqueles que, aparentemente, poderiam resultar em menores conversões em hidrocarbonetos.

O programa de simulação foi executado para cada conjunto de valores das variáveis descrito acima, no qual cada corrida tem suas variáveis dispostas da Tabela 5.4. Foram obtidas as respostas como frações mássicas de cada mistura de hidrocarbonetos conforme divisão pelo número de átomos de carbono, conforme a Tabela 5.3.

Para os experimentos de números 1 e 2, por exemplo, o programa de simulação obtém, além das respostas mostradas na Tabela 5.4, as pressões parciais de cada gás participante do processo (CO, CO₂, H₂ e H₂O), bem como as velocidades de reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT), aqui chamada R_{SFT} , e da reação secundária indesejada *water gas shift* (WGS), chamada nesta dissertação de R_{WGS} , em cada estágio do reator. O reator foi dividido em estágios, para que o programa de simulação estime os valores das variáveis ao final de cada estágio, que compreendem o início (entrada dos reagentes) e subdivisões com intervalos de 1 metro para o comprimento do reator, até que se alcançasse o último estágio, ao final do reator, com a composição final de saída de cada produto e de cada reagente não consumido. A simulação forneceu a porcentagem de cada fração produzida em cada trecho do reator. Observe que se o planejamento experimental sugere um reator de 20 metros, haverá 20 subdivisões dentro do reator (uma subdivisão para cada metro).

As unidades foram especificadas com detalhes para que não existissem problemas em termos de fatores de conversão. Assim, as pressões foram fornecidas em MPa (a não ser que se expresse explicitamente outra unidade), as taxas de reação para a reação global de síntese de Fischer-Tropsch (R_{SFT}) e da reação de *water gas shift* (R_{WGS}) em mol.kg⁻¹.h⁻¹, as conversões estão em percentual, bem como as frações de cada produto formado. Observe as Tabelas 5.5 e 5.6, para o experimento 1, em que foi realizada simulação de uma corrida para um reator de 5 metros, e as Tabelas 5.7 e 5.8, para o experimento 2, em que foi realizada a simulação de uma corrida para um reator de 20 metros, referentes, respectivamente, às linhas 1 e 2 do planejamento experimental (Tabela 5.4):

Tabela 5.5 – Dados de pressão dos gases, de velocidades de reação e de conversão a cada metro do reator para o experimento 1 do planejamento

L (metro)	Pressão H₂	Pressão CO	Pressão H₂O	Pressão CO₂	R_{SFT}	R_{WGS}	Conversão em HC (%)
0	0,670	0,330	0,000	0,000	0,000	0,00000	0,00
1	0,592	0,185	0,071	0,004	0,014	0,00015	11,1
2	0,546	0,112	0,104	0,010	0,009	0,00017	16,9
3	0,516	0,072	0,121	0,016	0,006	0,00018	20,5
4	0,494	0,048	0,130	0,023	0,004	0,00019	22,7
5	0,477	0,034	0,133	0,030	0,003	0,00019	24,3

Tabela 5.6 – Dados de porcentagens de cada fração de produtos obtidos a cada metro do reator para o experimento 1 do planejamento

L (metro)	Gases leves	Gasolina	Querosene	Diesel	Graxas
1	95,14	4,138	0,608	0,117	0,0005
2	95,53	3,818	0,546	0,102	0,0004
3	95,75	3,638	0,514	0,096	0,0004
4	95,88	3,527	0,494	0,092	0,0004
5	95,97	3,454	0,482	0,090	0,0003

Tabela 5.7 – Dados de pressão dos gases, de velocidades de reação e de conversão a cada metro do reator para o experimento 2 do planejamento

L (metro)	Pressão H₂	Pressão CO	Pressão H₂O	Pressão CO₂	R_{SFT}	R_{WGS}	Conversão em HC (%)
0	0,670	0,330	0,000	0,000	0,000	0,00000	0,000
1	0,592	0,185	0,071	0,004	0,014	0,00015	11,1
2	0,546	0,112	0,104	0,010	0,009	0,00017	16,9
3	0,516	0,072	0,121	0,016	0,006	0,00018	20,5
4	0,494	0,048	0,130	0,023	0,004	0,00019	22,7
5	0,477	0,034	0,133	0,030	0,003	0,00019	24,3
6	0,462	0,025	0,134	0,037	0,002	0,00019	25,4
7	0,450	0,020	0,133	0,044	0,002	0,00019	26,4
8	0,438	0,017	0,131	0,051	0,001	0,00019	27,1
9	0,426	0,016	0,128	0,058	0,001	0,00019	27,8

Tabela 5.7 – Dados de pressão dos gases, de velocidades de reação e de conversão a cada metro do reator para o experimento 2 do planejamento (continuação)

L (metro)	Pressão H₂	Pressão CO	Pressão H₂O	Pressão CO₂	R_{SFT}	R_{WGS}	Conversão em HC (%)
10	0,415	0,014	0,126	0,064	0,001	0,00019	28,4
11	0,404	0,014	0,122	0,071	0,001	0,00019	28,9
12	0,394	0,013	0,119	0,078	0,001	0,00019	29,5
13	0,383	0,013	0,116	0,085	0,001	0,00019	30,0
14	0,373	0,013	0,113	0,092	0,001	0,00019	30,6
15	0,362	0,012	0,109	0,099	0,001	0,00019	31,1
16	0,352	0,012	0,106	0,106	0,001	0,00019	31,6
17	0,341	0,012	0,102	0,113	0,001	0,00019	32,2
18	0,331	0,012	0,099	0,120	0,001	0,00019	32,7
19	0,320	0,012	0,096	0,127	0,001	0,00019	33,2
20	0,310	0,011	0,092	0,134	0,001	0,00019	33,8

Tabela 5.8 – Dados de porcentagens de cada fração de produtos obtidos a cada metro do reator para o experimento 2 do planejamento

L (metro)	Gases leves	Gasolina	Querosene	Diesel	Graxas
1	95,14	4,138	0,608	0,117	0,0005
2	95,53	3,818	0,546	0,102	0,0004
3	95,75	3,638	0,514	0,096	0,0004
4	95,88	3,527	0,494	0,092	0,0004
5	95,97	3,454	0,482	0,090	0,0003
6	96,03	3,402	0,474	0,088	0,0003
7	96,08	3,364	0,467	0,087	0,0003
8	96,11	3,335	0,462	0,086	0,0003
9	96,14	3,312	0,459	0,085	0,0003
10	96,16	3,293	0,456	0,084	0,0003
11	96,19	3,277	0,453	0,084	0,0003
12	96,20	3,263	0,451	0,083	0,0003
13	96,22	3,251	0,449	0,083	0,0003
14	96,23	3,240	0,447	0,082	0,0003

Tabela 5.8 – Dados de porcentagens de cada fração de produtos obtidos a cada metro do reator para o experimento 2 do planejamento (continuação)

L (metro)	Gases leves	Gasolina	Querosene	Diesel	Graxas
15	96,24	3,231	0,446	0,082	0,0003
16	96,25	3,222	0,445	0,082	0,0003
17	96,26	3,214	0,443	0,082	0,0003
18	96,27	3,207	0,442	0,082	0,0003
19	96,28	3,200	0,441	0,081	0,0003
20	96,28	3,194	0,440	0,081	0,0003

Evidentemente, nas Tabelas 5.6 e 5.8 não há dados de conversão no início do reator, pois os produtos ainda não foram formados nem sequer os reagentes convertidos.

Essas quatro últimas tabelas mostraram apenas um pequeno conjunto de condições operacionais que foram utilizadas na simulação. Mas, de acordo com a Tabela 5.4, há também outras 19 corridas a serem utilizadas no programa de simulação da reação de SFT. Para cada experimento foram geradas duas tabelas semelhantes às Tabelas 5.5 e 5.6, totalizando 42 tabelas. Essas tabelas seriam de difícil análise e muitos detalhes poderiam passar despercebidos, sem que a devida relevância houvesse sido avaliada. Assim, novamente a análise estatística pode fornecer boas indicações de qual fator em cada situação deve ser mais relevante.

3. Análise estatística – 2ª parte

Nesta segunda etapa da análise estatística foi realizada uma análise dos resultados em relação às cinco variáveis dependentes cujas frações foram monitoradas ao longo do comprimento do reator para cada conjunto de condições operacionais, citadas na Tabela 5.1.

