



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

Área de Concentração:

Desenvolvimento de Processos Químicos

**APLICAÇÃO DE MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO PARA O CÁLCULO DO  
EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES COMBINADOS PARA PROCESSOS  
COM GÁS DE SÍNTESE**

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

Consuelo Cristina Gomes Silva - Doutoranda

Reginaldo Guirardello - Orientador

Gustavo Paim Valença - Co-Orientador

Junho/2008

Campinas/São Paulo

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

Si38a                      Silva, Consuelo Cristina Gomes  
                                Aplicação de métodos de otimização para o cálculo  
do equilíbrio químico e de fases combinados para  
processos com gás de síntese / Consuelo Cristina  
Gomes Silva.--Campinas, SP: [s.n.], 2008.

                                Orientador: Reginaldo Guirardello, Gustavo Paim  
Valença  
                                Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

                                1. Equilíbrio químico. 2. Equilíbrio de fase. 3.  
Otimização matemática. 4. Programação não-linear.  
I. Guirardello, Reginaldo. II. Valença, Gustavo Paim.  
III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade  
de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: Optimization methods applied of the chemical  
and phase equilibria for syngas process

Palavras-chave em Inglês: Chemical equilibrium, Optimization,  
Phase equilibrium, Non linear program,  
GAMS

Área de concentração: Desenvolvimento de processos Químicos

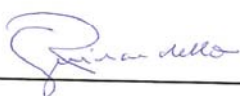
Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora: Maria Alvina Krähenbühl, Maria Teresa  
Moreira Rodrigues, José Luis de Paiva, André  
Gonçalves Antunha

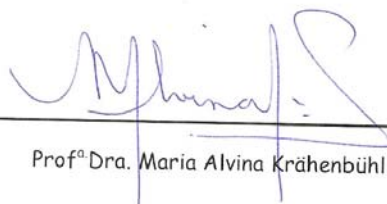
Data da defesa: 06/06/2008

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

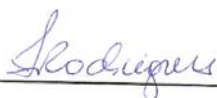
Tese de Doutorado defendida por Consuelo Cristina Gomes Silva e aprovada em  
06 de Junho de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Reginaldo Guirardello



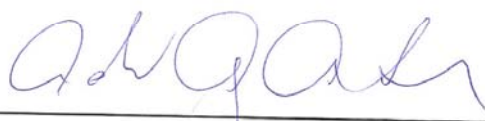
Prof<sup>a</sup> Dra. Maria Alvina Krähenbühl



Prof<sup>a</sup> Dra. Maria Teresa Moreira Rodrigues

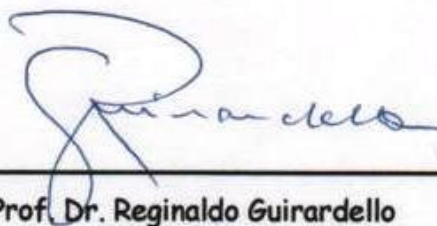


Prof. Dr. José Luis de Paiva



Prof. Dr. André Gonçalves Antunha

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Consuelo Cristina Gomes Silva e aprovada pela comissão julgadora em 06 de Junho 2008.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Reginaldo Guirardello', is positioned above a horizontal line.

---

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

(Orientador)

A

minha mãe Francina

meu esposo Gustavo

meus sobrinhos: João Pedro e Lucas

## **Agradecimentos**

A minha mãe.

Ao meu esposo Gustavo pelo apoio, incentivo e compreensão fornecidos em toda jornada de estudos.

A minhas irmãs Clara e Carol.

Ao meu orientador, Prof. Reginaldo Guirardello pela orientação.

Ao meu co-orientador, Prof. Gustavo Paim Valença.

A minha amiga Bene, pelo carinho durante esses anos de companheirismo.

As amigas Mariana e Danieli, pelo apoio e paciência.

Aos amigos de laboratório, Fábio e Stella pelos momentos excelentes que compartilhamos.

A Marlúcia e a Mirelle, pelas tardes de motivação.

## Índice

|                                                          |             |
|----------------------------------------------------------|-------------|
| <b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>                                 | <b>XI</b>   |
| <b>ÍNDICE DE TABELAS</b>                                 | <b>XII</b>  |
| <b>NOMENCLATURA</b>                                      | <b>XIV</b>  |
| <b>RESUMO</b>                                            | <b>XV</b>   |
| <b>ABSTRACT</b>                                          | <b>XVII</b> |
| <b>CAPÍTULO 1</b>                                        | <b>1</b>    |
| <b>CAPÍTULO 2</b>                                        | <b>5</b>    |
| REVISÃO DA LITERATURA                                    | 5           |
| 2.1 - PRODUÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE                         | 5           |
| 2.1.1. PROCESSO FISCHER-TROPSCH: GÁS DE SÍNTESE          | 7           |
| 2.1.2. A EXPERIÊNCIA ALEMÃ                               | 7           |
| 2.1.3. A EXPERIÊNCIA SUL-AFRICANA                        | 12          |
| 2.2 - OS PRODUTOS E SUB-PRODUTOS                         | 13          |
| 2.2.1. APLICAÇÕES DO GÁS DE SÍNTESE                      | 15          |
| 2.2.1.1. CATALISADORES PARA A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH | 16          |
| 2.3 - HISTÓRICO DO PROCESSO                              | 17          |
| 2.3.1. HISTÓRICO                                         | 18          |
| 2.3.1.2. A RETOMADA DO INTERESSE PELO PROCESSO F-T       | 20          |
| 2.4. OUTROS PROCESSOS                                    | 21          |
| 2.4.1. HIDROFORMILAÇÃO (PROCESSO-OXO)                    | 21          |
| 2.4.1.1. REAGENTES PARA REAÇÃO OXO                       | 22          |
| 2.4.1.2. FATORES QUE INFLUENCIAM A REAÇÃO OXO            | 25          |

|                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>CAPÍTULO 3</b>                                                            | <b>28</b> |
| <b>3.1.EQUILÍBRIO</b>                                                        | <b>28</b> |
| <b>3.2.EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO</b>                                          | <b>28</b> |
| 3.2.1.ENERGIA LIVRE DE GIBBS                                                 | 30        |
| <b>3.3.FORMULAÇÃO COMO UM PROBLEMA DE MINIMIZAÇÃO</b>                        | <b>32</b> |
| 3.3.1. FORMULAÇÃO PARA MISTURAS IDEAIS                                       | 34        |
| <b>3.4. FORMULAÇÃO GERAL PARA O EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES COMBINADOS</b> | <b>35</b> |
| <b>CAPÍTULO 4</b>                                                            | <b>37</b> |
| <b>4.1. MODELAGEM MATEMÁTICA</b>                                             | <b>37</b> |
| <b>4.2. OTIMIZAÇÃO</b>                                                       | <b>37</b> |
| <b>4.3.MODELOS MATEMÁTICOS DE OTIMIZAÇÃO</b>                                 | <b>38</b> |
| 4.3.1.FORMULAÇÃO DO PROBLEMA                                                 | 39        |
| <b>4.4.ALGORITMO</b>                                                         | <b>40</b> |
| <b>4.5. METODOLOGIA DA UTILIZAÇÃO DA PROGRAMAÇÃO MATEMÁTICA</b>              | <b>40</b> |
| <b>4.6. SOFTWARE GAMS</b>                                                    | <b>41</b> |
| 4.6.1. MÉTODO DE BUSCA GRG ( GRADIENTE REDUZIDO GENERALIZADO)                | 42        |
| <b>4.7. PROGRAMAÇÃO NÃO-LINEAR (PNL)</b>                                     | <b>44</b> |
| <b>CAPÍTULO 5</b>                                                            | <b>46</b> |
| <b>5.1.ESTUDO DE CASOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS</b>                          | <b>46</b> |
| 5.1.1. EQUILÍBRIO SLV COM REAÇÃO - SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH                | 46        |
| <b>5.2. PRODUÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE</b>                                       | <b>48</b> |
| 5.2.1. PRODUÇÃO DO $H_2$ A PARTIR DO $CH_4$                                  | 48        |

|                                                                                             |                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 5.2.2.PRODUÇÃO DO CO A PARTIR DO CH <sub>4</sub>                                            | 63                |
| 5.3. DIFICULDADES ENCONTRADAS                                                               | 76                |
| <b><u>CAPÍTULO 6</u></b>                                                                    | <b><u>77</u></b>  |
| 6.1. PRODUTOS A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE                                                    | 77                |
| 6.1.1. FISCHER-TROPSCH                                                                      | 77                |
| 6.1.2.PRODUÇÃO DE METANOL                                                                   | 87                |
| 6.4.ANÁLISE GERAL DOS RESULTADOS                                                            | 93                |
| <b><u>CAPÍTULO 7</u></b>                                                                    | <b><u>95</u></b>  |
| 7.1.CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS                                           | 95                |
| 7.2.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS                                                        | 98                |
| <b><u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u></b>                                                    | <b><u>99</u></b>  |
| <b><u>ANEXOS</u></b>                                                                        | <b><u>103</u></b> |
| ANEXO 1                                                                                     | 104               |
| ANEXO 2                                                                                     | 110               |
| IMPLEMENTAÇÃO EM GAMS.ANEXO 2- IMPLEMENTAÇÃO EM GAMS                                        | 110               |
| ANEXO 2- IMPLEMENTAÇÃO EM GAMS                                                              | 111               |
| ANEXO 3                                                                                     | 117               |
| ANEXO 4                                                                                     | 125               |
| VALORES CALCULADOS PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E MONÓXIDO DE CARBONO P = 5 ATM            | 125               |
| ANEXO 4- VALORES CALCULADOS PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E MONÓXIDO DE CARBONO - P = 5 ATM | 126               |
| ANEXO 5                                                                                     | 137               |

|                                                                                                               |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>ANEXO 5- VALORES CALCULADOS PARA A PRODUÇÃO DE METANOL SEM A PRESENÇA DE VAPOR D'ÁGUA</b>                  | <b>138</b> |
| <b>ANEXO 6</b>                                                                                                | <b>142</b> |
| <b>ANEXO 6- VALORES CALCULADOS PARA A PRODUÇÃO DE METANOL NA PRESENÇA DE VAPOR D'ÁGUA</b>                     | <b>143</b> |
| <b>ANEXO 7</b>                                                                                                | <b>144</b> |
| <b>VALORES CALCULADOS PARA A PRODUÇÃO DE N-HEXANO</b>                                                         | <b>144</b> |
| <b>ANEXO 7- VALORES CALCULADOS PARA A PRODUÇÃO DE N-HEXANO</b>                                                | <b>145</b> |
| <b>ANEXO 8</b>                                                                                                | <b>148</b> |
| <b>VALORES CALCULADOS PARA AS FASES LÍQUIDA E GÁS ANEXO 8- VALORES CALCULADOS PARA AS FASES LÍQUIDA E GÁS</b> | <b>148</b> |
| <b>ANEXO 8- VALORES CALCULADOS PARA AS FASES LÍQUIDA E GÁS</b>                                                | <b>149</b> |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| FIGURA 2.1 - PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS PELA TECNOLOGIA F-T | 9  |
| FIGURA 5.2.1.1: PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A 1 ATM            | 59 |
| FIGURA 5.2.1.2: PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A 5 ATM            | 60 |
| FIGURA 5.2.1.3: CONVERSÃO DE $H_2O$ A 1 ATM               | 61 |
| FIGURA 5.2.1.4: CONVERSÃO DE $H_2O$ A 5 ATM               | 62 |
| FIGURA 5.2.2.1 - PRODUÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO A 1 ATM  | 72 |
| FIGURA 5.2.2.2 - PRODUÇÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO A 5 ATM  | 73 |
| FIGURA 5.2.2.3 - CONVERSÃO DO METANO                      | 74 |
| FIGURA 5.2.2.4 - CONVERSÃO DO METANO                      | 74 |
| FIGURA 6.1.1.1 - PRODUÇÃO N-HEXANO                        | 80 |
| FIGURA 6.1.1.4 - PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS PESADOS      | 84 |
| FIGURA 6.1.2.1 - PRODUÇÃO DE METANOL                      | 90 |
| FIGURA 6.1.2.2 - CONVERSÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO         | 90 |
| FIGURA 6.1.2.3 - CONVERSÃO DE HIDROGÊNIO                  | 91 |
| FIGURA 6.1.2.4 - PRODUÇÃO DE METANOL                      | 92 |
| FIGURA 6.1.2.5 - CONVERSÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO         | 92 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| TABELA 5.2.1.1 - RAZÃO: 1 MOL DE $H_2O$ E 1 MOLS DE $CH_4$   | 51 |
| TABELA 5.2.1.2 - RAZÃO: 1 MOL DE $H_2O$ E 2 MOL DE $CH_4$    | 52 |
| TABELA 5.2.1.3 - RAZÃO: 2 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$   | 52 |
| TABELA 5.2.1.4 - RAZÃO: 3 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$   | 53 |
| TABELA 5.2.1.5 - RAZÃO: 4 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$   | 54 |
| TABELA 5.2.1.6 - RAZÃO: 5 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$   | 54 |
| TABELA 5.2.1.7 - RAZÃO: 6 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$   | 55 |
| TABELA 5.2.1.8 - RAZÃO: 7 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$   | 55 |
| TABELA 5.2.1.9 - RAZÃO: 8 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$   | 56 |
| TABELA 5.2.1.10 - RAZÃO: 9 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$  | 57 |
| TABELA 5.2.1.11 - RAZÃO: 10 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$ | 57 |
| TABELA 5.2.1.12 - RAZÃO: 11 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$ | 58 |
| TABELA 5.2.2.1 - 1 MOL DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$           | 65 |
| TABELA 5.2.2.2 - 1 MOL DE $H_2O$ E 2 MOLS DE $CH_4$          | 65 |
| TABELA: 5.2.2.3 - 2 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$         | 66 |
| TABELA: 5.2.2.4 - 3 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$         | 67 |
| TABELA: 5.2.2.5 - 4 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$         | 67 |
| TABELA: 5.2.2.6 - 5 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$         | 68 |
| TABELA: 5.2.2.7 - 6 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$         | 68 |
| TABELA: 5.2.2.8 - 7 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$         | 69 |
| TABELA: 5.2.2.9 - 8 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$         | 70 |

|                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------|----|
| TABELA: 5.2.2.10 - 9 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$                           | 70 |
| TABELA: 5.2.2.11 - 10 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$                          | 71 |
| TABELA: 5.2.2.12 - 11 MOLS DE $H_2O$ E 1 MOL DE $CH_4$                          | 71 |
| TABELA: 6.1.1.1 - % RENDIMENTO N-HEXANO - RAZÃO: $2H_2:1CO$                     | 79 |
| TABELA: 6.1.1.2 - % CONVERSÃO DE HIDROGÊNIO - RAZÃO: $2H_2:1CO$                 | 81 |
| TABELA 6.1.1.3 - % CONVERSÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO- RAZÃO:<br>$2H_2:1CO$       | 82 |
| TABELA 6.1.1.4 - % RENDIMENTO DE HIDROCARBONETOS PESADOS -<br>RAZÃO: $2H_2:1CO$ | 83 |
| TABELA 6.1.1.5 - % MOLAR DA FASE LÍQUIDA- RAZÃO: $2H_2:1CO$                     | 85 |
| TABELA 6.1.2.1: PRODUÇÃO DE METANOL SEM A PRESENÇA DE VAPOR<br>D'ÁGUA           | 88 |
| TABELA 6.1.2.2: PRODUÇÃO DE METANOL NA PRESENÇA DE VAPOR<br>D'ÁGUA              | 91 |

## NOMENCLATURA

|                   |                                                           |
|-------------------|-----------------------------------------------------------|
| $a_{mi}$          | número de átomos da espécie $m$ no componente $i$         |
| $f_i^k$           | fugacidade do componente $i$ na fase $k$                  |
| $G$               | energia livre de Gibbs                                    |
| $\underline{G}^E$ | energia livre de Gibbs em excesso por unidade molar       |
| $M$               | número de reações químicas                                |
| $n_i^0$           | número total de moles do componente $i$ no sistema        |
| $n_i^k$           | número de moles do componente $i$ na fase $k$             |
| $n_t^k$           | número de total moles da fase $k$                         |
| $NF$              | número de fases                                           |
| $NC$              | número de compostos                                       |
| $P$               | pressão                                                   |
| $R$               | constante universal dos gases                             |
| $S$               | entropia                                                  |
| $T$               | temperatura                                               |
| $V$               | volume                                                    |
| $\gamma_i$        | coeficiente de atividade do componente $i$                |
| $\mu_i^0$         | energia livre de Gibbs molar padrão do componente $i$     |
| $\mu_i^k$         | potencial químico do componente $i$ na fase $k$           |
| $\nu_{ij}$        | coeficiente estequiométrico do composto $i$ na reação $j$ |

## Resumo

Essa pesquisa consiste em aplicar métodos de otimização global para o cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados para misturas com gás de síntese. O gás de síntese tem grande interesse industrial, pelas inúmeras possibilidades de produção de diversos compostos químicos. Dessa forma, é fundamental conhecer as condições termodinâmicas que favoreçam a obtenção de determinado produto. A aplicação de métodos de otimização global é de grande interesse para a determinação do equilíbrio, uma vez que permite realizar em um único procedimento o cálculo de equilíbrio e a análise de estabilidade de fases.

Como estudos de caso, o método é aplicado em um conjunto de situações que consiste em 280 compostos em potencial que geram como produtos: o gás de síntese a partir do metano e vapor d'água - já que os reatores operam em condições próximas ao equilíbrio; a produção de hidrocarbonetos e a produção de metanol a partir do gás de síntese.

Afim de atingirmos o objetivo dessa pesquisa, observamos que apenas as situações para produção de gás de síntese não necessitam de restrições para incluir a influência do catalisador. Os demais produtos derivados requerem algum tipo de restrição adicional, como evitar a formação de metano e coque. Trabalhamos com o *software* comercial *GAMS*, aplicamos o solver *CONOPT 2* o qual utiliza-se da PNL (Programação Não-Linear) para a resolução, o modelo caracteriza-se como convexo.

Aplicamos métodos de programação matemática diferenciados no intuito de estudarmos o desempenho de cada um.

Palavras Chave: Equilíbrio químico, Otimização, Equilíbrio de fases

## **ABSTRACT**

This research consists of applying methods of global optimization for chemical equilibrium calculation and combined phases for mixtures with synthesis gas. The synthesis gas has great industrial interest, for the innumerable possibilities of various chemical composite productions. Of this form, is basic to know the thermodynamic conditions which favor the attainment of definitive product. The application of methods of global optimization has great interest for the determination of the equilibrium, a time that allows determining through in an only procedure the calculation of equilibrium and the analysis of stability of phases.

As case study, the method is applied in a set of reactions that generate as product the synthesis gas. Since the reactors operate in conditions near the equilibrium, we will apply methods of similar mathematical programming differentiated to study the performance of each one.

Words Key: Chemical equilibrium, Optimization, Equilibrium phase

# CAPÍTULO 1

## Contexto

O desenvolvimento dos motores a combustão interna no início do século XX trouxe uma ruptura com a fonte de energia até então utilizada nas máquinas a vapor, o carvão mineral. Além dos inúmeros benefícios, o uso dos motores modernos gerou a rígida necessidade de combustíveis líquidos para o seu funcionamento.

Neste contexto, aplica-se o conceito de paradigma tecnológico desenvolvido por Dosi (1988). O paradigma tecnológico pode ser interpretado como o modelo de um problema ou questão técnico-científica que define as oportunidades tecnológicas para as futuras inovações, com a canalização dos esforços de solução em certa direção, gerando opções excludentes.

As trajetórias tecnológicas, tema amplamente discutido por diversos autores (Utterback, 1994; Dosi, 1988; Sahal, 1981), são as atividades do progresso técnico realizadas através das opções excludentes, tecnológicas e econômicas, definidas pelo paradigma. Para a produção de combustíveis líquidos, os processos de refino e acabamento do petróleo cru foram os pioneiros no atendimento às necessidades em curso, constituindo até hoje a trajetória tecnológica dominante. Entretanto, fatores econômicos e institucionais são importantes parâmetros de seleção dos programas de pesquisa e desenvolvimento (P&D) a serem implementados, sendo fundamentais para a definição dos recursos financeiros, materiais e humanos alocados no

esforço tecnológico. Entre outros, esses fatores definem o ambiente de seleção das diferentes trajetórias tecnológicas.

Com o início da Segunda Guerra Mundial, uma nova trajetória passa a desafiar o refino do petróleo como tecnologia dominante. Diferentes programas de P&D resultam em processos de obtenção de combustíveis sintéticos, obtidos por insumos que não o óleo cru. Esta nova trajetória torna-se de fundamental importância para a Alemanha e Japão, países que não possuem jazidas de petróleo em seus territórios e durante o conflito sofreram forte embargo comercial dos países aliados. À exceção do caso Sul-Africano, a inviabilidade econômica dos processos foi decisiva para o encerramento desta trajetória no período do pós-guerra.

Mais uma vez, fatores econômicos e institucionais, ainda que absolutamente diversos dos experimentados ao longo da Segunda Grande Guerra, trazem de volta o interesse em processos de obtenção de combustíveis sintéticos, deflagrando uma nova trajetória tecnológica. Disponibilidade de reservas de gás natural, recrudescimento da legislação ambiental e a demanda por flexibilidade no transporte do gás natural têm sido os principais fatores para tal. Não obstante, esta segunda trajetória tecnológica em combustíveis sintéticos traz à pauta novos atores e programas de P&D.

O gás de síntese é uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio produzida pela reação do vapor ou oxigênio com carvão e hidrocarbonetos, como por exemplo, petróleo ou gás natural. Com a ajuda de catalisadores adequados, o gás de síntese pode ser convertido em vários produtos químicos.

A principal rota de transformação do gás natural envolve a produção do gás de síntese. O problema associado a esta rota é a alta endotermicidade da reforma a vapor, que demanda altas temperaturas. Uma vez formado o gás de síntese, ele pode ser convertido a hidrocarbonetos de maior cadeia carbônica (na faixa de gasolina ou diesel) pelo processo Fischer-Tropsch, ou então transformado em metanol, com o uso de catalisadores a base de cobre. O metanol tem uma ampla variedade de aplicações, mas a mais promissora delas é sua transformação em dimetiléter. Este composto está sendo considerado o combustível do futuro, principalmente em substituição ao óleo diesel e ao gás liquefeito de petróleo (GLP). Uma outra aplicação do gás de síntese é a reação de hidroformilação que é um processo industrial para a produção de aldeídos, a partir dos aldeídos são produzidos por processos secundários uma gama de derivados orgânicos industrialmente importantes. A reação foi descoberta em meados da II Guerra Mundial na Alemanha, por Otto Roelen, um discípulo de Fischer e Tropsch. Nesse processo o gás de síntese é passado sobre um óxido de metal de transição para a produção de hidrocarbonetos. Roelen pretendia adicionar uma olefina ao gás de síntese para acelerar o processo de crescimento da cadeia durante o processo de Fischer-Tropsch. Ao invés disso acabou descobrindo a reação de hidroformilação, que é conhecida como Processo Oxo.

## **Objetivo da Tese**

Objetivamos o cálculo do equilíbrio termodinâmico e as condições necessárias para tal, através da minimização da energia livre de *Gibbs*, sujeita a restrições de balanço de mols por espécie atômica e restrições de não-negatividade. Como estudo de caso, aplicamos o método em uma mistura de

hidrocarbonetos, onde assumimos o comportamento quase ideal da mistura, tanto na fase gasosa quanto na fase líquida. Aqui não estamos discutindo cinética ou taxas de reação. Não sabemos o tempo que levaria para se atingir tais composições de equilíbrio. Para tanto trabalhamos com Programação Não-Linear, utilizando o *solver* CONOPT2, através da estação de trabalho *SunEnterprise 250*, empregando-se o *GAMS 2.5*.

O uso de técnicas de otimização global permite determinar as condições de equilíbrio, as fases presentes e a composição, de forma segura e confiável, desde que se respeite os limites de validade do modelo termodinâmico.

### **Apresentação da Tese**

A tese está dividida objetivando uma maior clareza dos tópicos. O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica onde está descrita a produção do gás de síntese, o processo Fischer-Tropsch, um histórico da produção, o uso do gás, a produção de metanol e de hidrocarbonetos pesados. O terceiro capítulo reúne o equilíbrio termodinâmico, conceitos de equilíbrio químico e de fases. No quarto capítulo são apresentados os métodos de otimização. No quinto capítulo estão os resultados para a produção do gás de síntese. No sexto capítulo apresentamos os resultados para a aplicação do gás de síntese. O último capítulo apresenta as conclusões finais e sugestões para trabalhos futuros.

## CAPÍTULO 2

### Revisão da Literatura

#### 2.1 - PRODUÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE

Os hidrocarbonetos do gás natural são colocados a reagir com vapor d'água em presença de catalisadores e a altas temperaturas para produção de hidrogênio ( $H_2$ ), carbono (C) e óxidos de carbono ( $CO_x$ ). A utilização de outros catalisadores permite a conversão completa dos hidrocarbonetos em óxidos de carbono e hidrogênio. A altas temperaturas este processo pode ser realizado com oxigênio sem a adição de catalisadores.

As misturas de hidrogênio e óxidos de carbono são chamadas gases de síntese e são usados em diversos processos.

O gás de síntese resultante da reação entre vapor d'água e hidrocarbonetos do gás natural é uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e metano. A partir deste gás se produz uma mistura composta apenas de hidrogênio e monóxido de carbono com diferentes composições adequadas às várias operações de síntese como a produção de metanol, álcoois Oxo e aplicação no processo Fischer-Tropsch.

Esta primeira etapa do processo de produção de combustíveis líquidos a partir de hidrocarbonetos numa planta GTL é de fundamental importância, uma vez que seus custos respondem por grande parte do custo total de produção.

Isto mostra como é crucial esta etapa do processo para se alcançar a comercialidade efetiva das plantas GTL. Este fato leva as empresas a uma busca pelo aperfeiçoamento de seu processo para a produção do gás de síntese, como consequência, à existência de um número elevado de processos de produção no mercado.

As principais tecnologias utilizadas atualmente para a produção do gás de síntese são a reforma do metano a vapor, a oxidação parcial não catalítica, a reforma auto térmica e a reforma combinada. Além destes processos, outros têm sido estudados e demonstrados em plantas piloto, como a reforma auto térmica com ar, desenvolvido pela Syntroleum, que consiste na utilização do ar atmosférico, ao invés de oxigênio. Neste caso não existe a necessidade de investimento em uma planta de separação de ar, porém, os custos de compressão do ar são mais elevados do que os de compressão do oxigênio.

Outra variação deste processo é o desenvolvido pela Exxon Mobil, chamado de *Fluidized Bed Synthesis Gas* (FBSG). Ele consiste na introdução simultânea de gás natural, vapor d'água e oxigênio a um reator com leito fluidizado na presença de um catalisador de níquel-alumina. Neste leito acontecem simultaneamente as reações da reforma e da oxidação. Esta tecnologia foi aprovada numa planta piloto de 200 barris/dia de capacidade.

Essa trajetória de pesquisa tem um alto potencial de transformar a configuração da indústria GTL. Tratando-se de uma tecnologia que pode vir a reduzir o custo de produção do gás de síntese em 30%, ela pode ser o trampolim que o processo precisa para alcançar a comercialidade.

Segundo BENNET (2001), a comprovação da aplicação prática da tecnologia desenvolvida pela empresa tem o potencial de tornar comerciais os produtos F-T.

### **2.1.1. Processo Fischer-Tropsch: Gás De Síntese**

As principais experiências de aplicação da síntese de Fischer -Tropsch ocorreram em quatro países. Os trabalhos foram realizados inicialmente na Alemanha, país berço da criação desta tecnologia, seguindo-se a experiência norte-americana, liderada pelo interesse demonstrado pela Standart Oil. Paralelamente, na década de 1940, ocorreu uma experiência japonesa de produção de combustíveis sintéticos. E finalmente, a experiência sul-africana, centrada na criação da estatal Sasol na primeira metade da década de 1950, merecendo especial atenção na medida em que a empresa conseguiu permanecer no mercado até os dias de hoje, participando ativamente do ressurgimento e da retomada do interesse no processo FT. (Fabiano, 2006)

### **2.1.2. A Experiência Alemã**

O desenvolvimento inicial da tecnologia F-T aconteceu na Alemanha. Partindo do perfil geológico do território, que apresenta uma notada escassez de petróleo, buscava-se uma alternativa à produção de combustíveis fósseis que não utilizasse o óleo cru como principal insumo. Sob este contexto, no início dos anos 20, dois cientistas alemães, Franz Fischer e Hans Tropsch,

começaram a desenvolver o processo que ficou conhecido como Fischer-Tropsch.

A idéia básica do processo que criaram é simples e interessante já que o carvão contém os átomos de carbono, principal componente do óleo cru, haveria a possibilidade de desenvolver uma tecnologia de produção de "derivados", como gasolina e diesel, utilizando o carvão e algum outro componente rico em hidrogênio como matéria-prima. A idéia era utilizar o carbono já existente no carvão junto com o hidrogênio decorrente de outro composto como a água, para produzir hidrocarbonetos de séries mais longas, como a nafta.

Assim, desenvolveram uma tecnologia que consistiu na reorganização de cadeias de carbono, uma conversão química que resulta na mudança da estrutura das moléculas destes compostos. Transformando cadeias como as do carvão e do gás natural em produtos como gasolina, diesel, querosene e parafinas, entre outros. Estava aberta a possibilidade de se produzir combustíveis claros a partir de outros insumos que não o óleo cru. Mesmo que ainda fosse imperativo um grande desenvolvimento tecnológico para que se alcançasse a comercialidade do processo, já havia uma outra opção de caminho a se seguir.

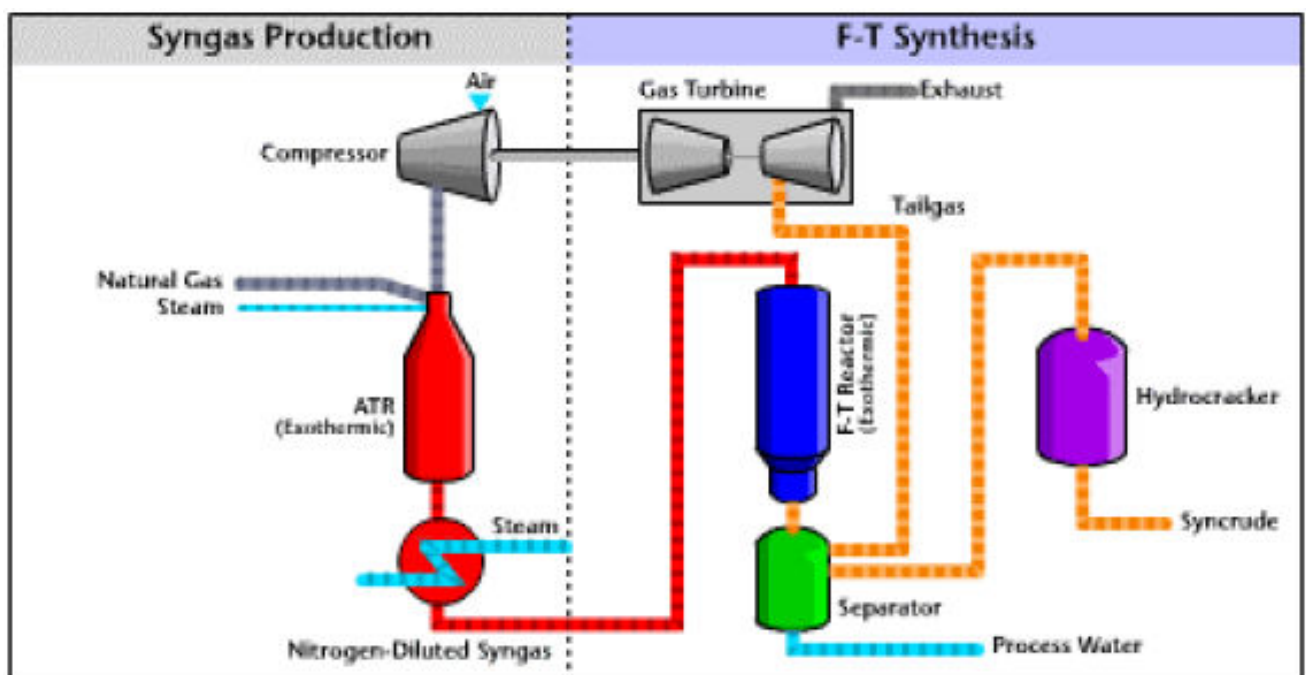
O processo de produção de combustíveis sintéticos se divide em duas etapas: primeiro a transformação do gás natural e/ou qualquer fonte de carbono em gás de síntese (composto por monóxido de carbono e hidrogênio), depois o gás de síntese vai para reatores, onde se dá a consecução dos produtos finais através da tecnologia F-T.

As reações químicas do processo se apresentam da seguinte forma:

1ª Etapa: composto de carbono +  $O_2$ ,  $H_2O$  e  $CO_2$   $\longrightarrow$  gás de síntese ( $CO+H_2$ )

2ª Etapa: gás de síntese +  $H_2$   $\longrightarrow$  álcoois, olefinas e hidrocarbonetos

Figura 2.1 - Produção de Combustíveis pela Tecnologia F-T



Fonte: Site da Syntroleum

Por existir a necessidade de produção do gás de síntese, o processo F-T está no grupo de vias indiretas da produção de combustíveis a partir do gás natural, assim como o metanol e o dimetil éter, opções tecnologicamente menos avançadas.

Os processos que convertem o gás natural em produtos como olefinas e aromáticos sem a necessidade da etapa de produção do gás de síntese, são conhecidos como conversão por via direta.

Nos anos 1950, com o desenvolvimento da indústria do petróleo, a tecnologia F-T foi praticamente abandonada, exceto na África do Sul que, continuou a utilizá-la como fonte de produtos petroquímicos básicos.

A tecnologia F-T elimina os principais obstáculos da comercialização do gás natural que são a baixa densidade de energia e os altos custos de transporte. A disponibilidade do Diesel-limpo, com alto número de cetano e baixo teor de poluição por enxofre, tem hoje, um mercado de grande potencial de crescimento. Este fato irá garantir uma posição vantajosa para o gás natural no mercado devido, principalmente, ao constante crescimento do parque automotivo em nível mundial e a constante exigência de combustíveis para movimentá-lo. Adicionalmente, diversificando a oferta de combustíveis mediante a comercialização de combustíveis limpos se ameniza a dependência naqueles países que importam petróleo em grandes quantidades, enfrentando assim, a marcada volatilidade no mercado do barril de petróleo e a oscilante posição dos países da OPEP em relação ao suprimento.

O processo "Fischer-Tropsch" permite a conversão química do gás natural em um líquido estável. As moléculas do gás são quimicamente transformadas para formar produtos que podem ser diretamente consumidos como combustíveis, por exemplo diesel, ou produtos especiais, como lubrificantes. As tecnologias baseadas no processo "Fischer-Tropsch" têm sido denominadas "Gas to liquids" - GTL.

Os produtos derivados da tecnologia GTL apresentam dois tipos de vantagens econômicas:

- i) o custo de transporte é muito menor do que o do gás natural. Este tem poder calorífico (kcal/Nm<sup>3</sup>) cerca de 1000 vezes inferior ao do petróleo, o que acarreta não apenas custos elevados para o transporte, mas também exige ativos específicos (gasodutos ou navios metaneiros) para sua exploração;
- ii) os produtos produzidos pelas unidades GTL apresentam vantagens ambientais importantes em relação aos produtos tradicionais, já que são produzidos a partir de um combustível limpo: o gás natural.

A década de 1990 assistiu a volta do processo Fischer-Tropsch ao centro das atenções da indústria de petróleo e gás natural no mundo. Esta tecnologia, desenvolvida nos anos 1920 e colocada em operação em larga escala pela Alemanha Nazista, havia entrado para os arquivos da história em função dos baixos preços do petróleo e o desenvolvimento de mercados abundantes para o gás natural. Entretanto, uma transformação radical no seu ambiente de aplicação abriu espaço para a renovação da tecnologia GTL. O aumento das reservas de gás irrecuperáveis e o desenvolvimento de nichos de mercado para combustíveis sintéticos, em função da legislação ambiental, impulsionaram a renovação do interesse das empresas por essa tecnologia. Observa-se o desenvolvimento de vários projetos para construção de plantas GTL, e uma verdadeira corrida tecnológica em busca do desenvolvimento de processos mais eficientes e baratos.

O sucesso do processo de inovação na tecnologia GTL tem um impacto 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 a 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*) 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 para valorizar o seu produto (PINHEIRO, 2002).

### **2.1.3. A Experiência Sul-Africana**

O programa de combustíveis sintéticos sul-africano, inicialmente foi motivado por questões políticas e geológicas, conseguindo alcançar sucesso nos aspectos técnicos e econômicos. Ao contrário da experiência alemã e norte-americana, onde os esforços de pesquisa e desenvolvimento tinham objetivos estratégicos, sem atentar para os critérios econômicos. A experiência sul-africana é o caso único de utilização bem sucedida de plantas de conversão química.

