

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

P

P

E

Q



**ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE
HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS VIA A
REAÇÃO *DE FISCHER TROPSCH* POR MEIO
DA TECNOLOGIA *GAS TO LIQUID (GTL)*.**

Aluno: Rodrigo Lucas Tenorio Calazans de Lira

Recife, 2012

RODRIGO LUCAS TENORIO CALAZANS DE LIRA

**ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS
LÍQUIDOS VIA A REAÇÃO *DE FISCHER TROPSCH* POR MEIO DA
TECNOLOGIA *GAS TO LIQUID (GTL)*.**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Engenharia Química do Departamento de
Engenharia Química da Universidade Federal de
Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA:

ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS

LINHA DE PESQUISA:

**MODELAGEM, SIMULAÇÃO E CONTROLE DE PROCESSOS
QUÍMICOS**

Orientador: Professor Sérgio Lucena

Co-Orientador: Professor Nelson Medeiros

Recife/PE

Departamento de Engenharia Química da UFPE

Maior/2012

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

L768a Lira, Rodrigo Lucas Tenorio Calazans de.
Análise e otimização da produção de Hidrocarbonetos líquidos via a
Reação Fischer Tropsch por meio da Tecnologia Gas To Liquid (GTL) /
Rodrigo Lucas Tenorio Calazans de Lira – Recife: O Autor, 2012.
xvii, 101f., il., figs., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Lucena.
Co-Orientador: Nelson Medeiros de Lima Filho.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2012.
Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Hidrocarbonetos Líquidos. 3. Tecnologia
Gas TO Liquid (GTL). 4. Reação Fischer Tropsch. 5. Carvão Mineral. 6.
Gás Natural. I. Lucena, Sergio (Orientador). II. Lima Filho, Nelson
Medeiros. III. Título.

660.2 CDD (22.ed) UFPE/BCTG-2012 / 185

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 31 de maio de 2012 a Banca Examinadora constituída pelos professores:

Prof.Dr. Sergio Lucena
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof.Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof.Dr. Luciano Costa Almeida
Departamento de Engenharia Química da UFPE

Prof.Dr. João Rui Barbosa de Alencar
Pétroleo Brasileiro- Petrobrás

“O verdadeiro homem mede a sua força,
quando se defronta com o obstáculo.”
(Antoine de Saint-Exupéry)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, por me ajudar a terminar meu mestrado em engenharia química numa Universidade Pública Federal, num curso de nível superior, em um país que tem muito que aprender a valorizar a educação.

Aos meus pais Roberto Calazans e Ivânia Lucia por serem pessoas honradas me apoiar e por nunca me deixar desistirem de me esforçar e lutar.

Agradeço a minha família por estarem sempre ao meu lado, torcendo por mim, minha avó Ivanice, tia Ivoneide, minhas irmãs Camila, Maria Eduarda. A todos os meus colegas e amigos que criei no decorrer da minha vida, pois será sempre um constante aprendizado como ao que fiz desde meu colegial.

Ao Professor Sergio Lucena por me dar a oportunidade de entrar no LACO, onde pude complementar de forma satisfatória meus conhecimentos no curso melhorando meu desenvolvimento profissional. Aos meus amigos e colegas do LACO, que não esquecerei ao me ajudar nos trabalhos sendo companheiros nos momentos de aperto em destaque a Sassá, Rony, Marteson, Bethania, George e em especial minha amiga Andréa Galindo que me ajudou a revisar meu trabalho.

Destaco a minha namorada Solange por quem sou apaixonado, pois ela merece um prêmio Nobel por agüentar minhas chatices e estresses e mesmo assim ficar ao meu lado me dando apoio e carinho a qual sou grato de ter.

RESUMO

A tecnologia de produção de combustíveis sintéticos iniciou seu desenvolvimento a partir de 1919, na Alemanha, tendo o carvão mineral como insumo para a gaseificação. Com o passar dos anos novos insumos foram utilizados, como a biomassa e o gás natural, cada um com rotas tecnológicas próprias.

Com o uso do gás natural esta rota tecnológica é conhecida como *Gas-To-Liquids* (GTL) sendo uma transformação química que gera faixas de hidrocarbonetos líquidos e estáveis à temperatura e pressão ambientes. Este processo tem como etapa principal etapa à reação de *Fischer Tropsch* (FT), pois transforma gás síntese resultante da reforma do gás natural em hidrocarbonetos líquidos que ao serem refinados tornam-se importantes produtos para indústria petroquímica, de transporte e áreas afins.

Essa transformação pode ser realizada no próprio local de produção do gás, evitando investimentos e problemas ambientais na construção de gasodutos. No Brasil, o gás natural apresenta crescente incremento da sua produção, e forte aumento das suas reservas, como por exemplo, a descoberta do pré-sal e o gás natural presente pode estar tanto associado quanto não-associado ao petróleo. Devido às estruturas de plataformas normalmente se localizarem em áreas remotas, torna-se custoso o aproveitamento desse gás que é liberado pela produção do óleo, sendo o mesmo queimado ou ventado.

Devido às restrições estabelecidas pela legislação ambiental, a queima do gás natural nas plataformas de produção passa a ser problemática e crítica. Este trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar por meio de simulação computacional uma planta de GTL na produção de hidrocarbonetos líquidos via a reação de FT e utilizá-lo na otimização do processo, na busca por um processo com maior capacidade produtiva e com menores gastos energéticos, gerando um melhor aproveitamento do gás natural, produzindo materiais com maior valor agregado. Foram utilizados os softwares de simulação MATLAB® e HYSYS®, que permitiram a análise de resultados satisfatórios para a conversão e distribuição de hidrocarbonetos gerados em comparação com o descrito pela literatura. A qualidade dos hidrocarbonetos gerados foi analisada pela avaliação do diesel obtido.

Palavras Chaves: Fischer Tropsch –Hysys- Simulação -Otimização

ABSTRACT

The technology for producing synthetic fuels started its development from 1919, in Germany, with coal as a feedstock for gasification. Over the years new inputs were used, such as biomass and natural gas, each with its own technological routes.

Using this route, the gas technology is known as gas-to-Liquids (GTL) being a chemical transformation which generates strips of hydrocarbon liquid and stable at ambient temperature and pressure. This process is the main step to step reaction of Fischer Tropsch (FT); it transforms the resulting synthesis gas reforming natural gas into liquid hydrocarbons that are refined to become important products for the petrochemical industry, transport and related areas.

This transformation can be performed on-site gas production, investments and avoiding environmental problems in the construction of pipelines. In Brazil, natural gas has increased its increased production and strong growth in its reserves, for example, the pre-salt discovery of natural gas and this can be both associated and non-associated gas. Because of platform structures typically are located in remote areas, it is costly to take advantage of this gas which is released by oil production, the same being burned or vented.

Due to restrictions set by environmental legislation, the burning of natural gas production platforms becomes critical and problematic. This study aimed to develop and evaluate by computer simulation a GTL plant in the production of liquid hydrocarbons via the FT reaction and use it in the optimization process, the search for a process with greater capacity and lower energy costs generating a better use of natural gas, producing materials with higher added value. We used the simulation software MATLAB ® and HYSYS ®, which enabled the satisfactory analysis for the conversion and distribution of hydrocarbons produced in comparison with that described in the literature. The quality of hydrocarbons generated was analyzed by assessment of diesel obtained.

Key Words : Fischer Tropsch –Hysys- Simulation -Optimization

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT	v
SUMÁRIO	vi
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS ALFABÉTICOS E GREGOS.....	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA REAÇÃO DE FISCHER TROPSCH NO PROCESSO GAS TO LIQUID (GTL)	3
2.2. PETROQUÍMICOS E COMBUSTÍVEIS OBTIDOS PELA SÍNTESE DE FISCHER TROPSCH.....	6
2.3. DESCRIÇÃO DO PROCESSO	9
2.3.1. Geração do Gás de Síntese	10
2.3.1.1. Reforma a vapor do metano (SMR)	11
2.3.1.2. Oxidação Parcial (POX).....	12
2.3.1.3. Reforma Autotérmica (ATR)	13
2.3.1.4. Reforma combinada em duas etapas	15
2.3.2. Síntese de Fischer Tropsch (FT).....	17
2.3.2.1. Tipos de Reatores	19
2.3.2.1. 1. Reatores de leito fixo multi-tubulares	19
2.3.2.1. 2. Reatores de leito fluidizado circulante (CFB)	20
2.3.2.1. 3. Reatores de leito fluidizado (FFB)	21
2.3.2.1. 4. Reatores de Leito de Lama	22
2.4. DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS DA SÍNTESE FT	23
2.5. NECESSIDADE DA SINTESE DE FISCHER TROPSH NO BRASIL	24
2.6. FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS	26
2.6.1. MATLAB	26
2.6.2. HYSYS	26
2.7. OTIMIZAÇÃO	28
3. METODOLOGIA.....	30
3.1. ANÁLISE TERMODINÂMICA DO PROCESSO.....	30
3.2. CONSTRUINDO A SIMULAÇÃO DA ROTA GTL	30
3.2.1. COMPONENTES DA BASE DE DADOS DO SIMULADOR.....	31
3.2.2. OPERAÇÕES UNITÁRIAS DESENVOLVIDAS NO SIMULADOR	32
3.2.2.1. Produção do gás de síntese por Reforma Autotérmica.....	32
3.2.2.2. Reação de Fischer Tropsch.....	34
3.2.2.2.1. Processo Estacionário	34
3.2.2.2.1. 1. Equações Cinéticas.....	36
3.2.2.2.1. 2. Balanços de Massa e Energia	37
3.2.2.2.2. Processo Dinâmico	40
3.3. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE.....	41

3.4. OTIMIZAÇÃO	42
4. RESULTADOS.....	43
4.1. REFORMA AUTOTÉRMICA.....	43
4.2. SÍNTESE DE FISCHER	46
4.2.1. MODELO UNIDIMENSIONAL-CATALISADOR FERRO.....	46
4.2.2. MODELO UNIDIMENSIONAL-CATALISADOR COBALTO.....	49
4.2.3. MODELO BIDIMENSIONAL – CATALISADOR FERRO	52
4.2.5. MODELO DINÂMICO.....	57
4.3. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS.....	60
4.3.1. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE UNIDIMENSIONAL FERRO	60
4.3.2. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE UNIDIMENSIONAL COBALTO	63
4.3.3. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE BIDIMENSIONAL FERRO	67
4.3.4. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE BIIMENSIONAL COBALTO	72
4.4. RESULTADOS OPERACIONAIS DA OTIMIZAÇÃO.....	77
4.5. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE CINÉTICA	80
4.6. OTIMIZAÇÃO EM TERMOS DE PARÂMETROS CINÉTICOS	93
5. FLUXOGRAMA COMPLETO	95
6. CONCLUSÃO.....	96
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO GTL	9
FIGURA 2. PROCESSO GTL FISCHER TROPSCH (CALLARI, 2007).....	10
FIGURA 3. REATOR DE LEITO FIXO MULTI-TUBULAR.	20
FIGURA 4. REATOR DE LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE (CFB).....	21
FIGURA 5. REATOR DO TIPO LEITO FLUIDIZADO (FFB)	21
FIGURA 6. REATOR DE LEITO DE LAMA	23
FIGURA 7. MICRORREATOR PILOTO DA COMPACT GTL, EM ARACAJU-SE	25
FIGURA 8. GERAÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE POR MEIO DA REFORMA AUTOTÉRMICA	33
FIGURA 9. DISTRIBUIÇÃO DE ASF (LANN, 1999).....	35
FIGURA 10. FLUXOGRAMA DO DESENVOLVIMENTO DA SÍNTESE DE FISCHER TROPSCH.....	40
FIGURA 11. FLUXOGRAMA DO PROCESSO DINAMICO DA SINTESE DE FISCHER TROPSCH.....	41
FIGURA 12. INFLUÊNCIA DA RAZÃO O/C NA RAZÃO H_2/CO	44
FIGURA 13. INFLUÊNCIA DA RAZÃO S/C NA RAZÃO H_2/CO	44
FIGURA 14. INFLUÊNCIA DA RAZÃO O/C NAT_{ATR}	45
FIGURA 15. INFLUÊNCIA DA RAZÃO S/C NA T_{ATR}	45
FIGURA 16. PERFIL DE TEMPERATURA DO MODELO UNIDIMENSIONAL- CATALISADOR FERRO	46
FIGURA 17. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO MODELO UNIDIMENSIONAL- CATALISADOR FERRO	47
FIGURA 18. PERFIL DE TEMPERATURA DO MODELO UNIDIMENSIONAL- CATALISADOR COBALTO	49
FIGURA 19. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO MODELO UNIDIMENSIONAL- CATALISADOR COBALTO	50
FIGURA 20. PERFIL DE TEMPERATURA DO MODELO BIDIMENSIONAL- CATALISADOR FERRO	52
FIGURA 21. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO MODELO BIDIMENSIONAL- CATALISADOR FERRO	53

FIGURA 22. PERFIL DE TEMPERATURA DO MODELO BIDIMENSIONAL- CATALISADOR COBALTO	55
FIGURA 23. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO MODELO BIDIMENSIONAL- CATALISADOR COBALTO	55
FIGURA 24. PERFIL DE TEMPERATURA DO MODELO DINÂMICO- CATALISADOR FERRO	57
FIGURA 25. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO MODELO DINÂMICO - CATALISADOR FERRO	58
FIGURA 26. PERFIL DE TEMPERATURA DO MODELO DINÂMICO- CATALISADOR COBALTO	59
FIGURA 27. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO MODELO DINÂMICO- CATALISADOR COBALTO	59
FIGURA 28. PERFIL DE CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE (MODELO UNIDIMENSIONAL-FERRO)	60
FIGURA 29. PERFIL DE TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE (MODELO UNIDIMENSIONAL-FERRO)	61
FIGURA 30. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO (MODELO UNIDIMENSIONAL-FERRO).....	61
FIGURA 31. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO (MODELO UNIDIMENSIONAL-FERRO).....	62
FIGURA 32 PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR (MODELO UNIDIMENSIONAL-FERRO)	62
FIGURA 33. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR (MODELO UNIDIMENSIONAL- FERRO).....	63
FIGURA 34. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE (MODELO UNIDIMENSIONAL-COBALTO)	64
FIGURA 35. PERFIL DE TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE (MODELO UNIDIMENSIONAL - COBALTO)	64
FIGURA 36. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO (MODELO UNIDIMENSIONAL - COBALTO).....	65
FIGURA 37. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO (MODELO UNIDIMENSIONAL - COBALTO).....	65

FIGURA 38. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR (MODELO UNIDIMENSIONAL - COBALTO).....	66
FIGURA 39. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR (MODELO UNIDIMENSIONAL - COBALTO).....	66
FIGURA 40. PERFIL DE TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE (MODELO BIIDIMENSIONAL - FERRO).....	67
FIGURA 41. PERFIL DE CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE (MODELO BIIDIMENSIONAL - FERRO).....	68
FIGURA 42. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA PAREDE DO TUBO (MODELO BIIDIMENSIONAL - FERRO)	69
FIGURA 43. PERFIL DE CONVERSÃO EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA PAREDE DO TUBO (MODELO BIIDIMENSIONAL - FERRO)	69
FIGURA 44. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO (MODELO BIIDIMENSIONAL - FERRO)	70
FIGURA 45. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO (MODELO BIIDIMENSIONAL - FERRO)	70
FIGURA 46. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA RADIAL (MODELO BIIDIMENSIONAL - FERRO).....	71
FIGURA 47. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA RADIAL (MODELO BIIDIMENSIONAL - FERRO).....	71
FIGURA 48. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE (MODELO BIIDIMENSIONAL - COBALTO).....	72
FIGURA 49. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE (MODELO BIIDIMENSIONAL - COBALTO)	73
FIGURA 50. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA PAREDE DO TUBO (MODELO BIIDIMENSIONAL - COBALTO)	74

FIGURA 51. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA PAREDE DO TUBO (MODELO BIIDIMENSIONAL - COBALTO)	74
FIGURA 52. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO (MODELO BIIDIMENSIONAL - COBALTO)	75
FIGURA 53. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO (MODELO BIIDIMENSIONAL - COBALTO)	75
FIGURA 54. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA RADIAL (MODELO BIIDIMENSIONAL - COBALTO)	76
FIGURA 55. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA RADIAL (MODELO BIIDIMENSIONAL - COBALTO)	76
FIGURA 56. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA PRIMEIRA ENERGIA DE ATIVAÇÃO- E01-MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)	81
FIGURA 57. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA DE SAÍDA DO REATOR EM FUNÇÃO DA PRIMEIRA ENERGIA – E01-DE ATIVAÇÃO-MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)	82
FIGURA 58. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA SEGUNDA ENERGIA DE ATIVAÇÃO-MODELO- E02- UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)	82
FIGURA 59. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA DE SAÍDA DO REATOR EM FUNÇÃO DA SEGUNDA ENERGIA DE ATIVAÇÃO- E02 - MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)	83
FIGURA 60. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA TERCEIRA ENERGIA DE ATIVAÇÃO -E03-MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)	83
FIGURA 61. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA DE SAÍDA DO REATOR EM FUNÇÃO DA TERCEIRA ENERGIA-E03- DE ATIVAÇÃO-MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)	84
FIGURA 62. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA PRIMEIRA CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL -k01 -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)	85

FIGURA 63. ANALISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA PRIMEIRA CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL- k_01 - MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO).....	85
FIGURA 64. ANALISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA SEGUNDA CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL - k_02 -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO).....	86
FIGURA 65. ANALISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA SEGUNDA CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL - MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO).....	86
FIGURA 66. ANALISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA TERCEIRA CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL - k_03 -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO).....	87
FIGURA 67. ANALISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA TERCEIRA CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL- k_03 -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO).....	87
FIGURA 68. ANALISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA PRIMEIRA ENERGIA DE ATIVAÇÃO - E_01 -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-COBALTO).....	89
FIGURA 69. ANALISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA DE SAÍDA DO REATOR EM FUNÇÃO DA PRIMEIRA ENERGIA DE ATIVAÇÃO- E_01 - MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-COBALTO).....	89
FIGURA 70. ANALISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA SEGUNDA ENERGIA DE ATIVAÇÃO- E_02 -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-COBALTO).....	90
FIGURA 71. ANALISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA DE SAÍDA DO REATOR EM FUNÇÃO DA SEGUNDA ENERGIA DE ATIVAÇÃO- E_02 -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-COBALTO).....	90
FIGURA 72. ANALISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL- k_0 -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-COBALTO).....	91
FIGURA 73. ANALISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL - k_0 -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-COBALTO).....	91

FIGURA 74. ANALISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA CONSTATANTE PRÉ-EXPONENCIAL K0-MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-COBALTO).....	92
FIGURA 75. ANALISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA CONSTATANTE PRÉ-EXPONENCIAL K0-MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-COBALTO).....	92
FIGURA 76. FLUXOGRAMA COMPLETO DA ROTA GTL (GAS TO LIQUID) ...	95

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. PRINCIPAIS PROPRIEDADES DA NAFTA PETROQUÍMICA GTL....	7
TABELA 2. PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO DIESEL GTL	7
TABELA 3. PROPRIEDADES DE LUBRIFICANTES DE DIFERENTES GRUPOS (CARVALHO, 2010)	9
TABELA 4. DADOS DE IMPORTAÇÃO DE DERIVADOS DE PETROLEO (ANP- 2010).....	23
TABELA 5. COMPOSTOS PRESENTES NA BASE DE DADOS UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO.	31
TABELA 6. CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS DO GÁS NATURAL.....	32
TABELA 7. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO GÁS DE SÍNTESE	43
TABELA 8. COMPOSIÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE OBTIDO	43
TABELA 9. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO DIESEL.....	48
TABELA 10. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO DIESEL - MODELO UNIDIMENSIONAL/COBALTO	51
TABELA 11. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO DIESEL- MODELO BIIDIMENSIONAL/FERRO	54
TABELA 12. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO DIESEL - MODELO BIDIMENSIONAL /COBALTO	56
TABELA 13. RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO - MODELO UNIDIMENSIONAL- FERRO	77
TABELA 14. RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO - MODELO BIDIMENSIONAL- FERRO	78
TABELA 15. RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO - MODELO UNIDIMENSIONAL- COBALTO	79
TABELA 16. RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO - MODELO BIIDIMENSIONAL- COBALTO	79
TABELA 17. CARACTERIZAÇÃO MATEMÁTICA DAANÁLISE DE SENSIBILIDADE (CINÉTICA-FERRO).....	81
TABELA 18. . CARACTERIZAÇÃO MATEMÁTICA DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE (CINÉTICA-COBALTO).....	88
TABELA 19. OTIMIZAÇÃO CINÉTICA- FERRO	93

TABELA 20. OTIMIZAÇÃO CINÉTICA-COBALTO	94
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS ALFABÉTICOS E GREGOS

u_s	Velocidade superficial do gás
ϵ	Porosidade do Catalisador
$r_{m,H_2,i}$	Reação em função do hidrogênio
λ_{rad}	Condutividade Térmica Radial
T_{cool}	Temperatura de resfriamento do Fluido refrigerante
$\Delta_R H_i$	Entalpia de Reação nas condições Padrões
w_n	Fração molar
d_R	Diâmetro de um tubo de reator multibular
ρ_b	Densidade do Catalisador
p_{mol}	Concentração molar total da vazão de entrada
α_W	Coeficiente de transferência de calor na Parede do Tubo
α	Fator de probabilidade
D_r	Difusidade efetiva radial
c_p	Capacidade Térmica
U	Coeficiente global de Transferência de Calor
C	Concentração molar
T	Temperatura
T_{in}	Temperatura de entrada
n	Número de carbonos na cadeia
m_n	Fração mássica
$k_{m,H_2,eff,FT}$	Constante da reação de FT (Cat. Ferro)

$k_{m,H_2,eff,S}$	Constante da reação de Shift (Cat. Ferro)
$k_{m,H_2,eff,M}$	Constante da reação de formação de Metano (Cat. Ferro)
$k_{m,H_2,LH}$	Constante da reação de FT (Cat. Cobalto)
K_{CO}	Constante de Equilíbrio da reação de FT (Cat. Cobalto)

1. INTRODUÇÃO

Devido às mudanças climáticas, restrições ambientais quanto à qualidade de combustíveis e aumento da demanda por flexibilidade na cadeia de insumos energéticos surgiram incentivos para a busca de alternativas energéticas aos produtos petrolíferos.

Um dos mais promissores candidatos são os hidrocarbonetos líquidos, também conhecidos como combustíveis sintéticos produzidos por meio da reação de *FischerTropsch* (FT), que tem recebido uma grande atenção graças à existência de reservas de gás natural irrecuperáveis com as atuais tecnologias de exploração. Atualmente reação de FT tem despertado muito interesse, pois permite a monetização destas reservas de gás.

Esta rota tecnológica apresenta uma série de vantagens, onde se destacam três: Primeiro ela pode produzir hidrocarbonetos de diferentes comprimentos de qualquer matéria prima carbonácea, isto é apresenta conteúdo significativo de carbono como carvão, gás natural ou biomassa, que podem ser refinados e facilmente transportados como combustíveis líquidos, segundo que os produtos resultantes da reação de FT podem ser combinados diretamente com os mercados de combustíveis convencionais, como os atuais veículos de transporte sem modificações específicas para a infraestrutura da distribuição existente no que se refere aos derivados do petróleo. Com isso é possível aproveitar boa parte do que já existe da tecnologia e infra-estrutura do refino de petróleo. Em terceiro os produtos resultantes da reação de FT são de alta qualidade, apresentando menores conteúdos de enxofre, aromáticos, nitrogênio e outros contaminantes encontrados nos produtos originados do refino de petróleo, sendo especialmente importante para o chamado FT-diesel, produto similar ao diesel comum, mas com características melhores devido a um maior número de cetano. (DUNHAM; BOMTEMPO; ALMEIDA, 2006).

Quando a matéria prima para a reação de FT é o carvão mineral, o processo global para a produção de hidrocarbonetos líquidos é conhecido como *Coal to Liquid* (CTL), caso seja o gás natural, *Gas To Liquid* (GTL) e se for a biomassa, *Biomass to liquid* (BTL).

A reação de FT já é aplicada com sucesso em escala comercial, pela Sasol, PetroSA e Shell principalmente para produzir combustíveis para transporte e produtos químicos em geral. As matérias primas principais incluem gás natural e carvão mineral, onde em relação à última matéria prima, destaca-se a África do sul, por suas extensas jazidas. (DUNHAM; BOMTEMPO; ALMEIDA, 2006).

O presente trabalho desenvolveu uma simulação computacional de uma planta de GTL, que permitiu a avaliação e otimização da produção de hidrocarbonetos líquidos via reação de FT, na busca por um processo com maior capacidade produtiva, com menores gastos energéticos, gerando um melhor aproveitamento do gás natural e produzindo compostos com maior valor agregado com ênfase na produção de diesel. Para isso foram utilizados dados da literatura e os softwares de simulação MATLAB® e HYSYS®. O primeiro software foi usado no desenvolvimento do algoritmo correspondente a cinética do processo e o segundo como ferramenta de criação para o fluxograma e simulador do processo global. Foram desenvolvidos durante o decorrer do trabalho simulações estacionárias e dinâmicas do processo, utilizando um processo de comunicação entre os softwares MATLAB® e HYSYS®, resultando simulações para os principais catalisadores atualmente empregados no processo: ferro e cobalto.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. EVOLUÇÃO HISTÓRICA DA REAÇÃO DE FISCHER TROPSCH NO PROCESSO GAS TO LIQUID (GTL)

O desenvolvimento dos motores de combustão interna modificou de forma intensa o uso das fontes de energia que até então eram empregadas até o início século XX. O carvão mineral acabou sendo em grande parte substituído por combustíveis líquidos. Com melhores rendimentos em comparação ao carvão, logo uma demanda crescente por este insumo energético começou e a indústria do refino do petróleo bruto tornou-se a melhor alternativa para suprir tal demanda. Entretanto, semelhante ao que ocorreu no século XX, atualmente processos alternativos aos de origem fóssil tendem a ser o foco neste século XXI.

Os trabalhos decorrentes do uso do processo de *Fischer Tropsch* (FT) ocorreram durante aos problemas que a Segunda Guerra Mundial ocasionavam na balança comercial dos países em guerra e se destacou por três principais fatores: o impacto da importação de petróleo na balança de comércio exterior dos países não produtores, a busca pela independência energética e a obstrução do acesso ao petróleo com o início da guerra.

A reação de *Fischer Tropsch* surgiu como uma alternativa ao processo de refino do petróleo, atendendo a circunstâncias específicas quanto a qualidade da produção e as restrições ambientais. (DUNHAM; BOMTEMPO; ALMEIDA, 2006).

Dois pesquisadores alemães, Franz Fischer e Hanz Tropsch do Wilhelm Institute for Coal Research estudaram uma patente de 1913 na qual era descrito um processo através do qual hidrocarbonetos e compostos oxigenados eram obtidos pela redução catalítica do monóxido de carbono. Eles desenvolveram então um conjunto de experimentos, explorando diferentes parâmetros como temperatura e composição por exemplo. Durante a década de 20, vários resultados foram obtidos, mas nenhum relevante até o ano de 1928 quando obtiveram uma mistura de hidrocarbonetos gasosos e líquidos em condições estáveis em baixa temperatura e pressão atmosférica. Tal conjunto de reações ficou conhecido como síntese de *FischerTropsch* (FT) (GOMES et al., 2006).

Com o aumento da demanda por petróleo, na década de 40 o governo dos Estados Unidos estabeleceu um projeto conhecido como Synthetic Fuels Act que consistia em garantir

o abastecimento de petróleo a médio e longo prazo. Com a inclusão de diversos cientistas alemães ao projeto com o fim da Segunda Guerra Mundial, o projeto ganhou força e permitiu que o governo junto com a iniciativa privada construísse um total de cinco plantas, mas devido ao fim da guerra e com as pressões políticas e econômicas apoiada no lobby do petróleo somado aos problemas decorrentes do alto custo dos produtos sintéticos, quando comparados aos derivados do petróleo foi decidido focar os no desenvolvimento de novos campos de petróleo, encerrando assim o Synthetic Fuels Act nos EUA (DUNHAM; BOMTEMPO; ALMEIDA, 2006).

Na Ásia, o Japão foi outro país duramente afetado durante a guerra devido à escassez de petróleo e o aumento do consumo, devido a tal situação o país conduziu suas forças nas pesquisas visando desenvolver a síntese de FT. O país tinha um ambicioso plano que pretendia construir 87 plantas em sete anos. Entretanto com a falta de planejamento, os cientistas se apressaram e pularam a etapa das plantas piloto, logo somente 7 plantas foram construídas e com a falta de matéria prima a produção de catalisadores foi colocada em risco e sem estes matérias que são fundamentais para a construção do processo e as dificuldades impostas pela guerra, o Japão deu fim as suas pesquisas. (SOUZA, 2008).

Com o fim da guerra, a estabilização do preço do petróleo e o período de paz não dificultaram a sua comercialização entre os países e com isso as pesquisas sobre formas alternativas energia foram minadas até os anos 90 quando a África sofrendo com as dificuldades econômicas geradas pela importação do petróleo e petroquímicos e sua política de segregação racial (Apartheid) e com uma grande reserva de carvão mineral, as pesquisas sobre FT retornaram. Na África o retorno das pesquisas sobre a síntese de FT resultou na criação da empresa South African Coal Oil and Gas Corporation Limited, Sasol para a produção de combustíveis e petroquímicos (TAVASOLI, et al, 2007).

Com a descoberta de reservas de gás natural na própria África e a possibilidade da recuperação e re-aproveitamento das demais, somado aos problemas causados pela crise do petróleo na década de 70, houve um aumento da capacidade de produção da Sasol, colocando-a na liderança na produção de combustíveis sintéticos e com isso criou-se a atual Petro AS. Graças a esta situação que a Sasol passou a ser líder e licenciadora de tecnologia GTL. (GOMES et al, 2006).

DUNHAM et. AL (2006) descreve a importância dos hidrocarbonetos líquidos com o seguinte texto: “Atualmente a trajetória tecnológica na produção de combustíveis sintéticos é moldada por um novo ambiente, onde sete fatores delimitam este novo ambiente: o aumento das reservas de gás natural; a existência de reservas de gás irrecuperáveis com as atuais tecnologias; o aumento da demanda por flexibilidade no transporte do gás natural; aumento da demanda por flexibilidade na cadeia de insumos energéticos; recrudescimento da legislação ambiental na atividade de exploração; restrições ambientais quanto à qualidade dos combustíveis e o uso de bicomcombustíveis com fonte de energia”

Apesar do aumento das reservas provadas de gás, diversas são consideradas irrecuperáveis com as tecnologias convencionais de aproveitamento, em especial o transporte por gasodutos ou a liquefação do gás natural. As tecnologias tradicionais requerem altos investimentos, que só se justificam se associados com elevados volumes de gás natural. As tecnologias de conversão de gás natural em combustíveis sintéticos podem representar uma oportunidade para o aproveitamento destas reservas. Pequenas plantas de FT embarcadas podem ser deslocadas entre os campos produtores, reduzindo o volume de investimentos. Flexibilizar a transformação do gás natural também cria novas oportunidades para as empresas de energia, pois permite operar com um conjunto de recursos e mercados muito mais amplo (VOSLOO, 2001).

Para o processamento de gás natural é necessário a construção de um equilíbrio operacional e econômico ao longo de toda sua cadeia de exploração que exija a existência de algum tipo de coordenação em todo o conjunto de suas atividades. Nestas condições, a síntese de FT passa a ser uma opção importante, pois permite o transporte de um líquido estável que pode ser utilizado em toda a infra-estrutura já existente para petróleo e derivados, pois as unidades de refino atualmente necessitarão de leves mudanças a nenhuma para se adaptar a esta nova realidade gerando com isso redução dos custos de transição entre os processos. (PEEBLES, 1980).

O Jornal do Comercio em 2008, descreve a seguinte notícia referente tecnologia GTL:

“A Tecnologia GTL está presente principalmente nas áreas em que se encontram as maiores reservas de gás natural. A Qatar Petroleum é, de longe, a líder na produção do óleo sintético no seu país, sempre em parceria com empresas internacionais. No total, são produzidos no mundo todo em média 84 mil barris por dia

com esta tecnologia atualmente. Porém, há programados mais de 20 projetos para implantação do sistema GTL no mundo todo, especialmente na região do Qatar, que soma a este volume outros 980 mil barris por dia entre 2009 e 2011.”

A tecnologia de produção de combustíveis sintéticos abre caminhos para realizar a mediação entre os recursos disponíveis e a demanda existente de energia. Um importante estímulo foi dado pelo Protocolo de Kioto, assinado em 1998, e que condenou o crescimento das emissões de carbono na atmosfera. As restrições ambientais impostas à qualidade dos combustíveis são parâmetros de formação de um ambiente de seleção favorável aos processos de produção de combustíveis sintéticos (TAKESHITA;YAMAJI, 2008).

Em função dos problemas ambientais nas grandes cidades, verifica-se uma mudança no pensamento dos governos e das agências ambientais quanto ao padrão de qualidade dos combustíveis. Existe uma necessidade de estabelecerem especificações que reduzam os males do uso dos combustíveis fósseis. Os produtos obtidos a partir do gás natural são mais limpos do que os obtidos pelo refino do petróleo e são de maior qualidade para seu uso nos motores de combustão e compressão atuais.

O óleo sintético produzido a partir do GTL possui uma quantidade menor de enxofre. Embora não possa ser comercializado sem ser misturado, o produto adicionado ao diesel permite uma melhor qualidade final, atendendo às recentes especificações dos Estados Unidos e Europa que exigem uma emissão máxima de 50 partículas por milhão (ppm) ante as 500 ppm emitidas hoje no diesel nacional. (JORNAL DO COMÉRCIO, 2008).

2.2. PETROQUÍMICOS E COMBUSTÍVEIS OBTIDOS PELA SÍNTESE DE FISCHER TROPSCH

Dentre os produtos obtidos pela síntese de Fischer Tropsch, destacam-se os petroquímicos representados principalmente pela nafta e os combustíveis representados pelo óleo diesel. De acordo com a tabela 1 a Nafta obtida pela síntese de FT é altamente parafínica e ausente de enxofre, contendo características ímpares para a produção de olefinas. Na indústria petroquímica a Nafta obtida pela rota GTL é conhecida como nafta petroquímica, matéria prima para a indústria química, plásticos, borracha e outros produtos.