Tomando como exemplo a fração gasolina, que compreende os hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos entre 6 e 8 carbonos, obteve-se a seguinte tabela de efeitos estatísticos (Tabela 5.9). A Tabela 5.9 mostra os efeitos estatísticos de 1ª ordem (designados por L na coluna da esquerda da tabela), de 2ª ordem (designados por Q), além da influência dos efeitos de interação entre os fatores associados dois a dois. As interações com três ou quatro fatores

associados não foram consideradas porque seus efeitos eram estatisticamente negligenciáveis. Observe:

Tabela 5.9 – Dados estatísticos para a fração gasolina

	Efeito principal	Erro padrão	Teste t de Student (6)	Valor p	limite de confiança inf (90%)	limite de confiança sup (90%)
(1) – (L)	-0,294	2,770	-0,106	0,912	-5,677	5,087
(1) – (Q)	6,244	3,437	1,816	0,119	-0,436	12,924
(2) – (L)	9,716	2,770	3,507	0,013	4,334	15,098
(2) – (Q)	0,312	3,437	0,091	0,931	-6,368	6,991
(3) – (L)	-2,878	2,770	-1,039	0,339	-8,261	2,504
(3) – (Q)	-5,825	3,437	-1,694	0,141	-12,504	0,855
(4) – (L)	-3,811	2,770	-1,376	0,218	-9,193	1,571
(4) – (Q)	2,525	3,437	0,735	0,490	-4,154	9,205
1L por 2L	6,763	2,437	2,775	0,032	2,028	11,499
1L por 3L	-8,034	2,437	-3,297	0,016	-12,770	-3,298
1L por 4L	-1,186	2,437	-0,487	0,644	-5,922	3,549
2L por 3L	-5,255	2,437	-2,156	0,074	-9,990	-0,519
2L por 4L	-1,513	2,437	-0,621	0,558	-6,249	3,223
3L por 4L	-2,595	2,437	-1,064	0,328	-7,331	2,140

A variável “velocidade de escoamento gasoso” (Us) foi designada por (1) na Tabela 5.9; a variável “pressão total” foi denominada (2) na Tabela 5.9, assim como a variável “proporção H₂/CO” foi denominada (3) e “comprimento do reator” foi denominado (4). Assim, a linha (1) – L se refere à variação linear (ou de 1ª ordem) para o fator “velocidade de escoamento em fase gasosa”, enquanto a linha 1L por 2L simboliza a influência de 1ª ordem para a interação entre a velocidade de escoamento e a pressão total.

O valor p é um teste de hipótese e fornece a probabilidade de a hipótese nula ser rejeitada. São considerados significantes os fatores (variáveis) cujos valores de p são inferiores ao valor aceito como limite para erro tipo I (rejeitar a hipótese nula), que foi adotado como 10% (ou 0,10) nessa dissertação. Assim, de acordo com os valores de p para

cada fator, percebe-se que na fração gasolina são significantes os seguintes fatores (em negrito na Tabela 5.9):

- Pressão total;
- Velocidade de escoamento por pressão total;
- Velocidade de escoamento por proporção H₂/CO e
- Proporção H₂/CO pela pressão total.

Vejam a tabela de fatores na Tabela 5.10 para a fração diesel, que inclui os hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos de 12 a 20 carbonos. A notação adotada foi a mesma utilizada para a fração gasolina na Tabela 5.9:

Tabela 5.10 – Dados estatísticos para a fração diesel.

	Efeito principal	Erro padrão	Teste t de Student (6)	Valor p	limite de confiança inf (90%)	limite de confiança sup (90%)
(1) – (L)	-4,565	2,173	-2,101	0,080	-8,786	-0,343
(1) – (Q)	5,565	2,696	2,064	0,085	0,325	10,804
(2) – (L)	5,862	2,173	2,698	0,036	1,641	10,084
(2) – (Q)	2,456	2,696	0,911	0,397	-2,783	7,696
(3) – (L)	2,911	2,173	-1,340	0,229	-1,311	7,132
(3) – (Q)	-2,734	2,696	-1,015	0,349	-7,977	2,502
(4) – (L)	-0,338	2,173	-0,156	0,881	-4,560	3,883
(4) – (Q)	2,536	2,696	0,941	0,383	-2,703	7,776
1L por 2L	-2,493	1,912	-1,304	0,240	-6,208	1,221
1L por 3L	-7,229	1,912	-3,781	0,009	-10,943	-3,514
1L por 4L	0,390	1,912	0,204	0,845	-3,325	4,105
2L por 3L	4,991	1,912	2,611	0,040	1,277	8,706
2L por 4L	-0,915	1,912	-0,479	0,649	-4,630	2,800
3L por 4L	-1,213	1,912	-0,635	0,549	-4,928	2,501

De acordo com os valores de p para cada fator (ou variável), nota-se que na fração diesel são significantes os seguintes fatores (em negrito na Tabela 5.10):

- Velocidade de escoamento;
- Pressão total;
- Velocidade de escoamento pela proporção H₂/CO e
- Proporção H₂/CO pela pressão total.

As Tabelas 5.11 e 5.12, listadas a seguir, trazem as influências de efeitos estatísticos para a fração graxa e para a conversão total em hidrocarbonetos, com as mesmas notações usadas para as Tabelas 5.9 e 5.10:

Tabela 5.11 – Dados estatísticos para a fração graxa.

	Efeito principal	Erro padrão	Teste t de Student (6)	Valor p	limite de confiança inf (90%)	limite de confiança sup (90%)
(1) – (L)	-1,326	0,741	-1,789	0,124	-3,139	0,487
(1) – (Q)	1,335	0,919	1,452	0,197	-0,915	3,584
(2) – (L)	0,867	0,741	1,170	0,286	-0,946	2,680
(2) – (Q)	0,055	0,919	0,059	0,954	-2,195	2,305
(3) – (L)	0,652	0,741	0,880	0,412	-1,161	2,465
(3) – (Q)	-0,463	0,919	-0,504	0,633	-2,713	1,787
(4) – (L)	0,046	0,741	0,062	0,952	-1,767	1,859
(4) – (Q)	0,578	0,919	0,628	0,553	-1,672	2,827
1L por 2L	-1,266	0,652	-1,941	0,100	-2,861	0,329
1L por 3L	-1,724	0,652	-2,645	0,038	-3,319	-0,129
1L por 4L	0,165	0,652	0,253	0,808	-1,430	1,760
2L por 3L	1,426	0,652	2,188	0,071	-0,169	3,021
2L por 4L	-0,170	0,652	-0,260	0,803	-1,765	1,425
3L por 4L	-0,210	0,652	-0,322	0,758	-1,805	1,385

Tabela 5.12 – Dados estatísticos para a conversão total em hidrocarbonetos.

	Efeito principal	Erro padrão	Teste t de Student (6)	Valor p	limite de confiança inf (90%)	limite de confiança sup (90%)
(1) – (L)	-0,313	0,036	-8,659	0,0001	-0,384	-0,243
(1) – (Q)	0,046	0,045	1,026	0,3445	-0,041	0,133
(2) – (L)	-0,012	0,036	-0,332	0,7515	-0,082	0,058
(2) – (Q)	-0,006	0,045	-0,133	0,8988	-0,093	0,081
(3) – (L)	0,527	0,036	14,571	0,0000	0,457	0,598
(3) – (Q)	-0,206	0,045	-4,582	0,0037	-0,293	-0,119
(4) – (L)	0,283	0,036	7,830	0,0002	0,213	0,354

Tabela 5.12 – Dados estatísticos para a conversão total em hidrocarbonetos (continuação)

	Efeito principal	Erro padrão	Teste t de Student (6)	Valor p	limite de confiança inf (90%)	limite de confiança sup (90%)
(4) – (Q)	-0,094	0,045	-2,106	0,0798	-0,182	-0,007
1L por 2L	0,022	0,032	0,680	0,5219	-0,040	0,084
1L por 3L	-0,238	0,032	-7,463	0,0003	-0,299	-0,176
1L por 4L	0,112	0,032	3,516	0,0126	0,050	0,174
2L por 3L	0,013	0,032	0,422	0,6873	-0,048	0,075
2L por 4L	-0,011	0,032	-0,355	0,7348	-0,073	0,051
3L por 4L	0,173	0,032	5,435	0,0016	0,111	0,235

A fração graxa, cuja estatística está na Tabela 5.11, apresenta dependência estatisticamente comprovada dos seguintes fatores, que estão em negrito na referida tabela:

- Velocidade de escoamento por pressão total;
- Velocidade de escoamento por proporção H₂/CO e
- Proporção H₂/CO pela pressão total.

A conversão total em hidrocarbonetos, como se observa pelos termos em negrito na Tabela 5.12, apresenta dependência de uma série de fatores estatisticamente significativos

(lembrando que são significativos os fatores que possuem fator p inferior a 10%), que são listados a seguir:

- Velocidade de escoamento;
- Proporção H₂/CO;
- Comprimento do reator;
- Velocidade de escoamento pela proporção H₂/CO;
- Velocidade de escoamento pelo comprimento do reator e
- Proporção H₂/CO pelo comprimento do reator.

Observou-se inicialmente que nenhuma das frações estudadas (gases leves, gasolina, querosene, diesel e graxa) havia dependido do comprimento do reator. Esse resultado poderia parecer ser incoerente, uma vez que, em projetos de reatores industriais um dos principais fatores envolvidos em sua execução é o comprimento do reator. Contudo, essa dependência está de acordo com a expectativa da simulação. Na programação da simulação do comportamento da reação, estudou-se a fração de componentes a cada metro do reator. Apesar desses números serem diferentes para cada trecho do reator, percentualmente eles seguem uma proporção aproximadamente esperada. Diante dessa análise inicial, a única grandeza capaz de depender do comprimento do reator seria a conversão total em hidrocarbonetos. De fato, quanto maior o comprimento de um reator, mais tempo haverá disponível para que o gás CO que atravessa o leito catalítico se transforme em hidrocarboneto, mesmo que não haja conversão desse gás em hidrocarbonetos de alta massa molecular. Esses resultados podem ser observados nas Tabelas 5.11 e nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11, referentes à conversão total em hidrocarbonetos.