A Sasol I operava em baixas temperaturas, utilizando um reator leito de lama e catalisadores de ferro e cobalto. Esta planta produzia insumos para indústria química e petroquímica. Com a crise do petróleo em 1973, o governo sul-africano voltou seus esforços para um programa de desenvolvimento de combustíveis sintéticos, deixando em segundo plano a opção de importar petróleo. Em 1976 iniciou-se a construção da segunda planta, a Sasol II, com capacidade de produção dez vezes maior que a primeira. Esta operava em altas

temperaturas, utilizando catalisadores de cobalto, produzindo combustíveis como gasolina, diesel e óleos pesados.

Em 1997 foi criada a *Sasol Synfuels International*, que abriu perspectivas para o seu desenvolvimento além das fronteiras do país. A empresa vislumbrando a oportunidade da conversão do gás natural, aproveitou toda sua experiência de cinco décadas operando plantas que convertiam carvão em combustíveis, para inserir nesta nova fase de desenvolvimento do setor. Consolidou sua posição de licenciadora em tecnologia de plantas de conversão química de compostos de carbono utilizando reservas de gás natural como insumo.

A experiência sul-africana de utilização da tecnologia de Fischer-Tropsch serve como exemplo de aplicabilidade técnica e econômica (PINHEIRO, 2002).

## **2.2 - OS PRODUTOS E SUB-PRODUTOS**

Entre os sub-produtos F-T, podemos citar que ele gera quantidades significativas de água, além de um gás conhecido como "tail gas" que contém hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono.

Estes sub-produtos podem muitas vezes ser reutilizados no processo, seja através da água no processo de resfriamento ou da utilização do hidrogênio e do dióxido de carbono do "tail gas" para fabricação do gás de síntese.

Passando aos produtos principais vemos que eles se dividem em dois grupos: óleo sintético e parafinas (especialidades químicas). A taxa de fabricação de cada um destes produtos depende de vários fatores como a razão hidrogênio/monóxido de carbono do gás de síntese, o tipo do reator, o tipo do catalisador e as condições de temperatura e pressão no reator.

O óleo sintético, assim como o cru, pode ser destilado em duas frações predominantes, nafta e destilados. A nafta é um produto mais leve, tendo entre cinco e nove carbonos, sendo utilizado na produção de gasolina. Já os destilados incluem cadeias mais longas, de dez a vinte carbonos e produzem querosene de aviação e diesel.

Um grupo de quatro companhias (Shell, Sasol, Exxon Móbil e Syntroleum) analisou as propriedades de 12 (doze) formulações diferentes de diesel, incluindo o diesel FT e misturas de diesel convencional com FT. A conclusão principal do trabalho confirmou as propriedades do diesel FT.

Destacamos que os combustíveis produzidos pelo processo F-T podem ser misturados aos convencionais para que se melhore a qualidade destes. Esta é uma opção mais viável para a utilização num primeiro momento, onde não haveria grandes volumes de oferta deste tipo de combustível (PINHEIRO, 2002).

### **2.2.1. Aplicações do Gás de Síntese**

#### **Reatores Utilizados Na Síntese De Fischer-Tropsch**

De acordo com Fabiano (2006) três tipos de reatores têm sido utilizados na síntese de Fischer-Tropsch:

- Reator de leito fixo;
- Reator de leito fluidizado;
- Reator leito de lama.

O reator de leito fluidizado, para a síntese de Fischer-Tropsch, é composto por um sistema com duas fases, uma sólida e uma gasosa. Neste tipo de reator não se tem a fase líquida, assim o sistema pode conduzir a uma aglomeração sólida e perda da fase fluido. Já o reator de lama será sempre um sistema de três fases para a síntese de Fischer-Tropsch.

Recentemente têm sido desenvolvidos reatores de leito fixo em substituição aos de leito fluidizado. A natureza exotérmica da reação de FT combinada com a alta atividade dos catalisadores causa uma mudança de calor no reator de crucial importância. No caso do reator de leito fixo tubular, isto se torna sempre mais problemático devido ao perfil de temperatura dentro do tubo. Este problema pode ser controlado encontrando-se a estabilidade entre o diâmetro do tubo e o uso de um resfriamento ("quench"), assim como a reciclagem de inertes.

Devido a uma boa mistura e características de transferência de calor de um reator de lama, o controle da temperatura neste tipo de reator é um problema muito menor do que em um reator de leito fixo tubular.

Se o catalisador for exposto a uma temperatura muito alta, coque pode ser formado o que bloqueia o acesso aos sítios ativos. Além disso, em altas temperaturas, pode ocorrer a sinterização da fase ativa e/ou destruição da estrutura porosa do suporte, sendo estes danos permanentes. Um aspecto crítico do modelo do reator de lama é a separação do catalisador da cera. A Sasol teve sucesso no desenvolvimento de um sistema de separação catalisador/ cera muito eficiente.

Pela união das características do catalisador com as do sistema de separação, a perda do catalisador pode ser restrita a poucas partes por milhão (ppm) na produção de cera pelo processo de FT.

Manipulando as condições de operação (por exemplo, temperatura, pressão e composição do gás) pode-se controlar a distribuição de produtos do processo de FT.

Já que a razão  $H_2/CO$  do gás de síntese é uma variável importante para maximizar a produção de diesel de alta qualidade, os modelos do reator e da seção de FT não podem ser feitos isoladamente. O melhor modelo custo-benefício só pode ser obtido tendo-se uma interação mútua entre essas unidades na avaliação.

#### ***2.2.1.1. Catalisadores Para A Síntese De Fischer-Tropsch***

Em relação aos suportes, os mais comumente relatados por Macedo (1984) são alumina, sílica, zeólita ZSM-5, zeólita L, hidrotalcita, peneiras moleculares mesoporosas do tipo HMS, MCM-41 e Al-MCM-41, entre outros como suportes.

Os metais mais comumente utilizados como fase ativa na síntese de Fischer-Tropsch são: Co, Fe, Ti, Ru e Ni.

Foi o trabalho de Franz Fischer e Hans Tropsch, nos anos de 1920 a 1930, que fez com que o interesse comercial na produção de hidrocarbonetos começasse a crescer. Ferro, cobalto, níquel, e rutênio exibem capacidade hydrogenante intermediária e são excelentes catalisadores para a síntese de Fischer-Tropsch .

Dois catalisadores, baseados em Fe e Co, têm sido largamente utilizados na síntese de Fischer-Tropsch, sendo que a principal diferença entre eles é a formação de produtos contendo oxigênio. Os catalisadores de Co não têm influência na atividade da reação de deslocamento (reação de "shift"), logo, o gás de alimentação deve ter uma razão  $H_2/CO$  de aproximadamente 2,0 - 2,3. Catalisadores baseados em Fe têm uma significativa atividade no sistema água-gás, tanto que uma razão bem pequena de  $H_2/CO$  no gás de alimentação pode ser utilizada. Observa-se, então, que catalisadores de Fe são mais adequados quando o gás de síntese tem uma baixa razão  $H_2/CO$  (0,5 - 1,3), típica daquele gás produzido a partir do álcool, e o catalisador de Co é mais indicado para razões altas de  $H_2/CO$ , típica do gás de síntese produzido a partir do gás natural.

## **2.3 - HISTÓRICO DO PROCESSO**

Podemos agora definir o que é a tecnologia F-T no contexto da teoria da inovação, quais suas especificidades e quais mercados ela visa atingir.

Os produtos de uma planta GTL se dividem em dois subgrupos, óleo sintético e parafina. O primeiro grupo é utilizado para a produção de nafta, gasolina, diesel, querosene e outros combustíveis. Na medida em que as tecnologias tradicionais de refino, através da destilação fracionada e do *cracking* catalítico, produzem estes mesmos combustíveis utilizando o óleo cru em torres de fracionamento, podemos caracterizar a tecnologia F-T como uma inovação radical no processo.

Utilizando processos completamente distintos, a destilação fracionada e o *cracking* catalítico acabam por obter os mesmos produtos, variando apenas as qualidades de cada um. Isso caracteriza, segundo a abordagem de TUSHMAN e ANDERSON (1996), uma inovação de processo, potencialmente *competence-destroying*. Ou seja, devido ao fato da tecnologia F-T ter especificidades completamente diferentes do refino tradicional ela impossibilita que as empresas já estabelecidas no mercado original utilizem seu conhecimento acumulado e obtenham as vantagens do novo processo apenas aprimorando o que já utilizam.

### 2.3.1. Histórico

Em 1913, a BASF, patenteou um processo de redução catalítica do monóxido de carbono que produzia hidrocarbonetos como metano, álcoois e ácidos (PATENTE ALEMÃ, 293, 787, Processo de produção de hidrocarbonetos e seus derivados, atribuído a BASF, concedido em 8 de março de 1913).

Por volta de 1925 Franz Fischer e Hanz Tropsch utilizando catalisadores de cobalto em reatores tubulares a 300°C e 1 atm, obtiveram hidrocarbonetos desde etano até parafinas sólidas.

Em 1928, utilizando catalisadores de ferro-cobre, diminuindo a temperatura da reação para 190°C à pressão atmosférica eles obtiveram uma mistura de hidrocarbonetos gasosos (etano, propano e butano) e líquidos (octano, nonano e isononano).

Em 1932 foi construída uma planta piloto em Mulheim, utilizando cinco reatores em série com catalisadores de níquel, manganês e alumínio, mas estes desativaram rapidamente, fato este que prejudicou o funcionamento da planta.

Em 1934, a Ruhrchemie AG, adquiriu a patente para sua aplicação e construiu uma planta em Oberhausen-Holtien, perto de Essen. O sucesso dessa planta culminou no desenvolvimento do processo FT.

Assim em 1935, focalizando a independência energética do país pelo governo nazista alemão, quatro plantas em escala comercial, estavam sendo construídas.

Por volta de 1937-38, a capacidade de produção anual destas plantas giravam em torno de 2,17 milhões de barris de gasolina, diesel e lubrificantes.

Em 1944 se deu o maior pico de produção das plantas F-T com uma produção de 4,1 milhões de barris. No período da II Guerra Mundial , 95% da gasolina da força aérea e 50% das necessidades totais do país eram supridas por combustíveis sintéticos.

Apesar de Hitler priorizar acabar com a dependência do petróleo, a indústria de combustíveis nunca sanou os problemas de abastecimento do país, devido a pendências burocráticas, escassez de matéria-prima e o bombardeio dos aliados que destruíram grande parte das plantas em operação.

#### ***2.3.1.2. A Retomada Do Interesse Pelo Processo F-T***

A trajetória de desenvolvimento do processo F-T seguiu uma evolução particular, o processo tinha sua aplicação determinada por opções estratégicas de política energética, ou seja, a iniciativa de lançar projetos de construção de plantas F-T era determinada pela disponibilidade de hidrocarbonetos em um país e pelo preço do petróleo no mercado internacional. As experiências de produção de combustíveis sintéticos tinham sido voltadas para a utilização do carvão como insumo, em países com reservas deste mineral e escassas de petróleo, como Alemanha e África do Sul.

A alta do preço do óleo cru e a ausência de reservas levaram Alemanha e África do Sul a interessar-se pelo desenvolvimento de plantas FT, visando-se obter auto-suficiência na produção de combustíveis como diesel, gasolina e querosene de aviação.

A partir da década de 80, começa a ocorrer um movimento de empresas de capital privado em direção ao mercado de conversão química de compostos de carbono através da tecnologia F-T. Perspectivas de rentabilidade levaram algumas empresas a entrar neste mercado, enxergando a possibilidade de crescimento e obtenção de lucros que iriam além das especificidades

geológicas de alguns países ou de movimentos de elevação dos preços do petróleo a curto e médio prazo.

Muitos fatores contribuíram para este movimento. Desde a constatação da dimensão do crescimento das reservas de gás natural, até a elevação da regulação e das pressões ambientais que ao mesmo tempo que criavam barreiras aos procedimentos de queima e ventilação do gás natural associado, pressionavam a indústria de refino por produtos de melhor qualidade, ou seja, que tivessem menores níveis de emissão de poluentes.

As crises do preço do petróleo de 1973 e 1979 aumentaram a preocupação dos países com a dependência em relação a importação de óleo cru, mesmo influenciando a retomada do interesse no processo F-T, este fato não foi seu único impulsionador, tendo grande importância os fatores estruturais citados anteriormente (PINHEIRO, 2002).

## **2.4. OUTROS PROCESSOS**

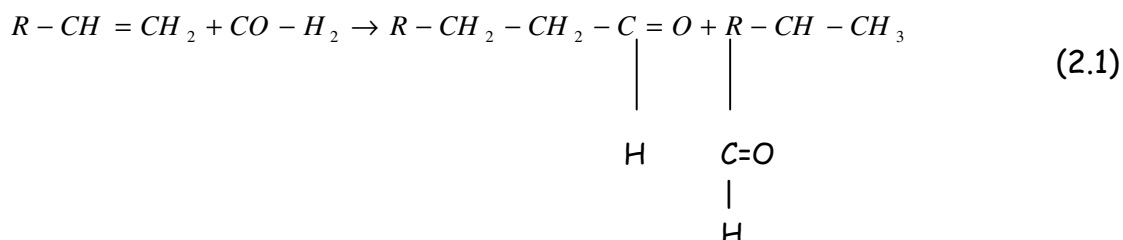
### **2.4.1. Hidroformilação (Processo-Oxo)**

Segundo Pinheiro (2002) as reações oxo foram estudadas na Alemanha durante as pesquisas sobre a síntese de Fischer-Tropsch para a produção de combustíveis líquidos e produtos

químicos a partir do carbono.

O resultado desta reação consiste da adição de moléculas de formaldeído em compostos orgânicos. A primeira síntese feita foi com etileno,

obtendo-se dietilcetona e aldeído propiônico. Mais tarde percebeu-se que a produção de cetona tinha pouca importância, pois os aldeídos eram quase sempre o produto principal:



A reação oxo é um caso especial de introdução de monóxido de carbono em uma molécula orgânica. Tem-se tratado numerosos álcoois com monóxido de carbono e vapor em presença de um catalisador ácido, e sempre em cada caso se tem obtido ácidos carboxílicos com um átomo de carbono a mais.

#### 2.4.1.1. Reagentes Para Reação Oxo

- **Gás d'água e gases de sínteses:** Se conhece como reação do gás d'água a que produz uma mistura de partes iguais de monóxido de carbono e hidrogênio, a partir do carbono e o vapor de água. A mistura gasosa é o chamado gás de água:



Como combustível sólido emprega-se o coque ou carbono mineral; insufla-se ar através do combustível para conseguir uma temperatura adequada e então se injeta vapor para obter o gás de água. A temperatura do combustível baixa ao tratá-lo com o vapor, insufla ar novamente sobre o coque. O gás resultante se separa e injeta-se novamente vapor quando alcança outra vez a incandescência, este ciclo intermitente se repete de maneira contínua.

Conhece-se como gás de síntese a mistura de monóxido de carbono e hidrogênio obtida por uma reação distinta a do gás de água. Um dos sistemas mais econômicos para a produção deste gás consiste da reação de metano com dióxido de carbono ou, este e vapor d'água. O procedimento que deverá seguir depende da composição desejada para o gás de síntese:



- **Monóxido de carbono:** Este gás incolor e inodoro condensa-se a 192°C e se solidifica a 207°C. Sua pressão crítica é de 35 atm e sua temperatura crítica é de 139°C.

O monóxido de carbono raramente se apresenta na natureza. Na atmosfera das grandes cidades industrializadas se há comprovado em alguns casos um máximo de 0,015% de monóxido de carbono. Devido a sua falta de odor e de sua ação tóxica, o monóxido de carbono é perigoso, sua ação é direta e cumulativa, combina-se com a hemoglobina do sangue formando um composto de adição mais estável que o oxigênio com a hemoglobina, esta transporta o oxigênio desde os pulmões até os tecidos, mas na presença do monóxido de carbono a hemoglobina reage perfeitamente e perde sua utilidade como transportador de oxigênio, trazendo consequências fatais. Os primeiros sintomas de intoxicação por monóxido de carbono são dores de cabeça e vertigem, sendo que algumas vezes apresenta-se através de colapsos sem sintomas.

São admitidas três estruturas eletrônicas para o monóxido de carbono nas quais estão distribuídos de uma maneira diferente os dez elétrons de valência, quatro do carbono de seis do oxigênio:



No geral, as estruturas que tem um número maior de ligações covalentes são mais estáveis. Linus Pauling indica que as três estruturas de ressonância contribuem por igual ao estado normal da molécula e que o pequeno momento dipolar está de acordo com esta apreciação. As estruturas de ressonância do monóxido de carbono conferem 58 Kcal/mol de estabilidade adicional, com relação ao grupo cetônico comum, nesta energia de ressonância está à causa da estabilidade do monóxido de carbono.

- **Hidrogênio:** o hidrogênio é solúvel nos hidrocarbonetos de petróleo e metais, em ambos, a solubilidade aumenta com a temperatura. A maioria dos compostos orgânicos não reagem totalmente com o hidrogênio a temperaturas moderadas se não tiverem a ajuda de um catalisador. O hidrogênio pode ser obtido por diversos métodos ou a partir do gás de síntese por meio da reação do gás de água. Isto pode ser conseguido tratando o gás de síntese com vapor de água em presença de catalisador de cromato de cobalto ou ferro, a uma temperatura de 200 a 300°C e pressão normal:



- **Olefinas:** Se tem submetido à reação oxo grande variedade de compostos olefínicos puros, desde o etileno ao hexadeceno. Igualmente, se tem tratado muitos etilenos substituídos com grupos não alquílicos ligados por duplas ligações; tem-se usado compostos como o éter divinílico, oleato de etila, estireno, álcool alílico e ciclopentadieno.

- **Catalisadores:** o catalisador usado no procedimento experimental alemão era um catalisador Fischer-Tropsch, de cobalto. Empregou-se quase que exclusivamente este catalisador devido ao que se preparava em grande escala para usá-lo na reação de Fischer-Tropsch. A investigação das causas do efeito

catalítico do cobalto e do ferro na reação oxo e a indicada falta de atividade do níquel, destacam a importância que tem a estrutura atômica dos metais e seus carbonilos. O cobalto tem número atômico 27, isto é, possui 27 elétrons. No caso de quatro moléculas de monóxido de carbono que reagem com cobalto para dar  $\text{Co}(\text{CO})_4$ , por contribuição de um par de elétrons de cada molécula o número total de elétrons que rodearão o núcleo de cobalto será 27 mais 8, 35 no total.

O ferro forma  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , de estabilidade intermediária entre os carbonilos de cobalto e de níquel. Os catalisadores de ferro encontram-se entre os de cobalto e níquel no que se refere a sua atividade catalisadora da reação oxo. Estudos recentes indicam que o cálcio, o magnésio e o zinco são também catalisadores da reação oxo.

#### ***2.4.1.2. Fatores Que Influenciam A Reação Oxo***

- **Influência da estrutura das olefinas** - A maioria das olefinas de cadeia aberta estudadas nas reações oxo são aquelas que têm a dupla ligação em um extremo da cadeia. Destas olefinas resulta geralmente uma mistura de aldeídos, cujos isômeros, os de cadeia ramificada ou não, se apresentam quase que na mesma proporção. No caso em que as olefinas também sejam de cadeia reta, mas com a dupla ligação em uma posição diferente da anterior, os produtos resultantes são quase idênticos aos que são obtidos com as olefinas isoméricas que têm a dupla ligação na posição terminal.

Uma regra geral é que partindo de uma olefina de cadeia reta, obtém-se cerca de 60 a 40% de aldeído normal, e 40 a 60% de aldeído ramificado na

posição alfa, sem que importe a posição da dupla ligação, ou seja, durante a reação a olefina sofre isomerização.

- **Efeito do catalisador** - Nas reações oxo que são realizadas acima de  $150^{\circ}\text{C}$  e a pressão próxima de 210 atm para o gás de síntese, não se deve usar catalisador; para as reações a temperaturas inferiores pode-se usar o dicobalto-octacarbonato ou o metal ativo. Não se conhece o efeito que tem a concentração do catalisador, mas é provável que seja de grande importância no curso da reação. No geral, uma concentração satisfatória de catalisador se consegue com uma quantidade equivalente a 0,5 a 5 % mols de cobalto.

- **Influência da Temperatura** - Quando se deseja um rendimento máximo de aldeídos, a reação oxo deverá realizar-se a temperatura mais baixa compatível com a velocidade da reação. Esta temperatura está entre  $110$  e  $140^{\circ}\text{C}$  e para trabalhar com êxito a esta temperatura emprega-se um carbonato de cobalto já formado ou uma forma muito reativa de cobalto metálico ou, um catalisador reduzido de Fischer-Tropsch. Também se pode conseguir bons rendimentos operando a  $150$ - $160^{\circ}\text{C}$ . A vantagem deste limite de temperatura em uma operação por batelada é que qualquer sal de cobalto, como o acetato, carbonato, pode servir como catalisador. Se o que se deseja como produto final são aldeídos, estes podem ser produzidos a uma temperatura de  $180$  a  $200^{\circ}\text{C}$ .

A temperatura ótima oferece variações que dependem da natureza do catalisador de cobalto e também do caráter da olefina com que se trabalha.

- **Influência da pressão** - Com o gás de síntese pode se conduzir à reação oxo a pressões desde 100 a 700 atm. Os dados cinéticos obtidos em experimentos de operações descontínuas em autoclave indicam que a

velocidade é independente da pressão do gás de síntese entre 75 e 150 atm. Provavelmente, a pressão mínima depende da pressão parcial do monóxido de carbono. Tem-se verificado que a reação no procedimento contínuo depende notavelmente da pressão.

**Características das instalações industriais** - as autoclaves usadas para hidrogenações a elevadas pressões podem servir para a reação oxo, sendo que o material deve ser, preferivelmente, ácido inoxidável. O reator deverá ser colocado em um local com sistema de exaustão adequado para estar seguro da eliminação rápida do monóxido de carbono em caso de acidente; não será demais empregar sistemas de alarme contra o monóxido de carbono. O gás de síntese, no geral, não se pode comprar, de modo que na autoclave deve ser introduzidos separadamente o monóxido de carbono e o hidrogênio; o primeiro adquirisse em cilindros a 56-70 atm, e o hidrogênio também em cilindros a uma pressão próxima a 140 atm.

## CAPÍTULO 3

### 3.1. EQUILÍBRIO

É um conceito relacionado ao estado de um sistema ou mais sistemas no qual não ocorrem mudanças no total que possam ser observados claramente, ou seja, no qual cada alteração é compensada (ou equilibrada) por outra(s) complementar(es). Do ponto de vista da termodinâmica, a resultante de forças deve ser igual a zero. Frequentemente trabalhamos com sistemas em equilíbrio parcial. Em muitas aplicações da termodinâmica, reações químicas não fazem parte do contexto. Como por exemplo uma mistura de oxigênio e hidrogênio, em condições normais, não está em equilíbrio químico, devido a grande força para a formação de água. Em ausência de reação química, esse sistema pode estar em equilíbrio térmico e mecânico, e processos puramente físicos podem ser analisados sem se levar em conta a possível reação química (Smith, Van Ness e Abbott, 2000).

### 3.2. EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

As condições necessárias para a determinação do equilíbrio químico e de fases combinados podem ser formuladas através das seguintes restrições (Sandler, 1999):

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \dots = T^{\pi} \quad (3.1)$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = \dots = P^{\pi} \quad (3.2)$$

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \dots = \mu_i^{\pi} \quad i = 1, \dots, N \quad (3.3)$$

$$\sum_{i=1}^N \nu_{ij} \cdot \mu_i^k = 0 \quad j = 1, \dots, M \quad k = \alpha, \dots, \pi \quad (3.4)$$

onde  $\alpha, \beta, \dots, \pi$  são as fases do sistema e  $i$  representa as diferentes espécies químicas presentes. Usualmente trabalha-se com a situação de pressão e temperatura uniformes e constantes, de tal forma que as condições (3.1) e (3.2) já são automaticamente satisfeitas. Além disso, é necessário que o balanço de massa de cada espécie seja respeitado, de acordo com a estequiometria das reações envolvidas. No caso em que não ocorrem reações químicas, tem-se que  $\nu_{ij} = 0$ , o que resulta apenas no equilíbrio de fases.

Essas condições, embora necessárias, não são suficientes. Uma condição suficiente para o equilíbrio é dada pela energia livre de Gibbs ( $G$ ), que deve ser um mínimo em relação a todas as modificações possíveis do sistema, na temperatura ( $T$ ) e na pressão ( $P$ ) do sistema:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (3.5)$$

Como o número de fases presente no equilíbrio não é conhecido *a priori*, o cálculo do equilíbrio de fases é freqüentemente considerado em dois estágios (Michelsen, 1982a, 1982b). O primeiro envolve o problema de estabilidade de fases, isto é, determinar se uma certa mistura se dividirá ou não em múltiplas fases. O segundo envolve o problema de determinar a quantidade e a composição das fases consideradas. Esse cálculo consiste na resolução das condições necessárias, dadas pelo sistema de equações (3.3) e (3.4), que em

geral é não-linear. Depois que o cálculo de equilíbrio de fases é resolvido, é então necessário fazer a análise de estabilidade do resultado para determinar se o número de fases considerado está correto; se não estiver, repete-se o problema de divisão de fases.

O cálculo do equilíbrio também pode ser formulado como um problema de minimização da energia livre de Gibbs do sistema. Como o que se procura determinar é um ponto de equilíbrio estável, isso equivale a determinar o ponto de mínimo global na energia livre de Gibbs. Há diversos trabalhos na literatura que utilizam a abordagem de minimização direta da energia livre de Gibbs (Castillo & Grossmann, 1981; Castier et al, 1989; Lee et al, 1999; Mather, 1986). Além desses citados, o livro de Smith & Missen (1982) apresenta uma excelente análise conceitual do uso de métodos de otimização no cálculo da mínima energia livre de Gibbs.

A vantagem da abordagem da minimização global da energia livre de Gibbs está em se obter a solução do problema em uma única etapa. Não é necessário supor um número de fases *a priori*, apenas permitir um número potencial de fases: se uma dada fase não existir, ter-se-á que o número de mols dessa fase será zero. Como se busca o ponto de mínimo global, tanto as condições necessárias como as condições suficientes têm que ser satisfeitas. Dessa forma, a solução encontrada já é uma solução estável.

### **3.2.1. Energia Livre de Gibbs**

A energia livre de Gibbs de um sistema obedece à seguinte equação (Sandler, 1999):

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^F \mu_i^k \cdot dn_i^k \quad (3.6)$$

onde  $i$  representa as diferentes espécies químicas presentes e  $k$  representa as diferentes fases presentes. Além disso, por ser uma quantidade extensiva, a energia livre de *Gibbs* também pode ser escrita como (Sandler, 1999):

$$G = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^F n_i^k \cdot \mu_i^k \quad (3.7)$$

e assim deve obedecer à equação de *Gibbs-Duhem* (Sandler, 1999):

$$-S \cdot dT + V \cdot dP - \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^F n_i^k \cdot d\mu_i^k = 0 \quad (3.8)$$

O potencial químico  $\mu_i^k$  pode ser calculado utilizando-se expressões como:

$$\mu_i^k = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln f_i^k \quad (3.9)$$

onde  $\mu_i^0$  é a energia livre de Gibbs molar padrão, estado de referência gás ideal a 1 atm, e a fugacidade  $f_i^k$  deve ser calculada para cada composto em cada fase. Dessa forma, a equação (3.7) pode ser escrita como:

$$G = \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^F n_i^k \cdot [\mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln f_i^k] \quad (3.10)$$

Entretanto, expressões simples para a fugacidade de cada composto na mistura só existem para as situações de gás ideal ou soluções ideais, de tal forma que para casos longe da idealidade faz-se necessário o uso de

expressões mais complexas. Essas expressões envolvem o cálculo do coeficiente de fugacidade para a fase gasosa e o cálculo do coeficiente de atividade para as fases líquidas (Sandler, 1999).

### 3.3.FORMULAÇÃO COMO UM PROBLEMA DE MINIMIZAÇÃO

O cálculo de equilíbrio de fases, com ou sem reação química, pode ser formulado como um problema de minimização da energia livre de *Gibbs* do sistema, a  $T$  e  $P$  constantes, satisfazendo restrições de não-negatividade do número de mols de cada componente em cada fase e restrições de balanço de mols, da seguinte forma:

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \cdot \mu_i^k \quad (3.11)$$

$$\mu_i^k = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln f_i^k \quad (3.12)$$

satisfazendo às restrições:

(a) não negatividade do número de mols:

$$n_i^k \geq 0, \quad i = 1, \dots, NC; \quad k = 1, \dots, NF \quad (3.13)$$

(b) conservação de mols ou átomos:

Para equilíbrio de fases apenas:

$$\sum_{k=1}^{NF} n_i^k = n_i^0 \quad i = 1, \dots, NC \quad (3.14)$$

Para equilíbrio químico e de fases, por balanço de átomos:

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \cdot \left( \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \right) = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \cdot n_i^0 \quad m = 1, \dots, NE \quad (3.15)$$

onde  $n_i^0$  é o número total de mols do componente  $i$  no sistema e  $a_{mi}$  é o número de átomos do elemento  $m$  no componente  $i$ .

Em um problema de otimização existem parâmetros e variáveis. Os parâmetros são as quantidades que são mantidas fixas para um dado problema específico (para um outro problema podem ter valores diferentes). As variáveis são as quantidades que são mudadas para que o valor da função objetivo atinja um máximo ou mínimo, satisfazendo as restrições.

Para o caso do problema de equilíbrio, na forma da minimização de  $G$ , os parâmetros são: a temperatura e a pressão, e todas as quantidades que só dependem de  $T$  e  $P$ , mas não dependem da composição ou número de mols de componentes, como propriedades físicas de compostos puros, energias livres de referência. As variáveis são: o número de mols de cada composto em cada fase, e todas as quantidades que dependem desses valores, como composição, coeficientes de atividade, entre outros.

\* \* \*

Na literatura existem modelos como o de Wilson que apresenta bons resultados para o equilíbrio líquido-vapor, mas não é capaz de representar o equilíbrio líquido-líquido. Já existe um modelo de Wilson modificado para a fase líquida. Os modelos NRTL e UNIQUAC são muito utilizados para representar o equilíbrio líquido-líquido, também podem ser usados para representar o equilíbrio líquido-vapor, mas como a equação de Wilson é mais

simples, ela pode ser preferida para esse caso particular. Nos casos de equilíbrio líquido-líquido-vapor, utilizam-se os modelos NRTL e UNIQUAC.

Neste trabalho, como estamos considerando principalmente o equilíbrio de reação em fase gasosa e, em alguns casos, a possibilidade de formação de fase líquida e fase sólida (coque), com misturas de hidrocarbonetos e compostos com pouco desvio da idealidade, utilizou-se a aproximação de gás ideal (fase gasosa) e a regra de Lewis-Randal (fase líquida).

Essas hipóteses são adequadas para pressões baixas ou para temperaturas elevadas. Para pressões mais elevadas ou moderadas são apenas aproximações, mas só são críticas para casos onde ocorre a formação de azeotropos.

### 3.3.1. Formulação Para Misturas Ideais

Para gás ideal e misturas líquidas ideais, temos respectivamente que:

$$\hat{\phi}_i = 1 \quad (3.16)$$

$$\gamma_i = 1 \quad (3.17)$$

de tal forma que o problema de minimização da equação 3.18 torna-se consideravelmente simplificada.

### 3.4. FORMULAÇÃO GERAL PARA O EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES COMBINADOS

A formulação geral do Equilíbrio Químico e de Fases como um problema de otimização pode ser trabalhada através da abordagem de Castilho e Grossmann (1981). No caso de uma mistura com fases líquida e gasosa, temos:

$$G(T, P, n_i^g, n_i^l) = \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^g(T, P, y_i) n_i^g + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^l(T, P, x_i) n_i^l + \mu_c^s n_c^s \quad (3.18)$$

onde:

$$\mu_i^g = \mu_i^0(T, P) + RT \ln P + RT \ln y_i + RT \ln \hat{\phi}_i \quad (3.19)$$

$$\mu_i^l = \mu_i^0(T, P) + RT \ln P_i^{sat} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (3.20)$$

$$\mu_c^s = \mu_c^0(T, P) \quad (3.21)$$

e onde, permite-se a formação de duas fases. Se as fases irão ou não ocorrer será determinado durante a otimização. Caso uma das fases não ocorra, seu número de mols será igual a zero.

O potencial químico do componente  $i$  puro no estado de referência  $\mu_i^0$ , não é tabelado para qualquer  $T$  e  $P$ , mas geralmente a 1 atm e 25°C. Assim, podemos calcular para as condições do sistema, usando as relações termodinâmicas conhecidas (Sandler, 1999):

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G_i}{RT} \right)_P = - \frac{H_i}{RT^2} \quad (3.22)$$

$$\left(\frac{\partial G_i}{\partial P}\right)_T = V_i \quad (3.23)$$

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)_P = Cp_i \quad (3.24)$$

$$\left(\frac{\partial H_i}{\partial P}\right)_T = V_i - T\left(\frac{\partial V_i}{\partial T}\right)_T \quad (3.25)$$

Os valores tabelados para o potencial químico, são os potenciais de formação a partir de compostos elementares (Reid, Prausnitz & Poling, 1988). Contudo usamos a entalpia de formação nas equações 3.22 a 3.25.

Para a minimização da equação 3.18, sujeita às restrições de não-negatividade do número de mols e da conservação de mols ou átomos, as variáveis de decisão são as quantidades de  $n_i^g$  e  $n_i^l$ , além das variáveis que dependem delas  $\left(\phi_i, \hat{\gamma}_i, G\right)$ . Outras quantidades são parâmetros durante a otimização  $\left(T, P, P_i^{sat}(T), \mu_i^0(T, P)\right)$ , sendo que podem ser previamente calculadas.

## **CAPÍTULO 4**

### **4.1. MODELAGEM MATEMÁTICA**

O desenvolvimento de modelos matemáticos já é uma área ativa há mais de um século, na maior parte, devido à necessidade de representações exatas e previsões de propriedades físicas aplicadas ao desenvolvimento de processos industriais. Nota-se que nenhuma das equações de estado conta com um número de parâmetros intermoleculares os quais devem ser obtidos por comparação direta com dados experimentais. Valores ótimos desses parâmetros são obtidos por cálculos de ajuste para a avaliação de dados experimentais, utilizando um método de otimização de parâmetros adequado (BEHZADI, et al., 2005 e ROCHA, S.A., 2008).

Segundo LONA (2003), a modelagem e simulação são ferramentas poderosas na análise e síntese de um sistema. Um modelo é a descrição de objetos e processos envolvidos, que permite lidar com problemas complexos, de forma sistemática e eficiente.

O propósito do modelo determina sua seleção e/ou construção. A simulação permite a previsão do comportamento de um sistema através da utilização do modelo desenvolvido.

### **4.2. OTIMIZAÇÃO**

A otimização é o processo para se encontrar a solução ótima de um conjunto de soluções para um problema. Existe um conjunto particular de problemas nos quais é decisiva a aplicação de um procedimento de otimização.

Muitos processos podem se beneficiar de uma alocação otimizada de recursos. São problemas complexos, muitas vezes de difícil solução, que envolvem significativas reduções de custos, melhorias de tempos de processos, ou uma melhor alocação de recursos (Parker & Rardin, 1988).

As técnicas de otimização devem ser utilizadas quando não existe uma solução simples e diretamente calculável para o problema. Isso geralmente ocorre quando a estrutura do problema é complexa, ou existem milhões de possíveis soluções.

A otimização pode ser dividida em duas classes: global e local. A otimização global encontra a melhor solução do conjunto de "todas" as soluções possíveis. A otimização local encontra a melhor solução dentro de um conjunto de soluções que está próximo a outro, (fonte: iLab Sistemas Especialistas, 2004).

#### **4.3.MODELOS MATEMÁTICOS DE OTIMIZAÇÃO**

Um modelo matemático para um problema qualquer é um conjunto de relações matemáticas, isto é, equações, inequações e condições lógicas, que representam uma abstração do sistema real.

De acordo com RARDIN (1998), a programação matemática, também chamada de modelo de otimização, representa um problema de escolha que utiliza as variáveis de decisões, e busca de valores que maximizem ou minimizem a função objetivo composta pelas variáveis de decisões, sujeito às restrições em valores de variáveis, expressando os limites nas possibilidades de escolha da decisão.

O modelo matemático para um sistema consiste de quatro elementos básicos: variáveis, parâmetros, constantes e relações matemáticas. As variáveis podem assumir diferentes valores e suas especificações definem diferentes estados para um sistema. Em um modelo podem-se ter variáveis contínuas, inteiras ou um conjunto de mistura entre as duas. Os parâmetros são fixos por um ou múltiplos valores, e cada valor assumido define um novo modelo. As constantes são variáveis fixas, declarado no modelo. As relações matemáticas podem ser classificadas como equações, inequações ou condições lógicas.