TABELA 1. PRINCIPAIS PROPRIEDADES DA NAFTA PETROQUÍMICA GTL

Propriedade	Método	Nafta GTL	Nafta Comum
Densidade a 15°C (kg/L)	ASTM D4052	0,67 – 0,68	0,665
Densidade API		76,6 – 79,7	81,3
Enxofre Total (mg/kg)		Não detectado	220
Composição	Método	% (m/m)	
Compostos Parafínicos	Análise por Cromatografia Gasosa	98	91,5
Razão normal / iso-parafínicos		1,3:1	Não Disponível
Aromáticos		Não detectado	1,1
Oxigenados		Não detectado	0,005
Destilação	Método	Temperatura (°C)	
Ponto Inicial de Ebulição	ASTM D86	30	36
10% vaporizado		55	45
50% vaporizado		110	55
90% vaporizado		136	98
Ponto Final de Ebulição		150 – 185	145

Fonte: GOMES et al., 2008.

A Tabela 2 demonstra algumas das propriedades do diesel GTL. Primeiro o diesel GTL tem menor densidade devido à composição ser exclusiva de parafínicos e a quantidade de compostos aromáticos serem ínfimos em comparação ao diesel comum, logo o combustível GTL possui um poder calorífico, em base mássica maior que o diesel convencional, entretanto com sua baixa densidade o diesel GTL apresenta o teor energético em base volumétrica menor, sendo esta última a forma de medição para sua venda no mercado de combustíveis atuais.

TABELA 2. PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO DIESEL GTL

Componente	Diesel Atual	Diesel GTL
Enxofre, max (ppm)	50	-
Densidade, max (Kg/cm)	845	790
Cetano, min	51	75
Aromáticos, max (vol %)	11	-
T95, max(°C)	360	345

Fonte: PUC-Rio - Certificação Digital N° 0511105/CA –Site: http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/10083/10083_3.PDF

O diesel GTL por si só não poder utilizado nos motores atuais, mas misturado com o diesel comum, pois mesmo com seu número de cetano apresentando valores na ordem de 75,

suas propriedades de escoamento a frio sofrem impacto negativo. Tais valores são medidos pela quantidade de compostos parafínicos presentes em sua composição. As propriedades do diesel GTL fazem dele um alicerce para melhorar a qualidade do diesel comum obtido pelas refinarias que acaba ganhando importância no Brasil, pois além de reduzir seus índices de importação, poderá ganhar destaque com a produção de combustíveis menos poluentes.

Com relação aos petroquímicos usados como lubrificantes, suas características estão resumidas na tabela 3 e eles são classificados conforme as características físico-químicas dos hidrocarbonetos obtidos. Os lubrificantes podem ser classificados em:

Grupo I: Obtidos a partir da rota solvente, são uma mistura, não uniforme, de diferentes cadeias de hidrocarbonetos e são utilizados para formular a maioria dos óleos automotivos, permitindo aos mesmos motores maior durabilidade (CARVALHO, 2010)

Grupo II: Obtidos a partir de hidrorrefino apresentam um desempenho adequado em propriedades como volatilidade, estabilidade à oxidação e ponto de fulgor, porém apresenta a baixa temperatura deficiências no que tange a viscosidade e o ponto de fulgor. Este é um grupo mais voltado a fabricação de óleos para motor. (ZAMBONI, 2010)

Grupo III: Quando são obtidos por isomerização de parafinas ou pela rota GTL apresentam excelente desempenho em uma grande variedade de propriedades, como uniformidade molecular e estabilidade. (ZAMBONI, 2010)

Grupos IV, V e VI: São específicos para óleos básicos como óleos naftênicos, ésteres sintéticos, Poli-interval Olefina (PIO), Poli-Alfa-Olefinas (PAOs) e outros de natureza mais específica quanto sua aplicação (CARVALHO, 2010).

TABELA 3. PROPRIEDADES DE LUBRIFICANTES DE DIFERENTES GRUPOS (CARVALHO, 2010)

	TEOR DE SATURADOS (% peso)	TEOR DE ENXOFRE (% peso)	ÍNDICE DE VISCOSIDADE
Grupo I	≤ 90	$\geq 0,03$	80 a 119
Grupo II	> 90	$< 0,03$	80 a 119
Grupo III	> 90	$< 0,03$	≥ 120
Grupo IV	PAOs (Polialfaolefinas)		
Grupo V	Todos os óleos básicos não incluídos nos demais grupos (Ex.: Ésteres sintéticos/ Óleos naftênicos)		
Grupo VI	PIOs (Poli-internal Olefinas)		

2.3. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O processo GTL é constituído principalmente de três etapas resumida esquematicamente na Figura 1 e seu fluxograma industrial detalhado na Figura 2:

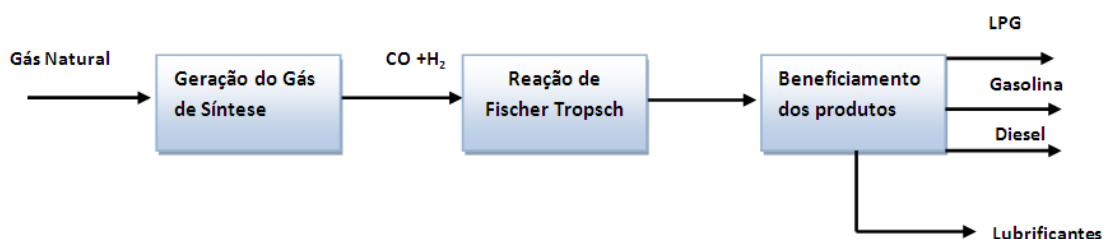


FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO GTL

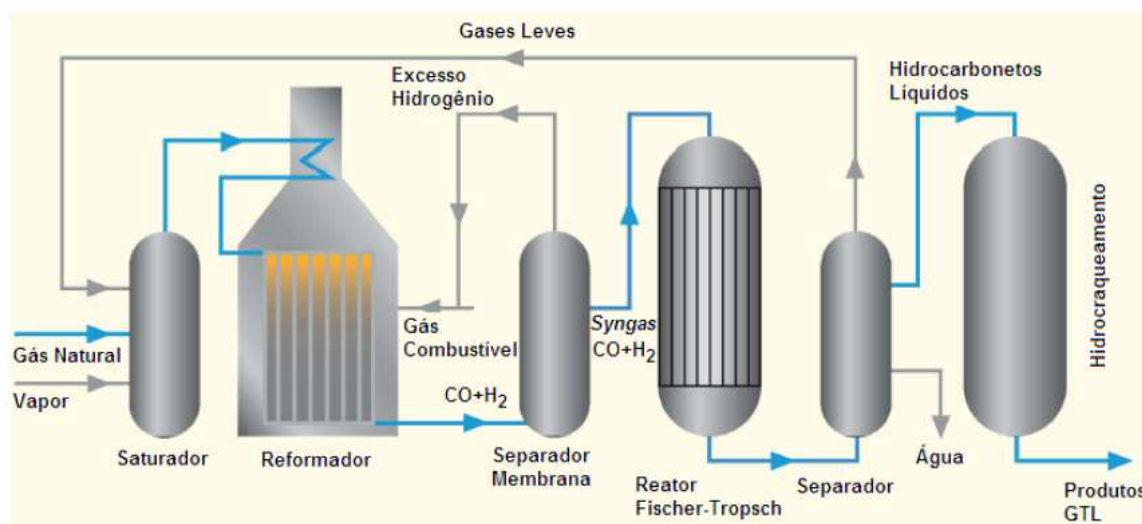


FIGURA 2. PROCESSO GTL FISCHER TROPSCH (CALLARI, 2007)

2.3.1. Geração do Gás de Síntese

O gás de síntese é a matéria-prima para o processo *Fischer Tropsch* sendo esta etapa considerada uma das mais importantes ou se não a mais importante da conversão do gás natural em hidrocarbonetos líquidos. A etapa de geração de gás de síntese tem uma importância muito grande no que tange o investimento financeiro de uma planta GTL, isto porque cerca de 50-60% do custo de produção e 51 % do custo de instalação são gastos somente com esta fase do processo (CALLARI, 2007).

Atribui-se o nome de gás de síntese a uma mistura de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO). A razão H_2/CO varia conforme o tipo de insumo, que pode ser qualquer material que contenha carbono e hidrogênio, e também com o método de produção da mistura. (CALLARI, 2007)

Para converter gás natural para a mistura gás de síntese, existem quatro principais processos bem estabelecidos comercialmente:

- Reforma a vapor do metano (SMR)
- Oxidação Parcial (POX)
- Reforma Autotérmica (ATR)
- Reforma combinada em duas etapas

A seguir é apresentada uma descrição de cada uma das principais tecnologias comerciais de geração de gás de síntese.

2.3.1.1. Reforma a vapor do metano (SMR)

É o processo mais utilizado industrialmente para a produção de gás de síntese. Este processo consiste da reação provocada pela mistura de vapor d'água e gás natural, formando o gás de síntese. As reações ocorridas são:



A primeira reação é chamada simplesmente de reforma sendo esta endotérmica e que tem como principais características reacionais ter seu rendimento aumentado pela temperatura elevada e a pressão reduzida no reator correspondente à reação. A segunda reação é conhecida como gás de água ou reação de *Shift* que é exotérmica, mas de pouca intensidade e tem seu rendimento elevado pela temperatura baixa e insensibilidade à pressão. As duas reações ocorrem simultaneamente à pressão parcial de vapor próxima a 30 bar e em temperaturas que variam entre 700°C e 950°C e (SOUZA, 2004).

As desvantagens da reforma a vapor é que ela não precisa de uma planta de oxigênio. Entretanto o uso de reformadores autotérmicos ou reatores POX, apresentam uma economia de escala em combinação com uma planta de oxigênio, sendo mais barato que um único reformador de vapor (VOSLOO, 2001).

Outras desvantagens da reforma a vapor são:

1. Gás de síntese com uma razão H_2/CO (>4), que é muito maior do que o ideal necessário para a seção de *Fischer Tropsch*.
2. Baixa conversão de metano, devido a uma temperatura máxima abaixo de 900 °C.
3. A elevada taxa de utilização da água o torna impróprio para regiões áridas.

Reciclagem de CO₂ e remoção do excesso de H₂ através de membranas pode baixar a relação H₂/CO a um nível aceitável para a reação de *Fischer Tropsch*. Desde que a conversão de metano também é uma função da pressão de operação, diminuindo a operação da pressão do reator pode-se aumentar a conversão de metano. (VOSLOO, 2001)

Devido aos custos envolvidos com estas etapas, é mais provável que a reforma a vapor só será considerada quando um ou mais das seguintes condições se mantiverem:

1. Usina relativamente pequena de GTL com uma capacidade bem inferior a 10 000 barris por dia.
2. H₂ adicional pode ser usado para outras aplicações, como a produção de metanol ou amoníaco.
3. O gás natural tem um elevado teor de CO₂, pois deslocaria a reação 2 para a formação de CO.
4. Quantidade disponível de água pode ser obtida a um baixo custo.

2.3.1.2. Oxidação Parcial (POX)

Para obter uma razão H₂/CO igual a 2, considerada ideal para a síntese de FT, a reação de oxidação parcial do metano é mais propícia a atingir tal objetivo, sua reação segue abaixo.



A POX é uma reação de difícil controle, tanto pela alta temperatura envolvida na reação (acima de 1000 °C) e a qualidade de produtos, já que estes são intermediários da reação de oxidação total e as condições de operação devem ser controladas para que não somente se obtenha CO₂ e H₂O e a razão H₂/CO deixe de ser 2 e passe a ser 1,6 pela reação total demonstrada na equação 4.



Na oxidação parcial as temperaturas de operação são muito altas ficando entre 1200 e 1400°C para garantir a conversão. Esta faixa de temperatura elevada e a ausência de catalisador têm as seguintes desvantagens em comparação com a Reforma Autotérmica. (VOSLOO, 2001).

- Formação de fuligem e níveis mais elevados de amônia e HCN, o que exige o uso de um purificador para limpar a gás.
- Maior consumo de oxigênio.

Devido à ausência da reação de deslocamento água (reação Shift), o metano não é convertido bem como o metano produzido pela reação de FT não pode ser reciclado para o reformador sem remover o CO₂ da corrente de saída. (VOSLOO, 2001).

A formação de fuligem sempre ocorrerá nesta reação e uma unidade para sua contínua retirada deve ser implantada para aumentar a durabilidade do reator e para manter a reação em funcionamento. A oxidação parcial pode ter sua eficiência melhorada com o uso de catalisadores, que aumentariam o rendimento sobre a seletividade para geração dos produtos CO e H₂. Esta reação passa a ser com o uso de catalisadores conhecida como oxidação parcial catalítica. (SOUZA, 2004).

Dependendo das necessidades de energia da usina, o gás de síntese a partir do reformador ou pode ser arrefecido por meio de um *quen*ch de água ou com a produção de vapor em um trocador de calor. Um sistema de *quen*ch é o menos caro dos dois, mas é também menos termicamente eficiente. Na concepção de um POX baseado numa planta GTL, a escolha entre um ou outro vai depender do custo relativo do capital e energia. (VOSLOO, 2001)

2.3.1.3. Reforma Autotérmica (ATR)

A melhor forma de resolver o problema sobre obter a razão ideal H₂/CO para o processo FT foi desenvolvida com base na junção dos processos SMR e POX. As principais dificuldades apresentadas por estes processos são a demanda energética das reações e a tendência à formação de coque no sistema sem falar na dificuldade de obter uma razão H₂/CO

adequada. A combinação da reação de reforma à oxidação parcial do metano é de grande interesse industrial pela possibilidade de poder se desenvolver um processo favorável energeticamente, uma vez que as reações de reforma são endotérmicas e a oxidação é exotérmica. A energia liberada pela oxidação é aproveitada na reação de reforma, sendo por isso o processo chamado de autotérmico. A SMR gera um gás de síntese com razão superior a adequada enquanto que a POX reduz esta razão à um ideal (RAMOS et al, 2011).

As principais reações envolvidas no processo segue abaixo representadas pelas equações 5, 6 e 7, já as secundárias consideradas difíceis de serem resolvidas seguem nas equações 8 e 9.



Ao contrário de oxidação parcial, a Reforma Autotérmica usa um catalisador para a reforma do gás natural para gás de síntese na presença de vapor e oxigênio. Devido à faixa de temperatura de funcionamento ser mais branda (temperatura de saída $\pm 1000^\circ\text{C}$) e a utilização de vapor (razão vapor/carbono (V/C), normalmente, mais do que 1,3), o gás de síntese é livre de fuligem e apresenta teores menores de contaminantes como amônia e HCN em relação ao que é produzido na POX. No entanto, para uma razão de V/C de 1,3 o gás de síntese terá uma relação de H_2 / CO de cerca de 2,5, que é maior do que a relação necessária para a execução da reação de Fischer-Tropsch. (VOSLOO, 2001)

Para resolver este, uma vantagem da reforma autotérmica é a possibilidade de se obter a razão H_2/CO desejada pelo ajuste das quantidades de CH_4 , H_2O (ou CO_2) e O_2 na carga. Essa flexibilidade e o menor custo fazem com que esse processo seja, atualmente, o mais

indicado para aplicações GTL tradicionais. Logo a relação H_2/CO pode ser controlada por uma combinação de dois fatores: a menor razão de V/C e a reciclagem do CO_2 para o reformador. Embora razões de V/C abaixo de 1,3 não são comercialmente usadas, Haldor Topso e a Sasol implementaram com sucesso testes em escala comercial com razão baixas de V/C na fábrica da Sasol no Sul da África (RAMOS et al, 2011).

Alguns dos outros parâmetros de projeto da seção de geração de gás de síntese que influenciam o custo e eficiência térmica da planta GTL são os seguintes:

- As temperaturas de pré-aquecimento de oxigênio e gás natural. Quanto maior a essas temperaturas são, menos oxigênio será utilizado. As temperaturas máximas de pré-aquecimento é determinada por fatores de segurança e pela necessidade de evitar a formação de fuligem. (VOSLOO, 2001)
- A pressão do vapor gerado no reboiler. Quanto maior a pressão de vapor, mais energia pode ser recuperada a partir do vapor, porém mais caro será o sistema de tratamento de água. A ótima pressão de vapor será determinada pelo custo relativo do capital e energia (VOSLOO, 2001).

2.3.1.4. Reforma combinada em duas etapas

Ao combinar a reforma a vapor com a Reforma Autotérmica, melhor utilização da energia poderá ser obtida do que qualquer um dos processos isoladamente. Dependendo do grau de integração energética e das condições específicas de funcionamento, a eficiência térmica da planta GTL pode ser melhorada por cerca de 1-2 pontos percentuais. Embora menos caro do que a reforma a vapor, este tipo de reforma é mais caro do que Reforma Autotérmica e a escolha entre a reforma combinada e a Autotérmica vai depender do custo do gás natural. (VOSLOO, 2001)

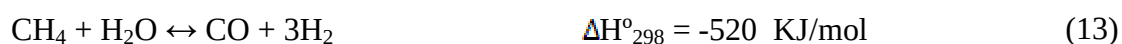
Na reforma combinada o reator possui duas seções que correspondem a um único reator, onde a reforma a vapor (SMR) ocorre na zona superior do reator e é catalítica. O gás de síntese e o metano não convertido, reagem com o oxigênio na zona inferior de outro reator sendo este o reator secundário. Os reatores secundários são um pouco diferentes dos reatores

autotérmicos comuns, devido a cada seção possuir composições diferentes e das eficiências serem avaliadas por meio de análises econômicas do processo como um todo (GOMES et al, 2006).

As reações que ocorrem na seção superior seguem abaixo.



Na seção inferior ou secundária ocorrem as seguintes reações:



Algumas das questões técnicas que estão sendo pesquisadas incluem a maximização do fluxo de oxigênio e a resistência mecânica dos tubos cerâmicos. Estas tecnologias possuem um grande potencial para dominarem o mercado futuro das plantas de geração de gás de síntese, pois foram desenvolvidas com o objetivo exclusivo de propiciar a redução nos custos de operação e de capital, seja através do aumento da eficiência energética, da redução do consumo de insumos ou da obtenção de produtos com maior pureza, eliminando etapas subsequentes no processo (VOSLOO, 2001).

As principais tecnologias, conhecidas como convencionais que seguem em fases de desenvolvimento são a Reforma com Gás Aquecido, a Oxidação Parcial Catalítica e Reforma com Membrana Cerâmica. Com base neste último processo, a membrana cerâmica pode ser associada a processo GTL permitindo separar o oxigênio do ar, gerando economia de custo de

capital e melhorando a sua eficiência térmica da rota tecnológica com um todo. A partir dos anos 2000 pesquisas intensas para novas técnicas permitiram o surgimento daquelas consideradas não convencionais como por exemplo a produção de gás de síntese por plasma térmico via pirólise de metano e dióxido de carbono, ou a produção do gás por óxidos mistos do tipo perovskita.

2.3.2. Síntese de Fischer Tropsch (FT)

A síntese Fischer-Tropsch é uma reação catalítica que converte a mistura H_2 e CO (gás de síntese), em uma matriz complexa de produtos, que inclui alquenos (olefinas), alcanos (parafinas) e compostos oxigenados como alcoóis, aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas além de água. As parafinas geradas são geralmente de cadeias lineares, desde o metano até ceras, passando por gasolina, óleo diesel e querosene de aviação, até hidrocarbonetos com até 100 átomos de carbono. A reação caracteriza-se por ser catalítica e ser fortemente exotérmica, o que exige intenso controle para que esta sua característica não degrade seus produtos e que sua reação possa ser direcionada a uma faixa específica de hidrocarbonetos (TAKESHITA; YAMAJI, 2008).

No processo F-T ocorre a geração de hidrocarbonetos com ligações saturadas e insaturadas. A reação de polimerização é fortemente exotérmica, e é descrita pelas equações 16 e 17, onde a equação 16 corresponde à formação de parafinas saturadas e a equação 17 de olefinas. Outras reações acontecem para geração de produtos secundários como principalmente a reação de Shift descrita pela reação 2 e a formação de alcoóis e outros produtos secundários, tais reações ocorrem em maior ou menor grau dependendo das condições operacionais do processo e do tipo de catalisador envolvido. (SOUZA, 2008).



As condições de operação da reação resume-se principalmente ao tipo de catalisador empregado, temperatura, pressão e composição do gás. Com o uso adequado de tais parametros é possível controlar a faixa desejada de hidrocarbonetos, até mesmo com um foco em um produto específico. Com base na temperatura aplicada na reação obtemos dois tipos de

reação FT, a primeira conhecida como reação de *Fischer Tropsch* a baixa temperatura (Low Temperature *Fischer Tropsch* –LTFT), a segunda como (High Temperature *Fischer Tropsch* –HTFT) (BAO; EL-HALWAGI; NIMIR, 2010).

A reação LTFT opera numa faixa de temperatura entre 200 e 240 ° C e prioriza a produção de gasóleos parafínicos como o diesel e o querosene de avião, já reação HTFT opera numa faixa de temperatura entre 300 e 350 ° C e prioriza a produção de gasóleos olefinicos, como a gasolina olefinica. (BAO; EL-HALWAGI; NIMIR, 2010)

Para o desenvolvimento da reação de FT, vários catalisadores podem ser usados e outros ainda estão em estudos como os de zinco, mas os principais catalisadores empregados são os catalisadores à base de ferro ou cobalto, o primeiro apresenta como desvantagem custo relativamente baixo e tem como característica a presença da reação de *Shift*, em que resulta em uma baixa eficiência de conversão do carbono para o processo *GTL*, já que em vez de CO, ocorreria a maior geração de CO₂.

Os catalisadores são seletivos para a formação de olefinas de baixa massa molar a temperaturas altas, aproximadamente acima de 340 graus Celsius com baixa seletividade para formação de metano. Entretanto isso só se aplica a determinadas situações já que há respostas diferentes para seu uso em reatores diferentes, pois em vários casos principalmente no que tange ao uso do reator de leito fixo o catalisador ferro se desativa por envenenamento por carbono elementar a temperaturas acima de 260 C e nessas circunstâncias apresenta uma indesejada formação de metano, muitas vezes descrita com uma cinética de primeira ordem (JESS et al, 1999).

Quanto ao segundo tipo de catalisador usado, os catalisadores à base de cobalto são a melhor escolha para a síntese FT. Possuem uma melhor relação custo/conversão do CO, têm uma maior resistência à desativação, sua atividade em função da reação de *Shift* é baixa, além disso, apresenta maior tempo de vida, maior adequação a natureza exotérmica da reação de FT e por fim mais seletivo para formação de hidrocarbonetos parafínicos, pois com seu uso as olefinas tendem a ser re-adsorvidas no catalisador dando continuidade ao processo de crescimento de cadeia, logo o catalisador de cobalto é atualmente o catalisador mais usado na quando a fonte de carbono é o gás natural, caso das aplicações *offshore* (RAMOS et al, 2011).

Uma vez que a razão H₂/CO do gás de síntese é uma variável importante do projeto para maximizar a produção de diesel de alta qualidade, o catalisador empregado também

influencia na rentabilidade do processo e no espectro dos produtos produzidos pois catalisadores a base de cobalto exigem uma razão H_2/CO com cerca de 1,8-2,1, enquanto para catalisadores a base de ferro esta relação é muito inferior a 1, sendo esta a condição que favorece a reação de Shift. (BAO; EL-HALWAGI; NIMIR, 2010)

Diferentemente dos catalisadores a base de cobalto, os de ferro são mais adequadas para uso com o gás de síntese derivado do carvão, pois catalisadores de cobalto são mais caros e é difícil impedir seu envenenamento quando utilizado sobre o carvão. (BAO; EL-HALWAGI; NIMIR, 2010)

2.3.2.1. Tipos de Reatores

As tecnologias desenvolvidas para a síntese FT estão baseadas nos estudos de reatores químicos mais eficientes onde o controle de temperatura por meio de remoção do excesso de calor gerado de uma reação de FT é a principal característica a ser trabalhada, pois ela é bastante exotérmica e coloca em perigo a integridade dos hidrocarbonetos produzidos. Existe atualmente um vasto leque de modelos de reatores e cada um deles mostram características e limitações aos requisitos da reação. O principal fator delineado trata-se do que deseja-se ser produzido, após tal definição volta-se as atenções a outros parâmetros do reator como sua capacidade de transferência de calor, perda de carga, tempo de residência, regeneração ou troca de catalisador e comportamento do catalisador. Os principais reatores usados são atualmente quatro e suas características são de forma sucinta descritas abaixo:

2.3.2.1. 1. Reatores de leito fixo multi-tubulares

Os reatores de leito fixo multi-tubulares (Figura 3) são utilizados quando o foco é a produção de parafinas lineares. O reator consiste de uma seção de radiação, onde o catalisador se encontra em diversos tubos paralelos, dispostos dentro de um forno aquecido por queimadores, e uma seção de convecção, onde é feita a recuperação de calor dos gases quentes efluentes da seção de radiação. Cerca de 50% do calor transferido ao forno é recuperado dos gases efluentes, sendo usado para a produção de vapor e pré-aquecimento dos gases de alimentação do reformador e do ar de combustão. Como o principal objetivo é a produção de parafinas, estes reatores operam a condições de baixa temperatura nos moldes da LTFT, já em temperaturas mais elevadas superando o limite LTFT, ocorre uma redução na

seletividade para a produção da parafina e a desativação do catalisador por deposição de fuligem sobre o mesmo. (RAMOS et al, 2011).

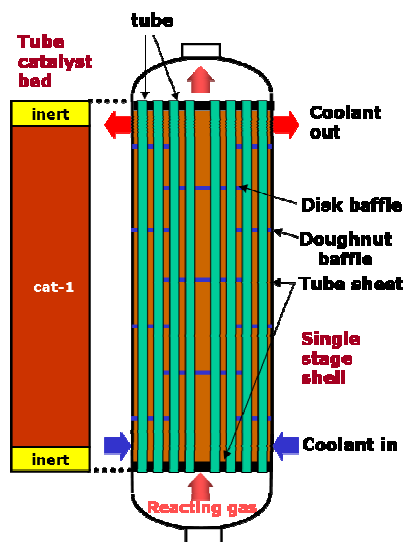


FIGURA 3. REATOR DE LEITO FIXO MULTI-TUBULAR.

2.3.2.1. 2. Reatores de leito fluidizado circulante (CFB)

Os reatores de leito fluidizado circulante (Figura 4) têm como foco a produção de olefinas, já que a produção de óleos pesados e parafinas geram um desgaste no catalisador, pois os hidrocarbonetos menos voláteis podem se acumular nas partículas do catalisador, aderindo em outras partículas e fazendo com que o leito fluidizado perca sua propriedade de fluidização. O controle de temperatura é feito por meio da remoção do calor via trocadores de calor e corrente de gases efluentes do reator (RAMOS et al, 2011).

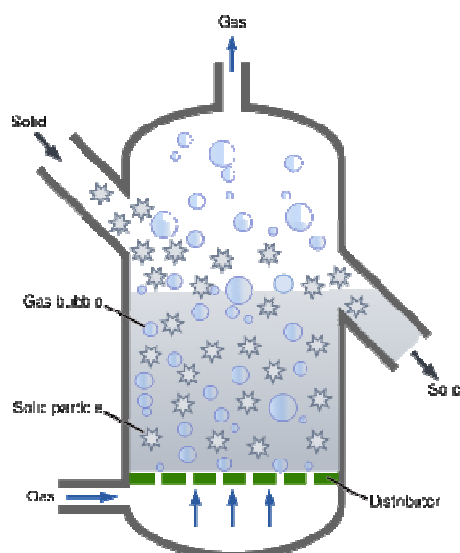


FIGURA 4. REATOR DE LEITO FLUIDIZADO CIRCULANTE (CFB)

2.3.2.1. 3. Reatores de leito fluidizado (FFB)

Os reatores do tipo leito fluidizado (FFB) (Figura 5) apresentam custo de 50% do custo de um reator CFB de capacidade equivalente, são reatores mais simples e de menor porte, com menor perda de carga, apresentam uma excelente transferência de calor, um bom controle da temperatura. O sólido no leito fluidizado flui com viscosidade baixa, apresentando facilidade na remoção e adição, sendo principal desvantagem é que o produto deve ser gasoso nas condições da reação. Em uma avaliação final, o desempenho é superior aos reatores CFB's, apresentando maior conversão e menor perda de catalisador (SOUZA, 2008).



FIGURA 5. REATOR DO TIPO LEITO FLUIDIZADO (FFB)

2.3.2.1. 4. Reatores de Leito de Lama

Segundo SWART E KRISHNA (2002) devido às boas características de mistura e transferência de calor, o reator leito de lama (Figura 6), permite um melhor controle de temperatura, sendo muito menos problemático do que em um reator de leito fixo, pois no caso de um reator tubular de leito fixo, isto se torna ainda mais problemático devido à seu inerente perfil de temperatura no interior do tubo, mas esse problema pode ser controlado por encontrar o equilíbrio entre o diâmetro do tubo e a utilização de um *quench* para por exemplo a reciclagem de inertes.

Os reatores de leito de lama ou reatores Slurry são similares aos reatores do tipo FFB, entretanto apresentam menor conversão e o catalisador está suspenso em uma fase líquida, como parafina fundida resultante da síntese de FT. É um tipo de reator que não é adequado para trabalhar com elevadas temperaturas. Neste caso acima de 320 °C o processo é colocado em risco. (GOMES et al, 2006).

Cuidados devem, no entanto, ser tomado no design do reator tal que, durante condições normais de funcionamento e também durante o encerramento da reação não deve ocorrer zonas de estagnação com fraca ocorrência de mistura que pode resultar em pontos quentes. Se o catalisador é exposto a uma temperatura muito alta, carbono será formado, o que pode danificar a integridade estrutural do catalisador. (VOSLOO, 2001)

Outro aspecto do projeto crítico de um reator de leito de lama é a separação da cera do catalisador, neste caso a Sasol foi bem-sucedida no desenvolvimento de um sistema de separação para resolver este problema de forma muito eficiente. Ao combinar as características do catalisador com os do sistema de separação, a perda do catalisador pode ser restrito a uma poucos ppm. (VOSLOO, 2001)

diesel com 22,1% do volume total, mas o coque e GLP com respectivamente, 20,6% e 16% do volume total também se destacaram. Quanto aos não-energéticos, a nafta foi o destaque com 25,9%, mas não chega a ser surpresa, pois ela é a principal matéria prima das indústrias petroquímicas.

Com o intuito de diminuir as importações de diesel no Brasil, a síntese de FT torna-se importante neste trabalho e obviamente o desenvolvimento da síntese de FT pode ser ajustado para maximizar outros tipos de produtos como as olefinas, Nafta e lubrificantes dentre outros. Outro detalhe que nos leva a minimizar as importações e aumentar a produção interna do diesel é que a PETROBRAS nas últimas décadas priorizou a gasolina, mas agora se torna a encarar o desafio de aumentar sua produção em relação ao diesel e com isso aumentar seus investimentos na tecnologia GTL.

2.5. NECESSIDADE DA SINTESE DE FISCHER TROPSH NO BRASIL

O imenso volume de gás natural contido na bacia de Santos com a descoberta do reservatório Pré-Sal, torna-se um desafio no que tange a busca da melhor forma para explorá-la. A primeira região que será explorada é com foco no campo de Tupi, único dos sete já perfurados a ter reservas conhecidas, entre 5 e 8 bilhões de barris de óleo equivalente (LUNA, 2008).

Dentre as opções a disposição para resolver este problema, seria a principio a construção de um gasoduto, contudo este procedimento não seria tão eficiente pelo volume a ser transportado. Com isso a resolução deste problema poderá ser resolvida com a combinação de duas tecnologias. A primeira será a transformação do gás em GLP e a segunda a adoção da tecnologia *Gas To Liquid* (GTL). (LUNA, 2008).

Segundo RAMOS et al (2011) as restrições ambientais para o lançamento *in natura* ou a queima do gás, por parte da ANP, podem inviabilizar a exploração de poços de petróleo com gás natural associado, inclusive do pré-sal, que necessita de testes de longa duração e é uma reserva remota. Estudos comprovam que o limite de queima permitido pela ANP é muito inferior ao que deverá ser gerado na produção dos poços de petróleo do pré-sal. O uso de plantas GTL *offshore* pode resolver este problema e tornar o processo viável, independente do preço do petróleo e derivados, já que a motivação econômica passa a ser a exploração do poço em si. Logo, a descoberta das reservas do pré-sal trouxe grandes perspectivas para aplicação da tecnologia GTL no Brasil, seja a tradicional, seja a *offshore*.

A Petrobras pesquisa o uso da rota GTL para a transformação de gás natural em combustíveis sintéticos também como forma de melhor aproveitar o gás existente no pré-sal da Bacia de Santos, o que facilita seu transporte pela compressão do gás. Atualmente, uma das dificuldades para utilização do gás do pré-sal é o seu transporte para o mercado consumidor, devido à distância dos reservatórios à costa conseqüentemente ao mercado consumidor e o elevado custo para sua liquefação.

Segundo o site Portal da Química que noticiou uma reportagem da **Revista Química e Derivados Edição (nº513 - Setembro de 2011)**, a Petrobras vem firmando contrato com empresas que já tem experiência com a rota GTL, como por exemplo, o contrato com a empresa britânica Compact GTL. Já em operação desde novembro de 2010, em Aracaju-SE, na UO-SEAL (Unidade de Operações de Exploração e Produção de Sergipe e Alagoas), funciona uma unidade piloto representada pela figura 7, fruto de cooperação com a empresa, por meio de uso de microrreatores por milicanais (com canais com espessura pouco maior do que um milímetro). A planta GTL em teste tem capacidade para produzir até 20 barris por dia de óleo.



FIGURA 7. MICRORREATOR PILOTO DA COMPACT GTL, EM ARACAJU-SE

Em 2012, o CENPES-PETROBRÁS concluiu com êxito seu extenso programa de testes da planta modular Compact-GTL e aprovou a sua concepção de processo para uso por Petróleo Brasileiro SA (Petrobras). A planta de demonstração foi sucesso e foi encomendado pela Petrobras para testes no Brasil. (COMPACT GTL).

A outra parceria da Petrobras é com a empresa Velocys, junto com a Toyo Engineering e MODEC, representada pela construção da planta integrada de 6 bbl/dia, em Fortaleza - CE, com um custo de US\$ 10 milhões (RAMOS et al, 2011).

2.6. FERRAMENTAS COMPUTACIONAIS

2.6.1. MATLAB

MATLAB (*Matrix Laboratory*) é um software para computação numérica e visualização de alta performance, fácil de ser usado, onde os problemas e soluções são expressos quase que da mesma forma que no papel. Seus elementos básicos são matrizes que não requerem dimensionamento. Ele permite implementar e resolver problemas matemáticos muito mais rápida e eficientemente que através de outras linguagens como C, Basic, Pascal ou Fortran. Ainda, o MATLAB possui uma família de aplicativos específicos (*toolboxes*), que são coleções de funções usadas para resolver determinados problemas tais como: otimização, manipulação algébrica, redes neurais, processamento de sinais, simulação de sistemas dinâmicos, entre outros. (MATSUMOTO, 2004)

Provavelmente, a característica mais importante do MATLAB é a sua extensibilidade, que permite que engenheiros, matemáticos cientistas, e até mesmo você, contribuam para o enriquecimento.