Esses fatores analisados são os mais significativos, do ponto de vista estatístico, para as frações gasolina, diesel e graxa e para a conversão total em hidrocarbonetos. Ainda poderiam ser realizadas análises semelhantes para as frações gases leves e querosene, mas estas últimas apresentam menor valor comercial que as frações mais desejadas (diesel, graxa e gasolina). Contudo, mesmo relatando os resultados de apenas três frações, gasolina, diesel e graxa, e para um somatório de cada fração, a conversão total em hidrocarbonetos, houve dificuldade em se avaliar corretamente a influência de cada fator. Uma visão mais abrangente, mostrando gráficos de superfície relacionando a variável com os fatores mais significativos, dois a dois, é extremamente útil, como mostra a Figura 5.1:

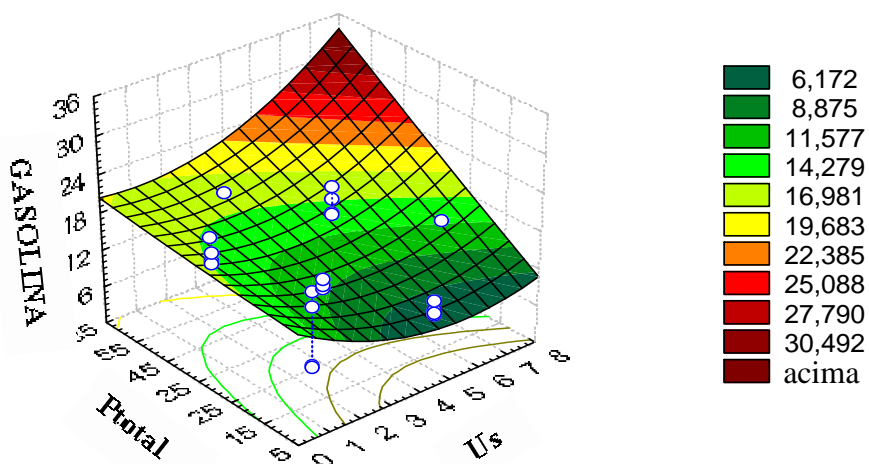


Figura 5.1 – Fração gasolina em função da pressão total e da velocidade de escoamento.

A Figura 5.1 mostra com nitidez o rendimento do reator, em função de variáveis estatisticamente significativas, como a pressão total de entrada no reator e a velocidade de escoamento. A fração gasolina pode ser aumentada com o aumento da pressão total e da velocidade de escoamento. O aumento da pressão total se relaciona diretamente ao aumento da concentração dos reagentes, que, por sua vez, aumenta a velocidade da reação de crescimento da cadeia carbônica. Observou-se que a fração gasolina, apesar de não possuir cadeia muito longa, apresentava dependência expressiva da pressão total dos gases reagentes na entrada do reator. Essa variável se mostra mais importante por estar associada com a velocidade de escoamento dos gases reagentes hidrogênio e monóxido de carbono, que se relaciona com o tempo de residência das espécies reagentes a cada momento da reação de crescimento da cadeia ao longo do reator. Maiores velocidades de escoamento resultaram em menores tempos de residência, o que favoreceu o crescimento de frações mais leves, como a fração gasolina.

A Figura 5.2 mostra a fração gasolina em função da proporção H_2/CO e da velocidade de escoamento:

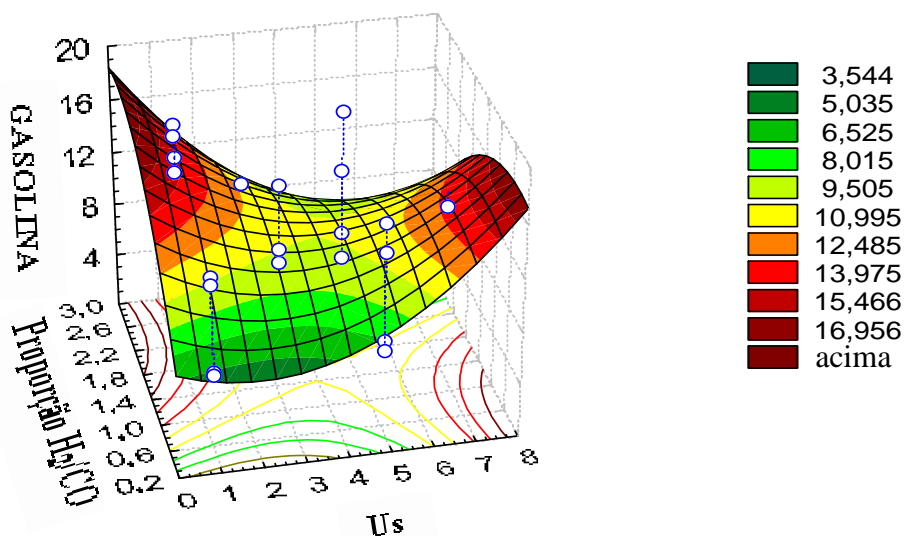


Figura 5.2 – Fração gasolina em função da proporção H₂/CO e da velocidade de escoamento.

O aumento da proporção de entrada dos gases reagentes H₂ e CO aumenta a velocidade de terminação da cadeia carbônica em crescimento (lembre-se sempre que a reação de síntese de Fischer-Tropsch, SFT, é uma reação de polimerização), o que aumenta a conversão dos reagentes em frações mais leves. Como a fração gasolina não é constituída por hidrocarbonetos de cadeias muito longas (na verdade a fração gasolina engloba os hidrocarbonetos entre 6 e 8 carbonos) ela é favorecida, até certo ponto, pelo aumento da proporção de entrada entre os gases reagentes H₂ e CO. A Figura 5.2 mostra que o aumento da proporção H₂/CO somente exerce influência positiva para a fração gasolina se a velocidade de escoamento desses gases for reduzida, o que sugere que esse crescimento da cadeia carbônica só se observa em situações de maior tempo de residência dos reagentes dentro do reator. Para maiores velocidades de escoamento, que se relacionam diretamente a tempos de residência menores, a velocidade de terminação da cadeia, e conseqüentemente a proporção H₂/CO, não deve ser tão grande, pois não haveria tempo hábil para crescimento da cadeia ao longo do reator, mesmo que se analise cadeias com número relativamente pequeno de átomos de carbono, como a fração gasolina. Assim, diante dos resultados das Figuras 5.1 e 5.2, pode-se otimizar a fração gasolina operando o reator em condições de proporções H₂/CO moderadas, altas velocidades de escoamento, e para compensar os menores tempos de residência, alta pressão total (que aumenta a concentração dos reagentes e, conseqüentemente, a frequência de colisões entre as moléculas reagentes).

Para melhorar a análise, observou-se mais um gráfico de superfície (Figura 5.3) explorando a fração gasolina em função de fatores estatisticamente significativos: a pressão total e a proporção dos gases H_2 e CO:

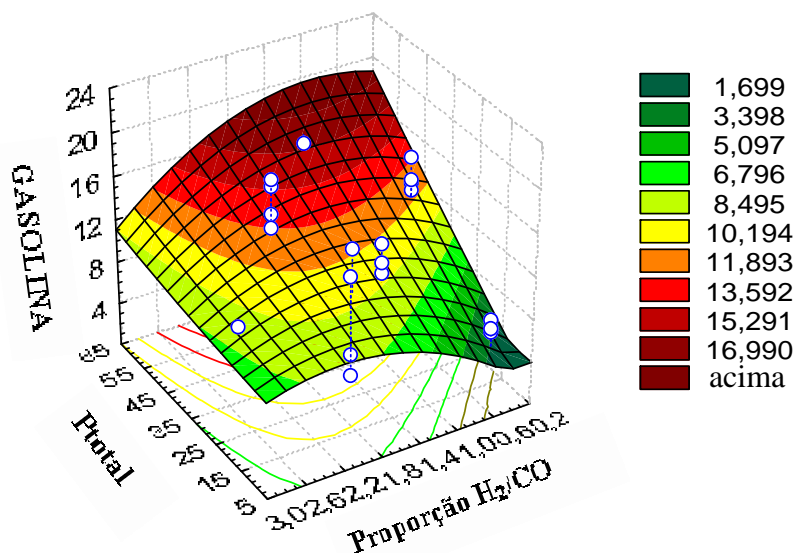


Figura 5.3 – Fração gasolina em função da proporção H_2/CO e da pressão total.

Na verdade, a Figura 5.3 confirma os resultados obtidos nas Figuras 5.1 e 5.2, pois visando otimizar a conversão em gasolina, o reator deve operar em condições de alta pressão dos gases reagentes, com uma proporção entre os gases hidrogênio e monóxido de carbono moderada (entre 1,0 e 2,0) e com velocidade de escoamento elevada. A Figura 5.3 serviu apenas para uma confirmação da informação já obtida, pois a análise está sendo realizada observando os fatores dois a dois, quando todos os fatores deveriam ser analisados juntos. Note ainda que o fato de a análise final dos três gráficos nos levar à mesma conclusão final mostra a conveniência da modelagem matemática.

