# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Tomas Shinobu Yamada

Modelagem e Simulação de um Reator Multitubular em Leito Fixo com Cinética Fischer Tropsch e Catalisador de Cobalto

Campinas

### UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

### FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

# ÁREA DE CONCENTRAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

Modelagem e Simulação de um Reator Multitubular em Leito Fixo com Cinética Fischer Tropsch e Catalisador de Cobalto

Autor: Tomas Shinobu Yamada Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química

Campinas – São Paulo Janeiro de 2011

### FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

Y14m	Yamada Shinobu Tomas Modelagem e simulação de um reator multitubular em leito fixo com cinética Fischer Tropsch e catalisador de cobalto / Tomas Shinobu YamadaCampinas, SP: [s.n.], 2011.
	Orientador: Reginaldo Guirardello. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Fischer Tropsch, Processo de. 2. Gás - Síntese. 3. Cinética química. 4. Fluidodinâmica computacional. I. Guirardello Reginaldo. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Modelling and simulation of a multitubular fixed bed reactor with kinetics Fischer Tropsch and cobalt catalyst Palavras-chave em Inglês: Fischer Tropsch process, Syngas, Chemical kinetics, Computational fluid dynamics Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos Titulação: Doutor em Engenharia Química Banca examinadora: Maria Alvina Krähenbühl, Maria Regina Wolf Maciel, Carlos René Klotz Rabello, Mauri Sergio Alves Palma Data da defesa: 28/01/2011 Programa de Pós Graduação: Engenharia Química Tese de Doutorado defendida por Tomas Yamada e aprovada em 28 de janeiro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

a della

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl

Ce Cl

Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel

0 Dr. Carlos René Klotz Rabello er to

Prof. Dr. Mauri Sergio Alves Palma

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pelo Engenheiro Químico Tomas Shinobu Yamada e aprovada em 28 de janeiro de 2011.

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello - Orientador

vii

# À minha

Querida

Família.

#### AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força, proteção e presença marcante em toda minha vida, reservando conquistas e sucessos, trazendo paz e alegria e, neste momento, transformando mais um sonho em realidade.

Aos familiares, pelo incentivo e, em especial, à minha esposa Merlina e ao meu filho Vítor, pela compreensão, solidariedade e, sem dúvida, participação direta neste título.

À Petrobras, pelo suporte e oportunidade e, em especial, a Célula GTL do Cenpes, Gerência de Pesquisa UNSIX e toda equipe da Unidade de Industrialização do Xisto – São Mateus do Sul (PR), pelo desenvolvimento do projeto e apoio na realização deste doutorado junto à FEQ/Unicamp.

A todos os meus professores. Em especial, ao Prof. Dr. Reginaldo Guirardello FEQ/UNICAMP, pela orientação, paciência e atenção do início ao fim desta tese. E, ao Prof. Dr. Wilson Miguel Salvagnini POLI/USP pela amizade, confiança e importante contribuição nos momentos decisivos.

A todos os profissionais da ESSS pela colaboração, assistência e informação durante a implantação e o aprendizado do software CFX de fluidodinâmica computacional, em especial, ao engenheiro Ricardo Damian nas simplificações, respostas e soluções as questões de modelagem e simulação.

Aos colegas de classe da FEQ/Unicamp pela união, amizade e convívio nas disciplinas que cursamos juntos.

À Renata Nascimento pela colaboração na redação da Tese.

#### RESUMO

YAMADA, T. S. Modelagem e Simulação de um Reator Multitubular em Leito Fixo com Cinética Fischer Tropsch e Catalisador de Cobalto. Campinas, UNICAMP, jan. 2011. Projeto de Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas.

Esta tese apresenta a cinética e a fluidodinâmica do processo Fischer Tropsch realizado nos softwares científicos Fortran (Formula Translation) e CFX (Fluidodinâmica Computacional) da AEA Technology plc. O presente trabalho é uma simulação computacional de um sistema catalítico, multifásico, multicomponente e não isotérmico com topologia tridimensional, baseado em catalisador de cobalto suportado, recheio de esferas de aco e meio reacional formado por pseudocomponentes, gás combustível -GLP, nafta - gasolina - diesel, ceras de baixo - médio – alto peso molecular e vapor de água, além do gás de síntese (CO + H<sub>2</sub>) não convertido. As modelagens da cinética de reação e do balanço de massa estão estruturadas na linguagem de programação Fortran com modelos matemáticos da tecnologia Fischer Tropsch e as modelagens dos balanços de energia, momento e turbulência pelo software computacional CFX, com geometria baseada no Reator Arge Sasol em Leito Fixo composto por cinco domínios (recheio - meio reacional - entrada - saída - parede) e um subdomínio (catalisador), configuradas numa malha com mais de cinco milhões de elementos e um milhão de nós. A cinética é o modelo esquematizado por Sarup-Wojciechowski (1989) com a constante cinética definida pela expressão modificada da lei de Arrhenius. A modelagem da fluidodinâmica é tratada pelas equações de Navier Stokes e turbulência através do modelo k- $\epsilon$  e "disperse phase zero equation", complementados pela biblioteca de propriedades fisico-químicas Diadem DIPPR, artigos científicos e experimentos em planta piloto realizados na Unidade de Industrialização do Xisto -Petrobras, São Mateus do Sul – (PR).

**Palavras-chave:** Fischer Tropsch, GTL, "gas to liquid", gás de síntese, gás natural, cinética, modelagem, simulação e fluidodinâmica.

#### ABSTRACT

YAMADA, T. S. Modelling and Simulation of a Multitubular Fixed Bed Reactor with Kinetics Fischer Tropsch and Cobalt Catalyst, Campinas, UNICAMP, jan. 2011. Project Thesis (Chemical Engineering Doctor Thesis) – Department of Chemical Processes of School of Chemical Engineering, State University of Campinas.

This thesis presents the fluid dynamics and the kinetics of Fischer Tropsch Process in a fixed bed reactor accomplished in the scientific software Fortran (Formula Translation) and CFX (Computational Fluid Dynamics) of AEA Technology plc. The current work is a computational simulation of the catalytic system, multiphase, multicomponent and non isothermal with 3D topology, that is based on the cobalt supported catalyst, column random packing and the reaction mean treated on pseudo components concept, fuel gas - PLG, naphtha – gasoline - diesel oil, low - medium - high molecular weight waxes and water steam, besides non converted syngas (CO + H<sub>2</sub>). The kinetics reaction modelling and mass balance are structured in Fortran programming language with mathematic models of Fischer Tropsch technology. Also the energy balance, momentum and turbulence phenomena are structured by CFX, with geometry based on the Arge Sasol Fixed Bed Reactor consisted for five domains (packing - reaction media - in- out wall) and one subdomain (catalyst), configured in a mesh with more than five million of elements and one million of nodes. The kinetic models are schematized by Sarup-Wojciechowski (1989) equation and the kinetic constant defined according to a modified expression of the Arrhenius law. The modelling of the fluid dinamics are considered on the Navier Stokes fundamental equations and turbulence phenomena through k-ε and "disperse phase zero equation", complemented by the physical-chemicals library property Diadem DIPPR, scientifc articles and data referred to pilot plant experiments performed in the Unidade de Industrialização do Xisto - Petrobras, located in São Mateus do Sul – (PR).

**Key words:** Fischer Tropsch, GTL, gas to liquid, syngas, natural gas, kinetic, modelling, simulation, fluid dynamics.

# **SUMÁRIO**

DEDICATÓRIA	ix
AGRADECIMENTOS	xi
RESUMO	xiii
ABSTRACT	XV
LISTA DE FIGURAS	xxvii
LISTA DE TABELAS	xxxiii
NOMENCLATURA	xxxvii

# PARTE I

1. IN	NTRODUÇÃO	51
1.1.	Cenário Energético	51
1.2.	Motivação da Tecnologia Fischer Tropsch	52
1.3.	Proposta e Objetivo	52
1.4.	Apresentação da Tese	53
2. R	EVISÃO BIBLIOGRÁFICA	55
2.1.	Histórico	55
2.2.	Desafio Tecnológico	57
2.3.	Tecnologias Comercialmente Aplicadas	59
2.4.	Processo Fischer Tropsch	64
2.4	4.1. Processo a Alta Temperatura (HTFT)	65
2.4	4.2. Processo a Baixa Temperatura (LTFT)	67
2.5.	Reatores Fischer Tropsch	69
2.5	5.1. Reator Multitubular de Leito Fixo	71
2.5	5.2. Reator em Leito de Lama (" <i>Slurry Phase</i> ")	73
2.5	5.3. Reator em Leito Fluidizado Circulante (HTFT – CFB)	75
2.5	5.4. Reator em Leito Fixo Fluidizado ou Turbulento (HTFT – FFB ou SAS)	77
2.6.	Catalisadores Fischer Tropsch	78
2.6	6.1. Tipos e Propriedades	81

xviii

2.6.1.1. Catalisadores de Ferro Fundido	81
2.6.1.2. Catalisadores de Ferro Precipitado	83
2.6.1.3. Catalisadores de Cobalto Suportado	85
2.6.2. Parâmetros que Influenciam a Atividade Catalítica	90
2.6.2.1. Pressão Parcial da Água	91
2.6.2.2. Textura do Suporte	91
2.6.3. Desativação do Catalisador de Cobalto	94
2.7. Síntese Fischer Tropsch	98
2.7.1. Estequiometria e Entalpia	98
2.7.2. Mecanismo de Reação	100
2.7.2.1. Mecanismo de Carbeno	100
2.7.2.2. Mecanismo de Hidroxicarbeno	101
2.7.2.3. Mecanismo de Inserção de CO	101
2.8. Preparação do Gás Síntese	102
2.8.1. Reforma a Vapor	103
2.8.2. Reforma por Oxidação Parcial	104
2.8.3. Reforma Autotérmica	104
2.8.4. Reforma Combinada ou em Dois Estágios	105
2.8.5. Reforma a Seco	105
2.9. Modelos Cinéticos Fischer Tropsch	105
2.10. Modelagem de Reator	106
2.11. Patentes	109
2.11.1. Tecnologias Recentes	109
2.12. Aspectos Ambientais	110
PARTE II	
3. MONTAGEM EXPERIMENTAL	113
3.1. Tecnologia Fischer Tropsch na Petrobras	113
3.2. Objetivo da Pesquisa	114
3.3. Aspectos da Pesquisa Fischer Tropsch	115

3.3. Aspectos da Pesquisa Fischer Tropsch

3.4. Descrição da Planta Piloto U-104 – Unidade de Hidrogenaçã	0
Fischer Tropsch.	116
3.4.1. Armazenamento, Distribuição e Alimentação de Gás	117
3.4.2. Forno Elétrico F-10404	118
3.4.3. Reator Tubular R-10401	118
3.4.4. Condensador de Topo V-10411	118
3.4.5. Tambor Flash de Separação V-10412	118
3.4.6. Permutador de Calor P-10401	119
3.4.7. Chaminé CM-10401	119
3.4.8. Instrumentos e Medidores	119
3.4.9. Cromatografia Gasosa e Líquida	119
3.4.9.1. Cromatografia Gasosa CP 4900 MGC	119
3.4.9.2. Cromatografia Líquida CP 3800 FID	120
3.5. Descrição do Fluxograma de Processo	121
3.6. Procedimento Operacional	123
3.7. Testes Exploratórios	126
3.7.1. Desvios no Balanço Material	126
3.7.2. Disparos de Temperatura	127
3.7.3. Redução da Concentração de Ativos do Catalisador	129
3.7.4. Distribuição de Catalisador no Leito	130
3.7.5. Diluição da Carga de Gás de Síntese com Inertes	130
3.7.6. Melhorias na Transferência de Calor	130
3.7.7. Deposição de Carbono	131
3.7.8. Catalisador	132
3.8. Resultados Experimentais	134
3.9. Análise dos Testes Exploratórios	135
4. MODELO COMPUTACIONAL	137
4.1. Proposta da Tese	137
4.2. Complexidade do Modelo e Limite Computacional	139
4.3. Dimensões do Reator Arge Sasol	140
4.4. Modelagem do Reator em Leito Fixo	141

	stoma Multifácioa a Multicomponenta	140
4.3. 518		143
4.5.1.	Grupos de Aseudocomponentes	143
4.5.2.	Propriedades Fisico-Químicas	144
4.6. As	pectos do Programa Fortran	147
4.6.1.	Cinética Fischer Tropsch	148
4.6.2.	Fator de Polimerização Alfa	150
4.6.3.	Conversão	154
4.6.4.	Seletividade	155
4.6.5.	Limitantes da Difusão Intrapartícula	158
4.6.6.	Perda de Carga sob Efeito de Parede em Leito Fixo	159
4.7. As	pectos do " <i>Software</i> " CFX	160
4.7.1.	Construção da Geometria em CFX	161
4.7.2.	Malha – Domínio – Subdomínios em CFD	164
4.7.3	Termo "Source"	166
4.7.4	Transferência de Calor Axial e Radial	168
4.8. Eq	uações de Transporte	170
4.8.1.	Equação de Continuidade e Quantidade de Movimento	170
4.8.2.	Equação de Energia Total e Térmica	171
4.9. Mc	odelos de Turbulência	172
4.9.1.	Modelo k-ε	173
4.9.2.	Modelo "k-ε zero <i>equation</i> "	175
4.9.3.	Modelo de Lopes Bertodano	176
4.10. Ou	tras Hipóteses	176
5. RESI	JLTADOS E DISCUSSÕES	179
5.1. Ge	neralidades da Sasol	179
5.2. De	senvolvimento Computacional	179
5.3. Mo	delagem e Simulação	180
5.3.1.	Temperatura da Reação	180
5.3.2.	Propriedades dos Materiais	181
5.3.3.	Atividade Catalítica	182
5.3.4.	Dimensões dos Reatores e Geometria	182
5.3.4.	Dimensoes dos Reatores e Geometria	182

xxiv

5.3.5. Volume de Controle – Domínio e Subdomínios	182
5.3.6. Análise de Escoamento	185
5.3.7. Avaliação da Perda de Carga	186
5.3.8. Sistema de Resfriamento – "Catcooler"	187
5.4. Resultados das Simulações	187
5.4.1. Programa Fortran	187
5.4.2. Fluidodinâmica Computacional	189
5.4.2.1. Regime Estacionário	189
5.4.2.1.1. Campo de Velocidades	189
5.4.2.1.2. Perfil de Temperaturas	191
5.4.2.2. Regime Transiente	197
5.4.2.2.1. Casos Simulados	198
5.4.2.2.2. Disparos de Temperatura	206
5.5. Iteração e Convergência em CFX	207
5.6. Comentários Adicionais	208
5.7. Palavras de Reconhecimento	209
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	211
6.1. Conclusões	211
6.2. Sugestões para Futuros Trabalhos	213
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	217
8. ANEXOS	227
8.1. Anexo 1 - Kinetics and Fluid Dynamics for Oil Residue	
Hydroconversion in Commercial Software	227
8.2. Anexo 2 - Cinética e Fluidodinâmica de um Reator para	
Hidroconversão de Resíduo de Petróleo em um Software Comercial	227
9. APÊNDICE	229
9.1. Apêndice 1 - Reator Leito Fixo Fischer Tropsch	229

### LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Reserva mundial de gás natural (Syntroleum).	59
Figura 2.2: Unidade industrial Shell e Qatar Petroleum, em construção, com	
capacidade de 140 mil bbl/dia, localizada em Ras Laffan, Qatar.	62
Figura 2.3: Unidade Industrial da Shell, em operação desde 1993, com	
capacidade de 12,5 mil bbl/dia, localizada em Bintulu, Malásia.	63
Figura 2.4: Modelo de negócio integrado da tecnologia Fischer Tropsch.	65
Figura 2.5: Reator SAS Sasol, Secunda, África do Sul (STEYNBERG,	
2004).	67
Figura 2.6: Reator Arge Sasol Multitubular em Leito Fixo, Sasolburg, África	
do Sul (STEYNBERG, 2004).	68
Figura 2.7: Reatores comerciais Sasol (DRY, 2004).	69
Figura 2.8: Comparação de produtividade entre catalisadores de Fe (240ºC)	
e Co (220ºC) (BERGE, 1997).	80
Figura 2.9: Curvas de distribuição de tamanho de poro (KHODAKOV et al.,	
2007)	93
Figura 2.10: Representação esquemática de três mecanismos básicos de	
reação de Fischer Tropsch: mecanismo de carbeno, mecanismo de	
hidroxicarbeno e mecanismo de inserção de CO.	102
Figura 3.1: Unidade de Hidrogenação U-104 da UNSIX.	115
Figura 3.2: Fluxograma simplificado da Unidade de Hidrogenação U-104	
da UNSIX.	117
Figura 3.3: Sala de Cromatografia da Unidade de Hidrogenação U-104, com	
cromatógrafoFID CP 3800 e MGC CP 4900.	120
Figura 3.4: Reator tubular em leito fixo R-10401.	122
Figura 3.5: Perfil de temperatura típico da etapa de ativação de catalisador	
de cobalto no reator R-10401.	125
Figura 3.6: Perfil de temperatura típico da etapa de reação no reator	125
R-10401.	

xxviii

Figura 3.7: Disparos de temperatura nos termopares do R-10401 (junho	
2004 - TIC 10403 e TI C-10404).	128
Figura 3.8: Catalisador de cobalto suportado, desenvolvido para o	
processo FT (Cenpes/UNSIX/Oxiteno/CBMM - 2004).	132
Figura 3.9: Amostra de cera de alta massa molar do processo FT produzida	133
pela U-104 (esquerda). Amostra de diesel "limpo" do processo FT produzida	
pela U-104 (direita).	
Figura 3.10: Painel SDCD – Controle e automação do processo FT	
UNSIX.	134
Figura 4.1: Estrutura da Modelagem Computacional em Fortran e CFD.	139
Figura 4.2: Polimerização por adição -CH2	151
Figura 4.3: Seletividade MBHF (adaptado de DGMK / SCI Conference (out/	
2006)).	157
Figura 4.4: Desenvolvimento e configuração da geometria e volume de	
controle.	162
Figura 4.5: Geometria representada por domínio de 4 camadas de 101	163
esferas e subdomínio de 44 partículas de catalisador.	
Figura 4.6: Representação da interdependência das seções do volume de	164
controle da geometria do sistema multifásico e multicomponentes das	
correntes FT.	
Figura 4.7: Estrutura da malha em CFD.	165
Figura 4.8: Distribuição de catalisador representado pelos pontos em	
"vermelho" no subdomínio ("source").	167
Figura 5.1: Seletividade e probabilidade de crescimento da cadeia.	181
Figura 5.2: Configuração de catalisadores no reator computacional baseado	
na dispersão experimental.	184
Figura 5.3: Dimensões da geometria do volume de controle com domínio	
"wall".	185
Figura 5.4: Distribuição dos produtos no tubo (esquerda) e no reator (direita)	189

Figura 5.5: Campo de velocidades do volume de controle (Simulação estacioná	ária -
Seção CE) dos pseudocomponentes (gás combustível + GLP, nafta + gasolina	
+ diesel, Cera de parafina, vapor d'água e gás de síntese).	191
Figura 5.6: Perfil de temperaturas da simulação Estacionária – Casos A, B,	
C, CE, D e E.	194
Figura 5.7: Vista em corte do perfil de temperatura sob efeito da distribuição	
de catalisadores no volume de controle – Caso CE.	196
Figura 5.8: Simulação transiente de temperatura mínima (esquerda) e	
temperatura máxima (direita)	200
Figura 5.9: Temperatura adiabática da simulação transiente - Caso F.	201
Figura 5.10: Temperatura adiabática da simulação transiente - Caso G.	202
Figura 5.11: Temperatura adiabática da simulação transiente - Caso H.	203
Figura 5.12: Temperatura adiabática da simulação transiente - Caso I.	204
Figura 5.13: Exemplo de "scaleup" dos reatores CFB e SAS da Sasol	
(STEYNBERG, 2004).	205
Figura 5.14: Ocorrência experimental de disparo de temperatura (junho/2004	
<ul> <li>TIC10406) (esquerda). Reprodução computacional dos disparos de</li> </ul>	
temperatura ocorridos em junho de 2004 da TIC-10406 (direita).	206

xxxii

# LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Plantas comerciais em operação (adaptado de Gás Net, 2006, e	
Petrobras, 2007).	60
Tabela 2.2: Temperaturas mínimas permitidas para maximização dos cortes	
de hidrocarbonetos (CALDWELL e VUUREN, 1986).	70
Tabela 2.3: Comparação de reatores quanto às características gerais, conversã	io
de carga fresca e seletividade (DRY, 1981).	73
Tabela 2.4: Propriedades de adsorção dos catalisadores S1Co e S2Co (55)	
(KHODAKOV et al., 2007).	94
Tabela 2.5: Modelos estudados de domínio público do processo LTFT de	
reatores multitubulares em leito fixo.	108
Tabela 2.6: Quantidade de patentes (DERWENT, 2004).	110
Tabela 3.1: Dimensões do reator R-10401 em leito fixo da Unidade de	
Hidrogenação U-104.	121
Tabela 3.2: Comparativo dos testes realizados nos anos de 2005, 2006 e	
2007 na UNSIX.	136
Tabela 4.1: Premissas e hipóteses do processo FT aplicadas na modelagem	
do reator computacional.	137
Tabela 4.2: Principais dimensões dos três reatores, Arge Sasol, planta piloto	
da UNSIX e computacional.	141
Tabela 4.3:         Grupo de pseudocomponentes baseado na classificação de	
KROSCHWITZ (1996).	143
Tabela 4.4:         Diadem: propriedades físico-químicas com cálculo do valor médio	
baseado na distribuição ASF dos produtos FT entre C1 – C4.	145
Tabela 4.5:         Diadem: propriedades físico-químicas com cálculo do valor médio	
baseado na distribuição ASF dos produtos FT entre C $_5$ – C $_{17}$ .	145
Tabela 4.6: Diadem: propriedades físico-químicas com cálculo do valor médio	
baseado na distribuição ASF dos produtos FT entre $C_{18} - C_{30}$ , acrescidos de	
gás de síntese e vapor d'água.	147

xxxiv

<b>Tabela 4.7:</b> Valores de Wn da distribuição ASF para $\alpha$ entre 0,80 e 0,90,	
temperatura entre 500,48 e 464,36 K e número de carbono entre $C_1 - C_{30.}$	153
Tabela 4.8: Seletividade MBHF (adaptado de DGMK/SCI Conference, 2006).	157
Tabela 5.1: Comparação entre a perda de carga calculada por Ergun	
modificado e medida por PDI nas condições da Unidade de Hidrogenólise da	
Glicerina.	186
Tabela 5.2: Distribuição e rendimentos dos produtos no tubo computacional.	188
Tabela 5.3: Distribuição e rendimentos dos produtos no reator computacional	
(2050 tubos).	188
Tabela 5.4: Velocidades dos pseudocomponentes nos volumes de controle	
(meio reacional) A, B, C, D e E.	190
Tabela 5.5: Convergência e iterações da temperatura da simulação	
estacionária – Caso A.	191
Tabela 5.6: Convergência e iterações da temperatura da simulação	
estacionária – Caso B.	192
Tabela 5.7: Convergência e iterações da temperatura da simulação	
estacionária – Caso C.	192
Tabela 5.8: Convergência e iterações da temperatura da simulação	
estacionária – Caso CE.	192
Tabela 5.9: Convergência e iterações da temperatura da simulação	
estacionária – Caso D.	192
Tabela 5.10: Convergência e iterações da temperatura da simulação	
estacionária – Caso E.	193
Tabela 5.11: Simulação transiente do perfil de temperatura em condições	
adiabáticas dos Casos F (500 bbl/d), G (1500 bbl/d), H (3000 bbl/d), e I	
(4000 bbl/d).	198
Tabela 5.12: Quadro comparativo das dimensões do reator Arge Sasol,	
Planta Piloto UNSIX e Simulação Computacional.	209

xxxvi

### xxxvii

# NOMENCLATURA

### Latinas:

А	_	Área da base do leito fixo (m²)
D	_	Magnitude da força de arraste (kg m s <sup>-2</sup> ) ou
		Difusividade aparente efetiva (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ) ou
		Diâmetro de tubo (m)
exp	_	Número Neperiano = e (Euler)
h	_	Entalpia estática
K	_	Constante de absorção (atm <sup>-1</sup> )
k	_	Energia cinética turbulenta por unidade de massa (m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup> )
L	_	Espessura do leito fixo (m)
n	_	número de carbono
Ρ	_	pressão parcial
Q	_	Vazão do fluido no tubo (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )
R	_	Constante dos gases ideais (cal gmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) ou
		Coeficiente de determinação
r	_	raio (mm)
RE	_	Erro relativo médio
Re	_	Número de Reynolds - adimensional
Т	_	Temperatura absoluta em K (termodinâmica)
U	_	Energia interna ou
		Velocidade cinética
u	_	Velocidade na direção x - (m.s <sup>-1</sup> )
v	_	Velocidade na direção y - (m.s <sup>-1</sup> )
w	_	Velocidade na direção z - (m.s <sup>-1</sup> )
х	_	Posição na coordenada x - (m)
у	_	Posição na coordenada y - (m)
Z	_	Posição na coordenada z - (m)
xxxviii

Gregas:

α	-	Probabilidade de crescimento da cadeia ou				
		Subscrito para indicar fase α				
$\alpha_w$	-	Coeficiente de transferência de calor da parede (kJ m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>				
β	_	Subscrito para indicar fase $\beta$				
$\Delta P$	_	Perda de carga considerando efeitos de parede (Pa)				
$\Delta Ph$	_	Perda de carga de Ergun (Pa)				
3	_	Porosidade total ou				
		Taxa de dissipação turbulenta (m² s⁻³)				
ε <sub>b</sub>	_	Porosidade corrigida para efeitos de parede				
Ø	_	Módulo de Thiele				
V	_	Gradiente				
$\lambda_a$	_	Condutividade térmica axial efetiva (kJm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )				
$\lambda_{as}$	_	Condutividade térmica axial da fase sólida (kJm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )				
$\lambda_{\text{f}}$	_	Condutividade térmica do gás a 333 K e 1atm (kJm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )				
$\lambda_r$	_	Condutividade térmica radial efetiva (kJm <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )				
η	_	Fator de efetividade				
μ	-	Viscosidade dinâmica (molecular) ou absoluta (kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )				
$\mu_{eff}$	-	Viscosidade efetiva (kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )				
$\mu_t$	_	Viscosidade turbulenta (kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )				
$\mu_{t\alpha}$	_	Viscosidade turbulenta multifásico (kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )				
$\mu_{tc}$	_	Viscosidade induzida (Modelo de Sato) (kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )				
ρ	_	Densidade (massa específica) (kg m <sup>-3</sup> )				
$ ho_{esfera}$	_	Densidade da esfera (kg m <sup>-3</sup> )				
τ	_	Tensor tensão (N.m <sup>-2</sup> ) ou				
		Coeficiente de tortuosidade				
$\sigma_k$	_	Constante de transferência entre fases k - ɛ				
$\sigma_{S}$	-	Constante de transferência entre fases k - ɛ				
$\sigma_{\epsilon 1}$	_	Constante de transferência entre fases k - ε				
V	_	Velocidade superficial (m.s <sup>-1</sup> )				

Superescritos:

K <sup>0</sup>	_	Fator de freqüência de Ahrrenius				
k <sup>0</sup>	_	Constante da cinética Fischer Tropsch				
p'	-	Pressão modificada (Pa)				

# Subscritos:

C <sub>CO</sub>	-	Concentração de monóxido de carbono
C <sub>D</sub>	_	Coeficiente de arraste na forma adimensional
С <sub>н</sub>	_	Concentração de hidrogênio
$C_{\mu}$	_	Constante da viscosidade turbulenta
Cp	_	Capacidade calorífica do fluido (kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
$C_{\epsilon 1}$	_	Constante de transferência entre fases k - ɛ
C <sub>ε2</sub>	_	Constante de transferência entre fases k - ɛ
C <sub>TD</sub>	_	Coeficiente de dispersão turbulenta
D <sub>A</sub>	_	Difusividade cinemática (kg m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
D <sub>m</sub>	_	Difusividade molecular (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )
d <sub>p</sub>	-	Diâmetro da partícula (mm) ou
		Diâmetro da partícula do leito (m)
E <sub>att</sub>	_	Energia de ativação (kJ.mol <sup>-1</sup> )
h <sub>tot</sub>	_	Entalpia total
k <sub>co</sub>	-	Constante de reação de primeira ordem de CO (m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> cat s <sup>-1</sup> )
$K^0_{FT}$	-	Constante da cinética Fischer Tropsch (sem difusão)
k <sup>0</sup> FT	-	Constante da cinética Fischer Tropsch
K <sub>FT</sub>	-	Constante da cinética Fischer Tropsch (com difusão)
k <sub>FT</sub>	-	Constante da cinética Fischer Tropsch na temperatura T
k <sub>H</sub>	-	Constante de reação de primeira ordem de H (m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> cat s <sup>-1</sup> )
k <sub>H2</sub>	-	Constante de reação de primeira ordem de H <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> cat s <sup>-1</sup> )
lt	-	Constante de transferência entre fases k - ε
M <sub>esfera</sub>	-	Massa de esferas (kg)
P <sub>co</sub>	-	Pressão parcial do componente CO

P <sub>H2</sub>	-	Pressão parcial do componente H <sub>2</sub>
R <sub>t</sub>	-	Raio do tubo (m)
r <sub>co</sub>	_	taxa de consumo de CO ou formação de - $CH_2$
r <sub>H</sub>	_	Taxa de consumo de H
r <sub>H2</sub>	_	taxa de consumo de $H_2$ ou formação de - $CH_2$ –
R <sub>T</sub>	_	Raio do tubo (m)
S1	_	Silica Mesoporosa
S2	_	Silica Comercial
S <sub>M</sub>	_	Termo fonte de movimento
SE	_	Termo fonte de energia
Tb	_	Temperatura no leito (K)
$T_{ref}$	_	Temperatura de referencia = 500 K
${T_{\alpha\beta}}^{(k)}$	_	Coeficiente de transferência entre fases k - ε
$T_{\alpha\beta}{}^{(\epsilon)}$	_	Coeficiente de transferência entre fases k - ε
$T_{w}$	_	Temperatura de parede (K)
T <sub>0</sub>	_	Temperatura de entrada (K)
$U_b$	_	Velocidade do fluido corrigido sob efeito de parede (m s <sup>-1</sup> )
Ut	_	Viscosidade turbulenta (kg m <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
W <sub>n</sub>	_	Fração mássica da espécie com número de carbono n
Y <sub>CO</sub>	_	Concentração de CO no singás
$Y_{H2}$	-	Concentração de H2 no singás
Siglas:		
AEA	_	Technology Engineering Software Ltd.
ANGTI	_	Alaska Natural Gas To Liquid

- ASF Anderson Schulz Flory
- ASTM American Society for Testing and Material
- BET Brunauer Emmitt and Teller Method
- BJH Barrett Joyner Hallenda Method
- BP British Petroleum
- CBMM Companhia Brasileira de Mineração

xliv

CENPES	—	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello						
CFB	_	Circulating Fluidised Bed ou Leito Fluidizado Circulante						
CFD	_	Computational Fluid Dynamics						
CFX	_	Computational Fluid Dynamics Software and Services						
CNL	_	Chevron Nigeria Limited						
DGMK	_	Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie						
		(German Society for Petroleum and Coal Science and Technology)						
DIADEM	_	Dynamic Integrated Assignment and Demand Modelling						
DIPPR	_	Design Institute for Physical Property Data						
EDOs	_	Equações Diferenciais Ordinárias						
EGPC	_	Egyptian General Petroleum Corporation						
ESSS	_	Engineering Simulation and Scientific Software						
EUA	_	Estados Unidos da América						
FEQ	_	Faculdade de Engenharia Química						
FFB	_	Fixed Fluidised Bed						
FID	_	Flame Ionization Detector						
FORTRA	N–	Fórmula Translation ou Fórmula Translator						
FT	_	Fischer Tropsch						
GHSV	_	Gas Hourly Space Velocity						
GLP	_	Gás Liquefeito de Petróleo						
GLTPZ	_	Gambaro, Lietti, Tronconi, Poliesel e Zenaro						
GNL	_	Gás Natural Liquefeito						
GTL	_	Gas to Liquid						
HTE	—	High Throughput Experimentation						
HTFT	_	High Temperature Fischer Tropsch						
LHHW	_	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson						
LHSV	_	Liquid Hourly Space Velocity						
LTFT	-	Low Temperature Fischer Tropsch						
MBHF	-	Marion, Bertoncini, Hugues e Forestière						
MCM-41	-	Mobile Crystalline Material - 41						
MGC	_	Micro-Gas Chromatography						

MGU	-	Medidor de Gás Úmido				
NAPIMS	_	National Petroleum Investiment Management Service				
NNPC	_	Nigerian National Petroleum Corporation				
NR-10	_	Norma Regulamentadora do Ministério do Trabalho e Emprego 10				
NR-13	_	Norma Regulamentadora do Ministério do Trabalho e Emprego 13				
P&D	_	Pesquisa e Desenvolvimento				
P&I	-	Plant Information				
PCV	_	Pressure Control Valve				
PDVSA	_	Petróleos de Venezuela S.A.				
PI	-	Patente de Invenção				
PIC	-	Pressure Indicator and Control				
PO	-	Processo de Oxidação Heterogêneo				
POO	-	Programação Orientada a Objetos				
POX	-	Processo de Oxidação Parcial Homogêneo				
PSA	-	Válvula de Contra Pressão				
QPC	_	Qatar Petroleum Company				
RAM	-	Random Access Memories				
RFCC	-	Resid Fluid Catalytic Cracking				
RMS	-	Residual Minimum Square				
RSD	_	Relative Standard Deviation				
SAS	_	Sasol Advanced Synthol				
SBA –15	_	Mesoporous Siliceous Supported - 15				
SCI	_	Conference "Synthesis Gas Chemistry"				
SCMM	-	Silicate Crystallite Mesoporous Material				
SDCD	-	Sistema Digital de Controle Distribuído				
SINGÁS	_	Gás de Síntese (CO+H <sub>2</sub> )				
SIX	_	Superintendência da Industrialização do Xisto				
SMDS	_	Shell Middle Distillate Synthesis				
SPD	-	Standard Procedural Databases				
STP	_	Standard Temperature and Pressure				
TCD	_	Thermal Conductivity Detector				

xlviii

- TIC Temperature Indicator and Control
- U-104 Unidade de Hidrogenação Fischer Tropsch
- UN/SIX Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto
- UNICAMP- Universidade Estadual de Campinas
- WGS Water Gas Shift
- XPS X-ray Photoelectron Spectroscopy
- YPF Yacimientos Petrolíferos Fiscales

# 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1. Cenário Energético

A energia é, sem dúvida, uma das maiores preocupações do momento. O suprimento por fontes limpas e renováveis, um grande desafio para as próximas gerações. Já que vivemos em um contexto de esgotamento de combustíveis fósseis como o petróleo, participação do carvão acima do desejado na matriz energética, aumento da população mundial por mais algumas décadas, consumo percapta crescente pelos países emergentes, aquecimento global do planeta e da emissão de poluentes em desrespeito ao Protocolo de Kyoto.

Segundo especialistas do mundo que analisaram essa questão durante o workshop "Energy Challenges: The Next Thousand Years" March, 30 – April, 01, publicado em agosto de 2007, na revista "A Foundation for the Future", em 2012, a capacidade produtiva mundial deverá atingir 30 GW anuais, dos quais apenas 8 % serão produzidos a partir de "Green Technologies", o nível de emissão de dióxido de carbono deverá crescer a taxas de 2 ppm/ano sobre os atuais 650 mil ppms (sic) e, ainda, um aquecimento global de 2 ºC ao ano com derretimento irreversível das geleiras da Antártida e da Groenlândia. Ainda, as estratégias atualmente apontadas como formas de produção de energia limpa, entre elas, biomassa, fissão nuclear, eólica ou fotovoltaica terrestre, mesmo em esforços combinados, não vão substituir a contento as demandas de 10 ou mais terawatts estimadas nas próximas décadas. Portanto, não há, no momento, nenhuma alternativa viável capaz de substituir as fontes não renováveis antes do seu fim. Esta análise torna-se ainda mais complexa e sombria guando se leva em consideração taxas desejáveis de crescimento econômico para redução do desemprego, inovação e implementação de novas tecnologias para melhorar os rendimentos e reduzir o consumo, conceitos efetivos de conservação e distribuição existentes no momento, legislações ambientais cada vez mais restritivas e agenda política de incentivo aos futuros negócios.

#### 1.2. Motivação da Tecnologia Fischer Tropsch

Diante deste quadro conflituoso e ciente de que o acesso à energia representa qualidade de vida, urge desenvolver pesquisas com base no processo Fischer Tropsch (FT) que propiciem a exploração e o aproveitamento sustentável de fontes limpas e renováveis, o desenvolvimento econômico com preservação do meio ambiente, além de postergar o esgotamento das reservas convencionais de petróleo. Assim, a motivação desta tese está baseada nesse pensamento e enumerada em três fatos:

1. Reator Arge Sasol, projetado pela *Lurgi-Ruhrchemie*, em operação desde 1955. Possui enormes dimensões destinadas para produção de combustíveis e outros hidrocarbonetos para o abastecimento da cidade de Sasolburg, África do Sul, ainda hoje com uma engenharia desafiante, que vem sobrevivendo às crises e ao tempo;

2. Planta Piloto de Hidrogenação U-104 UNSIX instalada na Unidade de Negócio de Industrialização de Xisto, situada em São Mateus do Sul (PR), projetada para o desenvolvimento da tecnologia FT, em especial, para estudos de desempenho de catalisador em conjunto com o Centro de Pesquisa (Cenpes), no Rio de Janeiro (RJ), e participação de universidades nos processos "*gas to liquid*" (GTL);

3. Disparos de temperatura, fenômeno bastante presente em determinadas condições da reação FT pela alta "exotermia", motivando uma especial exploração desta condição através da simulação computacional.

## 1.3. Proposta e Objetivo

Os mecanismos da reação FT são conhecidos por poucos especialistas desse processo e as propriedades físico-químicas, a cinética dos componentes e os fenômenos de transporte, além do catalisador, necessitam ainda de mais pesquisas para alcançar o pleno domínio.

Neste contexto, o presente projeto defere usando a fluidodinâmica computacional proposta para contribuir com a transformação "gas to liquid" e dar

respostas relevantes a esses fenômenos, através dos experimentos, uso de *"softwares"* científicos e pesquisa acadêmica, além de modelos matemáticos criados a partir das equações de balanços de massa, energia, quantidade de movimento e turbulência formuladas pelas equações de Navier Stokes. Assim, objetiva os seguintes propósitos:

- Produzir conhecimentos, capacitação e habilidades do *"software"* CFX aplicáveis à cinética, às equações de transporte e à fluidodinâmica computacional da tecnologia FT, com o objetivo de substituir ou simplificar experimentos, sem perder o significado físico do processo;

- Modelar um simulador por meio da combinação de modelos matemáticos, dados experimentais e literatura do processo FT com cinética multicomponente, multifásico, topologia tridimensional entre outras abordagens, dentro dos padrões de engenharia;

- Concretizar um instrumento robusto capaz de simular situações reais ou desejadas do processo FT, gerando resultados que venham contribuir para a pesquisa e estudo de reatores em leito fixo.

#### 1.4. Apresentação da Tese

No Capítulo 2, é apresentada a revisão bibliográfica com descrição de tecnologia, histórico, cenário, processo FT, reatores e plantas comerciais, catalisadores abordando tipos e propriedades, processos para produção do gás de síntese, estequiometria e entalpia, mecanismo de reação e aspectos ambientais.

No Capítulo 3, é abordada a montagem experimental com descrição da Unidade de Hidrogenação U-104, instalada na Unidade da Industrialização do Xisto (SIX) em São Mateus do Sul (PR), os recursos de controle e automação, além dos laboratoriais, procedimentos operacionais, resultados dos testes exploratórios e principais realizações em planta piloto.

No Capítulo 4, serão expostos os conceitos aplicados e os aspectos das propriedades físico-químicas do "Dynamic Integrated Assignment and Demand

*Modelling*" (DIADEM-DPPR) e da biblioteca do CFX, a construção da geometria e a estrutura da malha na modelagem computacional. Apresenta-se também os principais modelos matemáticos utilizados no reator em leito fixo FT, incluindo sistemas multifásicos, fluidos multicomponentes, além da cinética com tratamento catalítico em Fluidodinâmica Computacional (CFD). Neste capítulo, as simulações estão divididas em dois blocos, estacionária e transiente, tratadas com balanço de massa, energia, quantidade de movimento e turbulência numa topologia tridimensional.

No Capítulo 5, são apresentados os resultados e as discussões das simulações realizadas (estacionária e transiente), em especial o campo de velocidades, perfil térmico do leito e reprodução computacional do disparo experimental de temperatura, com algumas análises e comentários envolvendo capacidade de memória e processamento, "*time step*", convergência RMS *("Residual Minimum Square")* e outros aspectos relevantes da modelagem e simulação.

No Capítulo 6, são comentadas as conclusões e as sugestões para futuros pesquisadores sobre o tema, baseadas na tese desenvolvida. Por fim e, na sequência, o pós-texto com as referências bibliográficas, os anexos e apêndices.

# 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. Histórico

A história do processo FT data do início do século XX e é abordada em diversas publicações, entre elas destacam-se as de STORCH (1951) e PICHLER (1952) em Advances in Catalysis.

- Em 1902, Sabatier e Sanderens reportaram a síntese de metano do monóxido de carbono e hidrogênio na presença de níquel e cobalto.

- Em 1908, Orlov reportou a formação de etileno pela síntese de gás em meio catalítico de NiPd.

- Em 1913, foi concedida a patente para Badische Anilin e Sodafabrik por fabricar um "óleo" líquido resultante da síntese de gás a 100 – 200 bar sobre o cobalto e óxido de ósmio.

 De 1923 em diante, Franz Fischer e Hans Tropsch desenvolveram o processo citado com pressões entre 10-20 bar e usando ferro e cobalto como catalisadores. Em 1938, Pichler provou que, com o catalisador rutênio, o gás de síntese é convertido em lubrificante quando submetido a alta pressão.

Portanto, cronologicamente, a prática de produzir combustível líquido a partir de hidrogênio e monóxido de carbono através do catalisador cobalto já era pesquisada, na Alemanha, há mais de um século. Fischer e seus colaboradores, em particular Tropsch e Pichler, desenvolveram esse processo instalando, em 1936, uma planta industrial capaz de produzir combustível sintético, mais tarde denominado de Fischer Tropsch. Em 1938, já havia nove plantas em operação com capacidade de 660.000 t/ano.

O período pós-guerra (1945-1955) foi marcado pelo desenvolvimento de novos processos FT, como o processo em leito fluidizado (planta de *Brownsville*, EUA), o processo ARGE (*Lurgi-Ruhrchemie*) com reator de leito fixo multitubular, além da inauguração da primeira planta da Sasol, na África do Sul. Naquela época, as grandes reservas de carvão, o aumento da demanda por combustíveis líquidos e as previsões pouco otimistas em relação às reservas de petróleo estimularam o interesse na síntese

FT. O período seguinte (1955-1970), conhecido com a era do petróleo foi vivenciado por um fornecimento farto e barato do petróleo, tornando o processo FT pouco competitivo. Assim, toda produção foi encerrada por fatores econômicos em consequência das grandes descobertas de petróleo no leste americano. Durante esse período, somente a Sasol, detentora de uma reserva própria de carvão, continuou sua pesquisa em FT e apenas a planta de Sasolburg, no Sul da África, devido ao embargo, se manteve operando na produção de petroquímicos básicos.

A crise do petróleo, na década de 1970, fez ressurgir o interesse em obter combustíveis líquidos via gás de síntese. Os programas energéticos dos EUA, Japão e Europa promoveram o desenvolvimento do processo FT baseado no carvão. A Sasol construiu duas novas plantas na África do Sul, inauguradas em 1980 e 1982, totalizando uma capacidade de 6 milhões de t/ano de produtos do processo FT. Com a queda do preço do petróleo no mercado mundial, a Sasol passou a diversificar o elenco dos produtos obtidos pela síntese FT, através do aumento da produção de etileno e propileno, que possuem valor de mercado maior em relação aos combustíveis líquidos. Ao mesmo tempo, foi intensificada a produção de ceras de alta massa molar, cujo preço pode atingir quatro vezes o preço da gasolina, sendo a maior parte da produção da Sasol realizada em reatores de leito fixo multitubulares. Com base no gás natural, foram inauguradas duas plantas FT na década de 90, a da Mossgas, na África do Sul, com capacidade de 1 milhão t/ano e a da Shell, em Bintulu, na Malásia, com capacidade de 500 mil t/ano.

No mercado internacional, é importante ressaltar que o consumo e a produção de hidrocarbonetos líquidos são de vital importância para a nossa atualidade. A superioridade dos líquidos sobre a energia dos gases está, em particular, na aplicação, residindo na sua alta densidade energética, ou seja, alta caloria por unidade de volume, o que facilita o armazenamento e transporte. E, ainda, quando comparados aos combustíveis sólidos, como o carvão, os líquidos têm a vantagem de serem menos poluentes, podendo ser transportados por tanques mais simples e baratos, apesar do carvão existir em maior abundância na natureza. Esses motivos são determinantes para converter as formas existentes de energia em líquidos combustíveis.