#### **4.3.1.FORMULAÇÃO DO PROBLEMA**

Segundo NIERDERBERGER (2004), essa formulação é a etapa crucial na resolução de um problema que envolve otimização. Consiste na identificação de elementos essenciais na descrição verbal ou conceitual de uma determinada situação, e organizá-los numa determinada forma matemática, envolvendo:

1. A função objetivo;
2. O modelo do processo (restrições);

A função objetivo representa lucro, custo, energia, rendimento, entre outros, em termos das variáveis chaves do processo em análise. O modelo do processo e as restrições descrevem as inter-relações entre as variáveis chaves.

Os problemas típicos no projeto e na operação de unidades de processamento químico apresentam multiplicidade de soluções. O papel da

otimização é ajudar a selecionar a melhor solução de todo o conjunto, através de métodos quantitativos eficientes.

#### **4.4. ALGORITMO**

De um modo informal, um algoritmo é um procedimento computacional bem definido que toma como parâmetros de entrada um valor (ou um conjunto de valores) e que produz como saída um valor (ou um conjunto de valores). Ou seja, é uma seqüência de passos computacionais .

Sob um outro ponto de vista um algoritmo é uma ferramenta que permite resolver um problema computacional específico. O algoritmo descreve o processo computacional que permite resolver esse problema (Shahbazkia, 2001).

No subitem 4.6 está descrito algumas das características da técnica de otimização utilizada, o método de busca dos resultados e considerações relevantes.

#### **4.5. METODOLOGIA DA UTILIZAÇÃO DA PROGRAMAÇÃO MATEMÁTICA**

Para implementação e resolução dos problemas de programação matemática, torna-se necessária à escolha de um "*software*" eficiente e de fácil aprendizado. Neste caso optou-se pelo uso do *GAMS* (General Algebraic Modeling System, Brooke et al., 1988). Para problemas de PNL usa-se o *solver*

CONOPT, para PL e PLIM CPLEX e para PMINL o *solver* DICOPT, todos parte integrante do software *GAMS*.

#### 4.6. SOFTWARE *GAMS*

O Software *GAMS* (General Algebraic Modeling System) é destinado à construção e solução de modelos grandes e complexos de programação matemática, oferecendo recursos poderosos para programadores e sendo mais compreensível para usuários de modelos de outras disciplinas. Podendo fazer declarações de modelos algébricos de forma concisa numa linguagem que é facilmente lida tanto por modeladores quanto por computadores. Assim, o *software GAMS* pode melhorar substancialmente a produtividade de modeladores e expandir a extensão e utilidade de programação de aplicações matemáticas em análise de plano de ação e tomada de decisões SOLETTI & CARVALHO (1999).

O *GAMS* foi projetado para produzir um sistema de estrutura e linguagem de programação no qual expressões concisas, generalizações e portabilidade são facilmente mantidas e o computador é utilizado também para rastrear erros e detalhes de programação. O pacote computacional *GAMS*, além de ser capaz de resolver inúmeros problemas de programação matemática, é de fácil utilização e permite ao usuário a escolha de diferentes métodos sem necessitar alterar a estrutura do modelo. Uma outra vantagem a ser considerada é a interface "*software*" - usuário que utiliza uma estrutura de programação muito semelhante à forma como as equações são usualmente escritas. Além disso, o pacote permite a utilização de diferentes métodos de

resolução programados nos mais diversos pacotes comerciais disponíveis (MINOS, CONOPT, OSL, XA, ZOOM, entre outros), para os diferentes problemas, sem que se altere a formulação do modelo.

No intuito de atingirmos os objetivos propostos utilizamos algumas técnicas de otimização as quais foram obtidas a partir do pacote comercial *GAMS* (General Algebraic Modelling System).

Os programas otimizadores existentes no *GAMS* permitem que problemas de Programação Linear (PL), Não Linear (PNL), Mista Inteira (PMI), Mista Inteira Não Linear (PMINL) possam ser resolvidos. A atuação do *GAMS* consiste em gerenciar os programas otimizadores e estabelecer a conexão entre estes e o modelo construído.

A minimização global direta da equação (3.10), satisfazendo as restrições de balanço de massa e de estequiometria das reações químicas, leva ao ponto de equilíbrio químico e de fases combinados. Essa minimização global pode ser feita utilizando-se técnicas de programação não-linear e análise de convexidades dos modelos.

#### **4.6.1. Método de Busca GRG (Gradiente Reduzido Generalizado)**

O método de busca GRG é quem conduz o *solver* CONOPT, uma das ferramentas do software *GAMS*, escolhido por sua capacidade de resolução para problemas não-lineares.

O método GRG é uma opção bem difundida devido, à sua aplicabilidade em vários tipos de problemas que apresentam programação não-lineares, por isso, sua utilização em *softwares* comerciais é considerada vantajosa (KOKSOY, 2007).

Esse método de busca é um dos primeiros e mais robustos métodos disponíveis para resolução de problemas não-lineares. Ele trabalha diretamente com o problema original pela busca da solução ótima através da região factível. Cada ponto desse processo é factível, isto é, satisfaz as condições, e o valor da função objetivo decresce constantemente a cada iteração. Esse método ainda tem habilidade para solucionar uma ampla variedade de problemas; o método GRG, juntamente com os métodos de programação sucessiva e linear quadrática (SLP e SQP), é considerado o de melhor desempenho em estudos comparativos para a solução de problemas industriais (ROCHA,S.A., 2008).

De acordo com KOKSOY (2007), os métodos nomeados por Direção Factível (*Feasible Direction Methods*), em que o GRG está incluído, apresentam três vantagens significativas:

- 1) se o processo é finalizado antes da confirmação do ótimo, o ponto encontrado é factível devido ao fato de que cada ponto gerado no processo de busca é factível;
- 2) se o método gera uma seqüência convergente, pode-se garantir que o ponto limite da seqüência deve ser ótimo (mínimo ou máximo) local;
- 3) a maioria desses métodos é bastante comum e realmente não apresentam problemas especiais de estrutura, ou mesmo de convexidade.

## 4.7. PROGRAMAÇÃO NÃO-LINEAR (PNL)

É mais uma área da programação matemática, juntamente com a Programação Linear, a Programação Inteira, a Otimização em Redes e a Programação Dinâmica.

Os primeiros métodos de otimização em Programação Não-Linear eram bastante restritos, e tornaram-se significativos no final da década de 50 com a introdução dos métodos de métrica variável, capazes de solucionar problemas de muitas variáveis em pequeno espaço de tempo.

A aplicação da PNL estende-se a problemas de planejamento, programação de produção e estocagem, automação e otimização de processos, sendo que seus métodos são limitados e voltados para aplicações específicas.

Ao se estudar um sistema, estamos interessados no desenvolvimento de um modelo científico e na sua resolução. Este método é a síntese da análise de muitas variáveis de decisão, onde se procura a distribuição eficiente de recursos limitados entre atividades competitivas. Uma decisão está ligada ao objetivo que pode maximizar ou minimizar a velocidade ou distância em um problema físico, maximizar os lucros de uma produção, minimizar os custos, melhorar as condições de vida de uma população, entre outros.

A maioria das não-linearidades englobadas em um modelo de programação está dentro de duas categorias, relações observadas empiricamente, como variações não proporcionais em custos, resultados de processos e características de qualidade; relações deduzidas estruturalmente,

que englobam fenômenos físicos, deduzidos matematicamente e regras administrativas.

Os métodos para resolução de problemas de Programação Não - Linear podem ser divididos em dois grupos: modelos sem restrição; modelos com restrições.

O principal conceito envolvido em Programação Não - Linear é o de taxa de variação, derivadas e gradientes. O grande problema que dificulta a obtenção da solução ótima nos casos de Problemas Não - Lineares são os mínimos e máximos (extremos) locais da função objetivo.

Máximos ou Mínimos locais dificultam a obtenção da solução ótima em um problema de Programação Não - Linear, porque, uma vez que o vetor gradiente fornece a direção de maior taxa de variação da função, escolhe-se arbitrariamente um ponto qualquer (uma solução) e "caminha-se" nesta direção para um próximo ponto (uma outra solução, que teoricamente é melhor que a anterior) caso esse ponto esteja fora da região de convergência da solução ótima, o resultado obtido será apenas uma solução sub-ótima.

A abordagem de programação matemática tem se mostrado viável para modelos que utilizam a regra de mistura de Lewis-Randall, ou para o caso de equilíbrio líquido-vapor, com ou sem reação, com modelos convexos.

### PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

#### 5.1. ESTUDO DE CASOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Todos os dados referentes às entalpias, capacidades caloríficas e constantes, foram obtidos em REID et. al (1988), encontramos algumas divergências de valores nos dados fornecidos por esta referência, os dados divergentes são da edição três para a edição quatro.

O sistema estudado nesta tese é composto de uma mistura de hidrocarbonetos, contendo um total de duzentos e oitenta (280) compostos orgânicos. Esta mistura foi escolhida visando a possibilidade de formação de compostos com cadeias carbônicas contendo de um a vinte carbonos, intervalo este onde há a possibilidade de formação de compostos de interesse na produção de combustíveis sintéticos. É um sistema de alta complexidade combinatorial, já que todas as combinações possíveis são obtidas através da implementação no programa, essas combinações não são arbitradas, aumentando assim a complexidade do sistema. Toda essa complexidade é dada pelos coeficientes estequiométricos (eq. 3.15) e através dos dados de entalpia ( $\Delta H$ ) e ( $\Delta G$ ) e energia livre de Gibbs de cada composto implementado no programa.

##### 5.1.1. Equilíbrio SLV Com Reação - Síntese de Fischer-Tropsch

As reações de Fischer-Tropsch têm sido muito estudadas, principalmente como rota para produção de gasolina e diesel sintéticos, embora também possam ser usadas para muitos outros produtos. Em primeiro lugar, partindo-se do gás

natural ( $\text{CH}_4$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), obtém-se o gás de síntese ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ). Em segundo lugar, partindo-se do gás de síntese, obtém-se uma variedade de produtos.

Devido à natureza complexa dessas reações e do grande número de produtos que potencialmente podem se formar na mistura, a análise do equilíbrio com balanço de átomos (C, H, O) permite estudar o sistema, com diversas condições de operação (pressão, temperatura) e composições iniciais. Embora o catalisador usado em um reator seja crítico para a seletividade do processo, a análise do equilíbrio é essencial para saber se vale a pena ou não trabalhar em certas condições e composições de mistura.

Esse tipo de sistema envolve o equilíbrio químico em fase gasosa, ou equilíbrio químico com equilíbrio de fases líquido-vapor. Pode-se adicionar uma terceira fase sólida, para se estudar a possibilidade de formação de coque (indesejado). Para esse tipo de problema, a abordagem na forma de programação não-linear tem mostrado bons resultados (Souza, 2004).

Apresentamos a aplicação de alguns métodos de otimização para o cálculo simultâneo do equilíbrio químico e de fases (EQF) através da minimização global da energia livre de *Gibbs*, sujeita a restrições de balanço de mols por espécie atômica e restrições de não-negatividade.

O método foi aplicado a uma mistura de 280 compostos (ver anexo 1), onde assumimos o comportamento quase ideal da mistura, tanto na fase gasosa como na fase líquida. A minimização global da energia livre de *Gibbs* naturalmente indica se uma dada fase existe ou não. Assim, há uma vantagem em se colocar o problema na forma de uma otimização global.

## 5.2. PRODUÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE

O gás de síntese é uma mistura de monóxido de carbono e hidrogênio, produzida pela reação do vapor ou oxigênio com carvão e hidrocarbonetos, tais como: petróleo ou gás natural. Com a ajuda de catalisadores adequados, o gás de síntese pode ser convertido em vários produtos químicos.

Nas condições testadas para produzir CO (Monóxido de Carbono) e H<sub>2</sub> (Hidrogênio) a partir do CH<sub>4</sub> (Metano) a termodinâmica é o fator determinante, assim utilizamos como restrições, apenas os balanços de átomos C (Carbono), H (Hidrogênio), O (Oxigênio). Escolhemos uma lista com 280 compostos em potencial que podem ou não se formar. As equações de restrições consideram os balanços dos átomos C, H e O, onde os coeficientes  $a_{mi}$  fornecem quantos átomos de cada um estão presentes em cada composto considerado. Isso equivale a considerar todas as combinações possíveis de reações, uma vez que nas condições estudadas só a termodinâmica interessa.

A análise da produção do gás de síntese é verificada nos tópicos 5.2.1 e 5.2.2.

### 5.2.1. Produção do H<sub>2</sub> A Partir do CH<sub>4</sub>

O gás natural como matéria prima ou insumo é utilizado em quatro conjuntos principais de processos: a alimentação direta (combustão e potência), a siderurgia, a produção de combustíveis sintéticos e a produção de gasoquímicos. O enfoque de valorização do insumo gás natural é diferenciado em cada uma destas vias principais.

A primeira via caracteriza o gás natural como um combustível para atendimento térmico direto residencial, comercial ou industrial, para geração

de potência de acionamento em termelétricas ou processos industriais e como carburante para o transporte, proporcionando a menor valorização possível.

A segunda via, que exige menor investimento inicial, quando comparada às seguintes, e resulta em menor valorização do insumo é, por exemplo, a aplicação siderúrgica, onde o gás natural é usado como redutor siderúrgico no processamento de minérios.

A terceira via necessita de investimento maiores e agrega mais valor ao insumo, utilizando o gás natural como matéria - prima básica de processos de produção de combustíveis sintéticos como gasolina, nafta, querosene, gasóleo, óleos lubrificantes, óleo diesel, parafina e outros.

A quarta via, que requer investimentos bastante elevados e valoriza o insumo gás natural de forma específica é a produção de produtos gasoquímicos, que são a base da indústria moderna. Gasoquímica é a produção de produtos petroquímicos a partir do gás natural que se diferencia da produção tradicional a partir de derivados do petróleo pelo insumo básico e por inúmeras vantagens, em particular a redução expressiva de impactos ambientais. Os produtos são os mesmos, eteno, propeno, buteno, polímeros (polietileno e polipropileno), matéria-prima na fabricação de fibras sintéticas, borrachas sintéticas, plásticos, revestimentos, química automotiva, produtos nitrogenados, detergentes e outros.

Há uma elevada demanda de hidrogênio para os processos de hidrogenação de produtos do petróleo, da petroquímica, da química e da indústria alimentícia. A produção de hidrogênio a partir do gás natural se realiza através de processos de oxidação parcial ou reforma por vapor que resultam em misturas de hidrogênio e óxidos de carbono. A partir deste gás de

síntese, os óxidos de carbono são removidos e o gás rico em hidrogênio é resfriado às baixas temperaturas e sua purificação realizada por fracionamento.

A produção de hidrogênio de elevada pureza a partir do gás natural exige um circuito de produção com etapas de purificação e limpeza do gás, produção de hidrogênio, purificação do hidrogênio, reativação por aminas e a compressão e armazenagem do hidrogênio puro.

Para este estudo de caso trabalhamos com pressões de 1 e 5 atm e temperaturas variadas sendo um total de onze temperaturas, trabalhamos ainda com doze razões molares diferentes. Utilizamos a equação de reforma a vapor do metano para a produção de hidrogênio.

A Reforma a Vapor do Metano consiste no principal processo industrial de produção de hidrogênio e gás síntese.

Para o cálculo do rendimento utilizamos a equação a seguir:

$$\% \text{ Rendimento } H_2 = \frac{n^f_{(H_2)} - n^i_{(H_2)}}{(2(n^f_{(CH_4)} - n^i_{(CH_4)})) + (n^f_{(H_2O)} - n^i_{(H_2O)})} 100 \quad (5.0)$$

$$\% \text{ Conversão}(H_2O) = \frac{n^f_{H_2O} - n^i_{H_2O}}{n^i_{H_2O}} 100 \quad (5.1)$$

Neste estudo de caso, optamos por não restringir a formação de sólido, tampouco a formação de metano, afim de verificarmos as condições mais favoráveis para a produção do hidrogênio.

Os resultados a seguir discretizam a produção de hidrogênio através da reforma a vapor do metano, dadas as condições iniciais de pressão,

temperatura e razão molar. Os fatos que caracterizam as oscilações observadas para a % Conversão de  $H_2O$  são descritas no subitem 5.3. Os resultados descritos nas tabelas estão dispostos na Figura 5.2.1.1 , 5.2.1.2, 5.2.1.3 e 5.2.1.4.

Tabela 5.2.1.1 - Razão: 1 mol de  $H_2O$  e 1 mols de  $CH_4$

| T(K) | P = 1 atm    |               | P = 5 atm    |               |
|------|--------------|---------------|--------------|---------------|
|      | %Rend. $H_2$ | %Conv. $H_2O$ | %Rend. $H_2$ | %Conv. $H_2O$ |
| 400  | 99,800       | 0,250         | 100,000      | 0,126         |
| 500  | 100,000      | 1,528         | 99,938       | 0,804         |
| 600  | 99,993       | 1,002         | 99,934       | 0,958         |
| 700  | 99,995       | 0,400         | 99,969       | 0,305         |
| 800  | 99,997       | 0,465         | 99,932       | 0,204         |
| 900  | 99,996       | 1,018         | 98,455       | 0,531         |
| 1000 | 99,988       | 1,976         | 88,923       | 2,932         |
| 1100 | 99,968       | 3,034         | 72,933       | 8,543         |
| 1200 | 99,931       | 3,776         | 61,695       | 13,473        |
| 1300 | 99,845       | 4,067         | 55,728       | 16,363        |
| 1400 | 99,639       | 4,135         | 52,856       | 17,966        |

A tabela 5.2.1.1 sintetiza os resultados obtidos através das simulações para as condições iniciais estabelecidas a priori. Para a pressão de 1 atm observamos um maior rendimento na produção de hidrogênio quando o mesmo é comparado a pressão de 5 atm, porém o mesmo não ocorre quanto a conversão de água, já que a pressão de 5 atm favorece esta conversão.

Tabela 5.2.1.2 - Razão: 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  e 2 mol de  $\text{CH}_4$ 

| T(K) | P = 1 atm           |                             | P = 5 atm           |                             |
|------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|
|      | %Rend. $\text{H}_2$ | %Conv. $\text{H}_2\text{O}$ | %Rend. $\text{H}_2$ | %Conv. $\text{H}_2\text{O}$ |
| 400  | 99,852              | 0,337                       | 99,718              | 0,177                       |
| 500  | 99,978              | 1,301                       | 99,908              | 1,085                       |
| 600  | 99,983              | 0,509                       | 99,933              | 0,485                       |
| 700  | 99,993              | 0,233                       | 99,959              | 0,166                       |
| 800  | 99,997              | 0,363                       | 99,465              | 0,517                       |
| 900  | 99,726              | 0,852                       | 98,144              | 0,733                       |
| 1000 | 99,828              | 1,668                       | 86,792              | 5,884                       |
| 1100 | 99,966              | 2,571                       | 68,385              | 18,479                      |
| 1200 | 99,935              | 3,215                       | 45,753              | 35,993                      |
| 1300 | 99,935              | 3,409                       | 49,655              | 35,697                      |
| 1400 | 99,770              | 3,613                       | 46,698              | 38,876                      |

Para razão molar estabelecida que é de 1 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  e 2 mols de  $\text{CH}_4$ , a pressão que favorece a produção de hidrogênio é a de 1 atm, já que a de 5 atm de acordo com a tabela 5.2.1.2, apresenta um declínio no rendimento a partir de 800K, desfavorecendo assim a produção do composto.

Tabela 5.2.1.3 - Razão: 2 mols de  $\text{H}_2\text{O}$  e 1 mol de  $\text{CH}_4$ 

| T(K) | P = 1 atm           |                             | P = 5 atm           |                             |
|------|---------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------------|
|      | %Rend. $\text{H}_2$ | %Conv. $\text{H}_2\text{O}$ | %Rend. $\text{H}_2$ | %Conv. $\text{H}_2\text{O}$ |
| 400  | 100,000             | 0,194                       | 99,980              | 0,064                       |
| 500  | 100,000             | 1,186                       | 99,959              | 0,624                       |
| 600  | 99,994              | 1,955                       | 99,959              | 1,854                       |
| 700  | 99,996              | 0,747                       | 99,978              | 0,586                       |
| 800  | 100,000             | 0,672                       | 99,958              | 0,306                       |
| 900  | 99,998              | 1,339                       | 99,143              | 0,482                       |
| 1000 | 99,992              | 2,568                       | 93,798              | 1,392                       |
| 1100 | 99,974              | 3,920                       | 83,649              | 3,351                       |
| 1200 | 99,923              | 4,850                       | 75,180              | 5,245                       |
| 1300 | 99,780              | 5,178                       | 70,078              | 6,483                       |
| 1400 | 99,396              | 5,155                       | 67,357              | 7,301                       |

De acordo com a tabela 5.2.1.3 o rendimento médio para a produção de hidrogênio fica em torno de 99,91%, enquanto que elevando a pressão a 5 atm o rendimento chega a 89,91%. Quando aumentamos a pressão para 5 atm, observamos que o rendimento tende a diminuir em temperaturas mais altas, a partir de 900K.

Tabela 5.2.1.4 - Razão: 3 mols de  $H_2O$  e 1 mol de  $CH_4$

| T(K) | P = 1 atm    |               | P = 5 atm    |               |
|------|--------------|---------------|--------------|---------------|
|      | %Rend. $H_2$ | %Conv. $H_2O$ | %Rend. $H_2$ | %Conv. $H_2O$ |
| 400  | 100,000      | 0,170         | 100,000      | 0,042         |
| 500  | 100,000      | 1,043         | 100,000      | 0,549         |
| 600  | 99,994       | 2,843         | 99,979       | 1,630         |
| 700  | 99,996       | 1,101         | 99,981       | 0,866         |
| 800  | 100,000      | 0,886         | 99,973       | 0,410         |
| 900  | 99,998       | 1,651         | 99,502       | 0,535         |
| 1000 | 99,992       | 3,123         | 96,433       | 1,102         |
| 1100 | 99,974       | 4,732         | 90,091       | 2,148         |
| 1200 | 99,923       | 5,820         | 83,999       | 3,192         |
| 1300 | 99,780       | 6,181         | 79,873       | 3,915         |
| 1400 | 99,396       | 6,086         | 77,397       | 4,463         |

A tabela 5.2.1.4 demonstra os resultados obtidos para as duas pressões testadas (1 e 5 atm), para a produção de hidrogênio a pressão de 1 atm vem se mostrando mais favorável nas simulações já destacadas em relação a pressão de 5 atm.

Tabela 5.2.1.5 - Razão: 4 mols de H<sub>2</sub>O e 1 mol de CH<sub>4</sub>

| T(K) | P = 1 atm            |                        | P = 5 atm            |                        |
|------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
|      | %Rend.H <sub>2</sub> | %Conv.H <sub>2</sub> O | %Rend.H <sub>2</sub> | %Conv.H <sub>2</sub> O |
| 400  | 100,000              | 0,157                  | 100,000              | 0,032                  |
| 500  | 100,000              | 0,959                  | 100,000              | 0,505                  |
| 600  | 100,000              | 2,832                  | 99,992               | 1,499                  |
| 700  | 99,998               | 1,457                  | 99,990               | 1,143                  |
| 800  | 99,999               | 1,104                  | 99,982               | 0,515                  |
| 900  | 99,999               | 1,954                  | 99,688               | 0,611                  |
| 1000 | 99,993               | 3,641                  | 97,813               | 1,085                  |
| 1100 | 99,970               | 5,466                  | 93,755               | 1,831                  |
| 1200 | 99,892               | 6,681                  | 89,445               | 2,547                  |
| 1300 | 99,644               | 7,067                  | 86,213               | 3,041                  |
| 1400 | 98,955               | 6,916                  | 83,993               | 3,451                  |

Ao longo das simulações percebemos que a variação da razão molar, introduzindo mais mols de água, favorece o rendimento para a produção de hidrogênio tanto a 1 atm quanto a 5 atm.

Tabela 5.2.1.6 - Razão: 5 mols de H<sub>2</sub>O e 1 mol de CH<sub>4</sub>

| T(K) | P = 1 atm            |                        | P = 5 atm            |                        |
|------|----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|
|      | %Rend.H <sub>2</sub> | %Conv.H <sub>2</sub> O | %Rend.H <sub>2</sub> | %Conv.H <sub>2</sub> O |
| 400  | 99,932               | 0,147                  | 97,318               | 0,025                  |
| 500  | 100,000              | 0,902                  | 100,000              | 0,475                  |
| 600  | 99,996               | 2,661                  | 99,993               | 1,409                  |
| 700  | 100,000              | 1,808                  | 99,991               | 1,413                  |
| 800  | 99,998               | 1,326                  | 99,986               | 0,622                  |
| 900  | 99,998               | 2,247                  | 99,791               | 0,693                  |
| 1000 | 99,992               | 4,119                  | 98,578               | 1,150                  |
| 1100 | 99,967               | 6,121                  | 95,883               | 1,796                  |
| 1200 | 99,875               | 7,437                  | 92,805               | 2,373                  |
| 1300 | 99,585               | 7,844                  | 90,275               | 2,752                  |
| 1400 | 98,768               | 7,649                  | 88,249               | 3,081                  |

Como na razão anterior o aumento de mols de água favorece o rendimento para a produção de hidrogênio em ambas as pressões.

Tabela 5.2.1.7 - Razão: 6 mols de  $H_2O$  e 1 mol de  $CH_4$

| T(K) | P = 1 atm    |               | P = 5 atm    |               |
|------|--------------|---------------|--------------|---------------|
|      | %Rend. $H_2$ | %Conv. $H_2O$ | %Rend. $H_2$ | %Conv. $H_2O$ |
| 400  | 99,941       | 0,140         | 100,000      | 0,049         |
| 500  | 100,000      | 0,859         | 99,982       | 0,453         |
| 600  | 100,000      | 2,533         | 100,000      | 1,342         |
| 700  | 100,000      | 2,149         | 99,991       | 1,675         |
| 800  | 99,998       | 1,550         | 99,989       | 0,730         |
| 900  | 99,998       | 2,530         | 99,853       | 0,777         |
| 1000 | 99,992       | 4,560         | 99,026       | 1,244         |
| 1100 | 99,963       | 6,705         | 97,162       | 1,865         |
| 1200 | 99,860       | 8,098         | 94,908       | 2,386         |
| 1300 | 99,532       | 8,521         | 92,882       | 2,704         |
| 1400 | 98,603       | 8,293         | 90,974       | 2,980         |

Pela tabela 5.2.1.7 observa-se a relação média do rendimento a 1 atm versus o rendimento a 5 atm é percentualmente irrelevante, o excesso de água favorece a produção de hidrogênio.

Tabela 5.2.1.8 - Razão: 7 mols de  $H_2O$  e 1 mol de  $CH_4$

| T(K) | P = 1 atm    |               | P = 5 atm    |               |
|------|--------------|---------------|--------------|---------------|
|      | %Rend. $H_2$ | %Conv. $H_2O$ | %Rend. $H_2$ | %Conv. $H_2O$ |
| 400  | 100,000      | 0,135         | 99,608       | 0,018         |
| 500  | 100,000      | 0,826         | 99,984       | 0,435         |
| 600  | 100,000      | 2,431         | 100,000      | 1,290         |
| 700  | 99,999       | 2,477         | 99,992       | 1,926         |
| 800  | 99,999       | 1,772         | 99,991       | 0,837         |
| 900  | 99,998       | 2,801         | 99,892       | 0,861         |
| 1000 | 99,991       | 4,963         | 99,303       | 1,350         |
| 1100 | 99,960       | 7,224         | 97,960       | 1,978         |
| 1200 | 99,846       | 8,677         | 96,253       | 2,480         |
| 1300 | 99,485       | 9,112         | 94,574       | 2,765         |
| 1400 | 98,458       | 8,858         | 92,712       | 3,005         |

Através da tabela 5.2.1.8 é fato que o rendimento para a produção de hidrogênio a 1 atm se apresenta mais favorável que a 5 atm, porém observa-se que o excesso de água vem a favorecer o rendimento também a 5 atm. Nesse caso compensa o uso de pressões maiores afim de manter reatores menores.

Tabela 5.2.1.9 - Razão: 8 mols de  $H_2O$  e 1 mol de  $CH_4$

| T(K) | P = 1 atm    |               | P = 5 atm    |               |
|------|--------------|---------------|--------------|---------------|
|      | %Rend. $H_2$ | %Conv. $H_2O$ | %Rend. $H_2$ | %Conv. $H_2O$ |
| 400  | 100,000      | 0,131         | 99,608       | 0,016         |
| 500  | 100,000      | 0,799         | 100,000      | 0,421         |
| 600  | 99,997       | 2,348         | 100,000      | 1,247         |
| 700  | 99,998       | 2,790         | 99,993       | 2,167         |
| 800  | 99,999       | 1,992         | 99,993       | 0,945         |
| 900  | 99,998       | 3,061         | 99,919       | 0,945         |
| 1000 | 99,990       | 5,331         | 99,483       | 1,458         |
| 1100 | 99,957       | 7,685         | 98,478       | 2,108         |
| 1200 | 99,835       | 9,186         | 97,137       | 2,610         |
| 1300 | 99,444       | 9,629         | 95,688       | 2,877         |
| 1400 | 98,331       | 9,356         | 93,821       | 3,090         |

A tabela 5.2.1.9 demonstra os resultados obtidos nas simulações para as pressões de 1 e 5 atm respectivamente, deixando evidente o favorecimento a produção de hidrogênio para a pressão de 1 atm.

Tabela 5.2.1.10 - Razão: 9 mols de  $H_2O$  e 1 mol de  $CH_4$ 

| T(K) | P = 1 atm    |               | P = 5 atm    |               |
|------|--------------|---------------|--------------|---------------|
|      | %Rend. $H_2$ | %Conv. $H_2O$ | %Rend. $H_2$ | %Conv. $H_2O$ |
| 400  | 100,000      | 0,127         | 99,608       | 0,014         |
| 500  | 100,000      | 0,776         | 100,000      | 0,409         |
| 600  | 99,998       | 2,278         | 99,995       | 1,211         |
| 700  | 99,999       | 3,086         | 99,995       | 2,329         |
| 800  | 100,000      | 2,208         | 99,994       | 1,052         |
| 900  | 99,999       | 3,306         | 99,935       | 1,029         |
| 1000 | 99,990       | 5,667         | 99,603       | 1,567         |
| 1100 | 99,954       | 8,095         | 98,824       | 2,244         |
| 1200 | 99,824       | 9,633         | 97,733       | 2,754         |
| 1300 | 99,408       | 10,084        | 96,434       | 3,011         |
| 1400 | 98,219       | 9,794         | 94,526       | 3,204         |

Através da tabela 5.2.1.10 nos mostra que a pressão que favorece a produção de hidrogênio na razão molar proposta é a pressão de 1 atm.

De acordo com as razões trabalhadas anteriormente o fato de acrescentarmos água em excesso a reação de reforma a vapor nos favorece a conversão de água a 1 atm.

Tabela 5.2.1.11 - Razão: 10 mols de  $H_2O$  e 1 mol de  $CH_4$ 

| T(K) | P = 1 atm    |               | P = 5 atm    |               |
|------|--------------|---------------|--------------|---------------|
|      | %Rend. $H_2$ | %Conv. $H_2O$ | %Rend. $H_2$ | %Conv. $H_2O$ |
| 400  | 100,000      | 0,124         | 100,000      | 0,013         |
| 500  | 99,974       | 0,756         | 100,000      | 0,399         |
| 600  | 99,998       | 2,218         | 99,996       | 1,180         |
| 700  | 99,999       | 3,365         | 99,991       | 2,267         |
| 800  | 99,999       | 2,417         | 99,994       | 1,158         |
| 900  | 99,998       | 3,539         | 99,948       | 1,115         |
| 1000 | 99,989       | 5,974         | 99,687       | 1,674         |
| 1100 | 99,951       | 8,462         | 99,063       | 2,381         |
| 1200 | 99,818       | 9,846         | 98,144       | 2,903         |
| 1300 | 99,407       | 9,920         | 96,943       | 3,155         |
| 1400 | 98,159       | 9,951         | 94,971       | 3,331         |

A cada mol de água acrescentado a reação percebemos que a razão do percentual médio de rendimento entre as duas pressões é cada vez menos relevante. O fato está descrito na tabela 5.2.1.11.

A conversão de água se mostra favorável a pressão de 1 atm, como nos casos anteriores.

Tabela 5.2.1.12 - Razão: 11 mols de  $H_2O$  e 1 mol de  $CH_4$

| T(K) | P = 1 atm    |               | P = 5 atm    |               |
|------|--------------|---------------|--------------|---------------|
|      | %Rend. $H_2$ | %Conv. $H_2O$ | %Rend. $H_2$ | %Conv. $H_2O$ |
| 400  | 100,000      | 0,121         | 99,609       | 0,012         |
| 500  | 100,000      | 0,739         | 99,988       | 0,390         |
| 600  | 100,000      | 2,165         | 99,996       | 1,153         |
| 700  | 99,999       | 3,627         | 100,000      | 2,134         |
| 800  | 99,999       | 2,620         | 99,996       | 1,262         |
| 900  | 99,998       | 3,759         | 99,957       | 1,193         |
| 1000 | 99,989       | 6,254         | 99,746       | 1,778         |
| 1100 | 99,949       | 8,791         | 99,232       | 2,515         |
| 1200 | 99,831       | 8,983         | 98,435       | 3,050         |
| 1300 | 99,449       | 9,035         | 97,294       | 3,300         |
| 1400 | 98,282       | 9,056         | 95,245       | 3,462         |

Os resultados obtidos através das simulações estão cada vez mais próximos como podemos constatar através da tabela 5.2.1.12 .

A figura 5.2.1.1 representa os resultados demonstrados nas tabelas anteriores para a Produção de Hidrogênio, através da % Rendimento de  $H_2$ . Essa figura apresenta os resultados obtidos para a pressão de 1 atm, em todas as temperaturas e razões molares propostas.

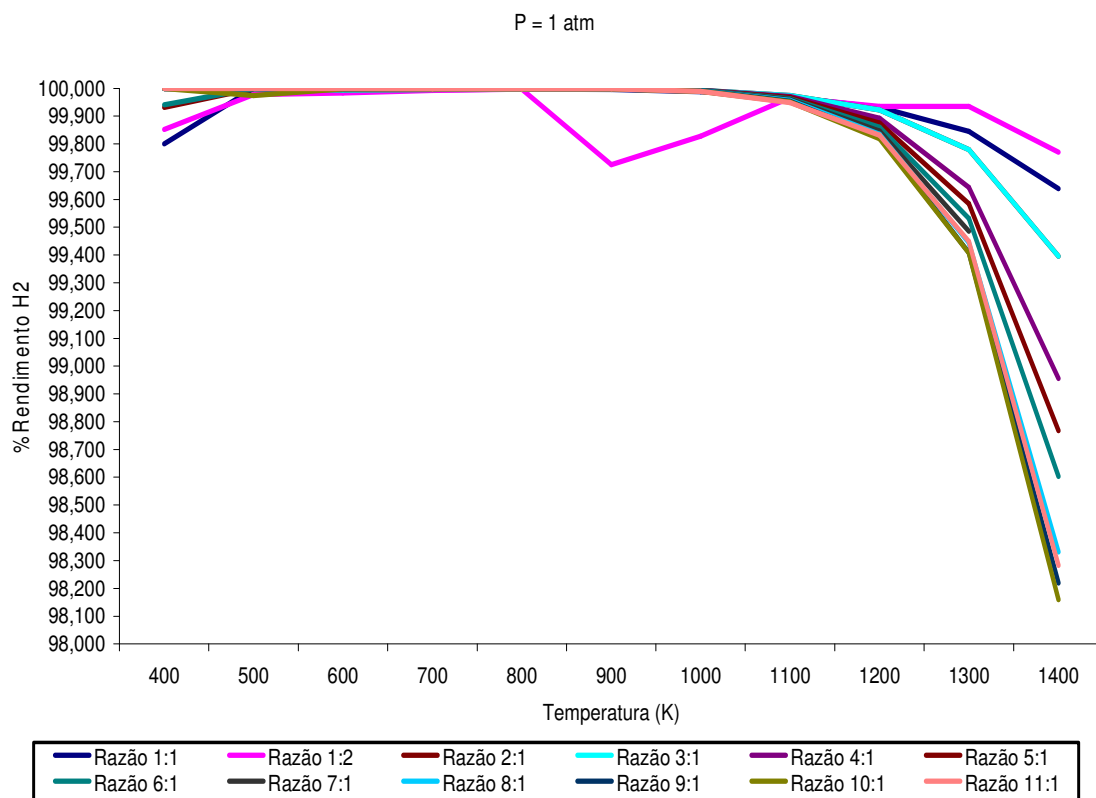


Figura 5.2.1.1: Produção de Hidrogênio a 1 atm

Pelo gráfico o desempenho das simulações para a produção de hidrogênio podem ser melhor visualizadas.