A fração diesel, que abrange hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos de 12 a 20 carbonos, de acordo com os fatores estatisticamente significativos já discutidos anteriormente e dispostos na Tabela 5.10, também pode ter sua conversão discutida em três gráficos de superfície. Observe a Figura 5.4 exposta a seguir:

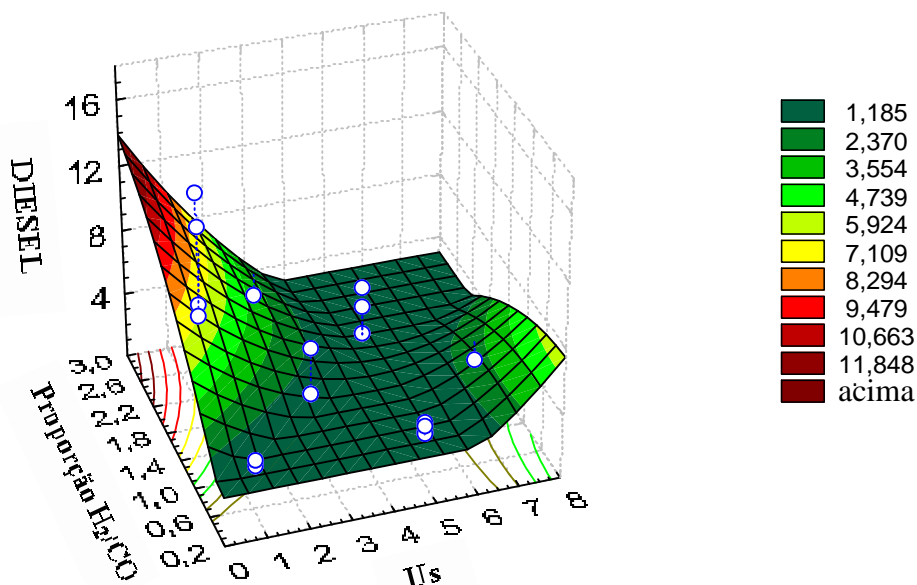


Figura 5.4 – Fração diesel em função da proporção H_2/CO e da velocidade de escoamento.

A Figura 5.4 é útil na análise dos dados da simulação do reator. Como a fração diesel tem cadeias carbônicas entre 12 e 20 carbonos, o crescimento de sua cadeia deve ser relevante, o que remete à necessidade de tempos de residência mais elevados, em relação à cadeia carbônica em crescimento no interior do reator. Por isso, é compreensível que a fração diesel aumente para menores velocidades de escoamento em valores mais altos da proporção entre os gases hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO). Poderia parecer incoerente que a fração diesel aumentasse seu rendimento para altas proporções H_2/CO , já que anteriormente observou-se que para maiores valores da proporção entre os gases reagentes hidrogênio e monóxido de carbono (proporção H_2/CO) seria esperado que as taxas de terminação da cadeia também fossem maiores, o que levaria o processo a maiores conversões em frações de hidrocarbonetos mais leves. Evidentemente, o raciocínio apresentado continua válido, mas deve-se perceber que cada fator não atua isoladamente, e sim em conjunto com outras variáveis em análise. Nesse caso, percebeu-se que a conversão em diesel aumentou para altos valores da proporção H_2/CO em associação a elevados tempos de residência dos reagentes ao longo do reator, dado pelas baixas velocidades de escoamento, que terminava por compensar a não confirmada tendência a aumentar a conversão em frações mais leves.

Veja agora outro gráfico de superfície (Figura 5.5) para a fração diesel:

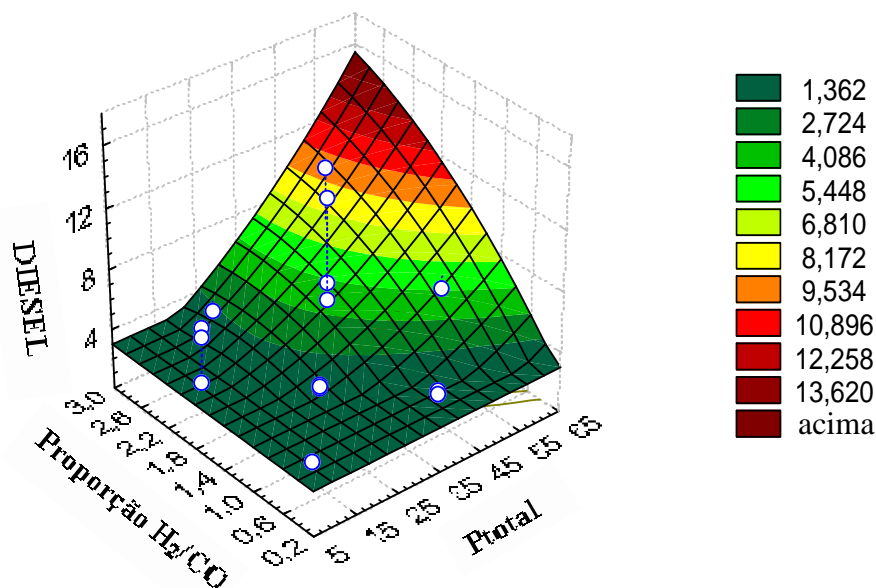


Figura 5.5 – Fração diesel em função da proporção H_2/CO e da pressão total.

Na Figura 5.5 a proporção entre os gases reagentes hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO) se mostrou, como na figura anterior (Figura 5.4), muito importante para o crescimento da cadeia carbônica e para o aumento do rendimento em hidrocarbonetos de 12 a 20 carbonos (fração diesel). Observou-se que, associada à proporção H_2/CO , o aumento da pressão total favoreceria um maior rendimento em diesel, uma característica que se mostra importante para o estudo da conversão em diesel desse tipo de reação para esse tipo de leito catalítico. É sempre importante lembrar que o aumento da pressão total sugere um aumento na concentração dos reagentes e, por conseqüência, um aumento da velocidade das reações que regem o crescimento da cadeia carbônica ao longo do reator, sendo, portanto, compreensível que para maiores conversões em diesel se utilize um reator operando em pressão elevada. A análise em conjunto das Figuras 5.4 e 5.5 leva à conclusão que, visando maiores conversões na fração diesel, o reator deve ser operado em condições de pressão elevada, com baixa velocidade de escoamento dos gases reagentes (para aumentar o tempo de residência e favorecer o crescimento da cadeia) e em proporção de gases reagentes relativamente alta. Esse resultado é confirmado pela análise do próximo gráfico estatisticamente significativo, disposto na Figura 5.6:

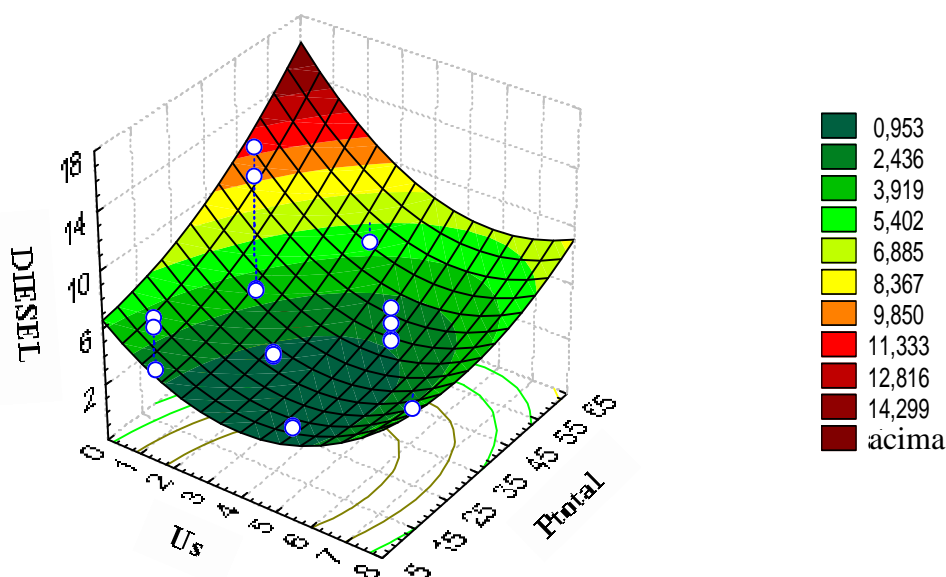


Figura 5.6 – Fração diesel em função da velocidade de escoamento e da pressão total.

Na Figura 5.6 observa-se que pressões totais elevadas e baixas velocidades de escoamento dos reagentes gasosos, para aumentar o tempo de residência no reator de leito fixo, aumentaram expressivamente o rendimento em diesel para a reação de SFT realizada no reator em estudo. Em conjunto com uma maior proporção H_2/CO tem-se a condição operacional otimizada para maiores conversões na fração diesel.

Merece também atenção especial a análise referente à conversão de hidrocarbonetos na fração graxa a partir de fatores estatisticamente significativos, conforme estudo realizado e comentado na Tabela 5.11. Primeiramente, observe-se que os fatores isoladamente não são significantes do ponto de vista estatístico, fazendo-se buscar a associação de fatores significativos, dois a dois, para que seja realizada, como nas frações gasolina e diesel, a análise de otimização do reator para a conversão na fração desejada. Observe então a Figura 5.7 em função da proporção de gases reagentes H_2 e CO com relação à velocidade de escoamento gasoso:

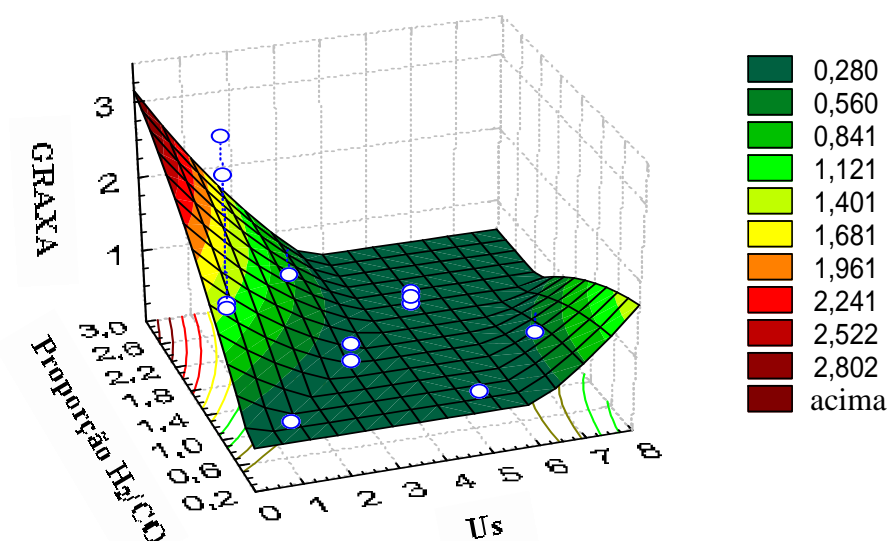


Figura 5.7 – Fração graxa em função da velocidade de escoamento e da proporção H_2/CO .