Apesar de a tecnologia ser explorada há muito tempo, ainda existem limitações quanto à seletividade dos produtos, eficiência térmica, desativação dos catalisadores e altos custos envolvidos. O grau de influência dessas restrições está diretamente relacionado ao desenvolvimento das tecnologias empregadas nos processos, nos reatores e nos projetos de novos catalisadores. A atividade e a seletividade dos catalisadores possuem impacto direto no projeto do processo e nos custos operacionais, uma vez que estes são utilizados para o dimensionamento dos reatores necessários à produção de combustíveis.

O desenvolvimento do processo FT pode ajudar o País no que se refere à produção de combustíveis limpos sem S, N, metais pesados, heteroátomos e poucos aromáticos, pesquisa de novos catalisadores, menor custo de transporte, vantagens ambientais e menor dependência do petróleo.

O processo FT também apresenta outras vantagens na obtenção de hidrocarbonetos quando comparado aos processos de petróleo, entre elas, o querosene de aviação tem boas propriedades de combustão e alto ponto de fuligem, além do diesel com alto índice de cetano, o que flexibiliza a adição nos produtos de petróleo com restrição de qualidade. As olefinas de cadeias lineares, de grande aplicação nas indústrias petroquímicas, podem ser obtidas via desidrogenação dos cortes de parafinas com maior pureza.

#### 2.2. Desafio Tecnológico

As tecnologias baseadas no processo FT têm sido denominadas "*gas to liquid*" (GTL). O aumento das reservas de gás inexploradas e o desenvolvimento de nichos de mercado para combustíveis sintéticos, em função da legislação ambiental, vêm impulsionando um novo interesse das empresas por essa tecnologia.

Observa-se também o desenvolvimento de vários projetos para construção de plantas GTL e uma verdadeira corrida tecnológica em busca de processos eficientes e baratos. O sucesso do processo de inovação na tecnologia GTL tem um impacto potencial muito importante para a dinâmica dos mercados mundiais de óleo e gás. Para o mercado de óleo, a opção GTL representa o limite máximo para os preços do petróleo no longo prazo. Caso este preço se sustente acima do custo do GTL, novas empresas serão atraídas para entrar nesse negócio, permitindo a exploração de grandes reservas de gás, hoje irrecuperáveis ("*stranded gas*"), conforme o mapa da Figura 2.1, com as tecnologias de transporte tradicionais. Para o mercado de gás, o GTL representa um limite mínimo para os preços do gás. O produtor de gás pode ter no GTL mais uma opção de valorizar o seu produto.

Com base nisso, uma série de fatores econômicos e institucionais impulsionou a transformação do ambiente de aplicação da tecnologia de conversão do gás natural em líquidos estáveis, conhecida como GTL, conforme análise abaixo:

 O grande aumento das reservas de gás (principalmente gás associado ao petróleo) consideradas irrecuperáveis com as tecnologias convencionais de aproveitamento (transporte por gasodutos e cadeia do Gás Natural Liquefeito (GNL)), em função do aumento do esforço exploratório pós-choques do petróleo;

 O recrudescimento da legislação ambiental, viabilizando a criação de nichos de mercado para combustíveis limpos;

 A liberalização da indústria do gás natural e da eletricidade nos principais mercados mundiais, com maior volatilidade nos preços do gás, dificultando sua venda em contratos de longo prazo e, por consequência, criando obstáculos importantes para o financiamento de grandes projetos de gasodutos e de GNL.

Com isso, a tecnologia GTL passa por um processo de renovação da inovação e vários fatores estão convergindo para aumentar a sua competitividade, conforme citado acima. Ou seja, o cenário atual requer maior flexibilidade dos arranjos contratuais, o que é difícil de ser obtido em projetos com concentração de investimentos em ativos específicos, como ocorre nos caso dos gasodutos e da cadeia GNL.



Figura 2.1: Reserva mundial de gás natural (Syntroleum).

O número de patentes vem aumentando vertiginosamente nos últimos anos, o que evidencia a renovação do processo GTL. As agendas de pesquisa em torno das diferentes opções tecnológicas são perseguidas na busca de complementação ou redução de riscos nos projetos, mantendo as características fluidas do processo.

Este conjunto de fatores vem redefinindo o ambiente de aplicação da tecnologia para um novo patamar de desenvolvimento.

## 2.3. Tecnologias Comercialmente Aplicadas

As empresas que já possuem processos comerciais são: Sasol, com capacidade de 6 milhões de t/ano e a Mossgas/Petro S.A., com 1,0 milhão t/ano, ambas

localizadas na África do Sul, além da Shell, com 500 mil t/ano, instalada em Bintulu, na Malásia, conforme Tabela 2.1.

No passado, as três plantas da Sasol produziam o gás de síntese a partir de carvão, consumindo aproximadamente 40 milhões de toneladas processadas em forma de "*pellets*" por ano, mas, desde 2004, as plantas de Sasolburg vêm utilizando metano proveniente de Moçambique.

	Local	Processo	Produtos	Produção (bbl/dia)	Início
Sasol I	Sasolburg - África	Sasol / Carvão	Olefinas	5,6 mil	1995
Sasol II/III	Secunda - África	Sasol / Carvão	Gasolina / Olefinas	124 mil	1982
Petro S.A.	Mossel Bay - África	Sasol / GN	Gasolina / Diesel	22,5 mil	1992
Shell	Bintulu - Malásia	MDS / GN	Parafina / Diesel	14 mil	1993
Chevron NNPC	Nigéria - África	Sasol / SPD	Combustíveis	34 mil	2007
Sasol Chevron e Qatar Petroleum	"Oryx" - Qatar	Sasol / GN	Combustíveis e produtos especiais	66 mil	2011*
Shell e Qatar Petroleum	Ras Laffan – Qatar	Shell / SMDS	Combustíveis e produtos especiais	140 mil	2011*

Tabela 2.1: Plantas comerciais em operação (adaptado de Gas Net, 2006, e Petrobras, 2007).

\* Previsão para início.

Atualmente, a planta de Sasolburg é suprida pelo gás de síntese operando com reatores de processo *"Low Temperature Fischer Tropsch"* (LTFT). Existem cinco reatores multitubulares de leito fixo e um de leito de lama. Esses reatores estão operando em condições para maximizar os alcanos/alcenos lineares e ceras. A Sasol é a maior produtora do mundo de ceras lineares de parafinas. Estes produtos são hidroprocessados para converter todos os alcenos e compostos oxigenados em alcanos. Após a recuperação de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP) do gás FT residual, parte do hidrogênio é extraído e usado, principalmente, na síntese da amônia. O restante é vendido como gás combustível.

Na planta de Secunda localizada na África do Sul, o gás de síntese alimenta o processo *"High Temperature Fischer Tropsch"* (HTFT) de reatores de leito fluidizado. As

condições operacionais são ajustadas para a produção de 1-alceno e gasolina com catalisador de ferro. Sabendo que as reações FT produzem um amplo espectro de produtos, desde o metano até os óleos de alta massa molar, a separação e o refino desses compostos tornam-se muito complexos. Na saída dos reatores FT, os produtos são condensados formando gás, óleos e fase aquosa. A fase aquosa contém álcool, aldeídos, cetonas e ácidos solúveis em água. Os compostos de baixa acidez são recuperados pela destilação, os cortes de álcoois e cetonas são hidroprocessados, e os ácidos acético e propílico são extraídos pelo processo líquido-líquido com solvente leve através de um leito de recheio. O efluente é biologicamente tratado para remover os compostos orgânicos remanescentes e a água clarificada usada na reposição das torres de resfriamento.

Após a condensação do óleo e da fase aquosa, o gás residual contém gás de síntese não convertido e hidrocarboneto gasoso, que são separados por criogenia em hidrogênio rico, metano rico e três correntes de hidrocarbonetos leves. Os hidrocarbonetos leves são fracionados e purificados para produzir 1-alceno de alto valor agregado. Uma parte do gás rico em H<sub>2</sub> é utilizado para alimentar a válvula de contra pressão (PSA) e produzir H<sub>2</sub> requerido nas várias operações de hidrotratamento e reciclo de reatores FT. A maior parte do gás rico em CH<sub>4</sub> alimenta a reforma catalítica autotérmica e produz o gás de síntese a ser reciclado no reator FT. A diferença é vendida como gás combustível. Em Sasolburg, o etileno é escoado para produção de polietileno, o propeno é transformado em polipropileno, a acrilonitrila e acrílicos como matéria prima de acrilatos na planta de ácidos. As cadeias longas de olefinas lineares são hidroformuladas para produzir aproximadamente 120 mil toneladas de detergentes de álcoois por ano. A nafta leve FT é hidrotratada e reformada com processo catalítico para produzir gasolina com octanagem especificada. O corte de diesel corretamente processado tem a mesma qualidade do diesel obtido pela oligorimerização, que é hidrotratado para converter alcenos e produtos oxigenados em alcanos. Atualmente, a Sasol detém aproximadamente 30% do mercado de combustíveis da África do Sul e possui junto com Shell e Qatar Petroleum um complexo industrial em fase final de construção, localizado em Ras Laffan, Qatar, com previsão de operação em 2011, conforme ilustrado na Figura 2.2.



Figura 2.2: Unidade industrial Shell e Qatar Petroleum, em construção, com capacidade de 140 mil bbl/dia, localizada em Ras Laffan, Qatar.

A planta de Mossgas/Petro S.A. em Mossel Bay, África do Sul, produz, principalmente, gasolina e diesel, além do gás de síntese, que é produzido a partir do gás natural retirado próximo à costa. Após condensar todos os hidrocarbonetos leves presentes, o metano é reformado por catálise num reator multitubular contra corrente, seguido por reforma autotérmica. O gás de síntese alimenta o reator FT de leito fluidizado com catalisador de ferro fundido.

Os álcoois, cetonas e aldeídos dissolvidos na fase líquida da água FT condensada são extraídos, as cetonas e os aldeídos são hidrogenados para álcoois. O  $C_3$  e os hidrocarbonetos pesados do gás residual são recuperados com unidade refrigerante. O gás residual remanescente contendo o gás de síntese não convertido,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  e  $C_2H_6$  são recuperados numa reforma secundária. O butano do gás natural é isomerizado para isobutano, o qual é alquilado com corrente  $C_3$ ,  $C_4$  e alcenos para produzir gasolina de alta octanagem. A diferença do  $C_3^+$  do gás residual é oligorimerizada sobre uma forma seletiva de zeólita para produzir diesel e gasolina. Todos os cortes de diesel são também hidrotratados. O total de combustível produzido é de, aproximadamente, 1 milhão t/ano.

A planta Shell Middle Distillate Synthesis (SMDS) localizada em Bintulu, Malásia, ilustrada na Figura 2.3, opera com metano importado. O gás de síntese é obtido por um processo de oxidação parcial não catalítica (Processo de Oxidação Parcial Homogêneo (POX)) a alta temperatura, em torno de 1400 °C. A eficiência da reforma de carbono é maior que 95% com fuga de aproximadamente 1% de metano. A relação H<sub>2</sub>/CO deste gás de síntese é 1,7 e por ser menor que 2,1, usada para catalisadores de cobalto, às vezes é requerido um enriquecimento de hidrogênio. O gás hidrogênio é suprido por uma reforma catalítica contra corrente do gás residual FT. Isto significa um processo de baixa eficiência e alto custo operacional. Esta planta também alimenta o hidrogênio para as operações de desenvolvimento dos produtos de hidrotratamento e hidrocraqueamento. As condições operacionais giram em torno de 3 Mpa de pressão e temperatura entre 200 e 230°C, conversão de 80% e seletividade para C<sub>5</sub><sup>+</sup> de 85% também são esperados. O principal produto é o óleo lubrificante.



**Figura 2.3:** Unidade Industrial da Shell, em operação desde 1993, com capacidade de 12,5 mil bbl/dia, localizada em Bintulu, Malásia.

Após a condensação total da água, do óleo e da cera do gás residual, tem-se hidrocarbonetos de  $C_1$  a  $C_4$  e também alguns  $C_5^+$  como produtos que alimentam em contra corrente a reforma catalítica para gerar gás de síntese reciclado no reator FT. Há duas rotas de desenvolvimento, uma é o hidrorefino da cera para eliminar os alcenos,

compostos oxigenados e fracionados para obter diferentes classes de lubrificantes, e outra é a hidromerização e hidrocraqueamento da cera para obter o diesel e o querosene de alta qualidade.

#### 2.4. Processo Fischer Tropsch

O processo FT consiste na conversão do gás de síntese (CO e  $H_2$ ) em hidrocarbonetos e produtos oxigenados, como álcoois, aldeídos e cetonas, na presença de um catalisador metálico.

Tradicionalmente, o mecanismo FT é considerado, sob o ponto de vista da síntese, como polimerização com três passos distintos descritos: iniciação, propagação e término da cadeia.

A iniciação envolve formação de uma espécie na superfície da qual a cadeia possa iniciar o crescimento. Na etapa de propagação, a molécula é acrescida de monômeros formados "*in situ*" na superfície do catalisador. O término da cadeia, usualmente, é o resultado da eliminação de reações com subsequente dessorção.

Uma estrutura típica de produtos comerciais FT em forma de diagrama é apresentada na Figura 2.4, partindo do gás de síntese produzido do gás natural, ou carvão, biomassa, resíduos de petróleo e esgoto municipal como opções de matérias primas da reforma a vapor. E, tendo como produtos, o hidrogênio comercial, combustível automobilístico e parafinas hidrocraqueadas, mais geração de energia elétrica fazendo uso do gás residual.

Dois modelos podem ser utilizados na descrição do crescimento da cadeia na superfície. A molécula poderia crescer pelas reações laterais que ocorrem nas áreas dispersas do catalisador ou através de uma inserção específica em cada passo da reação. Atualmente, existem duas opções bem definidas: o processo FT a baixas temperaturas e a altas temperaturas. O primeiro é empregado na produção de ceras que, após a etapa de hidroprocessamento, são convertidas em nafta ou óleo diesel. O segundo processo é utilizado na produção de gasolina e de alfa olefinas (WAKATSUKI, 2001 e VOSS, 2002). Devido à reação de conversão ser extremamente exotérmica,

pesquisas são desenvolvidas com o objetivo de obter novas configurações dos equipamentos, permitindo um aproveitamento energético mais eficiente. Além de desativar os catalisadores, as altas temperaturas provocam formação de "fuligem", que se deposita nas superfícies do interior do reator, com perdas de produtividade. A Sasol tem realizado significativos esforços de pesquisa e desenvolvimento nessa área (HILL, (1998).



Figura 2.4: Modelo de negócio integrado da tecnologia Fischer Tropsch.

## 2.4.1. Processo a Alta Temperatura (HTFT)

A Sasol é a única empresa a explorar comercialmente a síntese FT a alta temperatura, num processo denominado Synthol, que está em operação na África do

Sul desde 1950. Originalmente, foram usados reatores de Leito Fluidizado Circulante (CFB), que operavam a 25 bar e 340°C. No reator CFB, existem duas fases de catalisador fluidizado: o catalisador move-se para baixo através do "*standpipe*" na fase densa e, então, é arrastado pela corrente de entrada para a zona de reação na fase aerada. Ao sair da zona de reação, o catalisador é separado por meio de ciclones antes da liberação dos gases. Ainda existem reatores CFB em operação na planta da Mossgas, enquanto em Secunda estes estão sendo substituídos por reatores "*Fixed Fluidised Bed*" (FFB), que operam em pressões de 20-40 bar, 340°C, utilizando catalisadores de ferro similares àqueles empregados nos reatores CFB. Esses novos reatores de leito fluidizado, denominados "*Sasol Advanced Synthol*" (SAS), conforme Figura 2.5, são reatores convencionais com um distribuidor de gás, um leito fluidizado contendo o catalisador, serpentinas de refrigeração e ciclones para separar o catalisador da corrente gasosa.

São muitas as vantagens dos reatores SAS sobre os reatores CFB. O principal fator que determina o desempenho entre os dois tipos de reator Synthol é a quantidade de catalisador em contato com a alimentação no reator. A razão entre catalisador/gás na zona de reação do reator SAS é, aproximadamente, o dobro do reator CFB. Isso porque, no reator SAS, todo o inventário de catalisador está sempre presente na zona de reação. O reator SAS apresenta custos de construção 40% inferiores, menores custos de manutenção e maior eficiência energética. No reator SAS, a maior área de refrigeração e a maior razão catalisador/gás permitem que a capacidade seja aumentada em até 200.000 bbl/dia, comparada à capacidade máxima do CFB de 8.000 bbl/dia. As seletividades obtidas nos dois tipos de reatores são semelhantes, pois o mesmo catalisador é utilizado. Já no reator SAS, a seletividade para metano é um pouco menor devido à operação mais isotérmica (STEYNBERG et al., 1999).



Figura 2.5: Reator SAS Sasol, Secunda, África do Sul (STEYNBERG, 2004).

# 2.4.2. Processo a Baixa Temperatura (LTFT)

O processo a baixa temperatura é conduzido, basicamente, em reatores de leito fixo multitubulares visando à produção de ceras de alta massa molar. Em Sasolburg, a Sasol mantém, desde 1955, cinco reatores Arge Sasol desenvolvidos pelas empresas alemãs Lurgi-Rurhchemie, empacotados com catalisador de ferro promovido e com capacidade de 21.000 t/ano cada um (500 bbl/dia). Os reatores operam com temperatura no lado casco de 220°C e pressão de 25-45 bar, e no lado tubo temperatura de 230 °C e pressão de 27 bar, com reciclo parcial do gás residual. Um desses reatores da Sasol em leito fixo é ilustrado na Figura 2.6.

Na planta de Bintulu, Malásia, a Shell mantém quatro reatores multitubulares com 10.000 tubos por reator e capacidade individual de 125.000 t/ano, operando com catalisador de cobalto. A grande vantagem dos reatores de leito fixo é que não há problemas de separação do catalisador dos produtos de alta viscosidade e a facilidade mecânica de "*scale-up*". As desvantagens são a sua complexidade e o alto custo de investimento. Além disso, os custos de manutenção são altos, pois o catalisador tem

que ser trocado periodicamente e os custos de compressão também são significativos, devido a perda de carga do reator.



**Figura 2.6:** Reator Arge Sasol Multitubular em Leito Fixo, Sasolburg, África do Sul (STEYNBERG, 2004).

Como alternativa aos reatores multitubulares está em desenvolvimento o reator em leito de lama, em que o catalisador fica suspenso na fase líquida (produtos de alta massa molar em fase fundida). O gás de síntese é distribuído na base do reator e se difunde através da fase líquida para o catalisador em suspensão, onde reage para produzir hidrocarbonetos e ceras.

Os produtos pesados formam parte do leito de lama, enquanto a água e os produtos gasosos se difundem através do líquido e são coletados no topo. A Sasol opera, desde 1993, em Sasolburg, um reator de leito de lama com capacidade de 100.000 t/ano, conseguindo contornar a principal dificuldade associada a esse tipo de reator: a separação entre o produto pesado e o catalisador.

O custo de um reator de leito de lama é cerca de 40% inferior ao custo de um reator multitubular de mesma capacidade e os custos de manutenção e compressão são também inferiores.

O consumo de catalisador por tonelada de produto é quatro vezes menor e a adição/remoção de catalisador pode ser feita em operação, reduzindo o tempo inoperante. Além disso, como a operação do reator de leito de lama é mais isotérmica, pode-se operar com maior temperatura média sem o perigo de desativação ou desintegração do catalisador.

# 2.5. Reatores Fischer Tropsch

Atualmente, existem quatro tipos de reatores comerciais para o processo FT, conforme esquema da Figura 2.7, operando com os três catalisadores apresentados neste processo:

- Reator multitubular de leito fixo;
- Reator de leito de lama;
- Reator de leito fluidizado circulante;
- Reator de leito fluidizado ou fluidizado turbulento.



Figura 2.7: Reatores comerciais Sasol (DRY, 2004).

O reator de leito fluidizado é recomendado para intervalos de temperatura entre 320°C e 350°C, isto é, esta temperatura é bem maior que os níveis de temperatura adotados por outros reatores que variam em torno de 220°C a 250°C. Os reatores podem ser classificados também como HTFT (Reatores de Alta Temperatura) e LTFT (Reatores de Baixa Temperatura). Os reatores HTFT são os fluidizados, portanto, a formação de fase líquida em torno da partícula do catalisador é um sério problema em termos de aglomeração e perda de fluidez do leito.

O fator α de Anderson – Schulz - Flory (ASF) determina a probabilidade de polimerização na produção de hidrocarbonetos. O catalisador e as condições operacionais podem ser definidos para obter o grau de polimerização ou o espectro dos produtos desejados.

A Tabela 2.2 é o resultado do estudo de CALDWELL e VUUREN (1986) que apresenta os fatores  $\alpha$  e as temperaturas no reator para maximizar os cortes de hidrocarbonetos entre C<sub>2</sub> e C<sub>18</sub> quando processados com catalisadores típicos FT.

Corte Maximizado (fração mássica)	α (alfa)	Temperatura Mínima Condensação de Líquido (ºC)
C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	0,5081	109
C <sub>5</sub> -C <sub>11</sub>	0,7637	329
C <sub>5</sub> -C <sub>18</sub>	0,8164	392
C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub>	0,8728	468

**Tabela 2.2:** Temperaturas mínimas permitidas para maximização dos cortes de hidrocarbonetos (CALDWELL e VUUREN, 1986).

A Sasol usa dois tipos de reatores: um de leito fixo que produz principalmente hidrocarbonetos pesados e lubrificantes e outro de leito fluidizado para a produção de hidrocarbonetos gasosos e gasolina. Os reatores de leito fixo foram desenvolvidos em parceria com a Lurgi e Ruhrchemie em 1955. O de leito fluidizado foi projetado pela Kellogg, mas no decorrer desses anos, sofreu inúmeros processos, modificações mecânicas e formulações catalíticas até atingir uma operação satisfatória. A unidade, hoje, é conhecida como "*Sasol Synthol Reactor*".

#### 2.5.1. Reator Multitubular de Leito Fixo

O reator de leito fixo de melhor desempenho é o multitubular, onde os tubos são preenchidos por catalisador FT internamente (tubo) e envolvidos externamente com água (casco) para resfriar o calor de reação através da geração de vapor. Neste dimensionamento, é importante minimizar as distâncias entre as partículas de catalisador e as paredes do feixe com uso de tubos de pequeno diâmetro, além de escoar o gás em alta velocidade linear aumentando a sua turbulência, com objetivo de melhorar a troca térmica das partículas de catalisador com o meio refrigerante. Para elevar a conversão dos gases reagentes em produtos é recomendado reciclar parte da corrente gasosa da saída, favorecendo a velocidade linear e a troca térmica no interior do reator. O reciclo de hidrocarbonetos líquidos produzidos é também aplicado para facilitar o controle do perfil de temperatura nos reatores de leito fixo. Entretanto, a combinação de tubos de pequeno diâmetro, alta velocidade linear dos gases e partículas pequenas de catalisador afetam diretamente a perda de carga. Implica, também, em custos maiores de compressão do gás, maior ônus de carregamento e descarregamento do leito catalítico e necessidade de um catalisador com maior resistência mecânica para evitar quebras, além de uma atividade capaz de manter a conversão e a temperatura sob controle, caso contrário, o projeto se torna inviável.

Pelas razões já mencionadas, inevitavelmente irão existir gradientes de temperatura tanto axiais como radiais nos tubos do reator, consequentemente, as regiões com temperaturas ótimas de reação ficam reduzidas. Os reatores multitubulares, normalmente, não são recomendados para os processos FT de alta temperatura, principalmente com catalisadores de ferro, devido à forte tendência de formação de carbono na superfície, promovendo o aumento e a obstrução do leito.

Os reatores multitubulares são enormes e bastante pesados, consistem em milhares de tubos, têm alto custo de construção e difícil transporte. O reator de leito fixo da Sasol, por exemplo, consiste de 2050 tubos de 50 mm de diâmetro interno e 12 m de comprimento preenchidos por um leito catalítico com aproximadamente 20 litros de catalisador. Por isso, os projetos do feixe e do casco desses reatores tornam-se desafiadores quando dimensionados para escalas de grande capacidade.

Os reatores multitubulares apresentam vantagens relevantes, pois são fáceis de operar, não requerem equipamentos adicionais para separação de catalisador dos produtos (ceras, graxas ou lubrificantes) e o "*scale-up*" a partir de dados levantados em plantas pilotos são precisos e confiáveis. O gás de síntese oriundo do carvão pode ter fugas esporádicas de contaminantes através do seu purificador, tais como H<sub>2</sub>S que envenena o catalisador. No caso do reator de leito fixo, este envenenamento se limita apenas às camadas superiores, não comprometendo todo o inventário de catalisador, enquanto que, nos reatores de leito de lama, a desativação ocorre em toda a sua extensão. Entretanto, nos reatores de leito de lama a reposição do inventário é bem mais simples e rápida, suportam melhor e por mais tempo os contaminantes quando comparados com os reatores multitubulares em leito fixo. Nesse sentido, os catalisadores de cobalto não são recomendados para processos com gás de síntese derivados do carvão, especialmente para os reatores multitubulares em leito fixo.

Os estudos realizados em Sasolburg com reatores de diâmetro de 5 cm demonstraram que a produção por tubo poderia ser aumentada em altas pressões, com aumento simultâneo e proporcional da alimentação do gás, mantendo a velocidade linear através do leito catalítico (DRY, 1990).

Entretanto, os testes realizados com pressão de 6 Mpa revelaram que nos hidrocarbonetos produzidos, não houve alteração nem na percentagem de conversão nem na distribuição de número de carbono. Com esta premissa, foi instalada, em 1987, a unidade Sasolburg, confirmando o seu desempenho previsto (DRY, 1990).

O quarto reator multitubular da Shell, instalada em Bintulu, foi também projetado pela Lurgi, utiliza catalisador de cobalto e tem o diâmetro estimado em 7 m. Os catalisadores de cobalto são geralmente mais ativos que os de ferro e a atividade do ferro resulta, normalmente, em maiores conversões em água.

A capacidade original de cada reator Shell está por volta de 3.000 bbl/dia (125 mil ton/ano) e, agora, vem sendo elevada para 8.000 bbl/dia, sem grandes alterações no seu diâmetro. Aparentemente, isto é devido a novas gerações de catalisadores com maiores atividades.

## 2.5.2. Reator em Leito de Lama ("Slurry Phase")

Entre os anos 50 e 60, foram testados diversos tamanhos de reatores de lama na Alemanha, na Inglaterra e nos Estados Unidos, que operavam com baixas velocidades espaciais. Provavelmente por isso, os desempenhos obtidos com as velocidades aplicadas não puderam ser aproveitadas nas condições comerciais. A maior unidade foi desenvolvida por Kölbel com 1,5 m de diâmetro, 7,7 m de altura e volume operacional de 10 m<sup>3</sup>.

Quando a planta de Sasolburg foi projetada, em 1950, o reator multitubular foi desenvolvido e dimensionado para produção de cera. Apesar desses reatores operarem de forma estável e atender aos objetivos da época, no final de 1970, foram iniciadas novas pesquisas de inovação tecnológica, com reatores de leito de lama em escala piloto, conforme resultados apresentados na Tabela 2.3.

Tipo de Reator	Leito Fixo	Leito de Lama	Fluidizado	Leito de Lama
Tipo de Catalisador	Precipitado	Precipitado	Fundido	Fundido
Tamanho da Partícula	2,5 mm	40-150 micron	< 70 micron	< 40 micron
Carga de Fe (Kg)	2,7	0,8	4,2	1
Altura do Leito Expandido	3,8	3,8	2	3,8
Temperatura Média no Leito (ºC)	230	236	323	324
Taxa de Reciclo da Carga Fresca	1,9	1,9	2	2
Velocidade Linear do Gás (total) (cm/s)	36	36	45	45
Conversão de Carga Fresca				
CO + H <sub>2</sub>	46%	49%		
$CO + CO_2$			93%	79%
Seletividade (C carbono básico)				
Metano	7	5	12	12
Gasolina	14	15	43	42
Cera Pesada (PEV > 500 °C)	27	31	0	0

**Tabela 2.3:** Comparação de reatores quanto às características gerais, conversão de carga fresca e seletividade (DRY, 1981).
O reator de leito de lama foi projetado para as condições de produção de "ceras líquidas" à baixa temperatura LTFT para catalisador em suspensão e bem distribuído.

Em 1990, a Sasol realizou uma demonstração do sistema de separação de catalisador da cera. Isto não significa que já se tem um sistema de separação eficiente deste processo, pois a tecnologia ainda não é satisfatória.

Nas comparações existentes entre os reatores multitubulares em leito fixo e leito de lama, a maior diferença está no tamanho dos catalisadores no processo de produção de cera. Pode-se observar, também, que a conversão dos reatores de leito de lama, assim como a seletividade por massa de catalisador para ceras pesadas, é bem maior do que a dos reatores de leito fixo, considerando que a carga de catalisador nos reatores multitubulares é três vezes maior do que em reatores de leito de lama. Obviamente, isto é devido ao tamanho dos catalisadores utilizados em leito de lama, proporcionando atividades catalíticas mais elevadas com maiores taxas de reação FT.

Comparações entre leito de lama e leito fluidizado (duas fases: gás-catalisador) foram feitas também para processos de alta temperatura (HTFT), normalmente aplicados para produção de gasolina. Nessas corridas, foram empregados catalisadores comerciais HTFT e esses testes resultaram em mesmas seletividades, mas a conversão percentual (CO + CO<sub>2</sub>) foi consideravelmente menor nos reatores de leito de lama do que nos de leito fluidizado.

Numa outra corrida, foram utilizadas partículas de mesmo tamanho em ambos os reatores, portanto, sem as vantagens dos reatores de leito de lama em termos de tamanhos de partículas para compensar quantidades menores de catalisador nas cargas. Nessas condições, no reator em leito de lama a 324°C, a cera era continuamente hidrocraqueada e o catalisador reposto diariamente, tornando o processo e a operação inviáveis (JAGER, ESPINOZA e STEYNBERG, 1999).

A Exxon Móbil vem também desenvolvendo reatores de leito de lama operando em baixa temperatura com uso do catalisador de cobalto. Corridas bem sucedidas têm sido realizadas numa unidade de 1,2 m de diâmetro e capacidade de 200 bbl/dia (8,5 mil ton/ano) (EVERETT, EISENBERG e BAUMANN, 1995). Outras empresas como Statoil, Conoco, IFP/ENI/Agip e Syntroleum também estão concorrendo com reatores de leito de lama e catalisador de cobalto. Como mencionado anteriormente, nesse sistema, a contaminação do leito por algum veneno resulta na desativação de todo o inventário de catalisador. Cargas elevadas de catalisador também causam um rápido incremento na viscosidade da lama prejudicando a transferência de calor e massa. O comportamento e características dos sistemas de leito de lama em regime turbulento estão sendo revistos por SIE e KRISHNAMOORTHY (2002). Com base na experiência obtida em Sasolburg, as vantagens do sistema de leito de lama sobre o multitubular de leito fixo para catalisadores de ferro, são (JAGER, 1999):

- O custo do reator de leito de lama é apenas 25% do reator multitubular de leito fixo para catalisador de ferro. Esta diferença é menor para catalisador de cobalto;

- A perda de carga do reator de leito de lama é bem menor, tipicamente 0,1 Mpa versus 0,4 Mpa do reator multitubular de leito fixo, o que reduz o custo de compressão do gás;

- O consumo de catalisador é também cerca de quatro vezes menor;

- O reator de leito de lama é mais isotérmico e, assim, pode operar com as médias máximas de temperaturas para otimizar a conversão;

- A reposição contínua de catalisador permite campanhas mais longas de operação favorecendo a produtividade. Entretanto, para catalisadores de longa vida este fator é menos relevante.

A mesma comparação ainda não foi publicada em relação aos catalisadores de cobalto, porém, em princípio, as vantagens são menores devido à alta atividade e vida longa dos catalisadores de cobalto se a pressão for elevada. O dimensionamento do feixe e casco do reator depende da pressão de vapor a ser produzido e o resfriamento do leito. Para projetos com altos coeficientes de trocas térmicas e altas pressões, a diferença nos custos em relação aos reatores de leito de lama é bastante minimizada.

# 2.5.3. Reator em Leito Fluidizado Circulante (HTFT - CFB)

O projeto de reatores de leito fluidizado circulante foi criado para ser instalado, em Sasolburg, em 1950. As velocidades lineares dos gases nesses reatores são de três a quatro vezes maiores do que os dos reatores de leito fixo fluidizado. Estes reatores foram desenvolvidos com testes a partir de um reator piloto de 10 cm de diâmetro interno e têm sido fornecidos pela Kellogg. Após vários problemas de partida e inúmeras modificações de projeto o reator foi renomeado como "*Synthol Reactor*" e vem proporcionando uma performance satisfatória nesses 30 anos de operação.

O "Synthol Reactor", operado com catalisador de ferro, em Sasolburg, com aproximadamente 340 °C, pressão de 2,0 Mpa e razão de reciclo da carga fresca igual a 2, permite uma conversão inicial (CO + CO<sub>2</sub>) de 80% a 90% variando de acordo com a composição do gás e vazão de carga. A capacidade do projeto inicial dos dois primeiros reatores Kellogg (DRY, 1996) instalados em Sasolburg era de 1.500 bbl/dia por reator, mas com as últimas inovações implantadas pela Sasol, houve um "up-grade" para 2.500 bbl/dia (100 mil ton/ano). A fluidização do catalisador aerado (fase densa) precipita no "standpipe" e essa taxa é controlada pela válvula "slide". O catalisador é arrastado da zona de reação (fase dispersa) pelo fluxo do gás de carga, pré-aquecida em 200°C. O interstício médio é de, aproximadamente, 0,9. A troca térmica remove 40% do calor de reação e é absorvido pelo gás de carga e produtos formados (DRY, 1981). Para atingir uma alta taxa de conversão é necessário ter uma grande quantidade de catalisador na zona de reação, entretanto o carregamento, isto é, a perda de carga da zona de reação não deverá ultrapassar a perda de carga do "standpipe". Se isso ocorrer, a vazão de gás penetrará no "standpipe", os ciclones serão saturados com catalisador e grandes perdas ocorrerão.

Os dois reatores da segunda geração de CFB foram instalados na unidade de Secunda e em Mossel Bay para operar com pressão em torno de 2,5 Mpa, porém, a sua capacidade foi aumentada para 8.000 bbl/dia (330 mil ton/ano) através de algumas melhorias (STEYNBERG, ESPINOZA, e JAGER, 1999). Os trocadores de calor e a válvula slide do "*standpipe*" foram também otimizados. Em 1999, o reator CFB da Secunda foi substituído por outro de maior capacidade da SAS. Atualmente, o único reator CFB em operação é o de Mossel Bay.

76

#### 2.5.4. Reator em Leito Fixo Fluidizado ou Turbulento (HTFT – FFB ou SAS)

Existem dois reatores FT de Leito Fixo Fluidizado (FFB) com 5 m de diâmetro instalados em Brownsville, no Texas (KIETH, 1946). Originalmente, estes reatores apresentavam baixa conversão atribuída a dificuldades em obter um leito devidamente fluidizado. Estes problemas poderiam ser superados, porém, uma forte elevação nos preços do gás natural para produzir o gás de síntese FT promoveu a desativação dessas plantas. Agora, somente 30 anos após, este tipo de reator vem sendo comercialmente utilizado.

As vantagens fundamentais dos reatores SAS sobre os reatores CFB são:

- O custo final de construção do reator SAS é 40 % inferior em relação ao CFB, principalmente, por ser fisicamente menor. E ainda possui estrutura bem mais simples, custando aproximadamente 5 % do reator CFB similar;

- Devido à seção da região de reação ser mais larga, mais espirais de serpentina ("*coilingcoils*") podem ser instaladas para elevar a sua capacidade. Dessa forma, mais gás de síntese pode ser alimentado pela elevação da vazão ou pressão de operação a uma velocidade linear constante. Pressões da ordem de 4,0 Mpa são praticáveis;

 Nos reatores CFB somente parte dos catalisadores participa da reação, enquanto que nos reatores SAS todo o inventário é envolvido pela reação FT. Isto resulta em maiores conversões;

- Como anteriormente mencionado, a deposição de carbono no catalisador reduz a zona de reação proporcionando menor conversão com decorrer do tempo. Este fenômeno nos reatores SAS tem um efeito menos prejudicial, devido à expansão do leito que limita esta tendência. Com isso, as quantidades de reposição de catalisador fresco são menores, há regularmente conversões mais altas, consequentemente, melhores resultados de desempenho;

- As velocidades lineares do gás e catalisador são menores no reator SAS, isto permite operar com perdas de carga menores do que as do reator CFB. Os catalisadores normalmente são bastante abrasivos, obrigando manutenções regulares nos pontos estreitos no interior do reator. Este problema é menos grave nos

reatores SAS que operam com baixas velocidades lineares, proporcionando menor custo de inspeção, manutenção e compressão do gás, e maior conversão e produtividade.

# 2.6. Catalisadores Fischer Tropsch

Somente os metais Fe, Co, Ni e Ru são significativamente ativos na síntese FT para aplicação comercial. Esses metais apresentam algumas propriedades em comum: são ativos para reações de hidrogenação, capazes de formar carbonilas e as condições utilizadas na síntese FT favorecem termodinamicamente a conversão destes metais em carbonilas metálicas (SCHULZ, 1999).

Numa base relativa de preços, tomando o preço do Fe como 1,0, o custo do Ni é 250, do Co é 1000 e do Ru 50.000 (DRY, 2002). O Ni é um catalisador de hidrogenação muito ativo e a produção de metano é muito alta nas condições usuais de FT. O Ru é o mais ativo dos catalisadores FT, trabalhando em baixas temperaturas (150°C) com formação de produtos de alta massa molar, sem necessidade de promotores. Porém o alto custo do Ru e sua limitada disponibilidade restringem sua utilização em larga escala. A escolha recai, portanto, sobre os catalisadores de Fe e Co.

A utilização do Fe como catalisador FT apresenta as seguintes vantagens: baixo custo, maior seletividade para olefinas e atividade para a reação de Shift, representada pela Equação 2.1.

$$C0 + H_2 0 \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \tag{2.1}$$

Essa última característica é favorável quando se tem um gás de síntese rico em CO (razão H<sub>2</sub>/CO<2), como aquele derivado do carvão, pois o CO pode reagir com a água formada por FT, produzindo H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>. A atividade do Fe, no entanto, diminui por inibição pela água e sua desativação é mais rápida devido à oxidação e à deposição de coque (DRY, 1990). O Fe metálico é extremamente ativo para a reação FT, mas não é termodinamicamente estável nas condições reacionais, sendo rapidamente convertido

em formas mais estáveis, mas menos ativas, como carbetos e/ou óxidos, sendo a magnetita a fase ativa para a reação de "*shift*" (JAGER e ESPINOZA, 1995). Os catalisadores de Fe são extremamente sensíveis à presença de promotores, sendo que quanto maior a alcalinidade do promotor maior a sua eficiência. A probabilidade de crescimento da cadeia aumenta com a promoção de álcalis na ordem Li, Na, K e Rb.

No processo, a alta temperatura o Fe é o único catalisador viável, pois os demais metais fornecem seletividades de metano muito elevadas. Para o processo em leito fluidizado as partículas de catalisador são pequenas (dp~ 100  $\mu$ m) e a deposição de carbono no catalisador não prejudica sobremaneira a operação do reator (SCHULZ, 1999). Um catalisador com baixa porosidade é preparado por fusão da magnetita juntamente com promotores químicos (como K<sub>2</sub>O) e estruturais (como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MgO) (DRY, 2002). Para o processo a baixa temperatura, o catalisador de ferro é preparado por precipitação de uma solução de nitrato de ferro com solução alcalina. O alto conteúdo de suporte fornece resistência mecânica e porosidade para a difusão dos reagentes através do filme líquido. Os catalisadores de Fe são pré-reduzidos com H<sub>2</sub>, CO ou misturas de H<sub>2</sub> e CO.

O Co é utilizado apenas no processo de baixa temperatura, normalmente dispersado sobre um suporte de alta área superficial, como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>. Nesse caso, a seletividade é muito mais sensível à razão H<sub>2</sub>/CO, pressão e temperatura do que nos catalisadores de Fe. A seletividade é fortemente dependente das pressões parciais de H<sub>2</sub> e CO e uma alta pressão de CO mantida para evitar formação excessiva de metano. O Co não sofre inibição pela água, sendo possível obter maior conversão por passe, e é mais resistente à desativação que o Fe. Embora os catalisadores de Co sejam mais resistentes a reoxidação, um certo grau de oxidação sempre ocorre, sendo que os cristalitos menores se oxidam mais rapidamente. Assim, uma alta dispersão resulta em maior atividade, mas também em maior chance de reoxidação.

A promoção com zircônio, rênio e titânio restringe a cristalização do Co, mantendo alto grau de dispersão (SCHULZ, 1999). Os catalisadores de Co exibem maior atividade por sítio ativo que os catalisadores de Fe, porém nestes a densidade de sítios por unidade de área superficial é normalmente maior, resultando em maior atividade global. Essa vantagem dos catalisadores de Fe precipitado tende a desaparecer na medida em que a conversão, portanto, a pressão parcial de água, aumenta. Existem, portanto condições em que os catalisadores de Fe ou Co são mais produtivos, conforme representado na Figura 2.8. Os catalisadores de Fe são mais produtivos quando a velocidade espacial e a pressão são altas (VOSLOO et al., 1999).

Quanto à desativação dos catalisadores, o enxofre é o principal veneno para os catalisadores FT e, por isso, o conteúdo máximo de enxofre na carga deve ser de 0,2 ppm (JAGER e ESPINOZA, 1995). Nos reatores de leito de lama, o envenenamento por enxofre tende a ser 1,5 a 2,0 vezes maior que nos reatores de leito fixo e, assim, um cuidadoso pré-tratamento da carga é de vital importância. Em geral, a desativação pelo enxofre não afeta a seletividade dos produtos, exceto sob condições severas de envenenamento, que produz um aumento na seletividade ácida.



Figura 2.8: Comparação de produtividade entre catalisadores de Fe (240 °C) e Co (220 °C) (BERGE, 1997).

Os catalisadores de ferro sofrem também envenenamento pelo cloro (DRY, 1990). A desativação pode ocorrer ainda por perda de área metálica resultante de sinterização hidrotérmica e por formação de coque, sendo que a deposição de carbono aumenta com a basicidade do catalisador (DRY, 2002).

Nesta pesquisa bibliográfica, os catalisadores FT são tratados em três grandes grupos de importância comercial:

- Catalisador de ferro fundido;
- Catalisador de ferro precipitado;
- Catalisador de cobalto com suporte.

Cada grupo de catalisadores tem sua aplicação específica e técnicas próprias de preparo, conforme discutidas na próxima seção.

Os catalisadores dos grupos acima vêm evoluindo continuamente em relação às características indesejadas consideradas prejudiciais às condições de síntese.

Esses catalisadores têm tido melhorias no desempenho e em outras propriedades já conhecidas, como atividade e seletividade, maximizando os produtos desejados e inibindo a formação dos indesejados, especialmente o metano.

Nesse sentido, a ciência dos catalisadores FT está prosperando num ritmo acelerado com pesquisas laboratoriais e investimentos em catalisadores mais robustos, com perspectivas de alcançar resultados inéditos num futuro próximo.

Deste modo, o desenvolvimento de novos catalisadores tem visado:

- Reduzir a formação de metano;
- Aumentar a seletividade para a produção de hidrocarbonetos de alta massa molar;
- Aumentar a resistência à desativação;
- Aumentar a resistência ao atrito nos reatores de leito fluidizado e lama;
- Aumentar a atividade nos processos baseados em reatores de leito de lama.

# 2.6.1. Tipos e Propriedades

# 2.6.1.1. Catalisadores de Ferro Fundido

Nos catalisadores de ferro fundido são utilizados promotores alcalinos para elevar a atividade e seletividade e, ainda, promotores estruturais podem ser aplicados

para elevar a área superficial. Esses promotores são adicionados por um banho de magnetita fundido em que, posteriormente, são resfriados, solidificados e transformados num fino pó em um leito fluidizado.

No reator de síntese, o núcleo das partículas maiores tende a se reverter em óxidos de ferro (magnetita) e carbetos de ferro são formados pelos resíduos de catalisadores. Carbonos livres tendem a acumular nas superfícies limites dos grãos, principalmente, onde estão concentrados os promotores. Isto mantém as propriedades físico-químicas e o desempenho dentro do intervalo desejado.

Alta alcalinidade é desejada para reduzir a seletividade do metano, entretanto, há um limite prático dessa seletividade para evitar problemas operacionais no reator de leito fluidizado, devido à formação de hidrocarbonetos pesados na fase líquida. Outra consequência indesejada é o aumento da taxa de deposição de carbono no catalisador e do nível de ácidos orgânicos nos hidrocarbonetos produzidos, elevando o consumo de catalisador e problemas de corrosão nas operações de refino. A menor seletividade ao metano num catalisador é de aproximadamente 7% de carbono presente no hidrocarboneto.

