



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química

KELVIN ANDRÉ PACHECO

MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO GLOBAL PARA CÁLCULOS DE
EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE ADSORÇÃO NA SÍNTESE DE
FISCHER TROPSCH

CAMPINAS
2017

KELVIN ANDRÉ PACHECO

MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO GLOBAL PARA CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO
QUÍMICO E DE ADSORÇÃO NA SÍNTESE DE FISCHER TROPSCH

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO KELVIN ANDRÉ PACHECO, E ORIENTADA PELO PROF. DR. REGINALDO GUIRARDELLO.

CAMPINAS
2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 1476907

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5337-3677>

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

P115m Pacheco, Kelvin André, 1991-
Métodos de otimização global para cálculos de equilíbrio químico e de adsorção na síntese de fischer tropsch / Kelvin André Pacheco. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Reginaldo Guirardello.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Otimização global. 2. Equilíbrio químico. 3. Modelagem termodinâmica. 4. Fischer Tropsch, Processo de. 5. Monte Carlo Grand-Canônico. I. Guirardello, Reginaldo, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Global optimization methods for chemical and adsorption equilibrium calculation in fischer tropsch synthesis

Palavras-chave em inglês:

Global optimization

Chemical equilibrium

Thermodynamic modeling

Fischer Tropsch, Process of

Monte Carlo Grand-Canonic

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Reginaldo Guirardello [Orientador]

Mariana Conceição da Costa

Rita Maria de Brito Alves

Data de defesa: 28-06-2017

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Kelvin André Pacheco e aprovada em 28 de junho de 2017 pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello
Faculdade de Engenharia Química/Unicamp - Orientador

Prof. Dra. Mariana Conceição da Costa
Faculdade de Engenharia Química/Unicamp - Membro

Prof. Dra. Rita Maria de Brito Alves
Escola Politécnica/USP - Membro

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Agradecimentos

Aos meus pais, Valdecir e Marines, e a minha irmã, Nadine, pelo amor e educação que moldaram meu caráter.

À minha companheira Tatiane, por ter me apoiado durante esta jornada e ter incentivado meus estudos.

Ao professor Reginaldo Guirardello pela orientação e acompanhamento imprescindíveis na realização deste trabalho.

Ao colegas do laboratório Fernando, Lucas e Daison pela ajuda e amizade durante o período do mestrado.

Ao colegas da Unicamp Maira, Vinicius, Tainara e Henrique pela amizade.

Por fim à Universidade Estadual de Campinas por disponibilizar espaço e softwares junto ao Laboratório de Simulação e Otimização de Processos Químicos (LSOPQ).

*“Ensinar não é transferir conhecimento,
mas criar as possibilidades para a sua
própria produção ou a sua construção.”
(Paulo Freire)*

Resumo

A síntese de Fischer Tropsch (FTS) é uma tecnologia importante nos processos de conversão *gas-to-liquids*, a qual permite a transformação do gás de síntese (H_2 e CO), produzidos a partir de gás natural, carvão, resíduos, biomassa, em uma mistura de hidrocarbonetos, tais como olefinas leves, álcoois, nafta, diesel e outros produtos. A modelagem termodinâmica de tal sistema pode ser efetuada através de cálculos de equilíbrio químico e de fases de forma que a minimização da energia livre de Gibbs é a condição necessária para a resolução do problema. Os problemas de equilíbrio termodinâmico podem ser calculados como problemas de otimização, considerando determinadas restrições. Neste trabalho será estudado o cálculo do equilíbrio químico e de adsorção de uma mistura de gás de síntese e hidrocarbonetos na superfície de catalisadores sólidos, por meio da minimização da energia de Gibbs do sistema, tendo por objetivo determinar as fases e composições formadas, sob a ótica da termodinâmica. Duas abordagens foram desenvolvidas, uma considerando o equilíbrio químico em fase vapor-líquido e outra considerando o equilíbrio químico com equilíbrio de adsorção vapor-sólido. O software GAMS foi usado para resolver o problema proposto. As restrições de não negatividade do número de moles e a formulação não-estequiométrica foram utilizados. A composição e fases dos sistemas foram avaliados, bem como a conversão e rendimento do gás de síntese. A partir dos cálculos termodinâmicos é possível prever a probabilidade de crescimento da cadeia, representando uma distribuição genérica, independente do catalisador.