2.6.2. HYSYS

O software HYSYS é uma ferramenta usada na modelagem de processos, que é fornecido pelo Departamento de Engenharia da Aspen Technology, Inc. A utilização do software abrange desde projetos conceituais até otimização, planejamento de negócios, e monitoramento do desempenho de plantas industriais de processamento de gás, refino de petróleo e indústrias de separação de ar.

O HYSYS, por ser um simulador de estrutura modular, considera a planta industrial como um conjunto dos seus componentes conectados um ao outro e ao ambiente por fluxos de massa e energia. Dessa forma, a capacidade de simulação dos processos nesse software permite aos engenheiros uma rápida avaliação quanto ao aspecto de segurança e rentabilidade de projetos, através da modelagem e análise de sensibilidade do processo a ser estudado. Estas análises permitem uma melhor operação da planta durante o seu ciclo de vida, pois permite a otimização da mesma. (Suporte ASPENTECH, 2008)

As principais características do Software ASPEN HYSYS são listadas abaixo:

- O HYSYS possui em sua base de dados vários pacotes termodinâmicos, que permitem o cálculo exato das propriedades físicas de diferentes materiais nas condições operacionais de cada processo.
- Uma biblioteca completa de modelos de operação unitárias: destilação, operações de transferência de calor, reatores, controladores e operações lógicas que podem atuar em regime dinâmico ou estacionário.
- Os modelos podem ser conectados ao Microsoft Excel® usando *AspenSimulationWorkbook* ou Visual Basic® e por Toolboxes específicos ao Matlab (Suporte ASPENTECH, 2008).
- *ActiveX (OLE automation) compliance*: permite ao usuário criar unidades de operação, ou seja, o próprio usuário pode determinar o pacote termodinâmico a ser utilizado na sua simulação ou determinar expressões cinéticas para uma determinada reação. (Suporte ASPENTECH, 2008).

2.7. OTIMIZAÇÃO

Em engenharia o termo otimização, refere-se à maximização ou minimização de funções, através da variação de seus parâmetros sendo feita através de uma escolha sistemática dos valores de variáveis reais ou inteiras dentro de um conjunto matemático, limitado pelas restrições inerentes ao processo, onde no caso da engenharia estas restrições são os modelos fenomenológicos que representam o comportamento dos equipamentos envolvidos e as reações presentes. O espaço de soluções ao qual fica restrito o domínio de valores possíveis para os parâmetros a otimizar chama-se espaço viável. (EDGAR & HIMMELBLAU, 2001).

Os tipos de problemas de otimização que surgem em Engenharia Química são:

- Obtenção de desempenho ótimo para um processo, equipamento ou reação. No caso das duas primeiras com foco em projeto e última representada de forma mais comuns em trabalhos técnicos por conversão.
- Ajuste de parâmetros de modelos fenomenológicos a partir de dados experimentais pelas técnicas de interpolação e ajustamento determinando constantes presentes no modelo bem como suas condições de contorno. (EDGAR & HIMMELBLAU, 2001).
- Otimização econômica onde é preciso obter uma solução de compromisso entre *Custos de Investimento Fixo* e *Custos Operacionais*, visando redução de despesa, aumento de lucro como por exemplo uma integração energética no processo global, visando diminuir os gastos de energia do processo (EDGAR & HIMMELBLAU, 2001).

De acordo com Edgar & Himmelblau (2001) os métodos de otimização podem ser divididos em relação a:

Tipo de Função-Objetivo (FO)

- FO Linear
- FO Não-Linear

Número de Parâmetros a Otimizar;

- Otimização Univariável
- Otimização Multivariável

Para resolver problemas de Otimização temos como apoio o MATLAB, já que permite uma ampla variedade de ferramentas como o *fmincon*, *fzero*, *fminsearch*, *fminbnd*. Já que permitem a implementação dos principais algoritmos de otimização existentes na literatura matemática, que incluem desde os métodos Simplex, Programação Linear até os mais complexos representados pela Programação Não Linear, esta última que é a mais utilizada devido às características dos modelos fenomenológicos que estão sendo desenvolvidos pela Engenharia Química.

3. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento da rota GTL foram utilizados dados da literatura, onde primeiro foi definido o uso da Reforma Autotérmica para a produção do gás de síntese, utilizando somente o HYSYS como simulador do seu processo. Para a síntese de Fischer Tropsch, o MATLAB foi utilizado para desenvolver a sua cinética e os balanços de massa e energia envolvidos na sua constituição, tanto para a reação com base no catalisador ferro quanto o uso do catalisador cobalto. Os resultados obtidos então foram acoplados ao HYSYS para que o simulador continuasse o desenvolvimento da rota do processo.

3.1. ANÁLISE TERMODINÂMICA DO PROCESSO

A análise termodinâmica da rota GTL foi realizada com o intuito de escolher os modelos termodinâmicos que propiciassem melhor desenvolvimento na simulação. Com base no descrito por Kim et al. (2009) e observando que o processo trata-se de um sistema visando a produção de uma larga faixa de hidrocarbonetos, o uso de equações de estado (EOS) para prever as propriedades de tais sistemas tem se demonstrado muito eficiente para uma vasta faixa de condições operacionais.

O uso da equação RKS (Redlich-Kwong-Soave) é útil para calcular propriedades termodinâmicas VLE (equilíbrio líquido-vapor), porque o processo GTL é composto de multicomponentes em estado líquido e vapor em que muitas estão em situação de equilíbrio. Logo o modelo RKS foi selecionado como uma equação governante para a determinação dos parâmetros termodinâmicos neste trabalho. Além do mais é necessário utilizar parâmetros termodinâmicos que podem ser aplicados a equação fundamental do estado para a simulação de um processo GTL no

3.2. CONSTRUINDO A SIMULAÇÃO DA ROTA GTL

Como tratado na análise termodinâmica do processo, a equação de estado RKS foi utilizada para tratar de uma mistura de hidrocarbonetos. No HYSYS o modelo está descrito como SRK, e este modelo é utilizado em todo o decorrer do processo, atuando principalmente

na produção do gás de síntese já que durante a síntese de Fischer a reação já é descrita via um algoritmo desenvolvido no MATLAB.

3.2.1. COMPONENTES DA BASE DE DADOS DO SIMULADOR

Pra a realização da simulação foi necessário definir os componentes que serão utilizados durante o decorrer a rota tecnológica, tanto referente a alimentação quanto aos produtos formados de acordo com os processos físico-químicos inerentes a produção dos hidrocarbonetos líquidos. Estes foram definidos com base na literatura e no que é pretendido desenvolver quanto à qualidade e o tipo dos hidrocarbonetos requeridos. Para o último caso já que é enfatizada a produção de diesel, foi definido o uso de componentes parafínicos como resultado principal do processo global. Na Tabela 5 segue os componentes utilizados e seus respectivos nomes no simulador.

TABELA 5. COMPOSTOS PRESENTES NA BASE DE DADOS UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO.

COMPOSTO	NOME NO SIMULADOR
metano	<i>Methane</i>
etano	<i>Ethane</i>
propano	<i>Propane</i>
CO ₂	<i>CO2</i>
O ₂	<i>Oxygen</i>
butano	<i>n-Butane</i>
pentano	<i>N-Pentane</i>
hexano	<i>n-Hexane</i>
heptano	<i>n-Heptane</i>
octano	<i>n-Octane</i>
undecano	<i>n-Nonane</i>
decano	<i>n-Decane</i>
n-undecano	<i>n-C11</i>
n-dodecano	<i>n-C12</i>
n-tridecano	<i>n-C13</i>
n-tetradecano	<i>n-C14</i>
n-pentadecano	<i>n-C15</i>
n-hexadecano	<i>n-C16</i>
n-heptadecano	<i>n-C17</i>
n-octadecano	<i>n-C18</i>
n-nonadecano	<i>n-C19</i>
n-eicosano	<i>n-C20</i>
co	<i>CO</i>
hidrogênio	<i>Hydrogen</i>
Nitrogênio	<i>Nitrogen</i>
Água	<i>water</i>

3.2.2. OPERAÇÕES UNITÁRIAS DESENVOLVIDAS NO SIMULADOR

As operações unitárias desenvolvidas no simulador foram divididas em duas etapas; a produção do gás de síntese por Reforma Autotérmica e a Reação de Fischer Tropsch. A Reforma Autotérmica foi definida com base nas características citadas na dissertação, principalmente no que trata da geração de um produto com menores teores de contaminantes. Com relação à síntese de Fischer, um conjunto de equações matemáticas é utilizado para descrever os balanços de massa e de energia envolvidos e para definir como o reator correspondente a sua cinética irá se comportar no HYSYS. O conjunto de operações envolvidas inclui principalmente reatores de Gibbs e de Conversão, sistemas para controlar a temperatura como condensadores e aquecedores e um separador trifásico para retirar o diesel.

3.2.2.1. Produção do gás de síntese por Reforma Autotérmica

Para iniciar a simulação da Reforma Autotérmica, primeiro foi definido as características operacionais do gás natural utilizado como principal alimentação, este foi definido no simulador com o nome **NG**. Suas características foram baseadas nos dados de BAO et al. (2010) e identificadas na Tabela 6.

TABELA 6. CARACTERÍSTICAS OPERACIONAIS DO GÁS NATURAL	
CONDIÇÕES FÍSICAS DE OPERAÇÃO	VALORES
Taxa mássica de alimentação (kg/h)	900000
Temperatura (°C)	26
Pressão(bar)	26
COMPONENTES	COMPOSIÇÃO (MOL%)
Metano	95,39
Etano	3,91
Propano	0,03
CO ₂	0,59
N ₂	0,08

O vapor de água e oxigênio essencial para a Reforma Autotérmica foram definidos com ambas a mesma pressão do gás natural, mas com temperaturas respectivamente a 100 °C e 227,4°C. Quanto a taxa mássica de cada um, foram utilizadas as ferramentas *Adjust* e a planilha de cálculos *Spreadsheet* para definir seus valores.

O procedimento para definir os valores foi primeiro misturar as três correntes num misturador, em seguida, as correntes tem suas taxas mássicas ajustadas com a ferramenta *Adjust* com ênfase a estabelecer uma corrente de saída (*Mistura*) para o reator de Reforma Autotérmica com uma razão molar de vapor e metano de 1,3 e uma razão molar oxigênio para o metano de 0,6 com base nas características da reação aplicada nas indústrias atualmente. Tais valores foram calculados na ferramenta Spreadsheet denominada **Análise de composições** e baseadas nas características do reator da Reforma Autotérmica anteriormente explicado na seção 2.3.1.3. Ambos estes valores visaram obter uma corrente de mistura com uma razão H_2/CO ao redor de 2.

Após a mistura das correntes, a corrente *Mistura* é aquecida a uma temperatura de 700°C e inserida no reator de reforma. O reator utilizado no simulador foi um reator de Gibbs adiabático com uma queda de pressão de 200 KPa. Este reator é capaz de resolver as reações da Reforma Autotérmica pois os cálculos de equilíbrio termodinâmico do sistema tem como base a minimização da energia livre de Gibbs. Ao término da reação os produtos obtidos são resfriados a 40° C tornando pronto o gás de síntese. A Figura 8 mostra os detalhes das operações unitárias definidas para a geração gás de síntese.

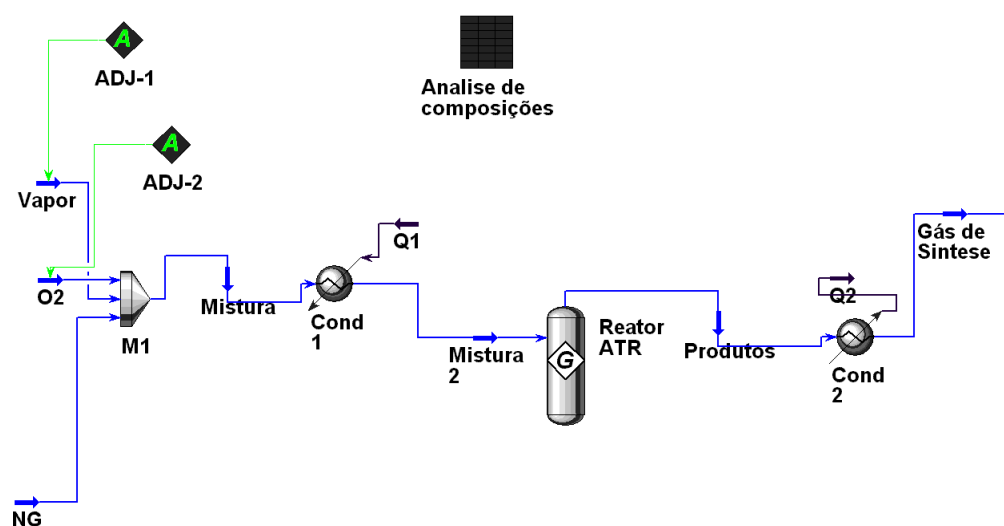


FIGURA 8. GERAÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE POR MEIO DA REFORMA AUTOTÉRMICA

Com o estabelecimento da comunicação HYSYS/MATLAB foi continuado a simulação da rota GTL no HYSYS, onde primeiro dirigimos nossa corrente de gás de síntese a um separador visando retirar o excesso de água que não reagiu, em seguida a corrente sofre um outro aquecimento para uma temperatura de 240° C, esta definida como temperatura ideal para uma síntese de FT a baixa temperatura, pois prioriza a produção de gasóleos parafínicos como diesel e querosene de avião. Logo após a corrente é enviada a um reator de conversão, passo que se iniciará a reação de Fischer Tropsch.

3.2.2.2. Reação de Fischer Tropsch

Para o desenvolvimento da etapa da geração de hidrocarbonetos líquidos, foi necessário o uso do MATLAB para desenvolver sua cinética, em decorrência da dificuldade de implementá-la no HYSYS. Para desenvolver sua cinética, primeiro foi definido o tipo de reator, neste caso um reator multitubular de leito fixo contendo 50 tubos, um comprimento de 12 m e um diâmetro de 4.6 cm; tais valores foram definidos com base no artigo de JESS & CHRISTOPH (2009). Segundo foi levado em consideração o estudo com os seus dois principais catalisadores mais usados industrialmente; ferro e cobalto.

Quanto às características do modelo do reator simulado, foi desenvolvido análise unidimensionais e bidimensionais do reator em estado estacionário e uma análise transiente do processo da síntese de Fischer utilizando de uma sincronização HYSYS/MATLAB em função do tempo; tudo simulado com os dois tipos de catalisadores.

3.2.2.2.1. Processo Estacionário

Para as etapas em estado estacionário a idéia de conexão HYSYS/MATLAB consiste em extrair a conversão e a temperatura de saída do reator resultante do algoritmo desenvolvido no MATLAB para conectá-lo ao HYSYS e desenvolver a produção dos hidrocarbonetos com o uso do modelo de Anderson–Schultz–Flory (ASF), descrito pelas equações 18 ou 19, pois a primeira são para cálculos das frações molares e a segunda para frações mássicas. Nesta dissertação foi escolhida por preferência a equação 18.

$$m_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1} \quad (18)$$

$$\frac{w_n}{n} = \frac{(1 - \alpha)^2 \alpha^n}{\alpha} \quad (19)$$

O parâmetro n representa a cadeia de carbono prevista, entretanto há de destacar nesta equação o parâmetro α , conhecido como fator de probabilidade de crescimento da cadeia, onde este valor é um parâmetro empírico que varia com o tipo de catalisador e tipo de hidrocarboneto requerido, como mostra a Figura 9, obtida a partir dos dados de LANN (1999).

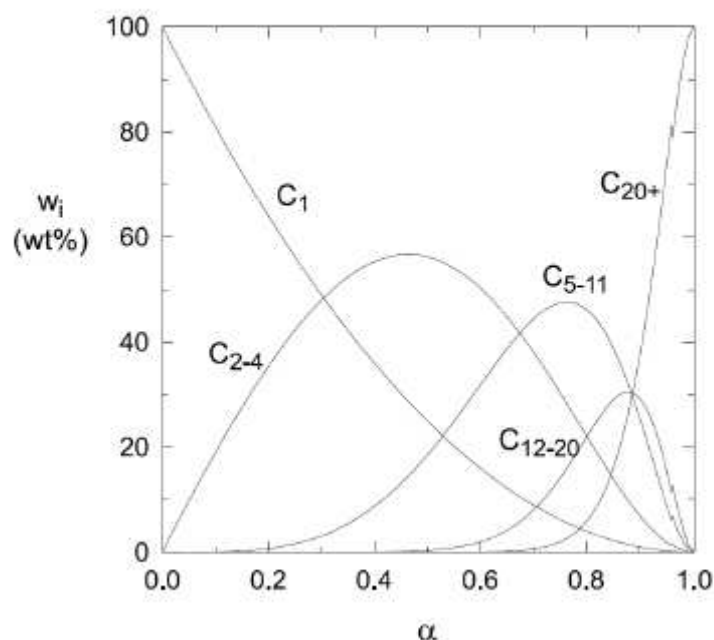


FIGURA 9. DISTRIBUIÇÃO DE ASF (LANN, 1999)

Como o objetivo é obter o diesel, o valor de α foi escolhido como 0.87. O procedimento de comunicação consistiu em aplicar a ferramenta **HSYSLIB**, um algoritmo estrutural disponibilizado pela **MATHWORKS** com a finalidade de permitir a transferência de informações do HYSYS para o MATLAB e vice-versa, tanto para um processo estacionário quanto para um dinâmico.

Para o início da simulação da cinética da síntese de Fischer foi analisado modelos da literatura onde foi possível observar que para o caso de um reator leito fixo, as cinéticas mais

comuns correspondem às equações de balanço pseudo homogêneas. As cinéticas analisadas da literatura para síntese de FT funcionam como um processo de polimerização envolvendo a adição de um carbono a outro para o crescimento da cadeia de hidrocarbonetos. O modelo cinético utilizado é baseado nas etapas da polimerização dos mecanismos de síntese alquil e alquenil e modelado por meio das equações de Langmuir-Hinshelwood.

Com relação aos principais modelos cinéticos foram utilizados os descritos por JESS & CHRISTOPH (2009) e JESS et al (1999) tanto com catalisador ferro e cobalto, quanto em situações unidimensionais e bidimensionais, onde neste último a taxa de reação radial é levado em consideração. Segue abaixo a descrição das cinéticas e equações de balanços utilizados.

3.2.2.2.1. 1. Equações Cinéticas

As equações cinéticas variavam quanto ao tipo de catalisador. As sínteses de FT estão representadas pelas equações 20 e 26 respectivamente para Ferro e Cobalto, onde o Ferro diferentemente do Cobalto além de apresentar a equação da síntese de FT, apresentava também cinética de formação de água (reação de Shift) e metano (equações 21 e 22 respectivamente).

➤ FERRO.

$$r_{m,FT,H_2} = -\frac{dn_{H_2}}{dm_{cat}} = k_{m,H_2,eff,FT} \frac{C_{H_2,g}}{(1 + 1.6 \frac{C_{H_2O,g}}{C_{CO,g}})} \quad (20)$$

$$r_{m,S,H_2} = -\frac{dn_{H_2}}{dm_{cat}} = k_{m,H_2,eff,S} C_{H_2O,g} \quad (21)$$

$$r_{m,M,H_2} = -\frac{dn_{H_2}}{dm_{cat}} = k_{m,H_2,eff,M} C_{H_2,g} \quad (22)$$

$$k_{m,H_2,eff,FT} = 5.1 m^3 kg^{-1} s^{-1} e^{\frac{-52000}{RT}} \quad (23)$$

$$k_{m,H_2,eff,M} = 27.3 m^3 kg^{-1} s^{-1} e^{\frac{-70000}{RT}} \quad (24)$$

$$k_{m,H_2,eff,S} = 155 m^3 kg^{-1} s^{-1} e^{\frac{-70000}{RT}} \quad (25)$$

➤ COBALTO.

$$r_{m,FT,H_2} = -\frac{dn_{H_2}}{dm_{cat}} = k_{m,H_2,LH} \frac{C_{CO,g}}{(1 + K_{CO}C_{CO,g})^2} \quad (26)$$

$$k_{m,H_2,LH} = 0.8 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1} e^{\frac{-87400}{RT}} \quad (27)$$

$$K_{CO} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1} e^{\frac{-66800}{RT}} \quad (28)$$

3.2.2.2.1. 2. Balanços de Massa e Energia

➤ Processo Unidimensional

Com base nos modelos descritos por JESS & CHRISTOPH (2009) e JESS et al (1999), algumas considerações são feitas no processo unidimensional.

- Como o reator de leito fixo utilizado no experimento tem comprimento muito maior que o seu diâmetro e devido à limitação da difusão nos poros no catalisador, este modelo considera idênticas as condições das fases sólidas e fluidas, supondo que a etapa controladora da taxa é a reação química, e condições ideais de fluxo.
- No modelo unidimensional não há nenhuma dispersão, somente gradientes de concentração e temperatura são considerados.

Balanço de Massa

$$-u_s \frac{dC_{H_2}}{dz} = \rho_b \sum r_{m,H_2,i} \quad (30)$$

Balanço de Energia

$$\rho_{mol} c_p u_s \frac{dT}{dz} = \frac{U_{overall} 4(T_{cool} - T)}{d_R} - \rho_b \sum \Delta_R H_i r_{m,H_2,i} \quad (31)$$

➤ Processo Bidimensional

No Processo Bidimensional não ocorre dispersão axial no balanço de massa devido ao comprimento do reator e a limitação dos poros do catalisador. Entretanto ocorre dispersão radial somente no balanço de energia, já que se considera no balanço de massa o termo difusividade efetiva radial (D_r) muito pequeno, podendo então ser desprezado. Para o balanço de energia somente a difusividade térmica axial é negligenciada já que o transporte de energia na direção do escoamento por fluxo convectivo é normalmente muito maior que a condutividade térmica efetiva.

Balanço de Massa

$$-u_s \frac{dC_{H_2}}{dz} = -\epsilon D_r \left(\frac{\partial^2 C_{H_2}}{\partial r^2} + \frac{\partial C_{H_2}}{r \partial r} \right) + \rho \sum_b r_{m,H_2,i} \quad (32)$$

Balanço de Energia

$$p_{mol} c_p u_s \frac{\partial T}{\partial z} = \lambda_{rad} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial T}{r \partial r} \right) - \rho_b \sum \Delta_R H_i r m_{i,H_2} \quad (33)$$

$$\sum \Delta_R H_i r m_{i,H_2} = \sum \Delta_R H_i r m_{FT,H_2} + \sum \Delta_R H_i r m_{M,H_2} + \sum \Delta_R H_i r m_{S,H_2} \quad (34)$$

Condições de Contorno do Balanço de Massa

$$C_{co} = C_{co,in} \quad (z=0) \quad (35)$$

Condições de Contorno do Balanço de energia

$$T = T_{in} \quad (z = 0) \quad (36)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad (r = 0 \text{ e } r = d_{co}) \quad (37)$$

$$-\lambda_{rad} \frac{\partial T}{\partial r} = \alpha_{W,int} (T_{cool} - T) \quad (r = 0.5 d_{R, na parede}) \quad (38)$$

Para cada correspondência modelo e catalisador, as equações de Balanço foram resolvidas. Para os modelos unidimensionais foi utilizado método da Runge –Kutta de quarta ordem, já para os modelos bidimensionais foi utilizado o método das linhas, onde as equações parciais foram discretizadas usando a técnica de diferenças centradas e logo em seguida o

conjunto de equações diferenciais obtidos resolvidos pelo método da Runge –Kutta de quarta ordem. A partir dos resultados obtidos para cada modelo/catalisador a conversão do CO e a temperatura de saída foram direcionadas ao HYSYS com o uso do HYSYSLIB para a ferramenta *Spreadsheet do HYSYS* denominada **FT**. Nesta mesma ferramenta os valores de conversão e de temperatura de saída foram direcionados na produção de 20 hidrocarbonetos parafínicos seguindo o modelo de distribuição de produtos de Anderson-Schulz-Flory (ASF) desenvolvida numa outra *Spreadsheet com o nome Modelo ASF*. Por esta equação a conversão total obtida é distribuída as 20 equações estequiométricas dos 20 hidrocarbonetos colocados no HYSYS a partir do reator de conversão seguindo a proporção da equação de ASF.

O reator de conversão utilizado no HYSYS visa emular um reator de leito fixo. Como no simulador é necessário estabelecer as reações, foi realizada as reações para todos os 20 parafínicos escolhidos de acordo com a equação³⁹.



- Após então o tratamento matemático para a execução da reação e a conexão entre os softwares HYSYS e MATLAB , os produtos do reator são direcionados a um condensador Cond4, onde os gás e resfriado a uma temperatura de 50 °C . A corrente resfriada é levada a um separador trifásico onde ocorre uma nova separação dos hidrocarbonetos líquidos em leves , Diesel e Pesados, sendo que nesta última corrente está presente o excesso de água que ainda estava presente após da reação de FT . Onde a faixa de diesel é destacada contendo os hidrocarbonetos de peso médio na faixa de C10 –C20. O separador trifásico à grosso modo representa o papel que indústria do refino desempenharia neta etapa da rota *GasTo-Liquid*. Na figura 10 é destacado o fluxograma resultante da síntese Fischer Tropsch.

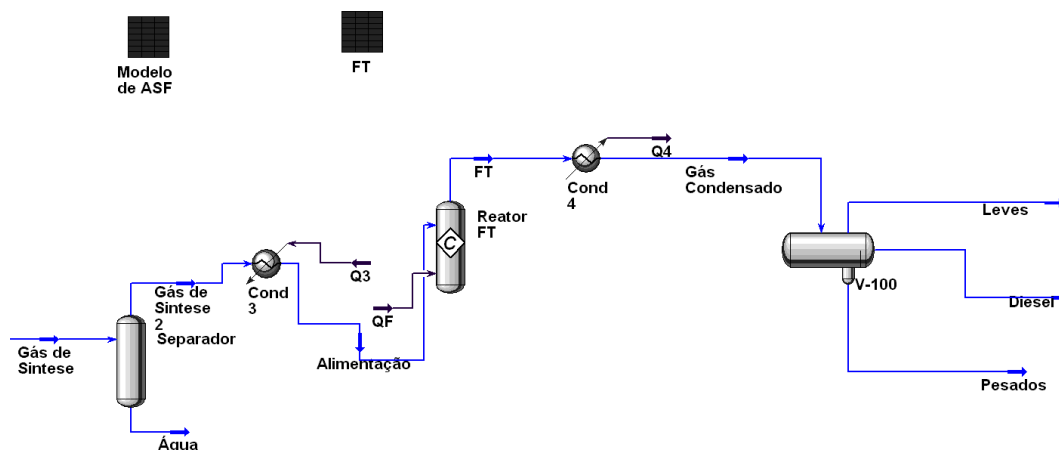


FIGURA 10. FLUXOGRAMA DO DESENVOLVIMENTO DA SÍNTESE DE FISCHER TROPSCH

3.2.2.2.2. Processo Dinâmico

Para o desenvolvimento do processo dinâmico, um balanço diferente foi formulado com base no descrito por Fogler no seu livro *Elements of Chemical Reaction Engineering* ao tratar de reatores tubulares, onde é considerado um modelo unidimensional do reator mas em termos de parâmetros que varia no decorrer do tempo.

No modelo desenvolvido é considerado novamente um reator de leito fixo mas somente com variações axiais de suas propriedades. Os modelos matemáticos seguem nas equações 40 e 41.

$$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial t} + u_s \frac{\partial C_{H_2}}{\partial z} = \rho_b \sum r_{m,H_2,i} \quad (40)$$

$$\rho_{mol} c_p \frac{\partial T}{\partial t} + u_s \rho_{mol} c_p \frac{\partial T}{\partial z} = \rho_b \sum (-\Delta_R H_i) r_{m,H_2,i} + \frac{U_{overall} 4(T_{cool} - T)}{d_R} \quad (41)$$

As características deste modelo se assemelha a um reator tubular devido as aproximações feitas decorrentes das características do reator como ter comprimento muito maior que o seu diâmetro e devido à limitação da difusão nos poros no catalisador. Para realizar um intercâmbio **HSYSY/MATLAB**, existe uma diferença de velocidade entre os softwares, principalmente no que rege a aplicação de métodos numéricos. O que foi feito foi avaliar para um mesmo tempo real de simulação, como os dois softwares se comportavam. Enquanto o HYSYS seguia o tempo real de simulação, o MATLAB apresentava-se mais rápido. Repetindo as avaliações, foi determinado um passo de integração médio para o Range

kutta do MATLAB, para que assim os tempos de ambos os softwares estivessem sincronizados para um determinado intervalo de tempo. O tempo de definido de simulação foi de 1 min em escala real, pois foi avaliado que a rota GTL se estabilizava rapidamente chegando ao estado estacionário. O Fluxograma do processo está representado na figura 11.

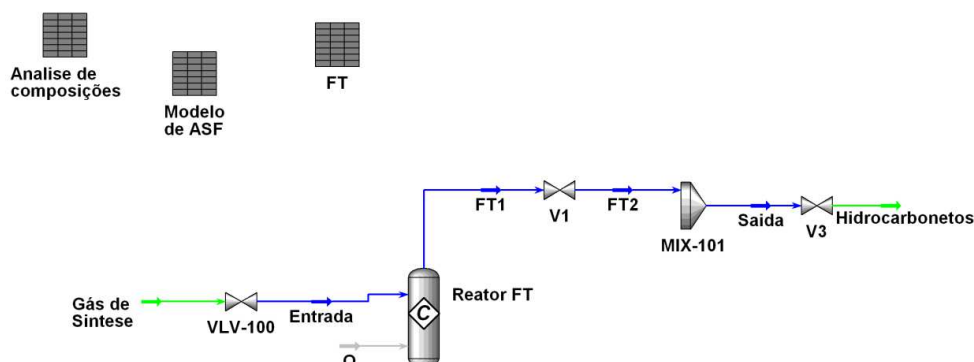


FIGURA 11. FLUXOGRAMA DO PROCESSO DINAMICO DA SINTESE DE FISCHER TROPSCH

3.3. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

Para avaliar como alguns parâmetros físicos influenciavam no comportamento da temperatura e conversão do reator, foi feita uma análise de sensibilidade com o intuito de determinar o comportamento para etapa final do trabalho que é a otimização do processo.

Para o processo unidimensional foi escolhida as variáveis velocidade de entrada da corrente (u_s), temperatura do fluido refrigerante (T_{cool}) e o coeficiente global de transferência de calor (U). Para o processo bidimensional foram escolhidos a velocidade de entrada da corrente (u_s), temperatura do fluido refrigerante (T_{cool}), coeficiente de transferência de calor na parede α_{pw} do tubo, condutividade térmica radial (λ_{rad}).

Em seguida foi feita uma análise de sensibilidade em termos de parâmetros cinéticos, onde foram incluídas energias de ativação e constantes cinéticas visando inferir como eles poderiam influenciar na conversão e temperatura final.

3.4. OTIMIZAÇÃO

A otimização do processo teve como meta aumentar a conversão de CO (Função Objetivo), mas mantendo as características operacionais de produção, definidas como as restrições do problema, como por exemplo, a temperatura de funcionamento da reação para não prejudicar a produção de hidrocarbonetos. Como o objetivo da rota GTL é a produção de Diesel, foi estabelecido temperaturas para o funcionamento da síntese de *Fischer Tropsch* a baixa temperatura LTFT, pois ela ocorre a uma faixa de 200 a 240°C

Os Parametros que foram utilizados para aumentar a conversão do proceso de forma segura variou para o tipo de modelo usado. Para o modelo unidimensional os parametros utilizados foram velocidade do gás (u_s), Temperatura do fluido de Resfriamento do reator (T_{cool}) e o coeficiente global de transferencia de calor (U). Para o processo bidimensional foram escolhidos a velocidade de entrada da corrente (u_s), temperatura do fluido refrigerante (T_{cool}), coeficiente de transferência de calor na parede (α_w) do tubo, condutividade térmica radial (λ_{rad}).

A otimização foi feita utilizando a ferramenta do MATLAB conhecida como *fmincon*, que permite a determinação de máximos e mínimos de funções multivariáveis com restrições. A Otimização Cinética visou aumentar a conversão, mas somente com base nos parâmetros cinéticos como os fatores pré exponenciais e as energias de ativação. Neste tipo de otimização, foram obedecidas às restrições do processo com base novamente na síntese de *Fischer Tropsch* a baixa temperatura LTFT.

4. RESULTADOS

Os Resultados são explanados de duas formas: A Reforma Autotérmica e a síntese de Fischer Tropsch, onde são detalhados o comportamento de ambas. Em seguida é descrito os resultados das análises de sensibilidade e as otimizações realizadas.