O líquido produzido é altamente olefínico, isto faz com que o ferro fundido seja o catalisador mais utilizado na produção de olefinas para as indústrias petroquímicas.

Catalisadores de ferro fundido e precipitado são os utilizados nas plantas comerciais FT, em Sasolburg. Estes catalisadores contêm vários promotores, tais como cobre, que facilita a redução do catalisador, óxido de potássio que acentua a atividade e seletividade, e dióxido de silício que aumenta a área superficial. Literaturas recentes possuem inúmeros relatórios mencionando as melhorias obtidas desses catalisadores quanto à atividade e à seletividade.

Entre os catalisadores de metal para a síntese FT, os mais ativos são ferro, cobalto, níquel e rutênio. Provavelmente, nas condições de reação esses elementos estão presentes na forma metálica, de óxidos ou "*carbidicstate*", e nesses estados a quimissorção e fisissorção dos componentes são possíveis. Temos visto que, com os catalisadores citados, o monóxido de carbono é bem mais absorvido que o hidrogênio, entretanto, é inversamente proporcional para a taxa de reação e nível de pressão. Com isto, podemos assumir que o passo determinante da reação é a ligação fraca do

82

hidrogênio absorvido pelo monóxido de carbono ou a dissociação dos produtos pela superfície do catalisador. Na prática, devemos observar que os metais devem possuir alta afinidade com ambos componentes do gás de síntese.

De acordo com os cálculos de mecânica quântica para a primeira série dos metais de transição realizados por KÖLBEL e TILLMETZ (1974-1976), tem-se que a maior energia de ligação envolvida para o monóxido de carbono é o vanádio e para o hidrogênio é o manganês. O metal que apresenta maior afinidade de ligação para ambos componentes é o ferro, especialmente o manganês. Desta forma, se o critério de escolha do catalisador para FT fosse baseado somente na energia de ligação, o catalisador ótimo seria o manganês. E, ainda, metais como vanádio e cromo poderiam ser bons promotores, devido a sua alta afinidade pelo monóxido de carbono. As olefinas têm sido apresentadas como produtos primários da síntese FT na catálise com ferro e cobalto e passam por reações secundárias de hidrogenação ou inserções internas para aumentar a cadeia, como é citado por diversos autores. Já BASSET e colaboradores (1986-1992) propuseram a "*metathesis*" do etileno para obtenção do metano e etano. Para obter alta seletividade de olefinas, o catalisador deve ter alta atividade para hidrogenação, portanto, metais como níquel e cobalto devem ser evitados a altas velocidades espaciais.

#### 2.6.1.2. Catalisadores de Ferro Precipitado

Diversos fatores influenciam a atividade e a seletividade dos catalisadores de ferro, entre eles o procedimento utilizado na ativação. A ativação pode ser feita com H<sub>2</sub>, CO ou misturas H<sub>2</sub>/CO em diferentes temperaturas, pressão e duração do tratamento. Os catalisadores ativados com CO ou gás de síntese, em geral, produzem maior quantidade de hidrocarbonetos de alta massa molar do que aqueles ativados com H<sub>2</sub>, mas tendem a desativar mais rapidamente do que estes (O'BRIEN, 1997 e BUKUR, 1995). As condições de ativação determinam quais fases de ferro serão formadas e suas quantidades relativas, influenciando diretamente a atividade catalítica.

A ativação, normalmente, envolve a redução da hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e da magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), seguida de carburização com formação de carbetos de ferro (FeC<sub>x</sub>). A transformação da hematita em magnetita é relativamente fácil e rápida para todos os pré-tratamentos, enquanto a conversão da magnetita em carbetos é lenta e depende fortemente do método de ativação (SHROFF et al., 1995). Embora alguns autores tenham proposto que a magnetita é a fase ativa para a reação FT (REYMEOND, 1982 e KUIVILA, 1989), a maioria dos trabalhos indica que a formação de carbetos é essencial para a ativação do catalisador (SHROFF et al., 1995 e DAVIS, 2003). Os catalisadores de ferro precipitado se encontram normalmente sob a forma de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após a calcinação.

Na redução com H<sub>2</sub>, a hematita é convertida em ferro metálico Fe ou misturas de Fe e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sendo que a atividade FT aumenta com o grau de redução. Durante a síntese FT, o ferro metálico é carburizado a carbetos de ferro (c-carbeto e e-carbeto) ou oxidado a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Na ativação com CO ou gás de síntese, a fase predominantemente formada é c-carbeto (fase Hägg – Fe<sub>5</sub>C<sub>2</sub>). Durante a síntese FT, esse carbeto é parcial ou totalmente convertido a e-carbeto (Fe<sub>2</sub>C), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e/ou siderita (FeCO<sub>3</sub>) (BUKUR, et al., 1995).

O método de preparação também influencia significativamente a atividade do catalisador de ferro. Normalmente, é feita a precipitação de uma solução de nitrato de ferro, contendo precursores de Cu e K, com uma solução alcalina, como hidróxido de amônio ou carbonato de sódio. O'BRIEN et al. (1997) demonstraram que os catalisadores precipitados desintegram rapidamente em 24 h de reação em reator de leito de lama, enquanto os catalisadores suportados mantêm sua integridade mecânica durante centenas de horas.

Embora os catalisadores suportados em sílica sejam mais resistentes ao atrito, os catalisadores suportados em alumina e aluminato de magnésio apresentaram maiores conversões. Quanto à seletividade, os catalisadores suportados produziram mais metano que os catalisadores precipitados. BUKUR e SIVARAJ (2002) também compararam catalisadores de ferro suportados em alumina e sílica com catalisadores precipitados para a síntese de FT em leito de lama. Segundo esses autores, os catalisadores suportados em sílica apresentam atividade e estabilidade comparáveis aos catalisadores precipitados, enquanto a atividade dos catalisadores suportados em alumina é cerca de 50% inferior. Para os catalisadores suportados, quanto maior o grau de redução maior será a atividade catalítica, além da alumina inibir a redução do ferro. Os catalisadores suportados em sílica têm, no entanto, maior seletividade para metano e hidrocarbonetos gasosos e menor seletividade para olefinas que os catalisadores precipitados ou suportados em alumina.

Quanto ao efeito do enxofre sobre a atividade de catalisadores de ferro, não existe um consenso na literatura. Dependendo de seu teor, o enxofre pode ter efeito promocional ou deletério sobre a atividade catalítica. É sabido, no entanto, que a forma como o enxofre é introduzido exerce uma forte influência sobre o desempenho do catalisador.

#### 2.6.1.3. Catalisadores de Cobalto Suportado

A atividade dos catalisadores de cobalto para a síntese FT é fortemente influenciada pelo método de preparação e procedimento de ativação utilizado. A preparação de pequenos cristalitos metálicos de Co sobre suportes óxidos exige uma cuidadosa escolha do precursor e suporte. A síntese de catalisadores de cobalto com alta dispersão requer a formação inicial de pequenos cristalitos de CoO ou Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (IGLESIA, 1997). A formação desses pequenos óxidos exige por sua vez uma forte interação entre o suporte e o precursor de Co. Porém, tal interação tende a interferir com a baixa temperatura de redução do precursor a Co metálico.

Nos suportes com forte interação com a fase metálica são necessárias altas temperaturas de redução, o que causa a formação de grandes partículas metálicas. Os precursores de cobalto podem ser facilmente reduzidos em suportes com fraca interação, porém tais suportes são incapazes de estabilizar a formação de pequenos cristalitos durante a impregnação e secagem.

Sendo assim, dispersões ótimas de cobalto são favorecidas por combinações do suporte e precursor com forças de interação intermediárias. O precursor mais utilizado para preparação por impregnação é o nitrato de cobalto.

A maior atividade foi obtida com o catalisador 10% Co/SiO<sub>2</sub> preparado por impregnação com 5% de nitrato, seguido pela impregnação com 5% de acetato. Durante a redução, o nitrato se reduz mais rapidamente formando sítios de CoO que fornecem H<sub>2</sub> excedente para a redução do acetato.

O procedimento de decomposição e redução dos precursores tem forte influência sobre a dispersão metálica para um dado par suporte-precursor. Dispersões acima de 15-20% são difíceis de serem obtidas durante a síntese e dificilmente são mantidas durante as regenerações oxidativas a altas temperaturas necessárias para remover os depósitos carbonáceos formados durante a síntese FT. Segundo, COULTER e SAULT (1995), a decomposição do nitrato de cobalto durante os estágios iniciais de secagem provoca a formação de silicato de cobalto superficial. Esse silicato é convertido a Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> durante uma secagem prolongada sob ar ou por calcinação a 400 °C. Já a secagem sob vácuo provoca a dispersão do precursor nitrato sobre o suporte, formando ilhas de silicato de cobalto, cuja subsequente redução é capaz de maximizar a superfície de Co disponível para a reação de FT. Dessa forma, para obter maiores dispersões de cobalto redutível sobre sílica, é feito o tratamento sob vácuo a 400 °C, formando-se silicato de cobalto altamente disperso, seguido de redução nessa mesma temperatura. Também segundo ENACHE et al. (2002), a redução direta do precursor nitrato leva a uma maior atividade do catalisador Co/SiO<sub>2</sub> para FT devido à interação metal-suporte mais fraça do que no caso do catalisador calcinado.

Quanto ao efeito da dispersão sobre a atividade dos catalisadores de cobalto, a maioria dos autores concorda que a reação é insensível à estrutura, ou seja, a atividade específica é independente da dispersão, pelo menos dentro da faixa de dispersão usualmente existente nas condições típicas FT (1-12%). A insensibilidade à estrutura foi verificada por IGLESIA et al. (1992) para catalisadores de Co e Co-Ru suportados em SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>; a seletividade para  $C_5^+$  também se mostrou insensível à dispersão de Co entre 0,5 e 10%. JOHNSON et al. (1991) também comprovaram que a atividade de catalisadores Co/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> altamente reduzidos é independente da dispersão. A atividade específica destes catalisadores, derivados de carbonilas, está relacionada ao grau de redução do cobalto e não à dispersão (5-37%).

Nas condições típicas do processo FT, dois tipos de mecanismos difusivos são importantes: (a) remoção dos produtos do interior dos "*pellets*" de catalisador e (b) chegada dos reagentes aos sítios catalíticos.

O primeiro mecanismo leva a um aumento de readsorção de olefinas, provocando um aumento na seletividade para parafinas e produtos de alta massa molar na medida em que se aumenta o tamanho do "*pellet*". No segundo regime, há uma baixa concentração de CO "*intrapellet*", o que favorece a formação de produtos leves e diminui a seletividade para  $C_5^+$ . Portanto, níveis intermediários de restrições difusionais maximizam a seletividade para  $C_5^+$ . REUEL e BARTHOLOMEW (1998) mostraram que a atividade catalítica dos catalisadores de Co é função da natureza do suporte, diminuindo na ordem Co/TiO<sub>2</sub> >Co/SiO<sub>2</sub> >Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >Co/C >Co/MgO (reação realizada a 1 atm e 225°C).

A maior atividade do Co/TiO<sub>2</sub> foi relacionada com a forte interação metalsuporte. Segundo IGLESIA et al. (1992), para altas conversões e pressões acima de 5 bar, a atividade dos catalisadores de cobalto é independente do suporte utilizado (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e TiO<sub>2</sub>), bem como a seletividade para C<sub>5</sub><sup>+</sup>. KRAUM e BAERNS (1999) obtiveram a seguinte ordem de atividade: Co/CeO<sub>2</sub> >Co/TiO<sub>2</sub> >Co/ZrO<sub>2</sub>, correspondente à ordem de dispersão dos catalisadores (7,7; 6,1 e 4,2%, respectivamente). Comparando catalisadores de Co/ZrO<sub>2</sub> e Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ENACHE et al. (2002) mostraram que a zircônia promove a formação de Co amorfo ou cristalizado na forma hexagonal, que é mais ativo que a forma cúbica para a síntese FT.

Ao contrário do ferro, o Co não é um bom catalisador para a reação de "s*hift*" e, assim, a água formada pela reação de FT não é convertida a H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, permanecendo no meio reacional e influenciando a atividade e seletividade catalítica. O efeito da água não está relacionado apenas ao seu envolvimento químico no mecanismo de crescimento da cadeia. O efeito da água reflete também as possíveis alterações nas concentrações locais de reagentes e produtos (controlado por restrições difusionais) ou na acessibilidade dos átomos metálicos superficiais (causado pela remoção de subóxidos formados na redução ou depósitos carbonáceos inativos) (IGLESIA, 1997). Quando a quantidade água adicionada excede 28% ( $P_{H2O}/P_{CO} > 1$ ), ocorre uma desativação irreversível do catalisador, o que foi associado à oxidação do Co ou à formação de aluminato de cobalto. Outros autores (JACOBS, 2002 e HILMEN, 1999) também comprovaram que a água causa a oxidação e desativação dos catalisadores de cobalto.

A atividade catalítica na reação FT pode ser aumentada combinando o Co com outro metal a fim de aumentar o número de sítios de Co expostos na superfície (promoção estrutural) ou a taxa da reação por átomo metálico exposto (promoção química). Segundo IGLESIA et al. (1992), a maior atividade e seletividade para  $C_5^+$  dos catalisadores Co-Ru em relação aos monometálicos se deve à habilidade do Ru de manter a superfície do cobalto livre de depósitos carbonáceos e espécies de oxigênio quimissorvido, evitando assim a desativação do catalisador durante os estágios iniciais da reação. A presença do Ru leva a uma maior densidade de sítios de Co durante a reação, sem modificar a reatividade química dos átomos superficiais de Co. Além disso, os catalisadores bimetálicos apresentaram menor probabilidade de crescimento da cadeia e menor formação de olefinas devido ao aumento da readsorção de olefinas, um processo favorecido pelas restrições difusionais que se tornam mais severas quanto maior é a densidade dos sítios ativos (IGLESIA et al., 1993). Em alumina, a presença do Ru leva a uma maior dispersão aparente do cobalto, pois, os cristalitos de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e CoO que interagem fortemente com a alumina são mais facilmente reduzidos quando o Ru está presente (KOGELBAUER e OUKACI, 1996).

Os catalisadores preparados por coimpregnação de nitratos de cobalto e rutênio apresentaram um desempenho ótimo para a produção de hidrocarbonetos de alta massa molar. TSUBAKI et al. (2001) compararam o desempenho de catalisadores de Co/SiO<sub>2</sub> promovidos com Ru, Pt e Pd para a síntese de FT em leito de lama. A atividade catalítica diminuiu na ordem RuCo>PdCo>PtCo>Co e essa diferença de comportamento está associada à diferença de contato entre o Co e o Ru, Pt ou Pd.

A atividade dos catalisadores de cobalto também pode ser modificada através da promoção com zircônio, cério ou lantânio. A promoção com ZrO<sub>2</sub> é, sem dúvida, a mais largamente estudada.

De uma forma geral, a adição de zircônio aumenta a redutibilidade do cobalto ao reduzir a interação com o suporte, aumentando a atividade FT e a seletividade para produtos de alta massa molar. Nesses catalisadores, a seletividade para hidrocarbonetos de alta massa molar e olefinas aumenta com o conteúdo de La. No entanto, quando o La é adicionado após a impregnação com Co, o La interage preferencialmente com a alumina, não afetando a atividade ou seletividade catalítica.

Esses resultados diferem daqueles de VADA et al. (1995) que adicionaram o La ao catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e observaram um aumento de seletividade para hidrocarbonetos longos e um máximo de atividade para o teor La/Co=0,05, o que pode ser atribuído à interação La<sub>3</sub><sup>+</sup> e Co, formando novos sítios ativos. Já a promoção do Co/SiO<sub>2</sub> com lantânio reduziu a interação Co-SiO<sub>2</sub> aumentando a redutibilidade do cobalto e a concentração de sítios ativos e, consequentemente, a atividade catalítica. Nesse caso, a promoção com La<sub>3</sub><sup>+</sup> provocou aumento na probabilidade de crescimento da cadeia e na razão olefina/parafina (HADDAD, CHEN e GOODWIN, 1996).

Catalisadores modernos de cobalto são preparados pela deposição de cobalto sobre suportes moldados de óxidos refratários. Os suportes típicos utilizados são sílica, alumina, titânio ou óxido de zinco ou, ainda, combinação desses óxidos. Os suportes são preparados com "*spray drier*", que regula o tamanho das partículas de catalisador a serem alimentados no reator de leito de lama. Técnicas de extrusão também são aplicadas para formatar esses suportes para leito fixo.

O controle do tamanho dos poros é um fator determinante na quantidade de cobalto que pode ser inserido no suporte e, consequentemente, no desempenho do catalisador. O cobalto é impregnado no suporte junto com outros promotores metálicos, tais como, lantânio, platina, paládio, rênio e rutênio. Esses metais são conhecidos por revitalizar os passos da redução do cobalto metálico na superfície do catalisador.

O zircônio tem sido citado como suporte que apresenta o melhor desempenho para a sílica. Os metais como lantânio, rutênio e rênio são relatados como os mais eficientes na redução catalítica. Aparentemente, os promotores não são os mais relevantes na obtenção dos suportes com maior desempenho no catalisador de cobalto e sim a eficiência da redução do cobalto metálico e a geometria do suporte são determinantes nessa questão. Os suportes são impregnados a seco e, então, reduzidos com hidrogênio a altas temperaturas. A distribuição das partículas de cobalto cristalizado sobre o suporte é um dado importante. Há também descrição de vários métodos neste controle dos tamanhos das partículas durante a preparação e o procedimento de cristalização. E, ainda, vários suportes e técnicas alternativas podem ser necessários para melhorar a estabilidade do catalisador nas condições operacionais aplicadas nos reatores comerciais.

Curiosamente, os catalisadores de cobalto com suporte são classificados como mais antigos, porém, modernos entre os catalisadores comerciais. O primeiro reator comercial operou com cobalto, promovido por tório e suporte de diatomito. Os catalisadores de cobalto atuais são muito mais ativos, devido às melhorias na geometria dos suportes e distribuição do cobalto e, principalmente, pelas técnicas de redução aplicadas. Os hidrocarbonetos produzidos com catalisadores de cobalto com suporte compreendem essencialmente parafínicos, ao contrário, com os catalisadores de ferro os produtos são predominantemente olefínicos.

Nos processos com catalisadores de pequenas partículas e rico em monóxido de carbono no gás de síntese, são ricos suficientes em olefinas para justificar o uso nas indústrias petroquímicas. Os melhores catalisadores de cobalto possuem seletividade ao metano em torno de 5%.

Uma importante característica para os melhores catalisadores de cobalto aplicados para o gás natural é a isenção de água pela reação "*shift*", assim não há uma quantidade significativa de dióxido de carbono nesses reatores FT.

# 2.6.2. Parâmetros que Influenciam a Atividade Catalítica

As características como natureza química, textura do suporte e acidez de superfície influenciam na dispersão do cobalto, nas propriedades de redução, assim como na interação entre metal e suporte, interferindo diretamente na atividade catalítica, conforme tratado a seguir.

# 2.6.2.1. Pressão Parcial da Água

A taxa de reação descrita em hipóteses mecanicista válida para diferentes catalisadores baseados em Fe e Co, usando reator de leito de lama sob uma variedade de condições experimentais, depende dos efeitos da água na superfície do catalisador, ou seja, um aumento na pressão parcial da água pode fazer com que ocorra uma diminuição da concentração de coque na superfície, que se esperaria estar ocupando a maior parte da superfície do catalisador inibindo a reação FT.

Além deste efeito de "limpeza", a água é uma fonte de hidrogênio, que é necessário para formar  $-CH_2$ - e  $-CH_3$  e outras espécies alquiladas na superfície, conduzindo assim a um acentuado aumento no consumo de CO. Dessa forma, a água parece ter um papel muito importante no comportamento dos catalisadores de Co e Ru suportado. A sua presença aumenta a atividade e altera a seletividade devido à supressão da formação de metano e, consequentemente, aumento do tamanho da cadeia dos produtos formados. KRISHNAMOORTHY et al. (2002) mostraram que a presença de H<sub>2</sub>O na corrente de CO + H<sub>2</sub> não influencia a densidade ou estrutura dos intermediários de CO adsorvidos ou o número de átomos de Co expostos que se ligam ao CO durante a reação de síntese FT.

#### 2.6.2.2. Textura do Suporte

REUEL e BARTHOLOMEW (1984) reportaram aumento na atividade específica de Co do catalisador 10% de massa suportado, na sequinte ordem: Co/MgO<Co/C<Co/SiO<sub>2</sub><Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><Co/TiO<sub>2</sub>. VANHOVE et al. (2002) estudaram a influência do suporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e observaram a importância da porosidade do suporte depois da impregnação na atividade e seletividade para a síntese FT. O diâmetro de poro está diretamente relacionado ao comprimento da cadeia dos hidrocarbonetos e à geometria do suporte restringe a faixa de hidrocarbonetos formados. Foi, ainda, verificado que, quanto mais reduzido estava o cobalto, maior era a seletividade para hidrocarbonetos maiores.

Já ERNST et al. (1999) estudaram a atividade na reação de FT de catalisadores de Co/SiO<sub>2</sub> preparados pela técnica de pseudo sol-gel. Eles mostraram que a atividade para a reação CO + H<sub>2</sub> aumentava com a área específica, e a seletividade em hidrocarbonetos de alta massa molar era favorecida para catalisadores com diâmetro de poro do suporte menor que 4nm.

O estudo de IGLESIA et al. (1995) sobre o mecanismo de aumento da cadeia, com catalisadores de Co suportados em diferentes materiais, indicou que as diferentes seletividades para o C<sub>5</sub><sup>+</sup> surgem de um efeito da estrutura física do suporte pela extensa readsorção de olefinas α (reativo intermediário da reação). Portanto, a porosidade do suporte é muito importante para o aumento da cadeia e difusão de produtos reativos. A não uniformidade na distribuição de tamanho de poros para os suportes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub> pode conduzir a uma ampla distribuição de hidrocarbonetos. IWASAKI et al. (1998) sintetizaram um novo material mesoporoso de silicato cristalino com poros uniformes denominado "Silicate Crystallite Mesoporous Material" (SCMM) para ser usado como suporte de catalisadores de Co em reacões FT. A conversão de CO foi mais alta usando este material como suporte do que a encontrada com sílica gel. O tamanho de poro e a distribuição homogênea de carga na superfície, característica da SCMM diferente de outros materiais mesoporosos (MCM-41), afetaram significativamente a seletividade dos hidrocarbonetos (maior formação de olefinas e produtos isomerizados) em relação ao uso de sílica gel como suporte.

KHODAKOV et al. (2007) estudaram o efeito da estrutura do suporte mesoporoso e a quantidade de Co na dispersão e reducibilidade deste metal, utilizando catalisadores de Co suportados em sílica, na síntese FT. A primeira série de catalisadores foi suportada em uma sílica mesoporosa SBA-15 (S1) com uma estreita distribuição de tamanho de poro. A segunda série foi suportada em uma sílica comercial mesoporosa (S2) com uma ampla distribuição de tamanho de poro. Eles observaram que a densidade de partículas de Co (0- 50 Co/nm<sup>2</sup>) e sua dispersão nos catalisadores suportados em sílica foram largamente influenciadas pela textura do suporte. As curvas de distribuição de tamanho de poro, usando o método de BJH, para as sílicas S1 e S2 são mostradas na Figura 2.9. abaixo:



Figura 2.9: Curvas de distribuição de tamanho de poro (KHODAKOV et al., 2007).

Uma maior área específica e volume total de poros foram determinados pela análise de BET para a sílica mesoporosa S1 em relação à sílica comercial S2 (Tabela 2.4). A Figura 2.9 também indica uma menor distribuição de tamanho de poros em S1 do que na sílica S2.

A Tabela 2.4 mostra que a introdução de Co em teores de 5 a 55% na sílica acarreta um decréscimo tanto na área específica como no volume total de poros.

Este efeito foi especialmente pronunciado para catalisadores com maiores quantidades de Co. A dispersão de Co foi maior em catalisadores suportados na sílica SBA-15 (S1), com um diâmetro de poro de 9,1 nm, do que na sílica mesoporosa comercial (S2) com um diâmetro de poro de 33 nm. A presença de poros estreitos levaria a maiores dispersões de Co. O efeito do diâmetro de poro do suporte na dispersão do Co foi menos significativa para catalisadores suportados na sílica comercial com ampla distribuição de tamanho de poros.

KHODAKOV et al. (2007) observaram que o aumento da densidade de Co na superfície do catalisador não levou a nenhuma mudança significativa na seletividade para hidrocarbonetos nem ao provável aumento de cadeia para ambas as séries de catalisadores suportados, na faixa de teores de Co estudadas.

Catalisadores	Teor de Co (%)	Propriedades de adsorção dos catalisadores de CO			Densidade
de Co		BET (m <sup>2</sup> /g)	TPV <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Diâmetro de poros (nm)	(Co/nm <sup>2</sup> )
S1	0	887	1,91	9,1	0
5CoS1	5,39	674	1,11	7,5	0,82
10CoS1	10,5	634	1,03	7,5	1,61
20CoS1	19,0	493	0,83	7,5	3,93
25CoS1	27,3	405	0,63	7,5	6,88
35CoS1	34,2	249	0,38	7,5	14,01
50CoS1	55,9	142	0,22	7,5	40,17
S2	0	213	0,84	33,0	0
5CoS2	4,8	206	0,76	23,0	2,38
10CoS2	10,5	194	0,75	33,0	5,52
20CoS2	17,9	152	0,63	33,0	12,02
25CoS2	26,0	134	0,52	33,0	19,80
35CoS2	39,8	92	0,35	33,0	44,14
50CoS2	50,2	67	0,23	33,0	76,45
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	73,4	<2	0	-	>3745

Tabela 2.4: Propriedades de adsorção dos catalisadores S1Co e S2Co (55) (KHODAKOV, 2007).

TPV<sup>a</sup> é o volume de poros.

## 2.6.3. Desativação do Catalisador de Cobalto

É comum ocorrer durante as primeiras horas de operação uma alta queda na taxa de reação FT e tornar-se mais lenta nas últimas horas (NIEMELA e KRAUSE, 1996). Quando a temperatura de operação é de aproximadamente 220°C, a deposição de "*fouling*" de coque ou carbono livre devido à temperatura é pouco provável. A ausência de CO<sub>2</sub> indica a ausência da reação de "*Boudouard*" que produz carbono livre. Então, uma das possíveis causas da queda de atividade é a deposição de longas cadeias de cera na superfície e nos poros do catalisador que inibem a absorção e reduz a taxa de difusão. É também mostrado que o catalisador Ru com promotor de Co pode ser regenerado pelo H<sub>2</sub> na temperatura de reação, enquanto que com catalisador sem promotor, a regeneração não ocorre (IGLESIA et al., 1993). Por isso, o Ru com as características descritas, provavelmente é a razão para alta atividade FT, seletividade  $C_5^+$  e maior concentração de parafinas nos produtos. O Ru promovido resulta em mais superfície hidrogenante e menos superfície coberta por ceras pesadas da hidrogenação

e/ou hidrocraqueamento (TAKEUCHI et al., 1989). O tratamento com hidrogênio a 220°C tem sido mostrado, também, para regeneração de catalisador La com promotor (HADDAD et al., 1996). Note que La tem efeito similar ao Ru em relação à redução do Co e desempenho FT. Metais como Re, Hf, Ce, Th e U também têm sido relatados como auxiliares de redução catalítica o que eleva a atividade (ESPINOZA et al., 1995).

No caso do ferro, qualquer enxofre existente no gás provoca uma permanente desativação, por isso, a purificação do gás de síntese deve ser muito efetiva. Comercialmente, os catalisadores de cobalto são mais apropriados na produção de ceras sob condições de temperaturas moderadas (aproximadamente 220°C), e sem aromáticos como subproduto. A cera produzida está na fase líquida nas condições FT, assim, na prática deve ser um fluxo líquido com sentido do centro para superfície da partícula do catalisador. O aumento de cadeias muito longas de cera poderia obstruir os poros e através disso reduzir a taxa de difusão entre reagentes e produtos, o que parece pouco provável ocorrer. Apesar disso, IGLESIA (1993) afirmou que, quando o Co era promovido com Ru, o tratamento de H<sub>2</sub> nas condições normais de temperatura era associado a cadeias de grandes dimensões pelo desenvolvimento de hidrocarbonetos leves do que pela ausência de Ru. O catalisador Co/Ru é completamente regenerável, enquanto que o mesmo não ocorre com catalisador de Co sem Ru. O Ru parece aumentar a taxa de hidrocraqueamento e poderia ser conclusivo que a produção de ceras de alta massa molar/depósito de carbono é em parte pela desativação gradual com o passar do tempo. Alternativamente, o Ru poderia elevar a uma nova redução do cobalto oxidado.

Há evidências que o fator de desativação do catalisador de cobalto se dá pelo vapor d'água formado na reação FT. Três causas básicas podem estar envolvidas nessa desativação, tais como, sinterização das partículas de cobalto, oxidação da superfície parcial ou total das partículas de cobalto e formação de compostos inativos no cobalto/suporte.

Evidências foram descobertas pela formação de silicato de cobalto sobre catalisador de Co/sílica durante o processo FT. Com o passar do tempo, houve perda da atividade e aumento na quantidade de silicato formado (KOGELBAUER, 1995). A desativação do Co/sílica foi também investigada por NIEMELA e KRAUSE (1996). Eles

reportaram que a alta dispersão está relacionada com alta taxa de desativação, há obstrução do sítio ativo pela deposição de cera e coque e, ainda, ocorre a aglomeração de algumas partículas. Termodinamicamente, a oxidação na fase "*bulk*" do cobalto pela água sob condições típicas FT não é possível. O átomo de Co sobre a superfície, entretanto, é altamente insaturado/reativo e a oxidação parcial/temporária não está descartada. O conceito conhecido sobre o mecanismo FT é a dissociação de CO quimissorvido para adsorver os átomos de C e O.

A última citação afirma que a superfície oxidante realmente pode ser hidrogenada pela água. Provavelmente, a reação de oxidação do vapor de água na superfície do cobalto seja uma reação de equilíbrio. A alta eletronegatividade dos átomos de oxigênio adsorvidos limita-se a associar com cargas positivas, isto é, átomos de cobalto oxidados. Qual seja o detalhe, o ciclo contínuo de oxiredução da superfície ativa dos átomos de cobalto com uma permanente dinâmica de rearranjo, ou seja, sinterização, resulta na perda da superfície e, consequentemente, da atividade. A redução de tamanho do cristal de cobalto, elevação do grau de insaturação do átomo de cobalto desprotegido e, ainda, o aumento da área coberta por óxido inerte são os fatores de perda da atividade catalítica. Cristais abaixo do tamanho crítico de 5 micra (IGLESIA, 1997) são totalmente oxidados e, portanto, completamente inativos. Visto que a reação do cobalto suportado, tal como a formação de silicato ou aluminato, aparentemente requer cobalto para permanecer no estado oxidado, a presença de vapor d'água eleva este processo químico. Esses compostos não são redutíveis nas condições normais FT e, assim, significam perda da superfície ativa. Essa reação química poderá ser acelerada, se for regenerada com ar a uma alta temperatura.

Tem sido mostrado em escala laboratorial que, quando adiciona-se água na alimentação do gás de síntese com uso do catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ocorre a oxidação da superfície do cobalto e perda permanente da atividade FT (SCHANKE et al., 1999). Rápida desativação ocorreu no catalisador de Re promovido, enquanto que, no catalisador de Co/Alumina não promovido a desativação foi lenta e gradual. XPS e análise gravimétrica indicaram que somente uma pequena fração da massa do metal Co foi oxidada, mas uma oxidação significativa

96

ocorreu na superfície do átomo Co e/ou o cobalto altamente disperso reagiu com o suporte. Estas duas observações são as causas prováveis do declínio da atividade. Em meio natural, Mössbauer mostrou um estudo em que a oxidação do metal cobalto suportado com alumina ocorre abaixo das condições FT. Posteriormente, BERGE, et al. (1999) observou a formação de óxidos redutores fortes e fracos nesse processo de declínio da atividade.

O efeito da água sobre a atividade do catalisador de Co suportado parece depender do tipo de suporte e também do nível da pressão de vapor de água dentro do reator FT. Como apontado, a adição de água no Re promovido ou Co/alumina não promovido resulta em perda de atividade (SCHANKE et al., 2001). DAVIS et al. (2002) observou esse efeito do Co/alumina na Pt promovida (ZHAN e CHANG, 2002). Do estudo do XANES, DAVIS et al. (2002) concluiu que o grupo de metais nobres Co/alumina promovido é de menor quantidade quando comparado com o aglomerado de suporte oxidado, isto é, na presença de água e durante o início da desativação verificou que o Co oxidado estava substancialmente elevado e, consequentemente, com a área superficial reduzida.

O efeito da água na atividade dos diferentes catalisadores de Co é bastante confuso e, ainda, necessita de uma explicação satisfatória dos resultados divergentes, até para esclarecer o efeito da adição de água na reação FT. Contudo, há dados consolidados de que a seletividade do metano é reduzida, obviamente, pelo aumento da seletividade a óleos.

Aparentemente, a remoção de venenos, tais como enxofre do gás de síntese a níveis bem baixos e operação do reator FT com quantidades de água que não exceda a pressão parcial mínima, permite alcançar uma longa campanha e atividade catalítica alta e estável. E o uso de catalisador de níquel em contra corrente numa reforma autotérmica remove quaisquer compostos de enxofre remanescente que passam através do leito de óxido de zinco controlado.

O catalisador de cobalto pode ser recuperado a partir do reprocessamento do catalisador gasto e tratamento com solução aquosa de ácido nítrico. O custo de catalisador é basicamente constituído pelos metais envolvidos. E o custo dos catalisadores utilizados tem participação significativa no custo total da planta FT.

#### 2.7. Síntese Fischer Tropsch

#### 2.7.1. Estequiometria e Entalpia

O termo estequiometria é comumente utilizado para descrever a combinação dos reagentes na formação dos produtos em uma reação química. No caso do processo FT, a preocupação da estequiometria se estende, principalmente, com as taxas de consumo do hidrogênio e monóxido de carbono e, ainda, em alguns casos com o dióxido de carbono.

A relação estequiométrica envolvendo apenas H<sub>2</sub>/CO, quando não temos a participação do CO<sub>2</sub>, tem um arranjo mais simples. Porém, quando tratamos o CO<sub>2</sub> como reagente e o seu consumo inserido na relação estequiométrica, ela se torna bem mais difícil. A hidrogenação de monóxido de carbono via FT produz predominantemente hidrocarbonetos lineares, saturados e insaturados, abrangendo toda a faixa do metano até parafinas de elevado ponto de fusão. Como subprodutos em maior ou menor grau aparecem diversos derivados oxigenados (álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos, ésteres) e hidrocarbonetos aromáticos.

Quimicamente as reações FT são bastante complexas, mas a estequiometria global da clássica síntese FT pode ser resumida conforme as equações:

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons - (CH_2) - H_2O \qquad \Delta H_R = -158KJ/mol \quad "CH_2" \quad 250^{\circ}C \quad (2.2)$$

A reação de conversão CO/CO<sub>2</sub> pode ocorrer entre a água formada na reação da Equação 2.2 e o monóxido de carbono em excesso.

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$
  $\Delta H_R = -39,5 \, KJ/mol \quad 250^{\circ}C \quad (2.3)$ 

Com catalisador de cobalto, a síntese segue basicamente a Equação 2.2, enquanto para catalisador de ferro a reação de conversão a Equação 2.3 também é importante. Assim, para catalisador de ferro é válido assumir uma estequiometria baseada na soma das Equações 2.2 e 2.3, como representada pela equação:

$$2CO + H_2 \rightleftharpoons - (CH_2) - +CO_2 \qquad \Delta H_R = -204,5 \, KJ/mol \qquad 250^{\circ}C \quad (2.4)$$

Temos ainda, os seguintes casos especiais obtidos por combinações das Equações 2.2 e 2.3:

Síntese de hidrocarbonetos a partir do monóxido de carbono e do vapor d'água:

$$3CO + H_2O \rightleftharpoons - (CH_2) - +2CO_2 \qquad \Delta H_R = -237 \, KJ/mol \qquad 250^{\circ}C \quad (2.5)$$

Síntese de hidrocarbonetos a partir da hidrogenação do dióxido de carbono:

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons -(CH_2) - +2H_2O \qquad \Delta H_R = -119 \, KJ/mol \qquad 250^{\circ}C \quad (2.6)$$

As reações laterais não desejadas da síntese FT são a reação de metanação e a formação de carbono elementar via reação de BOUDOUARD (1905).

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$$
  $\Delta H_R = -51,3 \ KJ/mol$  227°C (2.7)

$$2C0 \rightleftharpoons C + CO_2 \qquad \qquad \Delta H_R = -134 \text{ KJ/mol} \qquad 227^{\circ}C \quad (2.8)$$

Nesta discussão, assume-se que os produtos desejados são os hidrocarbonetos, portanto, a reação que deve ser predominante é a da Equação 2.2. Contudo, é importante saber que esta reação é uma simplificação do processo real e a taxa de consumo do monóxido de carbono e hidrogênio varia significativamente de acordo com o comportamento de outras reações paralelas e formação dos produtos de reações secundárias.

A reação "shift" (WGS) pode ter um efeito profundo no comportamento do processo FT. Para os melhores catalisadores de cobalto, as reações WGS são desprezadas em grande parte e tratadas como irreversíveis, produzindo pequenas quantidades de dióxido de carbono. Nessa condição, o dióxido de carbono é tratado apenas como um carbono existente no produto. Por outro lado, o uso de catalisadores de ferro na temperatura operacional resulta em reações de "shift" em equilíbrio e o

sentido da reação depende da composição dos gases participantes nesse processo. Nessa situação, o dióxido de carbono deve ser tratado como reagente, tornado as equações estequiométricas bem mais complexas.

Em um dos extremos, tem-se o catalisador de cobalto em que a relação empregada é determinada primeiramente pela Equação 2.2. sob forte influência da reação descrita na Equação 2.7. Neste caso, normalmente, a relação H<sub>2</sub>/CO está entre 2,06 e 2,16, conforme a quantidade de metano formado, olefinas existentes nas longas cadeias de hidrocarbonetos e na intensidade das atividades *"shift"*.

Num outro extremo, tem-se a reação WGS em equilíbrio. Neste caso, a relação que pode ser empregada de hidrogênio com monóxido de carbono no processo FT, juntamente com a reação de *"shift"* é uma combinação das equações envolvidas, inclusive, um alvo em movimento que depende da composição do gás de alimentação, apesar da reação de metanação tender a ser predominante nessas circunstâncias.

A partir da estequiometria global é possível estimar o rendimento máximo teórico para cada reação, o qual corresponde a uma igualdade entre a razão de alimentação e de consumo entre o hidrogênio e o monóxido de carbono. Assim, para cada catalisador existe uma determinada razão ótima H<sub>2</sub>/CO na alimentação e na saída do reator, baseada nos resultados de rendimento.

# 2.7.2. Mecanismo de Reação

# 2.7.2.1 Mecanismo de Carbeno

No mecanismo de carbeno, são formados intermediários C<sub>1</sub> adsorvidos, livres de oxigênio, pela hidrogenação de carbono superficial após a dissociação do CO adsorvido. O crescimento da cadeia ocorre via inserção de uma espécie CH<sub>x</sub> adsorvida na ligação metal-carbono de uma espécie de  $C_xH_y$  adsorvida. O mecanismo é representado na Figura 2.10, onde a espécie de metileno (CH<sub>2</sub> adsorvido) é a intermediária chave do mecanismo. O mecanismo foi proposto, primeiramente, por Fischer e Tropsch, em 1926. Em sua proposta, a síntese precede via hidrogenação de

100

carbetos superficiais a grupos metileno. Estes grupos metileno polimerizam as espécies alquilas superficiais que originam os produtos da reação.

Há um número vasto de estudos que suportam o mecanismo de carbeno e este é, frequentemente, o mais aceito para a síntese FT. Estes estudos incluem a análise de espécies superficiais, traçadores de carbono, a adição de moléculas sonda e o uso de uma olefina adicionada ao metano na reação.

# 2.7.2.2. Mecanismo de Hidroxicarbeno

No mecanismo de hidroxicarbeno, o crescimento da cadeia procede via reação de condensação de duas espécies de hidroxicarbeno CHOH adsorvidas com a eliminação de água. O mecanismo é mostrado na Figura 2.10, na qual as espécies de hidroxicarbeno são as intermediárias chaves. Elas são formadas pela hidrogenação parcial de CO adsorvido. O mecanismo explica a formação de álcoois por hidrogenação, de aldeídos via dessorção e de hidrocarbonetos via eliminação do grupo OH pelo hidrogênio.

A base para o mecanismo está na observação de que a coalimentação de álcoois durante a reação FT conduz à participação destes álcoois no crescimento da cadeia. Entretanto, a adsorção desses álcoois e a participação dos intermediários resultantes nos processos de crescimento da cadeia não evidenciam que o crescimento da cadeia na superfície do catalisador passa por espécies contendo OH. Além disso, a formação da ligação C-C entre duas espécies hidroxicarbenos eletrofílicas não é evidente.

# 2.7.2.3. Mecanismo de Inserção de CO

No mecanismo de inserção de CO, o crescimento da cadeia procede via inserção de um intermediário carbonil adsorvido na ligação metal-alquila. Para que a reação de acoplamento de C-C tenha lugar, as espécies resultantes são primeiramente

hidrogenadas a uma cadeia alquila, o que explica a formação de álcoois, aldeídos e hidrocarbonetos, conforme Figura 2.10, onde o carbonil é o intermediário chave.

Este mecanismo de inserção de CO foi proposto, primeiramente, por Pichler e Schulz em 1970. Ele é baseado em complexos organometálicos. Assumindo que a superfície ativa durante a catálise heterogênea consiste em sítios ativos individuais que possuem uma coordenação específica, os complexos organometálicos representam sítios de crescimento da cadeia durante a síntese FT.



**Figura 2.10:** Representação esquemática de três mecanismos básicos de reação FT: mecanismo de carbeno, mecanismo de hidroxicarbeno e mecanismo de inserção de CO.

A inserção de CO em um complexo metal-alquila é, frequentemente, observada com complexos de Fe e complexos de Ru. Porém, a inserção de metileno, de acordo com o mecanismo de carbeno, também é reportada para sistemas organometálicos. Ainda não há evidência experimental para que a inserção de CO seja considerada o mecanismo chave para a formação de hidrocarbonetos durante a síntese FT.

# 2.8. Preparação do Gás de Síntese

Os processos utilizados para conversão do gás natural em gás de síntese são:

- Reforma a vapor;
- Oxidação parcial;
- Reforma autotérmica;
- Reforma combinada ou em dois estágios;
- Reforma a seco.

Serão mencionados, a seguir, algumas vantagens e desvantagens de cada um desses processos separadamente.

# 2.8.1. Reforma a Vapor

Uma vantagem da reforma a vapor é que esta não precisa de uma planta de O<sub>2</sub>. No entanto, a reforma a vapor tem um custo maior do que os processos de oxidação parcial e de reforma autotérmica.

As desvantagens da reforma a vapor são:

- Gás de síntese com uma razão  $H_2/CO > 4$ , que é bem mais alta do que a necessária para a seção FT;

- Conversão mais baixa de metano devido a uma temperatura máxima de operação inferior a 900°C;

- Uma taxa mais alta de água utilizada, o que é desaconselhável para regiões mais áridas.

A reciclagem de CO<sub>2</sub> e remoção do excesso de H<sub>2</sub> pelo uso de membranas diminui a taxa de H<sub>2</sub>/CO a um nível aceitável para a síntese FT. A conversão de metano varia também em função da pressão de operação, logo a diminuição da pressão de reforma pode aumentar a conversão de metano.

#### 2.8.2 Reforma por Oxidação Parcial

A combustão parcial não catalítica de metano produz gás de síntese com uma razão H<sub>2</sub>/CO >2 que é próxima ao ponto máximo necessário para a síntese FT.

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$$
  $\Delta H_R = -36 \, KJ/mol$   $25^{\circ}C$  (2.9)

Essa baixa razão de H<sub>2</sub>/CO resulta em muito pouco ou nenhum vapor usado no processo. Devido à ausência de catalisador, o reformador opera a uma temperatura de saída de cerca de 1400°C. Esta alta temperatura, somada à ausência de catalisador, tem as seguintes desvantagens quando comparadas ao reformador autotérmico:

- Formação de fuligem e nível muito alto de amônia e HCN, que necessita limpeza do gás;

- Um alto consumo de oxigênio.

Devido à ausência de reação de troca água-gás ("*shift*"), o metano não convertido, assim como o metano produzido pela reação FT, não pode ser reciclado para o reformador sem a remoção do CO<sub>2</sub>.