Palavras-chave: Otimização Global. Equilíbrio Termodinâmico. Equilíbrio Químico. Síntese Fischer Tropsch. Monte Carlo Grand-Canônico

Abstract

The synthesis of Fischer Tropsch (FTS) is an important technology in gas-to-liquids conversion processes, which allows the conversion of synthesis gas (H_2 and CO), produced from natural gas, coal, waste, biomass, into a mixture of hydrocarbons such as light olefins, alcohols, naphtha, diesel and other products. The thermodynamic modeling of this system can be performed by chemical and phase equilibrium calculations, where the minimization of the Gibbs free energy is the necessary condition for solving the problem. The thermodynamic equilibrium problems can be computed as optimization problem, given certain constraints. In this work the chemical and phase equilibrium is studied incorporating adsorption models, of a mixture composed by synthesis gas and hydrocarbons on the surface of solid catalysts through the minimization of system Gibbs energy, aiming to determine the phases and formed compositions at the thermodynamic point of view. Two approaches were developed, one considering the chemical equilibrium in vapor-liquid phase and another considering the chemical equilibrium with adsorption equilibrium. The GAMS software was used to solve the proposed problem. The non-negativity constraints of the number of moles and non-stoichiometric formulation were used. The composition and phases of such systems, the conversion and the yield were evaluated. From the thermodynamic calculations it is possible to predict the probability of chain growth, representing a generic distribution, independent of the catalyst.

Keywords: Global Optimization. Thermodynamic Equilibrium. Chemical Equilibrium. Fischer Tropsch synthesis. Monte Carlo Grand-Canonic

Lista de Ilustrações

2.1	Diagrama geral do processo FTS	24
2.2	Reator multitubular de leito fixo (ARGE).	26
2.3	Reator de leito fluidizado circulante (Synthol).	26
2.4	Reator de leito fluidizado fixo (SAS).	27
2.5	Reator de lama de leito fixo.	28
2.6	Probabilidade de crescimento da cadeia (Distribuição ASF).	30
2.7	Perfil de densidade do gás na interface gás-sólido.	34
3.1	Região factível de um problema de otimização com duas variáveis independentes.	39
3.2	Comportamento de uma função em um sistema de uma dimensão	41
3.3	Comportamento de uma função em um sistema de duas dimensões	41
5.1	Ilustração esquemática das condições de contorno periódicas	56
5.2	Rotina de cálculo para a minimização da energia livre de Gibbs com a adição de parâmetros de adsorção.	66
6.1	Efeito da temperatura e da pressão sobre a conversão de CO no equilíbrio termodinâmico	69
6.2	Efeito da temperatura e da pressão sobre a conversão de H ₂ no equilíbrio termodinâmico	70
6.3	Efeito da temperatura e pressão sobre o rendimento de H ₂ em hidrocarbonetos	70
6.4	Efeito da temperatura e pressão sobre a probabilidade de crescimento da cadeia	71
7.1	Efeitos da temperatura e pressão na conversão termodinâmica de H ₂ no equilíbrio.	74
7.2	Efeitos de temperatura e pressão sobre o rendimento de H ₂ em hidrocarbonetos.	75
8.1	Estrutura da Zeólita tipo MFI, ZSM-5, obtida pela simulação molecular	77
8.2	Isotermas de adsorção de dióxido de carbono em ZSM-5.	78
8.3	Isotermas de equilíbrio de hidrocarbonetos (C ₁ - C ₁₀) sobre ZSM-5	79
8.4	Dados obtidos das simulações GCMC de hidrocarbonetos (C ₁ - C ₁₀)	82
9.1	Isotermas ajustadas dos hidrocarbonetos (C ₁ - C ₁₀) sobre ZSM-5	87
9.2	Percentual de mols de cada composto na fase gasosa.	93
9.3	Efeitos da pressão e razão de alimentação sobre a conversão de H ₂	95
9.4	Efeitos da pressão e razão de alimentação sobre o rendimento de H ₂ em HC.	96

Lista de Tabelas

2.1	Histórico da evolução da síntese de Fischer-Tropsch.	23
5.1	Parâmetros Lennard-Jones utilizados neste trabalho.	59
6.1	Valores relativos de seletividade mássica dos produtos.	67
6.2	Razões dos produtos formados na síntese FT.	68
6.3	Temperaturas a partir da qual é formada apenas a fase vapor.	72
8.1	Parâmetros da Equação de Sips Modificada.	84
9.1	Resultados obtidos para o equilíbrio químico com equilíbrio de adsorção. Pressão: 10 bar. Alimentação constituiu-se em uma razão H ₂ :CO de 2:1, com base de cálculo de 200 moles de H ₂ e 1 mol de ZSM-5	90
9.2	Resultados obtidos para o equilíbrio químico com equilíbrio de adsorção. Pressão: 40 bar. Alimentação constituiu-se em uma razão H ₂ :CO de 2:1, com base de cálculo de 200 moles de H ₂ e 1 mol de ZSM-5	91
9.3	Resultados comparativos entre o modelo sem adsorção e com adsorção na temperatura de 498.15K.	92
9.4	Resultados comparativos entre o modelo sem adsorção e com adsorção na temperatura de 498.15K.	94

Lista de Abreviações

ASF Anderson Shulz Flory (equação)