4.1. REFORMA AUTOTÉRMICA

Como dito anteriormente, a Reforma Autotérmica foi escolhida, devido à faixa de temperatura de funcionamento ser mais branda e com o uso de catalisadores foi possível gerar um gás de síntese livre de fuligem e com teores menores de contaminantes como amônia e HCN. A temperatura na corrente **Produtos** resultante do reator ATR foi 1098° C, valor este que esta acordo com a literatura. Após o resfriamento da corrente foi obtido as seguintes condições operacionais e a composição do gás de síntese representado pela corrente **Gás de Síntese** no simulador com seus resultados apresentados nas Tabelas 7 e 8:

TABELA 7. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO GÁS DE SÍNTESE

CONDIÇÕES OPERACIONAIS	VALOR
Temperatura (°C)	1098
Pressão (bar)	18
Fluxo mássico (kg/h)	3081000

TABELA 8. COMPOSIÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE OBTIDO

COMPOSIÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE (% MOLAR)	VALOR
Metano	0,0791
CO ₂	4,9456
O ₂	0
H ₂ O	26,7062
N ₂	0,0198
CO	18,7933
H ₂	49,456

Nestas condições foi obtido uma corrente de gás de síntese com uma razão H_2/CO de 2,63. Para avaliar o quanto poderia ser ajustado esta razão, para atingir a faixa ideal foi observado o efeito das razões molares de vapor/ metano (S/C) e oxigênio/metano (O/C) nas correntes de entrada e por conseqüência analisar o quanto a temperatura de saída do reator ATR variava, os resultados são demonstrados graficamente nas figuras 12, 13, 14 e 15

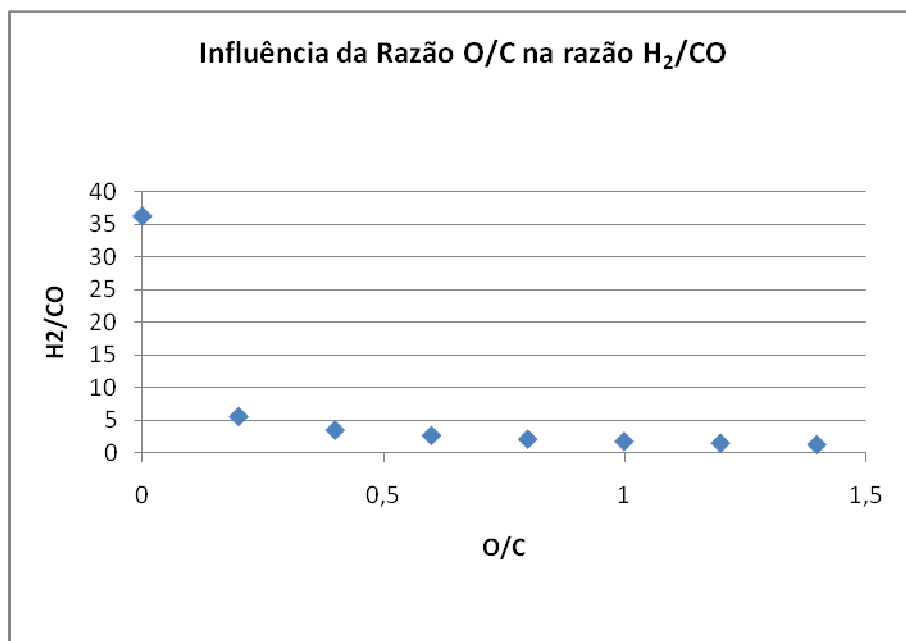


FIGURA 12. INFLUÊNCIA DA RAZÃO O/C NA RAZÃO H_2/CO

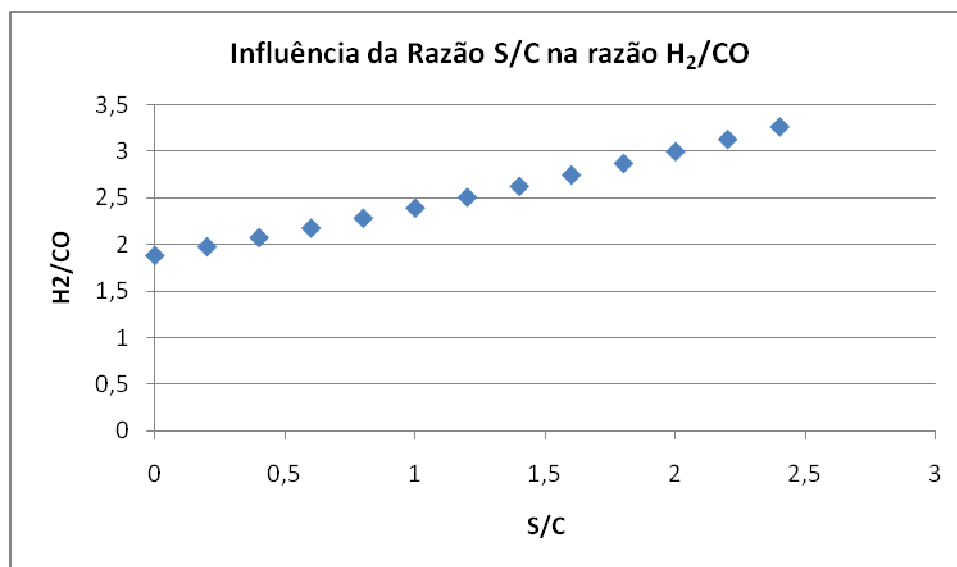


FIGURA 13. INFLUÊNCIA DA RAZÃO S/C NA RAZÃO H_2/CO

Com relação aos resultados obtidos referentes às Figuras 12 e 13, observa-se que aumentando a razão de O/C na entrada do reator ATR ocorre uma diminuição da razão H_2/CO já para o aumento da razão S/C aumenta a razão H_2/CO . Estas observações são úteis para identificar qual melhor forma de distribuir a alimentação no reator ATR, para obter um gás de

síntese de melhor qualidade e melhor direcionados a sua conversão para produção de hidrocarbonetos desejados.

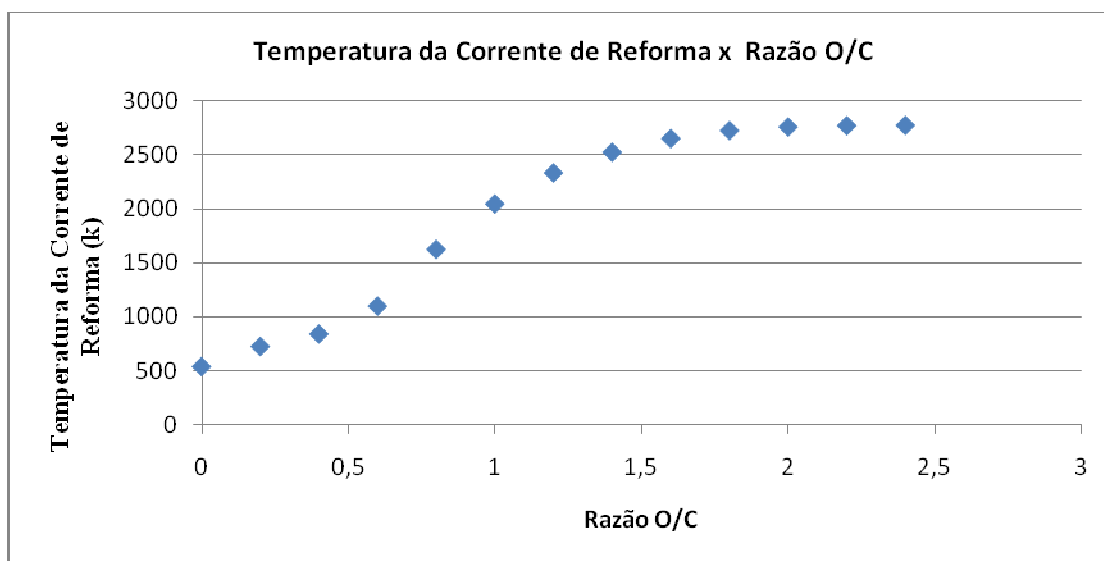


FIGURA 14. INFLUÊNCIA DA RAZÃO O/C NA T_{ATR}

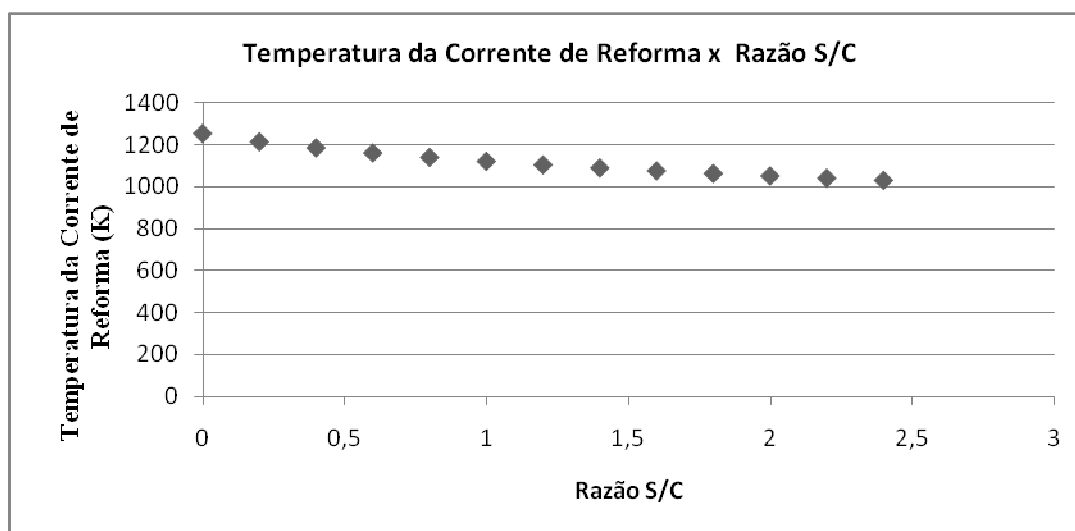


FIGURA 15. INFLUÊNCIA DA RAZÃO S/C NA T_{ATR}

Com relação às figuras 14 e 15 é observado que as razões O/C e S/C aumenta e diminui respectivamente a temperatura de reação do reator ATR (T_{ATR}), uma característica que ao ser bem avaliada permite determinar um bom controle operacional da temperatura, não permitindo uma degradação dos componentes do gás de síntese e nem avarias no reator, caso apresentem temperatura excessivas, pois o reator ATR opera a uma faixa de $\pm 1000^{\circ}\text{C}$. Com

base nestas informações para obter um gás de síntese de qualidade, as razões molares O/C e S/C são de 0.6 e 0.4 respectivamente o que dá uma razão H_2/CO de 2,075 e uma temperatura de saída do reator de 1190 °C, valores dentro da especificação necessária industrialmente, tornando seguro seu direcionamento para o Reator de FT.

4.2. SÍNTESE DE FISCHER

Com referência aos resultados obtidos com a síntese de Fischer Tropsch, isto é demonstrado por tipo de modelo e seu correspondente catalisador. As avaliações é em relação á conversão obtida, temperatura de saída atingida, e as características do diesel obtido.

4.2.1. MODELO UNIDIMENSIONAL-CATALISADOR FERRO

Com o uso do modelo unidimensional para o catalisador ferro temos demonstrado nas figuras 16 e 17 os respectivos perfis de temperatura e da concentração dos principais componentes químicos presentes no gás de síntese CO , H_2 , H_2O , CO_2 , N_2 e CH_4 .

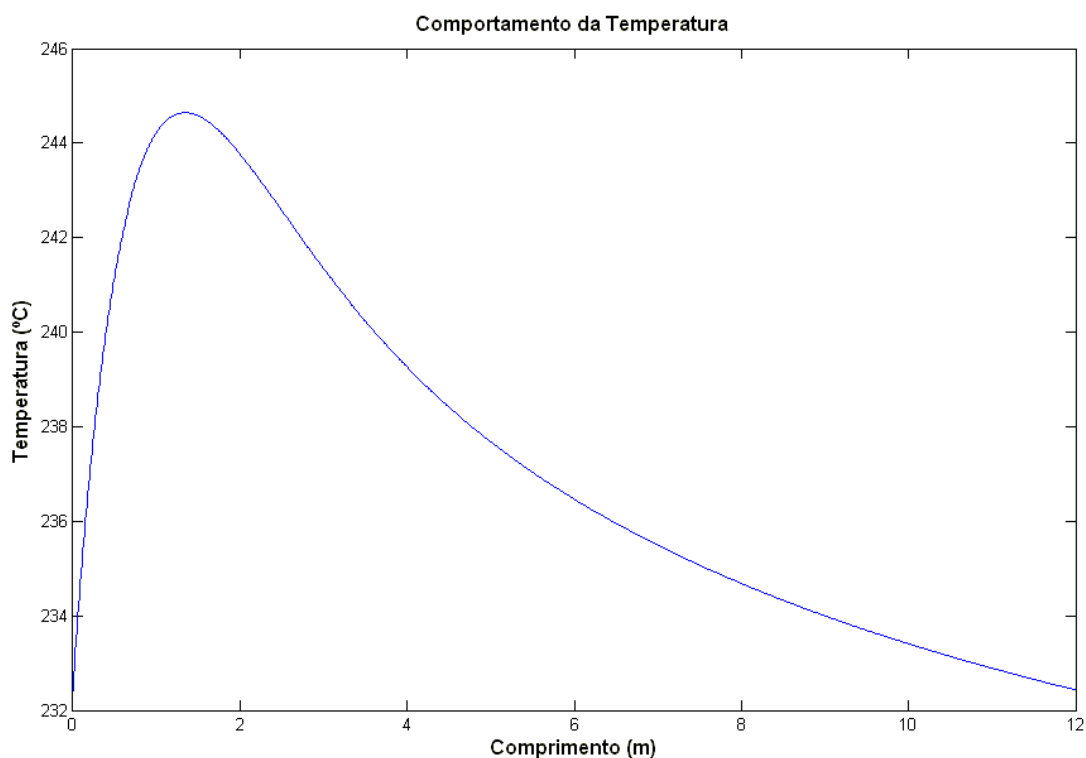


FIGURA 16. PERFIL DE TEMPERATURA DO MODELO UNIDIMENSIONAL-CATALISADOR FERRO

A figura 16 demonstra o comportamento da temperatura durante todo o comprimento do reator, onde de acordo com o gráfico temos uma temperatura de saída de 232,42 °C, valor adequado para um processo a baixa temperatura (LTFT), útil para a produção de diesel e que impede a degradação dos componentes, da deterioração do catalisador e dos produtos produzidos. Nesta a etapa a temperatura tem grande importância sendo bastante influenciada pelas características da reação e temperatura do fluido refrigerante que circula o reator.

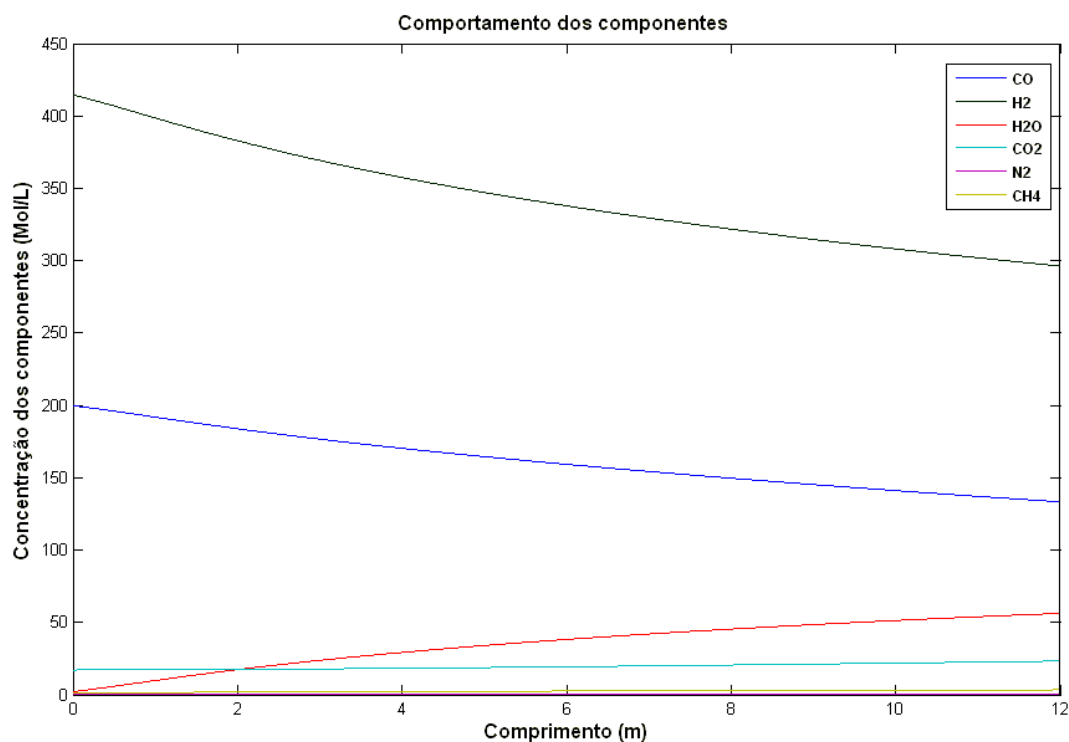


FIGURA 17. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO MODELO UNIDIMENSIONAL-CATALISADOR FERRO

Para conversão de CO obtivemos um valor de 33,24% característico do catalisador. Os resultados da simulação foram comparados com resultados da literatura para confirmar a confiabilidade do modelo de simulação, o que demonstrou que a simulação apresentou uma boa condição de trabalho, já que industrialmente o catalisador ferro apresenta conversões entre 30 a 40 %. A conversão pode ser aumentada variando características do reator como temperatura do fluido refrigerante, vazão e razão H_2/CO no gás de síntese, este último ficou ao redor de 2,075, valor considerado ideal para um bom funcionamento da unidade FT geral.

Se fosse usado para o catalisador ferro a razão próxima a um, poderia ocorrer a tendência de se formar olefinas. Aumentando sua razão é sacrificado o catalisador em função de se forma parafinas para poder ser comparado sua eficiência com o do cobalto.

A faixa de hidrocarbonetos foi analisada por meio do FT- diesel, para avaliar se a distribuição foi adequada. Suas características operacionais seguem na Tabela 9.

TABELA 9. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO DIESEL

CONDIÇÕES OPERACIONAIS	VALOR
Temperatura (°C)	50
Pressão (bar)	23,5
Fluxo mássico (kg/h)	57543
COMPOSIÇÃO DO DIESEL (% MOLAR)	VALOR
Metano	0,23
CO ₂	0,89
O ₂	0,00
H ₂ O	0,16
C2-C9	39,12
C10 –C20	57,29
CO	1,32
H ₂	0,99
N ₂	0,00

A Tabela 9 mostra boa concordância com o esperado na obtenção de diesel não só de acordo com a literatura, como o que ocorre industrialmente nas refinarias. Com uma faixa de C10 –C20 de aproximadamente 57,29%, o catalisador ferro poderia ser considerado o mais adequado para um diesel de boa qualidade, entretanto por sua baixa conversão devido a reações secundárias, o uso de ferro perde importância frente ao cobalto, além do mais a vazão obtida é menor que o obtido pelo cobalto, que demonstrado nas seções da dissertação a seguir e há uma maior vazão de metano em comparação ao cobalto, logo o valor de 57,29%, pode ser enganoso se não for comparado ao resultado global da corrente de diesel. Outro detalhe a ser considerado é que não foi incluído na simulação as olefinas, logo fica claro que mesmo trabalhando com compostos parafínicos no HYSYS o ferro não é um bom catalisador. Quanto a quantidade de contaminantes o gás de síntese apresenta menores teores de compostos

nocivos que o petróleo, assim o FT-diesel, apresenta ser mais limpo que o diesel comum, o que desgastaria menos os maquinários das indústrias e os motores dos veículos de transporte.

4.2.2. MODELO UNIDIMENSIONAL-CATALISADOR COBALTO

Com o uso do modelo unidimensional para o catalisador cobalto temos um mesmo procedimento de avaliação, já que nos referimos a um comportamento na direção longitudinal do reator, entretanto algumas características apresentam-se mais relevantes como um maior aumento da conversão do CO. Os perfis de temperatura e conversão são demonstrados nas figuras 18 e 19.

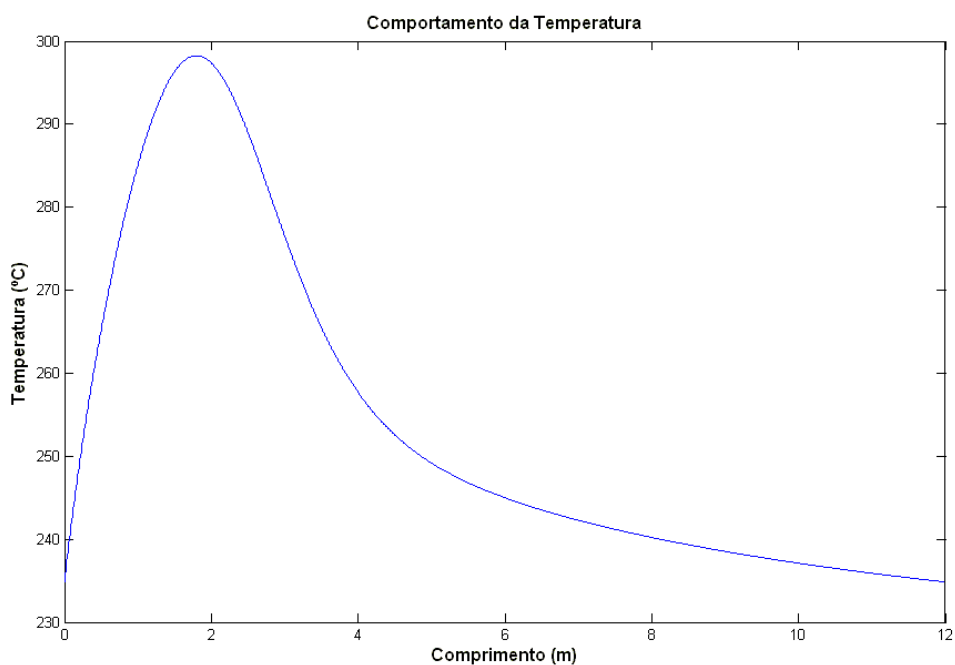
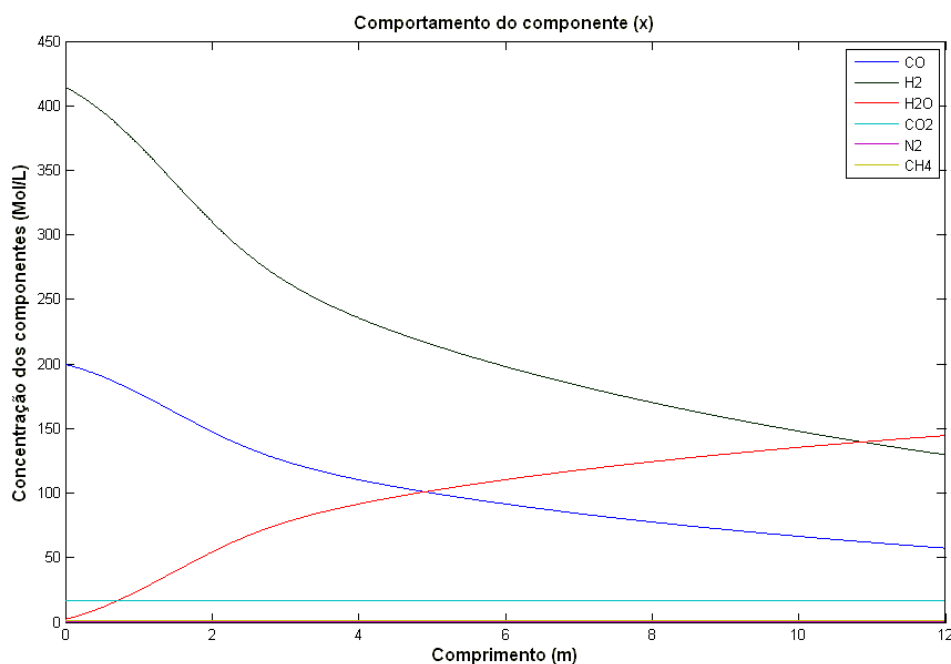


FIGURA 18. PERFIL DE TEMPERATURA DO MODELO UNIDIMENSIONAL-CATALISADOR COBALTO

De acordo com a figura 18, obtemos uma temperatura de saída 234,85 °C. O comportamento da temperatura é mais agudo do que o demonstrado com catalisador ferro. Isso pode ser explicado pelas características cinéticas do cobalto, caracterizado por ser mais ativo que o ferro, dada a característica exotérmica da reação de FT e também por seu processo não haver reações secundárias como a reação de Shift, nem a formação de metano na qual permitira o uso do CO e H₂ para outros fins além do objetivo desejado.



FIGU

RA 19. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO MODELO UNIDIMENSIONAL-CATALISADOR COBALTO

Com base na figura 19 a mesma explicação citada no perfil de temperatura se torna valida novamente. Neste caso o cobalto adquire uma conversão de 71,27%, valor superior ao ferro. Uma observação a mais pode ser analisada, pois para este modelo unidimensional, o cobalto torna-se mais atraente para seu uso da Síntese de Fischer Tropsch do que o ferro, garantias essas, pois sua estrutura molecular ser mais adequada a reações de baixa temperatura e formação de hidrocarbonetos parafínicos. Quanto aos hidrocarbonetos formados, a faixa de diesel formado segue na tabela 10.

TABELA 10. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO DIESEL - MODELO UNIDIMENSIONAL/COBALTO

CONDIÇÕES OPERACIONAIS	VALOR
Temperatura (°C)	50
Pressão (bar)	23,5
Fluxo mássico(kg/h)	288180
COMPOSIÇÃO DO DIESEL (% MOLAR)	VALOR
Metano	0,07
CO₂	1,99
O₂	0,00
H₂O	0,16
C2-C9	64,57
C10 –C20	31,11
CO	1,25
H₂	0,84
N₂	0,00

A Tabela 10 com referência ao diesel obtido com o uso do cobalto demonstra concordância não só de acordo com o que se espera da literatura, como o que ocorre industrialmente nas refinarias. Com uma faixa de C10 –C20 de aproximadamente 31,11%, um menor teor de metano considerado adequada para um diesel de boa qualidade. A diferença da concentração da faixa de C10 –C20 em relação ao obtido pelo ferro é devido ao aumento da concentração da faixa C2-C9 de hidrocarbonetos parafínicos resultado normal para o que se espera do cobalto. Deste ponto já se observa a superioridade do cobalto, devido à maior conversão e produção de compostos parafínicos.

4.2.3. MODELO BIDIMENSIONAL – CATALISADOR FERRO

Com o uso do modelo bidimensional para o catalisador ferro suas avaliações são representadas nas figuras 20 e 21 onde representam os respectivos perfis de temperatura do reator e da concentração do CO no reator.

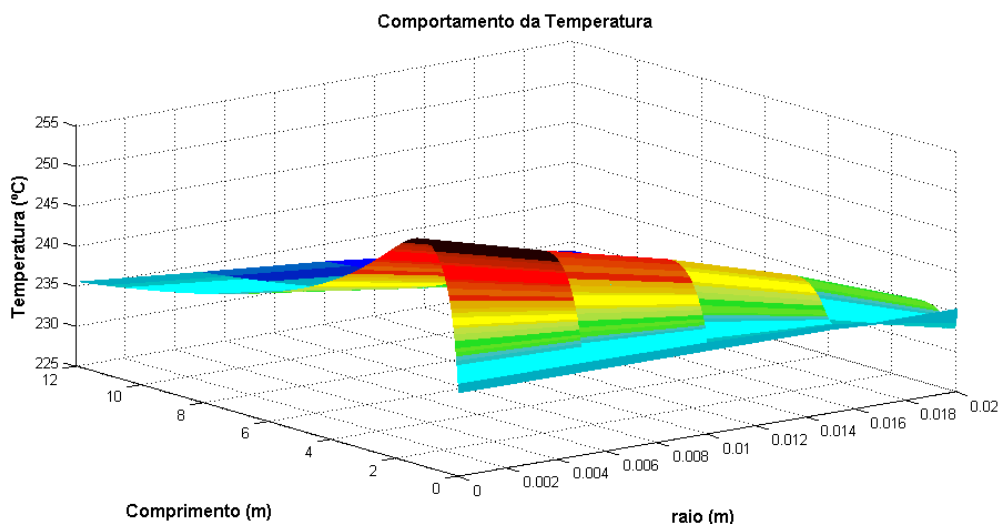


FIGURA 20. PERFIL DE TEMPERATURA DO MODELO BIDIMENSIONAL-CATALISADOR FERRO

Para o uso do modelo bidimensional é procurado fazer uma avaliação mais realística do comportamento da reação envolvida no reator, considerando também o eixo radial do reator. Para o perfil de temperatura da figura 20, foi obtida uma temperatura de saída de 232.39 °C. Valor que se mantém coerente, mesmo com a mudança do modelo, conservando a integridade da reação e do reator, para uma reação de Fischer Tropsch que visa à produção de parafínicos. Novamente nesta etapa bidimensional as condições cinéticas e temperatura do fluido refrigerante são importantes.

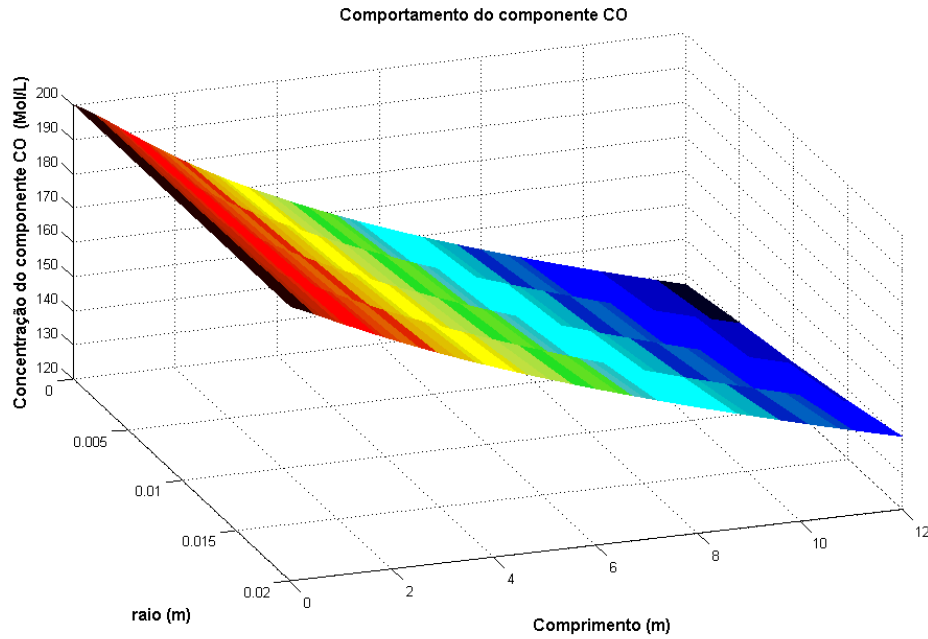


FIGURA 21. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO MODELO BIDIMENSIONAL-CATALISADOR FERRO

Para o perfil de concentração é obtida uma conversão de CO de 32,80% que comporta-se como o perfil unidimensional, este fator é levado em conta já que se despreza no balanço de massa o termo difusidade efetiva radial (D_r), onde de acordo com a literatura, experimentos realizados comprovam tal aproximação. A tabela 11 demonstra as características do FT-diesel obtido na reação.

TABELA 11. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO DIESEL- MODELO BIIDIMENSIONAL/FERRO

CONDIÇÕES OPERACIONAIS	VALOR
Temperatura (°C)	50
Pressão (bar)	23,5
Fluxo mássico(kg/h)	56800
COMPOSIÇÃO DO DIESEL (% MOLAR)	VALOR
Metano	0,23
CO ₂	0,88
O ₂	0,00
H ₂ O	0,16
C2-C9	38,86
C10 –C20	57,56
CO	1,32
H ₂	0,99
N ₂	0,00

A Tabela 11 apresenta características aproximadas com o modelo unidimensional, pois as características operacionais são proporcionais. Mostrando que o modelo unidimensional pode ser considerado tão bom quanto o bidimensional. A faixa de C10 –C20 de aproximadamente 57,56%, da sustentação a comparação, mas deve claro levar em conta as características globais do diesel e da simulação para não o considerar o catalisador ferro melhor que o cobalto. As explicações são as mesmas ao referido no modelo unidimensional.

4.2.4. MODELO BIDIMENSIONAL - CATALISADOR COBALTO

Com o uso do modelo unidimensional para o catalisador cobalto faz-se a comparação com o modelo correspondente ao ferro demonstrado nas figuras 22 e 23, novamente com o uso dos perfis de temperatura e da concentração do CO no reator.

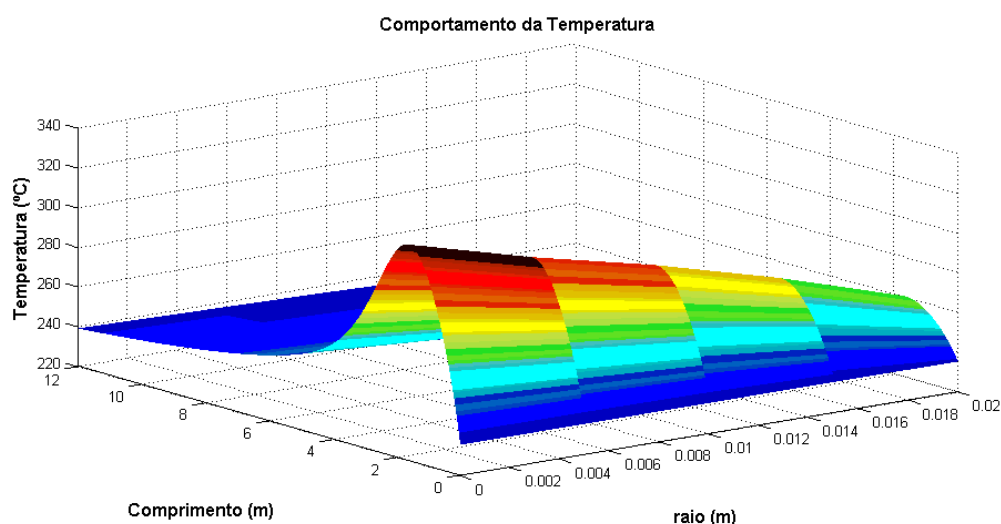


FIGURA 22. PERFIL DE TEMPERATURA DO MODELO BIDIMENSIONAL-CATALISADOR COBALTO

Para o perfil de temperatura do cobalto na figura 22, foi obtida uma temperatura de saída de 235.30°C. Valor dentro da especificação da produção de parafínicos. Novamente um perfil mais agudo, o que leva a perceber maior adequação do cobalto as características da reação de Fischer Tropsch, já que seu comportamento é mais estável e apresenta melhor comportamento com a natureza exotérmica da reação de FT.