O rendimento é afetado pela pressão, sendo este fato notado nas temperaturas a partir de 900K. Podemos concluir que ao aumentarmos a pressão e submeter a reação a temperaturas elevadas desfavorece a formação do produto desejado, o hidrogênio.

A figura 5.2.1.2 apresenta os resultados obtidos para a pressão de 5 atm, nas mesmas temperaturas e razões molares anteriores.

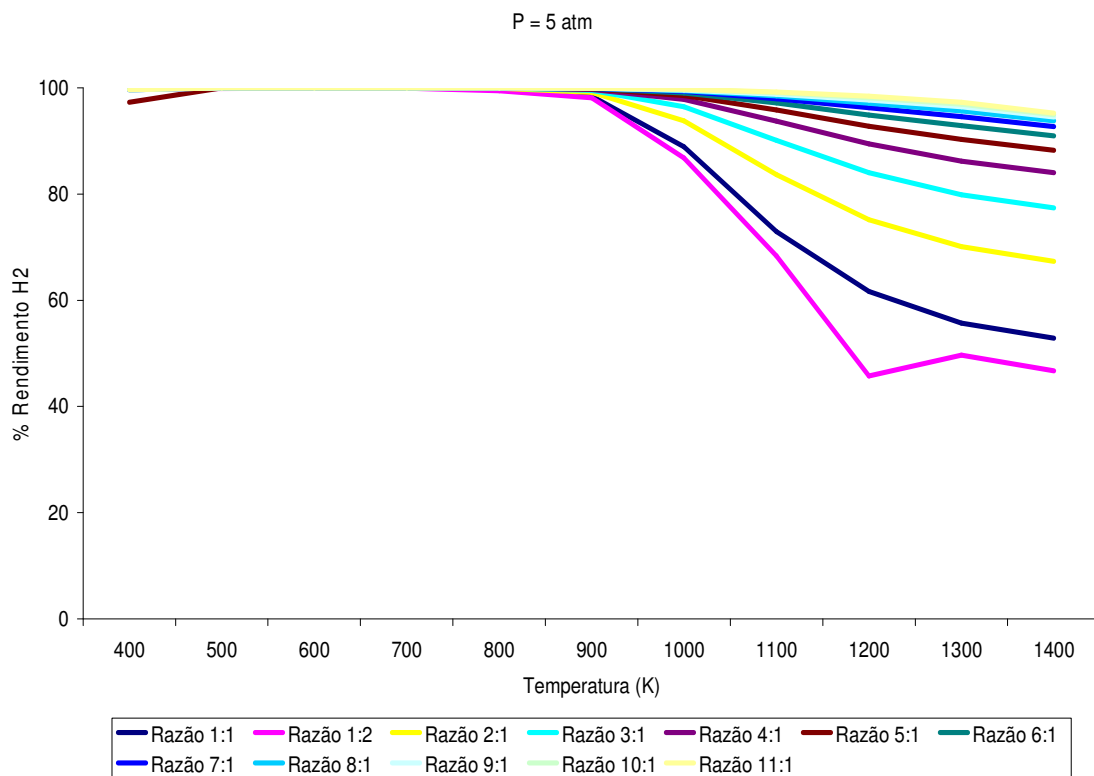


Figura 5.2.1.2: Produção de Hidrogênio a 5 atm

A figura nos fornece a dimensão da produção de hidrogênio para a pressão de 5 atm, deixando evidente o favorecimento a produção de hidrogênio quando trabalhamos a 1 atm.

Diante da figura observamos que a produção de hidrogênio é prejudicada quando aumentamos a pressão em conjunto com o aumento da temperatura.

Para a pressão de 5 atm a produção do produto desejado se mostrou satisfatória até a temperatura de 800K, desta temperatura em diante o rendimento apresenta um declive evidente.

A variação quanto ao rendimento entre as duas pressões não é um percentual relevante, deixando a constatação para qual é a pressão mais favorável a se trabalhar em função da conversão de água para estas condições.

As figuras 5.2.1.3 e 5.2.1.4 apresentam os resultados obtidos para a conversão de  $H_2O$  nas pressões de 1 e 5 atm respectivamente.

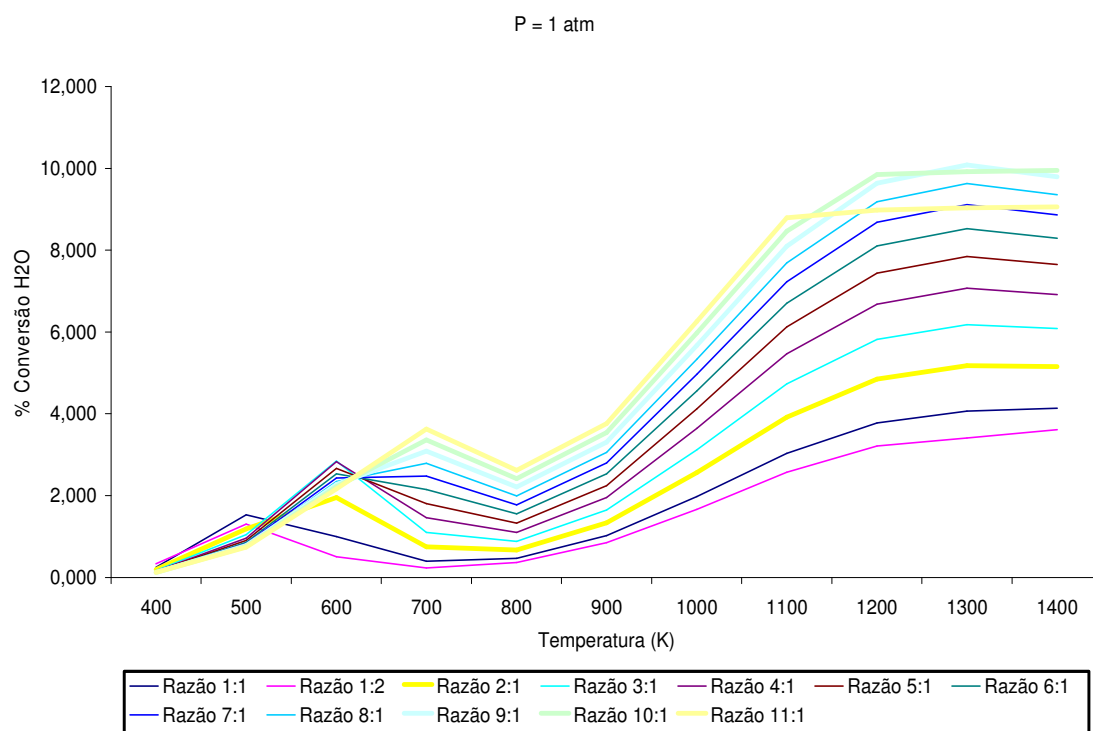


Figura 5.2.1.3: Conversão de  $H_2O$  a 1 atm

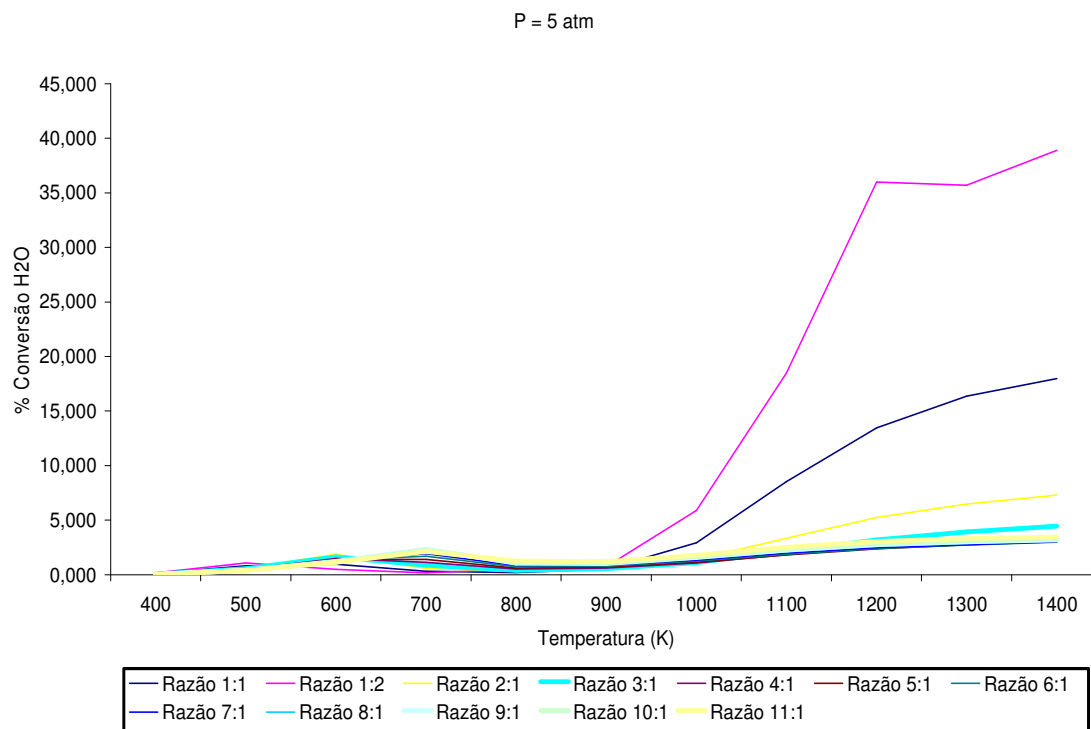


Figura 5.2.1.4: Conversão de H<sub>2</sub>O a 5 atm

A medida que aumentamos a quantidade de água o efeito da pressão sobre o sistema será menor, pois a água em excesso não contribui para a reação e funciona como um inerte.

A conversão de água é favorecida pelo aumento da pressão nas condições impostas.

### Análise do item 5.2.1

Analisando todas as razões molares propostas, nas temperaturas e pressões sugeridas, avaliamos que as razões molares de 1:1 (1 mol de H<sub>2</sub>O e 1 mol de CH<sub>4</sub>) e 1:2 (1 mol de H<sub>2</sub>O e 2 mols de CH<sub>4</sub>), definitivamente não são favoráveis à produção de hidrogênio, pois, o percentual médio do rendimento de hidrogênio favorável se dá a pressão de 1 atm, enquanto que o percentual

médio da conversão de água só é favorável a pressão de 5 atm. Como a produção de hidrogênio depende diretamente da conversão de água, estas razões não são adequadas ao nosso propósito que é a produção de hidrogênio.

A partir da razão molar de 3:1 (3 mols de  $H_2O$  e 1 mol de  $CH_4$ ) até a razão molar de 11:1 (11 mols de  $H_2O$  e 1 mol de  $CH_4$ ), tanto o percentual médio do rendimento de hidrogênio quanto o percentual médio da conversão de água são favoráveis a mesma pressão de 1 atm, porém, o excesso de água favorece a conversão de água, observamos ainda que o percentual médio do rendimento de hidrogênio tende a equiparar-se entre as pressões de 1 e 5 atm.

Em relação a razão molar de 2:1 (2 mols de  $H_2O$  e 1 mol de  $CH_4$ ) é notada uma diferença mínima no percentual médio da conversão de água, na pressão de 1 atm até a temperatura de 1100K, nas demais temperaturas (1200, 1300 e 1400K) o favorecimento dar-se-ia em uma pressão de 5 atm.

Este caso demonstra que é favorável trabalharmos em temperaturas até 1100K, em uma pressão de 1 atm, na razão molar de 2 mols de  $H_2O$  e 1 mol de  $CH_4$ .

#### **5.2.2. Produção do CO a Partir do $CH_4$**

Dentro da perspectiva de valorização do gás natural superior a seu uso como combustível está o seu uso como matéria-prima de substituição na petroquímica e alcoolquímica. Vários produtos químicos intermediários podem ser sintetizados, direta ou indiretamente, a partir das transformações do metano, chamada também de Química do C1. De uma maneira geral é possível dividir estes produtos em três categorias:

- Derivados diretos do metano ou de primeira geração, entre eles está o monóxido de carbono (CO) e principalmente os clorados e o ácido cianídrico;
- Derivados de segunda e terceira gerações, principalmente baseados nos gases de síntese (metanol e amônia), os oxo álcoois, acrilatos, fosfogênio, acetaldeído, ácido acético, etileno glicol e acetato de vinila;
- Derivados de gerações superiores, que têm como origem os produtos dos dois grupos citados.

Para a produção do monóxido de carbono trabalhamos com a mesma reação de reforma a vapor do metano por esta ter-nos oferecido resultados expressivos para a produção de monóxido de carbono, além das mesmas razões molares, pressões e temperaturas utilizados para a produção de hidrogênio. As tabelas a seguir demonstram os rendimentos obtidos para as condições iniciais propostas bem como as conversões de metano.

Esses resultados estão representados nas figuras 5.2.2.1, 5.2.2.2, 5.2.2.3 e 5.2.2.4.

Tabela 5.2.2.1 - 1 mol de H<sub>2</sub>O e 1 mol de CH<sub>4</sub>

| T(K) | P = 1 atm             |          | P = 5 atm             |          |
|------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
|      | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO |
| 400  | 0,125                 | 0,000    | 0,130                 | 0,000    |
| 500  | 0,764                 | 0,060    | 0,403                 | 0,032    |
| 600  | 6,191                 | 0,226    | 2,546                 | 0,236    |
| 700  | 20,568                | 0,481    | 9,510                 | 0,431    |
| 800  | 44,624                | 0,840    | 22,531                | 0,603    |
| 900  | 69,833                | 1,413    | 41,643                | 0,723    |
| 1000 | 85,962                | 2,280    | 64,054                | 0,793    |
| 1100 | 93,514                | 3,217    | 82,514                | 0,850    |
| 1200 | 96,783                | 3,827    | 91,979                | 0,897    |
| 1300 | 98,262                | 3,915    | 95,992                | 0,878    |
| 1400 | 98,983                | 3,547    | 97,756                | 0,781    |

Embora a conversão de metano tenha se apresentado favorável em ambas pressões ( 1 e 5 atm), o rendimento de monóxido de carbono se mostrou desfavorável a 5 atm. Em relação a conversão de metano, tanto a pressão de 1 quanto a pressão de 5 atm são favoráveis, porém a pressão de 1 atm apresenta-se mais relevante.

Tabela 5.2.2.2 - 1 mol de H<sub>2</sub>O e 2 mols de CH<sub>4</sub>

| T(K) | P = 1 atm             |          | P = 5 atm             |          |
|------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
|      | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO |
| 400  | 0,084                 | 0,000    | 0,045                 | 0,000    |
| 500  | 0,834                 | 0,036    | 0,272                 | 0,043    |
| 600  | 5,699                 | 0,105    | 2,502                 | 0,100    |
| 700  | 18,332                | 0,234    | 8,410                 | 0,208    |
| 800  | 40,842                | 0,393    | 20,060                | 0,292    |
| 900  | 66,476                | 0,629    | 37,995                | 0,338    |
| 1000 | 83,830                | 0,986    | 60,620                | 0,343    |
| 1100 | 92,430                | 1,372    | 80,560                | 0,321    |
| 1200 | 96,227                | 1,623    | 88,502                | 0,389    |
| 1300 | 97,955                | 1,655    | 95,547                | 0,273    |
| 1400 | 98,800                | 1,496    | 97,509                | 0,233    |

Na razão molar de 1 mol de água e 2 mols de metano o rendimento para as duas pressões apresentou queda, a conversão por sua vez manteve seus índices praticamente inalterados quando comparados a razão molar de 1 mol de água e 1 mol de metano.

Tabela: 5.2.2.3 - 2 mols de H<sub>2</sub>O e 1 mol de CH<sub>4</sub>

| T(K) | P = 1 atm              |           | P = 5 atm              |           |
|------|------------------------|-----------|------------------------|-----------|
|      | %Conv. CH <sub>4</sub> | %Rend. CO | %Conv. CH <sub>4</sub> | %Rend. CO |
| 400  | 0,194                  | 0,000     | 0,296                  | 0,000     |
| 500  | 1,186                  | 0,047     | 0,625                  | 0,025     |
| 600  | 6,215                  | 0,547     | 1,863                  | 0,805     |
| 700  | 23,905                 | 1,025     | 11,091                 | 0,902     |
| 800  | 50,243                 | 1,885     | 26,413                 | 1,276     |
| 900  | 74,697                 | 3,395     | 47,094                 | 1,612     |
| 1000 | 88,693                 | 5,724     | 68,397                 | 1,928     |
| 1100 | 94,841                 | 8,215     | 84,221                 | 2,257     |
| 1200 | 97,448                 | 9,824     | 92,438                 | 2,500     |
| 1300 | 98,625                 | 10,083    | 96,108                 | 2,502     |
| 1400 | 99,201                 | 9,178     | 97,790                 | 2,246     |

Neste estudo de caso notamos um crescimento significativo em relação ao rendimento de monóxido para as duas pressões sugeridas, sendo que a 1 atm os resultados se apresentam mais favoráveis a produção de monóxido. Notamos ainda uma ligeira queda no rendimento entre as temperaturas de 1300 e 1400K.

Como nas razões anteriormente trabalhadas a conversão de metano a 1 atm tem se mostrado bem favorável.

Tabela: 5.2.2.4 - 3 mols de H<sub>2</sub>O e 1 mol de CH<sub>4</sub>

| T(K) | P = 1 atm             |          | P = 5 atm             |          |
|------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
|      | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO |
| 400  | 0,256                 | 0,000    | 0,516                 | 0,000    |
| 500  | 1,565                 | 1,565    | 0,824                 | 0,022    |
| 600  | 5,203                 | 1,134    | 2,455                 | 0,693    |
| 700  | 26,217                | 1,628    | 12,074                | 1,425    |
| 800  | 54,292                | 3,103    | 29,407                | 2,013    |
| 900  | 77,899                | 5,889    | 51,169                | 2,640    |
| 1000 | 90,338                | 10,214   | 71,596                | 3,327    |
| 1100 | 95,594                | 14,759   | 85,617                | 4,042    |
| 1200 | 97,813                | 17,658   | 92,898                | 4,536    |
| 1300 | 98,823                | 18,154   | 96,268                | 4,556    |
| 1400 | 99,320                | 16,592   | 97,860                | 4,096    |

O aumento da razão molar aplicada a reação é favorável a produção de monóxido e a conversão de metano. O rendimento de monóxido de carbono tem se apresentado favorável com o aumento da razão molar. Como nos estudos de caso anteriores a conversão de metano é favorável em ambas pressões, porém a 1 atm apresenta resultados mais expressivos.

Tabela: 5.2.2.5 - 4 mols de H<sub>2</sub>O e 1 mol de CH<sub>4</sub>

| T(K) | P = 1 atm             |          | P = 5 atm             |          |
|------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
|      | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO |
| 400  | 0,313                 | 0,000    | 0,736                 | 0,000    |
| 500  | 1,919                 | 0,038    | 1,010                 | 0,020    |
| 600  | 5,700                 | 1,228    | 3,008                 | 0,632    |
| 700  | 27,792                | 2,299    | 12,595                | 2,040    |
| 800  | 57,348                | 4,485    | 31,813                | 2,807    |
| 900  | 80,146                | 8,858    | 54,389                | 3,799    |
| 1000 | 91,405                | 15,629   | 74,115                | 4,968    |
| 1100 | 96,055                | 22,609   | 86,841                | 6,177    |
| 1200 | 98,029                | 27,000   | 93,383                | 6,979    |
| 1300 | 98,939                | 27,771   | 96,474                | 7,016    |
| 1400 | 99,391                | 25,474   | 97,965                | 6,312    |

O excesso de água vem a aumentar o rendimento de monóxido de carbono e a conversão de metano nas condições iniciais propostas. A conversão de metano é expressiva em todos os estudos de caso apresentado até o momento, porém os resultados mais relevantes são obtidos a 1 atm.

Tabela: 5.2.2.6 - 5 mols de H<sub>2</sub>O e 1 mol de CH<sub>4</sub>

| T(K) | P = 1 atm             |          | P = 5 atm             |          |
|------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
|      | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO |
| 400  | 0,369                 | 0,000    | 0,960                 | 0,000    |
| 500  | 2,256                 | 0,036    | 1,188                 | 0,019    |
| 600  | 6,691                 | 1,150    | 3,534                 | 0,594    |
| 700  | 28,792                | 3,042    | 12,734                | 2,749    |
| 800  | 59,708                | 6,019    | 33,787                | 3,655    |
| 900  | 81,783                | 12,260   | 57,010                | 5,078    |
| 1000 | 92,128                | 21,855   | 76,134                | 6,839    |
| 1100 | 96,348                | 31,549   | 87,877                | 8,647    |
| 1200 | 98,161                | 37,548   | 93,837                | 9,814    |
| 1300 | 99,009                | 38,615   | 96,685                | 9,873    |
| 1400 | 99,434                | 35,538   | 98,081                | 8,890    |

O rendimento de monóxido de carbono é favorável a 1 atm, porém apresenta uma diferença percentual entre as temperaturas de 1300 e 1400K.

Tabela: 5.2.2.7 - 6 mols de H<sub>2</sub>O e 1 mol de CH<sub>4</sub>

| T(K) | P = 1 atm             |          | P = 5 atm             |          |
|------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
|      | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO |
| 400  | 0,422                 | 0,000    | 1,176                 | 0,000    |
| 500  | 2,579                 | 0,033    | 1,359                 | 0,018    |
| 600  | 7,640                 | 1,099    | 4,039                 | 0,569    |
| 700  | 29,325                | 3,863    | 12,547                | 3,602    |
| 800  | 61,548                | 7,695    | 35,420                | 4,560    |
| 900  | 83,002                | 16,057   | 59,185                | 6,473    |
| 1000 | 92,628                | 28,779   | 77,772                | 8,931    |
| 1100 | 96,537                | 41,362   | 88,737                | 11,438   |
| 1200 | 98,242                | 49,052   | 94,234                | 13,027   |
| 1300 | 99,051                | 50,428   | 96,881                | 13,113   |
| 1400 | 99,461                | 46,543   | 98,192                | 11,821   |

Ao trabalharmos com excesso de água, percebemos que este fato favorece indiscutivelmente a produção de monóxido de carbono, observamos ainda que os resultados mais relevantes são apresentados até a temperatura de 1300K. Como observado nos estudos apresentados até o momento a conversão de metano é favorável a 1 atm.

Tabela: 5.2.2.8 - 7 mols de H<sub>2</sub>O e 1 mol de CH<sub>4</sub>

| T(K) | P = 1 atm             |          | P = 5 atm             |          |
|------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
|      | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO |
| 400  | 0,473                 | 0,000    | 1,396                 | 0,000    |
| 500  | 2,892                 | 0,032    | 1,524                 | 0,017    |
| 600  | 8,555                 | 1,052    | 4,527                 | 0,552    |
| 700  | 29,471                | 4,774    | 12,078                | 4,637    |
| 800  | 62,985                | 9,504    | 36,775                | 5,520    |
| 900  | 83,922                | 20,209   | 61,013                | 7,979    |
| 1000 | 92,979                | 36,299   | 79,114                | 11,232   |
| 1100 | 96,657                | 51,902   | 89,444                | 14,533   |
| 1200 | 98,289                | 61,315   | 94,571                | 16,594   |
| 1300 | 99,076                | 63,001   | 97,052                | 16,716   |
| 1400 | 99,477                | 58,295   | 98,292                | 15,090   |

O rendimento de monóxido de carbono depende diretamente da conversão de metano, tanto um quanto outro mostram-se favoráveis a pressão de 1 atm.

Tabela: 5.2.2.9 - 8 mols de H<sub>2</sub>O e 1 mol de CH<sub>4</sub>

| T(K) | P = 1 atm             |          | P = 5 atm             |          |
|------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
|      | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO |
| 400  | 0,523                 | 0,000    | 1,616                 | 0,000    |
| 500  | 3,196                 | 0,031    | 1,684                 | 0,017    |
| 600  | 9,442                 | 1,017    | 5,001                 | 0,540    |
| 700  | 29,294                | 5,789    | 11,362                | 5,932    |
| 800  | 64,100                | 11,435   | 37,895                | 6,534    |
| 900  | 84,620                | 24,681   | 62,564                | 9,592    |
| 1000 | 93,224                | 44,329   | 80,222                | 13,732   |
| 1100 | 96,730                | 63,029   | 90,023                | 17,910   |
| 1200 | 98,313                | 74,180   | 94,851                | 20,490   |
| 1300 | 99,088                | 76,174   | 97,198                | 20,656   |
| 1400 | 99,486                | 70,639   | 98,379                | 18,676   |

O excesso de água afeta diretamente a produção de monóxido de carbono nas condições citadas.

Tabela: 5.2.2.10 - 9 mols de H<sub>2</sub>O e 1 mol de CH<sub>4</sub>

| T(K) | P = 1 atm             |          | P = 5 atm             |          |
|------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
|      | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO |
| 400  | 0,572                 | 0,000    | 1,836                 | 0,000    |
| 500  | 3,492                 | 0,028    | 1,841                 | 0,016    |
| 600  | 10,304                | 0,989    | 5,463                 | 0,513    |
| 700  | 28,845                | 6,923    | 10,869                | 7,130    |
| 800  | 64,954                | 13,485   | 38,814                | 7,606    |
| 900  | 85,149                | 24,436   | 63,889                | 11,306   |
| 1000 | 93,391                | 52,793   | 81,145                | 16,420   |
| 1100 | 96,770                | 74,637   | 90,499                | 21,551   |
| 1200 | 98,322                | 87,527   | 95,082                | 24,689   |
| 1300 | 99,091                | 89,825   | 97,320                | 24,905   |
| 1400 | 99,490                | 83,459   | 98,452                | 22,555   |

Nestas condições o rendimento de monóxido de carbono chega a praticamente 90% na pressão de 1 atm até a temperatura de 1300K.

Tabela: 5.2.2.11 - 10 mols de H<sub>2</sub>O e 1 mol de CH<sub>4</sub>

| T(K) | P = 1 atm             |          | P = 5 atm             |          |
|------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
|      | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO |
| 400  | 0,619                 | 0,000    | 2,056                 | 0,000    |
| 500  | 3,784                 | 0,026    | 1,994                 | 0,016    |
| 600  | 11,144                | 0,960    | 5,914                 | 0,507    |
| 700  | 28,167                | 8,194    | 11,747                | 6,946    |
| 800  | 65,594                | 15,643   | 39,557                | 8,729    |
| 900  | 85,548                | 34,446   | 65,024                | 13,117   |
| 1000 | 93,502                | 61,626   | 81,917                | 19,287   |
| 1100 | 96,785                | 86,645   | 90,890                | 25,434   |
| 1200 | 98,376                | 99,366   | 95,271                | 29,163   |
| 1300 | 99,181                | 98,197   | 97,420                | 29,436   |
| 1400 | 99,512                | 94,468   | 98,513                | 26,703   |

De acordo com a tabela 5.2.2.11 percebemos que o rendimento de monóxido de carbono destaca-se gradativamente de acordo com o excesso de água estipulado.

Tabela: 5.2.2.12 - 11 mols de H<sub>2</sub>O e 1 mol de CH<sub>4</sub>

| T(K) | P = 1 atm             |          | P = 5 atm             |          |
|------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
|      | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO | %Conv.CH <sub>4</sub> | %Rend.CO |
| 400  | 0,666                 | 0,000    | 0,064                 | 0,000    |
| 500  | 4,066                 | 0,025    | 2,145                 | 0,015    |
| 600  | 11,964                | 0,936    | 6,355                 | 0,488    |
| 700  | 27,296                | 9,620    | 12,603                | 6,792    |
| 800  | 66,056                | 17,903   | 40,145                | 9,912    |
| 900  | 85,844                | 39,681   | 65,999                | 15,021   |
| 1000 | 93,568                | 70,777   | 82,566                | 22,319   |
| 1100 | 96,782                | 98,981   | 91,212                | 29,541   |
| 1200 | 98,722                | 99,395   | 95,426                | 33,888   |
| 1300 | 99,358                | 98,320   | 97,503                | 34,223   |
| 1400 | 99,617                | 94,838   | 98,565                | 31,096   |

Os resultados apresentados para esta razão molar não se difere tanto da razão trabalhada anteriormente, ainda assim constatamos ser favorável trabalharmos com a pressão de 1 atm.

Nestas condições iniciais o pico para a produção de monóxido se dá a temperatura de 1200K.

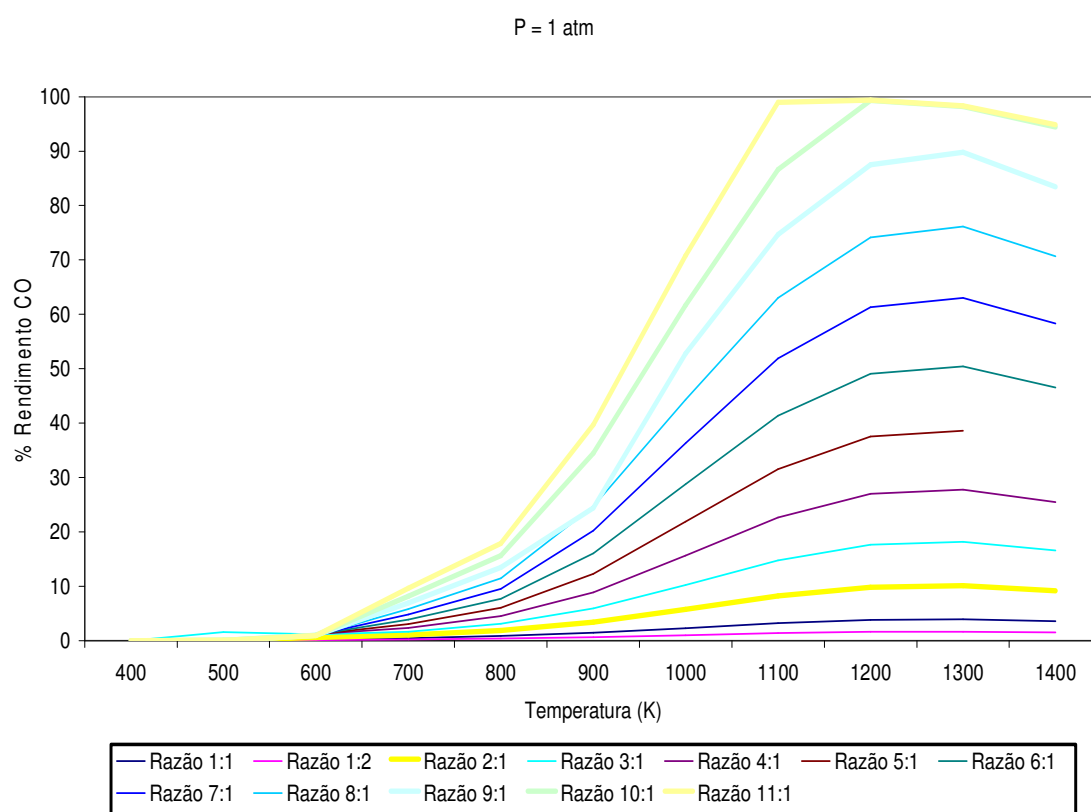


Figura 5.2.2.1 - Produção de Monóxido de Carbono a 1 atm

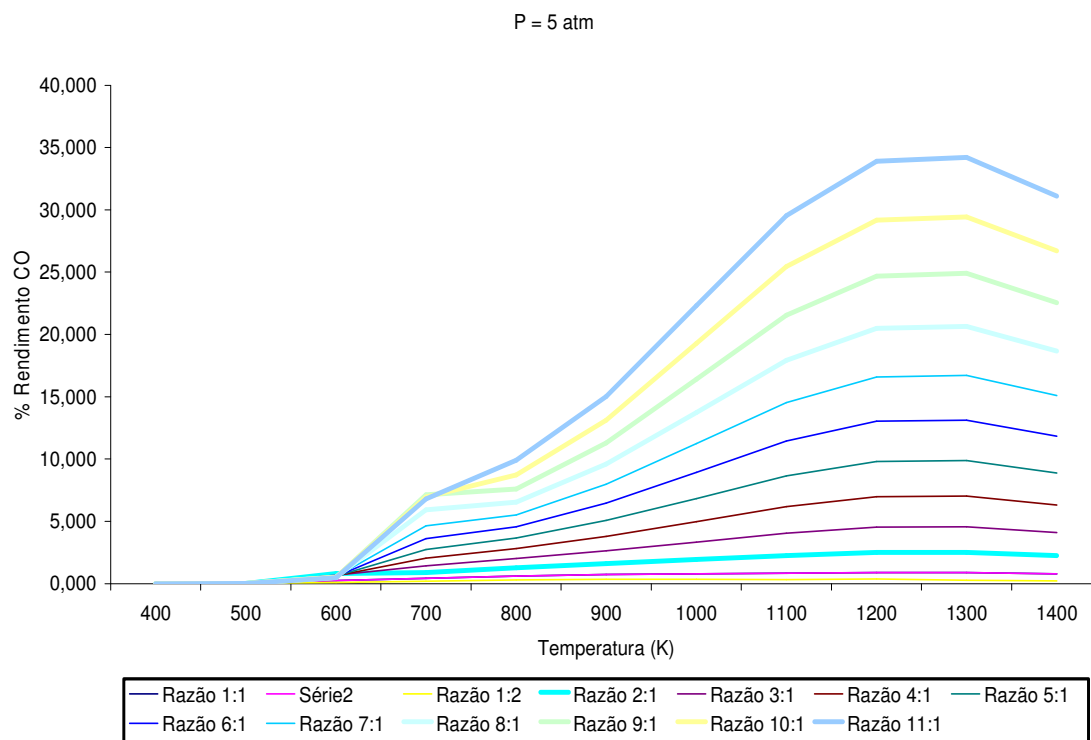


Figura 5.2.2.2 - Produção de Monóxido de Carbono a 5 atm

A figura 5.2.2.1 e 5.2.2.2 apresentam os resultados obtidos nas simulações para este estudo de caso, representando os resultados descritos nas tabelas apresentadas, a qual nos permitiu uma visualização clara e objetiva dos dados obtidos.

Analisando as figuras verificamos o favorecimento ao rendimento de monóxido de carbono para temperaturas inferiores a 1300K e observamos a influência do excesso de água na produção de monóxido de carbono a 1 atm.

Com o excesso de água percebemos que a produção de monóxido de carbono não é favorável quando trabalhamos a 5 atm, sendo a produção de CO favorecida a pressão de 1 atm a qual apresentou resultados mais significativos.