#### 2.8.3. Reforma Autotérmica

Ao contrário da reforma por oxidação parcial, a reforma autotérmica utiliza catalisador para reformar o gás natural em gás de síntese na presença de vapor e oxigênio. Devido às condições de operação mais brandas (temperatura de saída de ± 1000°C) e o uso de vapor (uma razão vapor/carbono S/C) normalmente maior que 1,3, o gás de síntese é livre de fuligem e são produzidas quantidades menores de amônia e HCN, quando comparado com reforma por oxidação parcial. Embora a razão S/C seja de 1,3, o gás de síntese tem uma razão H<sub>2</sub>/CO de, aproximadamente, 2,5, que é maior que a razão necessária para a síntese FT. A razão H<sub>2</sub>/CO pode ser controlada combinando-se a redução da razão S/C com a reciclagem do CO<sub>2</sub> no reformador.

## 2.8.4. Reforma Combinada ou em Dois Estágios

Pela combinação da reforma a vapor com a reforma autotérmica, pode-se obter uma maior utilização de energia do que com a reforma a vapor ou autotérmica separadas. Apesar da reforma combinada ser mais barata que a de vapor, a escolha entre a reforma combinada e a autotérmica vai depender do custo do gás natural.

# 2.8.5. Reforma a Seco

A reforma do gás natural com CO<sub>2</sub>, processo conhecido como reforma a seco, também se mostra vantajosa para algumas aplicações, pois a razão H<sub>2</sub>/CO (em torno de 1,0) é mais adequada para certos processos industriais, como a hidroformilação e a síntese do ácido acético e éter dimetílico, além de suas vantagens ambientais, pois reduz as emissões de CO<sub>2</sub>, principal causador do efeito estufa.

A principal reação envolvida na reforma do metano com CO<sub>2</sub> é:

$$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$$
  $\Delta H_R = 247 \text{ KJ/mol}$   $25^{\circ}C$  (2.10)

O principal inconveniente deste processo é a deposição de carbono (coque) favorecer a desativação do catalisador, devido maior teor de CO do meio propiciar a reação "shift".

# 2.9. Modelos Cinéticos Fischer Tropsch

Atualmente, tem-se apenas uma planta industrial da Shell, na Malásia, em operação com catalisador de cobalto em um reator de leito fixo multitubular. A Sasol e a Exxon têm reatores de teste FT em operação com catalisador de cobalto suportado em leito de lama. Apesar da existência dessas plantas, não se tem publicação de dados

cinéticos e, assim, as equações cinéticas do processo FT continuam sendo desenvolvidas em reatores de escala laboratorial.

A Equação 4.1 da seção 4.6.1 do Capítulo 4 é, frequentemente, citada como a equação que responde adequadamente à taxa da cinética FT, nominalmente dada pela pressão parcial dos componentes.

É bem conhecido que o cobalto é mais resistente à oxidação em meio oxidante ou aquoso em relação ao ferro. Por isso, muitos modelos cinéticos não contêm a pressão parcial da água. Este aspecto, em princípio, conferem ao cobalto uma grande vantagem na sua atividade catalítica. Apesar do cobalto ser mais resistente à oxidação que o ferro, é relatado por alguns pesquisadores que nas condições do processo FT, os cristais de Co menores que 5 micra são oxidados por vapor d'água. Assim, é provável que cristais de Co de pequeno diâmetro numa baixa relação H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> são oxidados e tornam inativos. Se este processo é reversível, então é provável que o efeito da pressão parcial do vapor deva também ser inserido na equação cinética.

O desempenho apresentado na Figura 2.8 se refere a catalisadores virgens obviamente. Com o passar do tempo ocorrerá uma desativação desses catalisadores, sendo o cobalto a uma taxa menor.

Mais detalhes da equação cinética, bem como a escolha da equação de Sarup e Wojciechowski estão na seção 4.6.1 do Capítulo 4.

# 2.10. Modelagem de Reator

Uma das principais vantagens do reator multitubular de leito fixo é que permite modular o "*scale-up*" a partir de um tubo representativo em escala piloto. Uma planta piloto de pesquisa tem um custo baixo e pode fornecer dados experimentais importantes em projeto de reator comercial. Contudo, é indispensável no projeto de reator comercial, considerar na modelagem, as propriedades de remoção de calor, perda de carga, limitações de difusão e reações cinéticas intrínsecas, em forma de ações combinadas.

106

Um modelo unidimensional pode ser suficiente nos tratamentos simplificados, por outro lado, dependendo do diâmetro do tubo, a mistura radial é requerida. Existe um efeito negativo nos processos de alta temperatura HTFT (alta seletividade ao metano, carbono degrada catalisadores caros). Assim, o controle rigoroso da temperatura se faz necessário para evitar essas oscilações. Esta preocupação é maior nos catalisadores baseados no cobalto do que nos de ferro. Por isso, baixas temperaturas e diâmetros menores são utilizados para os processos com catalisadores de cobalto, os gradientes de temperaturas radiais são relativamente pequenos e o modelo pseudo-unidimensional atende aos objetivos do projeto desses reatores.

Os catalisadores à base de ferro exigem menor restrição no controle da temperatura. São reatores de menor custo, com menos tubos de diâmetro maior e operando com temperaturas mais altas. Como exemplo, existe o reator Arge Sasol, em Sasolburg, que possui tubos de 2 in. Gradientes de temperaturas radiais são relevantes e deve ser aplicado o modelo homogêneo bidimensional para garantir de modo aceitável uma predição precisa de desempenho do reator. Como discutido adiante, limitantes da difusão intrapartícula devem ser considerados em ambos os modelos. WANG et al. (1976) efetuaram uma revisão da modelagem dos reatores FT de leito fixo recentemente e concluíram que o número de estudos relatados na literatura aberta é muito restrito. Na Tabela 2.5, são resumidos alguns dos modelos estudados pelos autores FT.

O estudo GTL, de DeSwart, do processo LTFT com catalisador de cobalto é importante não só pela consideração comercial da unidade SMDS da Shell, mas também por abranger os efeitos da vazão do filme líquido, transferência de calor e perda de carga no escoamento. No estudo de WANG et al. (1976) são tratados os limitantes da difusão intrapartícula na seletividade dos produtos.

Todos os outros estudos desprezam ou consideram somente o efeito dos limitantes da difusão intrapartícula para a conversão do cobalto, mesmo sendo conhecido por experiências realizadas no reator comercial da Sasol, no qual o efeito da seletividade é bastante evidente.

Referência	Modelo Desenvolvido	Catalisador	Diâmetro do Tubo
ATWOOD e BENNET	Heterogêneo unidimensional	base de ferro	n/d
[1984]	Limitante da difusão intrapartícula	dp = n/d	
	Expressão para fator de efetividade		
	Considerações de análise crítica		
BUB et al.	Pseudo homogêneo bidimensional	Fe - MnO	20 mm
[1996]	Efeito de líquido na transferência de calor	dp = 2,9 mm	
	Perda de carga desprezível		
	Sem limitantes da difusão intrapartícula		
JESS et al.	Pseudo homogêneo bidimensional	Fe (Arge Sasol)	41 - 90 mm
[2003]	Efeito de líquido na transferência de calor	dp = 2,5 mm	
	Perda de carga desprezível		
	Limitantes da difusão intrapartícula		
	Aplicação de relações cinéticas estimadas		
WANG et al.	Heterogêneo unidimensional	Fe - Cu - Zn	32 - 80 mm
[1976]	Efeito de líquido na transferência de calor		
	Perda de carga desprezível		
	Modelo rigoroso de partículas simples		
	Considerações de difusão intrapartícula		
	esumada		
DE SWART	Heterogêneo unidimensional	Со	50 - 60 mm
[1990]	Efeito de líquido na transferência de calor	dp = 2,0 mm	
	Cálculo de perda de carga		
	Limitantes da difusão intrapartícula		

**Tabela 2.5:** Modelos estudados de domínio público do processo LTFT de reatores multitubulares em leito fixo.

Levando em consideração todos os aspectos da discussão acima, são apresentadas as considerações requeridas para o sucesso de um modelo de reator FT multitubular em leito fixo:

- É permitido o uso de um modelo (pseudo) homogêneo;

 Pode ser unidimensional para baixos gradientes de temperaturas axiais e tubo de pequeno diâmetro com cobalto ou, ainda, bidimensional para gradientes de temperaturas maiores e tubo de diâmetro maior com ferro;

- Devem ser inseridos modelos de particulados nos cálculos envolvendo os efeitos dos limitantes da difusão intrapartícula, conversão e seletividade.

# 2.11. Patentes

As patentes são tratadas nesta seção como fonte de informação com potencial aplicação na tecnologia FT. Muitas das tecnologias FT em desenvolvimento já são conhecidas na indústria de refino de petróleo, mas necessitam de adaptações e são patenteadas para uso.

Patentes de processos e patentes de integração só podem ser exigidas nos países em que foram depositadas ou onde as plantas estão localizadas. Em especial, no caso de se tratar de um aparato específico, normalmente é também exigido no país produtor.

O cumprimento das patentes de catalisador FT se dá em ambos os países, onde é produzido e consumido.

As patentes de catalisador e de inovações tecnológicas são as de maior significado comercial e as mais protegidas no processo FT.

## 2.11.1. Tecnologias Recentes

Na tecnologia FT, tem-se um grande número de empresas tradicionais do mercado como Statoil, Exxon Móbil, Sasol, ENI/Agip/IFP, Conoco, BP/Davy, Syntroleum e Shell produzindo feitos e depositando patentes. As patentes na área de inovação tecnológica estão concentradas em regeneração e rejuvenescimento contínuo de
catalisador, atividade e estabilidade de catalisador, projetos de reatores isotérmicos com altas conversões, separação sólido/líquido (catalisador/ceras de alta massa molar) e, ainda, distribuidores de gás, *"trends*" de separação de produtos, eficiência de resfriamento, partidas de plantas sem danos ao catalisador e misturas em leito de lama.

São apresentadas na Tabela 2.6 uma lista de patentes em andamento, representando o "estado da arte" da tecnologia, muitas delas ainda sem significado comercial. Nesse sentido, é importante distinguir as invenções aplicáveis ao processo de outras sem valor tecnológico.

Número de Patentes	Requerente	Descrição Sintética	Atributos do Projeto	
121	Exxon	Filtração," Downcomer"	Separação de catalisador, Mistura	
70	Shell	Destilação, Gás-Liquido	Solução, Tamanho de catalisador	
53	Mobil	Filtração	Separação de catalisador	
36	Institut Français du Pétrole	Leito catalítico, Lama	Mistura, Fluidização	
30	Sasol	Filtração, Separação	Catalisador, Mistura, Procedimentos	
17	Agip	Hidrociclones, Reator	Mistura, Catalisador	
16	BritshPetroleum	Zona de mistura	Mistura,Transf. de massa	
16	Conoco	Remoção de água	Separação, Mistura	
14	ENI SPA	Mistura de líquidos	Mistura	
13	Dow Chemical			
12	Statoil	Filtração	Separação de catalisador	
12	Rentech Inc.			
10	Union Carbide			

Tabela 2.6: Quantidade de patentes (DERWENT, 2004).

## 2.12. Aspectos Ambientais

Na produção do gás de síntese, todos os compostos sulfurados e nitrogenados são removidos das correntes de saída dos reatores FT. Por isso, a gasolina e o diesel produzidos no processo FT são isentos de S e N. Consequentemente, os gases de combustão dos motores são livres de SO<sub>2</sub> e com baixos níveis de NO<sub>x</sub>. Com isso, a

queima dos gases FT não participa da formação de gases NO<sub>x</sub> nos cilindros dos motores. Uma gasolina pura do processo HTFT contém, aproximadamente, 5% de aromáticos com baixo teor de benzeno. Esta é uma das vantagens em relação à gasolina derivada do petróleo sobre o ponto de vista ambiental. O alceno contido na gasolina HTFT é de aproximadamente 70%, portanto, considerado bastante alto. Para fabricar uma gasolina ecologicamente especificada, o nível de alceno deve ser reduzido e, caso acarrete em baixa octanagem, há necessidade de ser elevada por outros meios.

A eficiência dos motores diesel é de aproximadamente 44% contra somente 24% dos motores à gasolina. Sobre o ponto de vista ambiental, o uso dos motores a diesel deveria ser mais incentivado. O diesel produzido diretamente do processo LTFT é de excelente qualidade. O aromático presente pode ser menor que 1% para um diesel puro do processo FT equivalente ao de hidrocraqueamento de petróleo. Por outro lado, o diesel obtido da oligomerização de olefinas do corte da nafta usando catalisador de zeólita contém tipicamente 10% de aromáticos. Atualmente, os aromáticos presentes no diesel produzido dos petróleos ficam em torno de 30%. Testes têm mostrado que os níveis de emissão de hidrocarbonetos, CO, NO<sub>x</sub> e materiais particulados nos gases de combustão são, respectivamente, de 56%, 33%, 28% e 21% menores que os emitidos por diesel derivados do petróleo. Em resumo, isto mostra que o diesel FT é facilmente biodegradável.

Quando as plantas GTL com tecnologia FT estiverem implantadas na produção do diesel, haverá grandes benefícios ambientais em relação aos combustíveis produzidos, hoje, via petróleo. Além disso, o impacto ambiental da planta GTL é restrito apenas ao local de instalação, não interferindo nos grandes centros onde há concentração populacional, a não ser o benefício do uso de "combustível verde". A tecnologia de tratamento de água disponível é suficiente para evitar qualquer geração de efluentes prejudiciais. Nesse sentido, trabalhos de desenvolvimento ambiental estão bastante avançados, dirigidos principalmente para aumentar a eficiência de conversão do gás em hidrocarbonetos líquidos e, ainda, reduzir a emissão de CO<sub>2</sub> para atmosfera.

A Price Water House Coopers tem realizado estudos importantes em profundidade, estimando o ciclo de vida do processo GTL para a Sasol (SPD) e Shell

(SMDS). Este estudo compara o potencial de impacto ambiental das diferentes tecnologias, levando em consideração todos os dados de entrada (energia e fontes) e saídas (emissões), abordando cada tecnologia em um modelo simulador que envolve os detalhes técnicos de processo e a dinâmica de mercado, conforme a evolução destes parâmetros no tempo em evidência para o estudo.

O elenco de produtos do processo GTL é bem maior que os produtos de refino de petróleo, por isso, uma comparação direta das tecnologias não é possível. E ainda, todos os produtos de petróleo têm uso e valor de mercado, enquanto que o processo GTL precisa expandir e incluir o ônus ambiental como atividade para competir nas mesmas condições.

Atualmente, o consumo de energia específica do processo GTL é maior que o processo de refino. Tomando como exemplo a Sasol, o seu processo SPD tem um consumo total em torno de 110% superior comparado ao refino de petróleo. Se, no futuro, forem alcançados os objetivos em melhorias de eficiência energética, deve-se ter um equilíbrio nesse aspecto entre o gás natural e o petróleo, principalmente, sabendo que o gás natural é a segunda maior fonte de combustível fóssil, inclusive maior que a do petróleo e atrás apenas do carvão. O gás natural tem uma relação hidrogênio carbono mais favorável que o petróleo, contribuindo mais para redução do efeito estufa da Terra. A substituição dessas facilidades com plantas baseadas na gaseificação do carvão e cogeração da eletricidade através de hidrocarbonetos líquidos do processo GTL poderia resultar em uma melhora substancial da eficiência energética com benefícios ambientais.

Complementando, o processo FT produz cerca de 1,3 ton de água na base mássica para cada ton de hidrocarboneto produzido. A água produzida contém compostos oxigenados solúveis (álcoois, aldeídos, ácidos, cetonas e ésteres), traços de outros hidrocarbonetos e metais oriundos do catalisador. O nível de contaminação está diretamente relacionado com o tipo de catalisador e condições de reação empregadas. Os processos de separação e purificação desta água FT são os conhecidos comercialmente como destilação, extração, tratamento biológico e filtração por membranas, tornando adequadas para uso em torres de resfriamento de plantas industriais.

## **3. MONTAGEM EXPERIMENTAL**

### 3.1. Tecnologia Fischer Tropsch na Petrobras

O desenvolvimento da tecnologia Fischer Tropsch foi aprovado pelo planejamento de projetos estratégicos da Petrobras, em 2001, com firme propósito de produzir catalisadores de hidrogenação de alto desempenho aplicáveis ao processo "*gas to liquid*", envolvendo Cenpes, Unidade de Negócio da Industrialização do Xisto (UNSIX) e convênios com universidades brasileiras e estrangeiras.

Como parte deste escopo, foi instalada uma planta piloto de pesquisa e desenvolvimento na Unidade de Hidrogenação U-104, no ano de 2002, localizada na UNSIX em São Mateus do Sul (PR).

A planta foi projetada para realizar testes exploratórios com catalisador de cobalto formulado pelo Cenpes, Oxiteno e Companhia Brasileira de Mineração (CBMM), para maximizar hidrocarbonetos líquidos constituídos pelo diesel e gasolina.

Um grande avanço foi alcançado em 2004, quando ocorreram as maiores modificações e melhorias no processo e os testes passaram a ser realizados em um novo reator tubular de leito fixo R-10401, monitorado continuamente pelo Sistema Digital de Controle Distribuído (SDCD) e cromatografia "*on line*".

Este projeto proporcionou à UNSIX o pioneirismo na obtenção de hidrocarbonetos líquidos com catalisador de cobalto aplicado à tecnologia FT em escala piloto no Brasil, em 2004, inclusive contemplado com patente sob o número: Patente PI 0400086-2 "Catalisador de Cobalto para Fischer-Tropsch" (Cenpes/Six/Oxiteno/CBMM - 2004).

Além disso, gerou um importante acervo de resultados coletados em planta piloto, para contribuir em um futuro projeto da tecnologia FT, intensamente pesquisada pelos cientistas do mundo todo e com diversos depósitos e patentes, mas ainda longe de ser consolidada devido inúmeras questões sem respostas.

# 3.2. Objetivo da Pesquisa

Desenvolver a tecnologia Fischer Tropsch com base no catalisador suportado de cobalto aplicado a um reator multitubular de leito fixo para produção de hidrocarbonetos líquidos, especialmente óleo diesel e gasolina. E, em conjunto com outros agentes pertencentes ao programa tecnológico, realizar as atividades necessárias para instalação de uma unidade industrial com capacidade de 50 mil bbl/dia a partir do gás natural.

Para tanto, foram realizados em planta piloto testes exploratórios com as hipóteses estabelecidas e com objetivo de investigar dados relativos a:

- Cinética FT;
- Processo LTFT;
- Leito fixo multitubular;
- Atividade do catalisador de cobalto suportado;
- Estabilidade dos catalisadores;
- Consumo de reagentes (H<sub>2</sub>+CO);
- Perfil térmico da reação;
- Coeficientes de transferência de massa e calor;
- Comportamento adiabático.

Assim, esse projeto utilizou os melhores recursos de pesquisa pura e aplicada, publicações científicas e acadêmicas, na forma descrita a seguir:

- Experimentos realizados na Unidade de Hidrogenação U-104 da UNSIX, ilustrada pela Figura 3.1.;
- Análises químicas da UNSIX e outros laboratórios externos;
- Análise crítica revisão de teses de doutorado;
- Bibliotecas revisão de artigos publicados;
- Workshops, HTE e outros.



Figura 3.1: Unidade de Hidrogenação U-104 da UNSIX.

## 3.3. Aspectos da Pesquisa Fischer Tropsch

Antes da descrição da unidade piloto, serão comentados algumas particularidades da pesquisa FT vistas no decorrer do desenvolvimento. A reação FT é altamente exotérmica e de difícil controle de temperatura, promovendo efeitos indesejados na conversão, na seletividade e até na desativação de catalisador. Um grande desafio dos reatores multitubulares em leito fixo é dimensionar um sistema de resfriamento com transferência de calor eficaz na direção radial, capaz de manter a temperatura de reação constante na direção axial por uma malha de resposta rápida.

Os limitantes da difusão nos poros do catalisador, a perda de carga ao longo do leito, os efeitos do atrito na velocidade "*bulk*" e a resistência à troca térmica pelas paredes do reator, muitas vezes desprezados pelos pesquisadores, são fenômenos de

relevância, que podem ser vistos na modelagem, tratados com conceitos de engenharia, modelos matemáticos e medidas de alta precisão.

O processo FT envolve reagentes e produtos inflamáveis de extrema periculosidade, além de condições severas associadas ao hidrogênio, exigindo cuidado especial no manuseio para garantir campanhas sem acidentes. Nesse sentido, os projetos são regulamentados por normas afins, entre elas a NR-13 e NR-10, que exigem instalações seguras, operadores especializados, equipamentos para atmosferas explosivas, manutenções dentro dos padrões de confiabilidade, inspeções programadas e procedimentos rigorosos, o que encarece os custos de pesquisa, mesmo em escala piloto.

Outro detalhe são os projetos modificativos que devem ser implementados ao longo da pesquisa com a finalidade de otimizar o desempenho e a operabilidade da planta. Esses projetos, apesar de previstos com antecedência, nem sempre são possíveis de realizar no tempo e custo desejado, sem impactar o planejamento.

Na prática, considerando estes aspectos, a pesquisa e o desenvolvimento da tecnologia FT envolvem recursos na forma de investimento operacional e estrutura experimental acima dos valores de uma pesquisa convencional. Nesse ambiente de insumos especiais, treinamento avançado, plano de ação de segurança/meio ambiente, equipamentos padronizados, procedimentos de execução, confiabilidade de sistema, análise de risco, gestão de mudança, entre outros, as dificuldades não são somente econômicas, mas também de tempo, o que favorece a aplicação de um estudo computacional no desenvolvimento do projeto experimental.

## 3.4. Descrição da Planta Piloto U-104 - Unidade de Hidrogenação Fischer Tropsch

O esquema da Unidade de Hidrogenação U-104 da UNSIX projetada e instalada para o desenvolvimento da pesquisa FT é apresentado na Figura 3.2.

116



Figura 3.2: Fluxograma simplificado da Unidade de Hidrogenação U-104 da UNSIX.

Abaixo, segue a descrição dos subsistemas, equipamentos e acessórios que compõe o fluxograma desta unidade.

## 3.4.1. Armazenamento, Distribuição e Alimentação de Gás

A unidade possui estação de cestas e abrigo de cilindros com válvulas reguladoras de pressão PCVs para atender aos processos de reação, ativação de catalisador e inertização, composta por:

 Estação de cestas de cilindros com bloco "manifold" para alimentação dos reagentes gasosos, hidrogênio, gás de síntese (hidrogênio + monóxido de carbono) e nitrogênio;

- Abrigo de cilindros para armazenamento e alimentação de gases especiais para procedimentos extras rotina e cromatografia.

### 3.4.2. Forno Elétrico F-10404

Forno elétrico de pré-aquecimento composto por duas coleiras de 3.500 W (220 V), com recheio para pré-aquecimento do gás de síntese e diluentes, dimensionado para atingir 250ºC e facilitar o controle de temperatura no Reator R-10401.

## 3.4.3. Reator Tubular R-10401

Reator tubular em leito fixo com 2 ½ in de diâmetro nominal e 3 metros de altura, com capacidade de 1.800 N L/h de fluxo de gás de síntese, composto por 10 calhas de resistências elétricas com potência de aquecimento de 10 kW (220 V), projetado para pressão máxima admissível de 50 bar e temperatura máxima de 550°C, resfriamento externo com serpentina de ar e interno de nitrogênio e, ainda, recheios formados por catalisador e inertes, com controle e instrumentação para promover a cinética FT.

### 3.4.4. Condensador de Topo V-10411

Permutador com água de resfriamento para condensar a corrente de produto de topo do reator R-10401.

## 3.4.5. Tambor Flash de Separação V-10412

Vaso "flash" de um estágio com alimentação lateral para separar os hidrocarbonetos líquidos mais solução aquosa pela corrente de fundo e os hidrocarbonetos gasosos mais monóxido e dióxido de carbono e hidrogênio pela corrente de topo.

#### 3.4.6. Permutador de Calor P-10401

Permutador para uma melhor separação de traços dos componentes leves da corrente de topo do vaso "*flash*" fazendo uso do fluido refrigerante "*freon*".

#### 3.4.7. Chaminé CM-10401

Instalada para eliminar as correntes gasosas da unidade, "purgando-as" para a atmosfera.

### 3.4.8. Instrumentos e Medidores

A unidade possui ainda, mais de 60 instrumentos com os parâmetros estruturados em malhas de controle, 40 configurados no SDCD e pontos de amostragens para análise dos produtos gasosos e líquidos, através da cromatografia MGC e FID. Além de ar comprimido, vapor de média e baixa pressão, água de resfriamento e outros "*off sites*" disponíveis nos limites de bateria.

### 3.4.9. Cromatografia Gasosa e Líquida

#### 3.4.9.1. Cromatografia Gasosa CP 4900 MGC

O CP 4900 MGC utilizado nos testes exploratórios é um cromatógrafo da Varian composto de quatro canais modulares com controle independente para cada canal, sendo que cada canal possui seu próprio injetor, coluna e detector. São equipamentos aplicados em análises de mistura de gases complexos através do detector TCD (condutividade térmica) de alta sensibilidade e seletividade na medição de traços dos compostos e capaz de identificar concentração em ppm e, ainda, "*backflush*" para eliminar os interferentes e proteger as colunas. Este equipamento configurado com

*"software*" opcional para análise *"on line"* permite emitir resultados em ciclo de tempo de 20 minutos por análise, com limites de detecção em 1 ppm, intervalo de operação de 1 até 100% e repetitibilidade < 0,5% RSD, capaz de arquivar o histórico em planilhas excel para posterior tratamento estatístico dos resultados. Internamente, possui um injetor micromecânico sem partes móveis aquecido com range de temperatura até 180°C, redutora de pressão, filtro sinterizado para eliminar particulados, válvula de segurança para sobrepressão e operando com He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> ou ar como gases de arraste.

# 3.4.9.2. Cromatografia Líquida CP 3800 FID

O CP 3800 é um cromatógrafo da Varian com detector FID ("*flame ionization detector*") e injetor, configurado com plataforma de 3 canais, válvula de 6 vias para 3 colunas, especialmente instalada para análises de hidrocarbonetos líquidos e compostos complexos, conforme ilustrado na Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Sala de Cromatografia da Unidade de Hidrogenação U-104, com cromatógrafo FID CP 3800 e MGC CP 4900.

Internamente, possui um forno de aquecimento rápido, que permite aumento de temperatura de 100 °C a 450 °C em um minuto, e um sistema extremamente eficiente de resfriamento por criogenia para garantir as propriedades das amostras íntegras e elevar o ciclo de produtividade. Outro detalhe são os gases de arraste "purificados" por filtros para remoção de vapores, oxigênios de arraste e outros contaminantes, dimensionados de acordo com a função em He, H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> para o injetor, H<sub>2</sub>, e ar sintético para o detector, e  $N_2$  e He como "*make up*".

#### 3.5. Descrição do Fluxograma de Processo

Em geral, pode-se dizer que são aplicados três tipos de gases em experimentos do processo FT: hidrogênio, gás de síntese (mistura de monóxido de carbono e hidrogênio) e nitrogênio, acondicionados em cestas de cilindros de alta pressão. O controle da pressão dos gases de alimentação é feito por válvulas reguladoras de pressão, denominadas PCV ("pressure control valve") instaladas em série, permitindo o ajuste da pressão com precisão para o sistema.

Em seguida, os controladores mássicos "brooks" para ajustar a vazão requerida para cada etapa do processo. Adiante, o gás de síntese passa pelo sistema de reação, composto por um forno para pré-aquecimento, pelo R-10401 reator tubular de leito fixo e fluxo ascendente ("up flow"), construído em aço inox A312-316, cujas dimensões estão apresentadas na Tabela 3.1.

Unidade de Hidrogenação U-104.						
Dimensões do Reator						
Diâmetro externo (mm)	66					
Diâmetro interno (mm)	59					
Espessura da parede (mm)	7					
Altura total do reator (m)	3,0					
Volume do reator (L)	9,2					

Tabela 3.1:	Dimensões	do	reator	R-10401	em	leito	fixo	da
Unidade de H	lidrogenação	0 U-'	104.					
		-		_				

A alimentação de gás é feita pelo distribuidor na base inferior do reator, o qual possibilita uma distribuição radial homogênea ao longo do leito. O sistema de aquecimento é constituído por resistências elétricas protegidas por calhas dispostas ao longo da parede externa do reator. E a temperatura é controlada ao longo do reator por um conjunto de controladores proporcional, derivativo e integral, com indicadores de temperatura compostos por 8 termopares de fluxo e 12 termopares de pele.

A Figura 3.4 apresenta a disposição de termopares do reator R-10401 da Unidade de Hidrogenação U-104. O resfriamento do leito é realizado pela injeção de ar, através de serpentinas externas à parede do R-10401 e também com a injeção de nitrogênio na serpentina interna ao leito. O produto da reação é retirado através de um bocal lateral, localizado no topo do reator. À montante do reator está instalado um condensador de topo, onde os produtos são resfriados.



Figura 3.4: Reator tubular em leito fixo R-10401.

Este condensador é composto por uma serpentina interna, onde passa o produto quente da reação, e um casco externo, onde passa água de resfriamento. O produto resfriado chega em um vaso "*flash*", onde são separadas a fração líquida pesada e a fração gasosa. A fração líquida permanece no fundo do vaso, enquanto o gás leve flui através do topo para outro sistema resfriado com "*freon*", a fim de condensar traços de hidrocarbonetos mais leves. O gás leve é quantificado por medidor de vazão (MGU – medidor de gás úmido), instalado à jusante do sistema de resfriamento. Em seguida, é descartado para atmosfera através da chaminé CM-10401.

A planta possui um sistema de cromatografia gasosa "*on-line*", localizado à jusante do sistema de resfriamento de gás leve. Uma fração do produto gasoso é analisada em intervalos fixos de reação. As amostras do produto líquido são coletadas através do dreno do vaso de separação (V-10412) e do dreno do permutador (P-10403), localizados à jusante do medidor de gás. Os produtos da síntese FT dos experimentos são separáveis em quatro frações, descritos abaixo, e a composição tem forte influência da temperatura, composição do gás de síntese, pressão, velocidade espacial, e catalisador aplicado.

1 – Produto gasoso: composto por hidrocarbonetos leves de C<sub>1</sub> a C<sub>5+</sub> e gás residual, composto por H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>;

2 – Orgânico líquido: composto por hidrocarbonetos de C<sub>5</sub> à C<sub>35</sub> e compostos oxigenados na faixa de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>, tais como álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos;

3 - Líquido aquoso: contendo 3% de compostos orgânicos dissolvidos;

4 - Parafinas sólidas de elevado ponto de fusão.

### 3.6. Procedimento Operacional

O processo FT é uma reação de hidrogenação e o gás hidrogênio um componente de alta periculosidade que, de acordo com as normas, requer uma planta

piloto com equipamentos projetados, fabricados, inspecionados e aprovados por critérios prescritos nas NR-10 e NR-13 para assegurar a segurança operacional.

Nesse sentido, a unidade possui procedimentos padronizados para tornar rápida, eficiente e confiável as tarefas de operação do processo FT. Para atender as diretrizes dessas normas e outras relacionadas ao processo, elaborou se um "Manual de Operação" com 14 procedimentos específicos para uso nos testes previstos nessa Unidade de Hidrogenação U-104 da UNSIX, conforme abaixo:

- 01. Lista de verificação;
- 02. Troca de cestas e cilindros da unidade U-104;
- 03. Carregamento do leito do reator R-10401;
- 04. Estanqueidade e vazamento da unidade U-104;
- 05. Ativação de catalisador Fischer Tropsch;
- 06. Reação Fischer Tropsch;
- 07. Coletas de amostras líquidas e gasosas;
- 08. Parada segura da unidade;
- 09. Parada de emergência da unidade;
- 10. Descarregamento e disposição de materiais do R-10401;
- 11. Limpeza do reator R-10401 e outros equipamentos;
- 12. Cromatógrafo CP-4900 MGC e CP-3800 FID;
- 13. Pesagem e uso da balança;
- 14. Aferição dos instrumentos com padrão Dry Cal.

Para uma melhor visualização da importância dos procedimentos operacionais em P&D, ilustra-se pelas Figuras 3.5 e 3.6, o perfil típico de temperaturas das etapas de ativação e reação do processo FT, obtidos em experimentos na Unidade de Hidrogenação U-104 UNSIX, através das instruções previstas no "Manual de Operação".



**Figura 3.5:** Perfil de temperatura típico da etapa de ativação de catalisador de cobalto no reator R-10401.

Nos testes, a elevação da temperatura se dá por meio de um perfil rampa a taxa de 0,5 a 1,0 °C por minuto que, após atingir a temperatura de ativação, mantém-se por um período entre 16 e 20 horas. A partir daí, inicia-se o processo de resfriamento para obter o controle da temperatura de reação. Esse procedimento entre aquecimento, ativação e resfriamento da temperatura tem duração total de 40 horas.



Figura 3.6: Perfil de temperatura típico da etapa de reação no Reator R-10401.

## 3.7. Testes Exploratórios

### 3.7.1. Desvios no Balanço Material

Na engenharia, um aspecto relevante é a aplicação correta do balanço material em um determinado processo químico. Nesse sentido, foi verificado que o processo FT é um dos mais complexos, envolvendo reagentes gasosos que apresentam desvios da idealidade, acrescidos de uma cinética catalítica produzindo corrente gasosa de hidrocarbonetos entre C<sub>1</sub> e C<sub>4</sub> mais hidrogênio e monóxido de carbono não convertidos, além de dióxido de carbono e outros componentes formados por inertes e reações paralelas. Ainda, uma corrente líquida de hidrocarbonetos entre C<sub>5</sub> e C<sub>90</sub> ou maiores, de compostos lineares, formados, principalmente, por alcanos, alcenos, álcoois e aldeídos, além de uma solução aquosa residual com óleo dissolvido. Na prática, é um balanço material com composição conhecida na entrada, mas, com cinética química e transformações que resultam na saída, correntes multicomponentes de difícil quantificação, tanto da fase gasosa como da fase líquida.

Mais especificamente, além das características citadas de multifásico e multicomponente, as dificuldades existem também no tratamento dos parâmetros que fazem parte do balanço material dessas correntes, muitas vezes, colhidas em diferentes condições de pressão, temperatura e concentração por restrições do processo, o que interfere significativamente nos desvios do fechamento de balanço material mesmo utilizando instrumentos da mais alta precisão.

É importante saber que o fechamento final do balanço material se dá com o equacionamento de medidas volumétricas, mássicas e de composição em diferentes condições e estados físicos, tanto da corrente gasosa como da líquida, nem sempre possíveis de serem coletadas simultaneamente e tão pouco com a frequência desejada para reduzir os desvios, sem contar as limitações das análises cromatográficas ou propriedades dos componentes que também interferem no erro de fechamento.

Os instrumentos de vazão dos ensaios são do tipo mássicos, comercialmente conhecidos como "*brooks*". Foram aferidos com padrão "*Dry Cal*", que minimiza os erros e permite assegurar que o balanço material dos testes realizados têm desvio padrão menores que 5%.

### 3.7.2. Disparos de Temperatura

A simulação de um reator em leito fixo catalítico é tratada como um desafio por muitos autores da tecnologia FT, pois a modelagem deve incluir entre os fenômenos relevantes, a distribuição radial do gás e da temperatura, difusão de gás sobre o filme e poros do catalisador, reação em meio heterogêneo e, ainda, perda de carga.

O presente trabalho busca esta complexa interação entre a fluidodinâmica e sua estrutura reacional em meio turbulento, com geometria do reator multitubular para obter o perfil de temperatura do leito e os produtos convertidos, fazendo uso dos dados experimentais, equações de engenharia e publicações científicas.

Descrevendo sobre os experimentos para tal simulação, pode-se relatar que nas operações dos testes exploratórios em planta piloto verificou se dificuldades em deter os disparos de temperatura no decorrer da reação provocada pela alta exotermia, conforme ilustrado na Figura 3.7. Assim, nem sempre catalisadores mais ativos revertem em maiores benefícios em termos de rendimentos de produtos, uma vez que, altas taxas de reação promovem alta exotermia, consequentemente, maiores disparos de temperatura e maior probabilidade de desativação se não existir um resfriamento eficiente.

Os disparos são mais suscetíveis nas primeiras horas de reação, quando o catalisador está bastante ativo, e a perda de controle neste início, quase sempre resulta em desativação e sinterização de forma irreversível, mesmo com catalisadores considerados estáveis a alta temperatura.



Figura 3.7: Disparos de temperatura nos termopares do R-10401 (junho 2004 – TIC 10403 e TIC-10404).

As alternativas recomendadas para solução dos disparos de temperaturas são redução do teor de ativos no catalisador, concentração menor de catalisador no leito do reator, ou ainda, misturas com inertes entre eles o nitrogênio gasoso para diluir o gás de síntese, todas visando reduzir a taxa de reação inicial e, assim, diminuir a exotermia e/ou promover uma melhor transferência de calor. Contudo, muitas vezes prejudiciais em relação a rendimentos de produtos.

Durante o desenvolvimento dos experimentos, foram também implementados melhorias relativas à troca térmica, malhas de controle e instrumentos objetivando solucionar os disparos de temperatura, porém, devido às complexidades construtivas desses sistemas, principalmente, em relação às medidas instrumentais e cálculos das perdas, nem sempre foram possíveis de quantificar os resultados com a precisão requerida. Sabe-se que, nessas condições, as corridas relativas aos disparos de temperatura exigem, no mínimo, investigações das variáveis, área de troca térmica, coeficiente global, gradientes de temperatura em diferentes condições de reação, propriedades físicas do leito e catalisador e, ainda, material, dimensões, geometria, entre outras, para sua validação. Sob este aspecto, tem-se outra dificuldade intrínsica a pesquisa experimental, por ser hidrogenação de alta periculosidade possuindo um

rigoroso conjunto de procedimentos de segurança operacional, citados nesse capítulo, são altos os custos de tempo e investimentos envolvidos em plantas pilotos.

Todo o desenvolvimento deste projeto via investigação experimental, seguindo os procedimentos recomendados, é praticamente inviável. Nesse sentido, a via computacional é um interessante recurso, pois é mais econômico em termos de investimento e bastante seguro em termos operacionais, proporcionando versatilidade e rapidez na pesquisa desejada. Por isso, optou-se por um "mix" entre a investigação experimental e computacional, buscando a melhor combinação entre os dois recursos, que otimize a duração da pesquisa e os custos envolvidos, sem perder o lado empírico, de extrema relevância.

Assim, no presente trabalho, foi confeccionado um volume de controle com base nas características do reator Arge Sasol e planta piloto UNSIX, mais adição de variáveis relevantes da equação cinética, conversão e seletividade de catalisador, distribuição dos produtos, limitantes da difusão, perda de carga e turbulência. Tudo isso, associado aos experimentos, equações de transporte, propriedades termodinâmicas e modelos matemáticos, em busca da melhor simulação dos fenômenos, disparos de temperatura assistida em testes experimentais e condições de referência do reator Arge Sasol, passando a ser objeto da presente tese de doutorado.

#### 3.7.3. Redução da Concentração de Ativos no Catalisador

Nos testes exploratórios carregou-se o reator com catalisadores de diferentes teores de ativos com a finalidade de obter uma combinação que atenda a reação com conversão viável e sem disparos de temperatura.

Como resultados dessas tentativas, concluiu-se que a cinética FT realizada "sem disparos de temperatura" produz baixas taxas de conversão, com formação de pequenas quantidades de gás residual, inviáveis economicamente. Não sendo interessante até sob o ponto de vista termodinâmico de recuperação de calor.

## 3.7.4. Distribuição de Catalisador no Leito

Dentro dessa linha, é também sugerido por diversos autores o uso de catalisadores com concentração de ativos especificados, porém, diluindo a sua concentração no leito, variando as quantidades de massa de catalisador / volume de leito, numa relação capaz de converter gás de síntese em hidrocarbonetos à taxas ótimas de reação.

Seus resultados não foram satisfatórios, já que foram obtidos apenas indícios de reação em alguns pontos do reator com pequenos disparos de temperatura, mas sem o desencadeamento da reação com produtos em quantidades significativas.

Na prática, apesar de se estar perseguindo uma simples diluição da concentração de catalisador no leito do reator, verificou-se dificuldades em ter essa "dispersão" que proporcione taxas desejadas sem disparos de temperatura.

#### 3.7.5. Diluição da Carga de Gás de Síntese com Inertes

Esses testes exploratórios consistem em inserir na entrada do reator, junto com a carga um inerte, no caso, o nitrogênio gasoso e, com isso, variar a concentração do gás de síntese e, assim, controlar a taxa de reação através da vazão de nitrogênio, minimizando os disparos de temperatura.

Foi o procedimento de melhor desempenho para controle de disparos de temperatura, permitindo operar com altas concentrações de ativos nos catalisadores e leito com distribuição otimizada. Porém, o custo referente ao consumo de nitrogênio somado ao seu controle não atendem, plenamente, o processo como um todo.

## 3.7.6. Melhorias na Transferência de Calor

Os três procedimentos acima, apesar de fundamentados, em tese visam à redução da atividade catalítica, desacelera a reação e, consequentemente, a geração

de calor da entalpia envolvida. Obviamente, há outros fenômenos participando do processo, tais como coeficientes de transferência de calor, difusão térmica, extração de calor pelo gás inerte, etc., que podem minimizar os disparos de temperatura. Mas, do ponto de vista prático, a aplicação pura e simples dessas alternativas tendem a reduzir a taxa de reação, gerando menos produtos e prejudicando o investimento.

A melhor alternativa para os disparos de temperatura é através da otimização de transferência de calor do reator e posterior aproveitamento da energia no processo de produção, ou seja, maximizando a conversão da reação, recuperando a energia da exotermia e produzindo vapor com equipamentos apropriados.

Nesse aspecto, a unidade de pesquisa deve ser composta por equipamentos preparados para atmosferas explosivas com hidrogênio e atender as exigências estabelecidas em normas. Complementada por uma sofisticada instrumentação capaz de fornecer as medidas das variáveis térmicas e mássicas dentro dos limites tolerados, controle e automação dimensionadas para um regime permanente de baixo desvio. E ainda, absorver os "*up grades*" do processo, treinamento de pessoal, melhorias na qualidade e confiabilidade operacional.

Apenas por essas particularidades, é possível imaginar o quanto é complexo conduzir a pesquisa dessa tecnologia com máquinas e equipamentos nem sempre disponíveis no mercado nacional, importações especiais de longos prazos ou custos impraticáveis, além de ser a engenharia especializada de difícil acesso. Por essas razões, optou-se por uma simulação computacional.

#### 3.7.7. Deposição de Carbono

Um fato nos testes exploratórios que requer um estudo aprofundado é a deposição de carbono nos pontos quentes localizados no forno de pré-aquecimento. À primeira vista, parece ser proveniente da reação Boudouard representada na Equação 2.7. Entretanto, sabe-se que esta reação só ocorre em quantidades significativas na presença de ferro como catalisador e submetida à temperatura acima de 350°C, contrariando os nossos testes.

Outra possibilidade é contaminação do gás de síntese por corrosão nos cilindros, desprendendo ferro de efeito catalítico. Porém, apesar das suspeitas nada foi comprovado. Por não ser relevante ao projeto computacional esse fenômeno será desprezado na presente tese.

# 3.7.8. Catalisador

No decorrer do desenvolvimento da pesquisa foram testados catalisadores de cobalto variando o suporte, modo de preparação, concentração de ativos, etc., porém, a geometria e suas dimensões praticamente permaneceram inalteradas, facilitando a configuração como partículas sólidas dispersas no leito do reator, com propriedades independentes e definidas como subdomínios no interior do reator.



**Figura 3.8:** Catalisador de cobalto suportado, desenvolvido para o processo FT (Cenpes/UNSIX/Oxiteno/CBMM – 2004).

Entre os catalisadores de alto desempenho utilizados nos testes exploratórios estão o Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,. Mas, sem entrar no mérito da atividade, seletividade, ou

estabilidade dos experimentos realizados, a grandeza dimensional de 3 mm do catalisador experimental, ilustrada na Figura 3.8, subsidia a configuração e modelagem da geometria do reator computacional.

Obviamente, a presente tese não é um projeto específico de catalisadores, mas, o catalisador tem importância fundamental no comportamento do processo e relação direta com a taxa de reação, consequentemente, no balanço de energia e transferência de calor resultante da exotermia correspondente a energia liberada. Além de relação indireta na turbulência das correntes baseadas na distribuição e rendimentos dos produtos, cujos componentes determinam as propriedades termodinâmicas e coeficientes de transferência de calor. Portanto, as propriedades e características do catalisador foram minuciosamente tratadas por terem efeitos relevantes na modelagem e simulação.

E para que não se perca a identidade entre o catalisador dos testes exploratórios e o catalisador adotado na modelagem do reator, assegura-se a melhor consistência de dimensões físicas, propriedades dos materiais, atividade catalítica, dispersão no leito, bem como as demais informações relativas à sua caracterização.



**Figura 3.9:** Amostra de cera de alta massa molar do processo FT produzida pela U-104 Unidade de Hidrogenação (esquerda). Amostra de diesel "limpo" do processo FT produzida pela U-104 (direita).