O perfil do gráfico é muito parecido com o da Figura 5.4, referente à fração diesel, pois a formação de graxas ao longo do reator também requer um crescimento da cadeia carbônica expressivo para alcançar o número de átomos de carbonos da fração graxa (20 a 30 carbonos). É bom que se perceba que, para melhorar o crescimento da cadeia, uma baixa velocidade de escoamento implica em maior conversão em frações mais pesadas, devido ao aumento do tempo de residência no reator. Mais uma vez, o aumento da quantidade de gás hidrogênio, em relação à quantidade de monóxido de carbono (proporção H_2/CO), poderia parecer incoerente quando analisado isoladamente, pois o aumento proporcional da quantidade de hidrogênio aumenta a tendência à terminação das cadeias carbônicas no processo de polimerização que caracteriza a reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) e aumenta a conversão em frações mais leves. Contudo, em associação a elevados tempos de residência das espécies reagentes no reator causado pelas baixas velocidades de escoamento dos gases reagentes, esse efeito de terminação da cadeia é revertido para terminações de cadeia em comprimento maior, favorecendo uma maior conversão em frações mais pesadas, como diesel (Figura 5.4) e graxa (Figura 5.7).

A Figura 5.8 mostra a influência da pressão total em associação com a proporção entre os gases reagentes H_2 e CO :

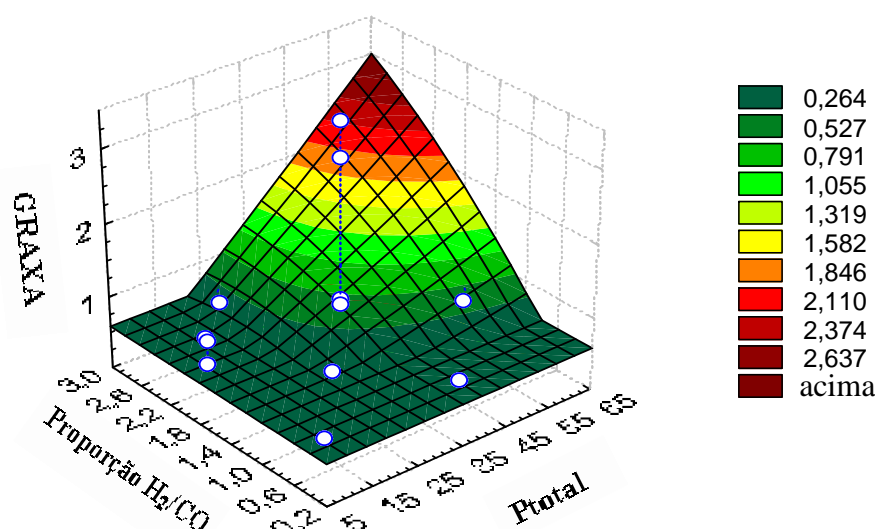


Figura 5.8 – Fração graxa em função da pressão total e da proporção H_2/CO .

Como já havia sido discutido anteriormente o aumento da pressão total têm se revelado uma variável decisiva para aumentar a conversão em frações mais pesadas, como diesel e graxa, o que mostra a importância do aumento da pressão gasosa total para o favorecimento do crescimento da cadeia carbônica na reação de SFT. O aumento da pressão total aumenta a concentração dos reagentes ao longo do reator, o que favorece o aumento da frequência de colisões entre as espécies reagentes e, conseqüentemente, o aumento da velocidade das reações de crescimento das cadeias carbônicas características da reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT). Como analisado logo após a apresentação da Figura 5.7 para a fração diesel, o aumento da quantidade de hidrogênio em relação à quantidade de monóxido de carbono, associado ao aumento de pressão, favoreceu expressivamente a reação de polimerização e, conseqüentemente, o crescimento da cadeia carbônica. Logo, pode-se concluir que a conversão na fração graxa é favorecida da mesma forma que aquela para a fração diesel: alta pressão total dos gases reagentes, alta proporção de entrada dos gases reagentes (proporção H_2/CO) associada à baixa velocidade de escoamento.

Agora analisar-se-á curvas referentes à conversão total em hidrocarbonetos, que corresponde à fração do número de moles de carbono inicial que se converteu em hidrocarboneto, independente do tamanho da cadeia carbônica alcançada pelo processo de polimerização da reação de SFT. É interessante lembrar, de acordo com a Tabela 5.12, que a conversão total depende da variável comprimento do reator, ao contrário das frações gasolina, diesel e graxas, mas não traz influência estatística alguma em relação à pressão total dos gases reagentes, que tanto havia influenciado as conversões em gasolina, diesel e graxas. Esse fato

faz sentido porque a simulação para a reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) divide o reator em estágios de comprimento unitário. Por exemplo, para um reator de 10 metros, o reator terá 10 subdivisões de 1 metro cada. A conversão total depende do comprimento do reator, mas cada fração individualmente não depende. Isso ocorre porque, a cada comprimento unitário do reator, a conversão total aumenta, mas a distribuição dos produtos dentro dessa conversão se mantém praticamente constante. Já o aumento da pressão total gera um aumento na concentração das espécies reagentes dentro do reator, que por sua vez aumenta a velocidade das reações de crescimento da cadeia carbônica. Assim, como a conversão total em hidrocarbonetos não faz menção para qual comprimento a cadeia foi formada (se o monóxido de carbono se transformou em um hidrocarboneto de 1 ou de 15 carbonos é indiferente), faz sentido que essa variável não dependa da pressão total dos gases reagentes no reator.

Antes de qualquer análise gráfica estatística, é bom que, diante dos argumentos apresentados anteriormente, se defina corretamente a dependência para a conversão total em hidrocarbonetos. Espera-se que dependa de forma bastante expressiva da proporção entre os gases reagentes no início do reator (proporção H_2/CO), da velocidade de escoamento, além do já mencionado comprimento do reator. Uma maior proporção entre os gases hidrogênio e monóxido de carbono, já se sabe, aumenta a taxa de terminação das cadeias carbônicas (analisando isoladamente) e aumenta a conversão em frações mais leves. Mas nesse momento não se está a analisar se a conversão do CO ocorreu para frações de hidrocarbonetos mais leves ou mais pesadas. Simplesmente se quer analisar se a conversão do monóxido de carbono em hidrocarboneto ocorreu. Dessa forma, o aumento da proporção H_2/CO deve aumentar significativamente a conversão total em hidrocarbonetos. A velocidade de escoamento, como também já discutido anteriormente, influenciou na conversão total porque está diretamente relacionada com o tempo de residência das espécies reagentes ao longo do nosso reator tubular, o qual está relacionado com o crescimento das cadeias carbônicas no reator, o que, evidentemente, influencia na conversão total.

É mostrada na Figura 5.9 a curva de superfície da conversão total em hidrocarbonetos em função da velocidade de escoamento e da proporção dos gases reagentes, hidrogênio e monóxido de carbono:

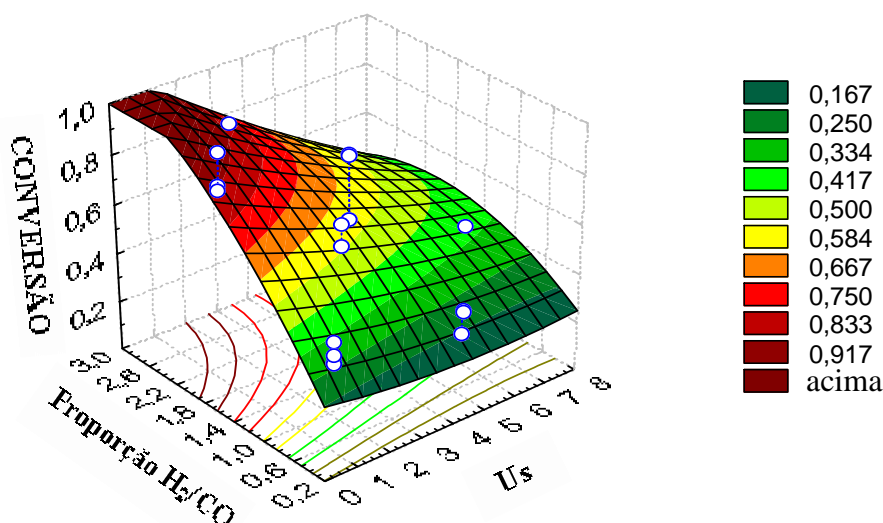


Figura 5.9 – Conversão total em hidrocarbonetos em função da velocidade de escoamento e da proporção H_2/CO .