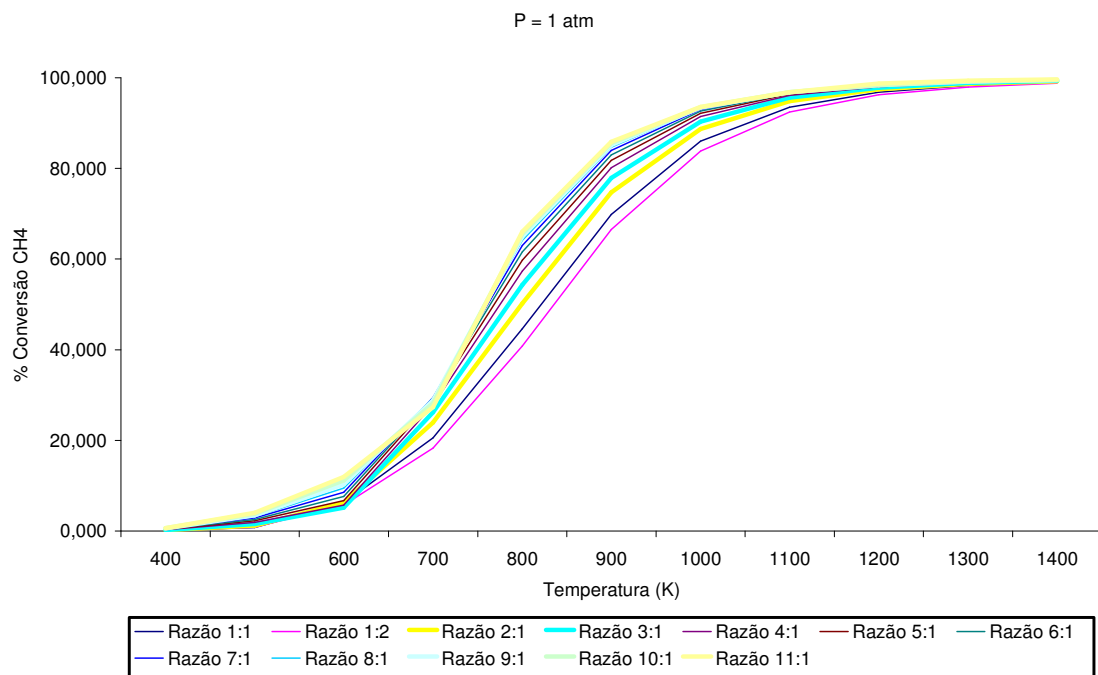


Figura 5.2.2.3 - Conversão do Metano

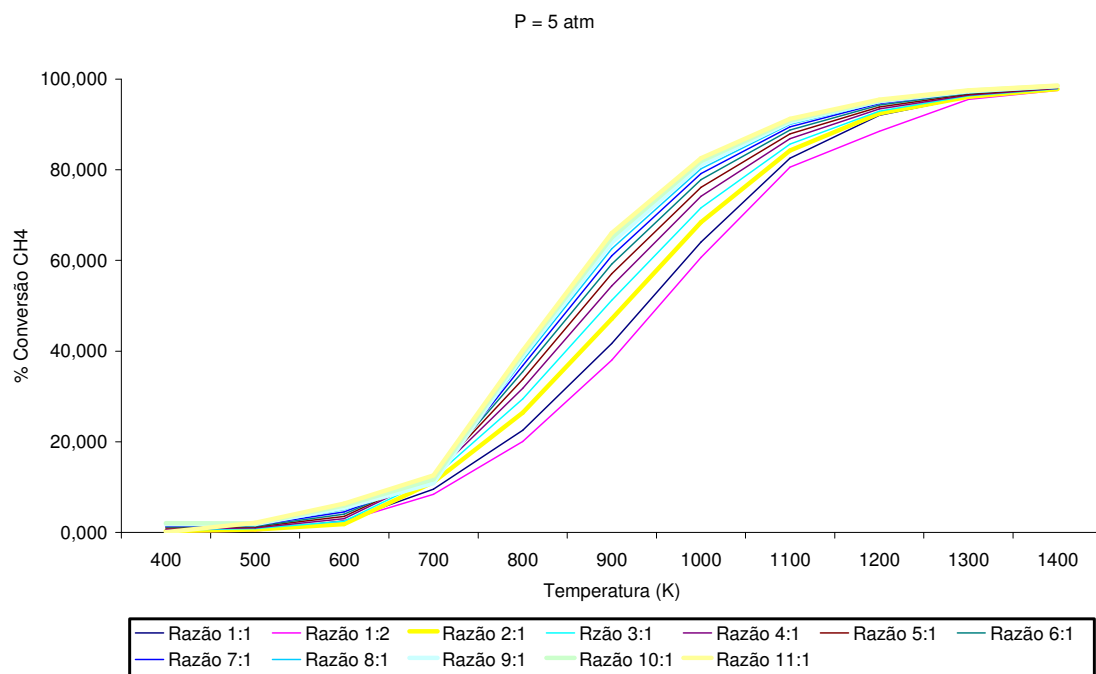


Figura 5.2.2.4 - Conversão do Metano

Como a produção de monóxido de carbono depende diretamente da conversão do metano, observamos que a condição favorável para obtermos o produto desejado é a pressão de 1 atm.

Para a conversão do metano é conveniente trabalharmos a pressão de 1 atm já que esta é a pressão que apresenta os resultados mais relevantes.

Os resultados obtidos para a conversão de metano são praticamente idênticos para as duas pressões sugeridas.

Pela figura 5.2.2.3 e 5.2.2.4, constatamos que a conversão de metano mais favorável se dá a 1 atm.

Analisando-se o conjunto das condições necessárias a produção de monóxido a pressão de 1 atm é a que favorece a obtenção do produto desejado.

### **Análise do item 5.2.2**

A produção de monóxido de carbono a partir da reação de oxidação parcial do metano é observada diante do cálculo do rendimento de monóxido de carbono, que está intrinsecamente relacionado com a conversão do metano e as condições iniciais utilizadas.

De acordo com esses fatores e analisando-se todos os resultados obtidos através das simulações, o rendimento de monóxido de carbono apresentou crescimento gradativo em ambas pressões trabalhadas, sendo que a pressão de 1 atm favorece claramente a produção do monóxido. Em relação a conversão do metano essa apresentou-se favorável para as duas pressões, demonstrando uma pequena diferença percentual entre as pressões de 1 e 5 atm.

Analisando o rendimento do monóxido de carbono e a conversão do metano, podemos concluir que o excesso de água favorece a produção do monóxido. As condições iniciais indicadas são: pressão de 1 atm, razão molar de 11 mols de água e 1 mol de metano e temperaturas até 1200K.

### 5.3. DIFICULDADES ENCONTRADAS

Dentre as dificuldades encontradas observou-se que as equações polinomiais encontradas na literatura tem um domínio de validade limitado. Para valores elevados de Temperatura, os valores de  $C_p$  obtidos não são realistas e em vários casos são fisicamente incorretas. Dessa forma, adotou-se o seguinte procedimento:

- Para  $T < 1100K$ , utiliza-se as expressões de  $C_p$  encontradas na literatura;
- Para  $T \geq 1100K$ , considera-se  $C_p$  fixo e igual ao  $C_p$  (1100K).

Todas as equações para o cálculo de  $\Delta H$  e  $\Delta G$  em função de  $T$  foram rearranjadas para considerar esse perfil de  $C_p$  adotado.

Outra dificuldade destacada, foi a divergência dos valores dos coeficientes adotados, apresentados da edição três para a edição quatro da referência Reid et. a (1988). Tal divergência obstruiu os cálculos executados nessa etapa da pesquisa.

## CAPÍTULO 6

### 6.1. PRODUTOS A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE

Existem inúmeras aplicações para o gás de síntese. Neste capítulo serão consideradas duas das mais importantes:

#### 6.1.1. Fischer-Tropsch

Aplicações industriais para a reação de síntese Fischer-Tropsch tem sido conduzidas, em reatores de leito de lama com borbulhamento de gás (Fabiano, 2006).

De acordo com Biardi e Boldi (1999), os reatores de lama são mais adequados para a síntese de Fischer-Tropsch. Esses autores concluíram que reatores trifásicos promovem uma mistura reacional que evita a formação de gradientes de temperatura dentro do reator. Altas temperaturas favorecem a formação de coque.

Macedo e Vosloo (2001) afirmam que pode-se fazer o controle da conversão e da distribuição da reação de síntese Fischer-Tropsch pelas condições de operação (temperatura, pressão e composição inicial). Dessa forma, é de interesse saber se as condições de operação podem ou não favorecer a formação de certos compostos pela termodinâmica.

Para aplicação da metodologia de cálculo de equilíbrio químico, deve-se incluir restrições adicionais que levem em conta o efeito do catalisador, uma vez que este acelera certas reações e não outras.

Caso aplicássemos o mesmo procedimento adotado no capítulo 5, não obteríamos nenhum dos compostos desejados, isso ocorre devido ao catalisador ser determinante nas condições estudadas nesse capítulo. Dessa forma para incluirmos a influência do catalisador, foram incluídas restrições adicionais. No caso da síntese FT, somente hidrocarbonetos lineares, e no caso do metanol somente os compostos envolvidos na reação principal. Além disso, foi necessário restringir a formação de metano e coque.

Nesse estudo de caso, trabalhamos a função com e sem restrição de metano e coque afim de se obter as reais condições de equilíbrio.

Tais restrições só tem efeito na presença de um catalisador adequado, favorecendo os hidrocarbonetos lineares, formando pouco coque e pouco metano.

A princípio testamos algumas condições, as quais observamos a produção de compostos diferentes, com exceção da água que se forma em grande quantidade em todas as condições testadas.

O rendimento do n-Hexano é calculado de acordo com a seguinte equação:

$$\% \text{ Rendimento } n\_Hexano = \left( \frac{(6)nN\_Hexano}{(nCO_f - nCO_i)} \right) 100 \quad (6.1)$$

Testamos seis pressões (1, 5, 10, 50, 100 e 200 atm) com onze temperaturas ( de 413,15 à 513,15K) em cinco razões molares diferentes (1H<sub>2</sub>:1CO; 2H<sub>2</sub>:1CO; 3H<sub>2</sub>:1CO; 1H<sub>2</sub>:2CO; 1H<sub>2</sub>:3CO). Os resultados mais

relevantes são dispostos neste capítulo, os demais resultados onde não há restrições podem ser consultados em Anexo . Para a produção de líquidos nessas condições iniciais, colocamos como restrição evitar a formação de metano e coque. Resultados expressivos foram obtidos a razão molar de dois mols de hidrogênio e um mol de monóxido de carbono. O composto favorecido para essas condições na fase líquida foi o n-Hexano, a seguir dispomos o rendimento do n-Hexano, bem como a conversão de hidrogênio e monóxido de carbono, já que a produção dos compostos depende diretamente da conversão desses dois reagentes. Apresentamos ainda uma tabela de rendimento para os hidrocarbonetos pesados com cadeias carbônicas de  $C_5$ - $C_{20}$ , bem como uma tabela geral para a produção de líquidos na forma de porcentagem molar da fase líquida.

Tabela: 6.1.1.1 - % Rendimento n-Hexano - razão:  $2H_2:1CO$

| Pressão (atm) | 1       | 5       | 10      | 50       | 100      | 200      |
|---------------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| T(K)          |         |         |         |          |          |          |
| 413,15        | 0,00000 | 0,00422 | 0,08898 | 12,04352 | 13,48610 | 13,48610 |
| 423,15        | 0,00000 | 0,00316 | 0,02976 | 9,98439  | 12,78626 | 12,78626 |
| 433,15        | 0,00000 | 0,00241 | 0,00689 | 7,30837  | 11,98680 | 11,98680 |
| 443,15        | 0,00000 | 0,00187 | 0,00536 | 4,54852  | 11,13504 | 11,13504 |
| 453,15        | 0,00000 | 0,00147 | 0,00423 | 2,47928  | 10,05064 | 10,26539 |
| 463,15        | 0,00000 | 0,00117 | 0,00339 | 1,24524  | 8,41838  | 9,40603  |
| 473,15        | 0,00000 | 0,00095 | 0,00275 | 0,58690  | 6,58409  | 8,58537  |
| 483,15        | 0,00000 | 0,00078 | 0,00226 | 0,25816  | 4,67527  | 7,80475  |
| 493,15        | 0,00000 | 0,00000 | 0,00188 | 0,10369  | 2,98782  | 7,08615  |
| 503,15        | 0,00000 | 0,00000 | 0,00158 | 0,02972  | 1,73707  | 6,42392  |
| 513,15        | 0,00000 | 0,00000 | 0,00135 | 0,01489  | 0,92671  | 5,81904  |

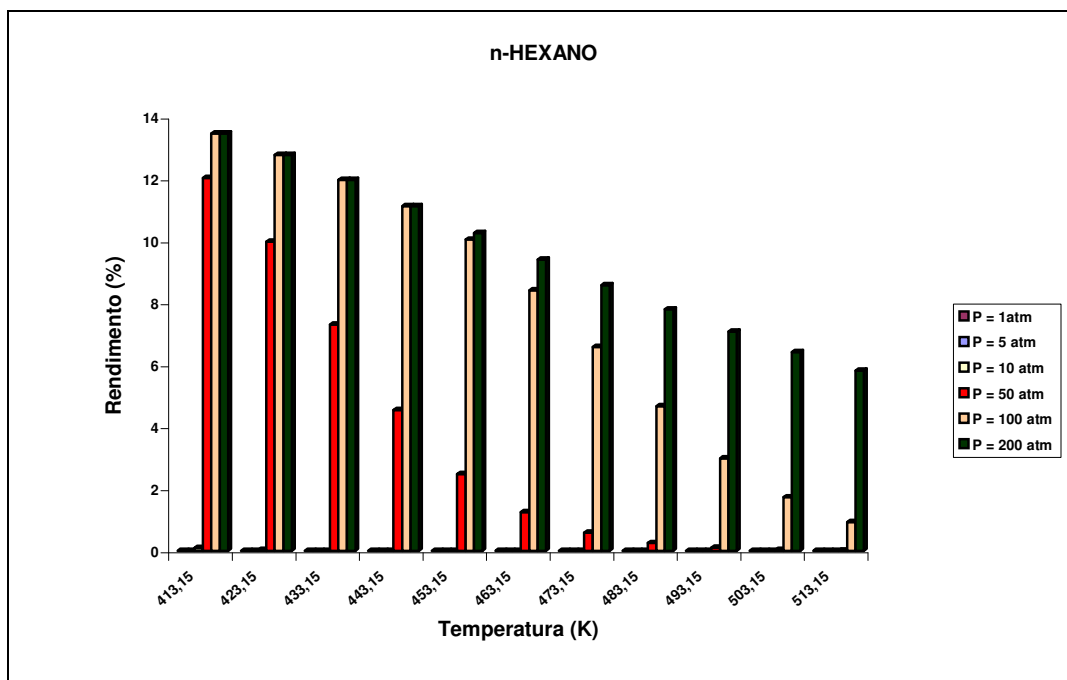


Figura 6.1.1.1 - Produção n-Hexano

A tabela 6.1.1.1 representa o rendimento obtido nas condições iniciais indicadas para a produção de líquidos, de acordo com os resultados o líquido de destaque obtido foi o n-Hexano. A figura 6.1.1 representa a produção do n-Hexano em relação as temperaturas e pressões testadas, mostrando-nos ser favorável a produção deste líquidos nas condições iniciais trabalhadas.

Partindo-se do gás de síntese para produção de líquidos é clara a dependência da conversão tanto do hidrogênio quanto do monóxido para o desempenho na obtenção do produto desejado, sendo assim nas tabelas 6.2 e 6.3 bem como nas figuras 6.1.1.2 e 6.1.1.3 representam os resultados das simulações para as condições iniciais indicadas.

Tabela: 6.1.1.2 - % Conversão de Hidrogênio - razão: 2H<sub>2</sub>:1CO

| Pressão (atm) | 1      | 5      | 10      | 50      | 100     | 200     |
|---------------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|
| T(K)          |        |        |         |         |         |         |
| 413,15        | 99,994 | 99,999 | 100,000 | 100,000 | 100,000 | 100,000 |
| 423,15        | 99,991 | 99,998 | 99,999  | 100,000 | 100,000 | 100,000 |
| 433,15        | 99,985 | 99,996 | 99,998  | 100,000 | 100,000 | 100,000 |
| 443,15        | 99,977 | 99,994 | 99,997  | 100,000 | 100,000 | 100,000 |
| 453,15        | 99,966 | 99,991 | 99,995  | 100,000 | 100,000 | 100,000 |
| 463,15        | 99,949 | 99,986 | 99,992  | 100,000 | 100,000 | 100,000 |
| 473,15        | 99,927 | 99,980 | 99,989  | 100,000 | 100,000 | 100,000 |
| 483,15        | 99,896 | 99,972 | 99,984  | 100,000 | 100,000 | 100,000 |
| 493,15        | 99,855 | 99,960 | 99,977  | 100,000 | 100,000 | 100,000 |
| 503,15        | 99,800 | 99,945 | 99,969  | 99,993  | 100,000 | 100,000 |
| 513,15        | 99,728 | 99,925 | 99,957  | 99,988  | 100,000 | 100,000 |

A conversão de hidrogênio é muito satisfatória em todas as pressões sugeridas, porém apresenta desempenho destacável nas pressões de 50, 100 e 200 atm, atingindo seu ápice na pressão de 200 atm para todas as temperaturas trabalhadas. Através da figura 6.1.1.4 observamos claramente os resultados descritos na tabela.

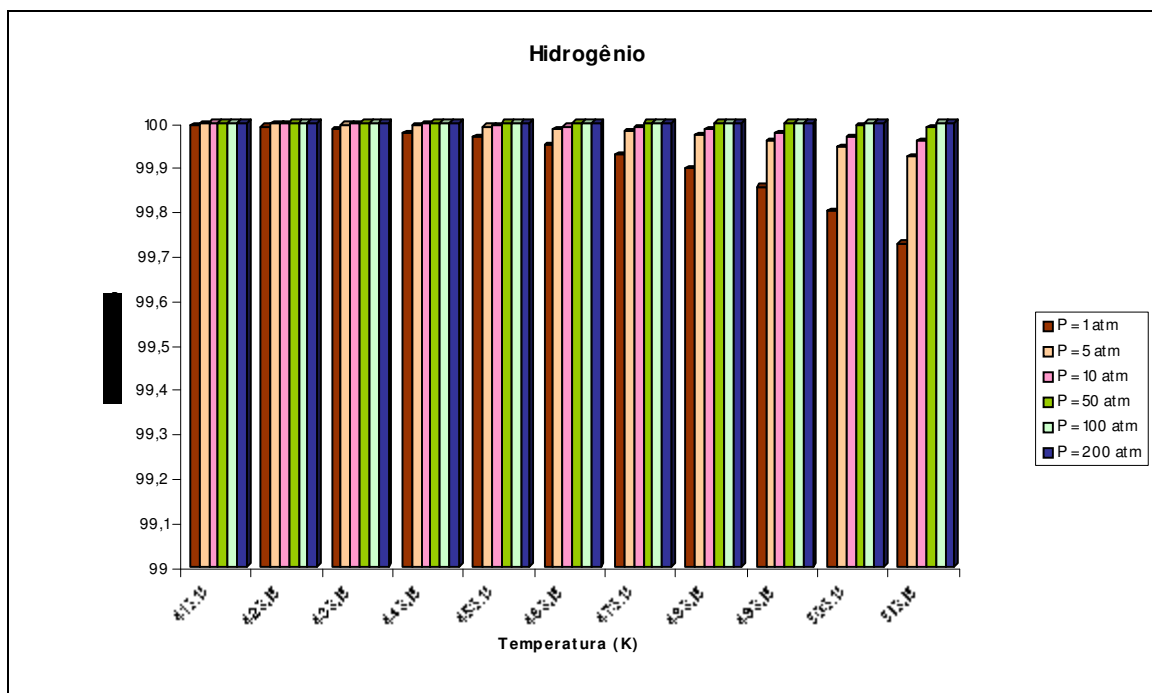


Figura 6.1.1.2- Conversão de hidrogênio

Como todos os resultados obtidos para a conversão do hidrogênio se deram acima de 99% optamos por representar a figura em uma escala de 99 a 100% variando em 0,1, para obtermos uma visualização mais clara dos resultados. Assim, constatamos que o desempenho menos satisfatório se deu a pressão de 1 atm e mostrou-se favorável a conversão a pressão de 200 atm.

Tabela 6.1.1.3 - % Conversão de Monóxido de Carbono- razão:  $2H_2:1CO$

| Pressão (atm) | 1      | 5      | 10     | 50     | 100    | 200    |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| T(K)          |        |        |        |        |        |        |
| 413,15        | 80,196 | 80,401 | 80,918 | 88,230 | 89,114 | 89,114 |
| 423,15        | 80,179 | 80,371 | 80,656 | 87,136 | 88,642 | 88,642 |
| 433,15        | 80,163 | 80,344 | 80,469 | 85,792 | 88,197 | 88,197 |
| 443,15        | 80,146 | 80,321 | 80,437 | 84,423 | 87,777 | 87,777 |
| 453,15        | 80,128 | 80,299 | 80,409 | 83,250 | 87,278 | 87,381 |
| 463,15        | 80,106 | 80,279 | 80,384 | 82,394 | 86,525 | 87,008 |
| 473,15        | 80,081 | 80,259 | 80,361 | 81,786 | 85,661 | 86,659 |
| 483,15        | 80,050 | 80,239 | 80,339 | 81,344 | 84,701 | 86,332 |
| 493,15        | 80,011 | 80,218 | 80,318 | 81,011 | 83,740 | 86,027 |
| 503,15        | 79,962 | 80,196 | 80,297 | 80,749 | 82,898 | 85,742 |
| 513,15        | 79,900 | 80,171 | 80,275 | 80,611 | 82,226 | 85,478 |

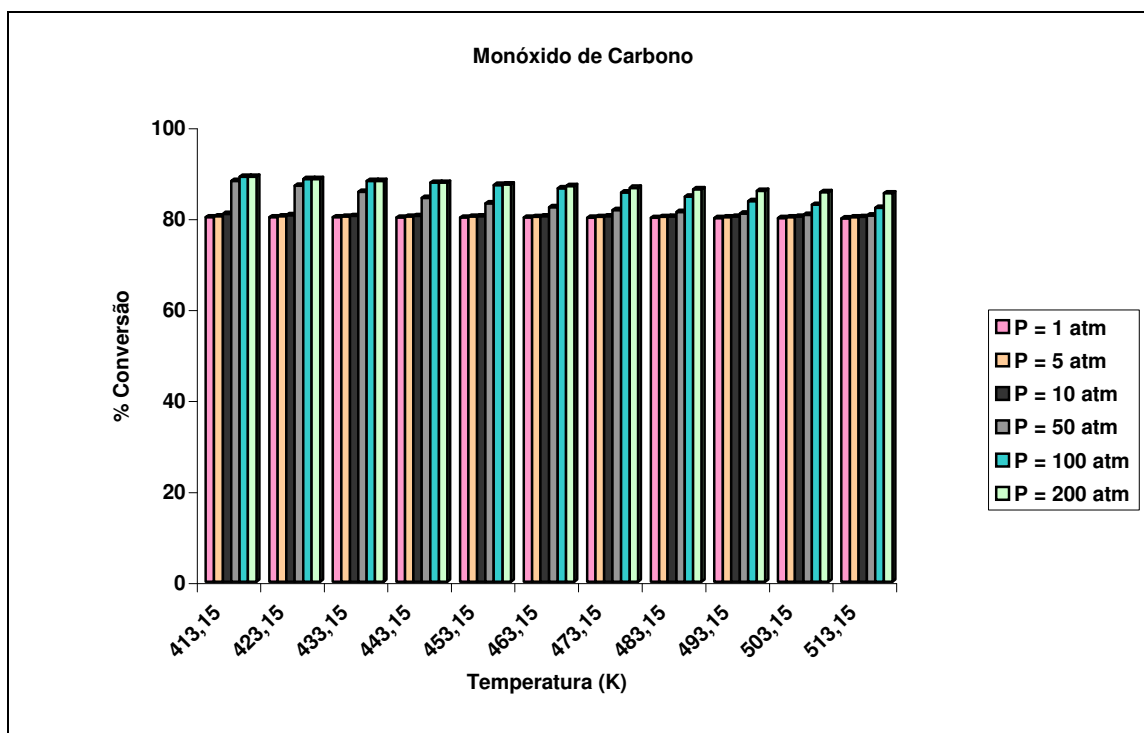


Figura 6.1.1.3- Conversão de monóxido de carbono

Tanto pela tabela 6.1.1.3 quanto pela figura 6.1.1.3 observamos que a conversão mínima para o monóxido de carbono ficou em torno de 80% (oitenta por cento) sendo a pressão de 1 atm a que apresentou resultados menos satisfatórios. Constatamos ainda ser favorável a conversão de monóxido a pressão de 200 atm, a qual apresenta conversão em torno de 89% (oitenta e nove por cento).

Observamos o favorecimento a conversão de monóxido nas pressões de 50, 100 e 200 atm, e o fato de que essa conversão tende a ser desfavorecida pelo aumento da temperatura. Assim os resultados mais relevantes se dão a pressões altas e temperaturas mais baixas.

Tabela 6.1.1.4 - % Rendimento de Hidrocarbonetos Pesados - razão:  $2H_2:1CO$

| Pressão (atm) |   |   |    |    |     |     |
|---------------|---|---|----|----|-----|-----|
|               | 1 | 5 | 10 | 50 | 100 | 200 |

| T(K)   |       |       |       |        |        |        |
|--------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 413,15 | 0,006 | 0,060 | 0,472 | 42,875 | 52,819 | 52,819 |
| 423,15 | 0,006 | 0,047 | 0,187 | 33,429 | 48,388 | 48,388 |
| 433,15 | 0,006 | 0,040 | 0,071 | 23,419 | 44,252 | 44,252 |
| 443,15 | 0,005 | 0,033 | 0,059 | 14,376 | 40,372 | 40,372 |
| 453,15 | 0,004 | 0,026 | 0,048 | 8,028  | 35,652 | 36,799 |
| 463,15 | 0,003 | 0,020 | 0,043 | 4,249  | 28,786 | 33,507 |
| 473,15 | 0,003 | 0,020 | 0,037 | 2,249  | 21,920 | 30,461 |
| 483,15 | 0,002 | 0,019 | 0,032 | 1,137  | 15,407 | 27,712 |
| 493,15 | 0,002 | 0,012 | 0,027 | 0,537  | 9,959  | 25,208 |
| 503,15 | 0,002 | 0,012 | 0,021 | 0,228  | 6,006  | 22,953 |
| 513,15 | 0,002 | 0,012 | 0,021 | 0,133  | 3,286  | 20,939 |

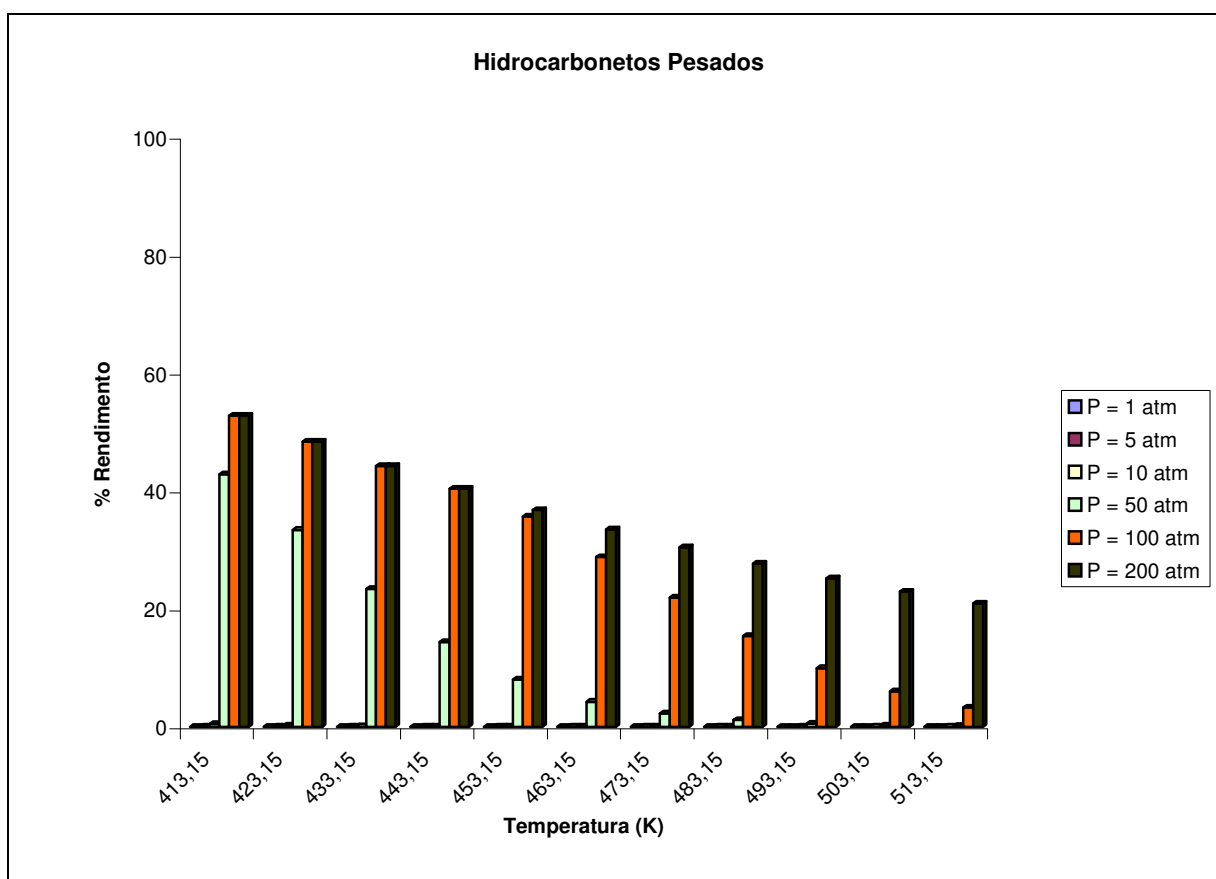


Figura 6.1.1.4 - Produção de hidrocarbonetos pesados

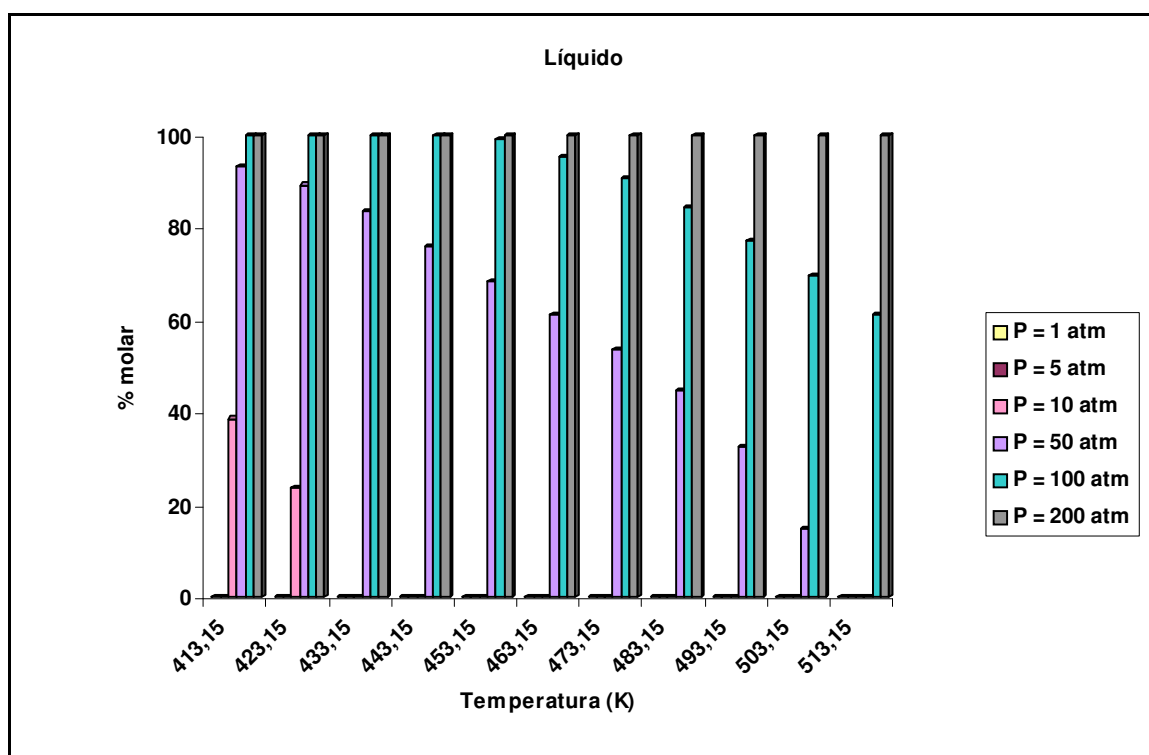
A tabela 6.1.1.4 e a figura 6.1.1.4 representam os resultados para a produção de hidrocarbonetos pesados contendo de cinco a vinte carbonos.

Observamos que o rendimento desses compostos é desfavorecido pelo aumento da temperatura e pressão, sendo que os resultados mais relevantes foram obtidos a 200 atm.

Tabela 6.1.1.5 - % molar da fase líquida- razão:  $2\text{H}_2:1\text{CO}$

| Pressão (atm) | 1     | 5     | 10     | 50     | 100     | 200     |
|---------------|-------|-------|--------|--------|---------|---------|
| T(K)          |       |       |        |        |         |         |
| 413,15        | 0,000 | 0,000 | 38,640 | 93,329 | 100,000 | 100,000 |
| 423,15        | 0,000 | 0,000 | 23,667 | 89,228 | 100,000 | 100,000 |
| 433,15        | 0,000 | 0,000 | 0,000  | 83,364 | 100,000 | 100,000 |
| 443,15        | 0,000 | 0,000 | 0,000  | 76,047 | 100,000 | 100,000 |
| 453,15        | 0,000 | 0,000 | 0,000  | 68,509 | 98,961  | 100,000 |
| 463,15        | 0,000 | 0,000 | 0,000  | 61,186 | 95,346  | 100,000 |
| 473,15        | 0,000 | 0,000 | 0,000  | 53,534 | 90,593  | 100,000 |
| 483,15        | 0,000 | 0,000 | 0,000  | 44,550 | 84,490  | 100,000 |
| 493,15        | 0,000 | 0,000 | 0,000  | 32,655 | 77,271  | 100,000 |
| 503,15        | 0,000 | 0,000 | 0,000  | 14,766 | 69,416  | 100,000 |
| 513,15        | 0,000 | 0,000 | 0,000  | 0,000  | 61,016  | 100,000 |

Através da tabela 6.1.1.5 observamos que a formação da fase líquidos dar-se a partir de 10 atm, porém de forma discreta, a formação efetiva de líquidos é expressiva nas pressões de 50, 100 e 200 atm. Esses dados são visualizados na figura 6.1.1.5, a qual constatamos o favorecimento a formação da fase líquidos a 200 atm. Nas pressões de 50 e 100 atm percebemos que há um desfavorecimento na produção de líquidos com o aumento da temperatura.



**Figura 6.1.2.5 - % molar líquido**

### 6.1.2. Produção de Metanol

A partir de um gás de síntese, oriundo dos hidrocarbonetos do gás natural, com uma composição de 2 (duas) partes de hidrogênio para 1 (uma) de monóxido de carbono, estes são combinados para a formação de metanol em presença de vapor d'água, à pressão de 35 MPa a 400°C.

O metanol ou álcool metílico ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) é utilizado para diversas finalidades na indústria química como fabricação de formaldeído para matérias plásticas, filmes e poliésteres e solventes diversos, ácido acético e metil terciário butil éter (MTBE) ou como combustível. Sua obtenção a partir do gás natural é fácil, em processos de baixa pressão e fabricação mais econômica em comparação a outras matérias primas.

O metanol oferece risco de explosão, apresenta elevada agressividade ao alumínio e certas matérias plásticas e seu vapor é tóxico, sendo a concentração acima de 220 ppm/m<sup>3</sup> de ar suficiente para causar distúrbios digestivos e da visão.

Como combustível pode ser empregado misturando-se à gasolina numa proporção de 10% (dez por cento) de metanol e 0% (zero por cento) de etanol para veículos auto motores, em células a combustível ou em turbinas a gás.

No Brasil o metanol não apresenta nenhuma vantagem comparado ao álcool de cana de açúcar, que tem um poder calorífico de 27,2 MJ/kg e não oferece riscos.

Para a produção de metanol, trabalhamos com duas possibilidades. A primeira sem adição de água e a segunda com adição de água. Nas duas condições restringimos a formação de metano e sólido, sem essas restrições não há a obtenção do produto desejado, além de ocorrer a formação de coque que é indesejável, o que nos permite constatar que é a cinética quem comanda a reação. No caso da reação em presença de vapor d'água, observamos que a água apenas inibe em alguns casos a formação de coque de

acordo com o catalisador a ser utilizado, do ponto de vista da termodinâmica a presença de água é irrelevante já que temos que restringir a formação de sólido e metano para a obtenção do metanol. A seguir são apresentados os resultados obtidos para as duas condições estudadas na produção de metanol.

Primeiro estudo de caso: reação sem a presença de vapor d'água, temperatura de 673,15K, razão molar de 2 mols de hidrogênio e 1 mol de monóxido de carbono e pressões variadas.

Observa-se através dos cálculos que, nas condições de temperatura, pressão e composição utilizadas, que se apenas o cálculo de átomos for utilizado, não obtemos os produtos desejados, pois nesses a influência do catalisador é fundamental, ao contrário do que se observa na produção do gás de síntese, onde a termodinâmica é o fator dominante.

Dessa forma, para esses casos de aplicação foi necessário restringir os balanços adicionando as reações mais favorecidas como será explicado em cada subitem.

Tabela 6.1.2.1: Produção de metanol sem a presença de vapor d'água

| P (atm) | Rend. CH <sub>3</sub> OH | Conv. CO | Conv. H <sub>2</sub> |
|---------|--------------------------|----------|----------------------|
| 10      | 100                      | 0,056    | 0,0555               |
| 50      | 100                      | 1,363    | 1,363                |
| 100     | 100                      | 5,109    | 5,109                |
| 150     | 100                      | 10,42    | 10,4205              |
| 200     | 100                      | 16,427   | 16,4265              |
| 250     | 100                      | 22,476   | 22,4765              |
| 300     | 100                      | 26,192   | 28,1925              |
| 350     | 100                      | 70,797   | 70,7975              |
| 400     | 100                      | 70,797   | 70,7975              |

Como a produção de metanol depende da conversão de monóxido e hidrogênio, calculamos essas conversões afim de refinarmos o rendimento de metanol.

Para tanto utilizamos a reação de síntese e as equações descritas a seguir.