## 3.8. Resultados Experimentais

Conforme o histórico, a Unidade de Hidrogenação U-104 UNSIX foi destinada a testes e pesquisa do processo FT no ano de 2002, sofrendo "*revamp*" em 2003, reiniciando os testes, em 2004, e finalizado em 2007, com o término do projeto GTL no Cenpes. Neste período de cinco anos, foram destinados mais de 3.000 horas na aquisição de dados dos testes exploratórios FT com recursos de SDCD, ilustrados na Figura 3.10, resultados laboratoriais, inspeções e registros, investigando diferentes condições com foco na atividade, seletividade e estabilidade de catalisadores, juntamente com o comportamento operacional e desempenho dos equipamentos.



Figura 3.10: Painel SDCD – Controle e automação do processo FT UNSIX.

Os testes foram realizados por grupos de turno em operação contínua de 24 horas/dia, duração das corridas variando de 10 a 25 dias, de acordo com o conteúdo programado, além de acompanhamento com análises cromatográficas de gás a cada 30 minutos, caracterização da fase líquida a cada 8 horas certificadas com destilação ASTM D-20 dos hidrocarbonetos condensáveis, mais análises específicas para a fase aquosa. Todas as aberturas do reator inspecionadas com registros e fotos dos principais fatos observados nos equipamentos.

A planta permite controle à distância através do painel em SDCD e aquisição de dados via "*Plant Information*" (P&I) com mais de 60 instrumentos conectados "*on line*", armazenando as informações operacionais do processo no banco de dados.

O custo operacional de uma unidade similar é de alguns milhões de reais por ano sem considerar o investimento inicial, apenas o pessoal envolvido, projetos de engenharia, manutenção de rotina, serviços de laboratório e sistemas de segurança. Hoje, mesmo com o projeto de obtenção de dados experimentais encerrados na Petrobras, em 2007, somos os únicos neste País a obter em escala piloto hidrocarbonetos líquidos a partir da transformação "*gas to liquid*" do processo FT, fazendo uso de catalisador de cobalto suportado. Ou seja, não se têm notícias de outras plantas em operação com processo FT no Brasil e novos resultados em relação aos realizado na Unidade de Hidrogenação U-104 da UNSIX.

Com certeza, os resultados dos experimentos dessa planta piloto, se abertos à comunidade científica, poderia vislumbrar avanços tecnológicos, inclusive beneficiando novos pesquisadores. Contudo, trata-se de dados reservados de uma pesquisa patrocinada com previsão de uso industrial, portanto, protegida pela política de segurança da informação, o que impede a publicação nesta tese.

#### 3.9. Análise dos Testes Exploratórios

Na Tabela 3.2, é apresentada, sinteticamente, a evolução dos testes exploratórios, realizados nos anos 2005, 2006 e 2007 na Unidade de Hidrogenação Fischer Tropsch (U-104). Pode-se verificar uma otimização do forno F-10404 e

elevação do fator operacional desse equipamento, consequentemente, promovendo campanhas cada vez maiores no decorrer desses anos.

Com esse mesmo propósito, também, foram realizadas melhorias nos rendimentos da reação, ou seja, aumento da produção de líquidos com menor vazão de gás de síntese (CO+H<sub>2</sub>), minimizando os riscos de disparos de temperatura.

	2005	2006	2007
Tempo de operação (h)	222	370	521
Operação F-10404 (h)	99	168	456
Consumo de gás de síntese (NM <sup>3</sup> )	29,95	44,46	67,71
Massa do catalisador (g)	nd	nd	nd
Produção total de líquido (Kg)	2,13	0,78	7,97
Produção de HC líquido (g)	nd	nd	nd
Vazão de Syngas (NL/h)	302,5	264,6	148,5
Conversão em HC líquido (g/NL)	0,83	0,41	1,95
Projeção de HCs (Kg)	0,92	0,34	3,47

**Tabela 3.2:** Comparativo dos testes realizados nos anos de 2005, 2006 e 2007 na planta piloto UNSIX.

#### 4. MODELO COMPUTACIONAL

#### 4.1. Proposta da Tese

Conforme apresentado na revisão bibliográfica, Capítulo 2, o processo FT, apesar de quase um século de existência e intensamente pesquisado em vários países, apresenta em seu histórico períodos de estagnação e mercados com baixo nível de transferência de conhecimento, ou seja, é uma tecnologia complexa e de domínio restrito. Assim, em todo o mundo há, no máximo, uma dezena de empresas detentoras dessa tecnologia e apenas a anglo-holandesa Shell, a sul-africana Sasol e a Petro S.A. operam plantas em escala comercial. De acordo com a estatística, existem mais nove plantas pilotos em construção ao redor do mundo, viabilizadas pelas petroleiras como British Petroleum (BP), a americana Conocco Philips e a italiana Eni, além da brasileira Petrobras e da espanhola Repsol, que têm investido e pretendem dominar a tecnologia "gas to liquid" nos próximos anos. Mas muito dos depósitos, patentes e publicações sobre o processo são produtos de escala laboratorial não homologados, o que faz dessa pesquisa um desafio ainda maior.

Diante deste fato, a proposta é apresentar junto à Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da Unicamp a pesquisa realizada na Unidade de Hidrogenação U-104 da UNSIX, em São Mateus do Sul (PR), na forma de tese de doutorado sob o título "Modelagem e Simulação de um Reator Multitubular em Leito Fixo com Cinética Fischer Tropsch e Catalisador de Cobalto", com as premissas e hipóteses citadas na Tabela 4.1:

Parâmetros	Premissas e Hipóteses
Reator FT	Arge Sasol (multitubular – leito fixo)
Modelo Cinético	Sarup – Wojciechowski
Razão Molar H <sub>2</sub> /CO	2,0
Pressão de Projeto	21 bar
Temperatura de Projeto	Equação de Song
Capacidade Nominal	500 bbl/dia
Catalisador de Referência	Cobalto Suportado
Projeto de Processo	LTFT

**Tabela 4.1:** Premissas e hipóteses do processo FT aplicadas na modelagem do reator computacional.

A tese é um projeto composto por modelos da literatura FT obtidos de relatórios técnicos, artigos e revistas científicas, seminários, "*workshops*" e trabalhos acadêmicos, envolvendo as questões:

- Estequiometria e razão molar;
- Entalpia e taxa de reação;
- Conversão, seletividade e distribuição de produtos;
- Crescimento da cadeia (fator alfa) e temperatura de reação;
- Atividade catalítica;
- Limitantes da difusão intrapartícula;
- Turbulência e perda de carga;
- Reações paralelas de metanação, Boudouard e Shift;
- Velocidade espacial LHSV ("Liquid Hourly Space Velocity");
- Velocidade espacial GHSV ("Gas Hourly Space Velocity").

Essas informações foram complementadas com os resultados de experimentos da planta piloto UNSIX, parcerias com fabricantes de catalisadores em desenvolvimento, e ainda, aplicação da cinética Sarup -Wojciechowski e propriedades termodinâmicas, em busca da melhor modelagem do processo FT em leito fixo com topologia tridimensional para tratamento dos parâmetros relacionados com:

- Fluidodinâmica computacional;
- Balanço material, energia e quantidade de movimento;
- Transferência de calor e turbulência;
- Partículas sólidas, entre outros.

O produto final são simulações baseadas no reator Arge Sasol, modeladas na linguagem Fortran e no "*software*" científico CFX ("*Computational Fluid Dynamics Software and Services*") com as soluções das equações diferenciais ordinárias (EDOs) calculadas pelo método *Runge Kutta* e a fluidodinâmica computacional pelos volumes finitos, conforme o diagrama da Figura 4.1 a seguir.



Figura 4.1: Estrutura da Modelagem Computacional em Fortran e CFD.

# 4.2. Complexidade do Modelo e Limite Computacional

Devido à complexidade do processo FT, por ser um sistema heterogêneo, multifásico, multicomponente, não isotérmico, constituído de cinética química, balanço material, transferência de calor, quantidade de movimento e turbulência, que exige memória e capacidade de processamento além dos limites suportados pelo "*software*" CFX, optou-se pelo desenvolvimento estruturado em dois blocos.

A primeira parte programada na linguagem "Fortran" contendo cinética da reação FT, distribuição de produtos, conversão, seletividade de catalisador, limitantes da difusão, perda de carga, pressão parcial dos reagentes, a partir das propriedades e equações consagradas da tecnologia FT.

E a segunda parte, no "*software*" comercial CFX de transferência de calor considerando a geometria do reator e o comportamento dos fenômenos de transportes, inserindo parâmetros e coeficientes de fluxo de calor, escoamento radial e axial no volume de controle, modelos de turbulência, tratamento multicomponente, influência da temperatura de parede, condições de contorno, entre outros, para as simulações do reator Arge Sasol em leito fixo.

### 4.3. Dimensões do Reator Arge Sasol

De acordo com a literatura, o reator de leito fixo da Arge Sasol consiste de 2050 tubos de 50 mm de diâmetro interno e 12 m de comprimento preenchidos por um leito catalítico com, aproximadamente, 20 litros de catalisador, dimensionados para produção diária de 500 bbl/dia de hidrocarboneto líquido. Pode-se perceber que é um reator de enormes dimensões volumétricas, por isso, os projetos do feixe e casco desses reatores tornam-se desafiadores quando dimensionados para escalas de grande capacidade. Quanto ao volume de 20 litros de catalisador do projeto Sasol, a citação é insuficiente para aplicação direta na modelagem pretendida, por isso, optouse pelo uso dos dados do catalisador experimental utilizado na unidade U-104 de Hidrogenação da UN/SIX.

Na Tabela 4.2, são apresentadas as principais dimensões dos três reatores envolvidos, Arge Sasol de publicações técnicas, Unidade de Hidrogenação da UNSIX e, por último, o reator do simulador computacional modelado em Fortran e CFX.

	Reator Arge Sasol	Reator UNSIX	Reator Computacional
Volume Total	84,8 m <sup>3</sup>	9,2 L	29,91 ml
Volume do Feixe	48,3 m <sup>3</sup>	na	na
Volume do Casco	36,5 m <sup>3</sup>	na	na
Altura Total	12,0 m	3,0 m	12,0 m
Diametro Reator	3 m	na	na
Número de Tubos	2050	na	na
Diametro do Tubo	50 mm	66 mm	49,25 mm
Espessura do Tubo	nd	7 mm	5,54 mm
Diâmetro do Recheio	nd	3,0 – 5,0 mm	4,37 mm
Diâmetro do Catalisador	nd	nd	nd
Quantidade de Catalisador	20 L	nd	nd

**Tabela 4.2:** Principais dimensões dos três reatores, Arge Sasol, planta piloto da UNSIX e computacional.

Pelas dimensões conhecidas, o volume total do reator Arge Sasol é 84,8 m<sup>3</sup> e do feixe de tubos 48,3 m<sup>3</sup> correspondente a 2050 tubos com 12,0 m de altura. Este feixe é representado por apenas um tubo no reator computacional, e nesse tubo inseridas as condições de referência do processo FT para os cálculos de balanço de massa e distribuição de produtos, através do programa editado em Fortran.

### 4.4. Modelagem do Reator em Leito Fixo

Uma das principais vantagens de um reator multitubular de leito fixo é que o "scale-up" pode ser dimensionado a partir de um tubo piloto representativo. As plantas pilotos geradoras de resultados experimentais operam, geralmente, com baixo custo e fornecem dados da mais alta importância para uso em projetos comerciais.

Nesse sentido, na modelagem em desenvolvimento FROMENT e BISCHOFF (1990) discutem vários modelos de reatores de leito fixo em detalhes, entre eles estão dois modelos de interesse, o pseudo-homogêneo e o heterogêneo. O pseudo-homogêneo supõe o equilíbrio físico e térmico entre as fases do gás *"bulk"* e a superfície da partícula do catalisador, enquanto o heterogêneo calcula as concentrações e as diferenças de temperaturas entre as fases do gás *"bulk"* e a

superfície da partícula do catalisador, inserindo os resultados de massa interparticular e resistências à transferência de calor.

Dentre os tipos de reator apresentado, é possível aumentar o grau de complexidade modelando em mono, bi ou tridimensional e, ainda, acrescentando a mistura axial, radial e gradientes intrapartículas nos cálculos. O modelo pseudo-homogêneo pode ser aplicado, desde que o filme líquido dos poros e tamanhos das partículas ≥ 1 mm garantam baixas taxas de reações volumétricas no leito fixo da síntese FT em relação à massa interparticular e resistências à transferências de calor desprezíveis.

Normalmente, nos reatores de leito fixo são utilizados partículas com tamanho  $\geq$ 1 mm, diâmetro do tubo entre 1 ~ 2 in, comprimento dos tubos entre 6 ~ 12 metros e velocidade superficial do gás > 0,2 m/s, assumindo que o Bo (número de Bond) é alto o suficiente para justificar um escoamento "*plug flow*" sem mistura axial.

Como critério de projeto aplicado nos modernos reatores multitubulares de leito fixo e em processos de baixas temperaturas e tubos de pequenos diâmetros com catalisador de cobalto, o modelo pseudounidimensional sem mistura radial é aceitável para os propósitos de dimensionamento. Por outro lado, para os reatores com dimensões do reator Arge Sasol com tubo de diâmetro igual a 50 mm e que possuem significativos gradientes de temperatura radial, pelo menos um modelo homogêneo bidimensional é necessário para garantir predição confiável dos fenômenos de transferência. Os limitantes da difusão intrapartícula com modelos de partículas e efeitos na produtividade e seletividade devem ser empregadas em ambos os modelos e reatores.

No caso em questão, selecionou-se um volume de controle equivalente a cinco seções em forma de "disco" de um tubo do feixe, onde foram inseridas as quantidades de recheio, distribuição espacial e dimensões físicas com base nos experimentos da UNSIX.

Também, em relação às medidas do tubo, propriedades dos materiais e características do catalisador são de total semelhança. Assim, apesar de ser um volume de controle com dimensões reduzidas comparadas às dimensões originais do reator Arge Sasol, possui topologia tridimensional e configuração das equações conforme os

quesitos de modelagem do reator em leito fixo recomendados por FROMENT e BISCHOFF (1990).

### 4.5. Sistema Multifásico e Multicomponente

## 4.5.1. Grupos de Pseudocomponentes

A caracterização de uma mistura de hidrocarbonetos pode consistir em mais de 80 componentes ou pseudocomponentes. Obviamente, para maioria dos processos de cálculo, é necessário reduzir substancialmente este número.

Para tanto, os hidrocarbonetos são agrupados com base no número de carbonos, semelhança de propriedades, proximidade de tamanho e massa molar PEDERSEN et al. (1985). Por este critério, agrupou-se C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> como gás + GLP, C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub> como nafta + gasolina, C<sub>13</sub> - C<sub>17</sub> como óleo diesel e C<sub>18</sub> - C<sub>30</sub> como mistura de cera leve + média + pesada, baseada na classificação aos cortes comerciais de destilação, sugerida por KROSCHWITZ (1996) da Tabela 4.3.

Nome	Sinônimo	Componentes
Combustível gasoso		C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>
GLP		C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>
Gasolina		C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>
Nafta		C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub>
Querosene	Combustível de avião	C <sub>11</sub> -C <sub>13</sub>
Diesel	Óleo combustível	C <sub>13</sub> -C <sub>17</sub>
Destilados médios	Gasóleo leve	C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub>
Cera leve		C <sub>19</sub> -C <sub>23</sub>
Cera média		C <sub>24</sub> -C <sub>35</sub>
Cera pesada		C <sub>35+</sub>

**Tabela 4.3:** Grupo de pseudocomponentes baseado na classificação de KROSCHWITZ (1996).

A composição da corrente que escoa na extensão do leito fixo do reator é tratada detalhadamente, considerando a distribuição dos produtos de acordo com o ASF, as famílias químicas dos pseudocomponentes quantificadas e classificadas com o mesmo perfil experimental publicado no DGMK e as propriedades termodinâmicas dos compostos prescritas pelo Diadem – DIPPR para cada hidrocarboneto. Não foram considerados os subprodutos das reações paralelas (indesejadas), efeitos dos subprodutos nos rendimentos da equação, entre outros, uma vez que estes elevariam infinitamente a complexidade do balanço material sem ganhos na modelagem, pois em termos de participação global é menor que 3%, portanto, desprezíveis no contexto. E, a essência do escopo é simular o comportamento térmico do sistema, em especial, envolvendo disparo de temperatura da cinética FT em leito fixo.

## 4.5.2. Propriedades Físico-Químicas

A modelagem é de um sistema bifásico e multicomponente formado por aproximadamente 70 hidrocarbonetos, mais gás de síntese, vapor d'água e materiais do leito, preenchidos com mais de 20 propriedades físico-química. A biblioteca do CFX é uma fonte bastante rica em propriedades, mas não suficiente para atender a essa modelagem.

Através dessa informação, percebe-se a importância das propriedades físicoquímicas no aspecto modelagem e simulação para proporcionar resultados consistentes num projeto computacional. Nesse sentido, o "*software*" DIADEM – DIPPR é um importante recurso com interface altamente funcional, ferramentas para análise dos resultados, banco de dados eletrônico organizado e de rápido acesso, inclusive com recursos gráficos, formado por um acervo de 49 propriedades de mais de 2.000 compostos revisados.

As Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6. são o resultado de busca das propriedades físicoquímicas da modelagem no "*software*" Diadem-DIPPR dos componentes formados por alcanos, olefinas e alcoóis que compõem os pseudocomponentes, mais o gás de síntese e vapor d'água aplicados nas simulações.

	ASF	Temp	Massa	Entalpia	Entropia	Indice	Capacidade	Condutividade	Viscosidade
	Massa	Ref	Molar	Específica	Específica	Refração	Calorífica	Térmica	Dinâmica
	%	К	Kg/kmol	J/Kg	J.K/ Kg	mm <sup>-1</sup>	J.K/Kg	W.K/ m	Kg.s/ m
Parafínico									
CH₄	0,082	500	16,043	-4645000	11611,00	1,000	2901,64	0,06622	1,698E-05
$C_2H_6$	0,052	500	30,070	-2787500	7619,55	1,185	2589,59	0,05272	1,479E-05
$C_3H_8$	0,052	500	44,096	-2373900	6127,54	1,286	2556,73	0,04538	1,340E-05
$C_4H_{10}$	0,052	500	58,123	-2164200	5331,97	1,329	2560,47	0,04290	1,231E-05
Olefinico									
$C_2H_4$	0,047	500	28,054	1871700	7813,50	1,363	2228,57	0,04980	1,620E-05
$C_3H_6$	0,047	500	42,081	468380	6335,40	1,362	2244,94	0,04271	1,407E-05
$C_4H_8$	0,047	500	56,108	-9624	5484,96	1,380	2303,06	0,03765	1,276E-05
Oxigenados									
CH₄O	0,001	500	32,042	-7462100	3969,48	1,327	1865,36	0,03795	1,650E-05
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0,005	500	46,069	-6012300	3470,01	1,359	2082,22	0,03836	1,443E-05
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	0,005	500	60,096	-5035300	3208,20	1,384	2136,26	0,03656	1,316E-05
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	0,005	500	74,123	-4414300	3044,94	1,397	2220,63	0,03467	1,188E-05
Média C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	0,394	500	38,109	-1870192	7390,70	1,252	2509,10	0,0492774	1,452E-05

**Tabela 4.4:** Diadem: propriedades físico-químicas com cálculo do valor médio baseado na distribuição ASF dos produtos FT entre  $C_1 - C_4$ .

**Tabela 4.5:** Diadem: propriedades físico-químicas com cálculo do valor médio baseado na distribuição ASF dos produtos FT entre  $C_5 - C_{17}$ .

	ASF	Temp	Massa	Entalpia	Entropia	Indice	Capacidade	Condutividade	Viscosidade
	Massa	Ref	Molar	Específica	Específica	Refração	Calorífica	Térmica	Dinâmica
	%	К	Kg/kmol	J/Kg	J.K/ Kg	mm <sup>-1</sup>	J.K/Kg	W.K/ m	Kg.s/ m
Parafínico									
$C_5H_{12}$	0,116	500	72,150	-2404900	3651,70	1,355	2536,80	0,03741	1,135E-05
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0,116	500	86,177	-2305300	3435,49	1,372	2530,77	0,03434	1,081E-05
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0,116	500	100,204	-2235900	3279,01	1,385	2524,15	0,03286	9,801E-06
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	0,116	500	114,231	-2186600	3162,01	1,395	2517,23	0,03077	9,050E-06
C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	0,116	500	128,258	-2141600	3069,36	1,403	2514,64	0,02902	8,757E-06
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	0,121	500	142,285	-2112800	2993,22	1,410	2511,01	0,02695	8,403E-06
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	0,121	500	156,312	-2089400	2931,00	1,415	2492,83	0,02569	7,976E-06
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	0,121	500	170,338	-2067200	2880,51	1,415	2490,64	0,02457	7,602E-06
Olefinico									
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0,044	500	70,134	-669720	3744,26	1,368	2341,70	0,03516	1,179E-05
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0,044	500	84,161	-858120	3507,33	1,385	2365,82	0,03461	1,085E-05
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	0,044	500	98,188	-1001900	3336,97	1,397	2384,31	0,03243	1,015E-05
C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	0,044	500	112,215	-1103200	3212,14	1,406	2397,63	0,03083	9,538E-06
C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	0,044	500	126,242	-1180500	3109,42	1,413	2408,06	0,02779	9,026E-06
C <sub>10</sub> H <sub>20</sub>	0,017	500	140,269	-1239000	3029,96	1,419	2416,42	0,02692	8,435E-06
C <sub>11</sub> H <sub>22</sub>	0,017	500	154,296	-1301400	2965,08	1,424	2423,54	0,02546	8,225E-06
C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	0,017	500	168,323	-1340300	2941,37	1,428	2429,38	0,02576	7,971E-06
Ovinanadaa									
-----------------------------------	-------	-----	---------	----------	---------	-------	---------	----------	-----------
Oxigenados			00 / 50					0.00005	4 4055 05
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	0,006	500	88,150	-3988700	2937,04	1,408	2264,62	0,03025	1,105E-05
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	0,006	500	102,177	-3694600	2812,77	1,416	2295,33	0,02951	1,037E-05
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> O	0,006	500	116,203	-3470700	2804,57	1,422	2319,23	0,02872	9,769E-06
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> O	0,006	500	130,230	-3275000	2705,21	1,428	2337,63	0,02697	9,259E-06
$C_9H_{20}O$	0,006	500	144,257	-3144400	2666,08	1,432	2353,09	0,02581	8,768E-06
C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> O	0,006	500	158,284	-3020500	2633,87	1,435	2365,12	0,02550	8,472E-06
C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> O	0,006	500	172,311	-2929600	2606,91	1,439	2375,92	0,02300	8,159E-06
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> O	0,006	500	186,338	-2836200	2592,06	1,441	2384,27	0,02200	7,826E-06
Parafínico									
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0,121	500	184,365	-2048600	2836,06	1,423	2500,75	0,02340	7,125E-06
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	0,227	500	198,392	-2032600	2799,66	1,427	2502,52	0,02278	6,835E-06
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	0,227	500	212,419	-2018700	2765,85	1,430	2501,61	0,02131	6,652E-06
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>	0,227	500	226,446	-2014300	2736,41	1,432	2500,99	0,02033	6,504E-06
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	0,227	500	240,473	-1995500	2712,32	1,435	2500,23	0,01839	6,343E-06
Olefinico									
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	0,017	500	182,349	-1375300	2865,06	1,431	2434,18	0,02489	7,583E-06
C <sub>14</sub> H <sub>28</sub>	0,011	500	196,376	-1405700	2825,70	1,434	2438,38	0,02409	7,334E-06
C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	0,011	500	210,403	-1431200	2791,64	1,437	2442,08	0,02346	7,092E-06
C <sub>16</sub> H <sub>32</sub>	0,011	500	224,430	-1467000	2760,95	1,439	2445,12	0,02281	6,862E-06
C <sub>17</sub> H <sub>34</sub>	0,011	500	238,457	-1467100	2735,50	1,441	2448,07	0,02227	6,715E-06
Oxigenados									
C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> O	0,006	500	200,365	-2991500	1812,69	1,443	2392,39	0,02156	7,562E-06
C <sub>14</sub> H <sub>30</sub> O	0,007	500	214,392	-2930100	1801,37	1,445	2398,41	0,02077	7,344E-06
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O	0,007	500	228,418	-2881600	1791,45	1,447	2404,65	0,02001	7,138E-06
C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	0,007	500	242,445	-2830700	1782,67	1,449	2406,65	0,01939	6,918E-06
C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> O	0,007	500	256,472	-2818400	1774,85	1,450	2414,27	0,01860	6,572E-06
Média C₅-C₁7	2,390		164,613	-1996852	2973,04	1,413	2487,29	0,025923	8,096E-06

	ASF	Temp	Massa	Entalpia	Entropia	Indice	Capacidade	Condutividade	Viscosidade
	Massa	Ref	Molar	Específica	Específica	Refração	Calorífica	Térmica	Dinâmica
	%	К	Kg/kmol	J/Kg	J.K/Kg	mm <sup>-1</sup>	J.K/Kg	W.K/m	Kg.s/m
Parafínico		·							
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub>	0,227	500	254,500	-2228400	1886,84	1,437	2491,98	0,01772	6,194E-06
$C_{19}H_{40}$	0,227	500	268,527	-2220300	1875,23	1,439	2490,44	0,01681	6,038E-06
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>	0,227	500	282,553	-2207100	1864,78	1,440	2487,08	0,01659	5,894E-06
C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>	0,227	500	296,580	-2203300	1855,32	1,442	2479,67	0,01608	5,761E-06
C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>	0,046	500	310,607	-2195900	1846,74	1,443	2477,24	0,01559	5,637E-06
C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	0,046	500	324,634	-2189200	1838,87	1,445	2476,50	0,01518	5,521E-06
$C_{24}H_{50}$	0,046	500	338,661	-2183000	1831,65	1,446	2475,81	0,01479	5,413E-06
$C_{25}H_{52}$	0,209	500	352,688	-2177400	1825,01	1,447	2475,39	0,01449	5,311E-06
$C_{26}H_{54}$	0,209	500	366,715	-2172100	1818,88	1,448	2474,92	0,01411	5,216E-06
C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>	0,209	500	380,742	-2167300	1813,20	1,449	2476,16	0,01385	5,062E-06
C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>	0,209	500	394,769	-2162800	1807,92	1,450	2475,73	0,01354	5,041E-06
C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>	0,209	500	408,795	-2158600	1803,01	1,451	2473,37	0,01333	4,889E-06
C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>	0,209	500	422,822	-2154600	1798,42	1,452	2473,26	0,01307	4,883E-06
Olefínico									
C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	0,011	500	252,484	-1484300	2712,13	1,443	2450,69	0,02178	6,516E-06
C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	0,011	500	266,511	-1499300	2691,18	1,445	2452,52	0,02131	6,354E-06
C <sub>20</sub> H <sub>40</sub>	0,011	500	280,538	-1636900	2262,30	1,446	2455,03	0,02086	6,192E-06
Oxigenados									
C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> O	0,007	500	270,499	-2772700	1767,84	1,451	2399,07	0,01817	6,582E-06
C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> O	0,007	500	284,526	-2760100	1761,53	1,453	2424,03	0,01775	6,431E-06
C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O	0,007	500	298,553	-2770000	1755,80	1,454	2405,55	0,01708	6,237E-06
Média C <sub>18</sub> - C <sub>30</sub>	2,354		338,157	-2182436	1845,58	1,445	2478,86	1,514E-02	5,473E-06
со		500	28,010	-3946100	7053,02	1,000	1063,62	0,03818	2,581E-05
H2			2,016	28770	58966,00	1,000	14505,00	0,64725	1,268E-05
H2O			18,015	15866000	3887,48	1,333	1955,43	0,03607	1,740E-05

**Tabela 4.6:** Diadem: propriedades físico-químicas com cálculo do valor médio baseado na distribuição ASF dos produtos FT entre  $C_{18} - C_{30}$ , acrescidos de gás de síntese e vapor d'água.

Com os valores das tabelas de propriedades físico-químicas complementou-se a biblioteca de materiais do "*software*" CFX para uso nas simulações de fluidodinâmica computacional.

### 4.6. Aspectos do Programa Fortran

As versões tradicionais do software são conhecidas como Fortran. O nome tem origem na expressão "*FORmula TRANslation*" ou "*Translator*". Apesar de ser uma linguagem de programação procedural, versões recentes a partir do

Fortran 90 possuem características para suportar programação orientada por objetos.

A linguagem Fortran é amplamente usada em Ciência da Computação e Análise Numérica. A **orientação por objetos**, conhecida como **Programação Orientada a Objetos (POO)**, é um paradigma de análise, projeto e programação de sistemas de "*software*", baseado na composição e interação entre diversas unidades de "*software*" chamadas de objetos.

A análise e o projeto orientados a objetos têm como meta identificar o melhor conjunto de objetos para descrever um sistema de "*software*". O funcionamento deste sistema se dá através do relacionamento e da troca de mensagens entre estes objetos.

Na programação orientada a objetos, implementa-se um conjunto de classes que definem os objetos presentes no sistema de "*software*". Cada classe determina o comportamento (definido nos métodos) e estados possíveis (atributos) de seus objetos, assim como o relacionamento com outros objetos.

Baseado neste texto e nas limitações de processamento via fluidodinâmica computacional, optou-se pelo uso da modelagem orientada por objeto ao invés de uma programação somente procedural. Assim, tratou-se o escoamento com balanço de massa, energia, e quantidade de movimento, incluindo a turbulência, considerando um reator FT em leito fixo, através do CFD, e outros fenômenos como cinética química, distribuição de produtos, temperatura de reação, perda de carga, limitantes da difusão e pressões parciais de mistura na linguagem Fortran, através do método Runge Kutta de quarta ordem.

### 4.6.1. Cinética Fischer Tropsch

Existem inúmeros modelos de cinética para a síntese FT, propostos por estudos de vários autores desenvolvidos no passado, entre os mais importantes se destacam, YATES e SATTERFIELD (1991), SARUP e WOJCIECHOWSKI (1989), DIXIT e TAVLARIDES (1983), RAUATAVUOMA e VAN DER BANN (1981), PANNEL et al. (1980), ZEIN el DEEN et al. (1978), DRY (1976) e VARNICE (1975). As expressões

cinéticas de dados empíricos, geralmente, têm prevalecido e são as mais reconhecidas, porém, as equações deduzidas pela teoria mecanicista na forma proposta por LANGMUIR – HINSHELWOOD – HOUGEN – WATSON (LHHW) também são aceitas.

A formulação da equação cinética não é o principal escopo do presente trabalho, pelo menos no tratamento matemático da reação, por isso, utilizou-se simplesmente o modelo apresentado no *DGMK / SCI – Conference "Synthesis Gas Chemistry"*, *October* 2006 – Dresden, Alemanha, apresentado pelos autores GAMBARO, LIETTI, TRONCONI, POLLESEL e ZENNARO (2006), baseado no modelo de SARUP e WOJCIECHOWSKI (1989) e em parâmetros cinéticos de resultados estatísticos obtidos por regressão linear de experimentos em reator de leito fixo, conforme abaixo:

$$r_{CO} = \frac{k_{FT} \cdot P_{CO}^{0.5} \cdot P_{H_2}^{0.5}}{\left(1 + K \cdot P_{CO}^{0.5}\right)^2}$$
(4.1)

Um diferencial deste modelo é a constante cinética k<sub>FT</sub> para a taxa de reação, definida de acordo com a lei de Arrhenius modificada:

$$k_{FT} = \frac{\exp[k^0 - \frac{E_{att}}{R} (\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}})]}{1000}$$
(4.2)

Onde,  $T_{ref}$ , 503 K;  $k^0$ , - 1,47 ± 0,79; K, 7,50 ± 3,13 atm<sup>-1</sup>;  $E_{att}$ , 138 ± 4 kJ/mol;  $R_G$ , constante dos gases ideais, J/mol K; T, temperatura de reação, K.

Por outro lado, a equação cinética adotada apresenta as constantes k<sup>0</sup>, K e E<sub>att</sub> com alta variança entre os valores máximos e mínimos, conforme os respectivos *"sigmas*". Apresenta a velocidade espacial GHSV em níveis desconhecidos, não revela o teor de ativos no catalisador e a sua concentração no leito para a equação formulada, impossibilitando a reprodução dos resultados nas condições "plotadas" pelos autores. Por falta desses parâmetros, efetuou-se os ajustes das constantes, baseando-se nos

dados experimentais da planta piloto UNSIX, buscando a maximização da taxa de reação, pois, quanto maior a taxa de reação, mais crítica a "exotermia", consequentemente, mais conservativo o dimensionamento do reator. Mas, por se tratar de uma pesquisa industrial envolvendo contratos, patentes, cooperações e outros aspectos de natureza confidencial, não serão apresentados os valores que possam comprometer tais formalidades.

### 4.6.2. Fator de Polimerização Alfa

A distribuição do número de carbonos no produto pode variar com a temperatura de operação, tipo de catalisador, quantidade ou tipo de promotores presentes, composição do gás de alimentação, pressão de operação ou, ainda, do reator utilizado. Qualquer que seja a condição de processo há sempre uma interrelação entre os produtos formados.

Por mais de oitenta anos esses detalhes em nível molecular das reações FT vem sendo tema de controvérsias de inúmeros defensores de mecanismos e das variáveis envolvidas, porém sem resposta convincente quanto a tempo de vida, atividade, seletividade e distribuição de produtos. Sem dúvida, é um desafio para os pesquisadores da catálise FT.

Entretanto, há um consenso entre os mecanismos propostos de que o crescimento da cadeia e o aumento da massa molar ocorrem por etapas como tratadas aqui. Isto é, a sequência de reações esquematizada poderia ocorrer não necessariamente por estes mecanismos, mas sabe-se que, na prática, é possível obter uma gama de hidrocarbonetos com número de carbonos e massas molares diferentes, a partir do monômero – $CH_2$ – junto com a probabilidade de crescimento da cadeia  $\alpha$  (alfa) variando de zero a um e produzindo hidrocarbonetos desde o metano até as ceras de alta massa molar ilustrada pela Figura 4.2. Este comportamento foi observado, primeiramente, por HERRINGTON (1946), embora o modelo matemático que descreve

os passos de crescimento desta cadeia tenha sido desenvolvido por SCHULZ (1935) e FLORY (1936) e, mais tarde, por FRIEDEL e ANDERSON (1950), assumindo que α independe do comprimento da cadeia. Os pontos desta equação passaram a ser conhecidos como diagrama-ASF ou distribuição de Anderson-Schulz-Flory (equação 4.3), cujos resultados para uso em modelagem são apresentados na Tabela 4.7:

$$Log (Wn / n) = n log \alpha + constante$$
 (4.3)

Onde:  $W_n$ , a fração mássica da espécie com número de carbono n; n, número de carbono;  $\alpha$ , probabilidade de crescimento da cadeia.



Figura 4.2: Polimerização por adição -CH2-.

Mais recentemente, vem sendo discutido o efeito "múltiplo" de α nos processos com catalisador de ferro e cobalto, contradizendo o comportamento linear da

probabilidade de crescimento da cadeia com  $\alpha$  constante. Ou seja, é argumentado que podem existir mais valores de alfa, por exemplo,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  distintos e separáveis, devido à dependência com o comprimento da cadeia.

Alternativamente, vem sendo postulado que as ceras presentes nos poros na forma líquida, formadas por alcenos, teriam longos tempos de residência no interior do catalisador e seriam reincorporados. Entretanto, há um desacordo sobre os fatores que controlam o tempo de residência e a reincorporação, devido à baixa taxa de difusão, alta solubilidade da fase líquida e forte fisissorção das cadeias longas. Portanto, um assunto ainda distante de consenso.

Pode-se dificultar ainda mais o entendimento, quando são considerados os compostos oxigenados como álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos de C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> produzidos em escala por este processo com seus mecanismos próprios. Apesar da semelhança existente entre alcenos, álcoois e outros oxigenados, exceto a terminação da cadeia, é um tópico que estimula discussão e vem despertando estudos independentes. Em resumo, os pontos ASF descrevem bem a seletividade dos produtos FT, mas ajustes são requeridos para predizer os etenos de baixa seletividade e metanos de alta seletividade, devido os valores de  $\alpha$  obtidos nos reatores de fase líquida.

Apesar da relevância do "efeito múltiplo" na distribuição de produtos, este pouco interfere no escopo da modelagem, assim, considerou-se nesse desenvolvimento apenas os mecanismos cinéticos que determinam a distribuição dos produtos FT, de acordo com o ASF na sua forma original, desprezando os aspectos termodinâmicos. Portanto, os valores da Tabela 4.7 têm como base num único α de maximização de combustíveis igual a 0,8.

152

T (K)	500,48		496,87		493,26		489,64		486,03		482,42		478,81		475,20		471,59		467,97		464,36	
n°C	Wn		Mn		Wn		Wn		Mn		Mn		Wn		Wu		Mn		Wn		Wn	
8	0,80		0,81		0,82		0,83		0,84		0,85		0,86		0,87		0,88		0,89		06'0	
÷	0,0398	0,0398	0,0360	0960,0	0.0323	0,0323	0.0288	0,0288	0,0255	0,0255	0,0225	0,0225	0.0198	0.0198	0,0169	0,0169	0.0144	0,0144	0,0121	0,0121	0,0100	0,0100
2	0,0837	0,1275	0,0583	0,1165	0,0530	0,1059	0.0478	0,0957	0,0428	0,0858	0,0382	0,0763	0,0336	0,0673	0,0294	0,0587	0,0253	0,0506	0,0215	0.0430	0,0180	0,0360
e	0,0765	0,2294	0,0708	0,2124	0,0851	0,1954	0,0596	0,1787	0,0541	0,1622	0,0487	0,1460	0,0434	0,1302	0,0383	0,1149	0,0334	0,1002	0,0287	0,0862	0,0243	0,0728
-	0.0816	0.3263	0,0765	0,3058	0,0712	0,2849	0.0659	0,2636	0,0605	0.2422	0,0551	0,2206	0.0498	0,1991	0.0444	0,1778	0,0392	0,1568	0,0341	0,1363	0,0291	0,1165
	0,2616	2,76	0,2415	2,78	0,2216	2,79	0,2021	2,80	0,1830	2,82	0,1644	2,83	0,1464	2,84	0,1290	2,86	0,1123	2,87	0,0964	2,88	0,0814	2,89
s	0.0816	0.4079	0.0774	0.3871	0.0730	0.3650	0.0684	0.3419	0.0636	0.3178	0.0588	0.2930	0.0535	0.2675	0.0483	0.2417	0.0431	0.2156	0.0379	0.1896	0.0328	0.1639
-	0.0783	0.4600	0 0752	0.4515	0.0718	0.4310	0.0681	0.4086	0.0641	D 2844	0.0508	0 2566	0.0550	0 2313	0.0505	0 3027	0.0455	0.773.0	0.0405	0.2430	0.0354	0 2124
1	0.0731	0.5117	0.0711	0.4977	0.0687	0.4811	0.0659	0.4616	0.0628	0.4396	0.0593	0.4149	0.0554	0.3878	0.0512	0.3585	0.0467	0.3272	0.0420	0.2943	0.0372	0.2602
	0.0668	0.5346	0.0658	0 5266	0.0644	0 5152	8080.0	0 5005	0.0603	0.4823	0.0578	D 4808	0.0546	0.4358	0.0500	0.4074	0.0470	0.2781	8040.0	1072 0	0 0382	0 2058
	0.0801	0 5413	0.0600	0.5308	0.0504	0.5347	0.0584	0.5257	0.0570	0.5127	0.0551	0.4955	0.0527	0.4741	0.0408	0.4486	0.0465	0.4180	0.0428	0.3854	0.0387	0.3484
10	0.0535	0.5246	0.0540	0 5308	0.0541	0 5413	0.650	D 5287	0.6532	0.5217	0 0620	0.6200	0.0503	0 503.4	0.0482	0.4818	0.0456	0.4551	0.0423	0.4235	0.0387	0.3871
	0.0470	0.5175	0.0481	0.6201	0.0488	0.5371	0.0402	0.5410	0.0401	0.5404	0.0486	0.5348	0.0478	0.5238	0.0461	0.5072	0.0441	0.4846	0.0415	0.4560	0.0383	0.4215
12	0.0411	0.4077	0.0426	0.5100	0.0437	0.5241	0.0446	0.5244	0.0460	0 5402	0.0451	0.5410	0.0447	0.5361	0.0438	1909.0	0.0423	0 5076	0.0402	0.4830	0.0378	0.4516
1	0,5015	8,00	0,4942	8.06	0,4840	8,12	0,4710	8,18	0,4550	8,24	0,4360	8,30	0.4139	8,36	0,3888	8,42	0,3608	8,48	0,3301	8,53	0,2969	8,59
																						A Real Property of the second s
13	0,0356	0,4626	0,0373	0,4849	0,0388	0.5044	0,0400	0,5206	0,0410	0.5326	0.0415	0,5397	0,0410	0,5411	0,0412	0,5362	0,0403	0.5241	0,0388	0,5045	0,0367	0,4769
14	0.0307	0,4292	0.0326	0,4555	0,0343	0,4797	0,0358	0.5011	0.0371	0.5188	0,0380	0,5320	0,0386	0.5397	0,0380	0.5410	0.0382	0,5349	0,0372	0,5207	0,0356	0,4977
15	0,0263	0,3942	0.0282	0.4235	0.0301	0,4515	0,0318	0,4774	0,0334	0.5003	0,0340	0.5191	0,0355	0.5328	0,0360	0.5403	0,0360	0.5404	0,0355	0.5320	0.0343	0.5143
16	0,0224	0,3568	0.0244	0,3903	0,0263	0,4213	0,0282	0,4509	0,0299	0,4782	0,0314	0,5021	0,0326	0.5214	0,0334	0,5348	0,0338	0,5411	0,0337	0.5387	0,0320	0.5260
17	0.0191	0,3240	0.0210	0,3569	0.0229	0,3900	0.0249	0,4225	0,0267	0.4534	0,0283	0.4818	0,0298	0.5062	0.0309	0,5253	0.0316	0.5375	0.0318	0.5413	0,0315	0,5350
	0,1340	14,69	0,1435	14,72	0,1524	14,74	0,1607	14,76	0,1679	14,79	0,1738	14,81	0,1781	14,83	0,1802	14,86	0,1800	14,88	0,1770	14,90	0,1709	14,92
10	0.0101	00000	A 8400	A 4444	A 9490	a vere	A 80.60	A 40.0 c	A 2004	Nave A	2 2762	A 4544	A 8074	0.000	A AAAE	. 2400	A 2005	A EAMA	00000	1074 V		. 5000
2	10100	0,2900	0,0150	U.3241	99100	0,3550	0,0218	0,3937	0,0237	0.4270	0,0250	140510	1/2010	0,4660	0970'0	0,0123	042010	0,0303	0,0300	0,0401	0,0300	0.0598
13	0,0130	0,2581	0.0154	0,2925	0,0172	0,3275	0.0191	0,3035	0,0210	0,3890	0,0229	0.4348	0,0240	0,46/6	0,0261	0,4900	0.02/4	0.5200	0,0282	0,0350	0,0285	0,0413
	0,0238	16,46	0,0334	16,46	0,0372	18,45	0,0410	10,41	0,0448	18,41	0,0484	18,41	/1000	16,46	9900'0	16,48	8900'0	18,48	7900'0	16,48	C2C0'0	16,43
20	0.0115	0.2296	0.0131	0.2625	0.0149	0.2976	0.0167	0.3343	0.0186	0.3720	0.0205	0.4085	0.0223	0.4458	0.0239	0.4788	0.0253	0.5070	0.0264	0.5282	0.0270	0.5398
21	0,0096	0,2025	0,0112	0,2344	0.0128	0,2691	0.0148	0,3059	0,0164	0.3445	0.0183	0.3837	0.0201	0,4225	0,0219	0,4592	0.0234	0,4919	0.0247	0.5182	0,0255	0,5357
22	0,0081	0,1778	0,0095	0,2084	0,0110	0.2421	0.0127	0.2787	0.0144	0.3176	0,0163	0,3580	0.0181	0.3988	0.0199	0,4385	0,0216	0,4751	0,0230	0.5062	0.0240	0.5291
23	0,0068	0,1555	0,0080	0,1845	0,0094	0,2170	0,0110	0,2528	0,0127	0,2916	0,0145	0,3326	0,0163	0,3748	0,0181	0,4169	0,0199	0,4569	0,0214	0,4924	0,0226	0,5205
24	0,0058	0,1354	0,0068	0,1627	0,0081	0,1938	0,0095	0,2285	0,0111	0.2667	0,0128	0,3078	0.0146	0,3510	0,0165	0,3850	0.0182	0,4378	0,0199	0,4772	0,0213	0,5100
25	0,0047	0,1176	0,0057	0,1430	0,0069	0,1724	0,0082	0,2058	0,0007	0,2431	0,0114	0,2839	0,0131	0,3275	0,0149	0,3728	0,0167	0,4181	0,0184	0,4608	0,0199	0,4981
26	0,0039	0,1017	0,0048	0,1253	0,0059	0,1529	0,0071	0,1847	0,0085	0,2208	0,0100	0,2610	0,0117	0,3047	0,0135	0,3508	0,0153	0,3979	0,0171	0,4436	0,0188	0,4849
27	0,0033	0,0878	0,0041	0,1085	0,0050	0,1352	0,0061	0,1653	0,0074	0,2000	0,0089	0,2382	0,0105	0,2826	0,0122	0,3282	0,0140	0,3776	0,0158	0,4258	0,0174	0,4706
28	0,0027	0,0755	0,0034	0,0963	0,0043	0,1192	0,0053	0,1476	0,0085	0,1807	0,0078	0,2187	0,0093	0,2613	0,0110	0,3080	0,0128	0,3574	0,0146	0,4075	0,0163	0,4555
29	0,0022	0,0648	0,0029	0,0828	0,0036	0,1049	0,0045	0,1314	0,0058	0,1628	0,0069	0,1994	0,0083	0,2411	0,0099	0,2874	0,0116	0,3374	0,0134	0,3891	0,0152	0,4397
30	0.0018	0,0555	0,0024	0.0718	0.0031	0.0920	0,0039	0,1167	0,0049	0,1464	0,0060	0,1814	0.0074	0,2219	0,0089	0,2676	0.0108	0,3177	0,0124	0.3705	0.0141	0,4235
	0,0603	1,4038	0,0718	1,6804	0,0849	1,9962	9660'0	2,3519	0,1158	2,7462	0,1333	3,1753	0,1518	3,6319	0,1707	4,1042	0,1895	4,5747	0,2070	5,0195	0,2220	5,4073
	10000		1				Constraint of				1000								No. of Contraction	ī		
	0,98/2		0,9843		2086'0		0,9/44		0,3665		6006'0		0,9419		0.9234		0.8994		0.8686		1678.0	

### 4.6.3. Conversão

Na modelagem, a conversão da reação FT está baseada no consumo dos reagentes CO + H<sub>2</sub>, ao invés de formação dos produtos.