É observado que as conversões aumentam em condições já analisadas como ideais para o crescimento da cadeia, como a associação entre a baixa velocidade dos gases reagentes e altas quantidades de hidrogênio em relação à quantidade de monóxido de carbono. Lembrese que, isoladamente, o aumento da proporção H_2/CO favorece a formação de frações de hidrocarbonetos mais leves (pelo aumento da taxa de terminação de cadeias carbônicas), embora associada à uma baixa velocidade de escoamento (aumento do tempo de residência das espécies reagentes ao longo do reator), o efeito final seja o aumento de frações relativamente mais pesadas, como diesel e graxas. A conversão total em hidrocarbonetos aumenta não importando se a conversão se deu em relação às frações mais pesadas, como graxas, ou mais leves, como a gasolina (ou como gases leves, que não foram analisados nessa dissertação).

Outro fator muito importante para a conversão total em hidrocarbonetos é o comprimento do reator, variável que não aparecia quando se analisava cada fração de produtos formados individualmente. Parece claro que a conversão total em hidrocarbonetos está diretamente relacionada ao tempo de residência no reator estudado. A Figura 5.10 mostra a curva de superfície da conversão total em hidrocarbonetos em função da velocidade de escoamento dos reagentes gasosos e do comprimento do reator:

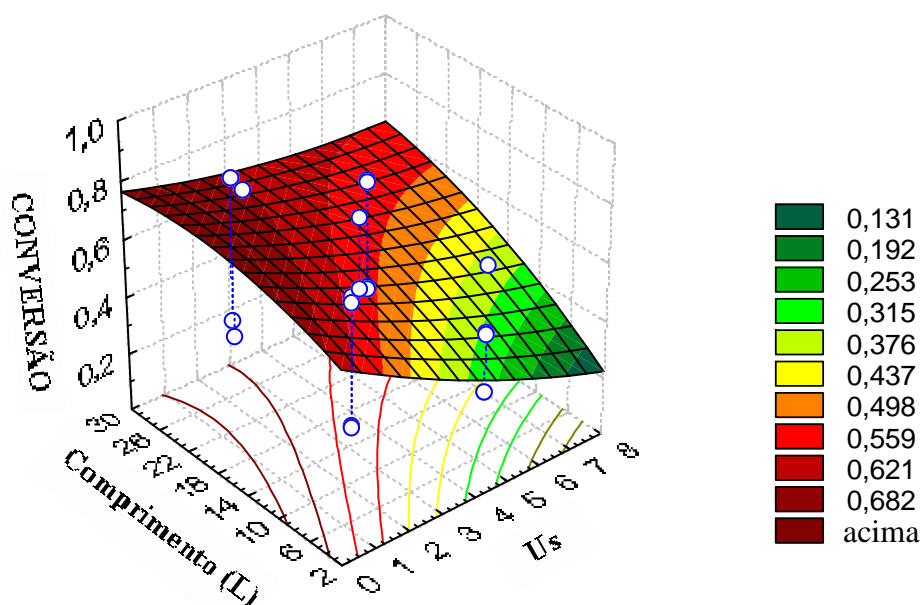


Figura 5.10 – Conversão total em hidrocarbonetos em função da velocidade de escoamento e do comprimento do reator.

Ainda seguindo o mesmo raciocínio anterior, é importante que se verifique visualmente o que já era esperado em função dos dados tabelados e da análise teórica dos produtos: a conversão total em hidrocarbonetos é altamente dependente do comprimento do reator, ainda mais quando associado a outra variável que também influencia diretamente no tempo de residência, ou seja, a velocidade de escoamento dos reagentes gasosos ao longo do reator.

Finalizando essa análise estatística, é mostrada a Figura 5.11 para a conversão total em hidrocarbonetos, que mostra a dependência da variável citada com a proporção dos gases reagentes (H_2 e CO) na entrada do reator e o comprimento do reator.

Mais uma vez se observa que a matemática intrinsecamente associada à simulação da reação de SFT em reator de leito fixo poderia nos levar para situações de extrapolação onde as conversões seriam maiores que 100%, resultado logicamente impraticável do ponto de vista físico. Essas extrapolações são comuns em simulações e devem ser analisadas com cautela, seguindo com firmeza o rigor estatístico. A Figura 5.11 mostra a curva de conversão total em hidrocarbonetos em função dos dois fatores, proporção de gases hidrogênio e monóxido de carbono e comprimento do reator, mais importantes estatisticamente para essa variável.

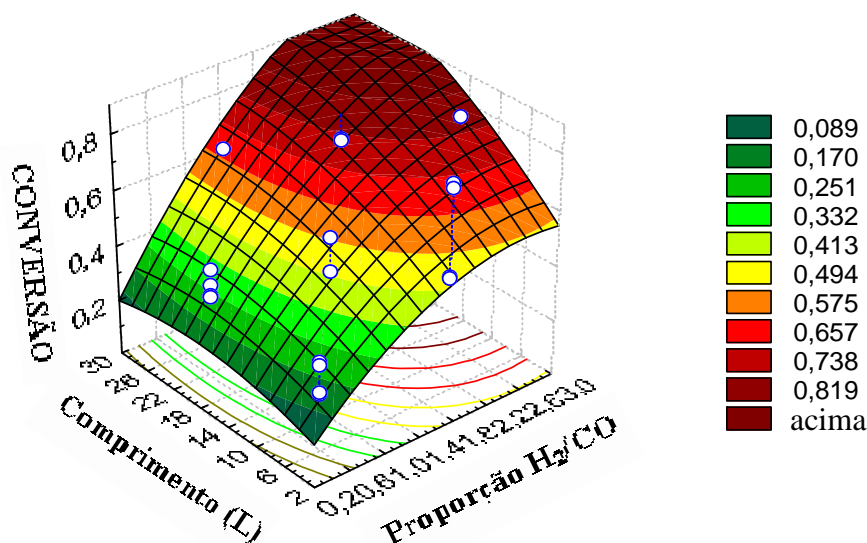


Figura 5.11 – Conversão total em hidrocarbonetos, em função da proporção H_2/CO e do comprimento do reator.

É importante notar que a proporção entre os gases reagentes H_2 e CO já se configurou como uma importante ferramenta quando se deseja favorecer o crescimento da cadeia carbônica na reação de polimerização própria para a síntese de Fischer-Tropsch (SFT) (em associação a baixas velocidades de escoamento, para que o aumento no tempo de residência de espécies reagentes ao longo do reator, próprio para baixas velocidades de escoamento, compense o aumento nas taxas de terminação das cadeias carbônicas, próprio de proporções H_2/CO elevadas), enquanto que o comprimento do reator influencia, conforme já comentado, no aumento do tempo de residência para o tipo de reator em estudo.

5.4 Comparação com dados experimentais

A comparação com dados experimentais reais obtidos através do uso persistente de reatores de leito fixo em nível industrial deve ser feita com cautela, pois as condições de operação do reator e o tipo de catalisador utilizado são determinantes para a fração de produtos obtidos.

Os dados experimentais utilizados foram publicados por ocasião do pedido de patente canadense, de inscrição CA 02567425, de 11 de agosto de 2006, para um processo de síntese de Fischer-Tropsch a baixas pressões (Ayasse, 2006).

Na descrição apresentada na patente, a temperatura utilizada foi de 190°C, enquanto a temperatura de operação do reator na simulação em questão foi de 270°C. No entanto, ambos os reatores (o real e o da simulação) têm comportamento isotérmico. Os dados aproveitados da patente mostraram o reator operando a 70 psia, o que seria equivalente a aproximadamente 5 atm de pressão total de entrada dos gases reagentes. A patente traz vários tipos de leitos catalíticos, seja em diferentes tipos de suporte de alumina, ou com uma mistura de cobalto e ferro, ou ainda rutênio, no catalisador.

O reator simulado nessa dissertação operou em condição de baixa velocidade de escoamento gasoso, com proporção moderada de entrada de reagentes (H_2/CO), com valores oscilando entre 1:2 e 2,75:1, e desprezando os efeitos de resistência para a transferência de massa e de calor entre a fase gasosa e o catalisador, o gradiente radial de concentração e de temperatura no interior dos tubos do reator, o gradiente axial de concentração ao longo do reator, e desprezando o gradiente radial de concentração e de temperatura no interior dos poros do catalisador, e finalmente, deixando de lado a perda de carga no reator referente ao leito fixo, obtém-se a Tabela 5.13 que resume os resultados obtidos em diferentes condições de operação para o reator de leito fixo industrial e o reator em operação em nossa simulação.

O termo CSS-350, mostrado na Tabela 5.13, se refere ao tipo de suporte de alumina utilizado, obtido da empresa Alcoa, com pelotas esféricas de 1/16 polegadas. O leito catalítico, nessa situação, apresenta o máximo de 20% em massa de cobalto, além do ferro. O termo LD-5 se refere ao tipo de suporte de alumina utilizado, obtido da empresa Alcoa, com pelotas esféricas de distribuição de tamanho de malha 7/14 polegadas. O leito catalítico, nessa situação, apresenta o máximo de 20% em massa de cobalto, além do ferro. Já o termo F-220 se refere ao tipo de suporte de alumina utilizado, obtido da empresa Alcoa, com pelotas esféricas de distribuição de tamanho de malha de 7/14 polegadas. O leito catalítico, nessa situação, apresenta o máximo de 20% em massa de cobalto, além do ferro. Apesar das composições semelhantes, o catalisador definido como LD-5 não é igual ao F-220, pois há diferenças na preparação do catalisador (suportado ou precipitado), o que gera diferenças nas densidades de metal no suporte e na densidade aparente do catalisador.