Conversão de Monóxido de Carbono.

$$\%Conv.CO = \left( \frac{nCO_f - nCO_i}{nCO_i} \right) 100 \quad (6.3)$$

$$\%Conv.H_2 = \left( \frac{nH_{2f} - nH_{2i}}{nH_{2i}} \right) 100 \quad (6.4)$$

$$\%Rendimento\ CH_3OH = \left( \frac{nCH_3OH}{(nCO_f - nCO_i)} \right) 100 \quad (6.5)$$

Através da tabela 6.1.2.1 observamos que tanto a conversão de monóxido de carbono quanto a conversão de hidrogênio apresentam crescimento gradual de acordo com o aumento da pressão o que favorece a produção de metanol para essas condições. Esse fato está representado nas figuras 6.1.2.1, 6.1.2.2 e 6.1.2.3.

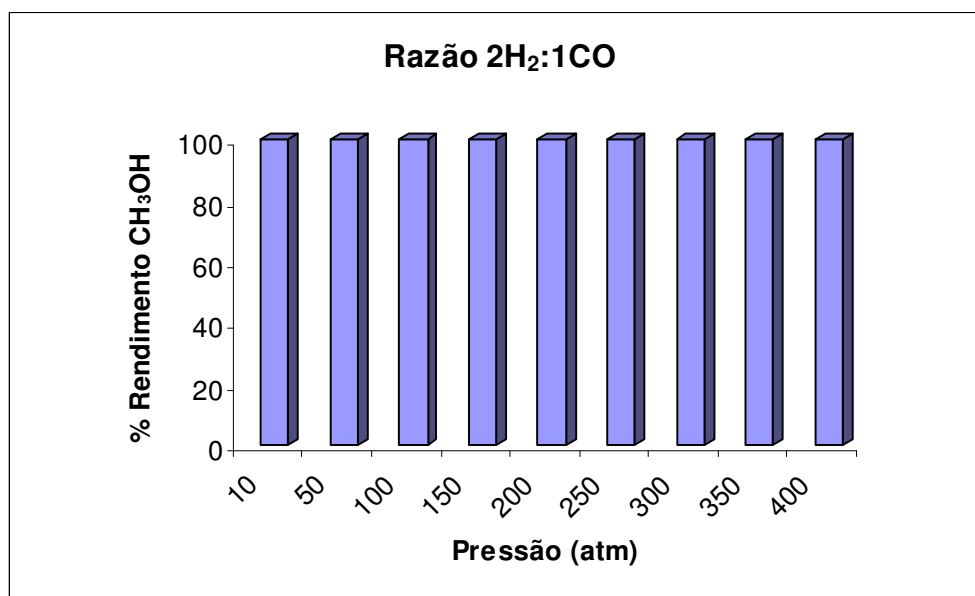


Figura 6.1.2.1 - Produção de Metanol

A figura 6.1.2.1 representa a produção de metanol, observamos que a partir de pressões superiores a 350 atm a produção permanece inalterada.

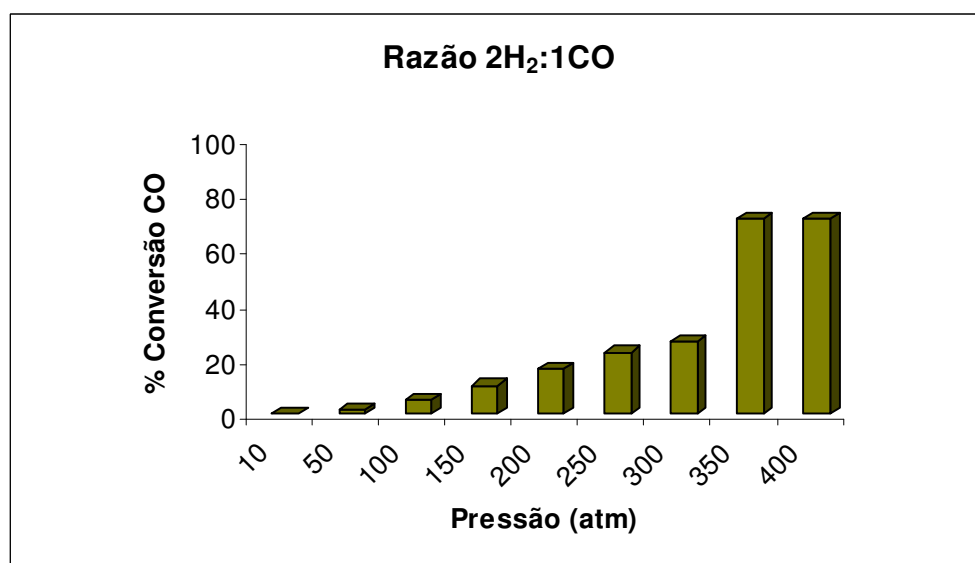


Figura 6.1.2.2 - Conversão de Monóxido de Carbono

De acordo com os valores apresentados na tabela 6.1.2.1, a figura 6.1.2.2 sintetiza os resultados obtidos para a conversão de monóxido.

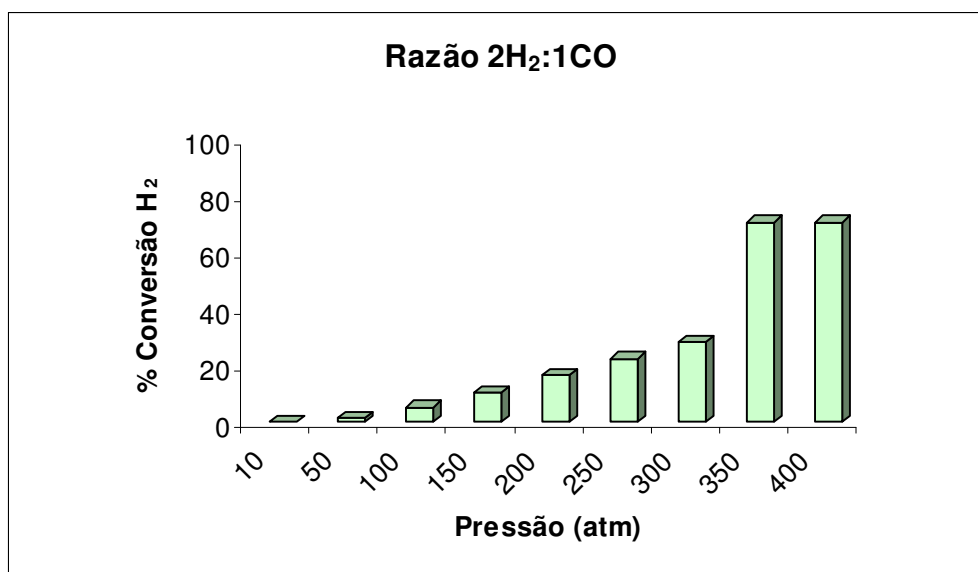


Figura 6.1.2.3 - Conversão de Hidrogênio

Os resultados para a produção de hidrogênio são representados na figura 6.1.2.3.

Segundo estudo de caso: reação na presença de vapor d'água, temperatura de 673,15K, razão molar de 2 mols de hidrogênio e 1 mol de monóxido de carbono e pressões variadas.

Tabela 6.1.2.2: Produção de metanol na presença de vapor d'água

| P (atm) | Rend. CH <sub>3</sub> OH | Conv. CO |
|---------|--------------------------|----------|
| 10      | 0,1164                   | 25,7690  |
| 50      | 2,7664                   | 26,4240  |
| 100     | 9,8656                   | 28,3510  |
| 150     | 18,8327                  | 31,2170  |
| 200     | 27,6736                  | 34,6540  |
| 250     | 35,4402                  | 38,3350  |
| 300     | 41,9169                  | 42,0260  |
| 350     | 47,2147                  | 45,5790  |
| 400     | 51,5405                  | 48,9130  |

Neste caso como há presença de vapor d'água consideramos para a produção de metanol apenas a conversão de monóxido de carbono.

As figuras 6.1.2.4 e 6.1.2.5 representam os resultados obtidos.

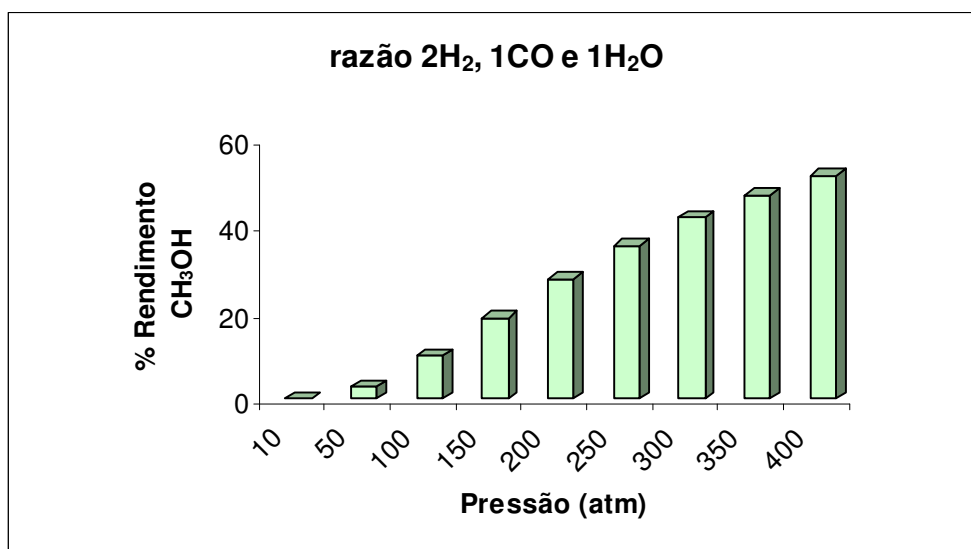


Figura 6.1.2.4 - Produção de Metanol

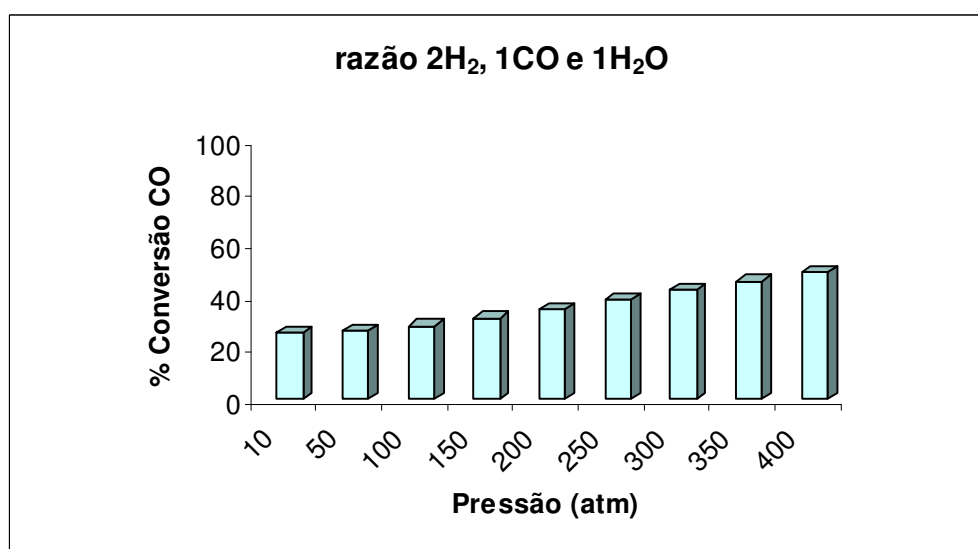


Figura 6.1.2.5 - Conversão de Monóxido de Carbono

Observamos que a presença de vapor d'água na reação não é satisfatória para a produção de metanol, confirmando que é a cinética quem conduz essa reação favorecendo assim a produção do metanol.

## 6.4. ANÁLISE GERAL DOS RESULTADOS

### Análise do item 6.1.1

#### Produção de Hidrocarbonetos Pesados:

Testadas todas as condições iniciais indicadas (seis pressões, onze temperaturas e cinco razões molares diferentes), apresentamos no item 6.1.1 os resultados mais expressivos, no caso o composto n-Hexano que foi escolhido apenas como referência, apresentamos também a conversão de hidrogênio e monóxido de carbono, já que a obtenção de produtos a partir do gás de síntese depende diretamente da conversão desses reagentes.

Nesse mesmo item mostramos os resultados obtidos para o rendimento de compostos com cadeias carbônicas desde  $C_5$  até  $C_{20}$ . Apresentamos ainda a % molar de líquido para a razão molar que mostrou ser favorável a obtenção do produto desejado ( $2H_2:1CO$ ).

Assim observamos que tanto a conversão de hidrogênio quanto a de monóxido se mostraram favoráveis a geração de produtos a partir do gás de síntese. Quanto aos produtos com cadeias carbônicas de  $C_5$  a  $C_{20}$ , notamos que a produção é desfavorecida pelo aumento da temperatura. A % molar de líquido apresenta o ponto em que inicia-se a produção e nos mostra as condições favoráveis para sua produção.

### Análise do item 6.1.2

#### Produção de Metanol:

Trabalhamos com duas condições para a produção de metanol, a primeira consideramos a reação de síntese sem a presença de vapor d'água, variamos a pressão, a temperatura e a razão molar usamos as indicadas pela literatura (673,15K e  $2\text{H}_2:1\text{CO}$ ).

A segunda condição na presença de vapor d'água, mantivemos a temperatura e as pressões da primeira condição, a razão molar é a de 2 mols de hidrogênio, 1 mol de monóxido de carbono e 1 mol de água.

Percebemos que a presença de vapor d'água neste caso, não favorece a produção de metanol, para a primeira condição o rendimento de metanol se apresentou plenamente satisfatório, porém com as restrições de formação de metano e formação de coque aplicadas, afirmando que a reação é controlada pela cinética.

### 7.1. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como objetivo do presente trabalho, as CONDIÇÕES mais favoráveis ao cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados para processos com gás de síntese foram identificadas. O uso dessas técnicas de otimização nos permitiu determinar as condições de equilíbrio, as fases presentes e a composição, de forma segura e confiável. A aplicação desenvolvida na forma de Programação Não-Linear, implementada em *GAMS*, mesmo apresentando as dificuldades peculiares de um problema de Programação Não-Linear, onde não houve a necessidade de arbitrariedade da composição ou das fases a serem formadas, esses dados são exclusivamente fornecidos pelo algoritmo desenvolvido, foi capaz de representar o equilíbrio termodinâmico obtido através da minimização da energia livre de *Gibbs*.

Tanto para a produção de hidrogênio como para a produção do monóxido de carbono trabalhamos com a reação de reforma a vapor do metano. Testamos diversas condições operacionais (pressão e temperatura) e composições iniciais.

**Para a produção de hidrogênio:** a razão molar de 2:1 (2 mols de  $H_2O$  e 1 mol de  $CH_4$ ) apresenta uma diferença mínima no percentual médio da conversão de água, para a pressão de 1 atm até a temperatura de 1100K, nas demais temperaturas (1200, 1300 e 1400K) o favorecimento se dá na pressão de 5 atm. Concluimos que para a produção de hidrogênio é favorável trabalhar em temperaturas até 1100K, a pressão de 1 atm, para a razão molar de 2 mols de  $H_2O$  e 1 mol de  $CH_4$ .

**Para a produção de monóxido de carbono:** analisando-se os resultados obtidos através das simulações, o rendimento de monóxido de carbono apresentou crescimento gradativo para as duas pressões utilizadas, sendo que a pressão de 1 atm favorece claramente a produção do monóxido. A conversão do metano apresentou-se favorável para as duas pressões, demonstrando uma pequena diferença percentual entre as pressões de 1 e 5 atm. Analisando o rendimento do monóxido de carbono e a conversão do metano, concluímos que o excesso de água favorece a produção do monóxido, nas condições iniciais de 1 atm, razão molar de 11 mols de água e 1 mol de metano e temperaturas até 1200K.

Partindo-se do gás de síntese obtemos uma variedade de produtos. Testamos algumas condições iniciais para a produção de líquidos e de metanol.

No caso da produção de metanol, a primeira condição considera a reação de síntese sem a presença de vapor d'água, a temperatura e a razão molar usam as indicadas pela literatura (673,15K e  $2\text{H}_2:1\text{CO}$ ). A segunda condição considera a presença de vapor d'água, na mesma temperatura e pressões usadas anteriormente, a razão molar é a de 2 mols de hidrogênio, 1 mol de monóxido de carbono e 1 mol de água. Assim concluímos que a produção de metanol não é favorecida pela presença do vapor d'água e que para a primeira condição o rendimento de metanol apresenta-se satisfatório, considerando as restrições de formação de metano e formação de coque aplicadas, salientando que a reação é controlada pela cinética e não somente pela termodinâmica.

A produção de líquidos apresenta o composto n-Hexano como produto, estudamos a conversão de hidrogênio e monóxido de carbono, pois a obtenção de produtos a partir do gás de síntese depende diretamente da conversão desses reagentes. Concluímos que de

acordo com as condições iniciais aplicadas a produção de líquidos a qual obtivemos o n-Hexano como produto relevante à conversão de hidrogênio e a de monóxido de carbono mostrou-se favoráveis a geração de produtos líquidos a partir do gás de síntese.

Estudamos ainda o rendimento para hidrocarbonetos pesados com cadeias carbônicas desde  $C_5$  até  $C_{20}$ . Neste caso concluímos que a produção é desfavorecida pelo aumento da temperatura, a % molar da fase líquida apresenta o ponto inicial da produção e nos fornece as condições favoráveis para tal.

\* \* \*

É importante observar que todos estes resultados se referem a situações de equilíbrio, sem levar em consideração taxas de reações. O projeto de um reator real deve levar em conta as condições de operação que sejam mais favoráveis para a obtenção de certos produtos. O uso do catalisador acelera uma determinada reação, mas o rendimento final também depende de condições termodinâmicas favoráveis.

A utilização da formulação do cálculo do equilíbrio como um problema de minimização da energia livre de *Gibbs* apresenta duas vantagens. A primeira é abordar em uma única etapa o cálculo do equilíbrio (condições necessárias) e a estabilidade do sistema (condições suficientes). A segunda é automaticamente permitir que o método determine quais compostos realmente se formam, pois em um cálculo tradicional de equilíbrio químico é preciso pressupor as espécies que irão se formar, de tal forma que o número de combinações possíveis é extremamente elevado.

A utilização de um modelo termodinâmico simplificado pode ser aprimorado utilizando-se por exemplo o modelo de Wilson, que é adequado para o equilíbrio líquido-

vapor e é um modelo convexo, o que garante que a solução do problema é de fato o mínimo global de  $G$ .

## **7.2.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Aprimorar o modelo já existente através modelo de Wilson para equilíbrio líquido-vapor. Caso o modelo de Wilson não represente a separação da fase líquida, aplicar NRTL.

Testar o modelo para sistemas não ideais, determinando as condições de equilíbrio, estabilidade de fases e composição.

Estudar o Equilíbrio da fase sólida (coque), incluindo os efeitos de adsorção na fase sólida (coque) e catalisador.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEHAZADI, B.; GHOTBI, C.; GALINDO, A., Application of the simplex simulated annealing technique to nonlinear parameter optimization for the SAFT-VR equation of state, *Chemical Engineering Science*, vol. 60, pp. 6607-6621, 2005;

BRINKLEY, S. R., Jr. Calculation of the Equilibrium Composition of Systems of Many Constituents, *J. Chem. Phys.*, 15, 107, 1947;

BROOKE, A., KENDRICK, D. and MEERAUS, A.; *GAMS: A User's Guide*. GAMS Development Corporation, USA, 1996;

CASTILHO, J. & GROSSMANN, I. E. Computation of Phase and Chemical Equilibria, *Comp. Chem. Eng.*, 1981;

DOSI, G., Sources, procedures and microeconomics effects of innovation. *Journal of Economic Literature*, vol 26, no. 3, 1120-1171, 1988;

FABIANO, D.P.; Avaliação de Catalisadores de Co/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na Síntese de Fischer-Tropsch em Reator de Leito de Lama Agitado; Tese Mestrado, Universidade Federal de Uberlândia/2006;

GONÇALVES, E.S.; Projeto de Catalisadores para Reações com Gás de Síntese; Tese Mestrado, Unicamp/2001;

HIMMELBLAU, D. M. Optimization of chemical process. Department of Chemical Engineering, University of Texas, 1989;

LONA,L.,Notas de Aulas, 2003;

MACEDO, J. C.D. Estudo Seletivo de Catalisadores Suportados Aplicados na Síntese de Fischer-Tropsch, Dissertação de Mestrado - PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000;

NIEDERBERGER, JAQUES - Simulação e Otimização de Processos - Otimização de Processos Químicos - PUC - Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004;

PARKER,R.G.;RARDIN.R.L. "Discrete Optimization" - Computer Science and Scientific Computing, Academic Press,Inc., 1998;

PÂNICO R., POWELL W. H. e RICHER J. C. **"Guia IUPAC para a Nomenclatura de Compostos Orgânicos"** Tradução Portuguesa na variantes Européia e Brasileira de "A Guide to IUPAC Nomenclature of Organic Compounds", 1993;

PINHEIRO, B. B.; Produção de Combustíveis Sintéticos a partir do Gás Natural: Evolução e Perspectivas; Monografia de Bacharelado; Universidade Federal do Rio de Janeiro/2002;

RARDIN, R.L.; "Optimization in Operations Research".1ª e.Prentice Hall, New Jersey, 1998;

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; POLING, B. E. The Properties of Gases & Liquids. Fourth Edition, McGraw-Hill, 1988;

ROCHA, S.A.; Cálculo do Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido em Misturas Binárias por Meio de Técnicas de Minimização e Análise de Convexidade;Dissertação de Mestrado; Universidade Estadual de Campinas/2008;

SAHAL, DEVENDRA. Alternative conceptions of technology. Research Policy, vol. 10, 1981;

SANDLER, S. I. Chemical and Engineering Thermodynamics, Ed. 3 th, Wiley, 1999;

SHAHBAZKIA,REZA HAMID.; Aulas de Algoritmos - 2000/2001;

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, Quinta Edição, Editora LTC, 2000;

SOLETTI, J. I & CARVALHO, S.H.V. - "A utilização do pacote computacional GAMS na solução de problemas de otimização, aplicado ao ensino da Engenharia Química" - Enpromer 99;

SOUZA, A. T.; Aplicação de Métodos de Otimização para o Cálculo do Equilíbrio Termodinâmico; Tese Doutorado, Unicamp/2004;

UTTERBACK, J. Mastering the dynamics of innovation. Boston, Harvard Business School Press, 1994.

VOSLOO A. C., *Fischer-Tropsch: A Futuristic View Fuel Processing Technology*, 71, 149-155, 2001;

[www.ilab.com.br](http://www.ilab.com.br)

[www.gams.com](http://www.gams.com)

# ANEXOS

Em anexo encontram-se a lista de compostos considerada e a implementação do programa no *software GAMS*, que ajudam no desenvolvimento desta metodologia, bem como tabelas complementares que auxiliam a compreensão dos resultados.

# ANEXO 1

Lista de compostos considerada nos estudos de caso.

## Anexo 1- Lista de Compostos

SETS

i composto

/

Monoxido\_de\_carbono

Dioxido\_de\_carbono

Agua

Metano

Oxigenio

Hidrogenio

Acetileno

Etileno

Oxido\_etileno

Etano

Dimetil\_eter

Propadieno

Metil\_acetileno

Acrolein

Ac\_acrilico

Ciclopropano

Propileno

Propano

Vinilacetileno

1-butino

2-butino

1-2-butadieno

1-3-butadieno

1-buteno

Cis-2-buteno

Trans-2-buteno

Ciclobutano

Isobutileno

n-butano

Isobutano

Ciclopenteno

1-2-pentadieno

1-trans-3-pentadieno

1-4-pentadieno

1-pentino

2-metil-1-3-butadieno

3-metil-1-2-butadieno

Ciclopentano

1-penteno

Cis-2-penteno

Trans-2-penteno

2-metil-1-buteno  
2-metil-2-buteno  
3-metil-1-buteno  
n-pentano  
2-metil-butano  
2-2-dimetil-propano  
Benzeno  
Ciclohexeno  
Ciclohexano  
Metilciclopentano  
1-hexeno  
Cis-2-hexeno  
Trans-2-hexeno  
Cis-3-hexeno  
Trans-3-hexeno  
2-metil-2-penteno  
3-metil-cis-2-penteno  
3-metil-trans-2-penteno  
4-metil-cis-2-penteno  
4-metil-trans-2-penteno  
2-3-dimetil-1-buteno  
2-3-dimetil-2-buteno  
3-3-dimetil-1-buteno  
n-hexano  
2-metil-pentano  
3-metil-pentano  
2-2-dimetil-butano  
2-3-dimetil-butano  
Tolueno  
Cicloheptano  
1-1-dimetil-ciclopentano  
Cis-1-2-dimetil-ciclopentano  
Trans-1-2-dimetil-ciclopentano  
Etilciclopentano  
Metilciclohexano  
1-hepteno  
n-heptano  
2-metil-hexano  
3-metil-hexano  
2-2-dimetil-pentano  
2-3-dimetil-pentano  
2-4-dimetil-pentano  
3-3-dimetil-pentano  
3-etil-pentano  
2-2-3-trimetil-butano  
Estireno  
O-xileno

M-xileno  
P-xileno  
Etilbenzeno  
1-1-dimetil-ciclohexano  
Cis-1-2-dimetil-ciclohexano  
Trans-1-2-dimetil-ciclohexano  
Cis-1-3-dimetil-ciclohexano  
Trans-1-3-dimetil-ciclohexano  
Cis-1-4-dimetil-ciclohexano  
Trans-1-4-dimetil-ciclohexano  
etilciclohexano  
N\_propilciclopentano  
Trans-2-octeno  
n-octano  
2-metil-heptano  
3-metil-heptano  
4-metil-heptano  
2-2-dimetil-hexano  
2-3-dimetil-hexano  
2-4-dimetil-hexano  
2-5-dimetil-hexano  
3-3-dimetil-hexano  
3-4-dimetil-hexano  
3-etil-hexano  
2-2-3-trimetil-pentano  
2-2-4-trimetil-pentano  
2-3-3-trimetil-pentano  
2-3-4-trimetil-pentano  
2-metil-3-etil-pentano  
3-metil-3-etil-pentano  
N\_propilbenzeno  
Isopropil\_benzeno  
1-metil-2-etil-benzeno  
1-metil-3-etil-benzeno  
1-metil-4-etil-benzeno  
1-2-3-trimetil-benzeno  
1-2-4-trimetil-benzeno  
1-3-5-trimetil-benzeno  
N\_propilciclohexano  
1-noneno  
n-nonano  
Naftaleno  
1-2-3-4-tetrahidronaphtaleno  
n-butilbenzeno  
1-4-dietil-benzeno  
1-2-4-5-tetrametil-benzeno  
Cis-decalin

Trans-decalin  
N\_butilciclohexano  
1-deceno  
3-3-5-trimetil-heptano  
Formaldeido  
Acido\_formico  
Metanol  
Cetona  
Acetaldeido  
Acido\_acetico  
Etanol  
Etileno\_glicol  
Acetona  
Alil\_alcool  
Propionaldeido  
Acido\_propionico  
1-propanol  
Isopropil\_alcool  
Metil\_etil\_eter  
Furano  
Anidrido\_acetico  
N-butiraldeido  
Isobutiraldeido  
Metil\_etil\_cetona  
Etil\_acetato  
N-butanol  
2-butanol  
Isobutanol  
Tert-butanol  
Etil\_eter  
Valeraldeido  
Metil\_N-propil\_cetona  
Dietil\_cetona  
N-valeric\_acido  
Etil\_propionato  
Pentanol  
2-metil-1-butanol  
2-metil-2-butanol  
2-2-dimetil-1-propanol  
Fenol  
Ciclohexanona  
Ciclohexanol  
1-hexanol  
Di\_isopropil\_eter  
Benzaldeido  
Acido\_benzoico  
O-crezol

M-crezol  
P-crezol  
1-heptanol  
Metil\_fenil\_cetona  
Butil\_eter  
2-2-3-trimetilhexano  
2-2-4-trimetilhexano  
3-3-dietilpentano  
2-2-3-3-tetrametilpentano  
2-2-3-4-tetrametilpentano  
2-2-4-4-tetrametilpentano  
2-3-3-4-tetrametilpentano  
1-decanol  
n-decano  
n-undecano  
n-dodecano  
n-octylcyclopentano  
n-tridecano  
n-tetradecano  
n-pentadecano  
n-hexadecano  
n-heptadecano  
n-octadecano  
n-nonadecano  
n-eicosano / ;

# ANEXO 2

Implementação em *GAMS*.

## Anexo 2- Implementação em *GAMS*

Este programa calcula equilíbrio químico e de fases combinados através da minimização da energia livre de *Gibbs*, sujeita a restrições de balanços de moles por espécies atômica e restrições de não-negatividade.

Devido ao comportamento quase ideal da mistura, tanto na fase gasosa como na fase líquida, utilizam-se as aproximações de mistura perfeita e lei de Raoult.

O carbono (grafite) foi colocado à parte como composto, pois ele só existe na fase sólida e os outros só existem nas fases gasosa e líquida.

```
$OFFLISTING
```

```
$include HC_dados
```

```
$include HC_nomes
```

```
SETS
```

```
    j      atomos  
        / C  
        H  
        O / ;
```

```
$include HC_atomos
```

```
$include FT_nomes
```

```
$include FT_b1
```

```
$include FT_b2
```

```
$include HC_inicial
```

\$include HC\_entalpia

\$include HC\_gibbs

\$include HC\_Cpa

\$include HC\_Cpb

\$include HC\_Cpc

\$include HC\_Cpd

## PARAMETER

aux1 = T\*log(T/298.15);

aux2 = T-298.15;

aux3 = T+2\*298.15;

aux4 = T\*aux3+3\*298.15\*298.15;

aux5(i) = CPA(i)\*(aux1-aux2)

+CPB(i)\*(aux2\*aux2)/2

+CPC(i)\*(aux3\*aux2\*aux2)/6

+CPD(i)\*(aux4\*aux2\*aux2)/12;

CPM(i) = CPA(i) + CPB(i)\*1100 + CPC(i)\*1100\*1100 + CPD(i)\*1100\*1100\*1100;

Hm(i) = Hf(i)+801.85\*(CPA(i)+CPB(i)\*(699.075)

+CPC(i)\*(1626858.4225/3)+CPD(i)\*(1816047838.67/4));

Gm(i) = Gf(i)\*(1100/298.15) + Hf(i)\*(1-1100/298.15) -CPA(i)\*(1100\*log(1100/298.15)-  
801.85) -

801.85\*(CPB(i)\*(400.925)+CPC(i)\*(1360178.155/6)+CPD(i)\*(1710033542.99/12));

aux6(i) = CPM(i)\*(T\*log(T/1100)-(T-1100));

Go(i)\$ (T le 1100) = Gf(i)\*(T/298.15) + Hf(i)\*(1-T/298.15) - aux5(i);

$$Go(i)(T \geq 1100) = Gm(i)*(T/1100.0) + Hm(i)*(1-T/1100.0) - aux6(i);$$

\$include HC\_a

\$include HC\_b

\$include HC\_c

$$Gg(i) = R*T*\log(P);$$

$$Gl(i) = R*T*(a(i)-b(i)/(c(i)+T))-R*T*\log(760.0);$$

$$ms = -2.1874*(T*\log(T/298.15)+(298.15-T));$$

## VARIABLES

|       |                                        |
|-------|----------------------------------------|
| ng(i) | numero de moles de i na fase gasosa    |
| nl(i) | numero de moles de i na fase liquida   |
| ns    | numero de moles de C na fase solida    |
| ngt   | numero de moles da fase gasosa         |
| nlt   | numero de moles da fase liquida        |
| mg(i) | potencial quimico de i na fase gasosa  |
| ml(i) | potencial quimico de i na fase liquida |
| G     | energia livre de Gibbs total;          |

**POSITIVE VARIABLE** ng,nl,ns,ngt,nlt;

## EQUATIONS

|       |                                                  |
|-------|--------------------------------------------------|
| bg    | numero de moles da fase gasosa                   |
| bl    | numero de moles da fase liquida                  |
| bs    | numero de moles da fase solida                   |
| bc    | balanco de atomos de carbono                     |
| bh    | balanco de atomos de hidrogenio                  |
| bo    | balanco de atomos de oxigenio                    |
| b1    | balanco numero 1                                 |
| b2    | balanco numero 2                                 |
| qg(k) | potencial quimico de i na fase gasosa (cal\gmol) |

ql(k)                    potencial quimico de i na fase liquida (cal\gmol)  
gibbs                    energia livre de Gibbs total (cal\gmol);

```

bg ..      ng+ =e= sum(k,ng(k));
bl ..      nlt =e= sum(k,nl(k));
bs ..      ns =e= nic ;
bc..      sum(k,am(k,'C')*ni(k))+nic =e= sum(k,(ng(k)+nl(k))*am(k,'C'))+ns;
bh..      sum(k,am(k,'H')*ni(k)) =e= sum(k,(ng(k)+nl(k))*am(k,'H'));
bo..      sum(k,am(k,'O')*ni(k)) =e= sum(k,(ng(k)+nl(k))*am(k,'O'));
b1 ..      sum(k,c1(k)*ni(k)) =e= sum(k,c1(k)*(ng(k)+nl(k))) ;
b2 ..      sum(k,c2(k)*ni(k)) =e= sum(k,c2(k)*(ng(k)+nl(k))) ;
qg(k) ..   mg(k) =e= Go(k) + Gg(k)
           + R*T*(2*log(ng(k)+1.0E-8)-log(ng(k)+2.0E-8))
           - R*T*(2*log(ng+1.0E-8)-log(ng+2.0E-8));
ql(k) ..   ml(k) =e= Go(k) + Gl(k)
           + R*T*(2*log(nl(k)+1.0E-8)-log(nl(k)+2.0E-8))
           - R*T*(2*log(nlt+1.0E-8)-log(nlt+2.0E-8));
gibbs ..   G =e= sum(k,ng(k)*mg(k)) + sum(k,nl(k)*ml(k)) + ns*ms;

```

MODEL HC /ALL/;

nl.fx ('Metano') = 0.0;

ng.fx ('Metano') = 0.0;

HC.SCALEOPT = 1;

```
HC.OPTFILE = 1;  
OPTION NLP = CONOPT2;  
OPTION SOLPRINT = OFF;  
OPTION LIMCOL = 0;  
OPTION LIMROW = 0;  
OPTION DECIMALS = 5;  
SOLVE HC USING NLP MINIMING G;  
DISPLAY ngf.l, nlt.l, ng.l, nl.l, ns.
```

# ANEXO 3

Valores calculados para a produção de hidrogênio e monóxido de carbono a  $P = 1 \text{ atm}$

Anexo 3- Valores calculados para a produção de hidrogênio e monóxido de carbono - P = 1 atm

**Legenda:**

ng = número de mols na fase gás;

nl = número de mols da fase líquida;

ns = número de mols da fase sólida.