Contudo, é importante salientar que a cinética da reação FT é quimicamente complexa quando tratadas com as reações paralelas envolvendo a água e o dióxido de carbono. Por isso, as considerações estequiométricas estabelecidas são extremamente relevantes, podendo elevar a complexidade e dificultar a determinação das quantidades relativas dos reagentes que são consumidas no cálculo da conversão. Na hipótese de adotar a taxa de consumo da cinética CO + H<sub>2</sub>, ela é independente da extensão da reação WGS, quando CO e H<sub>2</sub> se encontram em lados opostos da equação:

$$CO + H_2 O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \tag{4.3}$$

Nesse caso, para os cálculos das quantidades de carbono nos produtos da conversão CO +  $H_2$  é necessário saber a relação carbono hidrogênio e oxigênio nos produtos. Mas, infelizmente, os produtos são diferentes e variam de acordo com os cenários de seletividade impostos no tratamento.

Outra hipótese válida é a de expressar a conversão em termos de taxa de consumo da cinética CO + CO<sub>2</sub>. Esta aproximação é aceita mesmo quando o CO<sub>2</sub> é produzido ao invés de ser consumido. A conversão expressa nesta forma é também independente da extensão da reação WGS desde que CO e CO<sub>2</sub> se encontrem em lados opostos da equação, conforme apresentada acima. Esta aproximação é mais vantajosa para os cálculos das quantidades de carbono consumido, pois pode ser diretamente equacionada pelas quantidades de carbono nos produtos.

Por outro lado, para uma reação catalítica sem "*shift*", a pequena quantidade de CO<sub>2</sub> formada pode ser tratada como um dos produtos, uma aproximação válida para os reatores em leito fixo com catalisador de cobalto suportado. Nesse caso, a conversão de CO pode ser diretamente calculada pela quantidade de carbono nos produtos.

Nesse sentido, os estudos de HUANG e ROBERT (2003) e DRY (2002) determinam a conversão da reação para uso em modelagem, contudo, por esses

autores terem desenvolvidos em condições adversas das aqui requeridas no tocante a temperatura, pressão e líquido supercrítico, a melhor aproximação obtida foi o do artigo publicado no DGMK / SCI – *Conference* "Synthesis Gás Chemistry", *October* 2006 – Dresden, Alemanha pelos autores VISCONTI, TRONCONI, LIETTI, ZENNARO e FORZATTI (2006), onde apresentam resultados estimados de conversão de CO num microreator em leito fixo carregado com 2 g de catalisador Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, diâmetro médio de 75 μm, a pressão entre 8 e 25 bar, temperatura entre 210 e 235 °C, razão H<sub>2</sub>/CO entre 1,8 e 2,7 mol/mol e GHSV entre 2000 e 7000 h<sup>-1</sup>. O estudo desses autores prevê uma conversão calculada de CO de aproximadamente 30% para temperatura de reação de 230 °C, valor esse associado a uma conversão experimental de 42 % nas condições acima reportadas. Tendo em vista o erro médio atribuído pelo próprio artigo de 11,3 %, adotou-se como valor final a conversão de 45% no presente trabalho. Conversão muito próxima citada para carga fresca de 46 % na Tabela 2.3, baseada em catalisador precipitado em leito fixo, apresentada no Capítulo 2.

Concluindo, a palavra "cinética" citada aqui é aplicada nas equações para descrever a taxa de consumo dos reagentes e prever a conversão.

### 4.6.4. Seletividade

O princípio básico da síntese FT de eliminação por dessorção para o crescimento da cadeia está por ser desvendado. A caracterização avançada de sítios e reações elementares, especificamente com o cobalto, é ainda um postulado em vias de ser aceita nos futuros cálculos teóricos.

A seletividade catalítica da reação FT tem sido intensivamente estudada tanto com catalisadores de ferro como de cobalto. Entretanto, os mecanismos de reação FT levantam ainda enorme discussão na comunidade científica, como o seguinte exemplo:

"A lei de polimerização matemática reportada no passado por Anderson, Schulz e Flory, conhecida como distribuição ASF, é ainda válida ou deve ter os seus desvios reajustados?" Conforme mencionado anteriormente, sem aprofundar na polêmica existente, cita-se apenas a publicação de PUSKAS et. al. (2003) sobre o assunto, baseando-se na hipótese de que existe uma múltipla probabilidade de crescimento da cadeia em função do número de carbono e tempo de reação.

Esta hipótese é fundamentada na existência de mais de uma constante de reação, devido a inúmeras reações secundárias, incluindo as rápidas e diretas. Isto é, apesar da distribuição ASF ter origem em uma lei matemática devidamente fundamentada, a distribuição dos produtos FT deve resultar de mais mecanismos, considerando, inclusive as reações paralelas e condições operacionais.

Em termos conceituais, o cálculo da seletividade é um modo de descrever os resultados da distribuição dos produtos, isto é, a forma em que os produtos são distribuídos determina a seletividade. Desta forma, uma distribuição contendo produtos leves geralmente terá menos hidrocarbonetos de cadeias longas e mais de cadeias curtas do que de distribuição de produtos pesados.

Numericamente, a seletividade de produtos é expressa em % da seletividade de carbono. Isto pode ser desejável para expressar a seletividade como % de massa do total de produtos, pois, moles são facilmente transformados em massa usando a massa molar do componente.

Seletividade de carbono e seletividade mássica produzem números semelhantes, pois, os hidrocarbonetos são formados por blocos construídos de CH<sub>2</sub> com massa molar 14, assim, a massa dos componentes é diretamente proporcional ao número de carbonos do componente. As exceções de seletividade são o metano e os alcanos de baixa massa molar e, especialmente, a seletividade dos compostos oxigenados.

Com base nesta discussão e significado numérico da seletividade, adotou-se como referência os dados experimentais de MARION, BERTONCINI, HUGUES e FORESTIÈRE, apresentados na Conferência Científica DGMK / SCI em Dresden, Alemanha, em outubro de 2006, que apresentam a seletividade catalítica caracterizada particularmente por três coeficientes de probabilidade de crescimento da cadeia, correspondentes às famílias de parafinas, olefinas e oxigenados, obtida via FT com catalisador de cobalto.

Os resultados da distribuição total de produtos, via experimentos, estão apresentados na Tabela 4.8 e Figura 4.3, onde os hidrocarbonetos são diferenciados por três famílias: parafinas, olefinas e oxigenados e número de carbonos.

Hidrocarboneto	Ν	Parafinas massa (%)	Olefinas massa (%)	Oxigenados massa (%)	Total massa (%)
<b>C</b> <sub>1</sub>	1	8,17		0,14	8,31
$C_2 - C_4$	2-4	5,18	4,68	0,49	10,35
$C_{5} - C_{9}$	5-9	11,62	4,42	0,61	16,65
$C_{10} - C_{13}$	10-13	12,10	1,72	0,61	14,43
$C_{14} - C_{21}$	14-21	22,73	1,09	0,68	24,50
C <sub>22</sub> – C <sub>24</sub>	22-24	4,58	0,07	0,12	4,77
C <sub>25+</sub>	25-90	20,91	0,06	0,02	20,99
Total		85,29	12,04	2,67	100,00

Tabela 4.8: Seletividade MBHF (adaptado de DGMK / SCI Conference, 2006).

A fração parafínica é principalmente composta de cadeias lineares, mas algumas isoparafinas também são encontradas. Cadeias lineares de olefinas são os principais produtos olefínicos, mas olefinas secundárias e seus isômeros são também detectados. Entre os oxigenados, os alfas álcoois são os principais compostos, apesar de serem formados outros compostos como isoálcool, ácidos, cetonas, entre outros.



Figura 4.3: Seletividade MBHF (adaptado de DGMK / SCI Conference, 2006).

#### 4.6.5. Limitantes da Difusão Intrapartícula

Experiências comerciais da Sasol descrevem que o processo FT em reatores de leito fixo sofre limitações da difusão de forma significativa com catalisadores comerciais de diâmetro de partícula entre 1 mm ~ 3 mm. Consequentemente, as limitações resultam numa redução de produtividade e, ainda o que é mais sério, numa queda da seletividade, produzindo mais metano, produtos leves e menos olefinas, este último devido à baixa eficácia da pressão do gás de síntese e um enriquecimento de H<sub>2</sub> em relação ao CO no interior do catalisador.

POST et al. (1989) estudaram quantitativamente o efeito das limitações da difusão nos catalisadores de ferro e cobalto para partículas de tamanhos entre 0,22 – 2,60 mm do processo LTFT. Eles mostraram que o fator de efetividade  $\eta_{FT}$ , definida pela razão entre a taxa FT ideal e condições da fase "*bulk*" gasosa, pode ser estimado com razoável precisão a partir de expressões analíticas usando pseudocinéticas de primeira ordem do hidrogênio:

$$-r_{CO} = k_{CO}C_H = -\frac{1}{2}r_H = \frac{1}{2}k_H C_H$$
(4.4)

Onde:  $-r_{CO}$ , taxa de consumo de CO ou formação de -  $CH_2$  - ,  $-r_{H2}$  = taxa de consumo de H<sub>2</sub> ou formação de -  $CH_2$  - ,  $k_{CO}$  = constante de reação de CO,  $k_{H2}$  = constante de reação de H<sub>2</sub>.

Dentro desta estrutura de equações e aplicada a relação estequiométrica entre  $H_2/CO$ ,  $r_{H2}$  e  $r_{CO}$ , representam, respectivamente, a taxa de consumo de hidrogênio e de monóxido de carbono ou a formação de -  $CH_2$  -. O efeito da fase líquida do  $H_2$  é correlacionado através dos coeficientes de difusão da fase "*bulk*" líquida e geometria da partícula do catalisador pelas equações:

A difusividade aparente efetiva D da Equação 4.6, pode ser expressa pela difusividade molecular,  $D_m(H_2)$  de hidrogênio num meio líquido parafínico pela seguinte equação:

$$D = D_m(H_2)\frac{\varepsilon}{\tau} RT.H(H_2)$$
(4.6)

POST et al. (1989) pesquisaram os coeficientes típicos do efeito da difusão no intervalo 1 x  $10^{-9}$  a 2 x  $10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s, que correspondem aos valores de  $\epsilon/c$  entre 0,2 e 0,4.

Segundo esse estudo, a aplicação de geometrias de catalisador não esférica poderá resultar em um forte aumento no fator de efetividade sob os graves efeitos das limitações de difusão. Por outro lado, uma partícula típica de catalisador com tamanho entre 1 ~ 3 mm do processo LTFT tem mecânica de parede complexa para as geometrias esféricas e cilíndricas e de difícil fabricação. Tornando, assim, a geometria na forma de "pastilha" a mais usual pelas facilidades práticas.

Entretanto, a efetividade do fator  $\eta_{FT}$  decresce vertiginosamente com a aproximação da função do equivalente de raio da esfera (volume/área superficial da partícula) em 1 para vários valores da pseudocinética de primeira ordem com constante de reação definida no nosso texto. Assim, o efeito global aplicado nesse tipo de catalisador sobre a produtividade volumétrica do reator será marginal, desde que a produtividade volumétrica do reator seja proporcional ao produto do fator de efetividade e "*hold-up*" da fase catalítica.

### 4.6.6. Perda de Carga sob Efeito de Parede em Leito Fixo

Conforme apresentado, os reatores FT em leito fixo possuem grandes dimensões, principalmente em relação à altura. Segundo a literatura, o reator Arge Sasol que está sendo avaliado possui 12 metros de altura, o que requer uma análise preliminar de escoamento do fluido nesse leito, pois altas perdas de carga acarretam altos custos de compressão e prejudicam a eficiência da reação e a transferência de massa e energia, muitas vezes inviabilizando o projeto economicamente.

Uma das correlações mais aplicadas, devido a sua confiabilidade e facilidade para estimar a queda de pressão em leito fixo, foi proposta por ERGUN (1952), conforme abaixo:

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \ \frac{(1 - \varepsilon_b)^2 \mu U_b}{\varepsilon_b^3 \ d_p^2} + 1,75 \ \frac{(1 - \varepsilon_b)^2 \rho U_b^2}{\varepsilon_b^3 \ d_p^2}$$
(4.7)

$$\varepsilon = 1 - \frac{M_{esfera}}{\rho_{esfera}AL}$$
  $v = \frac{Q}{A}$  (4.8)

$$\varepsilon_b = \varepsilon + 0.01 \left[ \exp\left(\frac{10.686}{\frac{D}{dp}}\right) - 1 \right] \qquad \qquad U_b = \frac{\upsilon}{2.06 - 1.06 \left[\frac{\left(\frac{D}{dp}\right) - 1}{\frac{D}{dp}}\right]^2}$$
(4.9)

Entretanto, de acordo com DI FELICE e GIBILARO (2004), o uso da equação de Ergun sem levar em consideração os efeitos de parede na predição da perda de carga pode ocasionar erros significativos em relação à queda de pressão real, pois as partículas sólidas tendem a se arranjar de forma diferente nas proximidades das paredes do tubo e, dependendo da porosidade, a velocidade do fluido nessa região tende a ser maior, ou seja, os efeitos da heterogeneidade são relevantes num modelo rigoroso. Estudos sobre o tema revelam que, para baixos números de Reynolds, um progressivo decréscimo na razão D/dp conduz a um aumento progressivo no  $\Delta P$  observado em relação ao estimado em condições homogêneas  $\Delta Ph$  (Ergun). Já para altos números de Reynolds, verifica-se o inverso, um progressivo decréscimo na razão D/dp conduz um progressivo decréscimo no  $\Delta P$  em relação ao  $\Delta Ph$ , situação esta que verifica-se no cálculo da perda de carga deste reator.

#### 4.7. Aspectos do "Software" CFX

CFX é um "*software*" científico para cálculo de escoamento laminar ou turbulento, estacionário ou transiente, com ou sem transferência de calor, e é possível

ser acoplado a modelos multicomponentes, multifásicos, radiantes e particulados. Pode ser ainda aplicado em coordenadas cartesianas, cilíndricas ou esféricas, além do uso em múltiplos blocos ou malhas não estruturadas para topologia retangular. A evolução de seus recursos tem sido contínua e permanente, facilitando a aplicação para os usuários. Na dissertação "Cinética e Fluidodinâmica de um Reator para Hidroconversão de Resíduo de Petróleo em um Software Comercial", apresentada na defesa para obtenção do título de mestre em engenharia química, em fevereiro de 2004, enfatizouse a importância da "identidade" entre a geometria do reator experimental com a da simulação nos projetos de CFX para assegurar as condições de contorno da fluidodinâmica.

Na presente tese, "Modelagem e Simulação de um Reator Multitubular em Leito Fixo com Cinética Fischer Tropsch com Catalisador de Cobalto", esta "identidade" foi também mantida pelas mesmas razões da dissertação de mestrado, já que, no contexto de uma simulação em três dimensões normalmente, os fenômenos relevantes dependem fortemente dos meios e da geometria onde estão inseridos.

Por outro lado, os projetos de fluidodinâmica computacional, muitas vezes, são processos que transcendem os recursos computacionais existentes hoje, mais especificamente, no tempo de processamento e na quantidade de memória RAM.

Assim, uma boa prática na modelagem computacional é conciliar esta deficiência entre a complexidade dos modelos matemáticos a ser aplicado no volume de controle e a capacidade computacional disponível, mas sempre preservando o sentido físico dos fenômenos.

#### 4.7.1. Construção da Geometria em CFX

Uma das preocupações na modelagem em CFX é criar uma geometria simples e de fácil construção, sem sobrecargas computacionais. A construção da geometria depende dos critérios do usuário, mas, nem sempre é imediata e trivial, requer "criatividade e imaginação" para que o produto gerado possa ser processado dentro dos limites estabelecidos. Nesse sentido, a modelagem com "cópia direta" do reator Arge Sasol em verdadeira grandeza é inviável, por falta de medidas essenciais, configuração interna e complexidade dos fenômenos. Daí a dificuldade em reproduzir a geometria com equações matemáticas nos moldes convencionais, para simular o comportamento térmico, envolvendo os disparos de temperatura ocorridos nos experimentos.

Antes de iniciar o desenvolvimento da geometria do reator FT, é importante ressaltar que a opção comumente usada para simplificar as malhas e reduzir a memória computacional em figuras cilíndricas é por cortes em "fatias de queijo", tomando como volume de controle uma "fatia" para efeito de simulação, obviamente, compatibilizando as condições de contorno e preservando os aspectos físicos do sistema.

Não seguindo essa forma tradicional de construção, o volume de controle foi criado secionando o tubo em 765 partes cilíndricas iguais de 49,25 mm de diâmetro e 15,70 mm de altura, com volume equivalente a 29,91 ml. Desse total de 765, foram selecionados cinco seções, a seção A locada na posição 1 (entrada do reator), E locada na posição 765 (saída do reator), C locada na posição 383 (meio do reator) e, ainda, mais dois intermediários B e D nas posições 192 e 574, respectivamente, para as simulações em CFX. Portanto, o volume de controle do reator computacional é de 149,54 ml ou 1,76 x  $10^{-4}$  % do reator Arge Sasol e 3,09 x  $10^{-4}$  % do feixe de tubos, conforme ilustrado na Figura 4.4.



Figura 4.4: Desenvolvimento e configuração da geometria e volume de controle.

162

Para obter esse volume de controle, as medidas dimensionais do leito foram previamente desenhadas em quatro camadas com base no reator Arge Sasol e na planta piloto da UNSIX, conforme a Figura 4.5. A altura de 15,7 mm obtida por esse critério de construção de geometria foi aplicada no incremento dz de integração e parada do programa Fortran e, posteriormente, na alimentação dos parâmetros do simulador CFX.



**Figura 4.5:** Geometria representada por domínio de 4 camadas de 101 esferas e subdomínio de 44 partículas de catalisador.

As 765 seções do tubo do reator computacional foram sobrepostos verticalmente com as propriedades da corrente de saída da seção 1, com os mesmos valores da corrente de entrada da seção 2, e da saída da corrente 2 com a de entrada da corrente 3, e assim, sucessivamente até a última seção n igual a 765. Desta forma, e com as condições de contorno previamente calculadas pelo Fortran, foi possível simular independentemente as cinco seções do volume de controle entre 1 e 765, aproveitando as vantagens de simular apenas as seções selecionadas e correlacionar com os outros resultados do tubo por interdependência. Este critério de construção da geometria apresentada na Figura 4.6. possibilitou reduzir o volume de controle e, consequentemente, a estrutura das malhas, com ganhos de processamento sem perder o sentido físico dos fenômenos.

Esta "desproporção" volumétrica entre o reator computacional e o reator Arge Sasol, a princípio parece absurda, mas com inúmeros casos aplicados em projetos de engenharia e aceitos para tomada de decisão.



**Figura 4.6:** Representação da interdependência das seções do volume de controle da geometria do sistema multifásico e multicomponentes das correntes FT.

# 4.7.2. Malha – Domínios – Subdomínios em CFD

Neste caso em evidência, a geometria do reator é constituída de fase sólida formada por recheios de esferas de aço inox contendo um subdomínio de catalisador de cobalto suportado e de vapor referente ao escoamento da massa reacional entre os interstícios porosos equivalentes ao "*hold up*". Domínio de entrada de corrente gasosa composta por reagentes, domínio de saída de corrente também gasosa formada por produtos e, ainda, parede lateral de troca térmica do calor de reação com o fluido refrigerante.

Resumindo, temos um domínio de recheio com subdomínio de catalisador, um domínio de escoamento da massa reacional, mais um domínio de entrada e outro de saída, e ainda um domínio de parede lateral, totalizando uma geometria com cinco domínios e um subdomínio.

Esta geometria foi construída manualmente "elemento a elemento" em toda sua extensão, desde as esferas do leito catalítico até a parede lateral de troca térmica, sempre buscando a melhor identidade com o recheio do leito experimental, em termos de dimensão dos elementos, disposição no leito, distribuição interna e propriedades físicas dos materiais.

As características dessa geometria, constituídas essencialmente de contatos entre esferas do recheio e parede do tubo, podem promover falhas conhecidas em CFD como:

- "Flat elements";
- "Bad faces";
- "Shortest edges";
- "Small internal angles";
- "Aspect ratio > 50".



Figura 4.7: Estrutura da malha em CFD.

À primeira vista, a geometria desenhada parece simples tanto na forma construtiva como no desenvolvimento das malhas. Entretanto, conforme comentado antes, a geometria foi construída manualmente "elemento a elemento", de tal forma que cada um dos cinco domínios citados seja provido com características próprias e papéis diferenciados no sistema existente dentro do volume de controle, conforme abaixo:

- Domínio 01 = corrente de entrada;
- Domínio 02 = corrente de saída;
- Domínio 03 = recheio (subdomínio "source" = catalisador);
- Domínio 04 = massa reacional;
- Domínio 05 = parede lateral.

Nesse contexto, é importante salientar que a interface entre o domínio do meio reacional, constituído por uma fase gasosa, e o domínio do recheio de uma fase sólida, por existir contatos entre faces esféricas e interstícios menores que os elementos da própria malha, torna suscetível à formação de falhas citadas acima, ou seja, espaço insuficiente para as quantidades de elementos de deformações de vértices ("*flat elements*"), pontos de mau contato das faces ("*bad faces*"), arestas irregulares ("*shortest edges*") e ângulos internos extremamente agudos ("*small internal angles*"). Na prática de difícil correção por serem extremamente minúsculos, mas altamente prejudiciais nos cálculos em CFD, muitas vezes, inviabilizando a simulação quando as falhas extrapolam em quantidade os limites tolerados pelo "*software*" CFX ("*aspect ratio* > 50").

# 4.7.3. Termo "Source"

"Sources" são termos opcionais que podem ser associados a muitas equações, assim como para modelos adicionais ou processos físicos específicos. Eles podem ser dimensionados como pontos ou dentro de um volume definido por um subdomínio. "Sources" de energia, momento, resistência, massa, componentes e de outras variáveis podem ser criadas.

Dentro dos subdomínios, as mesmas equações de escoamentos dos fluidos dos domínios são resolvidas para os subdomínios. Mais especificamente, "*sources*" de massa podem ser descritos em termos de massa por unidade de volume, com componentes adicionais a uma temperatura associada. "*Sources*" em sistemas multifásicos são muitos semelhantes aos monofásicos, contudo, são implementados com base em uma fase.

É importante notar que "*sources*" em fases não são automaticamente considerados com o termo da fração volumétrica. Se a intenção é obter o comportamento do "*source*", onde há variação da fração volumétrica, então é necessário multiplicá-lo pela fração volumétrica.

Seguindo a modelagem do termo "*source*" na fluidodinâmica computacional em CFX, configura-se cada partícula de catalisador nas camadas do leito do reator como subdomínio do volume de controle, representados pelos pontos em "vermelho" na Figura 4.8. A atividade e a distribuição dessas partículas de catalisadores estão baseadas em experimentos de planta piloto UNSIX e modeladas com os parâmetros das equações de energia e cinética FT adotada.



Figura 4.8: Distribuição de catalisador representado pelos pontos em "vermelho" no subdomínio ("*source*").

# 4.7.4. Transferência de Calor Axial e Radial

A análise de transferência de calor nos reatores catalíticos multitubulares em leito fixo pode ser tratada por modelos pseudo-homogêneo e heterogêneo. O modelo pseudo-homogêneo não considera explicitamente a presença de partículas catalíticas e trata o sistema como monofásico para a caracterização das propriedades efetivas de transferência de calor. Já o modelo heterogêneo leva em consideração a presença de partículas catalíticas e o meio da fase fluida, ambos com suas respectivas condutividades térmicas e coeficientes de transferência de calor de parede. Esses modelos podem ser agrupados em unidimensionais e bidimensionais. Sendo que, nos modelos unidimensionais, somente o perfil de temperaturas radiais médias é calculado. Todos os fenômenos de transferência de calor são representados por um único coeficiente global de transferência de calor, enquanto que no modelo bidimensional o perfil de temperaturas axiais pode ser calculado. Neste modelo, a transferência de calor em leito fixo é descrita usando pelo menos uma condutividade térmica radial efetiva e um coeficiente de transferência de calor de parede. Adicionalmente, a condutividade térmica axial efetiva às vezes é usada. Todos os mecanismos relevantes de transferência de calor influenciam esses parâmetros, tais como, vazão de gás, temperatura, pressão, geometria das partículas, razão entre diâmetro do tubo e partículas, entre outros, posto que correlações precisas desses parâmetros são sempre de difícil obtenção.

Para um sistema bidimensional com modelo pseudo-homogêneo, as seguintes considerações são efetuadas:

- O regime é estacionário e sem reação;
- Os parâmetros  $\lambda_r$ ,  $\alpha_w$ ,  $c_p \in \rho_f$  são independentes da temperatura;
- Não há radiação;
- Não há perda de carga sobre o leito;
- O perfil de velocidade é constante na direção radial do tubo.

Assim, o balanço de energia sobre o elemento do volume:

$$Gc_p \frac{\partial T_b}{\partial z} = \lambda_r \left( \frac{\partial^2 T_b}{\partial r^2} + \frac{\partial T_b}{r \partial r} \right) + \lambda_a \frac{\partial^2 T_b}{\partial z^2}$$
(4.10)

É assumido que as mesmas propriedades constantes são aplicadas nas duas seções. Nesta equação  $\lambda_r$  e  $\lambda_a$  representam, respectivamente, a condutividade térmica efetiva radial e axial. As condições de contorno das paredes do tubo são:

$$-\lambda_r \frac{\partial T_b}{\partial r} = \alpha_w \left( T_b - T_w(z) \right) \qquad r = R_t \qquad (4.11)$$

$$\frac{\partial T_b}{\partial r} = 0 \qquad \qquad r = 0 \tag{4.12}$$

$$T_b \rightarrow T_w \qquad \qquad z \rightarrow +\infty \qquad (4.13)$$

$$T_b \to T_0 \qquad \qquad z \to -\infty \qquad (4.14)$$

As condições de contorno da parede para  $r = R_t$  permitem que a temperatura de parede varie em função da altura do leito z. Entretanto, a medida da temperatura de parede na seção "*calming*", proporcionada pela corrente que entra na seção aquecida para ser pré-aquecida, pode ser incluída neste modelo.

Tem sido mostrado que este pré-aquecimento é a causa do perfil de temperatura não uniforme na entrada e dependência dos parâmetros de transferência de calor ao longo da direção axial. A inclusão da temperatura de parede no modelo dessa seção "*calming*" elimina a dependência axial desses parâmetros.

A condutividade térmica axial efetiva tem valor constante neste modelo, conforme a equação:

$$\frac{\lambda_a}{\lambda_f} = \frac{RePr}{Pe_a(\infty)} + \frac{\lambda_{as}}{\lambda_f}$$
(4.15)

Com  $Pe_a(\infty) = 2 e a razão \lambda_{as} / \lambda_f$  para leito fixo com recheio de aço inox, sendo 18, temos, assim, para recheio de cerâmica igual a 8 e nylon igual a 4.

O modelo é relativamente insensível para os valores deste parâmetro e termos de dispersão axial "*is retained chiefly*" para preservar a natureza elíptica da equação principal. Esse modelo de equação foi resolvido por colocação ortogonal com "*piecewise*" função polinomial cúbica Hermite basis. E as medidas das temperaturas de parede foram interpoladas por "*B-splines*" padrão.

# 4.8. Equações de Transporte

A fluidodinâmica do reator computacional foi modelada através das equações de continuidade (balanço de massa), conservação de energia (total e térmica), quantidade de movimento (*momento*) e turbulência ( $k - \varepsilon$ ) de um sistema multifásico (sólido + vapor) para o domínio formado por recheios de esferas de aço e subdomínio catalisador de cobalto, meio reacional de pseudocomponentes num е materiais formados por, GC + GLP, nafta + gasolina + diesel, ceras de baixa + média + alta massa molar, vapor de água, além do gás de síntese (CO+H<sub>2</sub>) não convertido.

### 4.8.1. Equação de Continuidade e Quantidade de Movimento

Dessa forma, a Equação da Continuidade (4.16) e a Equação da Quantidade de Movimento (4.17) foram descritas conforme segue:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla . \left( \rho U \right) = 0 \tag{4.16}$$

$$\frac{\partial(\rho U)}{\partial t} + \nabla . \left(\rho U \otimes U\right) = -\nabla p + \nabla . \tau + S_M \tag{4.17}$$

Onde, o tensor tensão,  $\tau$ , é descrito pelo fator de perdas a seguir:

$$\tau = \mu \left( \nabla U + (\nabla U)^T - \frac{2}{3} \delta \nabla . U \right)$$
(4.18)

# 4.8.2. Equação de Energia Total e Térmica

$$\frac{\partial(\rho h_{tot})}{\partial t} - \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla . (\rho U h_{tot}) = \nabla . (\lambda \nabla T) + \nabla . (U . \tau) + U . S_M + S_E$$
(4.19)

Onde  $h_{tot}$  é a entalpia total, escrita pela entalpia estática h(T,p):

$$h_{tot} = h + \frac{1}{2} U^2 \tag{4.20}$$

Onde:  $\nabla \cdot (U \cdot \tau)$ , trabalho relativo à tensão da viscosidade, chamado também de viscosidade do trabalho;  $U \cdot S_M$ , trabalho de fontes dos momentos externos, mas geralmente desprezado.

Uma alternativa válida de equação da energia para vazões de baixa velocidade é derivada da energia cinética:

$$K = \frac{1}{2}U^2$$
 (4.21)

A equação da energia cinética é obtida do produto U com a equação da quantidade de movimento:

$$\frac{\partial(\rho K)}{\partial t} + \nabla . (\rho U K) = -U . \nabla p = U . (\nabla . \tau) + U . S_M$$
(4.22)

Subtraindo esta equação da equação de energia total, resulta a equação de energia térmica:

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} - \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla . (\rho U h) = \nabla . (\lambda \nabla T) + U . \nabla p + \tau : \nabla U + S_E$$
(4.23)

O termo  $\tau$ : $\nabla U$  é sempre negativo e refere-se à viscosidade dissipada. Finalizando, a energia estática *h* é descrita pela equação da energia interna *e* através da equação:

$$h = e + \frac{P}{\rho} \tag{4.24}$$

E assim, a Equação 4.23 pode ser simplificada para a forma:

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \nabla . (\rho U e) = \nabla . (\lambda T) + p \nabla . U + \tau : \nabla U + S_E$$
(4.25)

O termo p⊽U geralmente é desprezível, mas pode ser diferente de zero quando há variação da densidade do fluido durante o escoamento. Ainda sob este aspecto, existem algumas recomendações do CFX a respeito desta modelagem:

- A equação da energia térmica é recomendada para escoamento com baixa velocidade e densidade constante;

 Particularmente, a equação da energia térmica apresenta melhores resultados em fluidos com baixa compressibilidade. Para sistemas diferentes deste a equação de energia total são mais robustos por considerar pressões transientes e o termo P/p na entalpia.

### 4.9. Modelos de Turbulência

Turbulência é um processo complexo, principalmente por ocorrer em três dimensões, alterar significativamente as características de um escoamento com pequenas flutuações e, às vezes, tornando instáveis e caóticas. Ocorre quando as forças de inércia nos fluidos tornam significativas em relação às forças viscosas, caracterizadas por altos números de *Reynolds*.

Em princípio, as equações de Navier Stokes descrevem os escoamentos laminar e turbulento sem informações adicionais. Entretanto, os fenômenos de turbulência ocorrem em distâncias e tempos bem menores que os dimensionados para os elementos de volumes utilizados na análise numérica, exigindo enorme capacidade computacional para cálculos acurados.

Na modelagem é aplicada sob duas formas, viscosidade turbulenta calculada com o k-ε para o fluido hidrocarboneto e fase dispersa "*zero equation*" para o hidrogênio LAUNDER e SPALDING (1974).

### 4.9.1. Modelo k - ε

O modelo k -  $\varepsilon$  ("*k-epsilon*"), como o modelo equação zero, é baseado no conceito de viscosidade turbulenta, composta de duas equações e aplicada como modelo padrão nas indústrias. k é a turbulência da energia cinética definida como variação da velocidade, devido a flutuações, e tem a dimensão L<sup>2</sup> T<sup>2</sup>. Já  $\varepsilon$  é a dissipação dos turbilhões e tem a dimensão de k pelo tempo L<sup>2</sup> T<sup>3</sup>.

Com as duas novas variáveis no sistema, a equação da continuidade fica:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \rho} + \nabla . \left( \rho U \right) = 0 \tag{4.26}$$

E a equação de momento tornará:

$$\frac{\partial \rho U}{\partial t} + \nabla . \left( \rho U \otimes U \right) - \nabla . \left( \mu_{eff} \nabla U \right) = \nabla_{p'} + \nabla . \left( \mu_{eff} \nabla U \right)^T + B$$
(4.27)

Onde B é a soma das forças de atração e repulsão entre os corpos,  $\mu_{eff}$  é a viscosidade efetiva responsável pela turbulência e p' é a pressão modificada dada por:

$$p' = p + \frac{2}{3}\rho k \tag{4.28}$$

O modelo k -  $\epsilon$ , como o modelo "k -  $\epsilon$  zero equation", é baseado na viscosidade de turbilhões. Assim:

$$\mu_{eff} = \mu + \mu_t \tag{4.29}$$

Onde:  $\mu_{t_i}$  viscosidade turbulenta. O modelo k -  $\epsilon$  assume que a viscosidade turbulenta é ligada à energia cinética e à dissipação turbulenta pela relação:

$$\mu_t = C_{\mu} \rho \frac{k^2}{\varepsilon} \tag{4.30}$$

E, para multifásico:

$$\mu_{t\alpha} = C_{\mu} \rho_{\alpha} \left( \frac{k_{\alpha}^2}{\varepsilon_{\alpha}} \right) \tag{4.31}$$

Onde:  $C_{\mu}$ , é uma constante.

Os valores de k e  $\epsilon$  vêm diretamente das equações diferenciais de transporte para a energia cinética turbulenta e taxa de dissipação turbulenta.

$$\frac{\partial \rho k}{\partial t} + \nabla . \left( \rho U k \right) - \nabla . \left( \frac{\mu_{eff}}{\sigma_k} \nabla k \right) = P_k - \rho \varepsilon$$
(4.32)

$$\frac{\partial \rho \varepsilon}{\partial t} + \nabla . \left( \rho U \varepsilon \right) - \nabla . \left( \frac{\mu_{eff}}{\sigma_{\varepsilon}} \nabla \varepsilon \right) = \frac{\varepsilon}{k} \left( C_{\varepsilon 1} P_k - C_{\varepsilon 2} \rho \varepsilon \right)$$
(4.33)

Analogamente, para multifásico, temos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( r_{\alpha} \rho_{\alpha} k_{\alpha} \right) + \nabla \left( r_{\alpha} \left( \rho_{\alpha} U_{\alpha} k_{\alpha} - \left( \mu + \frac{\mu_{t\alpha}}{\sigma_{k}} \right) \nabla k_{\alpha} \right) \right) = r_{\alpha} \left( P_{\alpha} - \rho_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \right) + T_{\alpha\beta}^{(k)}$$
(4.34)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( r_{\alpha} \rho_{\alpha} k_{\alpha} \right) + \nabla \left( r_{\alpha} \left( \rho_{\alpha} U_{\alpha} k_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} - \left( \mu + \frac{\mu_{t\alpha}}{\sigma_{\varepsilon}} \right) \nabla \varepsilon_{\alpha} \right) \right) = r_{\alpha} \frac{\varepsilon_{\alpha}}{k_{\alpha}} \left( C_{\varepsilon 1} P_{\alpha} - C_{\varepsilon 1} \rho_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} \right) + T_{\alpha\beta}^{(\varepsilon)}$$

$$(4.35)$$

Onde:  $C_{\epsilon 1}$ ,  $C_{\epsilon 2}$ ,  $\sigma_k e \sigma_{\epsilon 1}$ , constantes;  $T_{\alpha\beta}^{(k)} e T_{\alpha\beta}^{(\epsilon)}$ , coeficientes de transferência entre fases k e  $\epsilon$ , respectivamente.

P<sub>k</sub> é a produção de corte de turbulência para fluidos incompressíveis, ou:

$$P_k = \mu_t \nabla U . (\nabla U + \nabla U^T) - \frac{2}{3} \nabla . U (\mu_t \nabla . U + \rho k)$$
(4.36)

### 4.9.2. Modelo "k - ε zero equation"

É um modelo muito simples de viscosidade turbulenta em que calcula o valor global da  $\mu_{t_i}$  através da velocidade e escala de comprimento geométrico usando uma fórmula empírica. Por não resolver equações adicionais de transporte, estes modelos são chamados de "*zero equation*".

São modelos simples e fáceis de usar, produz resultados aproximados muito rápidos, fornecendo boas estimativas de valores iniciais para simulações com modelos mais avançados. No CFX 11.1, a constante da viscosidade turbulenta é calculada em todo domínio do escoamento. O modelo "*zero equation*" usa equação algébrica para calcular a contribuição viscosa das viscosidades turbulentas.

A viscosidade turbulenta é modelada como o produto de uma viscosidade turbulenta,  $U_t$ , e uma escala de comprimento turbulento,  $I_t$ , como proposto por PRANDTL e KOLMOGOROV (1942).

$$\mu_t = \rho f_\mu U_t l_t \tag{4.37}$$

Onde:  $f_{\mu}$ , constante de proporcionalidade.

A velocidade é tomada para ser a velocidade máxima no domínio do fluido. A escala de comprimento é derivada usando a fórmula:

$$l_t = \frac{V_D^{1/3}}{7} \tag{4.38}$$

Onde: V<sub>D</sub>, volume do domínio do fluido.

# 4.9.3. Modelo de Lopes Bertodano

A turbulência da força de dispersão, baseada nas flutuações provocadas pelo gradiente de fração volumétrica, está representada pelo modelo de Lopes Bertodano. Para o valor de coeficiente de dispersão turbulenta utilizamos  $C_{TD} = 0,1$  do intervalo 0,1–0,5, recomendado pelo modelo por não existir um critério universal para esse coeficiente.

$$M_c^{TD} = -M_d^{TD} = -C_{TD}\rho_c k_c \nabla r_c \tag{4.39}$$

O CFX aceita valores de C<sub>TD</sub> como constante ou na forma de expressão.

# 4.10. Outras Hipóteses

Abaixo, seguem outros aspectos matemáticos aplicados na modelagem:

- Regime estacionário para as simulações de temperatura do Reator Arge Sasol e transiente para a reprodução computacional dos disparos de temperatura;

- Sistema heterogêneo, tridimensional e não isotérmico com configuração do termo fonte no subdomínio do volume de controle, coeficientes do fluxo de calor na direção radial e temperatura de parede como condição de contorno e, ainda, outros parâmetros térmicos com base nos modelos matemáticos e dados experimentais;

 Modelo multifásico e multicomponente com recheio + catalisador na fase sólida e pseudocomponentes do meio reacional na fase gasosa com abordagem Euler-Euler;

- Escoamento multicomponente com compostos misturados a nível molecularmicroscópico, de forma que eles compartilhem o mesmo campo de velocidade, temperatura e pressão e a transferência de calor seja por condução, convecção e difusão;

- Força de gravidade atuando na direção "z" com aceleração de 9,81 m/s<sup>2</sup>;

- Densidade e outras propriedades físico-químicas das bibliotecas aplicadas conforme temperatura de referência e aditividade volumétrica;

- Meio reacional dos pseudocomponentes presentes no estado vapor, conforme constatação experimental.

### 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Generalidades da Sasol

A Sasol possui na planta de Secunda, África do Sul, cinco reatores multitubulares em leito fixo com processo LTFT, catalisador de ferro, e gás de síntese obtido a partir de carvão, operando na condição de maximização de parafinas, olefinas e ceras lineares. Mais especificamente, as olefinas e os oxigenados formados são hidroprocessados e convertidos também em parafinas.

O hidrogênio recuperado da corrente gasosa é aplicado na síntese da amônia e seu resíduo queimado como gás combustível. A separação e o espectro do refino da corrente líquida são bastante complexos na saída do reator, com condensáveis compostos por hidrocarbonetos e solução aquosa, na qual a solução aquosa contém água solúvel em álcoois, aldeídos, cetonas e ácidos. Nessa solução aquosa são recuperados, por destilação, os ácidos de cadeia normal e hidroprocessados, os cortes dos álcoois e cetonas. O n-crotonaldeído e n-butanol são produzidos a partir do acetaldeído. Também são obtidos o ácido acético e propiônico por um processo líquido-líquido através de um solvente leve de extração. O efluente aquoso ainda é purificado biologicamente para uso na torre de resfriamento como água de reposição.

Os cinco reatores Arge da Sasol foram desenvolvidos pelas empresas alemãs Ruhrchemie e Lurgi, instaladas em meados da década de 50 em Sasolburg. Atualmente, a Sasol produz um total de 7,5 milhões de toneladas por ano de diversos produtos e supre aproximadamente 30% das necessidades de combustíveis líquidos da África do Sul, em especial a gasolina e o diesel, que são de excelente qualidade.

#### 5.2. Desenvolvimento Computacional

As informações publicadas pela literatura FT foram o ponto de partida da modelagem computacional, porém, distante de atender as necessidades da presente tese. Nesse sentido, a Sasol não faz referências sobre os internos do reator, tais como: quantidades, concentrações e dimensões do catalisador, e também, da geometria, do

material, e das propriedades do recheio, para a caracterização do leito empregado. Assim, impedindo quaisquer estimativas da atividade do catalisador, velocidade espacial e perda de carga, consequentemente, afetando a taxa de reação, conversão e seletividade, imprescindíveis para a modelagem do meio reacional e leito de recheio desta simulação.

Por isso, um aspecto relevante desse projeto é a engenharia aplicada no preenchimento das lacunas existentes, através de abordagens, deduções, estudos, pesquisas e experimentos em busca da melhor informação do reator Arge Sasol, considerando as hipóteses de razão molar igual a dois, cinética de Sarup - Wojciechowski, reator multitubular em leito fixo, catalisador de cobalto suportado, processo LTFT e capacidade de 500 bbl/dia. E ainda, modelos matemáticos de crescimento da cadeia alfa, temperatura da reação, estequiometria e entalpia de reação, classificação dos produtos, limitantes da difusão, perda de carga sob efeito de parede, conversão, seletividade e rendimento de produto, obtidos de outros estudos relacionados e aqui aproveitados na modelagem do meio reacional em Fortran e posterior uso no CFX para as simulações do campo de velocidades e comportamento térmico. Os resultados numéricos apresentam boa aproximação, tem-se como exemplo a conversão, seletividade e demais parâmetros da cinética de reação da simulação estacionária e, em especial, os disparos de temperatura da simulação transiente.

Resumindo, esta tese é um projeto computacional que reúne conhecimentos publicados do processo FT, dados experimentais de testes exploratórios em planta piloto da UNSIX e, ainda, modelagem e simulação com base no reator Arge Sasol.

# 5.3. Modelagem e Simulação

### 5.3.1. Temperatura da Reação

Tendo em vista que o perfil de produção da Sasol é voltado para o abastecimento de combustíveis do mercado da África do Sul, adotou-se um fator de probabilidade de crescimento da cadeia  $\alpha$  que maximiza a gasolina e, principalmente, o

diesel, seguindo a distribuição de número de carbono ASF. A temperatura do meio reacional de 227,33 °C (500,48 K) foi calculada da expressão de SONG (2004), representada pela Equação 5.1, aplicando-se  $\alpha$  igual a 0,8 e razão molar H<sub>2</sub> /CO igual a 2, conforme Figura 5.1 e Tabela 2.2:

$$\propto = \left(A \; \frac{Y_{CO}}{Y_{H_2} + Y_{CO}} + B\right) \, . \left[1 - 0,0039 \, . \, (T - 533)\right] \tag{5.1}$$

Onde:  $\propto$ , fator de probabilidade de crescimento da cadeia; Y<sub>CO</sub> e Y<sub>H2</sub>, concentração de CO e H<sub>2</sub> no gás de síntese; T, temperatura de reação (K); valor de A igual a 0,2332 +/- 0,0740; valor de B igual a 0,6330 +/- 0,420.