É importante lembrar que a fração percentual foi calculada excluindo-se os produtos gasosos, ou seja, a fração mostra o percentual de cada fração apenas em fase líquida.

Como seria de se esperar, o resultado obtido pela simulação não é exatamente igual aos obtidos pelos reatores operando em condições reais.

Tabela 5.13 – Comparação entre as frações obtidas de acordo com o tipo de leito catalítico e condições operacionais

	Reator de leito fixo CSS-350, a 190°C	Reator de leito fixo LD- 5, a 220°C	Reator de leito fixo F-220, a 190°C	Reator de leito fixo (simulação), a 270°C
gasolina	5,4%	6,1%	5,5%	11,0%
diesel	89,6%	90,8%	93,6%	88,0%
graxas	5,0%	3,1%	0,9%	1,0%

O processo de simulação para a reação de SFT teve seus parâmetros estimados para a temperatura de 270°C, e o reator da simulação operou com dados próprios de um catalisador de ferro precipitado em alumina. Fica claro que uma mudança na preparação e composição do catalisador inviabiliza qualquer comparação com exatidão. No entanto, o que se procura comparar é a ordem de grandeza entre as frações obtidas experimentalmente (na patente) e as obtidas na simulação. Por esse contexto, o reator em simulação apresenta resultados razoavelmente próximos aos reatores de leito fixo patenteados. Outro dado relevante se refere ao fato de que, conforme apresentado no pedido de patente canadense, a produção (em percentual em massa) de graxas decresce em temperaturas superiores aos 190°C ou 220°C (apresentados na Tabela 5.13), o que mostra uma aproximação ainda maior com a simulação, visto que a mesma teve dados estimados para a temperatura de 270°C.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO

Esse trabalho teve como objetivo principal a busca por um modelo matemático baseado em cinética de polimerização para simular a formação dos produtos em uma reação de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) com catalisador de ferro em reator de leito fixo. O sucesso da modelagem dependeria do procedimento adotado na simulação. A simulação utilizou equações com base cinética de acordo com a teoria de estado-estacionário em associação a equações deduzidas exclusivamente para os tipos de reator e de leito catalítico utilizados (catalisador baseado no sistema ferro/potássio com proporção em massa K:Fe de 0,005, em temperatura de 270°C e pressão de 1,305MPa). Algumas simplificações de natureza teórica foram realizadas (como desprezar a perda de carga e a difusão axial dos gases) como forma de evitar equações matemáticas cujas resoluções sejam mais complicadas. Uma vez equacionado o modelo e comparado com relativo sucesso a dados experimentais extraídos de uma patente canadense, observou-se que se poderia, de posse da modelagem adequada, ampliar o alcance dos resultados obtidos para todas as frações formadas à saída do reator.

Analisando quatro variáveis independentes (comprimento do reator, proporção entre os gases reagentes hidrogênio e monóxido de carbono, pressão total à entrada do reator e velocidade de escoamento) pôde-se obter um modelo estatisticamente aceitável, para um intervalo de confiança dentro de um valor previamente estabelecido (10% de probabilidade para se rejeitar a hipótese nula), e, utilizando um planejamento experimental em estrela, conseguiu-se obter um modo de otimizar o reator de leito fixo para que determinada fração-resposta estudada seja produzida em maior proporção. As frações-resposta cujas análises para a simulação são mais relevantes são:

- Fração gasolina: constituída por hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos de 6 a 8 átomos de carbono.
- Fração diesel: constituída por hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos de 12 a 20 átomos de carbono.
- Fração graxa: constituída por hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos de 21 a 30 átomos de carbono.

De acordo com os resultados apresentados, podemos analisar melhores configurações do reator de leito fixo para que as frações acima sejam otimizadas. Observe:

- Para maior rendimento percentual em massa de gasolina, o reator deve operar em condições de proporções H_2/CO moderadas (entre 1:1 e 2:1), altas velocidades de escoamento (superiores a 5m/s), e para compensar os menores tempos de residência, alta pressão gasosa total à entrada do reator (acima de 40 atm), que aumenta a concentração dos reagentes e facilita a colisão entre as espécies reagentes responsáveis pelo crescimento da cadeia.
- Para maior rendimento percentual em massa de diesel deve-se operar o reator de leito fixo em condições de pressão elevada (acima de 40 atm), com baixa velocidade de escoamento dos gases reagentes (abaixo de 3m/s), para aumentar o tempo de residência e favorecer o crescimento da cadeia, e em proporção de gases reagentes H_2/CO relativamente alta (acima de 1,8:1).
- Para maior rendimento percentual em graxas o reator deve operar em condições semelhantes às indicadas para a busca por maiores rendimentos em diesel, ou seja, condições de pressão elevada (acima de 40 atm), com baixa velocidade de escoamento dos gases reagentes (abaixo de 3m/s), para aumentar o tempo de residência e favorecer o crescimento da cadeia, e em proporção de gases reagentes H_2/CO relativamente alta (acima de 1,8:1).

Outra constatação importante é que o comprimento do reator não é decisivo para o favorecimento de determinada fração de produto formado, mas é importante, por sua vez, na avaliação da conversão total dos reagentes, não importando se o átomo de carbono no CO se converteu em hidrocarbonetos mais leves ou mais pesados. A utilização de superfícies de resposta que ilustraram o modo como cada variável influenciava em cada fator analisado no modelo foram importantes para uma análise estatística coerente e obedecendo aos intervalos de aceitação previstos inicialmente. Além disso, a concepção estatística nos mostrou resultados que buscam aproximar cada vez mais a modelagem e sua conseqüente simulação da realidade presente na indústria.

A modelagem e a simulação de reações em determinadas condições operacionais, como tipos de reatores a serem trabalhados, leitos catalíticos utilizados, e condições de temperatura e pressão, são uma ferramenta valiosa no tocante à busca por processos mais

econômicos e adequados à realidade, a partir de proposições sem o devido embasamento teórico. Nesse contexto, esse trabalho mostrou possibilidades de futuras melhorias na modelagem teórica para a síntese de Fischer-Tropsch, como a inclusão de termos matemáticos que contemplem, por exemplo, a difusão axial de concentração dos reagentes no leito catalítico, a necessidade de utilização de equações envolvendo uma possível perda de carga, e a difusão radial de concentração e de temperatura no catalisador e no próprio reator.

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS

- AASBERG-PETERSEN, K.; BAK HANSEN, J.-H; CHRISTENSEN, T.S.; DYBKJAER, I.; CHRISTENSEN, P.S.; NIELSEN, C.S.; WINTER MADSEN, S.E.L.; ROSTRUP-NIELSEN, J.R. Technologies for large scale gas conversion. **Applied Catalysis A: General**, v.221. p. 379–387, 2001.
- ADESINA, A.A. Hydrocarbon Synthesis via Fischer-Tropsch Reaction: Travails and Triumphs. **Applied Catalysis A: General**, v.138, p.345–367, 1996.
- ANDERSON, R.B. **Catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1956, v. 4.
- ANDERSON, R.B. **The Fischer–Tropsch Synthesis**, 1. ed., New York: Academic Press, 1984.
- AYASSE, C. **Canadian Patent Application**. *Simple Low Pressure Fischer-Tropsch Process*, n. 2567425, Ottawa, 11 de agosto de 2006.
- BIARD, G.; BALDI, G. Three-phase Catalytic Reactors. **Catalysis Today**, v. 52, p. 223–234, 1999.
- BRADY R.C.; PETIT, R. Reactions Of Diazomethane On Transition-Metal Surfaces And Their Relationship To The Mechanism Of The Fischer-Tropsch Reaction. **Journal Of The American Chemical Society**, v. 102, p. 6181–6182, 1980.
- BRODÉN, G.; RHODIN, T.N.; BRUCKER, C. Synchrotron Radiation Study Of Chemisorptive Bonding Of Co On Transition-Metals - Polarization Effect On Ir (100). **Surface Science**, v. 59, p. 593–611, 1976.

- BUKUR, D.B; LANG, X.S; ROSSIN, J.A. Activation Studies with a Promoted Precipitated Iron Fischer-Tropsch Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 28, p. 1130–1140, 1989.
- BUKUR, D.B.; NOWICKI, L.; MANNE, R.K.; LANG, X. Activation studies with a precipitated iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis- II. Reaction Studies. **Journal of catalysis**, v. 155, p. 366–375, 1995.
- BUKUR DB; LANG, X.S; DING, Y.J. Pretreatment effect studies with a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst in a slurry reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, p. 255–275, 1999.
- CALEMMA, V.; PERATELLO, S.; PEREGO, C. Hydromerization and Hydrocracking of Long Chain *n*-Alkanes on Pt/amorphous SiO₂-Al₂O₃ Catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 190, p. 207–218, 2000.
- CLAEYS, M.; SCHULZ H.; HARMS, S., Effect of Water Partial Pressure on Steady State Fischer-Tropsch Activity and Selectivity of a Promoted Cobalt Catalyst. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 107, p. 193–200, 1997.
- DAVIS, B.H. Overview of reactors for liquid phase Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v. 71, p. 249–300, 2002.
- DAVIS, B.H. Fischer-Tropsch Synthesis: Relationship between Iron Catalyst Composition and Process Variables. **Catalysis Today**, v. 84, p. 83–98, 2003.
- DRY, M.E. Technology of the Fischer-Tropsch Process. **Catalysis Reviews-Science and Engineering**, v. 23, p. 265–278, 1981.
- DRY, M.E. The Fischer-Tropsch process: 1950–2000. **Catalysis Today**, p. 227–241, 2002.