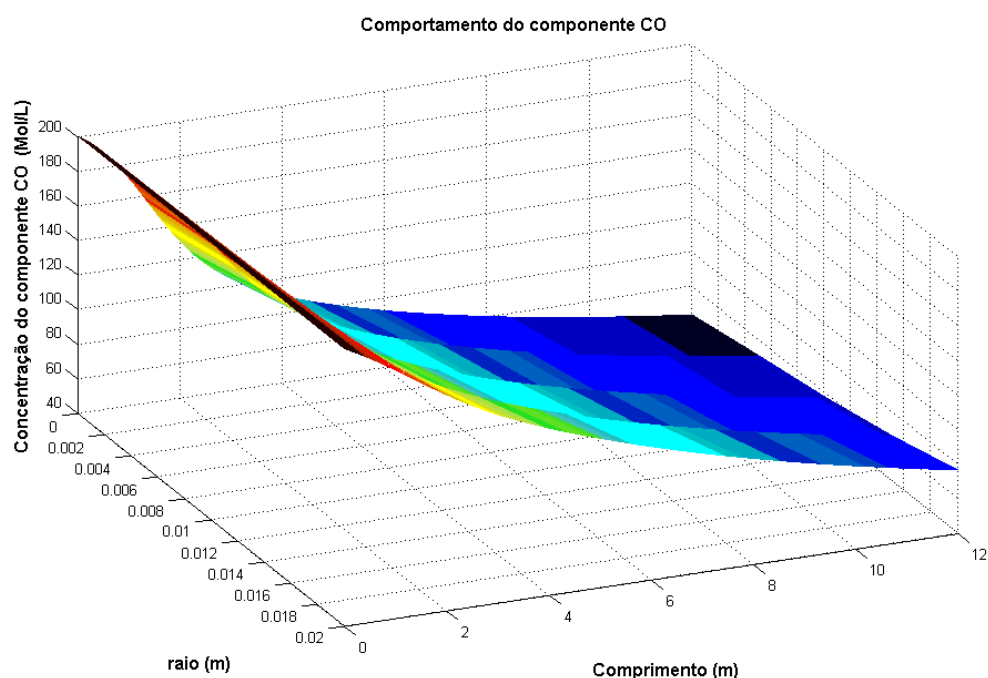


FIGURA 23. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO MODELO BIDIMENSIONAL-CATALISADOR COBALTO

Para o perfil de concentração da figura 23 é obtida uma conversão de Co de 70,60%, maior que o ferro, já que demonstra ser o cobalto mais apropriado a rota GTL, um detalhe fica pelo perfil ser semelhante ao modelo unidimensional, onde tanto para o cobalto como ao que aconteceu ao ferro o termo difusividade efetiva radial (D_r) é desprezado por experimentos citados na literatura especializada. Os resultados referentes as características operacionais do diesel segue na tabela 12.

TABELA 12. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO DIESEL - MODELO BIDIMENSIONAL /COBALTO

CONDIÇÕES OPERACIONAIS	VALOR
Temperatura (°C)	50
Pressão (bar)	23,5
Fluxo mássico (kg/h)	283948
COMPOSIÇÃO DO DIESEL (% MOLAR)	VALOR
Metano	0,07
CO₂	1,95
O₂	0,00
H₂O	0,16
C2-C9	64,29
C10 –C20	31,42
CO	1,25
H₂	0,85
N₂	0,00

A Tabela 12 com referência ao diesel obtido com o uso do cobalto demonstra aproximação com o modelo unidimensional. Uma faixa de C10 –C20 de aproximadamente 31,42% e um menor teor de metano considerado adequada para um diesel de boa qualidade. A diferença da concentração da faixa de C10 –C20 em relação ao obtido pelo ferro é explicado anteriormente já que há um aumento da concentração da faixa C2-C9 de hidrocarbonetos parafínicos, a influência das características do diesel global, como maior vazão obtida e as condições impostas no simulador com somente a presença de parafínicos.

4.2.5. MODELO DINÂMICO

Para o estudo do modelo dinâmico, realizar um intercâmbio sincronizado **HSYSY/MATLAB**, foi o diferencial deste modelo, já que existe uma diferença de velocidade entre os softwares, principalmente no uso do Range Kutta, quando é levado em conta o passo do tempo no método numérico. O tempo de definido de simulação foi de 1 minuto em tempo real, pois foi avaliado durante o funcionamento do modelo que era aproximadamente neste intervalo de tempo que a rota GTL se estabilizava. Os perfis de temperatura de temperatura e conversão são demonstrados na s figuras 24 e 25 para o catalisador ferro e 25 e 26 para o catalisador cobalto.

CATALISADOR FERRO

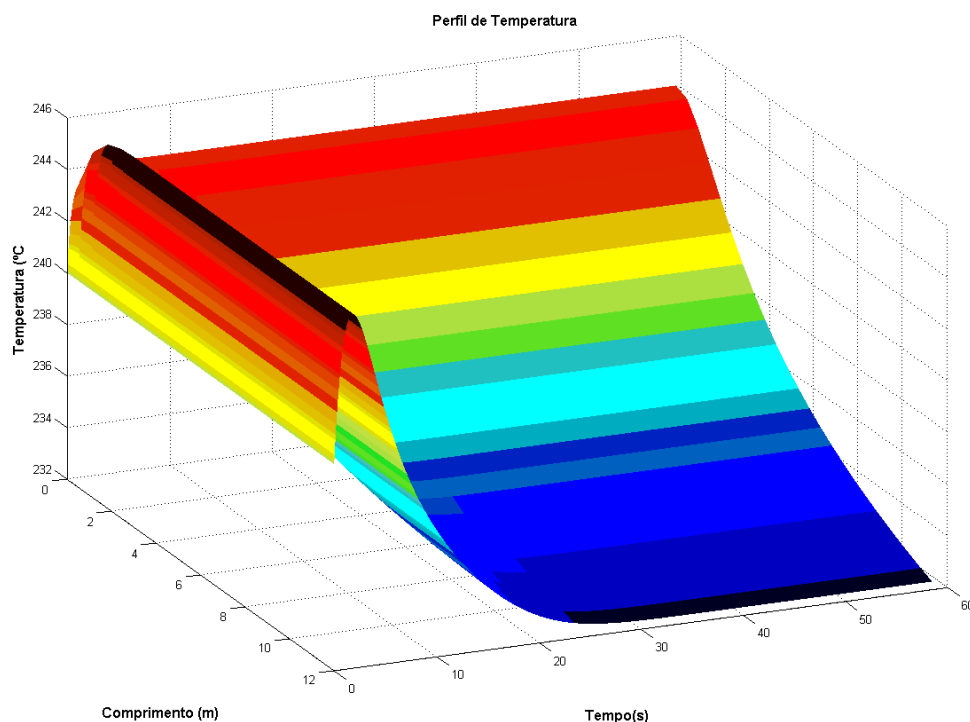


FIGURA 24. PERFIL DE TEMPERATURA DO MODELO DINÂMICO-CATALISADOR FERRO

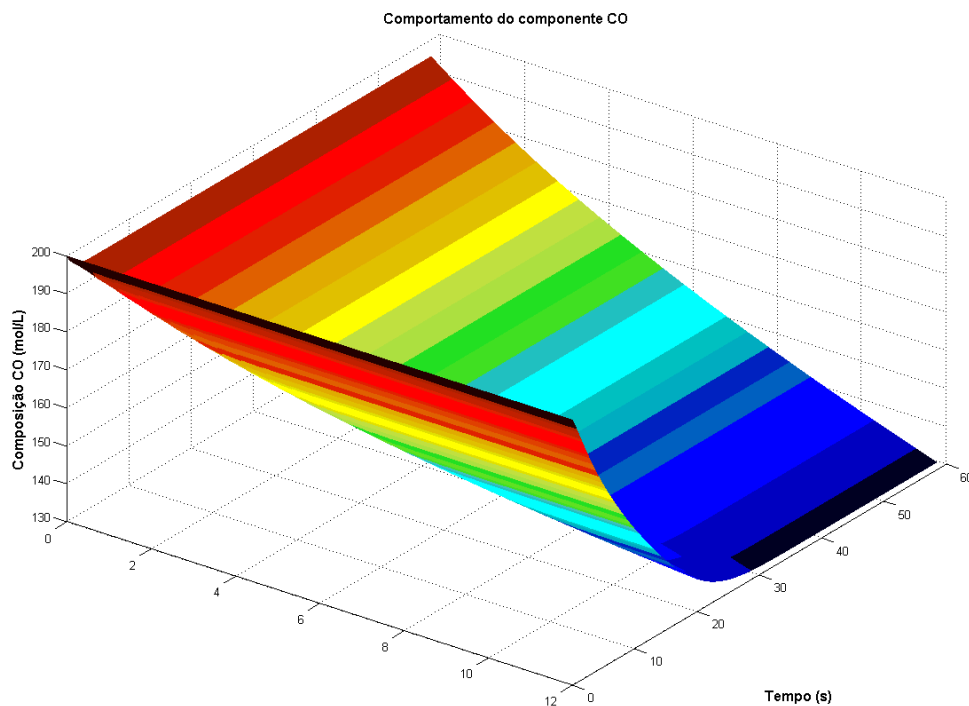


FIGURA 25. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO MODELO DINÂMICO -CATALISADOR FERRO

De acordo com as figuras 24 e 25, o perfil de temperatura e conversão comporta-se da mesma forma que o modelo estacionário e unidimensional do ferro, obtendo uma conversão de aproximadamente de 33,99% e uma temperatura de saída de 237,21°C. A idéia de mostrar o comportamento dinâmico do processo é observar que além de ser possível linkar dois softwares diferentes, foi importante observar como é o comportamento da síntese de Fischer Tropsch, pois é uma reação que dentro das condições em que foi imposta no interior de um reator tubular atinge o estado estacionário de forma rápida. Quanto a conexão entre os softwares utilizados existe uma consideração que deve ser levada em conta, quanto à velocidade de ambos e o numero de testes que devem ser feitos ate chegar num ponto ótimo de intervalo de tempo de conexão, já que ate então não existe um método estrutural para conectar estes softwares.

CATALISADOR COBALTO

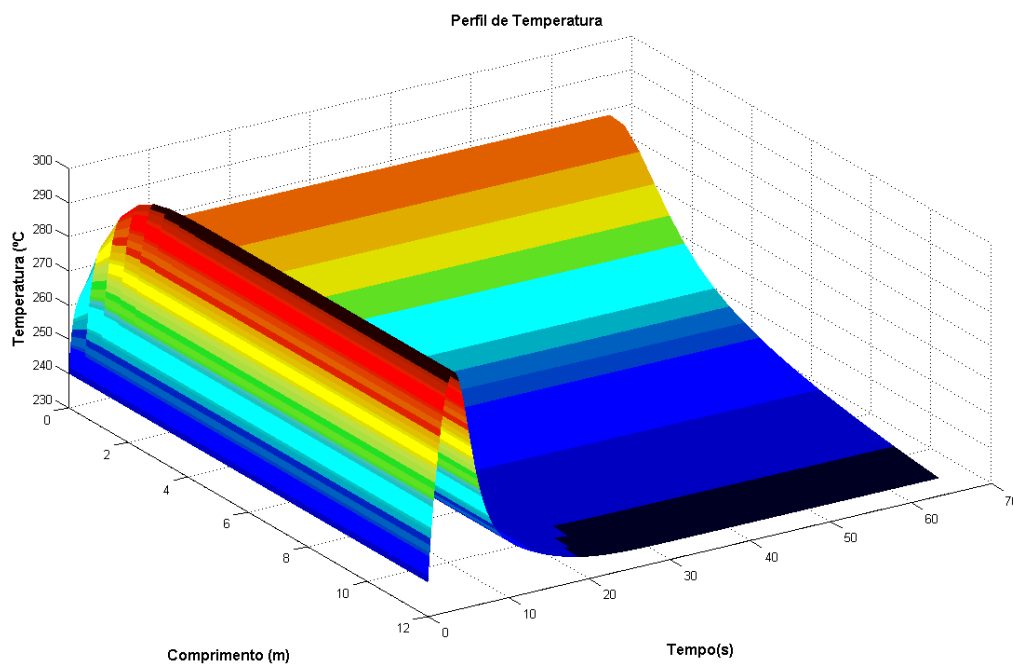


FIGURA 26. PERFIL DE TEMPERATURA DO MODELO DINÂMICO-CATALISADOR COBALTO

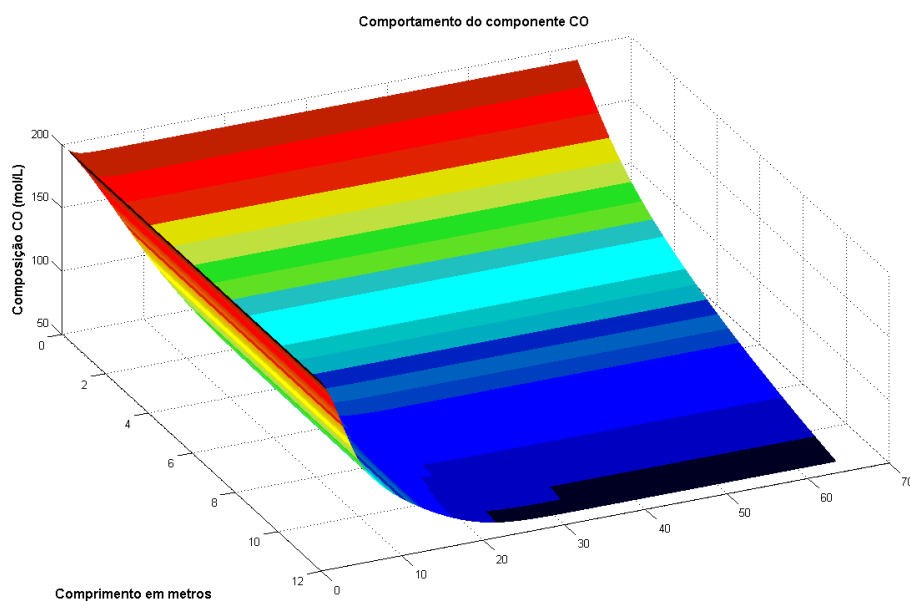


FIGURA 27. PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DO MODELO DINÂMICO-CATALISADOR COBALTO

Com relação à simulação do modelo dinâmico do cobalto, os resultados referentes as figuras 26 e 27 teve uma conversão de aproximadamente de 70,50% e uma temperatura de saída de 252,50°C. A simulação teve uma característica mais qualitativa do que quantitativa pois as simulação unidimensionais e bidimensionais do cobalto já mostravam as suas qualidades superiores ao ferro, logo que pode se dizer desta simulação é que o cobalto é superior ao ferro, no que tange ao foco de produção de parafínicos.

4.3. ANALISE DE SENSIBILIDADE DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS

As análises de sensibilidade visaram avaliar como o processo se comporta em função de algumas variáveis chave e como elas influenciam na conversão de CO e a temperatura do reator, tanto para os modelos unidimensionais quanto os bidimensionais do catalisador ferro e cobalto.

4.3.1. ANALISE DE SENSIBILIDADE UNIDIMENSIONAL FERRO

Velocidade

Para a análise da influência da velocidade segue abaixo as figuras 28 e 29.

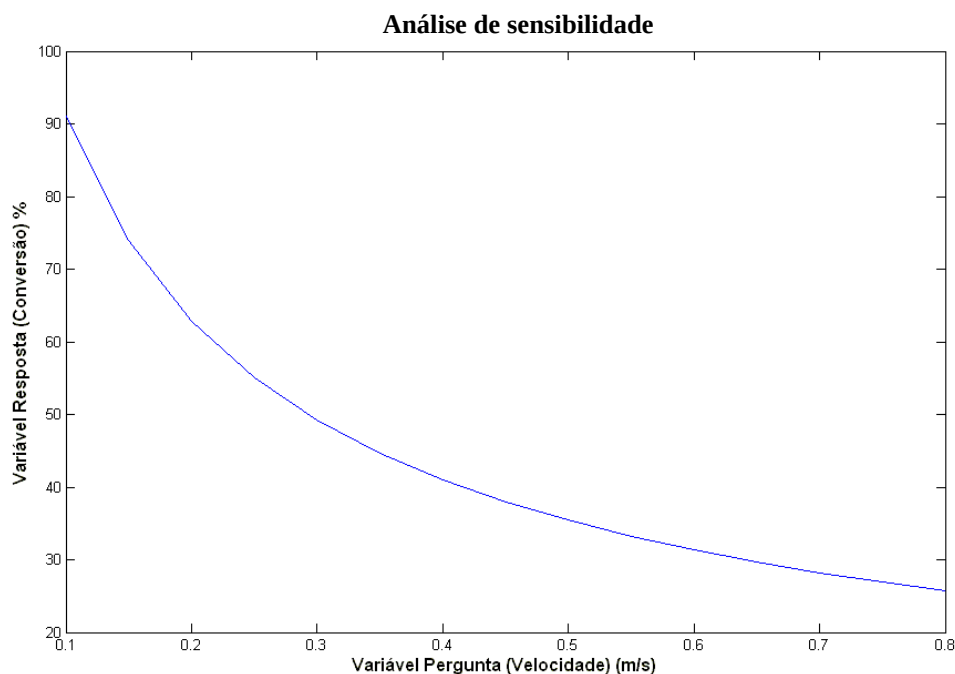


FIGURA 28. PERFIL DE CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE (MODELO UNIDIMENSIONAL-FERRO)

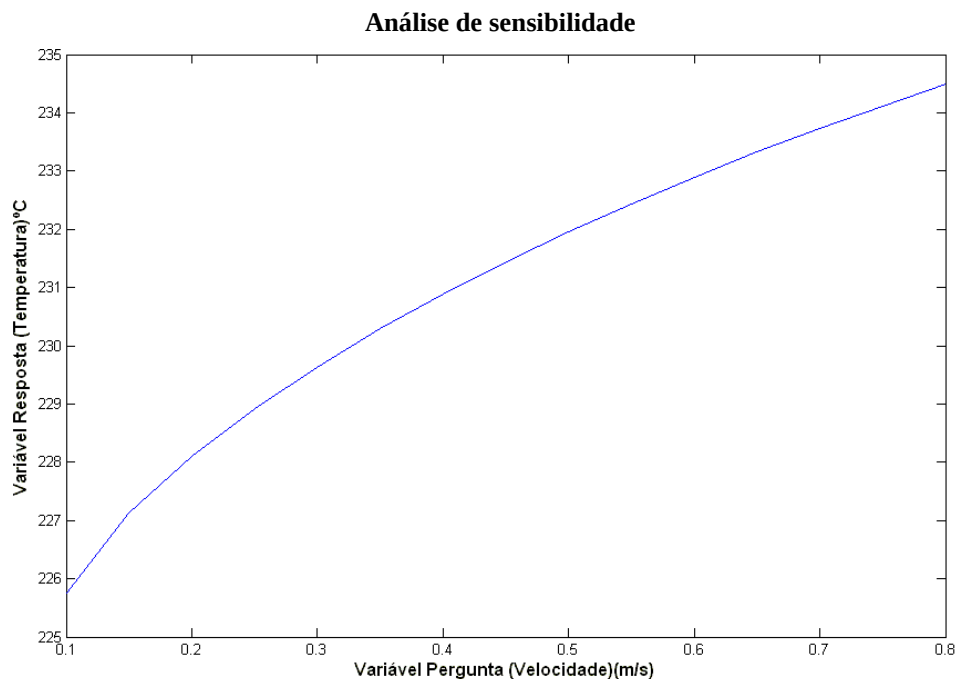


FIGURA 29. PERFIL DE TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE (MODELO UNIDIMENSIONAL-FERRO)

De acordo com as figuras 28 e 29 a velocidade permite o aumento da temperatura e diminuição da conversão. Isso é possível de identificar devido a sua participação nos balanços físicos do processo que no caso é uma relação positiva de ganho.

Temperatura de Resfriamento

Para a análise da influência da Temperatura de Resfriamento segue abaixo as figuras 30 e 31.

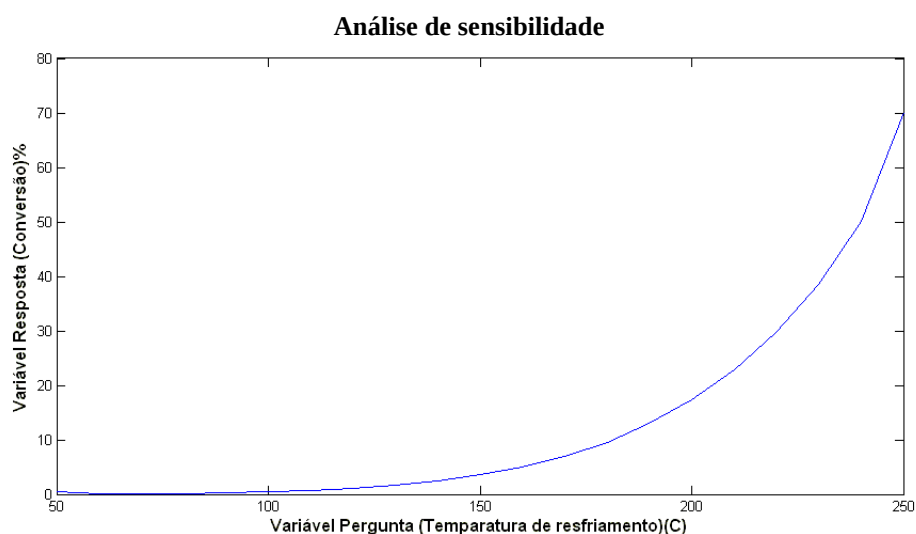


FIGURA 30. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO (MODELO UNIDIMENSIONAL-FERRO)

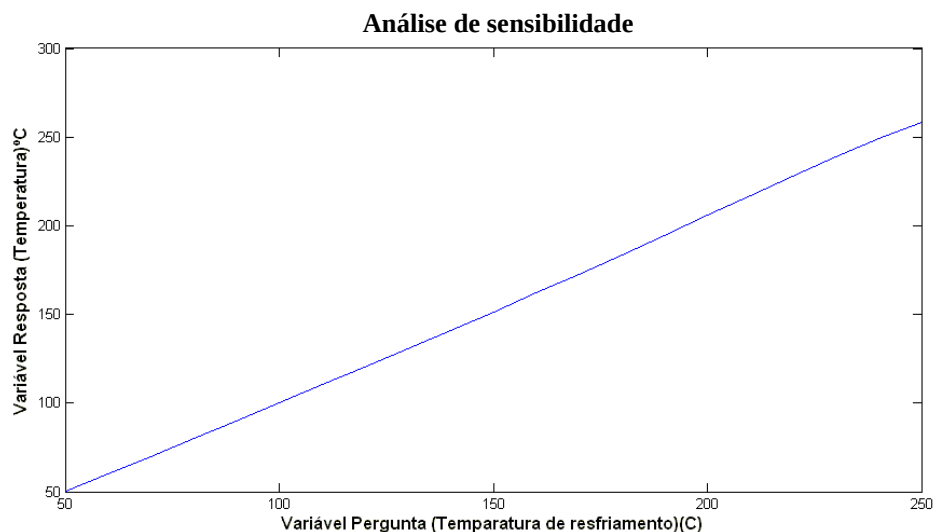


FIGURA 31. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO (MODELO UNIDIMENSIONAL-FERRO)

Com base na temperatura de resfriamento do reator, percebe-se que ela favorece a conversão e temperatura do reator de forma proporcional, que impede que a natureza exotérmica da reação degrade os produtos.

Coefficiente global de Calor.

Para a análise da influência do Coeficiente global de Calor, segue abaixo as figuras 32 e 33.

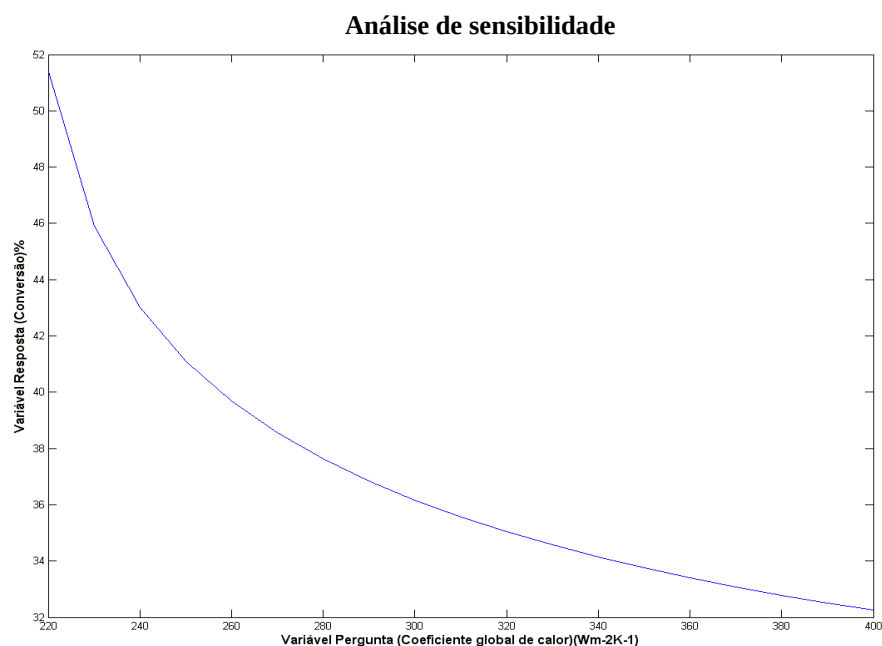


FIGURA 32 PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR (MODELO UNIDIMENSIONAL-FERRO)

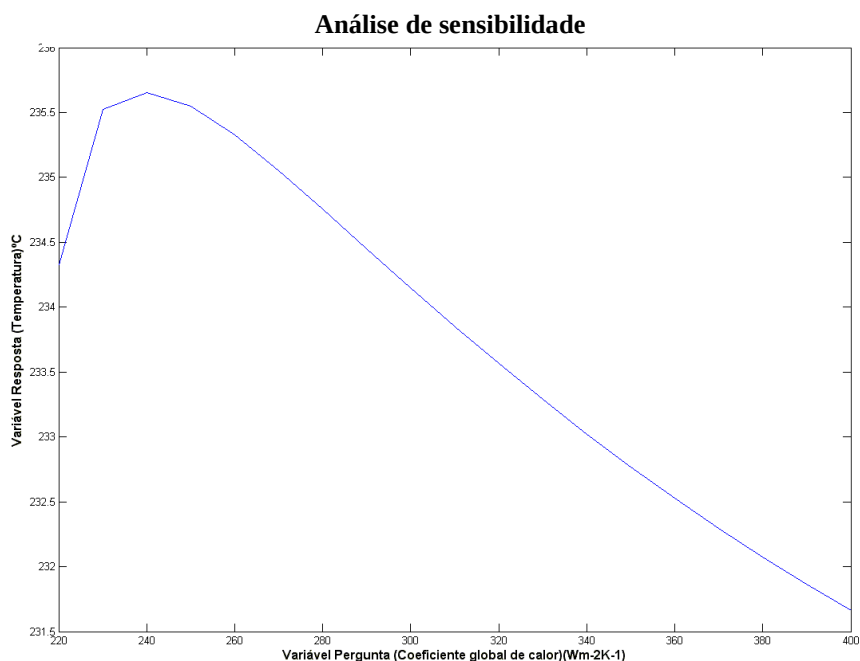


FIGURA 33. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR (MODELO UNIDIMENSIONAL-FERRO)

Com base no coeficiente global de calor nota-se que sua participação apresenta um controle de temperatura de baixa eficiência, pois cria problemas para a conversão, já que o diminui seu rendimento no processo, permitindo degradação dos produtos já que há um aumento excessivo da temperatura.

4.3.2. ANALISE DE SENSIBILIDADE UNIDIMENSIONAL COBALTO

Velocidade

A análise da influência da velocidade segue abaixo nas figuras 34 e 35.

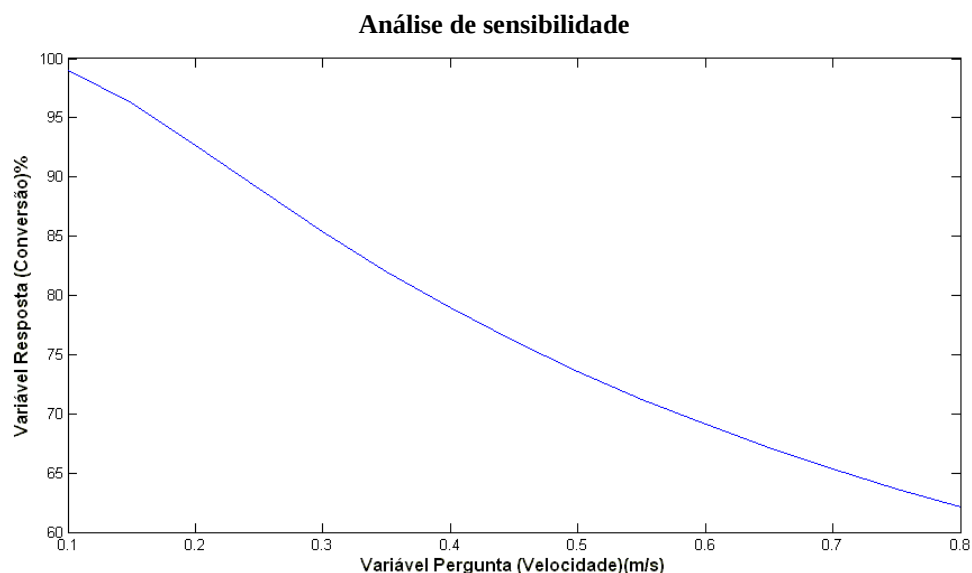


FIGURA 34. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE (MODELO UNIDIMENSIONAL-COBALTO)

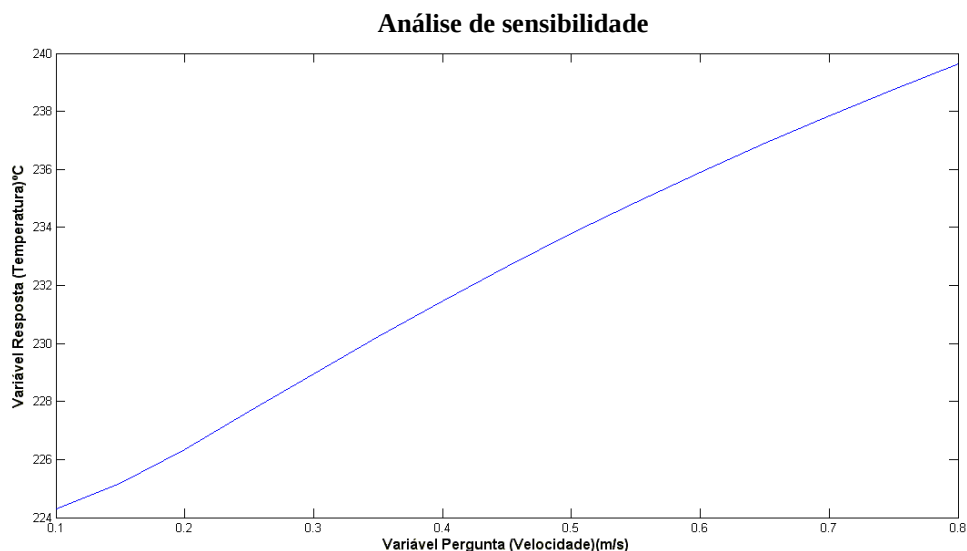


FIGURA 35. PERFIL DE TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE (MODELO UNIDIMENSIONAL - COBALTO)

Semelhante ao que ocorre com o ferro a velocidade permite o aumento da temperatura e diminuição da conversão. Característica definida pela forma como esta expressa os balanços físicos do processo.

Temperatura de Resfriamento

A análise da influência da Temperatura de resfriamento é representada nas figuras 36 e 37.

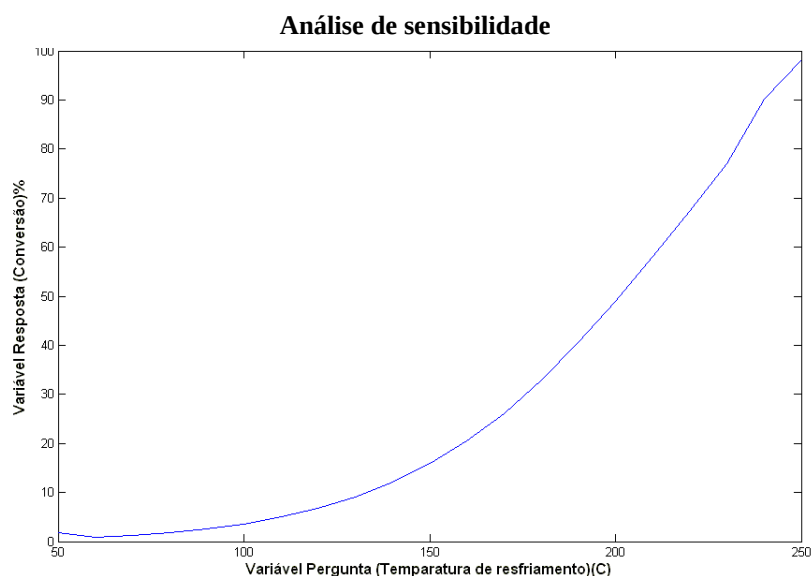


FIGURA 36. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO (MODELO UNIDIMENSIONAL - COBALTO)

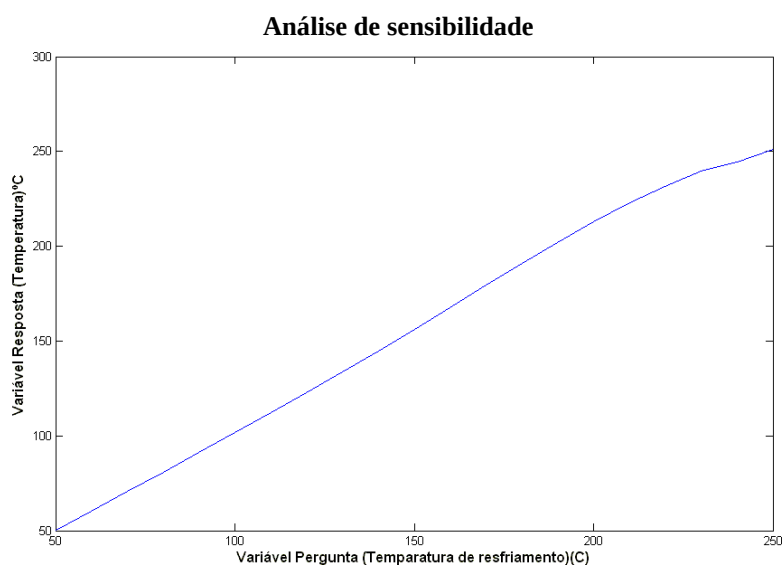


FIGURA 37. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO (MODELO UNIDIMENSIONAL - COBALTO)

O comportamento da temperatura de resfriamento para o catalisador cobalto, atinge um grau de semelhança com o ferro sendo, pois permite um maior aumento da conversão. Explicação definida em termos da natureza da reação ser fortemente exotérmica.

Coeficiente global de Calor.