Figura 5.1: Seletividade e probabilidade de crescimento da cadeia.

# 5.3.2. Propriedades dos Materiais

Um outro diferencial é a biblioteca de materiais com as propriedades físicoquímicas, especialmente, levantada para alimentar o CFX, através do "*software DIPPR* – *Diadem*" para uso nos domínios do leito e componentes do meio reacional formado
por gás de síntese, hidrocarbonetos e vapor d'água. Para os hidrocarbonetos, foram calculadas as propriedades de  $C_1$  a  $C_{30}$  dos alcanos e de  $C_1$  a  $C_{20}$  das olefinas e dos principais oxigenados, em especial, os álcoois que predominam os oxigenados. Assim, foram obtidas as propriedades de um elenco de mais de 98% dos componentes previstos pela cinética FT, tratados como mistura ideal e aditiva em base volumétrica. Entre as principais propriedades levantadas estão a condutividade térmica, entalpia específica, entropia específica, capacidade calorífica, massa molar, índice de refração e viscosidade dinamica, conforme apresentadas nas Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6. do Capítulo 4.

# 5.3.3. Atividade Catalítica

Diferentemente dos catalisadores utilizados pela Sasol com características de ferro, o da simulação computacional é de cobalto suportado, o mesmo utilizado nos testes exploratórios da planta piloto UNSIX, por ser comprovadamente de melhor desempenho, de maior estabilidade e com propriedades empíricas conhecidas. Segundo estudos publicados, o catalisador de cobalto é mais resistente à oxidação provocada pelo oxigênio e água, possui mais sítios ativos por área superficial e, numericamente, sua atividade pode ser de até três vezes o de ferro por unidade de volume para um mesmo tempo de residência, relação H<sub>2</sub>/CO igual a 2 e, sem reciclo. Para fins de modelagem em CFD deve ser considerado além desses aspectos, o calor de reação nas equações de transporte, calculada através da entalpia e quantidade de –  $CH_2$  – envolvido.

# 5.3.4. Dimensões dos Reatores e Geometria

### 5.3.5. Volume de Controle – Domínios e Subdomínios

O reator computacional representado pelo volume de controle constituído de cinco seções pré-selecionadas do tubo, A, B, C, D e E é um sistema bifásico, de um lado formado por recheio de esferas de aço e partículas de catalisador no estado sólido, e de outro, um meio reacional multicomponente formado pelos pseudocomponentes,

gás combustível + GLP, nafta + gasolina + diesel, ceras de parafina, vapor de água e gás de síntese todos no estado gasoso, especificados conforme as concentrações molares calculadas pelo fator de probabilidade de crescimento da cadeia alfa (ASF) e classificação de produtos, conforme KROSCHWITZ (1996), descrita na Tabela 4.3.

Esta representação de volume de controle se justifica ao admitir que os fenômenos relevantes ocorrem de forma semelhante em todos os tubos, ou seja, os tubos do feixe podem ser considerados equivalentes entre si, e a cinética se desenvolve ao longo do reator, conforme editado em Fortran, onde estão inseridos os modelos e as hipóteses conhecidas do processo FT.

Esta "técnica" de arbitrar um volume de controle, delimitando algumas seções dentro do espaço geométrico do reator real foi a melhor opção para viabilizar os entraves computacionais, reduzindo a quantidade de malhas da geometria e tempo de processamento das iterações, além de preservar os detalhes do projeto sem perder o significado físico do processo.

Na prática, tem analogia com uma amostra química que se coleta para identificação e quantificação dos elementos ou espécies presentes no produto cedente, isto é, a análise de uma "pequena alíquota" é considerada suficiente para conhecer as informações de "todo o universo".

A configuração interna desse volume de controle está baseada nas informações do reator experimental e possui um leito fixo formado por 40 partículas de catalisador e 404 esferas de aço com diâmetro médio de 4,37 mm, distribuídas em quatro camadas de 101 esferas, conforme as Figuras 5.2 e 5.3.

Apesar de num reator computacional ser impossível reproduzir a exata distribuição de leito de um reator experimental por ter um carregamento aleatório, buscou-se na modelagem computacional em CFD a melhor aproximação do leito experimental. Esse leito com volume infinitamente menor de 1,76 x 10<sup>-4</sup> % do volume do reator real possui nada menos que uma malha de mais de cinco milhões de elementos e um milhão de nós para os cálculos dos parâmetros envolvidos, resultando num sistema de 32 equações, sendo 16 equações de balanço de massa e quantidade de movimento, 9 equações de transferência de calor, 2 equações de turbulência e 5

equações de fração volumétrica. Assim, constituindo um volume de controle de cinco domínios denominados de entrada, saída e parede do reator, meio reacional e recheio do leito, além de cada catalisador participando como subdomínio desta modelagem.

É importante salientar que existe uma interface entre o meio reacional e o recheio do leito "costurando" a superfície das malhas entre os dois domínios, isto é, conectando a fase gasosa e sólida, possibilitando a comunicação entre as soluções dos dois domínios para o "solver" convergir com as condições de contorno.



**Figura 5.2:** Configuração de catalisadores no reator computacional baseado na distribuição experimental.

Esta abordagem é que permitiu uma modelagem heterogênea do leito com topologia tridimensional, com as condições de contorno previamente calculadas em Fortran para a parede, entrada e saída, e a temperatura do fluido refrigerante correspondente à temperatura de parede do tubo de 206,85 °C (domínio "*wall*") aplicada na convergência da simulação.

A complexidade da simulação é determinada pelas grandezas físicas da geometria, refino das malhas, conjunto de equações do modelo matemático, metodologia numérica, quantidades de elementos, número de nós entre outros parâmetros que ditam o processamento. Nesse aspecto, o volume de controle adotado

para o reator transpôs um grande desafio, modelando os fenômenos intrínsecos do processo FT em leito fixo com baixa demanda de memória RAM (8 Gb) e tempo de processamento (23 minutos por iteração), valores em conformidade com os limites computacionais.



Figura 5.3: Dimensões da geometria do volume de controle com domínio "*wall*".

### 5.3.6. Análise de Escoamento

Os escoamentos que dependem do tempo podem ser especificados como estacionários ou transientes. O regime estacionário é aquele que as características não variam com o tempo. Por outro lado, o regime transiente pode ocorrer por mudanças nas condições de contorno, como em partidas de equipamentos rotativos ou, ainda, pelas características inerentes do próprio escoamento; este comportamento, frequentemente, tem repetições cíclicas de um estado semiestacionário para outro.

Nesse sentido, nos processos FT em leito fixo, o escoamento turbulento é passível de ocorrer em pontos de maior velocidade do meio reacional. A rigor, no sistema modelado o estado estacionário nunca poderá ser alcançado, pois certos aspectos das condições de escoamento são constantemente alterados com o tempo, contudo, para fins propostos será tratado como permanente.

## 5.3.7. Avaliação da Perda de Carga

A perda de carga é uma das preocupações nas indústrias químicas em geral, pois impacta diretamente no dimensionamento das máquinas motrizes e consumo de energia, portanto, sua otimização deve ser tratada dentro dos melhores critérios. Nos reatores FT, devido às dimensões do equipamento e severidade do processo, torna-se relevante a precisão dos cálculos evitando qualquer excesso desnecessário. Sob este aspecto, o modelo baseado na equação de Ergun, sob a influência de parede na velocidade "*bulk*", nas condições da Unidade de Hidrogenólise da Glicerina (escala piloto) tomado como exemplo, apresentou um erro menor que 1,63 % na comparação entre o valor teórico e medido, conforme a Tabela 5.1.

Unidade de Hidrólise	da Glicerina
Diametro do reator	4,95 cm
Área transversal	19,05 cm <sup>2</sup>
Espessura do leito fixo	60 cm
Vazão volumétrica	2,71 N L/s
Densidade da esfera	4150 Kg/m <sup>3</sup>
Volume da esfera	1,41E-08 m <sup>3</sup>
Massa total de esferas	3,3 Kg
Razão D/dp	20,867
Porosidade	0,423
Porosidade de ZouYu	0,430
Velocidade superficial	1,423 m/s
Velocidade "bulk"	1,294 m/s
Perda de Carga Calculada	864 mm H <sub>2</sub> O
Perda de Carga Medida PDI	850 mm H <sub>2</sub> O

**Tabela 5.1:** Comparação entre a perda de carga calculada por Ergun modificado e medida por PDI nas condições da Unidade de Hidrogenólise da Glicerina.

Com isso, apesar da preocupação de alguns técnicos em relação à perda de carga, devido à elevada altura de recheio compondo o leito do reator FT. Os cálculos do modelo aplicado revelam uma perda de carga da ordem de 0,68 bar, valor considerado compatível com o estimado pela literatura de 3,0 bar, se acrescidos de outras perdas de pressão que ocorrem no equipamento, como nos bocais de alimentação e distribuidores internos.

## 5.3.8. Sistema de Resfriamento - "Catcooler"

Não faz parte do escopo apresentar um projeto detalhado do reator multitubular em leito fixo conferindo um sistema de resfriamento para o calor gerado pela exotermia da reação FT.

Neste contexto, pode se dizer que o sistema de resfriamento do reator é semelhante ao lado casco de um permutador feixe tubular, contendo fluido refrigerante de "água + vapor" dimensionado para efetuar a troca térmica com o lado tubo contendo o catalisador, o recheio e o meio reacional. Obviamente, com uma instrumentação capaz de manter a temperatura de parede constante ao longo do tubo em 206,85 °C, considerando a sinergia entre os tubos do feixe e a sua dinâmica interna, para estabelecer as condições da modelagem em CFX. Um exemplo deste princípio é visto nos *"catcoolers"* instalados nas unidades de RFCC (Unidade de Craqueamento Catalítico de Resíduos da Petrobras), em que o catalisador quente do regenerador é resfriado com condensado de água a uma temperatura prescrita para geração de vapor. Baseado nesta analogia, o resfriamento do reator FT deve ser especificado para produção de vapor saturado de 206,85 °C (480 K).

#### 5.4. Resultados das Simulações

### 5.4.1. Programa Fortran

O perfil de rendimentos e o balanço material dos produtos FT no reator computacional foram reproduzidos a partir de um programa em Fortran contendo os cálculos de distribuição de número de carbono ASF, classificação de produtos sugerida por Kroschwitz, estudo de seletividade de hidrocarbonetos e oxigenados por famílias dos autores Marion, Bertoncini, Hugues e Forestière (DGMK) para uma capacidade de 500 bbl/dia, além das hipóteses citadas nas condições do projeto Arge Sasol em leito fixo. Neste programa, foram adicionados a equação de distribuição de Song em função da temperatura de reação, resistência a difusão de Thiele, perda de carga sob influência de parede de Di Felice e Gibilaro e cinética de Sarup - Wojciechowski com

catalisador de cobalto suportado. O programa em Fortran está editado no Apêndice I, e seus resultados resumidos nas Tabelas 5.2 e 5.3.

Tubo Posição	Altura z (m)	CO NCO (kgmol/hora)	H <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (kgmol/hora)	H <sub>2</sub> O NH <sub>2</sub> O (kgmol/hora)	C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> NGG (kgmol/hora)	C <sub>5</sub> - C <sub>17</sub> NND (kgmol/hora)	C <sub>18</sub> - C <sub>30</sub> NCC (kgmol/hora)	Total NTT (kgmol/hora)
A (001)	0,0157	0,2226	0,4452	0,0001	0,0000	0,0000	0,0000	0,6679
B (192)	3,0144	0,1967	0,3934	0,0260	0,0025	0,0019	0,0001	0,6206
C (383)	6,0131	0,1708	0,3417	0,0519	0,0049	0,0038	0,0002	0,5734
D (574)	9,0118	0,1450	0,2901	0,0777	0,0074	0,0058	0,0003	0,5263
E (765)	12,011	0,1193	0,2386	0,1034	0,0099	0,0077	0,0004	0,4793

Tabela 5.2: Distribuição e rendimentos dos produtos no tubo computacional.

Tabela 5.3: Distribuição e rendimentos dos produtos no reator computacional (2050 tubos).

Reator Posição	Altura Z (m)	CO WCO (ton/d)	H <sub>2</sub> WH <sub>2</sub> (ton/d)	H <sub>2</sub> O WH <sub>2</sub> O (ton/d)	C <sub>1</sub> - C <sub>4</sub> WGG (ton/d)	C <sub>5</sub> - C <sub>17</sub> WND (ton/d)	C <sub>18</sub> - C <sub>30</sub> WCC (ton/d)	Total WTT (ton/d)
A (001)	0,0157	306,73	44,15	0,12	0,02	0,06	0,01	351,09
B (192)	3,0144	271,05	39,02	23,07	4,76	11,57	1,64	351,10
C (383)	6,0131	235,42	33,89	45,99	9,49	23,05	3,27	351,11
D (574)	9,0118	199,87	28,77	68,86	14,21	34,52	4,89	351,11
E (765)	12,011	164,41	23,67	91,67	18,91	45,95	6,51	351,12

Os resultados de distribuição e classificação dos produtos FT calculados a partir do simulador computacional revelam a conversão de 46,4 %, seletividade à gasolina e diesel de 28,2 % e produção de 516 bbl/dia de hidrocarbonetos. Nos gráficos da Figura 5.4 estão plotados os valores de consumo do gás de síntese, produção do gás combustível + GLP, nafta + gasolina + diesel, ceras de parafina e vapor d'água formado. É importante observar que a cinética de Sarup – Wojciechowski tem um comportamento linear quanto à regressão do gás de síntese e formação dos produtos, aproximando da cinética de primeira ordem.



Figura 5.4: Distribuição dos produtos no tubo (esquerda) e no reator (direita).

### 5.4.2. Fluidodinâmica Computacional

## 5.4.2.1. Regime Estacionário

A simulação estacionária foi desenvolvida para cálculos de quantidade de movimento, fração molar, transferência de calor e turbulência do volume de controle formado pelas seções A, B, C, D e E do reator computacional.

### 5.4.2.1.1. Campo de Velocidades

A velocidade superficial do reator computacional é estimado em 0,13 m/s, entretanto, os resultados das velocidades do leito em coordenada cartesiana u, v e w da simulação estacionária em CFX calculados para os cinco pseudocomponentes do meio reacional têm alta variância, conforme os valores médios, máximos e mínimos apresentados na Tabela 5.4 e ilustrados pela Figura 5.5. No espectro estatístico, esta alta variância das velocidades dos pseudocomponentes mostra a dispersão dos valores e existência do regime turbulento no campo de velocidades do leito.

		Α	В	С	D	E
GC + GLP (m/s)	Média	0,626894	0,371220	0,331275	0,297721	0,271790
	Máximo	6,889170	4,273110	3,393730	2,722440	2,299130
	Mínimo	0,003694	0,002855	0,002252	0,000753	0,001449
Nafta, Gasolina e Diesel (m/s)	Média	0,255941	0,238712	0,225216	0,205355	0,187337
	Máximo	4,164300	1,068480	1,429830	0,430795	0,377096
	Mínimo	0,003811	0,004742	0,001140	0,002762	0,002322
Parafinas (baixa + média + alta massa molar) (m/s)	Média	0,199417	0,166878	0,174565	0,170540	0,157125
	Máximo	2,592040	0,917216	1,209080	0,574878	0,359635
	Mínimo	0,000733	0,001609	0,001291	0,002201	0,001699
Gás de Síntese (m/s)	Média	0,461881	0,459458	0,436430	0,403093	0,370405
	Máximo	5,637150	4,667930	3,174580	1,479460	1,759300
	Mínimo	0,002784	0,005185	0,004433	0,002922	0,002801
Vapor d'água (m/s)	Média	0,951073	0,461323	0,412702	0,372417	0,332533
	Máximo	10,480400	8,530430	5,189770	3,112850	3,335040
	Mínimo	0,004052	0,002675	0,003524	0,001747	0,002050

**Tabela 5.4:** Velocidades dos pseudocomponentes nos volumes de controle (meio reacional) A, B, C, D e E.

Devido à hidrogenação seguida de polimerização do processo FT há um incremento das densidades e massas molares ao longo do reator com redução volumétrica do meio reacional. Esse fator mais a variação da área de escoamento dada pela porosidade do leito afetam o campo de velocidades. Assim, as mudanças das propriedades do meio reacional têm efeito no escoamento e transferência de calor, com influência nos perfis de temperaturas tanto na direção radial quanto na axial, obviamente, menores que a falta de fluxo de calor com geração de pontos quentes na região central do volume de controle no estacionário e disparos de temperatura no transiente.



**Figura 5.5:** Campo de velocidades do volume de controle (Simulação estacionária - Seção CE) dos pseudocomponentes (gás combustível + GLP, nafta + gasolina + diesel, ceras de parafina, vapor d'água e gás de síntese).

# 5.4.2.1.2. Perfil de Temperaturas

O perfil térmico do meio reacional e camadas do leito, incluindo os recheios, catalisadores e os pseudocomponentes do volume de controle calculado pelas equações de transporte do modelo proposto, tem temperaturas máximas e mínimas entre 237,33 °C e 223,00 °C com predominância de temperaturas próximas de reação de 227,33 °C, conforme os resultados apresentados nas Tabelas 5.5, 5.6, 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10 desta simulação estacionária de 60, 120, 180 e 240 iterações.

Tabela 5.5: Convergência e ite	erações da temperatura	da simulação estacionária	- Caso A
--------------------------------	------------------------	---------------------------	----------

Α	6 Máxima	i0 Mínima	1: Máxima	120 Máxima Mínima		180 Máxima Mínima		40 Mínima
Camada 1	233,921	227,089	234,349	227,460	234,325	227,552	234,181	227,515
Camada 2	229,197	226,568	229,729	227,041	229,831	227,045	229,862	226,946
Camada 3	229,182	224,480	229,405	225,310	229,526	225,501	229,467	225,411
Camada 4	230,096	223,117	230,117	223,242	230,150	223,421	230,159	223,198

B Camada 1 Camada 2 Camada 3	60		120		180		240	
	Máxima	Mínima	Máxima	Mínima	Máxima	Mínima	Máxima	Mínima
Camada 1	234,674	227,822	233,091	227,596	235,318	227,65	235,666	227,627
Camada 2	230,026	227,020	230,054	226,992	230,122	227,262	230,102	227,264
Camada 3	229,504	225,291	229,416	225,327	229,627	224,936	229,542	225,291
Camada 4	230,150	223,004	230,147	223,663	230,227	223,543	230,245	223,838

**Tabela 5.6:** Convergência e iterações da temperatura da simulação estacionária – Caso B.

**Tabela 5.7:** Convergência e iterações da temperatura da simulação estacionária – Caso C.

С	6 Máxima	0 Mínima	1: Máxima	20 Mínima	18 Máxima	30 Mínima	24 Máxima	40 Mínima
Camada 1	236,523	227,900	236,478	227,89	236,474	227,881	236,477	227,876
Camada 2	230,185	227,262	230,152	227,28	230,135	227,273	230,100	227,277
Camada 3	229,631	225,437	229,626	225,462	229,712	225,404	229,710	225,445
Camada 4	230,207	223,267	230,312	223,900	230,334	223,951	230,334	224,008

**Tabela 5.8:** Convergência e iterações da temperatura da simulação estacionária – Caso CE.

CE	6 Máxima	0 Mínima	12 Máxima	20 Mínima	18 Máxima	30 Mínima	24 Máxima	10 Mínima
Camada 1	236,438	227,858	236,389	227,847	236,389	227,840	236,389	227,835
Camada 2	230,078	227,129	230,032	227,172	230,016	227,164	230,023	227,168
Camada 3	229,525	225,101	229,541	225,108	229,637	225,167	229,622	225,073
Camada 4	230,123	222,651	230,236	223,359	230,246	223,457	230,248	223,371

 Tabela 5.9:
 Convergência e iterações da temperatura da simulação estacionária – Caso D.

D	60 Máxima	Mínima	120 Máxima	Mínima	180 Máxima	Mínima	240 Máxima	Mínima
Camada 1	236,855	227,985	236,709	227,971	236,832	227,970	236,832	227,970
Camada 2	230,472	227,432	230,451	227,426	230,432	227,419	230,423	227,415
Camada 3	229,739	225,653	229,754	225,462	229,791	225,494	229,797	225,481
Camada 4	230,362	223,650	230,422	224,047	230,429	224,101	230,431	224,101

E	60 Máxima	Mínima	120 Máxima	Mínima	180 Máxima	Mínima	240 Máxima	Mínima
Camada 1	237,297	228,086	237,283	228,075	237,263	228,067	237,210	228,055
Camada 2	230,751	227,607	230,750	227,609	230,749	227,604	230,733	227,599
Camada 3	229,915	225,629	229,977	225,655	229,966	225,660	229,981	225,674
Camada 4	230,471	223,729	230,526	224,165	230,529	224,152	230,535	224,177

Tabela 5.10: Convergência e iterações da temperatura da simulação estacionária – Caso E.



Figura 5.6: Perfil de temperaturas da simulação Estacionária – Casos A, B, C, CE, D e E.

Os valores estão em conformidade com a temperatura da reação 227,33 °C prescrita do processo LTFT, garantindo um fluxo de calor na direção radial através de gradientes entre 30,48 °C e 16,15 °C do meio reacional e parede para a temperatura do fluido refrigerante de 206,85 °C, calculados para os casos estacionários A, B, C, D, e E. Analogamente, gradientes entre 32,98 °C e 18,65 °C para a temperatura do fluido refrigerante de 204,35 °C calculado, exclusivamente, para o caso estacionário CE. O número de Nusselt selecionado para estas simulações foi baseado no modelo DIXON e DONGEREN (1997), publicado no artigo "*The influence of the tube and particle diameters at constant ratio on heat transfer in packed beds*", com resultados bastante semelhantes aos dos experimentos, isentos de zonas excessivamente quentes ou frias, e com predominância de temperaturas entre 225,0 e 229,1 °C no leito.

Na direção axial, temos também um fluxo de calor capaz de manter a temperatura de referência de 227,33 °C praticamente invariável, conforme a equação de balanço de energia que prevê o termo  $\partial T/\partial z = 0$  evitando conflitos de temperatura entre os modelos ASF e Song de probabilidade de crescimento da cadeia alfa e temperatura de referência da reação. Esses resultados comprovam a consistência do meio reacional na modelagem do reator Arge Sasol, validando as hipóteses aplicadas.

A simulação do Caso CE efetuada para a seção C, com a temperatura de parede do tubo estabelecido em 204,35 °C ou 2,5 °C menor que as demais simulações, foi efetuada com objetivo de melhor precisar a "sensibilidade" da temperatura do leito e apresenta no seu perfil uma quantidade maior de temperaturas próximas às de referência da reação 227,33 °C, portanto, esta simulação tem um menor desvio padrão.

Com este perfil térmico, o reator computacional no estado estacionário mantém as condições da cinética FT, atendendo a conversão e seletividade prevista. Bem como, recupera energia correspondente à carga térmica da "exotermia" da reação na forma de vapor, facilitando o controle dos disparos de temperatura e garantindo a maximização da gasolina e diesel, conforme condição, provavelmente, adotada pela Sasol para abastecer o mercado da África do Sul.

As figuras referentes aos casos estacionários apresentam como tendência temperaturas maiores nas regiões centrais do volume de controle, diminuindo no

sentido radial a medida que se aproxima das paredes, entretanto, sem a perfeita "concentricidade" de um leito homogêneo. Esse fenômeno é atribuído à distribuição de catalisador configurado como termo fonte no leito.

Em particular, o Caso CE apresenta as bordas da camada 04 com temperaturas mínimas de 223,37 °C e pontos quentes na camada 01 com temperaturas de 236,39 °C no volume de controle, fato esse justificado pela existência, neste ponto, de partículas de catalisador (subdomínio) como termo fonte com o meio reacional e paredes, liberando calor conforme a cinética exotérmica local, o que é possível visualizar na Figura 5.7., que contém nos pontos quentes presença de partículas de catalisador. Assim, a modelagem é heterogênea com topologia tridimensional sob efeitos do catalisador e, portanto, a "concentricidade" no perfil de temperatura tem forte dependência com a dispersão de catalisador tratada como termo fonte no interior do volume de controle.



**Figura 5.7:** Vista em corte do perfil de temperatura sob efeito da distribuição de catalisadores no volume de controle – Caso CE.

Para facilitar futuras comparações, os dados dimensionais do simulador de altura, diâmetro do reator, diâmetro do tubo e número de tubos são do reator Arge

Sasol e o catalisador de cobalto em leito fixo com distribuição dos experimentos da UNSIX.

#### 5.4.2.2. Regime Transiente

A literatura cita o valor de -158 kJ/mol de – CH<sub>2</sub> – para a entalpia da reação do gás de síntese de formação de hidrocarbonetos e água a 250 °C e atribui a esta entalpia dificuldades de controle de temperatura no início do processo quando o catalisador está na sua máxima atividade. Segundo cálculos termodinâmicos, a "exotermia" da reação FT num sistema adiabático promove temperaturas acima de 1000 °C em poucos minutos. Fenômeno com este comportamento foi verificado nos registros do P&I em junho/2004, através do termopar TIC 10406 no reator da planta piloto UNSIX, provocando instabilidades e sinterização do catalisador, após atingir 480 °C no "*trend*" a uma taxa de 33 °C por minuto.

Nos resultados das simulações transientes dos Casos F, G, H e I apresentados na Tabela 5.11 com valores máximos, médios e mínimos da temperatura "*bulk*" entre zero e seis minutos, há decréscimos nos gradientes de temperatura com a evolução do tempo em minutos, ou seja, a derivada dT/dt é decrescente, em decorrência da "aproximação" do estado pseudo estacionário com o avanço das iterações do transiente.

A título de esclarecimento, o valor adotado em toda tese para a entalpia da reação FT é -158 kJ/mol  $-CH_2$ - formado a 250 °C. Entretanto, há algumas variações neste valor conforme autoria, por exemplo, -167 kJ/mol a 220 – 270 °C, segundo CNL/NNPC, ou -157 kJ/mol –  $CH_2$  – formado a 200 – 250 °C de acordo com CLARKE (2000) ou ainda, aproximadamente, - 145 kJ/mol –  $CH_2$  – editado por STEYNBERG, DRY e BREMAN (2004) no estudo de reatores.

<u>\</u>		Arge Sasol	Cat Ferro	Arge Sasol	Cat Cobalto	Simulador	Cat Cobalto	Simulador	Cat Cobalto
		Caso F -	- 500 bbl/d	Caso G -	1500 bbl/d	Caso H -	3000 bbl/d	Caso I - 4	4000 bbl/d
	·	Temp mín°C	Temp máx°C	Temp mín°C	Temp máx°C	Temp mín°C	Temp máx°C	Temp mín°C	Temp máx°C
0 min	Máx	227,33	228,46	227,33	228,46	227,33	228,46	227,33	228,46
1 min	Máx	229,44	244,89	232,97	276,88	237,88	324,84	241,27	356,80
	Méd	228,34	239,97	229,95	259,91	231,87	289,52	233,30	309,34
	Mín	227,38	232,67	227,38	232,67	227,38	232,67	227,38	232,67
2 min	Máx	232,13	250,35	241,07	295,26	254,40	362,51	263,31	407,38
	Méd	229,73	244,40	233,95	275,09	239,96	321,04	244,06	351,69
	Mín	227,38	232,67	227,38	232,67	227,38	232,67	227,38	232,67
3 min	Máx	234,05	252,84	247,03	303,32	266,56	379,13	279,56	429,66
	Méd	230,95	246,99	237,61	283,80	247,41	339,03	253,99	375,84
	Mín	227,38	232,67	227,38	232,67	227,38	232,67	227,38	232,67
4 min	Máx	235,33	254,26	251,05	307,81	274,81	388,43	290,59	442,11
	Méd	231,94	248,72	240,64	289,54	253,59	350,85	262,25	391,70
	Mín	227,38	232,67	227,38	232,67	227,38	232,67	227,38	232,67
5 min	Máx	236,18	255,16	253,73	310,61	280,25	394,17	297,99	449,93
	Méd	232,74	249,97	243,10	293,63	258,60	359,29	268,95	403,02
	Mín	227,38	232,67	227,38	232,67	227,38	232,67	227,38	232,67
6 min	Máx	236,75	255,74	255,51	312,45	283,93	397,95	303,00	455,15
	Méd	233,38	250,91	245,08	296,71	262,66	365,63	274,40	411,55
	Mín	227,38	232,67	227,38	232,67	227,38	232,67	227,38	232,67

**Tabela 5.11:** Simulação transiente do perfil de temperatura em condições adiabáticas dos Casos F (500 bbl/d), G (1500 bbl/d), H (3000 bbl/d), e I (4000 bbl/d).

## 5.4.2.2.1. Casos Simulados

Durante os testes exploratórios na UNSIX, houve disparos de temperatura em algumas corridas, prejudicando o andamento do cronograma. A enorme intensidade desses disparos, pareceu inviável na época, qualquer solução via resfriamento de leito, mesmo tendo o pioneirismo em estudos de "*gas to liquid*" e reconhecida vocação em hidrogenação, e ainda, saber que os maiores reatores industriais a exemplo da Shell e Sasol são do tipo multitubular em leito fixo, o que motivou um tratamento especial do fenômeno na presente tese.

Com objetivo de reproduzir este fenômeno computacionalmente foram executadas as simulações dos Casos F, G, H e I enumeradas com quantidades de

-  $CH_2$  – baseados na produção de 500 bbl/d, 1500 bbl/d, 3000 bbl/d e 4000 bbl/d, conforme ilustradas pelas Figuras 5.8, 5.9, 5.10 e 5.11, correspondentes.

**Caso F** – Simulação transiente do reator Arge Sasol com taxa de reação equivalente a produção de 500 bbl/dia com catalisador de ferro em meio adiabático. Neste caso, verificou-se que o reator atingiu no primeiro minuto a temperatura máx. de 244,89 °C, ou seja, uma elevação de 21,89 °C, provavelmente, por ainda não ter atingido o seu estado pseudoestacionário. Apesar de apresentar alguns pontos quentes no recheio, a temperatura máxima após 6 minutos foi de apenas 255,74 °C, com taxa de elevação média de 4,55 °C/min. no período. Portanto, a taxa inicial não foi sustentada e, assim, esta condição pode ser perfeitamente controlada por um sistema de resfriamento simples. Desta forma, pode-se afirmar que a condição de operação da Sasol de 500 bbl/dia não apresenta riscos preocupantes de disparos de temperatura devido a baixa atividade dos catalisadores aplicados em seu processo.

**Caso G** – Simulação transiente do reator Arge Sasol com taxa de reação equivalente a produção de 1.500 bbl/dia com catalisador de cobalto suportado em meio adiabático. Segundo a literatura, os catalisadores de cobalto são três vezes mais ativos que os de ferro. Esta taxa de reação aplicada ao reator Arge Sasol, teoricamente, resulta numa produção de 1.500 bbl/dia, considerando apenas o fator de multiplicidade na taxa de reação. Neste caso, verificou-se que o reator atingiu no primeiro minuto a temperatura máx. de 276,88 °C, ou seja, uma elevação de 48,42 °C. A temperatura máx. após 6 minutos foi de 312,45 °C com taxa de elevação média de 14,00 °C/min. no período. Comparando os Casos F e G, a taxa de elevação média do Caso G é bem superior ao Caso F, exigindo um sistema de resfriamento de melhor desempenho, similar a um "*cat-cooler*" provido com malha de resposta rápida, conforme sugerido na tese.

**Caso H –** Simulação transiente do reator Arge Sasol com taxa de reação equivalente a produção de 3.000 bbl/dia e catalisador de cobalto suportado em meio adiabático. Esta simulação transiente pretende atingir uma taxa de reação "seis

vezes" maior que a taxa de referência prevista para as condições do reator Arge Sasol. Neste caso, verificou-se que o reator atingiu no primeiro minuto a temperatura máx. de 324,84 °C, ou seja, uma elevação de 96,38 °C. A temperatura máx. após 6 minutos foi de 397,95 °C com taxa de elevação média de 28,25 °C/min. no período. Esta taxa de elevação de temperatura é comparável ao do disparo ocorrido na UNSIX de 33,0 °C, quando houve a parada da unidade e perda de catalisador por sinterização.

**Caso I –** Simulação transiente do reator Arge Sasol com taxa de reação equivalente a produção de 4.000 bbl/dia e catalisador de cobalto suportado em meio adiabático. Hipoteticamente, esta simulação transiente pretende uma taxa de reação "oito vezes" maior que a taxa de referência prevista para as condições do reator Arge Sasol. Neste caso, verificou-se que o reator atingiu no primeiro minuto a temperatura máx. de 356,80 °C, ou seja, uma elevação de 128,34 °C. A temperatura máx. após 6 minutos foi de 455,15 °C com taxa de elevação média de 37,78 °C/min. no período. Provavelmente, trata-se de uma condição inviável em termos de controle de temperatura de reação FT por qualquer princípio de resfriamento aplicável em leito fixo.

Para uma melhor visualização da elevação de temperatura dos Casos F, G, H e I, foram plotadas as temperaturas mínimas e máximas da Tabela 5.11 dessa simulação transiente de 6 minutos, no gráfico de tendências da Figura 5.8 (temperatura <sup>o</sup>C x tempo min.).







Figura 5.9: Temperatura adiabática da simulação transiente - Caso F.



Figura 5.10: Temperatura adiabática da simulação transiente - Caso G.



Figura 5.11: Temperatura adiabática da simulação transiente - Caso H.



Figura 5.12: Temperatura adiabática da simulação transiente - Caso I.

Um futuro promissor para a tecnologia FT depende do desenvolvimento de catalisadores de maiores conversão, seletividade e estabilidade. Sabendo que, no estágio atual, os reatores são ainda de enormes dimensões devido às peculiaridades da transformação "*gas to liquid*", elevar a capacidade e reduzir o volume são um grande desafio. Isto pode ser visto no histórico da Figura 5.13, onde é apresentado o "*scale up*" do reator CFB (esquerda) de 4,3 vezes e SAS (direita) de 6,7 vezes, com respectivas variações de 1,6 e 2,1 vezes nas dimensões. Nesta proporcionalidade, observa-se que o aumento da capacidade não é somente devido às dimensões, mas também à troca térmica, posto que um resfriamento eficiente permite taxas maiores de reação, refletindo diretamente na produção. Partindo dessa hipótese, os resultados dos Casos F e G mostram que o reator Arge Sasol pode alcançar a produção de até 1500 bbl/d, apenas atuando no seu sistema de resfriamento.

![](_page_203_Figure_2.jpeg)

Figura 5.13: Exemplo de "scaleup" dos reatores CFB e SAS da Sasol (STEYNBERG, 2004).

#### 5.4.2.2.2. Disparos de Temperatura

Apesar do reator experimental não possuir resfriamento catalítico do seu meio reacional baseado nos "*catcoolers*" de RFCC e, ainda, não ser um sistema rigorosamente adiabático, o comportamento gráfico do perfil de temperatura mostra a intensidade de um disparo de temperatura na sua forma real e a relevância de se ter soluções de engenharia no controle desse fenômeno, antes de qualquer otimização de processo.

Mais especificamente, observa-se no tempo 2 minutos do gráfico representado na Figura 5.14 esquerda, que ocorreu a intervenção operacional para deter a elevação súbita da temperatura, atuando na taxa de reação e variáveis de resfriamento, porém, a malha de controle atua inibindo apenas momentaneamente. Em seguida, o processo responde com a mesma intensidade, eliminando qualquer possibilidade de estabilizar numa condição adequada e de forma sustentável. Nesta mesma Figura 5.14 direita estão plotados os resultados da simulação transiente de 6 minutos dos Casos F, G, H e fins disparo de Ι, para de comparação do temperatura reproduzido computacionalmente.

![](_page_204_Figure_4.jpeg)

**Figura 5.14:** Ocorrência experimental de disparo de temperatura (junho/2004 – TIC10406) (esquerda). Reprodução computacional dos disparos de temperatura ocorridos em junho de 2004 da TIC-10406 (direita).

#### 5.5. Iteração e Convergência em CFX

Não é escopo da presente tese uma discussão profunda de convergência das equações de momento e massa, transferência de calor, turbulência e fração volumétrica simuladas no reator. Contudo, considerando que valores de RMS menores que 1 x 10<sup>-5</sup> são aceitos como de excelente convergência, 1x 10<sup>-4</sup> de boa convergência e 1 x 10<sup>-3</sup> de razoável convergência.

Verifica-se pelo comportamento dos valores de RMS das equações de momento e massa, juntamente com a de transferência de calor obtido com 120 iterações um RMS menor que 1 x 10<sup>-5</sup>, portanto, de excelente convergência. Os casos da simulação estacionária foram encerradas com 240 iterações, a modelagem composta por 32 equações citadas, consumindo um tempo de processamento de 23 minutos por iteração e total de 23 horas de cada caso especificado com "*time step*" padrão e RMS 1 x 10<sup>-5</sup>. Observa-se, também, que entre as quantidades de 60 e 240 iterações realizadas nos casos estacionários, a variação do perfil de temperaturas não passa de 0,8 °C, ou seja, a simulação apresenta uma boa convergência para o balanço de energia com apenas 60 iterações e RMS igual a 1 x 10<sup>-4</sup>.

Por outro lado, as equações de fração volumétrica têm apenas razoável convergência, uma vez que, apresenta valores de RMS na ordem de 1 x 10<sup>-3</sup>, mesmo com 240 iterações. Apesar de ter este fenômeno atenuado com a elevação da concentração de produtos e diminuição do gás de síntese ao longo do reator, principalmente dos produtos com média massa molar, o que faz suspeitar que existe uma influência de natureza numérica nesse sistema entre a fração volumétrica e massa molar na convergência das equações.

Por fim, na simulação transiente, realizou-se 281 iterações, divididos em 51 iterações para o intervalo de 0 a 1 segundos, 55 iterações para o intervalo de 1,1 a 10 segundos e 175 iterações para o intervalo 11 a 360 segundos, consumindo um tempo

de processamento de 20,7 minutos por iteração e, somando um total de 97 horas por caso transiente simulado.

## 5.6. Comentários Adicionais

A validação computacional poderia ser simples e direta se não fossem os entraves para uma livre comparação dos dados da Sasol e resultados computacionais de rendimentos, produtos formados e condições operacionais. Apesar dessas dificuldades, é um avanço comparar os valores dos casos simulados do reator, na condição estacionária, com os dados reais das dimensões do reator e elenco de distribuição de combustíveis, na África do Sul, estimados a partir da capacidade de produção de hidrocarbonetos da Sasol de 500 bbl/dia, além de obter, com boa aproximação, os pontos do disparo de temperatura de um evento ocorrido em planta piloto UNSIX através de uma simulação transiente.

Estas comparações comprovam a consistência da modelagem desenvolvida e baixos desvios nas simulações realizadas, sem óbices para validação. Conforme comentado, o reator computacional é uma integração de conhecimentos oriundos de inúmeras fontes, parte de publicações do reator Arge Sasol baseadas nas dimensões e configurações, parte dos resultados de mais de 3 mil horas de testes exploratórios em planta piloto instalada na UNSIX, envolvendo os internos mais o meio reacional, inclusive as propriedades do catalisador e, ainda, complementados por modelos matemáticos, entre eles, cinética de reação, resistência à difusão, distribuição de número de carbonos, seletividade de produtos, perda de carga, quantidade de movimento e transferência de calor, justificados ao longo de toda tese, alguns deles desenvolvidos por outros pesquisadores e aqui aproveitados.

Uma validação que compara diretamente as condições de processo, produtos formados e rendimentos obtidos é o desejado, mas não o viável para essa tecnologia, uma vez que são informações restritas (Vide Tabela 5.12). Por isso, o desenvolvimento dessa pesquisa torna-se, às vezes, árdua e ingrata, tanto pelo grau de dificuldade

quanto pelas incertezas envolvidas, podendo gerar interpretações contraditórias em trilhos opostos e, ainda, preconceitos por falta de credibilidade dos resultados e interações. Esse ambiente é vivido na tecnologia FT, eliminá-lo é um desafio para os futuros pesquisadores.

	Reator Arge Sasol	Reator Computacional
Diâmetro do reator	3 m	49,25 mm
Altura do reator	12 m	12 m
Número de tubos	2050	1
Diâmetro do tubo	50 mm	49,25 mm
Volume total do reator	84 m <sup>3</sup>	149 ml
Volume do feixe de tubos	48 m <sup>3</sup>	Na
Tipo de catalisador	Ferro	cobalto suportado
Tamanho do catalisador	nd	pellets de 3 mm
Tamanho do recheio	nd	esferas de 4,37 mm
Temperatura da reação	230,0 ºC	227,85 ºC
Temperatura lado casco	220, 0 ºC	204,35 – 206,85 °C
Pressão do reator	27 bar	21 bar
Conversão	45%	46%
Seletividade a gasolina	nd	28%
Vazão de gás de síntese	nd	351,1 ton/dia (1)
Capacidade de produção	500 bbl/d	516 bbl/d
Razão molar	2	2
Perda de carga do leito	3 bar	0,68 bar (2)
Disparo de temperatura	33 ºC/min (3)	28,3 ºC/min (4)
		37,8 ºC/min (5)

**Tabela 5.12:** Quadro comparativo das dimensões do reator Arge Sasol, Planta Piloto UNSIX e Simulação Computacional.

(1) Extrapolado para 2050 tubos.
(2) Perda de carga somente do leito fixo.
(3) Experimental.
(4) Caso H: 3.000 bbl/d.
(5) Caso I: 4.000 bbl/d.

#### 5.7. Palavras de Reconhecimento

Finalizando, foi contabilizado neste trabalho uma vasta pesquisa concentrada em mais de cem "*papers*", três mil horas de testes exploratórios em planta piloto, algumas centenas de cromatografias gasosa e líquida, participação em workshops patrocinados pela Petrobras, entre outros, em busca da melhor informação e conhecimento da tecnologia FT. Entretanto, não se pode deixar de citar, de forma especial, a obra "Fischer Tropsch Technology", editada por STEYNBERG e DRY em (2004), a qual foi, sem dúvida, uma relevante fonte de consulta na presente tese.

# 6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 6.1. Conclusões

O enfoque da tese está concentrado na produção de gás de síntese a partir do gás natural e maximizações de combustíveis líquidos mais ceras de alta massa molar. No entanto, a tecnologia Fischer Tropsch é muito mais ampla, podendo ser acoplada a fontes como carvão, biomassa, resíduos de petróleo, gás de plataforma, entre outros, na obtenção do gás de síntese e, ainda, catalisadores seletivos a produtos puros de alta qualidade, consequentemente de maior valor agregado, elevando a viabilidade econômica, contribuindo com a política ambiental e propiciando à pesquisa um desafio diferenciado.

A pesquisa da tecnologia Fischer Tropsch em unidade piloto tem enorme custo experimental, por se tratar de uma hidrogenação de alta periculosidade, operar em condições severas e possuir cinética extremamente exotérmica. Conforme relatado em capítulos anteriores, as empresas que dominam hoje esta tecnologia investiram, no passado, centenas de milhões de dólares durante décadas em pesquisa e desenvolvimento. Nos experimentos realizados na UNSIX, também foram incontáveis as perdas de catalisador por sinterização, manutenções por deposição e obstrução de carbono, dispendios no atendimento às normas e procedimentos de segurança, e ainda, investimentos em sistemas e equipamentos para atmosferas explosivas, encarecendo demasiadamente os custos operacionais de P&D.

Todas essas dificuldades fazem da pesquisa experimental em planta piloto um processo árduo e ingrato, motivando alternativas menos penosas e mais gratificantes na busca dos resultados pretendidos. Obviamente, há exemplos de limitações intransponíveis em que as aquisições de dados são somente possíveis via experimentos. Na presente tese, este aspecto foi muito bem tratado, com elaboração de experimentos, seleção de dados da literatura de outros pesquisadores e, ainda, recorrendo a usos de modelos e *"softwares"* afins para o desenvolvimento da modelagem e simulação.

Buscou-se a melhor combinação dos recursos computacionais com os experimentais na obtenção de uma ferramenta robusta e versátil capaz de integrar a cinética da reação, balanço de massa, energia, quantidade de movimento e turbulência com as demais grandezas de engenharia de processo num só instrumento de cálculo.

Mais especificamente, a exploração das informações acerca do reator multitubular em leito fixo da Arge Sasol com as recentes publicações de pesquisadores renomados da tecnologia Fischer Tropsch, somados aos experimentos, dão plena convicção de que este projeto computacional tem seu ineditismo e condição de aproveitamento em escala industrial.