- EISENBERG, B.; FIATO, R. A.; MAULDIN, C. H. Exxon's advanced gas-to-liquids technology. **Studies in Surface Science And Catalysis**, v. 119, p. 943–948, 1998.
- ESPINOZA, R.L.; STEYNBERG, A.P.; JAGER, B.; VOSLOO, A.C. Low Temperature Fischer-Tropsch Synthesis from a Sasol Perspective. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, p. 13–26, 1999.
- FAAJI, A.P.C. Bio-energy in Europe: Changing Technology Choices. **Energy Policy**, p. 1–2, 2004.
- FARIAS, F.E.M. **Produção de Combustíveis Líquidos através da Síntese de Fischer-Tropsch**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.
- FERNANDES, F.A.N. Polymerization Kinetics of Fischer-Tropsch Reaction on Iron Based Catalysts and Product Grade Optimization. **Chem. Eng. Technol.**, v. 28, p. 1–9, 2005.
- FERNANDES, F.A.N. Modeling and Product Grade Optimization of Fischer-Tropsch Synthesis in a Slurry Reactor. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 45, p.1047–1057, 2006a.
- FERNANDES, F.A.N.; SOUSA, E.M.M. Fischer-Tropsch Synthesis Product Grade Optimization in a Fluidized Bed Reactor. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 126, p. 1–2, 2006b.
- FERNANDES, F.A.N.; TELES, U.M. Modeling and Optimization of Fischer–Tropsch Products Hydrocracking. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 207–214, 2007.
- FISCHER, F.; MEYER, K. **Brennstoff-Chem.**, v. 12, p. 225, 1931.
- FISCHER, F.; KOCH, H. **Brennstoff-Chem.**, v. 13, p. 61, 1932.

- HENRICI-OLIVE G.; OLIVE S. Fischer–Tropsch Synthesis: Molecular–Weight Distribution of Primary Products and Reaction Mechanism. **Angewandte Chemie – International Edition** (in English), v. 15, p. 136–141, 1976.
- HOFFMANN, R.; SUNG, S. How Carbon-Monoxide Bonds To Metal-Surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 107, p. 578–584, 1985.
- HOOGWYJK, M.; FAAJI, A.; VAN DEN BROEK, R.; BERNDES, G.; GIELEN, D.; TURKENBURG, W. Exploration of the Ranges of the Global Potential of Biomass for Energy. **Biomass and Bioenergy**, v. 25 (2), p. 119–133, 2003.
- HUANG, Z.E. **Journal of Fuel Chemistry and Technology** (in Chinese), v. 18, p. 143, 1990.
- JAGER, B.; ESPINOZA, R. Advances in Low Temperature Fischer-Tropsch Synthesis. **Catalysis Today**, v. 23, p. 17–28, 1995.
- KUMMER J.T.; EMMETT P.H. Fischer-Tropsch Synthesis Mechanism Studies - The Addition Of Radioactive Alcohols To The Synthesis Gas. **Journal of The American Chemical Society**, v. 75 (21): p. 5177–5183, 1953.
- LUO, M.; O'BRIEN, R.J.; BAO, S.; DAVIS, B.H. Fischer-Tropsch synthesis: induction and steady-state activity of high-alpha potassium promoted iron catalysts. **Applied Catalysts A: General**, v. 239, p. 111–120, 2003.
- MAITLIS, P.M. A New View of the Fischer-Tropsch Polymerization Reaction. **Pure and Applied Chemistry**, v. 61 (10), p. 1747–1754, 1989.
- MONTENEGRO, R.S.P.; PAN, S.S.K. Gás Natural como Matéria Prima para a Produção de Eteno no Rio de Janeiro. **Relatório Setorial do BNDES**, v. 12, p. 135–160, 2000.

- O'BRIEN, R.J.; XU, L.; SPICER, R.L.; DAVIS, B.H. **Proceedings of the Symposium on Syngas Conversion to High Value Chemicals** In: ACS Annual Meeting, 21., New Orleans, p. 252–253, 1996.
- O'BRIEN, R.J.; XU, L.; RAJE, A.; DAVIS, B.H. Activity, selectivity and Attrition Characteristics of Supported Iron Fischer-Tropsch Catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 196 (2), p. 173–178, 2000.
- OVERETT, J.M.; HILL, R.O.; MOSS, J.R. Organometallic Chemistry and Surface Science: Mechanistic Models for the Fischer-Tropsch Synthesis. **Coordination Chemistry Reviews**, p. 206–207 e 581–605, 2000.
- PICHLER, H.; ROELEN, O.; SCHNUR, F. Kohlenoxidhydrierung. In: **Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie**, 3. ed., Berlin: Urban a. Schwarzenbrg Munchen, v. 9, p. 685, 1957.
- PINNA, F. Supported Metal Catalysts Preparation. **Catalysis Today**, v. 41, p. 129–137, 1998.
- PROJETO CT-PETRO – **Tendências Tecnológicas**. Recomendações para Aperfeiçoamento das Diretrizes Técnicas, 2001.
- PROJETO CT-PETRO – **Tendências Tecnológicas**. Recomendações para Aperfeiçoamento das Diretrizes Técnicas, 2002.
- RAJE, A.P., DAVIS, B.H. Fischer-Tropsch Synthesis over Iron-Based Catalysts in a Slurry Reator, **Catalysis Today**, v. 36, p. 335–345, 1997.
- RAMACHANDRAN, P.A., CHAUDHARI, R.V. **Three-Phase Catalytic Reactors**, New York: Gordon and Breach Science Publisher, 1983.

- SAPAG K.; ROJAS S.; GRANADOS M.L.; FIERRO, J. L.G.; MENDIOROZ, S. CO Hydrogenation with Co Catalyst Supported on Porous Media. **Journal of Molecular catalysis A: Chemical**, v. 167 (1–2), p 81–89, 2001.
- SCHERZER, J.; GRUIA, A. J., **Hydrocracking Science and Technology**, New York: Marcel Dekker, 1996, capítulos 3 e 7, p. 13–39 e p. 96–111.
- SCHULZ, H.; CRONJÉ, J.H. **Fischer-Tropsch Synthesis**, in: Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie. 4. ed., Weinheim: Verlag Chemie, v. 14, p. 329, 1977.
- SCHULZ, H. Short History and Present Trends of Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, p. 3–12, 1999.
- SCHULZ, H.; CLAEYS, M. Kinetic Modeling of Fischer-Tropsch Product Distributions. **Applied catalysis A: General**, v. 186, p. 91–107, 1999.
- SEQUEIRA JR., A. **Lubrificant Base Oil and Wax Processing**, New York: Marcel Dekker, 1994, capítulos 6 e 8, p. 119–152 e p. 194–224.
- SIE, S.T.; SENDEN, M.M.G.; VAN WECKEN, M.M.H. Conversion of Natural Gas to Transportation Fuels via the Shell Middle Distillate Synthesis Process (SMDS). **Catalysis Today**, v. 8, p. 371–394, 1991.
- SPATH, P.L.; DAYTON, D.C. **Preliminary Screening – Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas**. National Renewable Energy Laboratory, p. 107–160, 2003.
- STEYNBERG, A.P; ESPINOZA, R.L; JAGER,B.; VOSLOO, A.C. High Temperature Fischer-Tropsch Synthesis in Commercial Practice. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, p. 41–54, 1999.

- STRANGES, A. N. The US bureau of mine's synthetic fuel program, 1920–1950: German connections and American Advances. **Annals of Science**, v. 54, p. 29–68, 1997.
- VAN BERGE, P.J. Natural Gas Conversion IV. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 107, p. 207, 1997.
- VAN DER LAAN, G.P. **Kinetics, Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis**. University of Groningen (Thesis), 1999.
- VAN DER LAAN, G.P.; BEENACKERS, A.A.C.M. Kinetics and Selectivity of the Fischer-Tropsch Synthesis: a Literature Review. **Catalysis Reviews-Science And Engineering**, v. 41, p. 255–318, 1999.
- VANNICE, M.A. Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from H₂–CO Mixtures over Group-8 Metals .1. Specific Activities and Product Distributions of Supported Metals. **Journal Catalysis**, v. 37, p. 449–461, 1975.
- VOSLOO A.C. Fischer–Tropsch: a Futuristic View. **Fuel Processing Technology**, v. 71, p. 149–155, 2001.
- WANG, X.Z. **Journal of fuel Chemistry and Technology** (in Chinese), v. 18, p. 137, 1990.
- WANG, Y.N.; XU, Y.Y.; LI, Y. W.; ZHAO, Y. L.; ZHANG, B.J. Heterogeneous Modeling for Fixed-Bed Fischer–Tropsch Synthesis: Reactor Model and its Applications. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 867–875, 2003.
- ZHANG Y.; SHINODA, M.; TSUBAKI, N. Development of Bimodal Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. **Catalysis today**, v. 93, p. 55–63, 2004.
- ZHANG, H.B; SCHRADER, G.L. Characterization of a fused iron catalyst for Fischer-Tropsch synthesis by insitu laser raman-spectroscopy. **Journal of catalysis**, v. 95, p. 325–332, 1985.

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

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)