A influência o coeficiente global de calor segue nas figuras 38 e 39

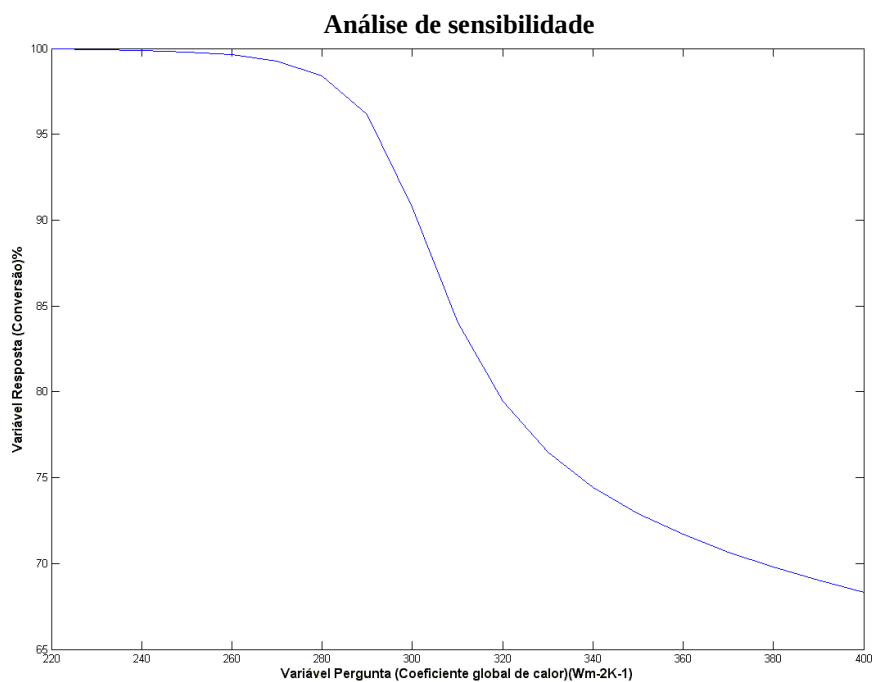


FIGURA 38. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR (MODELO UNIDIMENSIONAL - COBALTO)

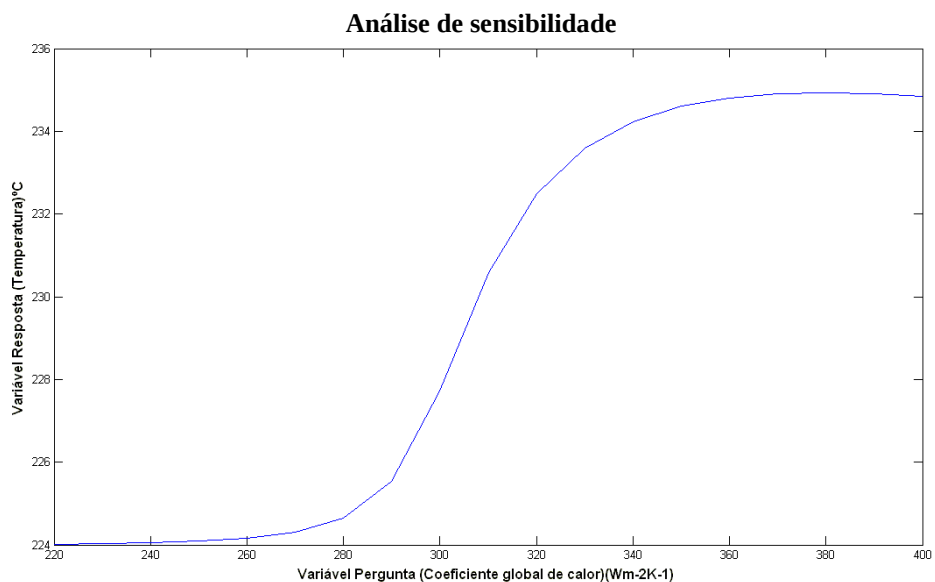


FIGURA 39. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR (MODELO UNIDIMENSIONAL - COBALTO)

Para o cobalto, para uma mesma faixa de variação do coeficiente de calor a temperatura aumenta e atinge a uma faixa próxima da estabilização e a conversão diminui. Tal situação ocorre, pois o parâmetro coeficiente global de transferência de calor permite uma excessiva transferência de calor prejudicando o controle de temperatura.

4.3.3. ANALISE DE SENSIBILIDADE BIDIMENSIONAL FERRO

Velocidade

Para a análise da velocidade segue abaixo as figuras 40 e 41 com o perfil de conversão e temperatura obtida.

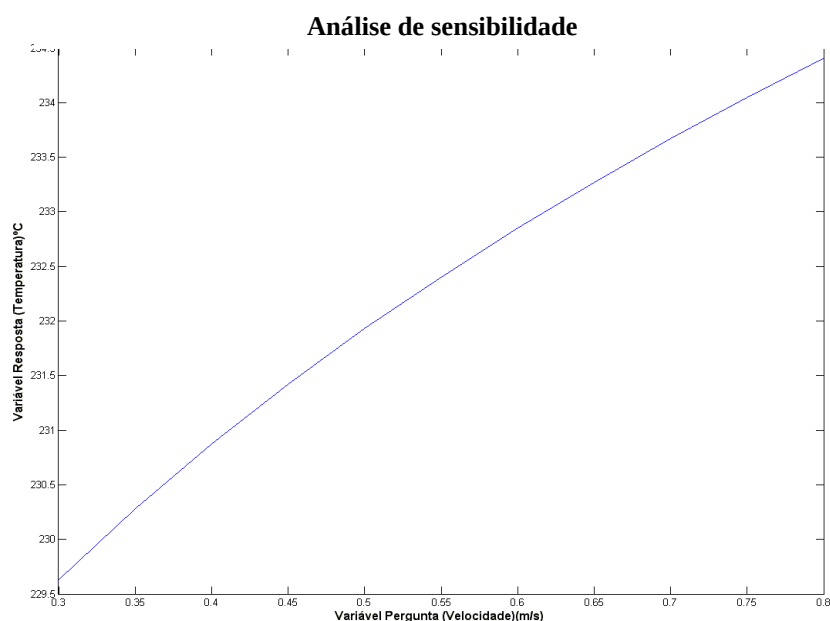


FIGURA 40. PERFIL DE TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE (MODELO BIIDIMENSIONAL - FERRO)

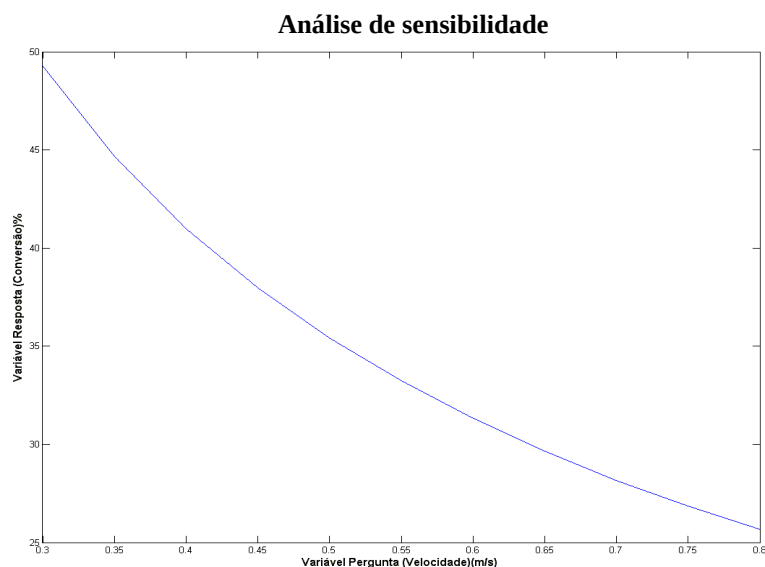


FIGURA 41. PERFIL DE CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE (MODELO BIIDIMENSIONAL - FERRO)

Da mesma forma que ocorre com o ferro no modelo unidimensional a velocidade permite o aumento da temperatura e diminuição da conversão. Com base no argumento que é possível de prever pelos balanços físicos.

Coeficiente de transferência de calor na parede do tubo

A influência do parâmetro Coeficiente de transferência de calor na parede do tubo é descrito pelos perfis das figuras 42 e 43.

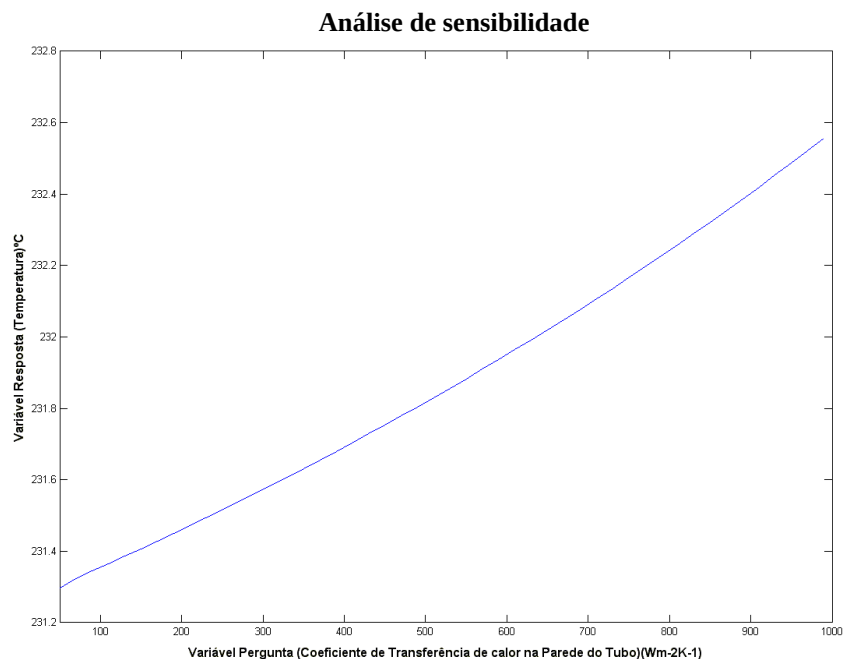


FIGURA 42. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA PAREDE DO TUBO (MODELO BIIDIMENSIONAL - FERRO)

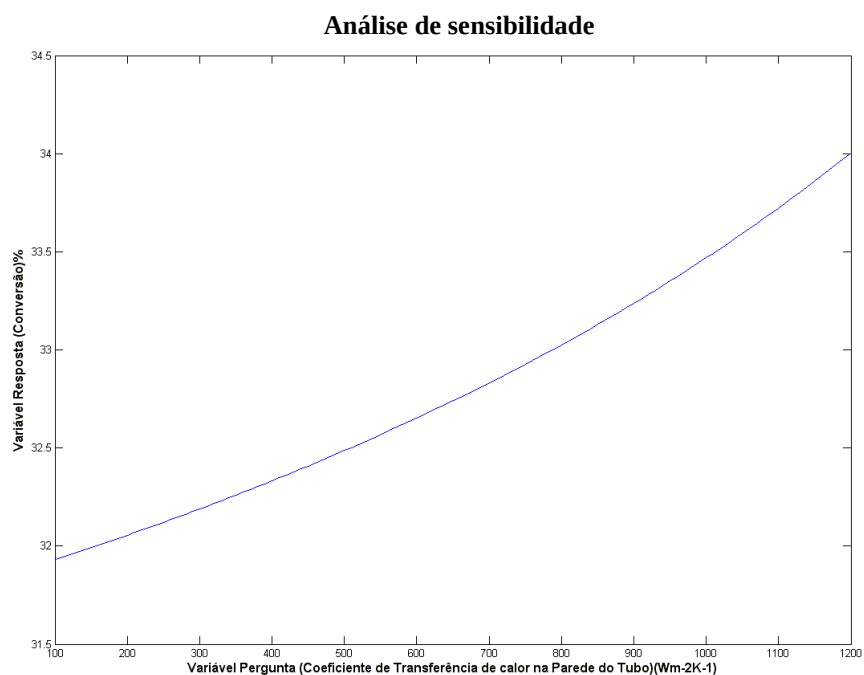


FIGURA 43. PERFIL DE CONVERSÃO EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA PAREDE DO TUBO (MODELO BIIDIMENSIONAL - FERRO)

O coeficiente de transferência de calor na parede do tubo permite tanto o aumento da conversão quanto da temperatura já que permite a rápida transmissão de calor das reações correntes de matéria prima e produtos não reator.

Temperatura do fluido refrigerante

A influência do parâmetro Temperatura do fluido refrigerante é descrito pelos perfis das figuras 44 e 45.

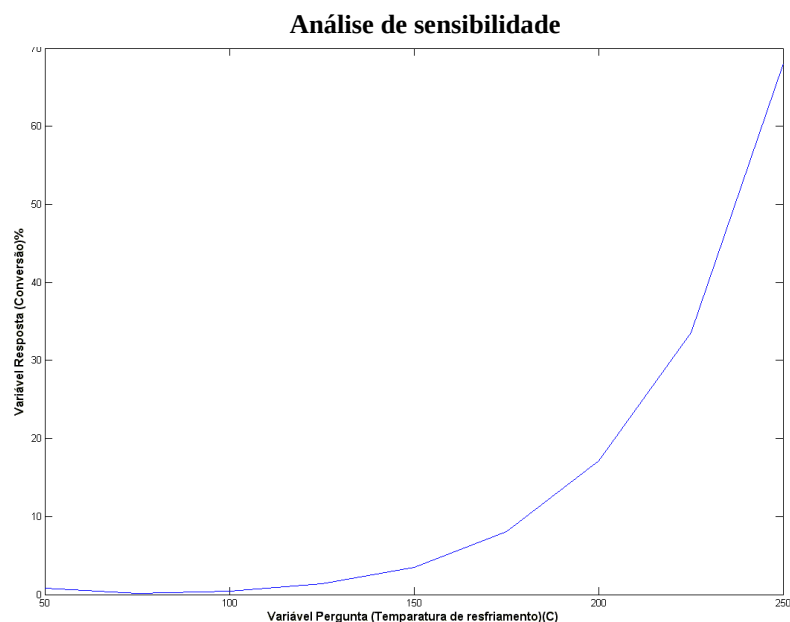


FIGURA 44. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO (MODELO BIIDIMENSIONAL - FERRO)

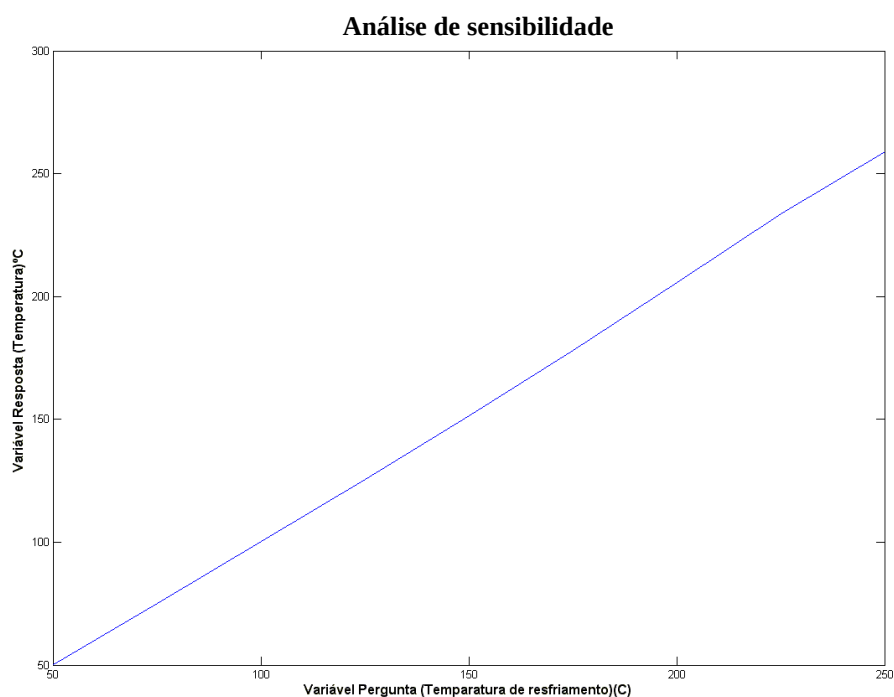


FIGURA 45. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO (MODELO BIIDIMENSIONAL - FERRO)

A influência da temperatura do fluido refrigerante é da mesma forma que o modelo unidimensional, já que seu papel no reator é evitar degradação dos produtos no reator, devido à natureza exotérmica da reação FT.

Condutividade térmica radial.

A influência do parâmetro Condutividade térmica radial é descrito pelos perfis das figuras 46 e 47.

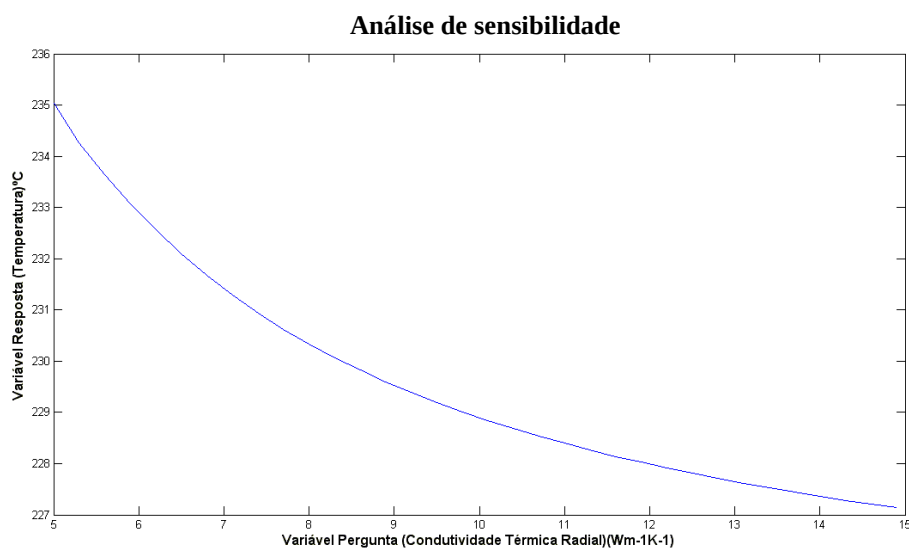


FIGURA 46. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA RADIAL (MODELO BIIDIMENSIONAL - FERRO)

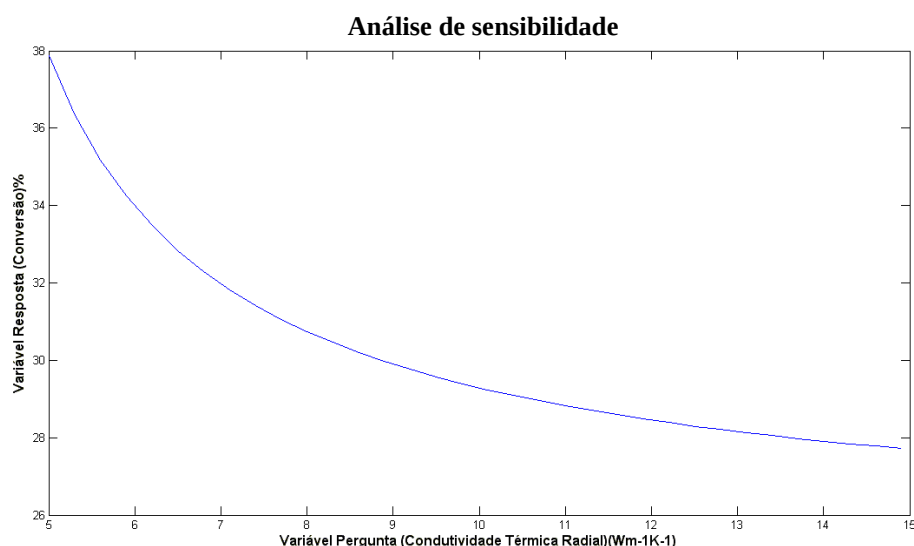


FIGURA 47. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA RADIAL (MODELO BIIDIMENSIONAL - FERRO)

A condutividade térmica radial influencia negativamente a conversão e a temperatura de saída do reator já que reduz o consumo de CO. Permitindo uma má distribuição de calor no reator impossibilitando a boa ocorrência da reação. Esta situação provavelmente gera pontos quentes no reator que degrada produtos e regiões frias que não permite a reação ocorrer.

4.3.4. ANALISE DE SENSIBILIDADE BIIMENSIONAL COBALTO

Velocidade

A influência da velocidade para o cobalto segue nas figuras 48 e 49.

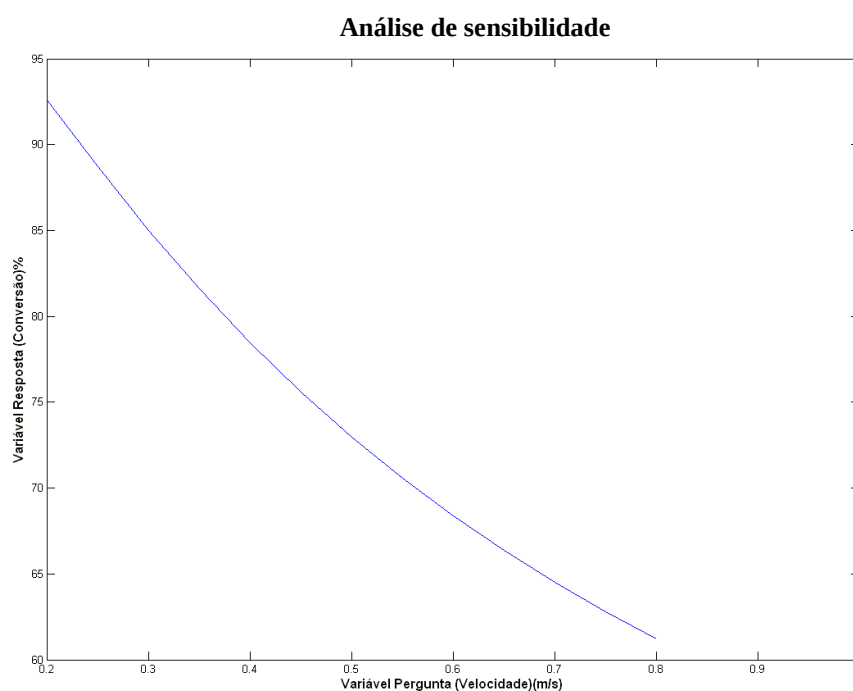


FIGURA 48. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE (MODELO BIIDIMENSIONAL - COBALTO)

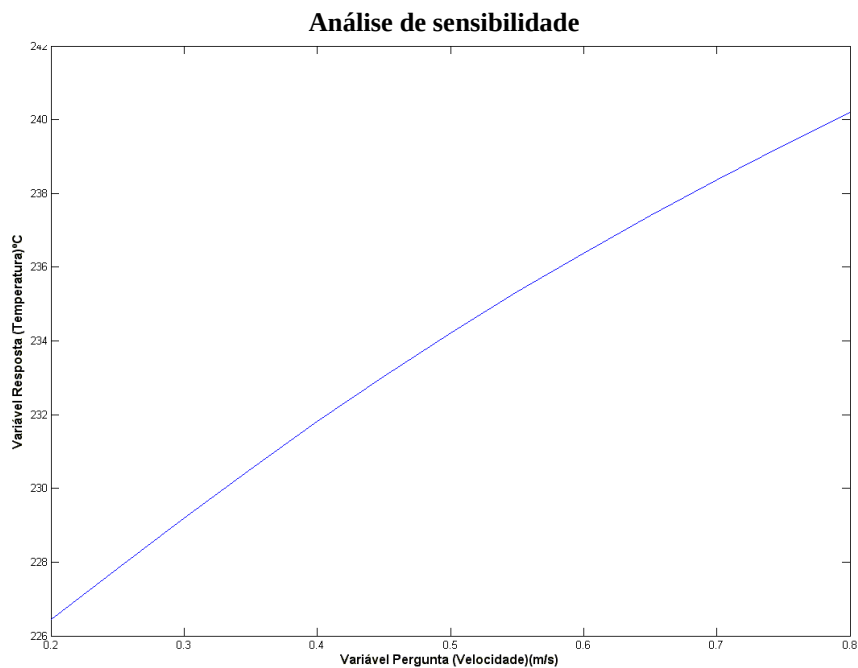


FIGURA 49. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE(MODELO BI-DIMENSIONAL - COBALTO)

Semelhante ao que ocorre no modelo unidimensional a velocidade permite o aumento da temperatura e diminuição da conversão, sustentando o argumento que é possível de prever seu comportamento pelos balanços físicos.

Coefficiente de transferência de calor na parede do tubo

A influência deste parâmetro para o cobalto segue nas figuras 50 e 51

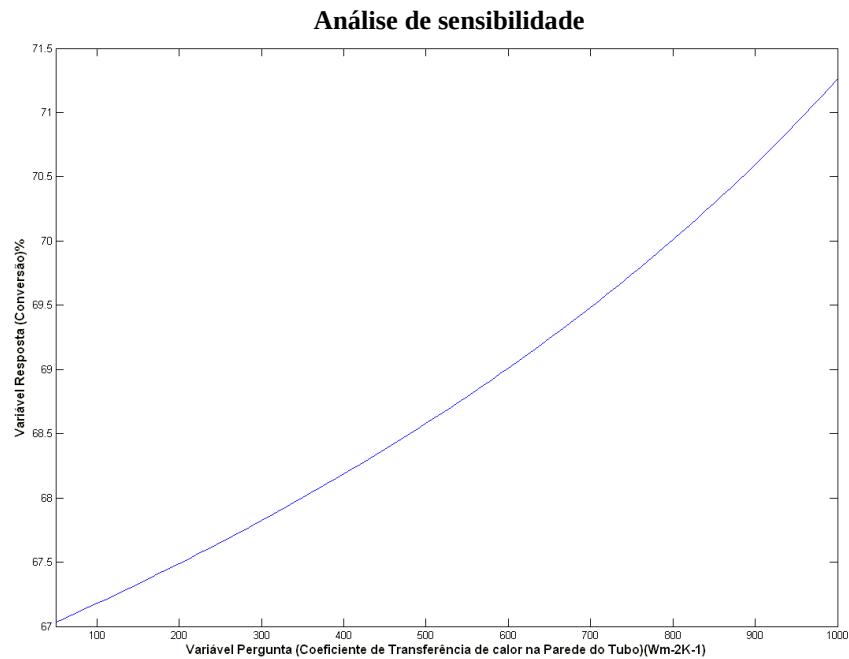


FIGURA 50. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA PAREDE DO TUBO (MODELO BIIDIMENSIONAL - COBALTO)

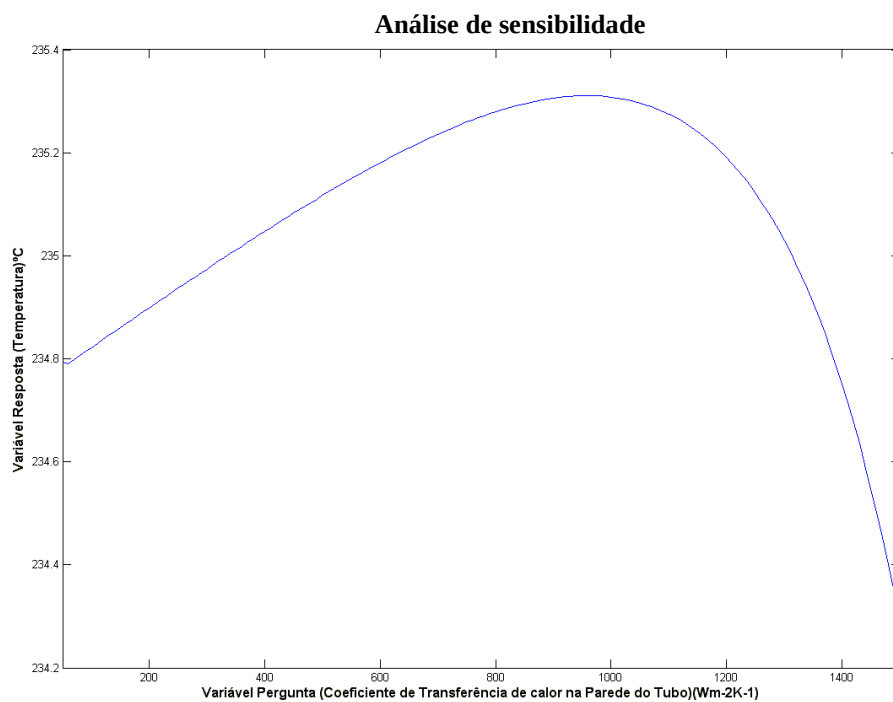


FIGURA 51. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DO COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR NA PAREDE DO TUBO (MODELO BIIDIMENSIONAL - COBALTO)

O Coeficiente de transferência de calor difere com relação ao que ocorre com o ferro no que diz respeito à temperatura de saída do reator, já que no início permite um aumento, gerando um máximo, mas logo em seguida ocorre o decrescimento do mesmo. Quanto à conversão a situação se equivale já que permite um maior consumo de CO. Esta mudança de

perfil é que este parâmetro é mais ativo na reação FT para a temperatura em relação ao catalisar cobalto que o ferro.

Temperatura do fluido refrigerante

A influência da Temperatura do fluido refrigerante para o cobalto segue nas figuras 52 e 53.

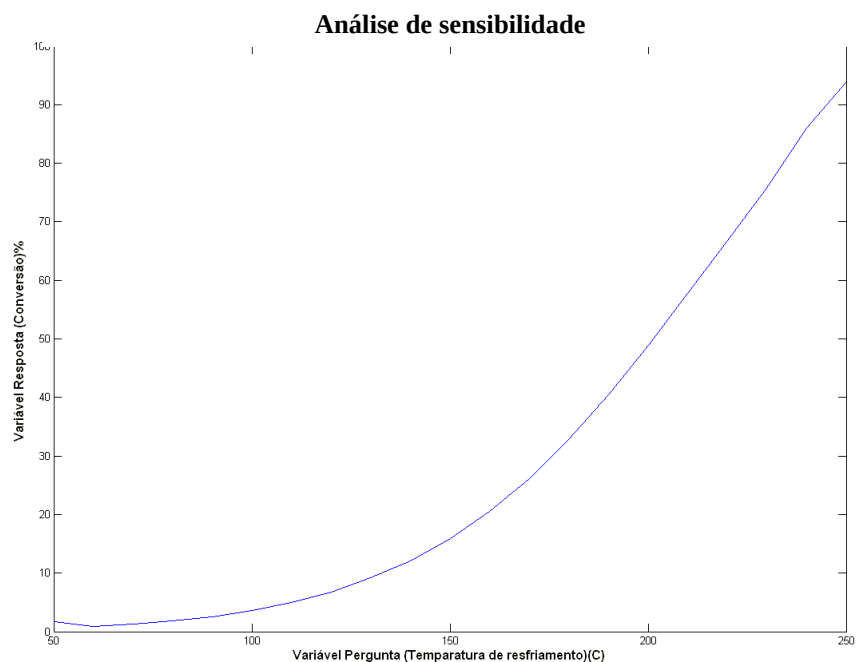


FIGURA 52. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO (MODELO BIIDIMENSIONAL - COBALTO)

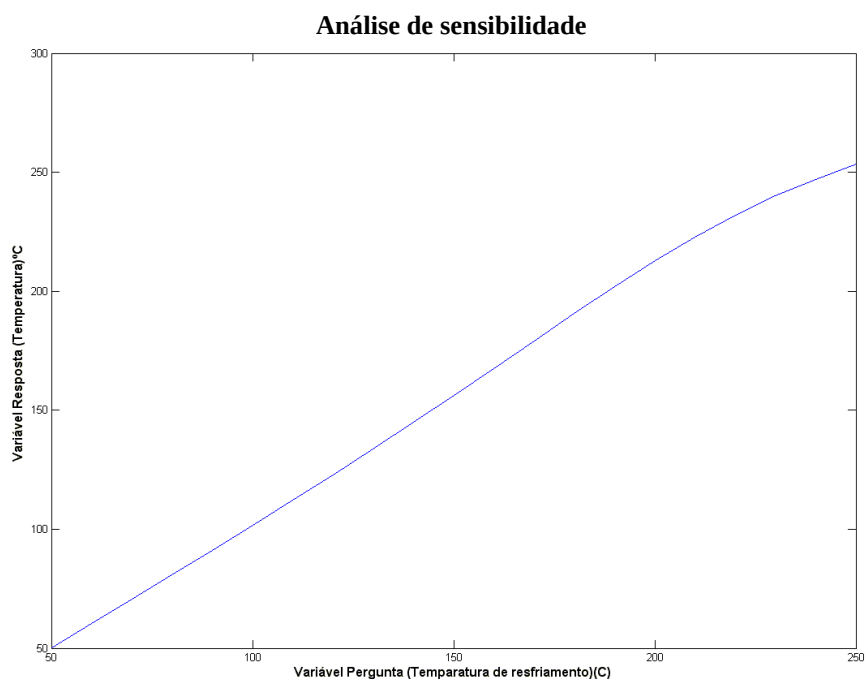


FIGURA 53. PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE RESFRIAMENTO (MODELO BIIDIMENSIONAL - COBALTO)

A influência da temperatura do fluido refrigerante é da mesma forma que o modelo unidimensional no cobalto, já que seu papel no reator é evitar degradação dos produtos no reator FT.

Condutividade térmica radial.

A influência da Condutividade térmica radial para o cobalto segue nas figuras 54 e 55.