| Razão 1H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|------------------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ng                                       | 2,00250 | 2,01528  | 2,06698  | 2,20816  | 2,45042  | 2,70831  | 2,87912  | 2,96486  | 3,00422  | 3,02019  | 3,02391  |
| nl                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| ns                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,05682  | 0,20317  | 0,44202  | 0,68827  | 0,83979  | 0,90451  | 0,92954  | 0,94122  | 0,94761  |
| COMPOSTOS                                | 400K    | 500K     | 600K     | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| CO                                       | 0,00000 | 4,64E-06 | 0,00014  | 0,00099  | 0,00375  | 0,00987  | 0,0196   | 0,03009  | 0,03704  | 0,03847  | 0,03511  |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00125 | 0,00764  | 0,00494  | 0,00151  | 0,00045  | 0,00015  | 0,00005  | 0,00002  | 5,23E-06 | 1,43E-06 | 0,00000  |
| H <sub>2</sub> O                         | 0,99750 | 0,98472  | 0,98998  | 0,99600  | 0,99535  | 0,98982  | 0,98024  | 0,96966  | 0,96224  | 0,95933  | 0,95865  |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,99875 | 0,99236  | 0,93809  | 0,79432  | 0,55376  | 0,30167  | 0,14038  | 0,06486  | 0,03217  | 0,01738  | 0,01017  |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00499 | 0,03056  | 0,13383  | 0,41534  | 0,8971   | 1,40679  | 1,73879  | 1,90002  | 1,97205  | 2,0028   | 2,01371  |
| Etano                                    | 0,00000 | 1,36E-06 | 4,26E-06 | 7,22E-06 | 7,44E-06 | 4,69E-06 | 2,18E-06 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| Formaldeído                              | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,68E-06 | 0,00003  | 0,00014  | 0,00058  | 0,00202  | 0,00603  |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 5,46E-06 | 0,00003  | 0,00008  | 0,00013  | 0,00018  | 0,00603  |
| Etileno                                  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,24E-06 | 2,50E-06 | 4,26E-06 | 6,61E-06 | 0,00021  |
| Acetileno                                | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,29E-06 | 0,00002  |
| Acrolein                                 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,35E-06 |

| Razão 1H <sub>2</sub> O:2CH <sub>4</sub> |         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |           |
|------------------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|
| ng                                       | 3,00337 | 3,02319  | 3,11656  | 3,36821  | 3,82024  | 4,33427  | 4,69279  | 4,87304  | 4,95418  | 4,98936  | 5,00303   |
| nl                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000   |
| ns                                       | 0,00000 | 0,01018  | 0,11135  | 0,36503  | 0,81339  | 1,31740  | 1,65964  | 1,82214  | 1,89110  | 1,92244  | 1,93776   |
| COMPOSTOS                                | 400K    | 500K     | 600K     | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K     |
| CO                                       | 0,00000 | 5,98E-06 | 0,00012  | 0,00086  | 0,00321  | 0,00837  | 0,01654  | 0,02537  | 0,03124  | 0,03243  | 0,02956   |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00168 | 0,0065   | 0,00248  | 0,00073  | 0,00021  | 0,00007  | 0,00002  | 7,58E-06 | 2,26E-06 | 0,0000   | 0,00000   |
| H <sub>2</sub> O                         | 0,99663 | 0,98699  | 0,99491  | 0,99767  | 0,99637  | 0,99148  | 0,98332  | 0,97429  | 0,96785  | 0,96511  | 0,96387   |
| CH <sub>4</sub>                          | 1,99831 | 1,98331  | 1,88602  | 1,63335  | 1,18315  | 0,67047  | 0,3234   | 0,1514   | 0,07546  | 0,0409   | 0,02399   |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00674 | 0,04638  | 0,23301  | 0,73558  | 1,63728  | 2,66026  | 3,3641   | 3,72165  | 3,87871  | 3,94844  | 3,97898   |
| Etano                                    | 0,00000 | 3,57E-06 | 9,90E-06 | 0,00002  | 0,00002  | 0,00001  | 5,98E-06 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000   |
| Formaldeído                              | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,69E-06 | 0,00003  | 0,00014  | 0,00059  | 0,00203  | 0,00606   |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00001  | 0,00007  | 0,00018  | 0,00032  | 0,00043  | 0,0005    |
| Etileno                                  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,01E-06 | 2,87E-06 | 5,82E-06 | 9,99E-06 | 0,00002  | 0,00002   |
| Acetileno                                | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,01E-06 | 6,49E-06 | 0,00003   |
| Acrolein                                 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,83E-06  |
| Razão 2H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |           |
| ng                                       | 3,00387 | 3,02373  | 3,08187  | 3,24773  | 3,51388  | 3,77301  | 3,93787  | 4,02621  | 4,06989  | 4,08524  | 4,08253   |
| nl                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000   |
| ns                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,04242  | 0,23034  | 0,49096  | 0,72088  | 0,83577  | 0,86993  | 0,87723  | 0,88233  | 0,88844   |
| COMPOSTOS                                | 400K    | 500K     | 600K     | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K     |
| CO                                       | 0,00000 | 5,57E-06 | 0,00034  | 0,00245  | 0,00947  | 0,02536  | 0,05077  | 0,07791  | 0,09573  | 0,09945  | 0,09105   |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00194 | 0,01186  | 0,01938  | 0,00624  | 0,00199  | 0,00071  | 0,00026  | 0,00009  | 0,00003  | 7,08E-06 | 1,838E-06 |
| H <sub>2</sub> O                         | 1,99613 | 1,97628  | 1,9609   | 1,98506  | 1,98655  | 1,97322  | 1,94865  | 1,9216   | 1,903    | 1,89645  | 1,89691   |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,99806 | 0,98814  | 0,93785  | 0,76095  | 0,49757  | 0,25303  | 0,11307  | 0,05159  | 0,02552  | 0,01375  | 0,00799   |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00775 | 0,04745  | 0,16339  | 0,49302  | 1,01831  | 1,52069  | 1,82506  | 1,9747   | 2,04439  | 2,07149  | 2,07451   |
| Etano                                    | 0,00000 | 0,00000  | 3,49E-06 | 5,58E-06 | 5,29E-06 | 3,05E-06 | 1,35E-06 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000   |
| Formaldeído                              | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 7,34E-06 | 0,00005  | 0,00028  | 0,00116  | 0,00399  | 0,01192   |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,06E-06 | 0,00002  | 0,00004  | 0,00007  | 0,000009 | 0,00011   |
| Etileno                                  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,00E-06 | 1,98E-06 | 3,38E-06 | 5,23E-06 | 7,58E-06  |
| Acetileno                                | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,40E-06 | 0,00002   |
| Acrolein                                 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,13E-06 | 3,55E-06  |

| Razão 3H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|------------------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ng                                       | 4,00511 | 4,0313   | 4,09497  | 4,28081  | 4,56462  | 4,82667  | 4,99627  | 5,09714  | 5,15073  | 5,16739  | 5,15769  |
| nl                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| ns                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,00908  | 0,24350  | 0,52120  | 0,73127  | 0,81032  | 0,81410  | 0,80343  | 0,80261  | 0,81034  |
| COMPOSTOS                                | 400K    | 500K     | 600K     | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| CO                                       | 0,00000 | 6,45E-06 | 0,00059  | 0,00427  | 0,01685  | 0,04588  | 0,09227  | 0,14109  | 0,17272  | 0,1794   | 0,16479  |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00255 | 0,01564  | 0,04236  | 0,01438  | 0,00486  | 0,00181  | 0,00067  | 0,00022  | 0,00007  | 0,00002  | 4,77E-06 |
| H <sub>2</sub> O                         | 2,99489 | 2,96871  | 2,9147   | 2,96696  | 2,97343  | 2,95048  | 2,9063   | 2,85803  | 2,82539  | 2,81458  | 2,81743  |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,99744 | 0,98435  | 0,94797  | 0,73783  | 0,45708  | 0,22101  | 0,09662  | 0,04406  | 0,02187  | 0,01177  | 0,0068   |
| H <sub>2</sub>                           | 0,01022 | 0,06259  | 0,18936  | 0,55736  | 1,1124   | 1,60747  | 1,90032  | 2,05330  | 2,12893  | 2,15563  | 2,15088  |
| Etano                                    | 0,00000 | 0,00000  | 3,08E-06 | 4,64E-06 | 4,09E-06 | 2,20E-06 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| Formaldeído                              | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,00E-05 | 0,00008  | 0,00041  | 0,00172  | 0,00593  | 0,01771  |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,76E-06 | 8,80E-06 | 0,00002  | 0,00004  | 0,00005  | 0,00006  |
| Etileno                                  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,64E-06 | 2,89E-06 | 4,48E-06 | 6,45E-06 |
| Acetileno                                | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,54E-06 | 0,00002  |
| Acrolein                                 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,38E-06 | 4,33E-06 |

| Razão 4H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|------------------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ng                                       | 5,00627 | 5,03838  | 5,11399  | 5,31025  | 5,60841  | 5,87601  | 6,05822  | 6,17810  | 6,24498  | 6,26046  | 6,24691  |
| nl                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| ns                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,24558  | 0,53852  | 0,72688  | 0,76973  | 0,74231  | 0,71309  | 0,70659  | 0,71706  |
| COMPOSTOS                                | 400K    | 500K     | 600K     | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| CO                                       | 0,00000 | 7,27E-06 | 0,00070  | 0,00639  | 0,02572  | 0,071    | 0,14286  | 0,21718  | 0,26468  | 0,27476  | 0,25319  |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00313 | 0,01918  | 0,05630  | 0,02594  | 0,00922  | 0,00356  | 0,00133  | 0,00044  | 0,00013  | 0,00004  | 9,29E-06 |
| H <sub>2</sub> O                         | 3,99373 | 3,96163  | 3,88671  | 3,94173  | 3,95584  | 3,92186  | 3,85437  | 3,78138  | 3,73277  | 3,71731  | 3,72335  |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,99687 | 0,98081  | 0,94300  | 0,72208  | 0,42652  | 0,19854  | 0,08595  | 0,03945  | 0,01971  | 0,01061  | 0,00609  |
| H <sub>2</sub>                           | 0,01254 | 0,07675  | 0,22729  | 0,61410  | 1,19111  | 1,68104  | 1,9736   | 2,13908  | 2,22540  | 2,25343  | 2,24080  |
| Etano                                    | 0,00000 | 0,00000  | 2,54E-06 | 4,03E-06 | 3,32E-06 | 1,70E-06 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00227  | 0,00000  | 0,00000  |
| Formaldeído                              | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,32E-06 | 1,00E-05 | 0,00010  | 0,00055  | 0,00002  | 0,00783  | 0,02340  |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,10E-06 | 5,38E-06 | 0,00001  | 2,61E-06 | 0,00003  | 0,00004  |
| Etileno                                  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,52E-06 | 0,00000  | 4,04E-06 | 5,78E-06 |
| Acetileno                                | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,70E-06 | 2,00E-05 |
| Acrolein                                 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,57E-06 | 4,92E-06 |

| Razão 5H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|------------------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ng                                       | 6,00737 | 6,04511  | 6,13381  | 6,33748  | 6,64819  | 6,92412  | 7,12485  | 7,26808  | 7,35032  | 7,37237  | 7,34759  |
| nl                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| ns                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,23835  | 0,54595  | 0,71150  | 0,71753  | 0,65811  | 0,60992  | 0,59786  | 0,61174  |
| COMPOSTOS                                | 400K    | 500K     | 600K     | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| CO                                       | 0,00000 | 8,03E-06 | 0,00077  | 0,00876  | 0,03594  | 0,10027  | 0,20135  | 0,30392  | 0,36858  | 0,38233  | 0,35337  |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00369 | 0,02255  | 0,06613  | 0,04081  | 0,01518  | 0,00603  | 0,00225  | 0,00073  | 0,00021  | 0,00006  | 0,00002  |
| H <sub>2</sub> O                         | 4,99263 | 4,9549   | 4,86696  | 4,90962  | 4,9337   | 4,88765  | 4,79403  | 4,69394  | 4,62817  | 4,60782  | 4,61755  |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,99631 | 0,97744  | 0,93309  | 0,71208  | 0,40292  | 0,18217  | 0,07872  | 0,03652  | 0,01839  | 0,00991  | 0,00566  |
| H <sub>2</sub>                           | 0,01474 | 0,09022  | 0,26685  | 0,66622  | 1,26044  | 1,74798  | 2,04837  | 2,23228  | 2,33214  | 2,36251  | 2,34192  |
| Etano                                    | 0,00000 | 0,00000  | 2,12E-06 | 3,17E-06 | 2,80E-06 | 1,38E-06 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| Formaldeído                              | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,65E-06 | 0,00002  | 0,00013  | 0,00068  | 0,00281  | 0,0097   | 0,02902  |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,58E-06 | 9,36E-06 | 0,00002  | 0,00002  | 0,00002  |
| Etileno                                  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,41E-06 | 2,43E-06 | 3,77E-06 | 5,37E-06 |
| Acetileno                                | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,88E-06 | 2,00E-05 |
| Acrolein                                 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,73E-06 | 5,43E-06 |

| Razão 6H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|------------------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ng                                       | 7,00843 | 7,05158  | 7,15279  | 7,36338  | 7,68564  | 7,97254  | 8,19627  | 8,36572  | 8,46457  | 8,49001  | 8,45745  |
| nl                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| ns                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,22312  | 0,54531  | 0,68746  | 0,65611  | 0,56713  | 0,49678  | 0,47926  | 0,49692  |
| COMPOSTOS                                | 400K    | 500K     | 600K     | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| CO                                       | 0,00000 | 8,75E-06 | 0,00084  | 0,01133  | 0,04736  | 0,13328  | 0,26658  | 0,3993   | 0,4819   | 0,4995   | 0,46292  |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00422 | 0,02578  | 0,07556  | 0,05880  | 0,0228   | 0,00925  | 0,00342  | 0,00109  | 0,00031  | 0,00009  | 0,00002  |
| H <sub>2</sub> O                         | 5,99157 | 5,94843  | 5,84805  | 5,87107  | 5,90703  | 5,8482   | 5,72642  | 5,5977   | 5,51411  | 5,48875  | 5,50242  |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,99578 | 0,97421  | 0,9236   | 0,70675  | 0,38452  | 0,16998  | 0,07372  | 0,03463  | 0,01758  | 0,00949  | 0,00539  |
| H <sub>2</sub>                           | 0,01686 | 0,10316  | 0,30475  | 0,71642  | 1,32391  | 1,81181  | 2,12598  | 2,33218  | 2,44730  | 2,4806   | 2,45206  |
| Etano                                    | 0,00000 | 0,00000  | 1,81E-06 | 3,32E-06 | 2,43E-06 | 1,16E-06 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| Formaldeído                              | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,97E-06 | 0,00002  | 0,00016  | 0,00081  | 0,00335  | 0,01156  | 0,03458  |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,56E-06 | 6,88E-06 | 0,00001  | 0,00002  | 0,00002  |
| Etileno                                  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,33E-06 | 2,33E-06 | 3,61E-06 | 5,11E-06 |
| Acetileno                                | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 4,08E-06 | 0,00002  |
| Acrolein                                 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,88E-06 | 5,88E-06 |

| Razão 7H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|------------------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ng                                       | 8,00946 | 8,05784  | 8,1711   | 8,38844  | 8,72179  | 9,02205  | 9,27214  | 9,46973  | 9,58593  | 9,61499  | 9,57462  |
| nl                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| ns                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,20097  | 0,53789  | 0,65635  | 0,58723  | 0,46241  | 0,37586  | 0,35296  | 0,37460  |
| COMPOSTOS                                | 400K    | 500K     | 600K     | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| CO                                       | 0,00000 | 9,43E-06 | 0,0009   | 0,01407  | 0,05986  | 0,1696   | 0,33751  | 0,50167  | 0,60266  | 0,62419  | 0,5799   |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00473 | 0,02891  | 0,08465  | 0,07966  | 0,0321   | 0,01324  | 0,00485  | 0,00152  | 0,00043  | 0,00012  | 0,00003  |
| H <sub>2</sub> O                         | 6,99054 | 6,94217  | 6,82981  | 6,82660  | 6,87595  | 6,8039   | 6,6526   | 6,49434  | 6,39258  | 6,36216  | 6,37992  |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,99527 | 0,97108  | 0,91445  | 0,70529  | 0,37015  | 0,16078  | 0,07021  | 0,03343  | 0,01711  | 0,00924  | 0,00523  |
| H <sub>2</sub>                           | 0,01892 | 0,11567  | 0,34129  | 0,76281  | 1,38374  | 1,87451  | 2,20678  | 2,43783  | 2,56925  | 2,60586  | 2,56939  |
| Etano                                    | 0,00000 | 0,00000  | 1,59E-06 | 3,10E-06 | 2,15E-06 | 1,00E-06 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| Formaldeído                              | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,30E-06 | 0,00003  | 0,00018  | 0,00094  | 0,00388  | 0,0134   | 0,04010  |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,93E-06 | 5,36E-06 | 9,85E-06 | 0,00001  | 0,00001  |
| Etileno                                  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,29E-06 | 2,27E-06 | 3,52E-06 | 4,96E-06 |
| Acetileno                                | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 4,28E-06 | 0,00002  |
| Acrolein                                 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,02E-06 | 6,31E-06 |

| Razão 8H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |         |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|------------------------------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ng                                       | 9,01046 | 9,06392  | 9,18883  | 9,41302  | 9,75733  | 10,07302 | 10,35200 | 10,57898 | 10,71294 | 10,74576 | 10,6976  |
| nl                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| ns                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,17285  | 0,52466  | 0,61934  | 0,51225  | 0,35451  | 0,24882  | 0,22062  | 0,24634  |
| COMPOSTOS                                | 400K    | 500K     | 600K     | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| CO                                       | 0,00000 | 1,00E-05 | 0,00096  | 0,01696  | 0,07330  | 0,20885  | 0,41326  | 0,60968  | 0,72929  | 0,75479  | 0,70276  |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00523 | 0,03195  | 0,09345  | 0,10312  | 0,04303  | 0,01795  | 0,00651  | 0,00202  | 0,00057  | 0,00016  | 0,00004  |
| H <sub>2</sub> O                         | 7,98954 | 7,93609  | 7,81213  | 7,77679  | 7,84063  | 7,75516  | 7,57351  | 7,38521  | 7,26516  | 7,22966  | 7,25156  |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,99477 | 0,96804  | 0,90558  | 0,70706  | 0,35900  | 0,15380  | 0,06776  | 0,0327   | 0,01687  | 0,00912  | 0,00514  |
| H <sub>2</sub>                           | 0,02092 | 0,12783  | 0,3767   | 0,80907  | 1,44136  | 1,93720  | 2,29075  | 2,54829  | 2,69664  | 2,73679  | 2,69247  |
| Etano                                    | 0,00000 | 0,00000  | 1,41E-06 | 2,94E-06 | 1,95E-06 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| Formaldeído                              | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,62E-06 | 0,00003  | 0,00021  | 0,00107  | 0,00441  | 0,01523  | 0,04558  |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,53E-06 | 4,37E-06 | 8,18E-06 | 0,00001  | 0,00001  |
| Etileno                                  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,26E-06 | 2,23E-06 | 3,47E-06 | 4,87E-06 |
| Acetileno                                | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 4,50E-06 | 0,00002  |
| Acrolein                                 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,16E-06 | 6,73E-06 |

| Razão 9H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub>  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|-------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ng                                        | 10,01143 | 10,06985 | 10,20607 | 10,43731 | 10,79267 | 11,12559 | 11,43534 | 11,69251 | 11,84448 | 11,88114 | 11,82523 |
| nl                                        | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| ns                                        | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,13957  | 0,50640  | 0,57736  | 0,43224  | 0,24165  | 0,11693  | 0,08351  | 0,11335  |
| COMPOSTOS                                 | 400K     | 500K     | 600K     | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| CO                                        | 0,00000  | 0,00001  | 0,00102  | 0,01997  | 0,08759  | 0,25065  | 0,49304  | 0,72227  | 0,86059  | 0,89009  | 0,83034  |
| CO <sub>2</sub>                           | 0,00572  | 0,03491  | 0,10202  | 0,12890  | 0,05554  | 0,02345  | 0,00839  | 0,00256  | 0,00072  | 0,00019  | 0,00005  |
| H <sub>2</sub> O                          | 8,98857  | 8,93016  | 8,79495  | 8,72223  | 8,80132  | 8,70242  | 8,48994  | 8,27141  | 8,13304  | 8,09247  | 8,11851  |
| CH <sub>4</sub>                           | 0,99428  | 0,96508  | 0,89696  | 0,71155  | 0,35046  | 0,14851  | 0,06609  | 0,0323   | 0,01678  | 0,00909  | 0,0051   |
| H <sub>2</sub>                            | 0,02287  | 0,13969  | 0,41112  | 0,85466  | 1,49776  | 2,00053  | 2,37765  | 2,66277  | 2,82841  | 2,87224  | 2,82016  |
| Etano                                     | 0,00000  | 0,00000  | 1,27E-06 | 2,81E-06 | 1,78E-06 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| Formaldeído                               | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,94E-06 | 0,00003  | 0,00023  | 0,0012   | 0,00494  | 0,01704  | 0,05103  |
| 2-2-dimetil-1-propanol                    | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,26E-06 | 3,70E-06 | 7,03E-06 | 9,61E-06 | 0,00001  |
| Etileno                                   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,24E-06 | 2,22E-06 | 3,46E-06 | 4,84E-06 |
| Acetileno                                 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 4,72E-06 | 0,00002  |
| Acrolein                                  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,29E-06 | 7,14E-06 |
| Razão 10H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| ng                                        | 11,01239 | 11,07564 | 11,22287 | 11,46147 | 11,82089 | 12,17977 | 12,52170 | 12,80957 | 12,96212 | 12,96593 | 12,9352  |
| nl                                        | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| ns                                        | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,10186  | 0,48378  | 0,53116  | 0,34806  | 0,12477  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| COMPOSTOS                                 | 400K     | 500K     | 600K     | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| CO                                        | 0,00000  | 0,00001  | 0,00107  | 0,02308  | 0,10261  | 0,29468  | 0,57622  | 0,83859  | 0,97752  | 0,97393  | 0,94007  |
| CO <sub>2</sub>                           | 0,00619  | 0,03781  | 0,11037  | 0,15673  | 0,06955  | 0,0296   | 0,01047  | 0,00315  | 0,00087  | 0,00023  | 0,00006  |
| H <sub>2</sub> O                          | 9,98761  | 9,92437  | 9,7782   | 9,66347  | 9,75829  | 9,64607  | 9,40258  | 9,15379  | 9,01540  | 9,00800  | 9,00491  |
| CH <sub>4</sub>                           | 0,99381  | 0,96216  | 0,88856  | 0,71833  | 0,34406  | 0,14452  | 0,06498  | 0,03215  | 0,01624  | 0,00819  | 0,00488  |
| H <sub>2</sub>                            | 0,02478  | 0,15127  | 0,44467  | 0,89986  | 1,55358  | 2,06485  | 2,46719  | 2,78056  | 2,94674  | 2,95796  | 2,93036  |
| Etano                                     | 0,00000  | 0,00000  | 1,15E-06 | 2,72E-06 | 1,66E-06 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| Formaldeído                               | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,26E-06 | 0,00004  | 0,00026  | 0,00133  | 0,00534  | 0,01760  | 0,05488  |
| 2-2-dimetil-1-propanol                    | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,06E-06 | 3,22E-06 | 5,39E-06 | 5,50E-06 | 7,54E-06 |
| Etileno                                   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,24E-06 | 2,10E-06 | 2,89E-06 | 4,49E-06 |
| Acetileno                                 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 4,18E-06 | 0,00002  |
| Acrolein                                  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,92E-06 | 6,86E-06 |

| Razão 11H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |          |          |           |          |          |          |          |          |          |          |          |
|-------------------------------------------|----------|----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ng                                        | 12,01332 | 12,08132 | 12,23929  | 12,48557 | 12,86376 | 13,23549 | 13,61065 | 13,92954 | 13,96943 | 13,97092 | 13,94097 |
| nl                                        | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| ns                                        | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| COMPOSTOS                                 | 400K     | 500K     | 600K      | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| CO                                        | 0,00000  | 1,00E-05 | 0,00112   | 0,02626  | 0,11826  | 0,34064  | 0,66225  | 0,95796  | 0,98125  | 0,97689  | 0,94475  |
| CO <sub>2</sub>                           | 0,00666  | 0,04065  | 0,11852   | 0,18636  | 0,08495  | 0,0364   | 0,01272  | 0,00378  | 0,00096  | 0,00026  | 0,00007  |
| H <sub>2</sub> O                          | 10,98668 | 10,91869 | 10,7618   | 10,60103 | 10,71185 | 10,58651 | 10,31202 | 10,03303 | 10,01183 | 10,00618 | 10,00381 |
| CH <sub>4</sub>                           | 0,99334  | 0,95934  | 0,88036   | 0,72704  | 0,33944  | 0,14156  | 0,06432  | 0,03218  | 0,01278  | 0,00642  | 0,00383  |
| H <sub>2</sub>                            | 0,02665  | 0,16263  | 0,47745   | 0,94488  | 1,60926  | 2,13033  | 2,55905  | 2,90113  | 2,95761  | 2,96455  | 2,93720  |
| Etano                                     | 0,00000  | 0,00000  | 1,052E-06 | 2,66E-06 | 1,56E-06 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| Formaldeído                               | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000   | 0,00000  | 3,58E-06 | 0,00004  | 0,00028  | 0,00145  | 0,00499  | 0,01642  | 0,05129  |
| 2-2-dimetil-1-propanol                    | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,87E-06 | 1,77E-06 | 1,78E-06 | 2,46E-06 |
| Etileno                                   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,24E-06 | 1,39E-06 | 1,90E-06 | 2,96E-06 |
| Acetileno                                 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00002  |
| Acrolein                                  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |

# ANEXO 4

Valores Calculados para a produção de hidrogênio e monóxido de carbono  $P = 5 \text{ atm}$

#### Anexo 4- Valores Calculados para a produção de hidrogênio e monóxido de carbono - P = 5 atm

| Fase Gás                                 |         |          |         |         |         |          |          |          |          |          |          |
|------------------------------------------|---------|----------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Razão 1H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |         |          |         |         |         |          |          |          |          |          |          |
| ng                                       | 1,94162 | 2,00804  | 2,03025 | 2,07679 | 2,22674 | 2,40875  | 2,52471  | 2,44077  | 2,29827  | 2,20117  | 2,15083  |
| nl                                       | 0,05964 | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| ns                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,02062 | 0,09333 | 0,22238 | 0,40257  | 0,51448  | 0,42659  | 0,28123  | 0,18252  | 0,13036  |
| COMPOSTOS                                | 400K    | 500K     | 600K    | 700K    | 800K    | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| CO                                       | 0,00000 | 1,28E-06 | 0,00006 | 0,00041 | 0,00136 | 0,00301  | 0,00508  | 0,00701  | 0,00825  | 0,00843  | 0,00763  |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00063 | 0,00402  | 0,00476 | 0,00132 | 0,00032 | 0,00008  | 0,00002  | 5,78E-06 | 1,70E-06 | 0,00000  | 0,00000  |
| H <sub>2</sub> O                         | 0,93923 | 0,99196  | 0,99042 | 0,99695 | 0,99796 | 0,99469  | 0,97068  | 0,91457  | 0,86527  | 0,83637  | 0,82034  |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,99924 | 0,99597  | 0,97454 | 0,9049  | 0,77469 | 0,58357  | 0,35946  | 0,17486  | 0,08021  | 0,04008  | 0,02244  |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00253 | 0,01609  | 0,06046 | 0,19319 | 0,45235 | 0,82522  | 1,16525  | 1,26590  | 1,21805  | 1,16107  | 1,12836  |
| Etano                                    | 0,00000 | 2,60E-06 | 0,00001 | 0,00002 | 0,00005 | 0,00003  | 0,00002  | 0,00001  | 4,52E-06 | 2,12E-06 | 1,13E-06 |
| Formaldeído                              | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 3,70E-06 | 0,00003  | 0,00013  | 0,00053  | 0,00176  | 0,00516  |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00004 | 0,00214  | 0,02418  | 0,07827  | 0,12595  | 0,15343  | 0,16687  |
| Etileno                                  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 3,19E-06 | 6,73E-06 | 0,00001  | 0,00002  | 0,00002  |
| Acetileno                                | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,91E-06 | 9,08E-06 |
| Acrolein                                 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,59E-06 | 7,93E-06 |
| Fase Líquida                             |         |          |         |         |         |          |          |          |          |          |          |
| COMPOSTOS                                | 400K    | 500K     | 600K    | 700K    | 800K    | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| H <sub>2</sub> O                         | 0,05951 | 0        | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,00013 | 0        | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |

| Razão 2H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |          |          |          |          |         |          |          |          |          |          |         |
|------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| ng                                       | 1,93735  | 3,01249  | 3,03722  | 3,11723  | 3,26868 | 3,47210  | 3,62517  | 3,62285  | 3,5444   | 3,47683  | 3,43787 |
| nl                                       | 1,06391  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 |
| ns                                       | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,10452  | 0,25923 | 0,45623  | 0,59855  | 0,58448  | 0,49700  | 0,42475  | 0,38222 |
| COMPOSTOS                                | 400K     | 500K     | 600K     | 700K     | 800K    | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K   |
| CO                                       | 0,00000  | 1,53E-06 | 0,00015  | 0,00100  | 0,00337 | 0,00759  | 0,01319  | 0,01901  | 0,02311  | 0,02405  | 0,02196 |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00063  | 0,00624  | 0,01846  | 0,050536 | 0,00136 | 0,00034  | 0,00009  | 3,00E-05 | 8,63E-06 | 2,43E-06 | 0,00000 |
| H <sub>2</sub> O                         | 0,93716  | 1,98752  | 1,96293  | 1,98828  | 1,99389 | 1,99037  | 1,97216  | 1,93298  | 1,89510  | 1,87034  | 1,85398 |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,99704  | 0,99375  | 0,98137  | 0,88909  | 0,73587 | 0,52906  | 0,31603  | 0,15779  | 0,07562  | 0,03892  | 0,02210 |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00252  | 0,02497  | 0,0743   | 0,23349  | 0,53415 | 0,94336  | 1,30922  | 1,46507  | 1,46877  | 1,43789  | 1,41574 |
| Etano                                    | 0,00000  | 1,67E-06 | 8,40E-06 | 0,00002  | 0,00002 | 0,00002  | 0,00001  | 0,00001  | 0,00000  | 1,61E-06 | 0,00000 |
| Formaldeído                              | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 7,41E-06 | 0,00005  | 0,00028  | 0,00115  | 0,00394  | 0,01165 |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00003 | 0,00134  | 0,01441  | 0,04768  | 0,08062  | 0,10166  | 0,11239 |
| Etileno                                  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000  | 2,80E-06 | 6,07E-06 | 0,00001  | 0,00001  | 0,00002 |
| Acetileno                                | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,36E-06 | 0,00001 |
| Acrolein                                 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,22E-06 | 4,53E-06 | 0,00001 |
| Propileno                                | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 |
| Fase Líquida                             |          |          |          |          |         |          |          |          |          |          |         |
| COMPOSTOS                                | 400K     | 500K     | 600K     | 700K     | 800K    | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K   |
| H <sub>2</sub> O                         | 1,06157  | 0        | 0        | 0        | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,00233  | 0        | 0        | 0        | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| H <sub>2</sub>                           | 9,50E-06 | 0        | 0        | 0        | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |

| Razão 3H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |         |          |          |         |         |          |          |          |          |          |         |
|------------------------------------------|---------|----------|----------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| ng                                       | 1,93308 | 4,01647  | 4,04908  | 4,13456 | 4,30304 | 4,52175  | 4,69655  | 4,74500  | 4,71211  | 4,66901  | 4,63987 |
| nl                                       | 2,06819 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 |
| ns                                       | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,10686 | 0,28485 | 0,49303  | 0,64835  | 0,67471  | 0,62601  | 0,57517  | 0,54160 |
| COMPOSTOS                                | 400K    | 500K     | 600K     | 700K    | 800K    | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K   |
| CO                                       | 0,00000 | 1,78E-06 | 0,00017  | 0,00172 | 0,00592 | 0,01351  | 0,02382  | 0,03461  | 0,04214  | 0,04386  | 0,04008 |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00063 | 0,00823  | 0,02437  | 0,01213 | 0,00318 | 0,00084  | 0,00024  | 7,00E-05 | 0,00002  | 6,02E-06 | 0,00000 |
| H <sub>2</sub> O                         | 0,93509 | 2,98353  | 2,95109  | 2,97402 | 2,98771 | 2,98395  | 2,96693  | 2,93556  | 2,90425  | 2,88254  | 2,86612 |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,99484 | 0,99176  | 0,97545  | 0,87926 | 0,70593 | 0,48831  | 0,28404  | 0,14383  | 0,07102  | 0,03732  | 0,02140 |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00251 | 0,03295  | 0,09799  | 0,26741 | 0,60027 | 1,03426  | 1,41274  | 1,60073  | 1,64110  | 1,63168  | 1,61844 |
| Etano                                    | 0,00000 | 1,26E-06 | 6,30E-06 | 0,00001 | 0,00002 | 0,00002  | 0,00001  | 5,59E-06 | 2,63E-06 | 1,31E-06 | 0,00000 |
| Formaldeído                              | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 1,00E-05 | 0,00008  | 0,00043  | 0,00176  | 0,00607  | 0,01801 |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00002 | 0,00085  | 0,00869  | 0,02927  | 0,05180  | 0,06750  | 0,07576 |
| Etileno                                  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 2,52E-06 | 5,53E-06 | 9,40E-06 | 0,00001  | 0,00002 |
| Acetileno                                | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,68E-06 | 0,00001 |
| Acrolein                                 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,57E-06 | 5,90E-06 | 0,00002 |
| Propileno                                | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 |
| Fase Líquida                             |         |          |          |         |         |          |          |          |          |          |         |
| COMPOSTOS                                | 400K    | 500K     | 600K     | 700K    | 800K    | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K   |
| H <sub>2</sub> O                         | 2,06364 | 0        | 0        | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,00453 | 0        | 0        | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00002 | 0        | 0        | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |

| Razão 4H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |          |          |          |         |         |         |          |          |          |          |         |
|------------------------------------------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|---------|
| ng                                       | 1,92880  | 5,0202   | 5,06015  | 5,15006 | 5,3328  | 5,56327 | 5,75073  | 5,82845  | 5,82778  | 5,80362  | 5,78198 |
| nl                                       | 3,07246  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 |
| ns                                       | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,10179 | 0,30328 | 0,51874 | 0,67605  | 0,72035  | 0,69498  | 0,66001  | 0,63393 |
| COMPOSTOS                                | 400K     | 500K     | 600K     | 700K    | 800K    | 900K    | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K   |
| CO                                       | 0,00000  | 2,01E-06 | 0,00019  | 0,00257 | 0,00893 | 0,02066 | 0,03682  | 0,05364  | 0,06517  | 0,06769  | 0,06184 |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00063  | 0,01010  | 0,02988  | 0,02157 | 0,00584 | 0,00159 | 0,00047  | 0,00014  | 0,00004  | 0,00001  | 0,00000 |
| H <sub>2</sub> O                         | 0,93303  | 3,9798   | 3,94004  | 3,95430 | 3,97939 | 3,97557 | 3,9566   | 3,92677  | 3,89813  | 3,87835  | 3,86197 |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,99264  | 0,9899   | 0,96992  | 0,87405 | 0,68187 | 0,45611 | 0,25885  | 0,13159  | 0,06617  | 0,03526  | 0,02035 |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00251  | 0,04041  | 0,12011  | 0,29757 | 0,65675 | 1,10874 | 1,49234  | 1,69702  | 1,76165  | 1,76835  | 1,7616  |
| Etano                                    | 0,00000  | 1,02E-06 | 5,08E-06 | 0,00001 | 0,00002 | 0,00001 | 8,65E-06 | 4,42E-06 | 2,13E-06 | 1,08E-06 | 0,00000 |
| Formaldeído                              | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00001 | 0,00011  | 0,00057  | 0,00237  | 0,00817  | 0,02427 |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00001 | 0,00057 | 0,00554  | 0,01874  | 0,03425  | 0,04576  | 0,05190 |
| Etileno                                  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 2,29E-06 | 5,06E-06 | 8,76E-06 | 0,00001  | 0,00002 |
| Acetileno                                | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,91E-06 | 0,00001 |
| Acrolein                                 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 1,83E-06 | 6,92E-06 | 0,00002 |
| Propileno                                | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 |
| Fase Líquida                             |          |          |          |         |         |         |          |          |          |          |         |
| COMPOSTOS                                | 400K     | 500K     | 600K     | 700K    | 800K    | 900K    | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K   |
| H <sub>2</sub> O                         | 3,06571  | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,00673  | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00003  | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| CO <sub>2</sub>                          | 1,39E-06 | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |

| Razão 5H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |          |          |          |         |         |         |          |          |          |          |         |
|------------------------------------------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|---------|
| ng                                       | 1,92453  | 6,02375  | 6,07067  | 6,16439 | 6,35951 | 6,59966 | 6,79559  | 6,89223  | 6,91337  | 6,90302  | 6,88626 |
| nl                                       | 4,07674  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 |
| ns                                       | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,09025 | 0,31607 | 0,53647 | 0,68973  | 0,73905  | 0,72606  | 0,70179  | 0,68131 |
| COMPOSTOS                                | 400K     | 500K     | 600K     | 700K    | 800K    | 900K    | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K   |
| CO                                       | 0,00000  | 2,22E-06 | 0,00021  | 0,00350 | 0,01235 | 0,02895 | 0,05207  | 0,07599  | 0,09209  | 0,09546  | 0,08719 |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00063  | 0,01188  | 0,03512  | 0,03357 | 0,00937 | 0,00264 | 0,00079  | 0,00024  | 0,00007  | 0,00002  | 0,00000 |
| H <sub>2</sub> O                         | 0,93096  | 4,97625  | 4,92954  | 4,92936 | 4,9689  | 4,96535 | 4,9425   | 4,91026  | 4,88137  | 4,8624   | 4,84597 |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,99040  | 0,98812  | 0,96466  | 0,87266 | 0,66213 | 0,4299  | 0,23866  | 0,12123  | 0,06163  | 0,03315  | 0,01919 |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00250  | 0,04751  | 0,14113  | 0,32529 | 0,70674 | 1,17239 | 1,55771  | 1,77123  | 1,85180  | 1,86987  | 1,86704 |
| Etano                                    | 0,00000  | 0,00000  | 4,27E-06 | 0,00001 | 0,00001 | 0,00001 | 7,04E-06 | 3,59E-06 | 1,75E-06 | 0,00000  | 0,00000 |
| Formaldeído                              | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00002 | 0,00013  | 0,00071  | 0,00296  | 0,01024  | 0,03046 |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00001 | 0,00040 | 0,00372  | 0,01255  | 0,02343  | 0,03186  | 0,03634 |
| Etileno                                  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 2,11E-06 | 4,66E-06 | 8,16E-06 | 0,00001  | 0,00002 |
| Acetileno                                | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,07E-06 | 0,00002 |
| Acrolein                                 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 2,03E-06 | 7,72E-06 | 0,00002 |
| Propileno                                | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 |
| Fase Líquida                             |          |          |          |         |         |         |          |          |          |          |         |
| COMPOSTOS                                | 400K     | 500K     | 600K     | 700K    | 800K    | 900K    | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K   |
| H <sub>2</sub> O                         | 4,06777  | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,00893  | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00004  | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| CO <sub>2</sub>                          | 1,85E-06 | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |

| Razão 6H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |          |          |          |         |         |          |          |          |          |          |         |
|------------------------------------------|----------|----------|----------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| ng                                       | 1,92026  | 7,01727  | 7,08077  | 7,17795 | 7,38410 | 7,63267  | 7,83530  | 7,94535  | 7,98213  | 7,9816   | 7,96736 |
| nl                                       | 5,08101  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 |
| ns                                       | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,07295 | 0,32418 | 0,54804  | 0,69379  | 0,74074  | 0,73283  | 0,71512  | 0,69851 |
| COMPOSTOS                                | 400K     | 500K     | 600K     | 700K    | 800K    | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K   |
| CO                                       | 0,00000  | 2,42E-06 | 0,00023  | 0,00452 | 0,01615 | 0,03831  | 0,06946  | 0,10150  | 0,12276  | 0,12704  | 0,11607 |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00063  | 0,01358  | 0,04015  | 0,04798 | 0,0138  | 0,00399  | 0,00122  | 0,00037  | 0,00011  | 0,00003  | 0,00001 |
| H <sub>2</sub> O                         | 0,92889  | 5,97283  | 5,91946  | 5,89952 | 5,95623 | 5,95339  | 5,92534  | 5,88812  | 5,85686  | 5,83774  | 5,82118 |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,98824  | 0,98641  | 0,95961  | 0,87453 | 0,6458  | 0,40815  | 0,22228  | 0,11263  | 0,05766  | 0,03119  | 0,01808 |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00249  | 0,05434  | 0,16132  | 0,35139 | 0,75209 | 1,22850  | 1,61423  | 1,83308  | 1,92457  | 1,95042  | 1,94926 |
| Etano                                    | 0,00000  | 0,00000  | 3,70E-06 | 0,00001 | 0,00001 | 9,83E-06 | 0,00000  | 2,99E-06 | 1,48E-06 | 0,00000  | 0,00000 |
| Formaldeído                              | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00002  | 0,00016  | 0,00085  | 0,00356  | 0,0123   | 0,03659 |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00001 | 0,00029  | 0,00262  | 0,00878  | 0,01661  | 0,02285  | 0,02612 |
| Etileno                                  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 1,97E-06 | 4,33E-06 | 7,63E-06 | 0,00001  | 0,00002 |
| Acetileno                                | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,21E-06 | 0,00002 |
| Acrolein                                 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,20E-06 | 8,36E-06 | 0,00003 |
| Propileno                                | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 |
| Fase Líquida                             |          |          |          |         |         |          |          |          |          |          |         |
| COMPOSTOS                                | 400K     | 500K     | 600K     | 700K    | 800K    | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K   |
| H <sub>2</sub> O                         | 5,06984  | 0        | 0        | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,01113  | 0        | 0        | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00005  | 0        | 0        | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| CO <sub>2</sub>                          | 2,31E-06 | 0        | 0        | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |

| Razão 7H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |          |          |          |          |         |          |          |          |          |          |         |
|------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| ng                                       | 1,91598  | 8,03047  | 8,09054  | 8,19099  | 8,40715 | 8,66337  | 8,87218  | 8,99304  | 9,04179  | 9,04824  | 9,03469 |
| nl                                       | 6,08529  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 |
| ns                                       | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,05053  | 0,32825 | 0,55462  | 0,69076  | 0,73099  | 0,72346  | 0,70932  | 0,69525 |
| COMPOSTOS                                | 400K     | 500K     | 600K     | 700K     | 800K    | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K   |
| CO                                       | 0,00000  | 2,61E-06 | 0,00025  | 0,00560  | 0,02030 | 0,04868  | 0,08886  | 0,12999  | 0,15693  | 0,16223  | 0,14832 |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00063  | 0,01523  | 0,04502  | 0,06463  | 0,01915 | 0,00568  | 0,00176  | 0,00054  | 0,00016  | 0,00004  | 0,00001 |
| H <sub>2</sub> O                         | 0,92682  | 6,96953  | 6,90972  | 6,86515  | 6,94139 | 6,93971  | 6,90553  | 6,86156  | 6,82641  | 6,80643  | 6,78965 |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,98604  | 0,98476  | 0,95473  | 0,87922  | 0,63225 | 0,38987  | 0,20886  | 0,10556  | 0,05429  | 0,02948  | 0,01708 |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00249  | 0,06094  | 0,18082  | 0,37638  | 0,79404 | 1,27917  | 1,66507  | 1,88801  | 1,98764  | 2,01879  | 2,01759 |
| Etano                                    | 0,00000  | 0,00000  | 3,27E-06 | 9,76E-06 | 0,00001 | 8,62E-06 | 0,00001  | 2,55E-06 | 1,27E-06 | 0,00000  | 0,00000 |
| Formaldeído                              | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00003  | 0,00019  | 0,00099  | 0,00414  | 0,01434  | 0,04268 |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00001 | 0,00022  | 0,00191  | 0,00638  | 0,01220  | 0,01691  | 0,01930 |
| Etileno                                  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000  | 1,85E-06 | 4,06E-06 | 7,19E-06 | 0,00001  | 0,00002 |
| Acetileno                                | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,32E-06 | 0,00002 |
| Acrolein                                 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,33E-06 | 8,90E-06 | 0,00003 |
| Propileno                                | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 |
| Fase Líquida                             |          |          |          |          |         |          |          |          |          |          |         |
| COMPOSTOS                                | 400K     | 500K     | 600K     | 700K     | 800K    | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K   |
| H <sub>2</sub> O                         | 6,07191  | 0        | 0        | 0        | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,01332  | 0        | 0        | 0        | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00005  | 0        | 0        | 0        | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| CO <sub>2</sub>                          | 2,77E-06 | 0        | 0        | 0        | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |

| Razão 8H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |          |          |          |          |         |          |          |          |          |          |          |
|------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ng                                       | 1,91171  | 9,03369  | 9,10001  | 9,20366  | 9,42908 | 9,69248  | 9,90757  | 10,03818 | 10,09679 | 10,10834 | 10,09414 |
| nl                                       | 7,08956  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| ns                                       | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,02354  | 0,32873 | 0,55701  | 0,68219  | 0,71309  | 0,70291  | 0,69029  | 0,67781  |
| COMPOSTOS                                | 400K     | 500K     | 600K     | 700K     | 800K    | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| CO                                       | 0,00000  | 2,79E-06 | 0,00027  | 0,00674  | 0,02476 | 0,06001  | 0,11016  | 0,16123  | 0,19435  | 0,20077  | 0,18373  |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00063  | 0,01684  | 0,04974  | 0,08332  | 0,02541 | 0,00771  | 0,00242  | 0,00074  | 0,00021  | 0,00006  | 0,00002  |
| H <sub>2</sub> O                         | 0,92476  | 7,96632  | 7,90026  | 7,82662  | 7,92441 | 7,92437  | 7,88334  | 7,83134  | 7,79123  | 7,76985  | 7,75281  |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,98384  | 0,98316  | 0,94999  | 0,88638  | 0,62105 | 0,37436  | 0,19778  | 0,09977  | 0,05149  | 0,02802  | 0,01621  |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00248  | 0,06737  | 0,19976  | 0,40059  | 0,83343 | 1,32583  | 1,71221  | 1,93915  | 2,04550  | 2,08037  | 2,07791  |
| Etano                                    | 0,00000  | 0,00000  | 2,93E-06 | 9,32E-06 | 0,00001 | 7,67E-06 | 0,00000  | 2,22E-06 | 1,11E-06 | 0,00000  | 0,00000  |
| Formaldeído                              | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00003  | 0,00021  | 0,00113  | 0,00473  | 0,01636  | 0,04873  |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00017  | 0,00145  | 0,00480  | 0,00926  | 0,01289  | 0,01467  |
| Etileno                                  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000  | 1,75E-06 | 3,84E-06 | 6,82E-06 | 0,00001  | 0,00002  |
| Acetileno                                | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,42E-06 | 0,00002  |
| Acrolein                                 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,45E-06 | 9,37E-06 | 0,00003  |
| Propileno                                | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| Fase Líquida                             |          |          |          |          |         |          |          |          |          |          |          |
| COMPOSTOS                                | 400K     | 500K     | 600K     | 700K     | 800K    | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| H <sub>2</sub> O                         | 7,07397  | 0        | 0        | 0        | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,01552  | 0        | 0        | 0        | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00006  | 0        | 0        | 0        | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| CO <sub>2</sub>                          | 3,24E-06 | 0        | 0        | 0        | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |

| Razão 9H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |         |
|------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|
| ng                                       | 1,90743  | 10,03682 | 10,10924 | 10,21735 | 10,45029 | 10,72051 | 10,94227 | 11,08235 | 11,14966 | 11,1651  | 11,1493 |
| nl                                       | 8,09384  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 |
| ns                                       | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,32601  | 0,55582  | 0,66913  | 0,68904  | 0,67428  | 0,66178  | 0,65028 |
| COMPOSTOS                                | 400K     | 500K     | 600K     | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K   |
| CO                                       | 0,00000  | 2,96E-06 | 0,00028  | 0,00775  | 0,02952  | 0,07223  | 0,13324  | 0,19503  | 0,23475  | 0,24238  | 0,22206 |
| CO <sub>2</sub>                          | 0,00063  | 0,01841  | 0,05434  | 0,10093  | 0,03257  | 0,0101   | 0,00320  | 0,00008  | 0,00028  | 0,00008  | 0,00002 |
| H <sub>2</sub> O                         | 0,92269  | 8,96318  | 8,89104  | 8,79040  | 8,90534  | 8,9074   | 8,85898  | 8,798    | 8,75214  | 8,72897  | 8,71167 |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,98164  | 0,98159  | 0,94537  | 0,89131  | 0,61186  | 0,36111  | 0,18855  | 0,09501  | 0,04918  | 0,02680  | 0,01548 |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00247  | 0,07364  | 0,21821  | 0,42696  | 0,87089  | 1,36949  | 1,75692  | 1,98832  | 2,10076  | 2,13836  | 2,13381 |
| Etano                                    | 0,00000  | 0,00000  | 2,66E-06 | 8,84E-06 | 9,36E-06 | 6,91E-06 | 3,90E-06 | 1,96E-06 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 |
| Formaldeído                              | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,98E-06 | 0,00003  | 0,00024  | 0,00127  | 0,00531  | 0,01838  | 0,05476 |
| 2-2-dimetil-1-propanol                   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 4,08E-06 | 0,00014  | 0,00112  | 0,00373  | 0,00723  | 0,01011  | 0,01145 |
| Etileno                                  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,67E-06 | 3,66E-06 | 6,51E-06 | 0,00001  | 0,00001 |
| Acetileno                                | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,51E-06 | 0,00002 |
| Acrolein                                 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,56E-06 | 9,80E-06 | 0,00003 |
| Propileno                                | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000 |
| Fase Líquida                             |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |         |
| COMPOSTOS                                | 400K     | 500K     | 600K     | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K   |
| H <sub>2</sub> O                         | 8,07604  | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| CH <sub>4</sub>                          | 0,01772  | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| H <sub>2</sub>                           | 0,00007  | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |
| CO <sub>2</sub>                          | 3,70E-06 | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       |

| Razão 10H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|-------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ng                                        | 1,90316  | 11,03989 | 11,11826 | 11,2349  | 11,47069 | 11,74780 | 11,97678 | 12,12646 | 12,20187 | 12,22041 | 12,20237 |
| nl                                        | 9,09811  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| ns                                        | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,32038  | 0,55148  | 0,65231  | 0,66017  | 0,63956  | 0,62624  | 0,61532  |
| COMPOSTOS                                 | 400K     | 500K     | 600K     | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| CO                                        | 0,00000  | 3,13E-06 | 0,0003   | 0,00816  | 0,03453  | 0,08529  | 0,15799  | 0,23117  | 0,27784  | 0,28677  | 0,26306  |
| CO <sub>2</sub>                           | 0,00063  | 0,01994  | 0,05883  | 0,10929  | 0,04062  | 0,01246  | 0,00411  | 0,00126  | 0,00036  | 0,00010  | 0,00003  |
| H <sub>2</sub> O                          | 0,92062  | 9,96012  | 9,88204  | 9,77326  | 9,88423  | 9,88885  | 9,83262  | 9,76191  | 9,70973  | 9,6845   | 9,66693  |
| CH <sub>4</sub>                           | 0,97944  | 0,98006  | 0,94086  | 0,88253  | 0,60443  | 0,34976  | 0,18083  | 0,09110  | 0,04729  | 0,02580  | 0,01487  |
| H <sub>2</sub>                            | 0,00247  | 0,07977  | 0,23623  | 0,46164  | 0,90686  | 1,41089  | 1,80007  | 2,03662  | 2,15494  | 2,19470  | 2,1875   |
| Etano                                     | 0,00000  | 0,00000  | 2,43E-06 | 8,02E-06 | 8,77E-06 | 6,29E-06 | 3,50E-06 | 1,76E-06 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| Formaldeído                               | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,30E-06 | 0,00004  | 0,00027  | 0,00141  | 0,00589  | 0,02040  | 0,06076  |
| 2-2-dimetil-1-propanol                    | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,48E-06 | 0,00011  | 0,00090  | 0,00297  | 0,00581  | 0,00813  | 0,00916  |
| Etileno                                   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,60E-06 | 3,50E-06 | 6,26E-06 | 0,00001  | 0,00001  |
| Acetileno                                 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,61E-06 | 0,00002  |
| Acrolein                                  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,67E-06 | 0,00001  | 0,00003  |
| Propileno                                 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| Fase Líquida                              |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| COMPOSTOS                                 | 400K     | 500K     | 600K     | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| H <sub>2</sub> O                          | 9,07811  | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| CH <sub>4</sub>                           | 0,01992  | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| H <sub>2</sub>                            | 0,00008  | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| CO <sub>2</sub>                           | 4,17E-06 | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |

| Razão 11H <sub>2</sub> O:1CH <sub>4</sub> |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|-------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| ng                                        | 1,89869  | 12,04269 | 12,12709 | 12,25203 | 12,49074 | 12,77463 | 13,01143 | 13,17100 | 13,25421 | 13,27536 | 13,25464 |
| nl                                        | 10,10239 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| ns                                        | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| COMPOSTOS                                 | 400K     | 500K     | 600K     | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| CO                                        | 0,00000  | 3,28E-06 | 0,00031  | 0,00856  | 0,03979  | 0,09914  | 0,18428  | 0,26945  | 0,32338  | 0,33368  | 0,3065   |
| CO <sub>2</sub>                           | 0,00063  | 0,02144  | 0,06323  | 0,11746  | 0,04953  | 0,01597  | 0,00515  | 0,00158  | 0,00045  | 0,00012  | 0,00003  |
| H <sub>2</sub> O                          | 0,91855  | 10,95711 | 10,87322 | 10,76530 | 10,86115 | 10,86877 | 10,80439 | 10,72340 | 10,66447 | 10,6370  | 10,61916 |
| CH <sub>4</sub>                           | 0,97724  | 0,97855  | 0,93645  | 0,87397  | 0,59855  | 0,34001  | 0,17434  | 0,08788  | 0,04574  | 0,02497  | 0,01435  |
| H <sub>2</sub>                            | 0,00246  | 0,08578  | 0,25387  | 0,49551  | 0,94171  | 1,45059  | 1,84224  | 2,08470  | 2,20892  | 2,25050  | 2,24029  |
| Etano                                     | 0,00000  | 0,00000  | 2,24E-06 | 7,32E-06 | 8,28E-06 | 5,78E-06 | 3,18E-06 | 1,60E-06 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| Formaldeído                               | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,63E-06 | 0,00004  | 0,00029  | 0,00155  | 0,00647  | 0,02240  | 0,06674  |
| 2-2-dimetil-1-propanol                    | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 3,02E-06 | 0,00009  | 0,00073  | 0,00243  | 0,00477  | 9,50E-06 | 0,00000  |
| Etileno                                   | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 1,54E-06 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00001  |
| Acetileno                                 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,000000 | 0,00002  |
| Acrolein                                  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 2,76E-06 | 0,00001  | 0,00003  |
| Propileno                                 | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  | 0,00000  |
| Fase Líquida                              |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| COMPOSTOS                                 | 400K     | 500K     | 600K     | 700K     | 800K     | 900K     | 1000K    | 1100K    | 1200K    | 1300K    | 1400K    |
| H <sub>2</sub> O                          | 10,08017 | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| CH <sub>4</sub>                           | 0,02212  | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| H <sub>2</sub>                            | 0,00009  | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| CO <sub>2</sub>                           | 4,64E-06 | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |

# ANEXO 5

Valores calculados para a produção de Metanol sem a presença de vapor d'água

Com restrição de coque e metano

Sem restrição de coque e metano

Com restrição de metano e sem restrição de coque

Com restrição de coque e sem restrição de metano

## Anexo 5- Valores calculados para a produção de Metanol sem a presença de vapor d'água

Com restrição de coque e metano

| T = 673,15K                |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
|----------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Razão 2H <sub>2</sub> :1CO |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| ng                         | 2,99889 | 2,97274 | 2,89782 | 2,79159 | 2,67147 | 2,55047 | 2,43615 | 0       | 0       |
| nl                         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 1,58405 | 1,58405 |
| ns                         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| Fase Gás                   |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| COMPOSTOS                  | 10 atm  | 50 atm  | 100 atm | 150 atm | 200 atm | 250 atm | 300 atm | 350 atm | 400 atm |
| CO                         | 0,99944 | 0,98637 | 0,94891 | 0,8958  | 0,83573 | 0,77524 | 0,71808 | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub>             | 1,99889 | 1,97274 | 1,89782 | 1,79159 | 1,67147 | 1,55047 | 1,43615 | 0       | 0       |
| CH <sub>3</sub> OH         | 0,00056 | 0,01363 | 0,05109 | 0,1042  | 0,16427 | 0,22476 | 0,28192 | 0       | 0       |
| Fase Líquida               |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| CO                         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0,29203 | 0,29203 |
| H <sub>2</sub>             | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0,58405 | 0,58405 |
| CH <sub>3</sub> OH         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0,70797 | 0,70797 |

Sem restrição de coque e metano

|                    |         |         |         |         |         |         |         |         |          |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| ng                 | 1,53183 | 1,51441 | 1,51022 | 1,50835 | 1,50724 | 1,50648 | 1,50592 | 1,50548 | 1,29347  |
| nl                 | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0,21156  |
| ns                 | 0,52395 | 0,50703 | 0,50296 | 0,50111 | 0,50006 | 0,49932 | 0,49878 | 0,49835 | 0,50026  |
| Fase Gás           |         |         |         |         |         |         |         |         |          |
| COMPOSTOS          | 10 atm  | 50 atm  | 100 atm | 150 atm | 200 atm | 250 atm | 300 atm | 350 atm | 400 atm  |
| CO                 | 0,00023 | 0,0001  | 0,00007 | 0,00006 | 0,00005 | 0,00004 | 0,00004 | 0,00004 | 0,00003  |
| CO <sub>2</sub>    | 0,00372 | 0,00359 | 0,00356 | 0,00355 | 0,00354 | 0,00353 | 0,00353 | 0,00353 | 0,00235  |
| H <sub>2</sub> O   | 0,99234 | 0,99272 | 0,99281 | 0,99285 | 0,99287 | 0,99289 | 0,9929  | 0,99291 | 0,79882  |
| CH <sub>4</sub>    | 0,47211 | 0,48928 | 0,49341 | 0,49525 | 0,49635 | 0,49710 | 0,49765 | 0,49809 | 0,48295  |
| H <sub>2</sub>     | 0,06344 | 0,02872 | 0,02036 | 0,01665 | 0,01443 | 0,01291 | 0,01179 | 0,01092 | 0,00932  |
| CH <sub>3</sub> OH | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0        |
| Fase Líquida       |         |         |         |         |         |         |         |         |          |
| CO                 | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 1,67E-06 |
| CO <sub>2</sub>    | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 1,82E-06 |
| H <sub>2</sub> O   | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0,19644  |
| CH <sub>4</sub>    | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0,01440  |
| H <sub>2</sub>     | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0,00071  |
| CH <sub>3</sub> OH | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0        |

Com restrição de metano e sem restrição de coque

|                    |         |          |          |          |         |         |         |         |         |
|--------------------|---------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| ng                 | 2,00004 | 2,00001  | 2,00000  | 2,00000  | 2,00000 | 2,00000 | 2,00000 | 2,00000 | 2,00000 |
| nl                 | 0       | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| ns                 | 0,99996 | 0,99999  | 1,00000  | 1,00000  | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 |
| Fase Gás           |         |          |          |          |         |         |         |         |         |
| COMPOSTOS          | 10 atm  | 50 atm   | 100 atm  | 150 atm  | 200 atm | 250 atm | 300 atm | 350 atm | 400 atm |
| CO                 | 0,00002 | 3,76E-06 | 1,88E-06 | 1,25E-06 | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| CO <sub>2</sub>    | 0,00002 | 3,97E-06 | 1,98E-06 | 1,32E-06 | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub> O   | 0,99994 | 0,99999  | 0,99999  | 1,00000  | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 |
| CH <sub>4</sub>    | 0       | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub>     | 1,00006 | 1,00001  | 1,00001  | 1,00000  | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 | 1,00000 |
| CH <sub>3</sub> OH | 0       | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| Fase Líquida       |         |          |          |          |         |         |         |         |         |
| CO                 | 0       | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| CO <sub>2</sub>    | 0       | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub> O   | 0       | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| CH <sub>4</sub>    | 0       | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub>     | 0       | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| CH <sub>3</sub> OH | 0       | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |

Com restrição de coque e sem restrição de metano

|                    |         |         |         |          |         |         |         |         |         |
|--------------------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| ng                 | 1,51288 | 1,50576 | 1,50407 | 1,50333  | 1,50288 | 1,50258 | 1,50235 | 1,50218 | 1,50204 |
| nl                 | 0       | 0       | 0       | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| ns                 | 0       | 0       | 0       | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| Fase Gás           |         |         |         |          |         |         |         |         |         |
| COMPOSTOS          | 10 atm  | 50 atm  | 100 atm | 150 atm  | 200 atm | 250 atm | 300 atm | 350 atm | 400 atm |
| CO                 | 0,00830 | 0,00371 | 0,00262 | 2,14E-03 | 0,00185 | 0,00166 | 0,00151 | 0,0014  | 0,00131 |
| CO <sub>2</sub>    | 0,24814 | 0,24917 | 0,24941 | 2,50E-01 | 0,24959 | 0,24963 | 0,24966 | 0,24969 | 0,24971 |
| H <sub>2</sub> O   | 0,49542 | 0,49795 | 0,49855 | 0,49882  | 0,49897 | 0,49908 | 0,49916 | 0,49922 | 0,49927 |
| CH <sub>4</sub>    | 0,74356 | 0,74712 | 0,74796 | 0,74834  | 0,74856 | 0,74871 | 0,74882 | 0,74891 | 0,74898 |
| H <sub>2</sub>     | 0,01746 | 0,00781 | 0,00552 | 0,00451  | 0,00391 | 0,00349 | 0,00319 | 0,00295 | 0,00276 |
| CH <sub>3</sub> OH | 0       | 0       | 0       | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| Fase Líquida       |         |         |         |          |         |         |         |         |         |
| CO                 | 0       | 0       | 0       | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| CO <sub>2</sub>    | 0       | 0       | 0       | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub> O   | 0       | 0       | 0       | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| CH <sub>4</sub>    | 0       | 0       | 0       | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub>     | 0       | 0       | 0       | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| CH <sub>3</sub> OH | 0       | 0       | 0       | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |

# ANEXO 6

*Valores calculados para a produção de Metanol na presença de vapor d'água*

Com restrição de metano e coque

## Anexo 6- Valores calculados para a produção de Metanol na presença de vapor d'água

Com restrição de metano e coque

| T = 673,15K                                  |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
|----------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Razão 2H <sub>2</sub> :1CO:1H <sub>2</sub> O |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| ng                                           | 3,99941 | 3,98538 | 3,94406 | 3,88242 | 3,80820 | 3,72828 | 3,64768 | 3,5696  | 3,4958  |
| nl                                           | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| ns                                           | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| Fase Gás                                     |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| COMPOSTOS                                    | 10 atm  | 50 atm  | 100 atm | 150 atm | 200 atm | 250 atm | 300 atm | 350 atm | 400 atm |
| CO                                           | 0,74231 | 0,73576 | 0,71649 | 0,68783 | 0,65346 | 0,61665 | 0,57974 | 0,54421 | 0,51087 |
| CO <sub>2</sub>                              | 0,2574  | 0,25693 | 0,25554 | 0,25338 | 0,25064 | 0,24749 | 0,2441  | 0,24059 | 0,23703 |
| H <sub>2</sub> O                             | 0,7426  | 0,74307 | 0,74446 | 0,74662 | 0,74936 | 0,75251 | 0,7559  | 0,75941 | 0,76297 |
| H <sub>2</sub>                               | 2,2568  | 2,24232 | 2,1996  | 2,1358  | 2,05884 | 1,97577 | 1,89179 | 1,81019 | 1,73283 |
| CH <sub>3</sub> OH                           | 0,0003  | 0,00731 | 0,02797 | 0,05879 | 0,09590 | 0,13586 | 0,17616 | 0,2152  | 0,2521  |
| Fase Líquida                                 |         |         |         |         |         |         |         |         |         |
| CO                                           | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub>                               | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| CH <sub>3</sub> OH                           | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| CO <sub>2</sub>                              | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |
| H <sub>2</sub> O                             | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       |

# ANEXO 7

Valores calculados para a produção de n-Hexano  
Este composto foi escolhido apenas como referência  
Com restrição de metano e coque

## Anexo 7- Valores calculados para a produção de n-Hexano

Este composto foi escolhido apenas como referência

Com restrição de metano e coque

| T(K)   | 1H <sub>2</sub> :1CO | 2H <sub>2</sub> :1CO | 3H <sub>2</sub> :1CO | 1H <sub>2</sub> :2CO | 1H <sub>2</sub> :3CO | P(atm) |
|--------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------|
| 413,15 | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 1      |
| 423,15 | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 1      |
| 433,15 | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 1      |
| 443,15 | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 1      |
| 453,15 | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 1      |
| 463,15 | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 1      |
| 473,15 | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 1      |
| 483,15 | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 1      |
| 493,15 | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 1      |
| 503,15 | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 1      |
| 513,15 | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 1      |

| T(K)   | 1H <sub>2</sub> :1CO | 2H <sub>2</sub> :1CO | 3H <sub>2</sub> :1CO | 1H <sub>2</sub> :2CO | 1H <sub>2</sub> :3CO | P(atm) |
|--------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------|
| 413,15 | 0,00731              | 0,00422              | 0,00000              | 0,00613              | 0,00000              | 5      |
| 423,15 | 0,00549              | 0,00316              | 0,00000              | 0,00460              | 0,00000              | 5      |
| 433,15 | 0,00419              | 0,00241              | 0,00000              | 0,00351              | 0,00000              | 5      |
| 443,15 | 0,00325              | 0,00187              | 0,00000              | 0,00272              | 0,00000              | 5      |
| 453,15 | 0,00256              | 0,00147              | 0,00000              | 0,00214              | 0,00000              | 5      |
| 463,15 | 0,00205              | 0,00117              | 0,00000              | 0,00171              | 0,00000              | 5      |
| 473,15 | 0,00166              | 0,00095              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 5      |
| 483,15 | 0,00000              | 0,00078              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 5      |
| 493,15 | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 5      |
| 503,15 | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 5      |
| 513,15 | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 0,00000              | 5      |

| T(K)   | 1H <sub>2</sub> :1CO | 2H <sub>2</sub> :1CO | 3H <sub>2</sub> :1CO | 1H <sub>2</sub> :2CO | 1H <sub>2</sub> :3CO | P(atm) |
|--------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------|
| 413,15 | 0,01488              | 0,08898              | 0,00000              | 0,01489              | 0,00000              | 10     |
| 423,15 | 0,01489              | 0,02976              | 0,00000              | 0,01305              | 0,00000              | 10     |
| 433,15 | 0,01190              | 0,00689              | 0,00000              | 0,01000              | 0,00000              | 10     |
| 443,15 | 0,00928              | 0,00536              | 0,00000              | 0,00779              | 0,00000              | 10     |
| 453,15 | 0,00733              | 0,00423              | 0,00000              | 0,00615              | 0,00000              | 10     |
| 463,15 | 0,00588              | 0,00339              | 0,00000              | 0,00493              | 0,00000              | 10     |
| 473,15 | 0,00478              | 0,00275              | 0,00000              | 0,00400              | 0,00000              | 10     |
| 483,15 | 0,00393              | 0,00226              | 0,00000              | 0,00329              | 0,00000              | 10     |
| 493,15 | 0,00327              | 0,00188              | 0,00000              | 0,00274              | 0,00000              | 10     |
| 503,15 | 0,00275              | 0,00158              | 0,00000              | 0,00231              | 0,00000              | 10     |
| 513,15 | 0,00234              | 0,00135              | 0,00000              | 0,00196              | 0,00000              | 10     |

| T(K)   | 1H <sub>2</sub> :1CO | 2H <sub>2</sub> :1CO | 3H <sub>2</sub> :1CO | 1H <sub>2</sub> :2CO | 1H <sub>2</sub> :3CO | P(atm) |
|--------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------|
| 413,15 | 3,77890              | 12,04352             | 0,00000              | 0,93565              | 0,39719              | 50     |
| 423,15 | 2,25591              | 9,98439              | 0,00000              | 0,49953              | 0,20666              | 50     |
| 433,15 | 1,26782              | 7,30837              | 0,00000              | 0,25070              | 0,09893              | 50     |
| 443,15 | 0,68891              | 4,54852              | 0,00000              | 0,13311              | 0,07412              | 50     |
| 453,15 | 0,35335              | 2,47928              | 0,00000              | 0,05930              | 0,05934              | 50     |
| 463,15 | 0,11081              | 1,24524              | 0,00000              | 0,05934              | 0,04453              | 50     |
| 473,15 | 0,08889              | 0,58690              | 0,00000              | 0,04453              | 0,02971              | 50     |
| 483,15 | 0,04453              | 0,25816              | 0,00000              | 0,02971              | 0,02972              | 50     |
| 493,15 | 0,02971              | 0,10369              | 0,00000              | 0,02972              | 0,02974              | 50     |
| 503,15 | 0,02972              | 0,02972              | 0,00000              | 0,00652              | 0,01487              | 50     |
| 513,15 | 0,02973              | 0,01489              | 0,00000              | 0,01487              | 0,01488              | 50     |

| T(K)   | 1H <sub>2</sub> :1CO | 2H <sub>2</sub> :1CO | 3H <sub>2</sub> :1CO | 1H <sub>2</sub> :2CO | 1H <sub>2</sub> :3CO | P(atm) |
|--------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------|
| 413,15 | 9,97912              | 13,48610             | 0,00000              | 4,83275              | 2,59590              | 100    |
| 423,15 | 8,13465              | 12,78626             | 0,00000              | 3,18882              | 1,55497              | 100    |
| 433,15 | 6,19966              | 11,98680             | 0,00000              | 1,98412              | 0,90623              | 100    |
| 443,15 | 4,44255              | 11,13504             | 0,00000              | 1,20971              | 0,51384              | 100    |
| 453,15 | 3,00316              | 10,05064             | 0,00000              | 0,70306              | 0,27990              | 100    |
| 463,15 | 1,94025              | 8,41838              | 0,00000              | 0,27936              | 0,16249              | 100    |
| 473,15 | 1,19475              | 6,58409              | 0,00000              | 0,23559              | 0,08880              | 100    |
| 483,15 | 0,70290              | 4,67527              | 0,00000              | 0,11829              | 0,07406              | 100    |
| 493,15 | 0,41169              | 2,98782              | 0,00000              | 0,08886              | 0,07410              | 100    |
| 503,15 | 0,22129              | 1,73707              | 0,00000              | 0,07409              | 0,05931              | 100    |
| 513,15 | 0,11835              | 0,92671              | 0,00000              | 0,05930              | 0,04451              | 100    |

| T(K)   | 1H <sub>2</sub> :1CO | 2H <sub>2</sub> :1CO | 3H <sub>2</sub> :1CO | 1H <sub>2</sub> :2CO | 1H <sub>2</sub> :3CO | P(atm) |
|--------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|--------|
| 413,15 | 13,39567             | 13,48610             | 0,00000              | 10,73033             | 8,54823              | 200    |
| 423,15 | 12,62147             | 12,78626             | 0,00000              | 9,23566              | 6,71380              | 200    |
| 433,15 | 11,56285             | 11,98680             | 0,00000              | 7,53267              | 4,94084              | 200    |
| 443,15 | 10,29506             | 11,13504             | 0,00000              | 5,84416              | 3,48179              | 200    |
| 453,15 | 8,89607              | 10,26539             | 0,00000              | 4,34463              | 2,32435              | 200    |
| 463,15 | 7,45966              | 9,40603              | 0,00000              | 3,08686              | 1,52517              | 200    |
| 473,15 | 6,04069              | 8,58537              | 0,00000              | 1,18523              | 0,96343              | 200    |
| 483,15 | 4,72508              | 7,80475              | 0,00000              | 1,40988              | 0,60086              | 200    |
| 493,15 | 3,55858              | 7,08615              | 0,00000              | 0,93451              | 0,38228              | 200    |
| 503,15 | 2,58956              | 6,42392              | 0,00000              | 0,58631              | 0,23588              | 200    |
| 513,15 | 1,83792              | 5,81904              | 0,00000              | 0,36761              | 0,13592              | 200    |

# ANEXO 8

Valores calculados para as fases líquida e gás

### Anexo 8- Valores calculados para as fases líquida e gás

| mols líquido         |   |   |         |         |         |         |
|----------------------|---|---|---------|---------|---------|---------|
| 2H <sub>2</sub> :1CO |   |   |         |         |         |         |
| Pressão (atm)        | 1 | 5 | 10      | 50      | 100     | 200     |
| T(K)                 |   |   |         |         |         |         |
| 413,15               | 0 | 0 | 0,53387 | 1,15299 | 1,21772 | 1,21772 |
| 423,15               | 0 | 0 | 0,32824 | 1,12184 | 1,22716 | 1,22716 |
| 433,15               | 0 | 0 | 0       | 1,07012 | 1,23606 | 1,23606 |
| 443,15               | 0 | 0 | 0       | 0,99739 | 1,24447 | 1,24447 |
| 453,15               | 0 | 0 | 0       | 0,91459 | 1,24141 | 1,25239 |
| 463,15               | 0 | 0 | 0       | 0,82731 | 1,21040 | 1,25984 |
| 473,15               | 0 | 0 | 0       | 0,73036 | 1,16573 | 1,26682 |
| 483,15               | 0 | 0 | 0       | 0,61173 | 1,10343 | 1,27336 |
| 493,15               | 0 | 0 | 0       | 0,45057 | 1,02400 | 1,27947 |
| 503,15               | 0 | 0 | 0       | 0,20447 | 0,93159 | 1,28515 |
| 513,15               | 0 | 0 | 0       | 0       | 0,82706 | 1,29044 |

| mols gás             |         |         |         |         |         |     |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|-----|
| 2H <sub>2</sub> :1CO |         |         |         |         |         |     |
| Pressão (atm)        | 1       | 5       | 10      | 50      | 100     | 200 |
| T(K)                 |         |         |         |         |         |     |
| 413,15               | 1,39607 | 1,39198 | 0,84777 | 0,08241 | 0       | 0   |
| 423,15               | 1,39641 | 1,39258 | 1,05865 | 0,13543 | 0       | 0   |
| 433,15               | 1,39674 | 1,39311 | 1,39062 | 0,21355 | 0       | 0   |
| 443,15               | 1,39708 | 1,39359 | 1,39125 | 0,31416 | 0       | 0   |
| 453,15               | 1,39745 | 1,39402 | 1,39181 | 0,42041 | 0,01304 | 0   |
| 463,15               | 1,39787 | 1,39443 | 1,39232 | 0,52482 | 0,05908 | 0   |
| 473,15               | 1,39838 | 1,39482 | 1,39278 | 0,63394 | 0,12105 | 0   |
| 483,15               | 1,39900 | 1,39522 | 1,39322 | 0,76139 | 0,20256 | 0   |
| 493,15               | 1,39997 | 1,39563 | 1,39364 | 0,92921 | 0,30120 | 0   |
| 503,15               | 1,40076 | 1,39608 | 1,39406 | 1,18026 | 0,41044 | 0   |
| 513,15               | 1,40200 | 1,39658 | 1,39450 | 1,38778 | 0,52843 | 0   |