E para completar este pensamento, seguem abaixo as principais conclusões da tese:

- As premissas, a cinética de reação, a concentração de catalisador, os modelos matemáticos, as propriedades termodinâmicas, entre outros, corroboram as informações de projeto do reator multitubular Arge Sasol pela autenticidade dos resultados da simulação com os dados publicados do reator;

- Os disparos de temperatura do processo Fischer Tropsch, pela alta "exotermia" da reação, são passíveis de controle em reatores de leito fixo, conforme os modelos e condições de transferência de calor testadas nesta simulação, combinando um sistema de resfriamento e geração de vapor;

 O comportamento do disparo de temperatura dos experimentos apresentados tem grande proximidade com o reproduzido pela simulação transiente do reator em condição "adiabática", ou seja, em poucos minutos o processo pode atingir temperaturas acima de 1000 ºC, previstos pelos cálculos termodinâmicos;

- O perfil térmico do leito é bastante sensível às temperaturas do fluido refrigerante. Na comparação das simulações dos Casos C e CE de 240 iterações, observa-se gradientes de 0,09 °C nas temperaturas máximas e até 0,64 °C nas temperaturas mínimas obtidas no perfil térmico das camadas 1 a 4 do volume de controle, variando apenas 2,5 °C no fluido refrigerante;

 A perda de carga, considerando o efeito de parede em leito fixo, não é crítica a ponto de inviabilizar o projeto, mesmo para dimensões do reator Arge Sasol e nas condições de referências tratadas na tese. Esta pesquisa se encontra bastante avançada, embora não seja finita. A Tabela 2.5 do Capítulo 2 é um indicador do estágio atual da modelagem computacional aplicada nos processos FT, em particular, nos reatores em leito fixo, cujo "obsoletismo" paira entre os modelos disponíveis. Esta situação é decorrente de inúmeras razões, inclusive algumas citadas, como complexidade do processo e custo experimental. Por outro lado, são inegáveis a importância da tecnologia e a necessidade de novos avanços, conforme investimentos e patentes das indústrias de energia. Portanto, sem sombra de dúvidas, deve se dar continuidade às novas investigações acerca dos dados experimentais, modelos matemáticos, aplicativos de engenharia e condições de contorno, para que possam ser testadas e homologadas. Para assim, atender futuros desafios com outros fenômenos relevantes, de forma semelhante às tratadas neste estudo de transferência de calor através da fluidodinâmica computacional.

Nesse sentido, a tese é essencialmente técnica, no entanto, trabalhos econômicos já analisaram e também vêm demonstrando viabilidade e importância como fonte de energia limpa, inclusive adaptada às condições brasileiras. Assim, foi atendido o intuito de contribuir com uma parcela desse desenvolvimento e um caminho promissor para a tecnologia.

Dessa forma, novos pesquisadores poderão vir a compartilhar esta ferramenta e arquitetar novas idéias e soluções para aplicação em um projeto industrial.

#### 6.2. Sugestões para Futuros Trabalhos

O histórico em pesquisa da tecnologia Fischer Tropsch na Petrobras é realizado por quase uma década, considerando o desenvolvimento de catalisador de cobalto, projeto e instalação da unidade, testes em planta piloto na UNSIX e elaboração da tese de doutorado pela FEQ – Unicamp.

Nesse contexto, apesar de outras frentes de pesquisa em andamento nas entidades acadêmicas e empresariais, não se tem notícia de novos produtos de pesquisa da transformação *"gas to liquid"* em escala piloto no País até o presente momento, além da UNSIX.

Apesar dos conhecimentos obtidos e resultados concretos alcançados ao longo desses anos nesta tese, tanto na pesquisa experimental como computacional, o pleno domínio ainda está por vir. Por isso, os programas de investimentos em pesquisa não podem parar.

Para a sua continuidade, espera-se que o escopo aqui apresentado seja uma contribuição relevante para o aproveitamento em futuros trabalhos de modelagem e simulação, para tanto, seguem as recomendações e sugestões afins:

- Testar condições de maior severidade dos parâmetros: temperatura, taxa de reação, concentração catalítica e turbulência;

 Calcular o fluxo de calor e temperatura para outras distribuições de diâmetros de recheio e tubo, condutividades dos materiais, propriedades dos fluidos e catalisadores;

- Avaliar o fator de probabilidade de crescimento da cadeia α na cinética e seu efeito no reator e gerador de vapor (*"catcooler*");

- Analisar os resultados desta simulação com diferentes modelos de transferência de massa, energia e quantidade de movimento, além dos dados experimentais aplicados;

 Configurar novos leitos, volumes de controle, distribuições de catalisador, domínios, elementos de malhas e condições de contorno que propiciem uma menor variança do comportamento térmico e maior aproximação dos dados disponíveis do processo LTFT.

Novos modelos multifásicos em desenvolvimento poderão ser acoplados na transferência de massa e calor entre fases. Com certeza, o desenvolvimento dessas sugestões contribuirá de forma marcante os avanços pretendidos da pesquisa Fischer Tropsch.

# 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDERSON, R. B. Catalysis. New York: Reinhold, 1956.

ANDERSON, R. B. et al. Fischer-tropsch synthesis. some important variables of -the synthesis on iron catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry**, [S.I.], v. 44, p. 391, 1952.

ANDERSON, R. B. et al. Fischer-Tropsch technology. **Journal of Chemical Society**, [S.I.], v. 72, p 3205, 1950.

ANDERSON, R. B.; FRIEDEL, R. A.; AMER. Composition of synthetic liquid fuels: product distribution and analysis of  $c_5$ - $c_8$  paraffin isomers from cobalt catalyst. **Journal** of Chemical Society, [S.I.], v. 2, p. 2307, 1950.

BAI, L.; XIANG, H.W.; LI, Y.W.; HAN, Y.Z.; ZHONG, B. Fuel 81 (2002) 1577

BAIRD, M. J.; SCHEHL, R. R.; HAYNES, W. P. F-T Process Investigated at The Pittsburgh Energy Technology Center Since 1944. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, [S.I.], v. 19, p. 175–191, 1980.

BARBIER, A. et al. Characterization and Catalytic Behavior of Co/SiO2 Catalysts: Influence of Dispersion in the Fischer–Tropsch Reaction. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v. 200, p. 106, 2001.

BARTHOLOMEW, C. H. History of Cobalt Catalyst Design for FTS. In: NATIONAL SPRING MEETING OF THE AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS, 2003. **Anais...** [S.I.: s.n.], 2003.

BAUER, R.; SCHLUNDER, E.U. Effective radial thermal conductivity of packings in gas flow: part I: convective transport coefficient. **International Chemical Engineering**, [S.I.], v. 18, p. 181, 1978.

BERTODANO, M. Lopez; LAHEY, R. T.; JONES, O. C. Development of a k-ε model for bubbly two phase flow, Trans. ASME J. Fluids Eng. 116, p. 128, 1994.

BERTODANO, M. Lopez; LAHEY, R. T.; JONES, O. C. Phase Distribution in Bubble Two Phase Flow in Vertical Ducts, Int. J. Multiphase Flow, 20, p. 805, 1994.

BORKINK, J. G. H.; WESTERTERP, K. R. Influence of tube and particle diameter on heat transport in packed beds. **AIChE Journal**, [S.I.], v. 38, p. 703, 1992.
BROMFIELD, T.C.; COVILLE, N.J. The Effect of Sulfide lons on a Precipitated Iron Fischer-Tropsch Catalyst. **Applied Catalysis A**: General, [S.I.], v. 186, p. 297, 1999.

BUKUR, D. B. et al. Pretreatment Effect Studies with a Precipitated Iron Fischer-Tropsch Catalyst. **Applied Catalysis A**: General, [S.I.], v. 126, p. 85, 1995.

BUKUR, D.B.; SIVARAJ, C. The Fischer-Tropsch Process and Its Influence. Applied **Catalysis A**: General, [S.I.], v. 231, p. 201, 2002.

CAIRNS, E. J.; PRAUSNITZ, J. M. Velocity Profiles in Packed and Fluidized Beds. **Industrial and Engineering Chemistry**, [S.I.], v. 51, p. 1441–1444,1959.

CALDWELL, L.; VAN VUUREN, D. S. On The Formation and Composition of The Liquid Phase in Fischer Tropsch Reactors. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 41, p. 89-96, 1986.

COULTER, K. E.; SAULT, A. G. Effects of Activation on the Surface Properties of Silica-Supported Cobalt Catalysts. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v. 154, p. 56, 1995.

CRESSWELL, D. L. Heat transfer in packed bed reactors. In: LASA, H. I. de. **Proc. NATO ASI on Chem. React. Design Technol**. Ontário: [s.n.], 1986, p. 687.

DECKWER, W. D. F-T Process Alternatives Hold Promise. **Oil & Gas Journal**, [S.I.], p. 198-213, 1980.

DI FELICE, R.; GIBILARO, L. G. Wall effects for pressure drop in fixed beds. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 59, n. 14, p. 3037-40, 2004.

DIXON, A. G. An improved equation for the overall heat transfer coefficient in packed beds. **Chemical Engineering and Processing**, [S.I.], v. 35, p. 323, 1996.

DIXON, A. G. Heat transfer in packed beds of spheres with  $d_t/d_p \le 4$ . In: INTERNATIONAL HEAT TRANSFER CONFERENCE, 10., 1994, Brighton. **Annals...** [S.I.: s.n.], 1994.

DIXON, A. G. The length effect on packed bed effective heat transfer parameters. **Chemical Engineering Journal**, [S.I.], v. 31, p. 163, 1985.

DIXON, A. G. Wall and Particle-Shape Effects on Heat Transfer in Packed Beds. **Chemical Engineering Communications**, [S.I.], v. 87, p. 241, 1990.

DIXON, A. G.; CRESSWELL, D. L. Theoretical prediction of effective heat transfer parameters in packed beds. **AIChE Journal**, [S.I.], v. 25, p. 663, 1979.

DOSI, G. Sources, procedures and microeconomics effects of innovation. **Journal of Economic Literature**, [S.I.], v. 26, no. 3, p. 1120-1171, 1988.

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

DRY, M. E. Chemical Engineering and Catalysis. **Applied Catalysis A**: General, [S.I.], v. 138, p. 319, 1996.

DRY, M. E. Effects of h20 and coz on the activity and composition of iron fischer-tropsch catalysts. In: ANDERSON, J. R.; BOUDART, M. (Eds.). **Catalysis Science and Technology**. [S.I.]: Springer Verlag, 1981, p. 159.

DRY, M. E. Encyclopedia of Catalysis. New York: John Wiley and Sons, 2003.

DRY, M. E. Sasol Route to Fuels. Chemtech, [S.I.], p. 744-750, 1982.

DRY, M. E. The Fischer-Tropsch Process and Its Influence. **Catalysis Today**, [S.I.], v. 71, p. 227, 2002.

DRY, M. E. The fischer-tropsch process: commercial aspects. **Catalysis Today**, [S.I.], v. 6, n. 3, p. 183, 1990.

DRY, M. E. The Sasol Route to Fuels. Chemtech, [S.I.], p. 747, Dec. 1982.

DRY, M. E.; SHINGLES, T.; BOSHOFF, L. J.; OOSTHUIZEN, G. J.; CATAL, J. 15 (1969) 190.

ELBASHIR, N. O.; CHRISTOPHER, B. R. Reaction Pathway and Kinetic Modeling of FT Synthesis Over an Alumina Supported Cobalt Catalyst in Supercritical Hexane. **American Chemical Society**: ACS Division of Petroleum Chemistry, [S.I.], v. 49, no. 2, p. 157, 2004.

ENACHE, D.I. et al. XRD Study of the Influence of Thermal Treatment on the Characteristics and the Catalytic Properties of Cobalt –Based Fischer Tropsch Catalysts. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v. 205, p. 346, 2002.

ERGUN, S. Flow through packed columns. **Chemical Engineering Progress**, [S.I.], v. 48, no. 2, p. 89-94, 1952.

ESPINOZA, R. L. et al. Low Temperature Fischer Tropsch Synthesis From a Sasol Perspective. **Applied Catalysis A**: General, [S.I.], v. 186, p. 13-26, 1999.

FISCHER, F.; PICHLER, H. Ges. Abh. Kenntn. Kohle 13 (1937) 407.

FISCHER, F.; PICHLER, H.; Brennst. Chem. 20 (1939) 41.

FLORY, P. J. Advances in catalysis. **JACS**, [S.I.], v. 58, p. 1877, 1936.

FOX III, J. M. Fischer Tropsch Reactor Selection. **Catalysis Letters**, [S.I.], v. 7, p. 281-292, 1990.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. M. Chemical Reactor Analysis and Design. 2. ed. New York: John Wiley and Sons, 1990.

GRAY, D. and THOMLINSON, G. C. A Tecnical and Economic comparison of Natural Gas and coal Feedstocks for Fischer Tropsch Synthesis. In: PONTES, M. et al. (Eds.). **Natural Gas**: Conversion IV, Studies in Surface Science and Catalysis, v. 107, p. 145, 1997.

HURLBUT, R. S.; PUSKAS, I.; SCHUMACHER, D. J. Fine Details on the Selectivity and Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis over Cobalt Catalysts by Combination of Quantitative Gas Chromatography and Modeling. **Energy & Fuels**, [S.I.],v. 10, p. 537, 1996.

IGLESIA, E. Design synthesis and use of cobalt-based fischer tropsch synthesis catalysts. **Applied Catalysis A**: General, [S.I.], v. 161, p. 59, 1997.

IGLESIA, E. et al. Bimetallic synergy in cobaltruthenium Fischer-Tropsch synthesis catalysts. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v. 143, p. 345, 1993.

IGLESIA, E. et al. Synthesis and Catalytic Properties of Eggshell Cobalt Catalysts for the Fischer-Tropsch Synthesis. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v. 153, p. 108, 1995.

IGLESIA, E.; SOLED, S. L.; FIATO, R. A. Fischer tropsch synthesis on cobalt and rethenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity. **Journal** of Catalysis, [S.I.], v. 137, p. 212, 1992.

IGLESIA, E.; SOLED, S. L.; FIATO, R. A. Fischer-Tropsch synthesis on cobalt and ruthenium. Metal dispersion and support effects on reaction rate and selectivity. **Journal** of Catalysis, [S.I.], v. 137, p. 212, 1992.

JACOBS, P. A.; VAN WOUWE, D. Selective Synthesis of Hydrocarbons via Heterogeneous Fischer Tropsch Chemistry. **Journal of Molecular Catalysis**, [S.I.], v. 17, p. 145, 1982.

JAGER, B. Fischer-Tropsch technology. Paper at Eurogas, [S.I.], v. 96, June 1996.

JAGER, B.; ESPINOZA, R. Fischer-Tropsch technology. **Catalysis Today**, [S.I.], v. 23, p. 17, 1995.

JI, Y.Y. et al. Effect of reaction conditions on the product distribution during Fischer– Tropsch synthesis over an industrial Fe-Mn catalyst. **Applied Catalysis A**: General, [S.I.], v. 214, p. 77-86, 2001.

JOHNSON, B. G., BARTHOLOMEW, C. H., GOODMAN, D. W. The Role of Surface Structure and Dispersion in CO Hydrogenation on Cobalt. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v. 128, p. 231-247, 1991.

JONG, K. P. de; POST, M. F. M.; KOESTER, A. Deposition of Iron From Iron Carbonyls Onto a Working Co-Based Fischer Tropsch Catlyst: The serendipitous discovery of a direct probe for diffusion limitations, natural Gas Conversion V. **Surface Science and Catalysis**, [S.I.], p. 119, 1998.

KÖLBEL, H.; RALEK, M. The Fischer-Tropsch Synthesis in the Liquid Phase. **Catalysis Review Science Engineering**, [S.I.], v. 21, p. 225, 1980.

KRAUM, M.; BAERNS, M. Fischer–Tropsch synthesis: the influence of various cobalt compounds applied in the preparation of supported cobalt catalysts on their performance. **Applied Catalysis A**: General, [S.I.], v. 186, p. 189, 1999.

KRISHNAMOORTHY, S. et al. An Investigation of the Effects of Water on Rate and Selectivity for the Fischer–Tropsch Synthesis on Cobalt-Based Catalysts. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v. 211, p. 422-433, 2002.

LI, J. et al. Fischer–Tropsch synthesis: effect of water on the catalytic properties of a ruthenium promoted Co/TiO2 catalyst. **Applied Catalysis A**: General, [S.I.], v. 233, p. 255-262, 2002.

LI, S.; MEITZNER, G.D.; IGLESIA, E. Structure and Site Evolution of Iron Oxide Catalyst Precursors during the Fischer-Tropsch Synthesis. **Journal of Physical Chemistry B**, [S.I.], v. 105, p. 5743, 2001.

LIU, Y.; PATZLAFF, J.; GAUBE, J. The selectivity of Fischer-Tropsch-synthesis on iron and cobalt catalysts: A comparison. **ACS Division of Petroleum Chemistry**, [S.I.], v. 49, no. 2, p. 165-168, 2004.

LUO, M. et al. Fischer-Tropsch synthesis: induction and steady-state activity of highalpha potassium promoted iron catalysts. **Applied Catalysis A**: General, [S.I.], v. 239, no. 1, p. 111-120, 2003. MATSUZAKI, T. et al. Hydrogenation of carbon monoxide over highly dispersed cobalt catalysts derived from cobalt(II) acetate. **Catalysis Today**, [S.I.], v. 28, no. 3, p. 251-259, 1996.

NELSON, R.; WINTER, S. **An Evolutionary Theory of Economic Change**. Cambridge: Harvard University Press, 1982.

NGANTSOUE-HOC, W. et al. Fischer-Tropsch synthesis: activity and selectivity for Group I alkali promoted iron-based catalysts. **Applied Catalysis A**: General, [S.I.], v. 236, p. 77-89, 2002.

O'BRIEN, R. J. et al. Activity, selectivity and attrition characteristics of supported iron Fischer-Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A**: General, [S.I.], v. 196, p. 173-178, 2000.

O'BRIEN, R.J. et al. Activity and selectivity of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts. **Catalysis Today**, [S.I.], v. 36, p. 325-334, 1997.

PATERSON, W. R.; CARBERRY, J. J. Fixed-bed catalytic reactor modeling. The heat transfer problem. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 38, p. 175, 1983.

PEDERSEN, K. S.; FREDENSLUND, A.; THOMASSEN, P. Properties of Oils and Natural Gases, Gulf Publishing Company, Book Division, 1990.

PETERS, P. E.; SCHIFFINO, R. S.; HARRIOTT, P. Heat transfer in packed-tube reactors. **Industrial Engineering Chemical Research**, [S.I.], v. 27, p. 226, 1988.

PICHLER, H. Twenty-five Years of Synthesis of Gasoline by Catalytic Conversion of Carbon Monoxide and Hydrogen. **Advances in Catalysis**, [S.I.], v. 4, p. 271-341, 1952.

PICHLER, H.; SCHULZ, H.; KUHNE, D. Brennt. – Chem. 49 (1968) 344.

PINNA, D. et al. Wax composition transients during Fischer–Tropsch synthesis. **Journal** of Catalysis, [S.I.], v. 214, no. 2, p. 251-260, 2003.

POST, M. F. M. et al. Diffusion limitations in Fischer Tropsch Catalysts. **AICHE Journal**, [S.I.], v. 35, no. 7, July 1989.

PUSKAS, I.; HURLBUT, R. S. Comments about the causes of deviations from the Anderson–Schulz–Flory distribution of the Fischer–Tropsch reaction products. **Catalysis Today**, [S.I.], v. 84, p. 99-109, 2003.

RAJE, A. P.; O'BRIEN, R. J.; DAVIS, B. H. Effect of Potassium Promotion on Iron-Based Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v. 180, p. 36-43, 1998.

REUEL, R. C.; BARTHOLOMEW, C. H. Effects of support and dispersion on the CO hydrogenation activity/selectivity properties of cobalt. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v. 85, p. 78-88, 1984.

ROBINSON, A. B.; BALIUNAS, S. L.; SOON, W.; ROBINSON, Z. W. Medical Sentinel. 1988. 171 p.

ROSTRUP NIELSEN, J. R.; DYBKJAER, I.; COULTHARD, R. G. Syngas for Large Scale GTL Plants. In: NATIONAL MEETING OF AICHE, 2001., Houston. **Annals...** [S.I.: s.n.], 2001.

SARUP, B.; WOJCIECHOWSKI, B. W. Studies of the fischer-tropsch synthesis on a colbalt catalyst: III: mechanistic formulation of the kinetics of selectivity for higher hydrocarbon formation. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, [S.I.], v. 67, no. 4, p. 620-327, 1989.

SATTERFIELD, C. N.; SHERWOOD, T. K. **The Hole of Diffusion in Catalysis**. [S.I.]: Addison-Wesley, 1963.

SCHANKE, D.; VADA, S.; BLEKKAN, E.A.; HILMEN, A.M.; HOFF, A.; HOLMEN, A. J. Catal. 156 (1995) 85.

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

SCHULZ, H. Topics in Catalysis 26 (2004) 73

SCHULZ, H.; BECK, K.; ERICH, E.. Mechanism of the Fischer Tropsch Process. **Studies in Surface Science and Catalysis**, [S.I.], v. 36, p. 457-471, 1988.

SCHULZ, H.; CLAEYS, M. Kinetic modelling of Fischer–Tropsch product distributions. **Applied Catalysis A: General**, [S.I.], v. 186, p. 91-107, 1999.

SCHWABERG, P. W.; MYBURGH, I. S.; BOTHA, J. J.; ROETS, P. N.; DANCUART, L. P. **11<sup>th</sup> World Clean Air Congress**, Durban, South Africa, September (1998).

SIE, S. T.; KRISHNA, R. Fundamentals and selection of advanced Fischer–Tropsch reactors. **Applied Catalysis A**: General, [S,I.], v. 186, p. 55-70, 1999.

SIE, S. T.; SENDEN, M. M. G.; VAN WECHEM, H. M. H. Conversion of Natural Gas to Transportation Fuels via the Shell Middle Distillate Synthesis Process (SMDS). **Catalysis Today**, [S.I.], v. 8, no. 3, p. 390, 1991.

STENGER JR, H. G.; SATTERFIELD, C. N. Effect of liquid composition on the slurry Fischer-Tropsch synthesis: 2: Product selectivity. Industrial & Engineering Chemistry. **Processes Design and Development**, [S.I.], v. 24, no. 2, p. 411-415, 1985.

STEYNBERG, A. P. Design and scale-up of catalytic fluidized bed reactors, Industrial Fluidization South Africa (IFSA 2002). In: CONFERENCE ON FLUIDIZATION HELD IN JOHANNESBURG, 2002, South Africa. **Annals...** [S.I.: s.n.], 2002.

STEYNBERG, A. P. et al. High temperature Fischer Tropsch synthesis in commercial practice. **Applied Catalysis A**: General, [S.I.], v. 186, p 41-48, 1999.

STEYNBERG, A. P. et al. Sasol commercial scale experience with Synthol FFB and CFB catalytic Fischer Tropsch reactors. In: INTERNACIONAL CONFERENCE ON CIRCULATING FLUIDIZED BEDS, 3., 1991. **Annals...** New York: Pergamon Press, 1991.

STEYNBERG, A. P.; NEL, H. G. **ACS Spring National Meeting Symposium on Clean Coal Technology**. In: MIURA, K. (Ed.). New Orleans: American Chemical Society, 2003.

SUN, S. et al. FT Synthesis using CO/SiO2 catalysts Prepared from Mixed Precursors and Addition Effect of Noble Metals. **Fuel**, [S.I.], v. 81, p. 1583-1589, 2002.

SUN, S.; TSUBAKI, N.; FUJIMOTO, K. The reaction performances and characterization of Fischer–Tropsch synthesis Co/SiO<sub>2</sub> catalysts prepared from mixed cobalt salts. **Applied Catalysis A**: General, [S.I.], v. 202, p. 121-131, 2000.

SUNDSET, T. Evaluation of Natural Gas Based Synthesis Gas Production Technologies. **Catalysis Today**, [S.I.], no. 21, 1994.

TERBLANCHE, K. Hydrocarbon Engineering, March/April 1997.

TSOTSAS, E.; SCHLUNDER, E. U. Heat transfer in packed beds with fluid flow: Remarks on the meaning and the calculation of a heat transfer coefficient at the wall. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 45, p. 819, 1990. TSUBAKI, N.; SUN, S.; FUJIMOTO, K. Different Functions of the Noble Metals Added to Cobalt Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v. 199, p. 236-246, 2001.

VANNICE, M. A. Catalytic Synthesis of Hydrocarbons from Carbon Monoxide and Hydrogen. **Catalysis Reviews, Science and Engineering**, [S.I.], v. 14, p. 153, 1976.

VANNICE, M. A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO mixtures over the group VIII metals: I: The specific activities and product distributions of supported metals. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v. 37, p. 449-461, 1975.

VANNICE, M. A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>/CO mixtures over the Group VIII metals : V. The catalytic behavior of silica-supported metals. **Journal of Catalysis**, [S.I.], v. 50, p. 228-236, 1977.

VOSLOO, A. C. Fischer-Tropsch: a Futuristic View. **Fuel Processing Technology**, [S.I.], v. 71, 2001.

VOSS, D. Hitting the natural gas. Technology Review, [S.I.], Jan./Feb., 2002.

WAKAO, N.; KAGUEI, S.; FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds - correlation of Nusselt number. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 34, p. 325, 1979.

WAKATSUKI, T. et al., **Development of a High Efficiency GTL Process Based on CO2/Steam Reforming of Natural Gas and Slurry Phase FT Synthesis**. VI Natural gas conversion symposium, Alaska, USA, june 17-22, 2001.

WANG, Y. N. et al Heterogeneous Modeling for Fixed Bed Fischer-Tropsch Synthesis: Reactor Model and its Applications. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 58, p. 867–875, 2003.

WEBER, G.; Carthage Hydrocol Project. **Oil & Gas Journal**, [S.I.], v. 47, no. 47, p. 248-250, Mar. 1949.

WEISZ, P. B.; PRATER, C. D. Interpretation of measurements. **Advances in Catalysis**, [S.I.], v. 6, p. 143-196, 1954.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions. **AIChE Journal**, [S.I.], v. 1, p. 264, 1955.

YATES, I. C.; SATTERFIELD, C. N. Intrinsic Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis on a Cobalt Catalyst. **Energy and fuels**, [S.I.], v. 5, p. 168-173, 1991.

ZENNARO, R.; TAGLIABUE, M.; BARTHOLOMEW, C. H. Kinetics of Fischer–Tropsch synthesis on titania-supported cobalt. **Catalysis Today**, [S.I.], v. 58, p. 309–319, 2000. ZOU, R. P.; YU, A. B. The packing of spheres in a cylindrical container: the thickness effect. **Chemical Engineering Science**, [S.I.], v. 50, p. 1504–1507, 1995.

## Anexo 1

Kinetics and Fluid Dynamics for Oil Residue Hidroconversion in Commercial Software – IJCRE 2007 Artigo A 20 Volume 5.

## Anexo 2

Cinética e Fluidodinâmica de um Reator para Hidroconversão de Resíduo de Petróleo em um Software Comercial – COBEQ 2004 Artigo 2258.

## 9. APÊNDICE

## 9.1. Apêndice – Reator Leito Fixo Fischer Tropsch

C ***	*************	*******************************			
C					
C	REATOR	LEITO FIXO - FISCHER TROPSCH - ANO 2010			
C	KEATOK	LETTO FIAO - FISCHER TROI SCH - ANO 2010			
C ****	*****	******			
Č					
Č	Simulador de um Reator Mu	titubular em "Leito Fixo" do processo Fischer-Tropsch baseado no			
С	modelo cinético de Sarup-W	ojciechowski com catalisador de cobalto e dados experimentais da			
С	Unidade de Hidrogenação U-104 (Petrobras/SIX) pelo método Runge Kutta de 4 <sup>a</sup> ordem e uso no				
С	software CFD fluidodinâmica computacional CFX-ANSYS.				
С		-			
C ***;	******	***************************************			
С					
С	Runge Kutta de 4ª ordem é u	im método numérico para integrar sistema de EDOs de 1ª ordem:			
С	DF / DZ = F(Y,Z), em que s	ão fornecidas as condições iniciais.			
С					
C****	***********	***************************************			
C					
C	NOMENCLATURA DO SI	STEMA - EDOS			
C	TT	tomonho do nosso de interneção			
C	П 7	tamamo do passo da integração			
C	2 7E	valuer final de Z			
C	N	número de variáveis dependentes			
C	F(I)	inésima variável dependente.			
C	DF/DZ	derivada de F em relação a Z			
Č	21,22				
C ***	*****	*****			
С					
C ****	******	***************************************			
С					
С	ESTEQUIOMETRIA DA I	REAÇÃO FT			
С					
С	CO + 2*H2 = CnH2n+2 +	CnH2n + CnH2nO + H2O			
С					
C ***	***********	***************************************			
C					
C	CRITERIOS E CONDIÇOB	IS DA SIMULAÇAO			
C	Conversão Deferencia - 460				
C	Conversão Referencia = 40%				
C	Reagentes				
C	CO = A				
C	$H^2 = B$				
C	112 <i>B</i>				
Ĉ	Produtos ((CHO)n + (CH2)n	)			
C	Gás + GLP = G	·			
С	Nafta + Gasolina = N				
С	Diesel = D				
С	Cera (L+M+P) = C				
С	H2O = A				

С						
С	Parâmetros e Dimensões					
С	Altura do leito	=ZF	(dm)			
С	Área do reator	= AT	(dm2)			
С						
С	Pressão total	= P	(atm)			
С	Temperatura	= TR	(K)			
С	*					
С	Fração molar	= Y				
С	Massa de catalisador	= MC	(g)			
С	Massa molecular	= MM	(g/mol)			
С	Vazão volumétrica	= 0	(dm3/min)			
С	Vazão molar	= FM	(moles/min)			
С						
С	MODELAGEM DO SISTEMA					
С						
С	Temperatura = modelo de Song (função de TR)					
С	Gás de síntese = $H2/CO = 2$					
C	Multifásico = Catalisador + Leito (só	lido) + Hi	drocarbonetos + Água (vapor)			
C	Multicomponente = Hidrocarbonetos	(pseudoc	omponentes) + Água			
С	1	4	1 / 2			
С	MODELOS E EXPERIMENTOS F	ISCHER	TROPSCH			
С						
С	Distribuição de Produtos					
С	Modelo Song (2004)					
С	Modelo ASF (Anderson-Sch	uls-Flory	r)			
С	× ×	2	, ,			
С	Resistência a Difusão					
С	Modelo de Thiele para Fisch	ner Tropso	ch			
C	I I I I I I I I I I I I I I I I I I I					
С	Seletividade por Famílias e Número d	e Carbono	DS			
C	Experimentos de Marion, Be	ertoncini.	Hugues e Forestière			
С	1	,	6			
С						
С	Reator em Leito Fixo a Ouente					
С	Catalisador = Cobalto + Alu	mina				
С	Recheio = Aco Inox					
С	3					
С	Perda de Carga					
С	Equação de Ergun sob influe	encia da p	arede			
С		1				
C *****	*****	******	***************************************			
С						
С	DIMENSIONAMENTO DAS VAR	IÁVEIS				
С						
	PROGRAM RK4_PRINCIPAL					
С						
	IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)					
С						
	REAL*8 R,FI,ALF					
	REAL*8 H,P,PCO,PH2					
	REAL*8 MC,AT,PS,PE,MI					
	REAL*8 CT,NH2,NCO,NTT					
	REAL*8 EAT,RGI,TR,TRF					
	REAL*8 KO,KSW,KFT,KOFT					
	REAL*8 WAA,WGG,WNG,WDD,W	'CC				
	REAL*8 MAH,MAC,MAO,MMA.M	MS				
	REAL*8 MMGG,MMNG,MMDD.M	MCC				
	REAL*8 Z,ZF,YCO,YH2,KHC,KAG	,DF				
	REAL*8 VMAA, VMGG, VMNG, VM	IDD,VMC	CC			
	REAL*8 NRR,NPP,NAA,NGG,NNG	,NDD,NC	CC			
С		-				

	COMMON/PARAM/N COMMON/CONS1/KSW COMMON/CONS2/KO,EAT,RGI,TRF COMMON/CONS3/MAH,MAC,MAO,MMA,MMS
С	
C	
	COMMON/TERMOT/DF
	COMMON/TERMO2/CT
	COMMON/TERMO3/R,AT
	COMMON/TERMO4/ZE MC
	COMMON/TEPMOS/VCO VH2
	COMMON/TERMO9/NH2,NCO,N11
	COMMON/TERMO7/P,PCO,PH2,KFT
	COMMON/TERMO9/MMG,MMN,MMD,MMC
	COMMON/TERMO10/NRR.NPP.NAA.NCC.NNG.NDD
	COMMON/TERMO11/VMAA VMGG VMNG VMDD VMCC
	COMMON/TERMON/WIGWAY WAA WCG WCG WCC
G	COMMON/TERMOT2/ wCO, wH2, wAA, wOO, wCO, wDD, wCC
C	
	EXTERNAL EDOS
	DIMENSION VMP(30), VMO(30), VMX(30), VMA(30), DFDZ(1), FOUT(1)
	DIMENSION FP(30) FO(30) FX(30) FGG(30) FNG(30) FDD(30) FCC(30)
	DIMENSION $C(30)$ MMP(30) MMO(30) MMX(30) EMP(30) EMO(30) EMX(30)
C	
C	
	OPEN(UNII=10,FILE='FT01_RK4.CSV',STATUS='UNKNOWN')
	OPEN(UNIT=15,FILE='FT02_RK4.CSV',STATUS='UNKNOWN')
	OPEN(UNIT=20.FILE='FT03 RK4.CSV',STATUS='UNKNOWN')
C	
C *****	***************************************
C	
C	
C	DADOS DE ENTRADA
С	
С	Massa Atomica: Hidrogenio, Carbono e Oxigenio
	MAH=1 008
	MAC-12001
	MAC=12.011
	MAO=15.999
С	
С	Massa Molecular: Água e Gás de Síntese (CO + 2H2)
	MMA=2*MAH+MAO
	$MMS-4*M\Delta H+M\Delta C+M\Delta O$
C	
C	
C	Constantes da Cinética de Reação
	KO=-2.26
	KSW=10.63
	EAT=140.0
-	KGI=8.3143E-003
C	
С	Dados do Reator em Leito Fixo
	P=21.0
	B=0.0022
	PH2=14.0
	MC=
	ALF=0.80
	NT=2050
	AT=1 9050323327E-003
	KHC=0.4377691
	MAC-0.527021
a	KAG=0.3022309
С	
С	Frações Molares
	N=1
	DF=0.0
	YCO=0 33333333
	100-0.33333333

```
YH2=0.66666666
       NH2=0.44542
       NCO=0.22271
С
С
С
       CÁLCULOS DAS PROPRIEDADES E MODELOS
С
С
       Altura inicial e final do leito
       Z=0.0D0
       ZF=1197.91
С
С
       Cálculo das Massas Moleculares
С
С
       Parafinas Lineares
       DO 5 I=1,30
       MMP(I)=I*MAC+(2*I+2)*MAH
С
С
       Olefinas Lineares
       MMO(I)=I*MAC+(2*I)*MAH
С
С
       Oxigenados = Álcoois
       MMX(I)=I*MAC+(2*I)*MAH+MAO
С
     5 CONTINUE
С
С
       Cálculo da temperatura de reação
       TR=3.0787/0.0039-(ALF/(0.2332*PCO/(PCO+PH2)+0.633)/0.0039)
С
С
       Cálculo da constante cinética
       KOFT=EXP(KO-EAT/RGI*((1/TR)-(1/TRF)))/1000
С
С
       Modelo de Resistência a Difusão
       FI=(R**2.0*KOFT/1.2E-9)**0.5
       KFT=KOFT*((EXP(FI)+EXP(-FI))/(EXP(FI)-EXP(-FI))-1/FI)*3/FI
С
С
       Distribuição de Produtos (Modelo Anderson-Schuls-Flory)
       DO 10 I=1,30
       C(I)=(LOG(ALF)**2)*(I*(ALF)**I)
       CT=CT+C(I)
С
    10 CONTINUE
С
       DO 15 I=1,30
       C(I)=C(I)/CT
С
    15 CONTINUE
С
С
       Fração Mássica de C1
       DO 20 I=1,1
       FP(I)=0.983
       FO(I)=0.000
       FX(I)=0.017
       FMP(I)=FP(I)*C(I)
       FMO(I)=FO(I)*C(I)
       FMX(I)=FX(I)*C(I)
С
    20 CONTINUE
С
С
       Fração Mássica de C2 - C4
       DO 25 I=2,4
       FP(I)=0.500
```

FO(I)=0.453 FX(I)=0.047 FMP(I)=FP(I)\*C(I)FMO(I)=FO(I)\*C(I) FMX(I)=FX(I)\*C(I) С **25 CONTINUE** С С Fração Mássica de C5 - C9 DO 30 I=5,9 FP(I)=0.698 FO(I)=0.266 FX(I)=0.036 FMP(I)=FP(I)\*C(I)FMO(I)=FO(I)\*C(I) FMX(I)=FX(I)\*C(I)С **30 CONTINUE** С С Fração Mássica de C10 - C13 DO 35 I=10,13 FP(I)=0.839 FO(I)=0.119 FX(I)=0.042 FMP(I)=FP(I)\*C(I) FMO(I)=FO(I)\*C(I) FMX(I)=FX(I)\*C(I)С **35 CONTINUE** С С Fração Mássica de C14 - C21 DO 40 I=14,21 FP(I)=0.928 FO(I)=0.045 FX(I)=0.028 FMP(I)=FP(I)\*C(I)FMO(I)=FO(I)\*C(I) FMX(I)=FX(I)\*C(I)С **40 CONTINUE** С С Fração Mássica de C22 - C24 DO 45 I=22,24 FP(I)=0.959 FO(I)=0.015 FX(I)=0.026 FMP(I)=FP(I)\*C(I)FMO(I)=FO(I)\*C(I) FMX(I)=FX(I)\*C(I)С **45 CONTINUE** С С Fração Mássica de C25+ DO 50 I=25,30 FP(I)=0.996 FO(I)=0.003 FX(I)=0.001 FMP(I)=FP(I)\*C(I)FMO(I)=FO(I)\*C(I) FMX(I)=FX(I)\*C(I) С **50 CONTINUE** 

С	
-	DO 55 I=1.4
	CGG=CGG+C(I)
С	
	55 CONTINUE
С	
-	DQ 60 I=1 4
	EGG=CU/CGG
	MMG = MMG = EP(1) * MMP(1) = EO(1) * MMO(1) = EY(1) * MMY(1)) * EGG(1)
C	
C	60 CONTINUE
C	
C	DO 70 L 5 12
C	CNO=CNO+C(I)
C	
~	70 CONTINUE
С	
	DO 75 I=5,12
	FNG(I)=C(I)/CNG
-	MMN=MMN+(FP(I)*MMP(I)+FO(I)*MMO(I)+FX(I)*MMX(I))*FNG(I)
С	
	75 CONTINUE
С	
	DO 80 I=13,17
	CDD=CDD+C(I)
С	
	80 CONTINUE
С	
	DO 85 I=13,17
	FDD(I)=C(I)/CDD
	MMD=MMD+(FP(I)*MMP(I)+FO(I)*MMO(I)+FX(I)*MMX(I))*FDD(I)
С	
	85 CONTINUE
С	
	DO 90 I=18,30
	CCC=CCC+C(I)
С	
	90 CONTINUE
С	
	DO 95 I=18,30
	FCC(I)=C(I)/CCC
	MMC=MMC+(FP(I)*MMP(I)+FO(I)*MMO(I)+FX(I)*MMX(I))*FCC(I)
С	
	95 CONTINUE
С	
C *	***************************************
С	
С	INTEGRAÇÃO NUMÉRICA
С	3
С	Variáveis Dependentes e Passo de Integração
С	r · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	N=1
	H=1.57
С	
Č	Cálculo das Derivadas
Č	
-	100 CALL EDOS(Z.DFDZ)
С	
č	Método Runge Kutta
č	······································
-	105 CALL RK4(N.Z.H.DFDZ.FOUT.EDOS)
	Z=Z+H

```
С
С
       Atualização das Variáveis
С
С
       Cálculo das Vazões Mássicas dos Produtos
С
       DO 110 I=1,30
       VMP(I)=FMP(I)*KHC*MMS*DF
       VMO(I)=FMO(I)*KHC*MMS*DF
       VMX(I)=FMX(I)*KHC*MMS*DF
С
   110 CONTINUE
С
С
       C1 - C4 (Gás + GLP)
С
       DO 115 I=1,4
       VMGG=VMGG+VMP(I)+VMO(I)+VMX(I)
С
   115 CONTINUE
С
С
       C5 - C12 (Nafta + Gasolina)
С
       DO 120 I=5,12
       VMNG=VMNG+VMP(I)+VMO(I)+VMX(I)
С
   120 CONTINUE
С
С
       C13 - C17 (Óleo Diesel)
С
       DO 125 I=13,17
       VMDD=VMDD+VMP(I)+VMO(I)+VMX(I)
С
   125 CONTINUE
С
С
       C18 - C30 (Cera Leve + Média + Pesada)
С
       DO 130 I=18,30
       VMCC=VMCC+VMP(I)+VMO(I)+VMX(I)
С
   130 CONTINUE
С
С
       H2O (ÁGUA)
С
       DO 135 I=1,30
       VMAA=VMAA+(VMP(I)+VMO(I)+VMX(I))*KAG/KHC
С
   135 CONTINUE
С
       NCO=NCO-DF
       NH2=NH2-(2*DF)
С
       NAA=VMAA/MMA
       NGG=VMGG/MMG
       NNG=VMNG/MMN
       NDD=VMDD/MMD
       NCC=VMCC/MMC
       NRR=NCO+NH2
       NPP=NGG+NNG+NDD+NCC
       NTT=NAA+NRR+NPP
С
       YH2=NH2/NTT
       YCO=NCO/NTT
С
```

WAA=VMAA\*NT\*24/1000 WGG=VMGG\*NT\*24/1000 WNG=VMNG\*NT\*24/1000 WDD=VMDD\*NT\*24/1000 WCC=VMCC\*NT\*24/1000 WH2=NH2\*2\*MAH\*NT\*24/1000 WCO=NCO\*(MAC+MAO)\*NT\*24/1000 С CONTINUE С WRITE(6,140)Z/100,WCO,WH2,WAA,WGG,WNG,WDD,WCC WRITE(10,140)Z/100,WCO,WH2,WAA,WGG,WNG,WDD,WCC WRITE(6,140)Z/100,NCO,NH2,NAA,NGG,NNG,NDD,NCC,NTT WRITE(15,140)Z/100,NCO,NH2,NAA,NGG,NNG,NDD,NCC,NTT WRITE(6,140)Z/100,P,PCO,PH2,YCO,YH2,WAA,WGG+WNG+WDD+WCC WRITE(20,140)Z/100,P,PCO,PH2,YCO,YH2,WAA,WGG+WNG+WDD+WCC С IF(Z.LT.ZF)GOTO 100 140 FORMAT(1X,9(F10.5,',')) С STOP END С С С **RUNGE KUTTA 4ª ORDEM** С SUBROUTINE RK4(N,X,H,DFDX,FOUT,EDOS) С IMPLICIT REAL\*8(A-H,O-Z) С COMMON/TERMO1/DF PARAMETER (NMAX=5) DIMENSION F(N), DFDX(N), FOUT(N), FS(1), DFT(1), DFM(1) С HH=H\*0.5 H6=H/6.0 XH=X+HH С DO 145 I=1,N FS(I)=F(I)+HH\*DFDX(I)С **145 CONTINUE** С CALL EDOS(XH,FS,DFT) DO 150 I=1,N FS(I)=F(I)+HH\*DFT(I) С **150 CONTINUE** С CALL EDOS(XH,FS,DFM) DO 155 I=1.N FS(I)=F(I)+HH\*DFM(I)DFM(I)=DFT(I)+DFM(I) С **155 CONTINUE** С CALL EDOS(X+H,FOUT,DFT) DO 160 I=1,N FOUT(I)=F(I)+H6\*(DFDX(I)+DFT(I)+2.\*DFM(I))DF=H6\*(DFDX(1)+DFT(1)+2.\*DFM(1))

С

**160 CONTINUE** С RETURN END С С С SUBROTINA DE EDOS С SUBROUTINE EDOS(Z,DFDZ) С IMPLICIT REAL\*8(A-H,O-Z) С REAL\*8 ZF,MC,MI,PE REAL\*8 KSW,KFT REAL\*8 P,PCO,PH2,YH2,YCO С COMMON/PARAM/N COMMON/CONS1/KSW С COMMON/TERMO4/ZF,MC COMMON/TERMO5/YH2,YCO COMMON/TERMO7/P,PCO,PH2,KFT С CONTINUE С С Propriedades do Leito D=8.0 V=0.5 EP=0.3 DP=4.4E-003 MI=8.0E-005 С PCO=YH2\*P PH2=YCO\*P DFDZ=((KFT\*PCO\*\*0.5\*PH2\*\*0.5)/(1+KSW\*PCO\*\*0.5)\*\*2)\*MC\*60 PE=150\*(1-EP)\*\*2\*MI\*V/(EP\*\*3\*DP\*\*2)+1.75\*(1-EP)\*D\*V\*\*2/(EP\*\*3\*DP) PE=2\*1.57E-002\*101325\*PE P=((101325\*P)\*\*2-PE)\*\*0.5 P=P/101325 С RETURN END С