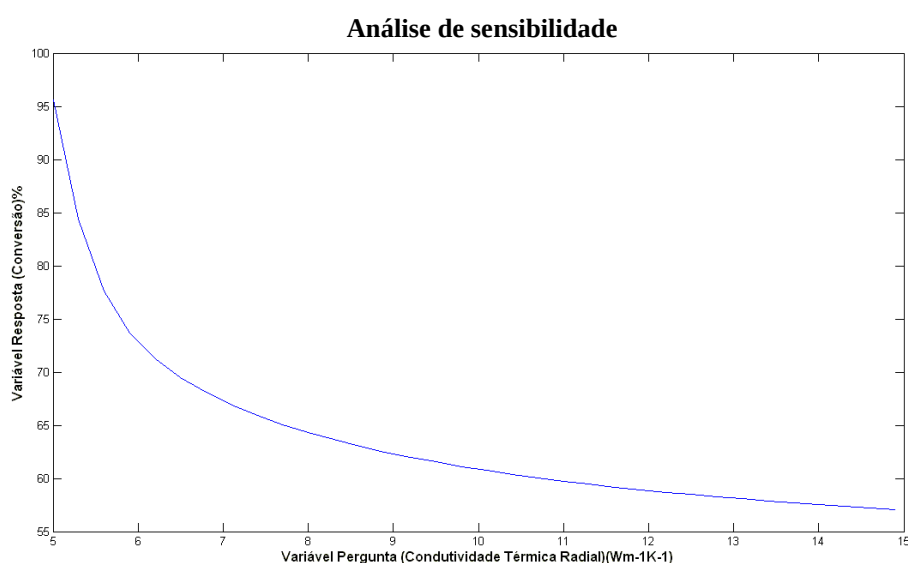


FIGURA 54 PERFIL DA CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA RADIAL (MODELO BIIDIMENSIONAL - COBALTO)

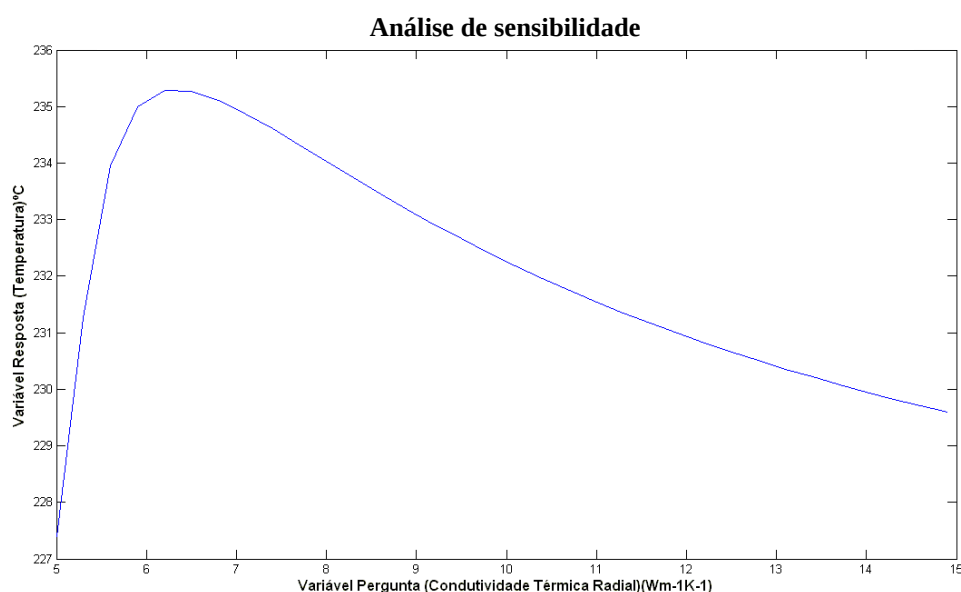


FIGURA 55. PERFIL DA TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA RADIAL (MODELO BIIDIMENSIONAL - COBALTO)

A condutividade térmica radial influencia negativamente a conversão, entretanto diferentemente ao que ocorre com o uso do catalisador ferro, o perfil é diferente. Este tipo de comportamento é causado pelo cobalto ser mais ativo na síntese de FT. Há um controle de temperatura que mesmo rudimentar em função deste parâmetro, é melhor que o apresentado para com o uso do ferro.

4.4. RESULTADOS OPERACIONAIS DA OTIMIZAÇÃO

Com base na análise de sensibilidade do processo, a otimização foi feita buscando os melhores valores para os parâmetros da análise de sensibilidade para a reação, utilizando a ferramenta *fmincon* do MATLAB, visando aumentar a conversão tendo o controle da temperatura de saída do reator como restrição do processo. Os resultados são apresentados por meio de Tabelas 13, 14, 15 e 16 por modelo e catalisador envolvido.

TABELA 13. RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO - MODELO UNIDIMENSIONAL- FERRO

MODELO UNIDIMENSIONAL- FERRO RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO - MODELO UNIDIMENSIONAL- FERRO	
PARÂMETROS CHAVES DA OTIMIZAÇÃO	VALORES
Velocidade (<i>us</i>) (m/s)	0.2788
Temperatura de resfriamento (°C) (<i>T_{cool}</i>)	222
Coeficiente global de Transferência de Calor (<i>U</i>) ($Wm^{-2}K^{-1}$)	248
RESPOSTA DA OTIMIZAÇÃO	
Conversão (%)	55,7
Temperatura de saída do Reator (°C)	229,2

TABELA 14. RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO - MODELO BIDIMENSIONAL- FERRO

MODELO BIDIMENSIONAL FERRO	
PARÂMETROS CHAVES DA OTIMIZAÇÃO	VALORES
Velocidade (u_s) (m/s)	0.3000
Temperatura de resfriamento (°C) (T_{cool})	220.7602
Coefficiente de transferência de calor na Parede do Tubo (α_w) ($Wm^{-2}K^{-1}$)	5.3945
Condutividade Térmica Radial (λ_{rad}) ($Wm^{-1}K^{-1}$)	900.0015
RESPOSTA DA OTIMIZAÇÃO	
Conversão (%)	47.9950
Temperatura de saída do Reator (°C)	227.3020

Por meio das Tabelas 13 e 14 é possível identificar que a maior conversão para o uso do ferro é decorrente do modelo unidimensional, já que é um modelo mais simples e por ser unidirecional, não sofre problemas no sentido radial do reator, decorrentes de mistura e da distribuição da temperatura no reator. O modelo bidimensional pode ou não ser considerado já que envolve alguns parâmetros operacionais diferentes do modelo unidimensional o que torna sua avaliação escolhida com base no critério produto desejado, catalisador empregado e projeto do reator, visando adequar o processo com o produto requerido, pois a reação de FT gera uma faixa grande de hidrocarbonetos que pode ser direcionada a um produto desejado.

TABELA 15. RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO - MODELO UNIDIMENSIONAL- COBALTO
MODELO UNIDIMENSIONAL- COBALTO

Parâmetros chaves da otimização	Valores
Velocidade (u_s) (m/s)	0.5500
Temperatura de resfriamento (°C) (T_{cool})	220
Coefficiente global de Transferência de Calor (U) ($Wm^{-2}K^{-1}$)	250
RESPOSTA DA OTIMIZAÇÃO	
Conversão (%)	99.6372
Temperatura de saída do Reator (°C)	220.1532

TABELA 16. RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO - MODELO BIIDIMENSIONAL- COBALTO
MODELO BIDIMENSIONAL COBALTO

Parâmetros chaves da otimização	Valores
Velocidade (u_s) (m/s)	0.7462
Temperatura de resfriamento (°C) (T_{cool})	221.7349
Coefficiente de transferência de calor na Parede do Tubo (α_w) ($Wm^{-2}K^{-1}$)	5.0000
Condutividade Térmica Radial (λ_{rad}) ($Wm^{-1}K^{-1}$)	899.7220
RESPOSTA DA OTIMIZAÇÃO	
Conversão (%)	88.3807
Temperatura de saída do Reator (°C)	227.4349

Para o cobalto o modelo com a maior conversão foi o modelo unidimensional, atingindo um valor de quase 100%. Entretanto, tal comportamento deve ter um olhar crítico já que alguns parâmetros operacionais dos modelos são diferentes e no desenvolvimento do processo, modelos semi-empíricos foram utilizados, podendo ter algumas diferenças de comportamento real. Logo experimentos quanto à cinética da reação e os catalisadores

empregados junto com o projeto do reator precisa ser considerado, então com estes conhecimentos mais apurados o modelo bidimensional para o catalisador cobalto pode ou não ser considerado para a análise de otimização. A resposta fica a cargo do que necessita ser produzido e das características operacionais que serão implementadas.

4.5. ANALISE DE SENSIBILIDADE CINÉTICA

Como não houve diferenças agudas em termos cinéticos entre os modelos unidimensionais e bidimensionais no que se refere à simulação propriamente dita. A análise de sensibilidade cinética foi realizada somente com o modelo unidimensional. Nas figuras 56 a 67 é tratado o ferro e nas figuras 68 a 75 o cobalto. Estas análises têm como meta tentar inferir se é possível melhorar o rendimento do processo, somente modificando as características cinéticas da reação. Lembrando claro que suas confirmações necessitarão de procedimentos experimentais futuros que deverão ser realizados em laboratórios com os catalisadores envolvidos no estudo. Como os procedimentos experimentais fogem do escopo do trabalho serão dadas sucintas explicações ao final de cada modelo/catalisador sobre a conclusão obtida com a simulação.

▪ UNIDIMENSIONAL FERRO

As equações cinéticas em relação ao ferro foram caracterizadas de forma mais matemática para seu desenvolvimento no MATLAB. Na Tabela 17 é demonstrada na primeira coluna a equação original e na coluna seguinte a forma expressa no software.

TABELA 17. CARACTERIZAÇÃO MATEMÁTICA DAANÁLISE DE SENSIBILIDADE (CINÉTICA-FERRO)

MODELO ORIGINAL	CARACTERIZAÇÃO MATEMÁTICA
$rm_{FT_{H_2}} = -\frac{dn_{H_2}}{dm_{cat}} = k_{m,H_2,eff,FT} \frac{C_{H_2,g}}{(1 + 1.6 \frac{C_{H_2O,g}}{C_{CO,g}})}$	$rm_{FT_{H_2}} = k1 \frac{C_{H_2,g}}{(1 + 1.6 \frac{C_{H_2O,g}}{C_{CO,g}})}$
$rm_{M_{H_2}} = -\frac{dn_{H_2}}{dm_{cat}} = k_{m,H_2,eff,M} C_{H_2,g}$	$rm_{M_{H_2}} = k2 C_{H_2,g}$
$rm_{S_{H_2}} = -\frac{dn_{H_2}}{dm_{cat}} = k_{m,H_2,eff,S} C_{H_2O,g}$	$rm_{S_{H_2}} = k3 C_{H_2O,g}$
$k_{m,H_2,eff,FT} = 5.1 m^3 kg^{-1} s^{-1} e^{-\frac{52000}{RT}}$	$k1 = k01 e^{-\frac{E01}{RT}}$
$k_{m,H_2,eff,M} = 27.3 m^3 kg^{-1} s^{-1} e^{-\frac{70000}{RT}}$	$k2 = k02 e^{-\frac{E02}{RT}}$
$k_{m,H_2,eff,S} = 155 m^3 kg^{-1} s^{-1} e^{-\frac{70000}{RT}}$	$k3 = k03 e^{-\frac{E03}{RT}}$

Energias de Ativação 01 (E01)

Para a energia de ativação 01 seus resultados seguem descritos nas tabelas 56 e 57.

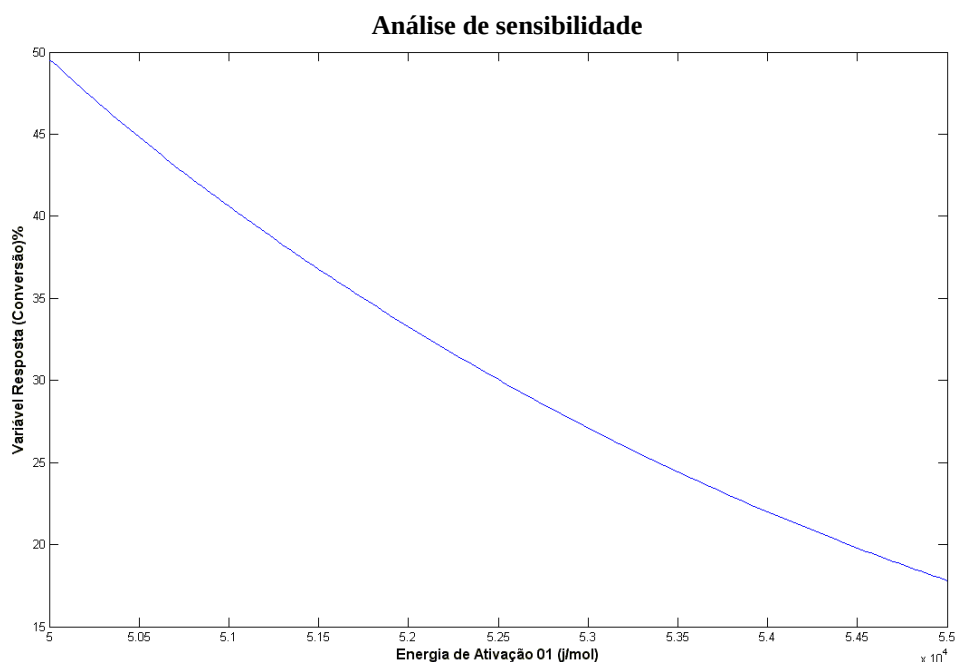


FIGURA 56. ANALISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA PRIMEIRA ENERGIA DE ATIVAÇÃO- E01-MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)

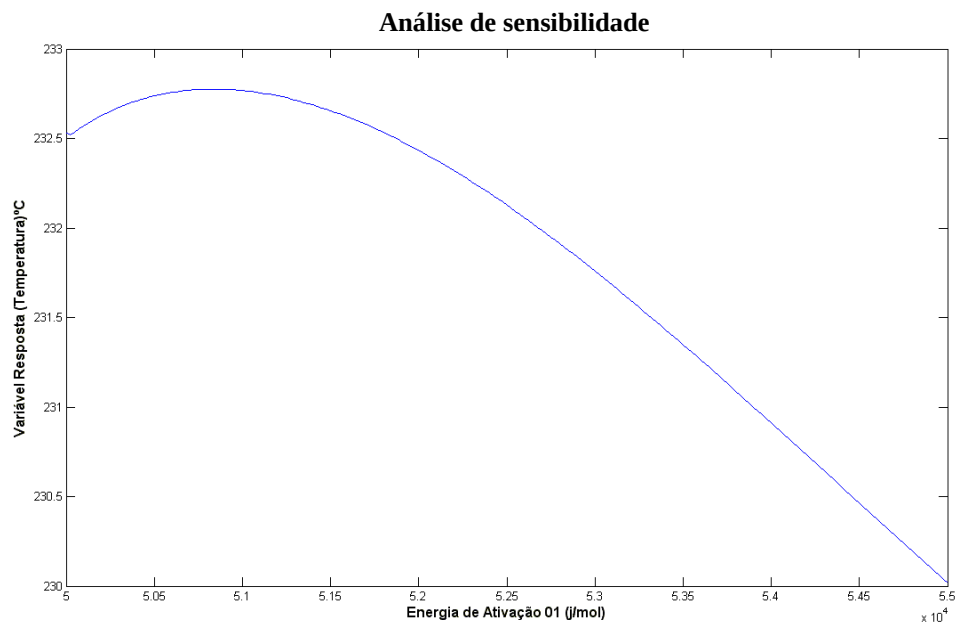


FIGURA 57. ANALISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA DE SAÍDA DO REATOR EM FUNÇÃO DA PRIMEIRA ENERGIA – E01-DE ATIVAÇÃO-MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)

Energias de Ativação 02 (E02)

Para a energia de ativação 02 seus resultados seguem descritos na tabelas 58 e 59.

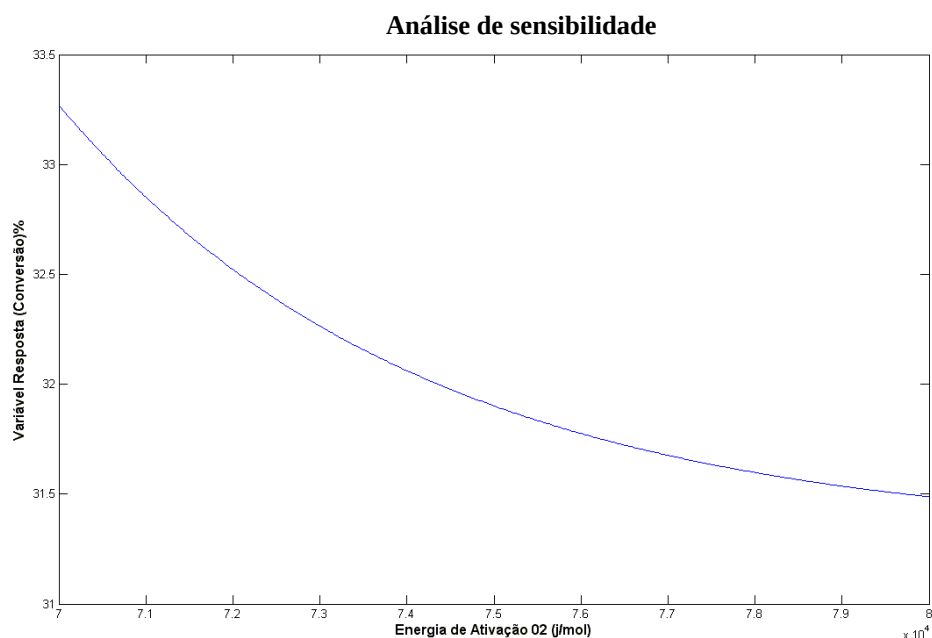


FIGURA 58. ANALISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA SEGUNDA ENERGIA DE ATIVAÇÃO-MODELO- E02- UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)

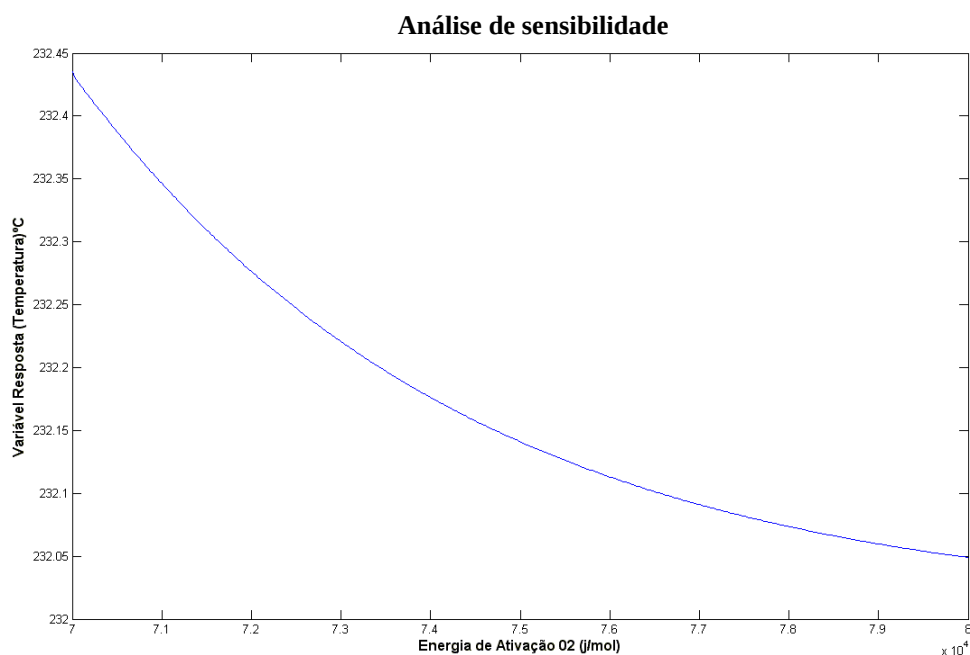


FIGURA 59. ANALISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA DE SAÍDA DO REATOR EM FUNÇÃO DA SEGUNDA ENERGIA DE ATIVAÇÃO- E02 -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)

Energias de Ativação 03 (E03)

Para a energia de ativação 03 seus resultados seguem descritos na tabelas 60 e 61.

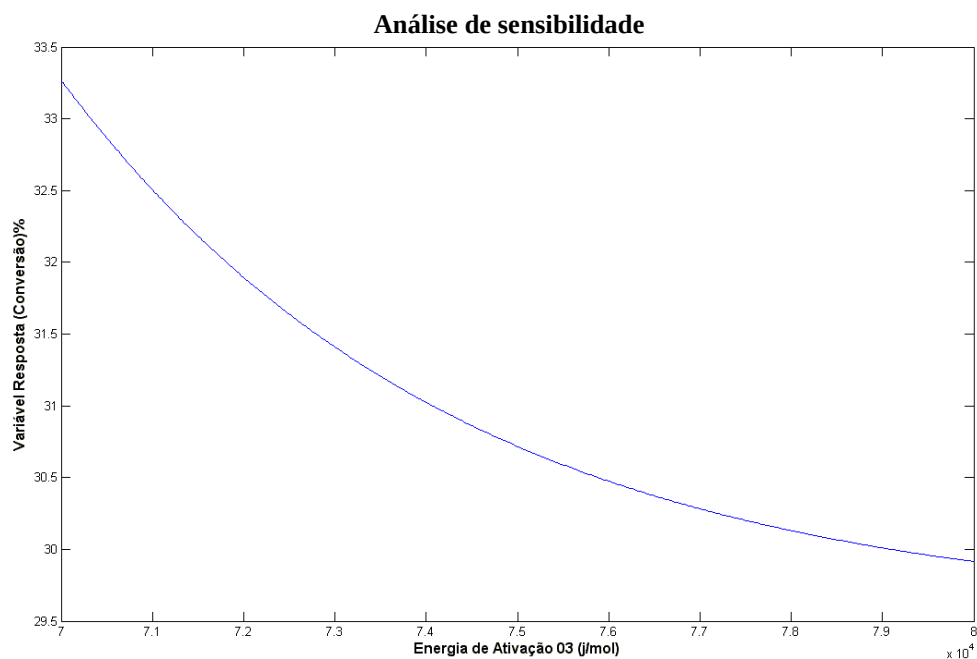


FIGURA 60. ANALISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA TERCEIRA ENERGIA DE ATIVAÇÃO -E03-MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)

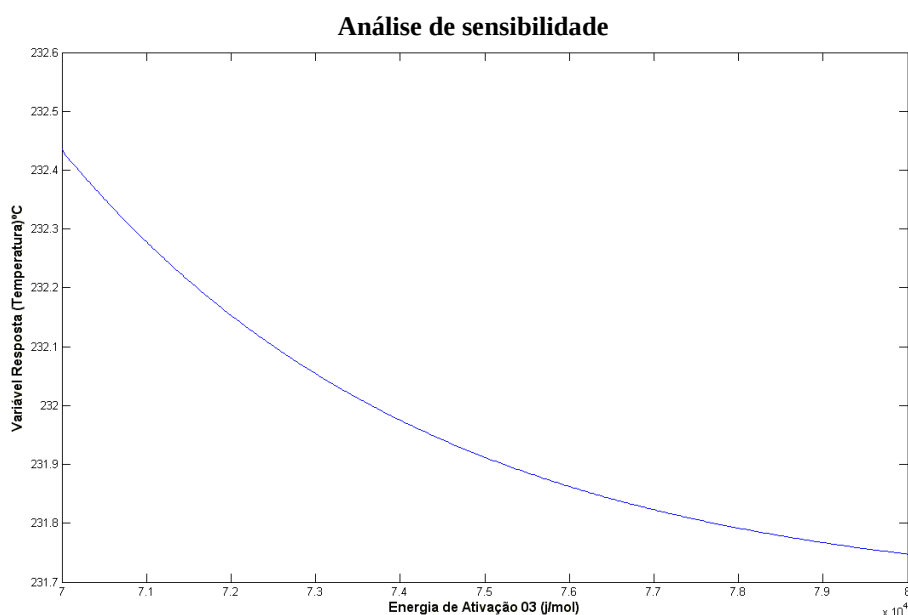


FIGURA 61. ANALISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA DE SAÍDA DO REATOR EM FUNÇÃO DA TERCEIRA ENERGIA-E03- DE ATIVAÇÃO-MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)

Em função das figuras 56 a 61 observa-se que aumentando a energia de ativação a conversão de CO diminui e a temperatura de saída também sem haver nenhum tipo de controle da natureza exotérmica da reação. Uma possível explicação para tal ocorrência é que a partir do momento que a energia de ativação aumenta, maior carga de energia deve ser necessária para fazer a reação ocorrer e mesmo a reação ocorrendo, é bem possível que ocorra degradação da matéria prima o que diminui o rendimento do processo.

Constante Cinética 01

Nas figuras 62 e 63 observado a influencia da constante cinética na reação.

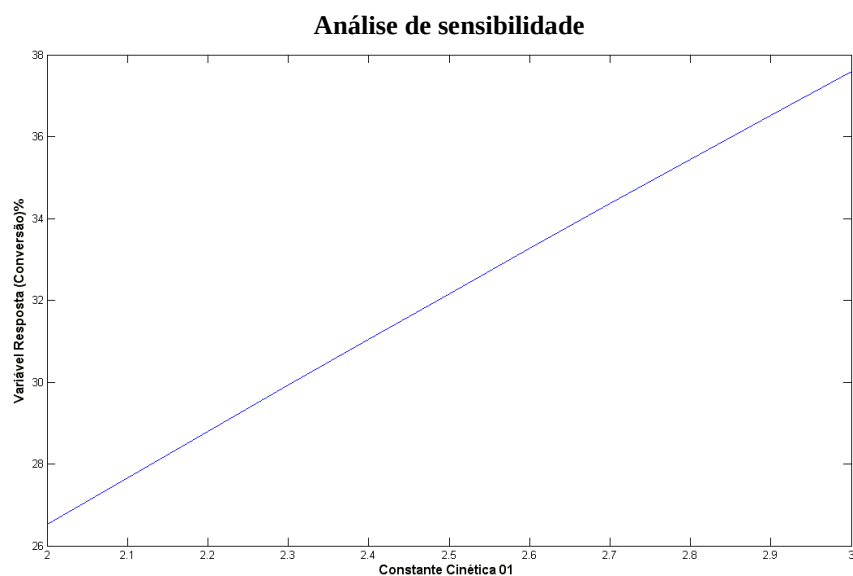


FIGURA 62. ANALISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA PRIMEIRA CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL -k01 -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)

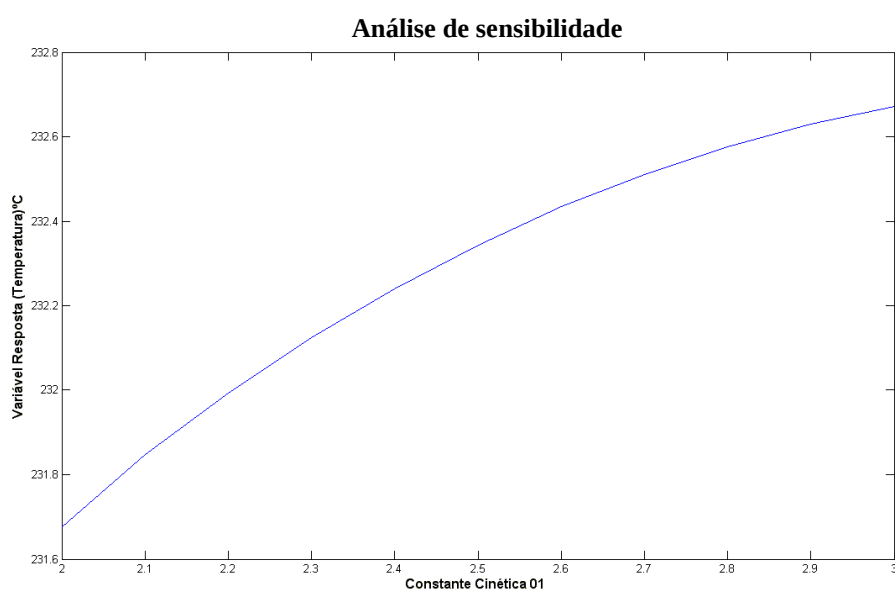


FIGURA 63. ANALISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA PRIMEIRA CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL-k01 - MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)

Constante Cinética 02

Nas figuras 64 e 65 observado a influencia da constante cinética na reação.

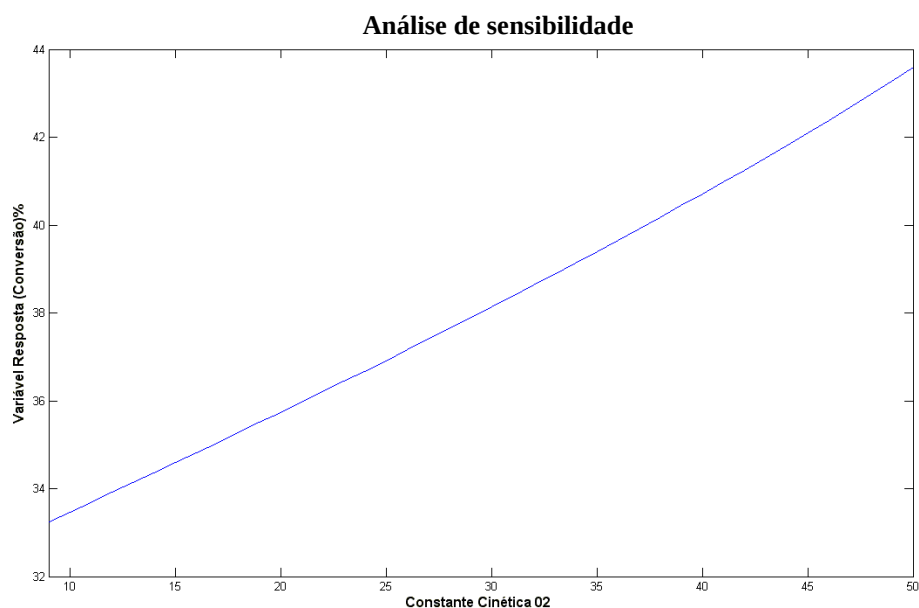


FIGURA 64. ANALISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA SEGUNDA CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL - k_2 -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)

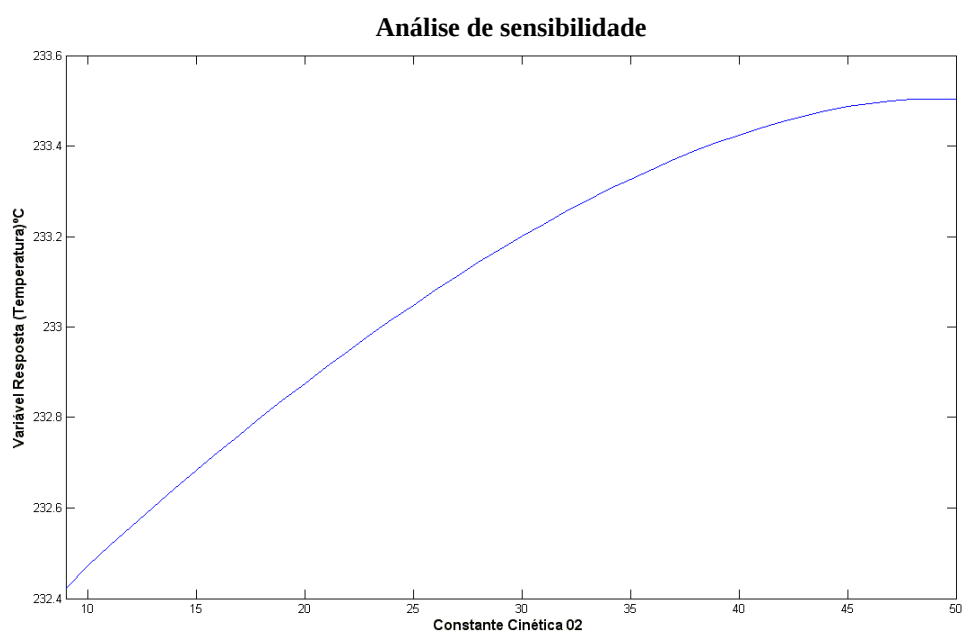


FIGURA 65. ANALISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA SEGUNDA CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL - MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)

Constante Cinética 03

Nas figuras 66 e 67 observado a influencia da constante cinética na reação.

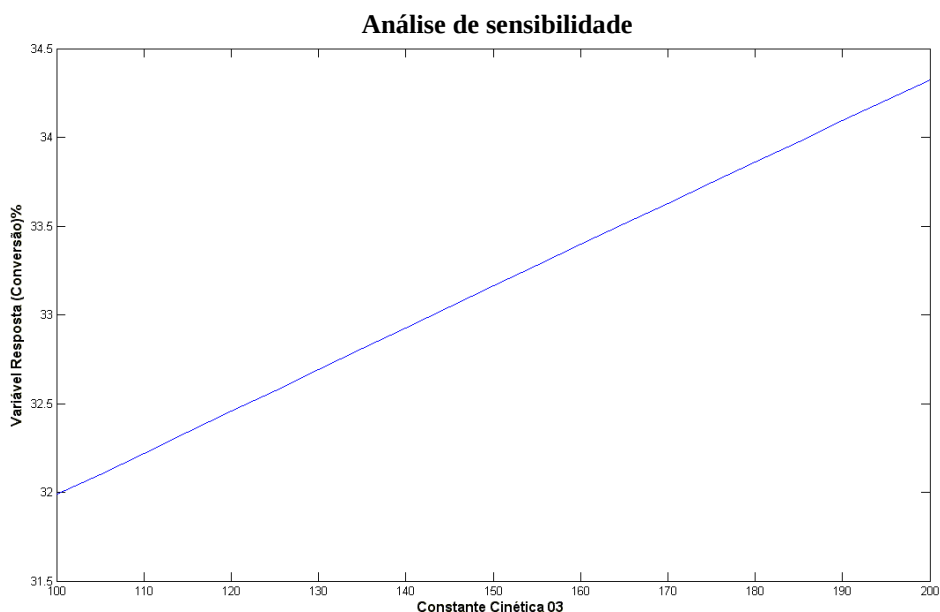


FIGURA 66. ANALISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA TERCEIRA CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL - k_{03} -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)

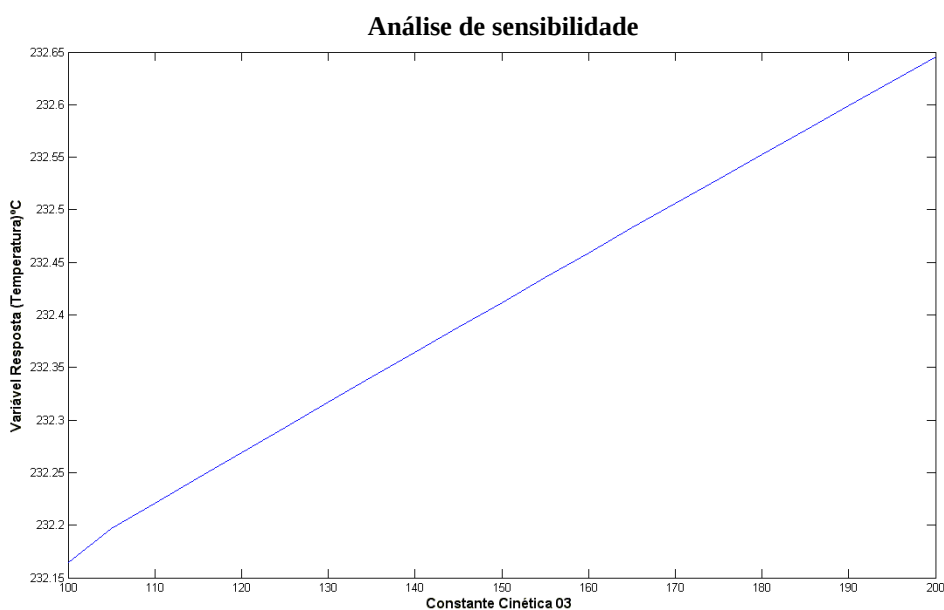


FIGURA 67. ANALISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA TERCEIRA CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL- k_{03} -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-FERRO)

Em função das figuras 62 a 67 observa-se que aumentando as constantes cinéticas a conversão de CO aumenta e a temperatura de saída também aumenta. Uma possível explicação para tal ocorrência é que maior numero de colisões que ocorrem entre os reagentes para a formação dos produtos devido à ação do catalisador que permita a construção da

cinética da reação em que haja maiores contatos das moléculas reagentes com seus sítios ativos.

▪ UNIDIMENSIONAL COBALTO

As equações cinéticas em relação ao cobalto foram caracterizadas da mesma forma que o ferro e a caracterização matemática está descrita na tabela 18

TABELA 18. . CARACTERIZAÇÃO MATEMÁTICA DA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE (CINÉTICA-COBALTO)

MODELO ORIGINAL	CARACTERIZAÇÃO MATEMÁTICA
$r_{m_{\text{FT}_{\text{H}_2}}} = k_{m_{\text{H}_2,\text{LH}}} \frac{C_{\text{CO},g}}{(1 + K_{\text{CO}} C_{\text{CO},g})^2}$	$r_{m_{\text{FT}_{\text{H}_2}}} = k1 \frac{C_{\text{CO},g}}{(1 + k2 C_{\text{CO},g})^2}$
$k_{m_{\text{H}_2,\text{LH}}} = 0.8 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1} e^{\frac{-87400}{RT}}$	$k1 = k0 e^{\frac{-E01}{RT}}$
$K_{\text{CO}} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1} e^{\frac{-66800}{RT}}$	$K_{\text{CO}} = K0 e^{\frac{-E02}{RT}}$

Energia de Ativação 01 (E01).

O comportamento da E01 está descrito nas figuras 68 e 69.

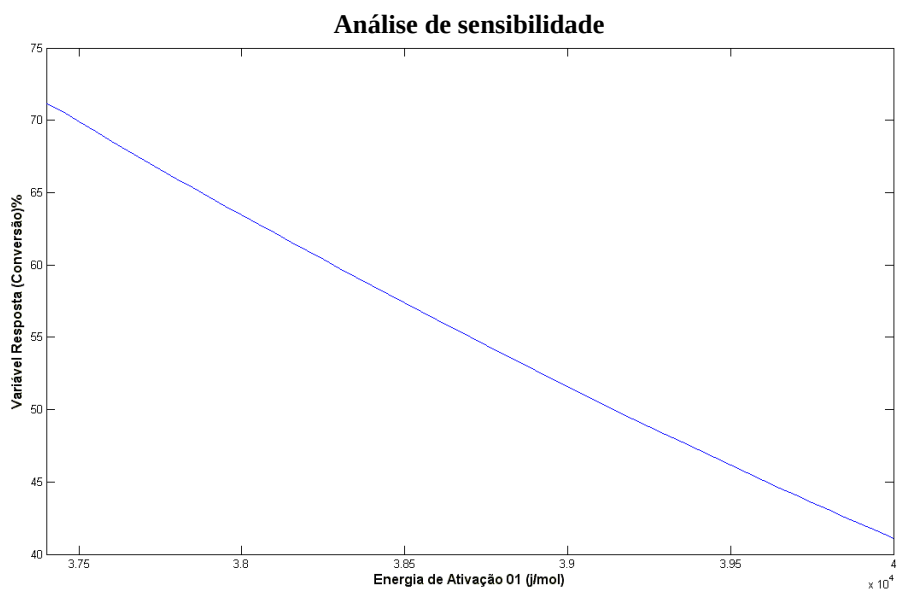


FIGURA 68. ANALISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA PRIMEIRA ENERGIA DE ATIVAÇÃO - E01 -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-COBALTO)

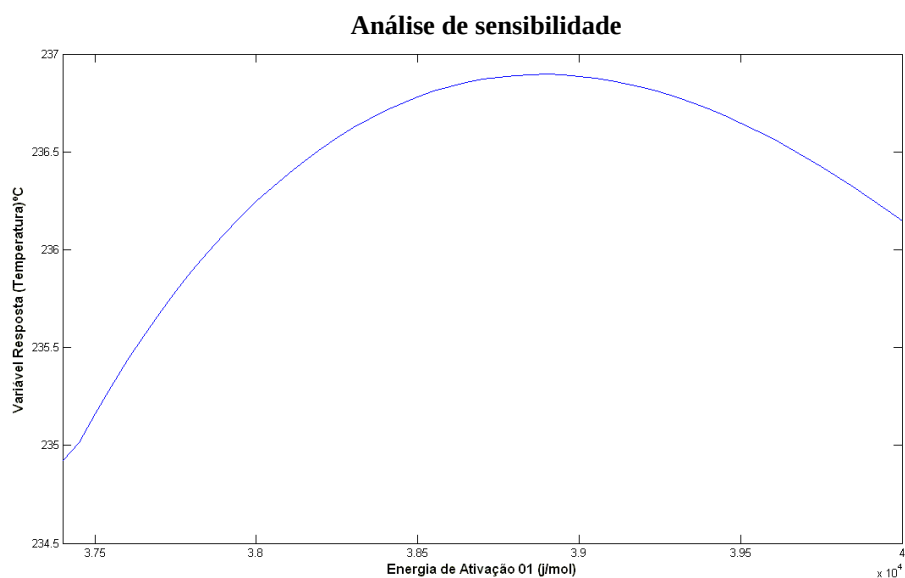


FIGURA 69. ANALISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA DE SAÍDA DO REATOR EM FUNÇÃO DA PRIMEIRA ENERGIA DE ATIVAÇÃO- E01 -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-COBALTO)

Energia de Ativação 02 (E02).

O comportamento da E02 está descrito nas figuras 70 e 71.

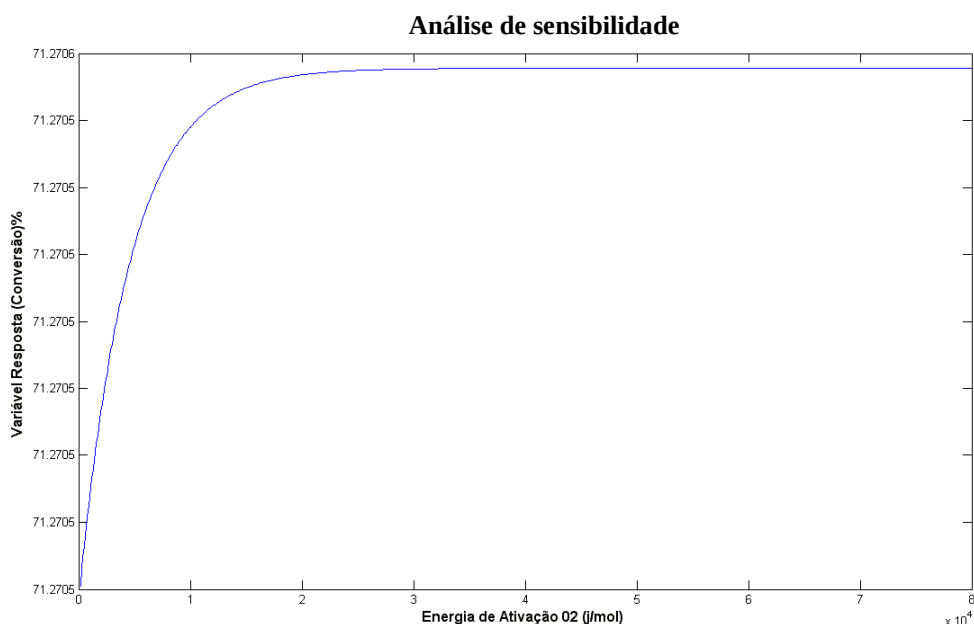


FIGURA 70. ANALISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA SEGUNDA ENERGIA DE ATIVAÇÃO-E02-MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-COBALTO)

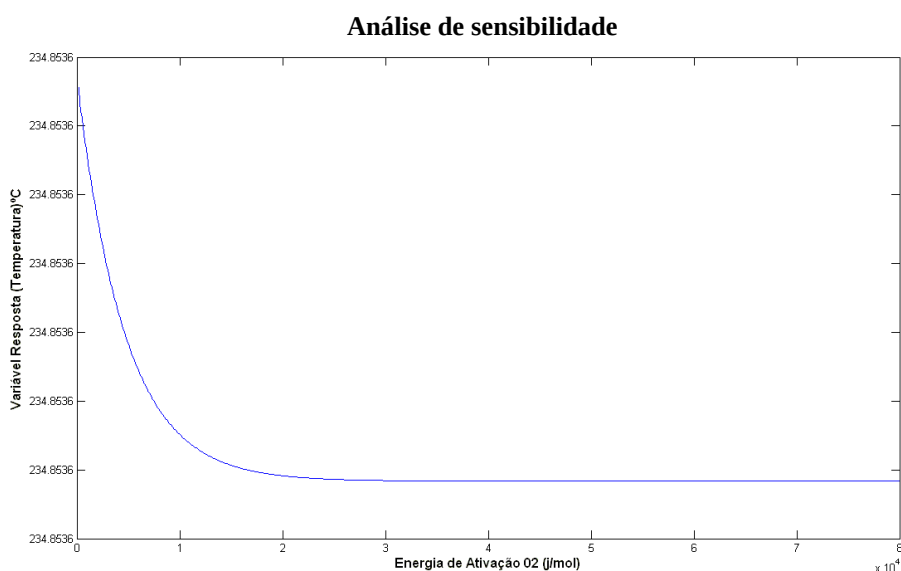


FIGURA 71. ANALISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA DE SAÍDA DO REATOR EM FUNÇÃO DA SEGUNDA ENERGIA DE ATIVAÇÃO-E02-MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-COBALTO)

Em função das figuras 68 a 71 observa-se que aumentando a energia de ativação E01, a conversão de CO diminui enquanto que aumentando a E02 a conversão se mantém constante. No caso a influencia da temperatura caracteriza que enquanto a E01 atinge um máximo de temperatura para depois diminuir, o contrario acontece no caso da E02, pois a temperatura tende a um estado constante. A explicação para o fenômeno diz respeito que

enquanto a primeira energia de ativação refere-se a uma constante cinética de reação no sentido direto, a segunda refere-se a uma constante cinética de equilíbrio. Logo o poder de equilíbrio se sobressai sobre a outra constante, pois na teoria cinética são nas condições de equilíbrio que se obtém os rendimentos máximos de uma reação; então também é mais fácil obter um controle da temperatura.

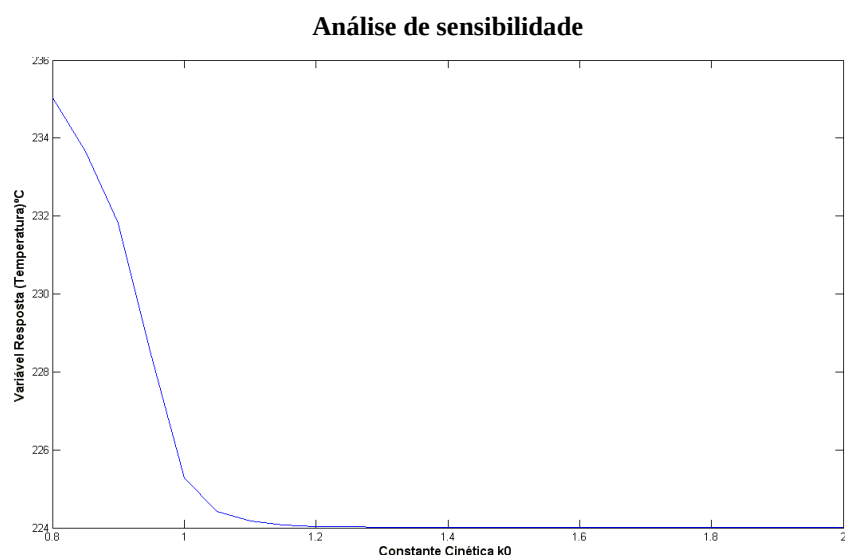


FIGURA 72. ANALISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA CONSTATANTE PRÉ-EXPONENCIAL- k_0 -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-COBALTO)

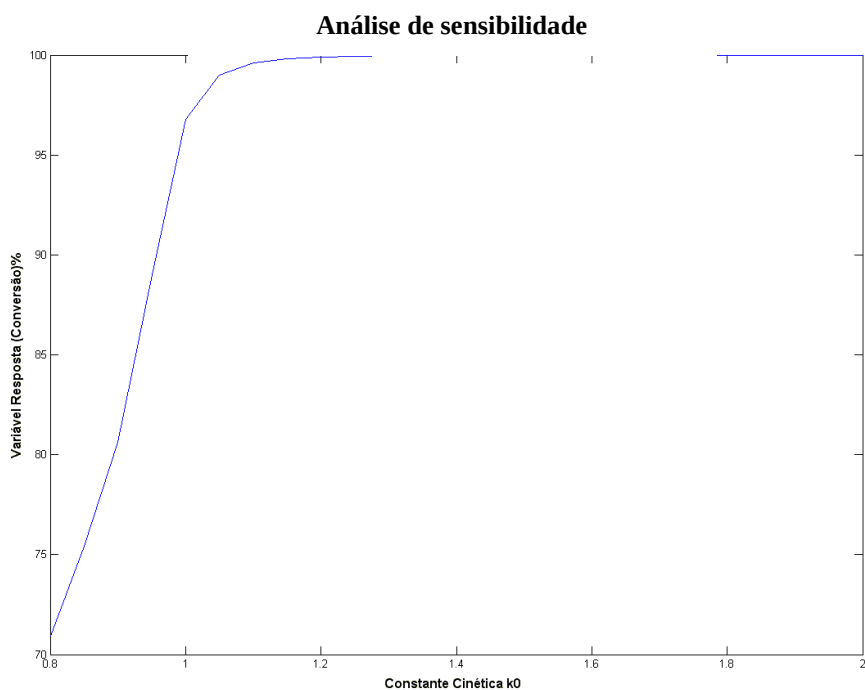


FIGURA 73. ANALISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA CONSTATANTE PRÉ-EXPONENCIAL - k_0 -MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-COBALTO)

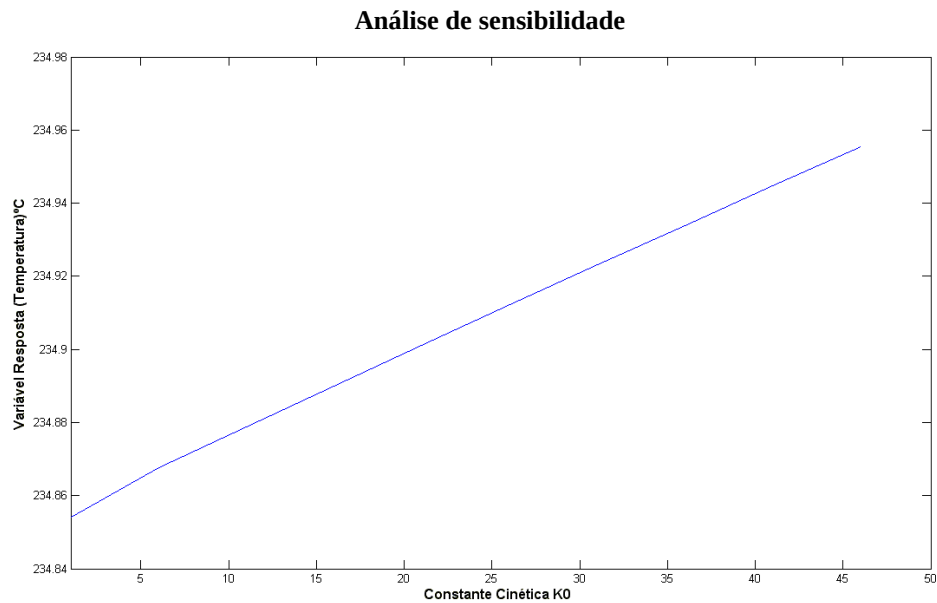


FIGURA 74. ANALISE DE SENSIBILIDADE-TEMPERATURA EM FUNÇÃO DA CONSTATANTE PRÉ-EXPONENCIAL K0-MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-COBALTO)

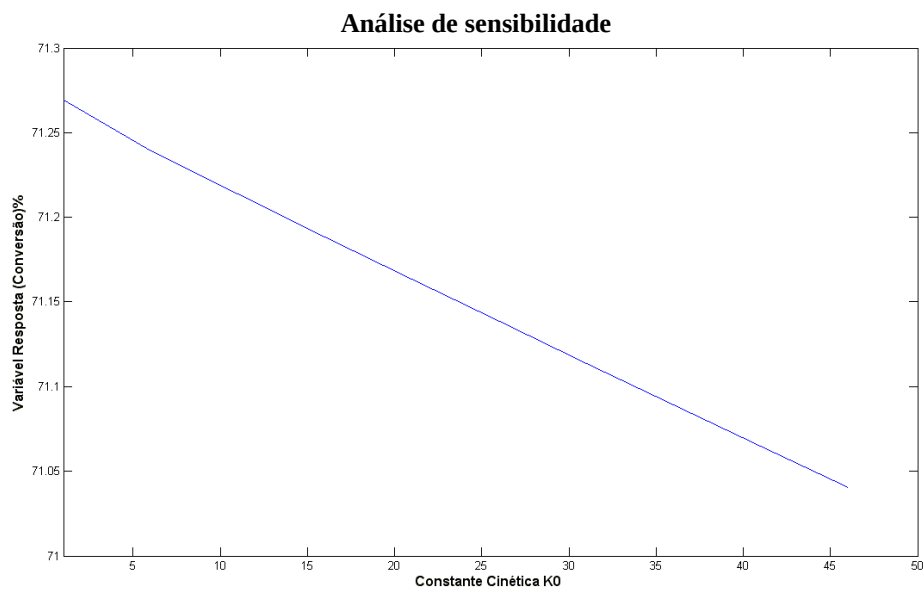


FIGURA 75. ANALISE DE SENSIBILIDADE-CONVERSÃO EM FUNÇÃO DA CONSTATANTE PRÉ-EXPONENCIAL K0-MODELO UNIDIMENSIONAL (CINÉTICA-COBALTO)

Em função das figuras 72 a 75 observa-se que aumentando as constantes cinéticas a constante K0 tende a manter a conversão e a temperatura tendendo a um estado constante, característica dela ser de equilíbrio, quanto a constante k0, ela no caso é uma constante de

reação direta que mede o numero de colisões entre as moléculas do reagente, logo fica claro por que a conversão aumenta.

4.6. OTIMIZAÇÃO EM TERMOS DE PARÂMETROS CINÉTICOS

A otimização em termos de parâmetros cinéticos visou inferir o quanto é possível melhorar os parâmetros da reação e produzir um desafio para o desenvolvimento de catalisadores e condições reacionais que propiciem tal situação com meta a melhorar o rendimento da reação. A otimização foi feita buscando os melhores parâmetros para a reação, utilizando a ferramenta *fmincon* do MATLAB, visando aumentar a conversão tendo o controle da temperatura de saída do reator como restrição do processo segue nas tabelas 19 e 20 os resultados referentes ao ferro e ao cobalto nos modelos unidimensionais.

TABELA 19. OTIMIZAÇÃO CINÉTICA- FERRO

MODELO UNIDIMENSIONAL- FERRO RESULTADOS DA OTIMIZAÇÃO	
PARÂMETROS CHAVES DA OTIMIZAÇÃO	VALORES
E1	50000
E2	70000
E3	70000
K01	3
K02	9
K03	120
RESPOSTA DA OTIMIZAÇÃO	
Conversão (%)	56.6848
Temperatura de saída do Reator (° C)	231.2395

TABELA 20. OTIMIZAÇÃO CINÉTICA-COBALTO

MODELO UNIDIMENSIONAL- COBALTO	
PARÂMETROS CHAVES DA OTIMIZAÇÃO	VALORES
E1	38000
K0	1
RESPOSTA DA OTIMIZAÇÃO	
Conversão (%)	99.4303
Temperatura de saída do Reator (° C)	224.2306

Os valores representados nas tabelas 19 e 20 são resultados que buscam inferir possíveis situações em que a cinética pode ser melhorada, entretanto a comprovação de tal questionamento só pode ser obtida por meio de experimentos. O que torna os resultados obtidos por meio de simulação somente uma previsão teórica sobre a cinética química.

5. FLUXOGRAMA COMPLETO

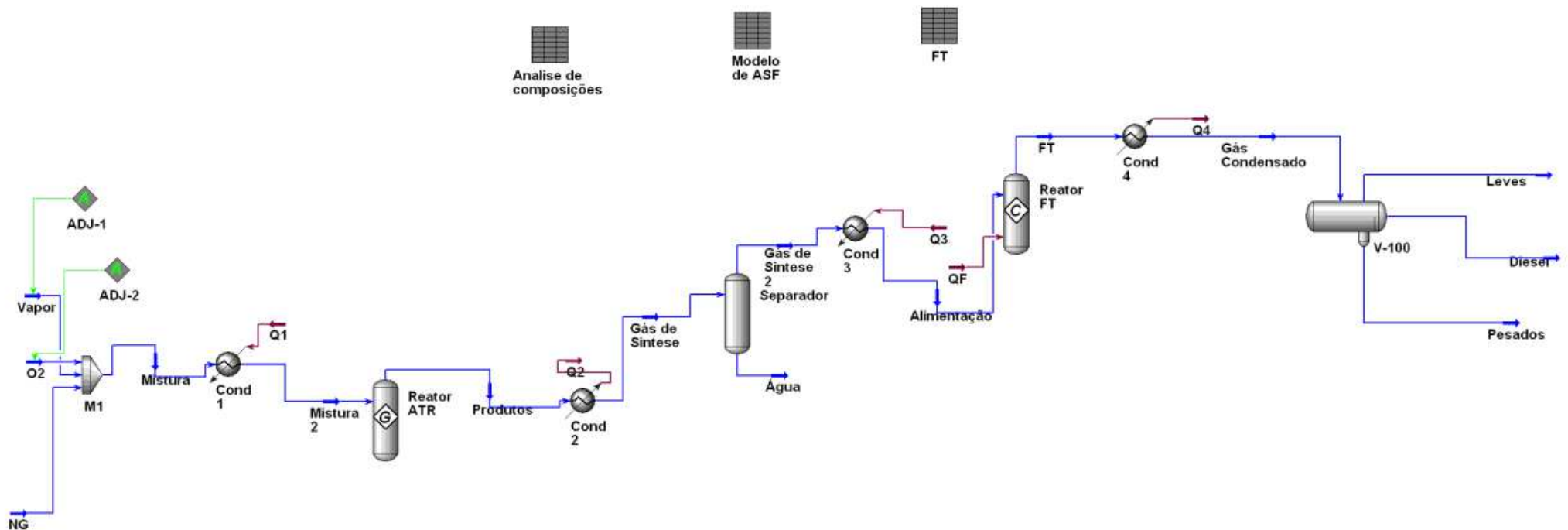


FIGURA 76. FLUXOGRAMA COMPLETO DA ROTA GTL (GAS TO LIQUID)

6. CONCLUSÃO

A simulação da rota *Gas To Liquid* (GTL) conduzida pelos softwares HYSYS e MATLAB permitiu resultados satisfatórios tanto para a Reforma Autotérmica (ATR) quanto para a síntese de Fischer Tropsch (FT). Para a ATR as condições especiais de operação para a produção eficiente de gás de síntese de qualidade dependeu das combinações das razões, S / C e O/C. A unidade da ATR para a geração do gás de síntese permitiu observar que estas variáveis de reação são importantes, pois direcionam um melhor controle de operação de temperatura do reator adiabático, como pode gerar um gás de síntese ideal para seu direcionamento a produção de combustíveis e petroquímicos utilizando a rota GTL.

Quanto a FT, um estudo de simulação sobre a produção de hidrocarbonetos líquidos foi capaz de avaliar bem seu comportamento com o uso de simulação computacional, tanto para os modelos unidimensionais quanto os bidimensionais independentemente dos catalisadores realizados. De acordo com os resultados obtidos pelos modelos fica claro que os modelos unidimensionais são suficientes para simular as condições de uma unidade GTL, entretanto caso seja necessário uma otimização do processo um estudo de modelos bidimensionais pode auxiliar na discussão do problema, isso claro baseado no critério do engenheiro quanto as condições operacionais que serão implementadas eo produto desejado.

A simulação dinâmica realizada visou unicamente demonstrar o comportamento do reator durante o tempo o que não altera os resultados obtidos até então. A integração MATLAB/HYSYS demonstrou eficiência na medida em que simuladores comerciais não permitem a realização de todas as reações existentes atualmente, demonstrando ainda algumas limitações. Logo a integração utilizada permitiu uma produção de diesel de boa qualidade.

Com isso temos que s resultados da simulação foram bem avaliados com os resultados da literatura e com as características indústrias que ocorre nos processos atuais de refino. Assim, o modelo de simulação do processo criado poder ser utilizado para prever o desempenho de uma unidade de FT e auxiliar no aumento da produção de diesel, logo se espera que o modelo de simulação desenvolvido neste trabalho possa servir como um projeto base para uma unidade de FT em escala piloto ou industrial.

Quanto a análises de sensibilidade realizadas, as variáveis operacionais visaram observar características inerentes do reator e a cinética inferir de que forma as constantes cinéticas poderiam ser melhoradas para aumentar o rendimento da reação de FT.

As otimizações operacionais realizadas foram a prova que é possível aumentar o rendimento da reação de FT, principalmente para o catalisador cobalto, entretanto no caso da Otimização Cinética os estudos não são conclusivos, já que necessitam de auxílios experimentais.

Embora o processamento de uma planta GTL possa ser otimizada e bem avaliada em termos técnicos, as oportunidades que existem para diminuir o investimento e custos operacionais são enormes. Além dessas oportunidades de otimização no processo, existem outras que poderão gerar descobertas potenciais no que se refere à cinética do processo e o desenvolvimento de novos catalisadores que podem reduzir significativamente os custos operacionais e de capital de uma planta GTL.

Para finalizar, como sugestão para trabalhos futuros, uma alternativa pode ser o desenvolvimento de técnicas de controle que visem, por meio de manipulação das variáveis operacionais, direcionarem o espectro de produtos desejados de hidrocarbonetos. Quanto a procedimentos laboratoriais, o desenvolvimento de catalisadores mais ativos e mais adequados a natureza da reação FT devem ser desenvolvidos, para evitar a dependência atual de catalisadores a base de ferro e cobalto. Uma alternativa pode ser a produção de ligas ou combinado a outros materiais mais nobres que já tem características conhecidas pela sua atuação na área de processamento de petróleo e seus derivados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Jess ;R. Popp ; K. Hedden .“*Fischer–Tropsch-synthesis with nitrogen-rich syngasFundamentals and reactor design aspects*”. Applied Catalysis A: General. V. 186, P. 321-342, 1999.
2. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, (2010c), dados estatísticos, disponível em <<http://www.anp.gov.br/?pg=31286>>, acessado em 25/10/2010
3. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, (2001), “*Indústria Brasileira de Gás Natural: Regulação Atual E Desafios Futuros*”, Superintendência de Comercialização E Movimentação De Gás Natural, Rio De Janeiro.
4. Bao, Buping; El-Halwagi, Mahmoud M; Elbashir, Nimir, “*O. Simulation, Integration, And Economic Analysis Of Gas-To-Liquid Processes*”. Fuel Processing Technology. V. 91, P. 703- 713,2010.
5. Branco, D. Alves Castelo (2008), “Análise Técnica E Econômica Da Aplicação Da Tecnologia GTL De Pequena Escala Para A Monetização Do Gás Natural Associado Remoto Offshore No Brasil, Tese De Monografia”, Tese (Mestrado), Universidade Federal Do Rio De Janeiro, Coppe/Ufrj, Rio De Janeiro, Rj, Brasil.
6. Callari, Roberto. “*Produção De Óleo Diesel Limpo A Partir Do Gás Natural: Estudo de Viabilidade Técnico-Econômica para a Instalação De Uma Planta GTL(Gas-To-Liquids) No Brasil*” Dissertação De Pós Graduação, Universidade De São Paulo, 2007.
7. Carvalho, J. S. Margareth. (2010), “EFEITOS DO LUBRIFICANTE E ADITIVOS NA ECONOMIA DE COMBUSTÍVEL DIESEL” Dissertação de Mestrado – Escola de Química, Universidade Federal do Rio De Janeiro, Rio De Janeiro.
8. Compactgtl.com; disponível em <<http://compactgtl.com/commercial-plants/petrobras-commercial-demonstration-plant/>>, acessada em 05/01/2012
9. Dicyt. “La producción de combustibles líquidos a partir de biomasa puede ser una alternativa viable” em <<http://www.dicyt.com/noticias/la-produccion-de-combustibles-liquidos-a-partir-de-biomasa-puede-ser-una-alternativa-viable>> acessado em 05/01/2012.

10. Dunham, Fabrício B.; Bomtempo, José V.; Almeida, Edmar Luiz F. “*Trajetórias em Combustíveis Sintéticos: Análise dos Mecanismo de Seleção e Indução*”. Revista Brasileira De Inovação. São Paulo. V.5, N.1, P.99-127, Jan/Jul. 2006.

11. Edgar, T.F. ; Himmelblau, D. M., *Optimization of Chemical Processes*, Second Edition McGraw-Hill, 2001.

12. Fogler, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Third Edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1999.

13. Gomes, a. C. F. M., abreu, a. S., julião, a. S., fiore, i. K., (2006), “*Estudo de viabilidade técnica e econômica da tecnologia Gas to Liquids (GTL) no brasil*” monografia do instituto de química da universidade do estado do rio de janeiro.

14. Jess, Andreas ; Kern,Christoph. “*Modeling of Multi-Tubular Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis*”. Chem. Eng. Technol .32, V. 8, P. 1164–1175 , 2009.

15. J. M. Smith , *Chemical Engineering Kinetics* - Mc Graw- Hill 3ª edição, 1981;

16. Jornal do Comércio, (2008), “*Petrobras planeja transformar gás do pré-sal em óleo sintético* disponível” em <http://jc.uol.com.br/canal/cotidiano/nacional/noticia/2008/10/08/petrobras-planeja-transformar-gas-do-presal-em-oleo-sintetico-170000.php> acessado em 06/11/2010

17. Kim, Y. Heon; Jun, W.Jun; Joo, Hyunku. “*A Simulation Study On Gas To Liquid (Natural Gas To Fischer-Tropsch Synthetic Fuel) Process Optimization*”. Chemical Engineering Journal. V. 155, P.427-432,2009.

18. Laan, G. Pieter. Van Der, (1999), “*Selectivity And Scale Up Of The Fischer- Tropsch Synthesis*”. Universidade de Groningen, Holanda.

19. Luna, d. (2008), “*Gás natural e contaminantes são desafios do pré-sal*”, O GLOBO, 04 de setembro de 2008, disponível em http://oglobo.globo.com/economia/mat/2008/09/04/gas_natural_contaminantes_sao_desafios_do_pre-sal-548091004.asp, acessado em 07 de setembro de 2010.

20. MATSUMOTO, ELIA YATHIE, *Matlab 6.5: Fundamentos de Programação*, 2ª Edição, São Paulo, Érica, 2004

21. ONLINE VALOR. Disponível Em <[Http://Www.Valoronline.Com.Br/Online/Gas Natural/4751/308634/Consultoria-Preve-Sobra-De-Gas Natural-No-Brasil-Com-Pre-Sal](http://Www.Valoronline.Com.Br/Online/GasNatural/4751/308634/Consultoria-Preve-Sobra-De-GasNatural-No-Brasil-Com-Pre-Sal)>. Acessado Em 16/09/2010

22. Peebles, M.W.H. “*Evolution of the gas industry*”, Hongkong: The Mmacmillan press ltd, 1980. Hill, c., “what makes a natural gas-to-liquid fuels project viable?”, *in middle east petroleum & gas conference*, dubai, 1998.

23. Portal da Química; disponível em <<http://www.quimica.com.br/quimica/index.php?sessao=reportagem&id=930&pagina=1>>; acessado em 07/08/2011

24. Processo de *Fischer Tropsch*. Disponível Em <[Http://Www.Worldlingo.Com/Ma/Enwiki/Pt/Fischer-Tropsch_Process](http://Www.Worldlingo.Com/Ma/Enwiki/Pt/Fischer-Tropsch_Process)>, Acessado Em 23/09/2010.

25. Ramos, André; Marques, José; Santos, Vagner ; Freitas, Lisiane; Santos, Rosanne ; V. M Souza, Mariana. *Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o brasil*. Quim. Nova, Vol. 34, No. 10, 1704-1716, 2011

26. Sari, Ataallah; Zamani, Yahya ,Taheri, S. Ali. “*Intrinsic Kinetics Of Fischer–Tropsch Reactions Over An Industrial Co–Ru/T–Al₂O₃ Catalyst In Slurry Phase Reactor*”. Fuel Processing Technology. V. 90, P.1305-1313,2009.

27. Shell, (2008), Smds Technolgy And Process, disponível em: <http://www.shell.com/home/content2/myen/shell_for_businesses/smds/smds_process.html>, acessado em 15/11/2010.

28. Sistema Maxwell. Disponível em: <http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/10083/10083_3.PDF>, Acessado em: 7/02/2010.

29. Souza, B.F, (2004), “*Scale-Up Das Unidades de Geração de Gás de Síntese Para Tecnologias Gas To Liquids – GTL*”, Dissertação (Projeto Final De Graduação Em Engenharia Química) – Escola De Química, Universidade Federal Do Rio De Janeiro, Rio De Janeiro.

30. Souza, Bezerra V.H.(2008), “*Estudo Tecnológico E Modelagem Reacional Para Processo Fischer-Tropsch com Gás Natural*”. Dissertação (Projeto Final De Graduação Em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio De Janeiro, Rio De Janeiro.

31. Suporte ASPENTECH; <http://support.aspentech.com>, Hysys, acessado em 07/05/2008.
32. Swart, J.W.A; Krishna, R. “*Simulation Of The Transient And State Behaviour Of A Bubble Column Slurry Reactor For Fischer-Tropsch Synthesis*”.*Chemical Engineering And Processing*, V.41 P. 35-47, 2002.
33. Szklo, A.; Uller, V. C.; *Fundamentos do Refino de Petróleo- Tecnologia e Economia*, Editora Interciência, Rio de Janeiro 2008.
34. Tavasoli, A.; Nakhaeipour, A.; Sadaghiani, K.; *Fuel Process. Technol.* 2007, 88, 461.
35. Takeshita, Takayuki; Yamaji, Kenji. “*Important Roles Of Fischer Tropsch Synfuels In The Global Energy Future*”. *Energy Policy* V. 36 P. 2773-2784, 2008.
36. Vosloo, Anton C. “*Fischer Tropsch: A Futuristic View*”. *Fuel Processing Technology*, V.71 P. 149-155, 2001.
37. Wilhelm, D. J.; Simbeck, D. R.; Karp, A. D.; Dickenson, R. L.; *Fuel Process. Technol.* 2001, 71, 139.
38. ZAMBONI, G. E. Óleos Básicos. *Lubes em foco*, Rio de Janeiro, nº 5, 2008. Disponível em: < <http://www.lubes.com.br/revista/ed05n03.html>>. Acessado em: 3/05/2010.