BTL *Biomass-to-liquid* (tecnologia)

CFB Leito Fluidizado Circulante (*Circulating Fluid Bed*)

CTL *Coal-to-liquid* (tecnologia)

FT Fischer-Tropsch (processo)

FTS Síntese Fischer-Tropsch

GAMS *General Algebraic Model System* (software)

GCMC Método Grande Canônico Monte Carlo

GRG Algoritmo do Gradiente Reduzido Generalizado

GTL *Gas-to-liquid* (tecnologias)

IPM Métodos do Ponto Interior

SAS *Sasol Advanced Synthol*

SASOL South African Coal, Oil, and Gas Corporation Ltd

SQP Programação Sequencial Quadrática

Syncrude Óleo cru sintético

Syngas Gás de Síntese

MC Monte Carlo (método)

MD Dinâmica Molecular

PES superfície de energia potencial (do inglês *potential energy surface*)

PNL Programação Não Linear

WGS *Water gas shift* (Reação de deslocamento da água)

XTL Tecnologias de conversão de gás de síntese (*X-to-liquid*)

ZSM Zeolite Socony Mobil-5 (zeólita)

Lista de Símbolos

Letras Latinas

a Parâmetros da equação de capacidade calorífica, (-)

A Área de sítios (catalisador)

C_p Capacidade calorífica, ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

f Fugacidade, (Pa)

G Energia Livre de Gibbs - propriedade extensiva, (J mol^{-1})

H Entalpia, ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

K_p Constante de Adsorção, (Pa^{-1})

MW Massa molar, (g mol^{-1})

NC Número de componentes, (-)

NF Número de fases, (-)

NR Número de reações químicas, (-)

n Quantidade de matéria, (mol)

P Pressão Total, (Pa)

q Capacidade de Adsorção, (mol/kg)

r Distância entre dois átomos, (Å)

R Constante universal dos gases, ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

S Entropia molar, ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T Temperatura Absoluta, (K)

U Energia, (J)

W_n Fração mássica do produto FT, (-)

x Fração molar, (-)

y Fração molar, (-)

Z Fator de compressibilidade, (-)

Letras Gregas

α Probabilidade de Crescimento da Cadeia, (-)

β Parâmetro da equação de Sips Modificada

ϵ Grau de avanço da reação, (-)

γ Coeficiente de atividade, (-)

μ Potencial Químico, (J mol⁻¹)

ν Coeficiente estequiométrico do componente i na reação j, (-)

σ Parâmetro de LJ

ω Fator Acêntrico de Pitzer, (-)

ϕ, φ Coeficiente de Fugacidade, (-)

θ Fração de ocupação, (-)

Θ Ângulo Diedro - simulação GCMC, (°)

ϑ Ângulo de equilíbrio - simulação GCMC, (°)

v Parâmetro para cálculo do potencial químico do catalisador

Sobrescritos

0 Inicial, padrão

sat Propriedade na Saturação

g Fase vapor/gás

l Fase líquida

s Fase sólida

Sumário

1	Introdução	18
1.1	Motivação	18
1.2	Objetivo Geral	19
1.3	Objetivos Específicos	19
1.4	Organização do Texto	19
2	Síntese de Fischer Tropsch	21
2.1	Síntese de Fischer Tropsch	21
2.1.1	Desenvolvimento histórico	22
2.1.2	Processos, usos e fatores complicantes	24
2.1.3	Tipos de Reatores	25
2.1.4	Reações e formação de compostos	28
2.1.5	Catalisadores	30
2.1.5.1	Catalisadores a base de ferro	31
2.1.5.2	Catalisadores a base de cobalto	32
2.1.5.3	Catalisadores Híbridos	32
2.1.6	Desativação do catalisador	32
2.2	Abordagem Cinética <i>vs.</i> Abordagem Termodinâmica	33
2.3	Adsorção em superfície sólida	33
3	Métodos Matemáticos	35
3.1	Simulação Molecular	35
3.1.1	Métodos Monte Carlo	35
3.1.2	Campos de Força	36
3.1.3	Configurações do sistema	37
3.1.4	Código Raspa	37
3.2	Fundamentos de Otimização	38
3.2.1	Programação Não Linear	39
3.2.2	GAMS (<i>General Algebraic Model System</i>)	41
3.2.3	Algoritmo Gradiente Reduzido Generalizado	42
3.2.4	Considerações finais da Revisão Bibliográfica	43
4	Metodologia - Equilíbrio Químico com Equilíbrio Líquido-Vapor	44
4.1	Equilíbrio Termodinâmico	44
4.2	Energia de Gibbs	45
4.2.1	Minimização da Energia de Gibbs sujeita a restrições	46

4.2.1.1	Desenvolvimento matemático das relações do potencial químico padrão	47
4.2.1.2	Conceito de fugacidade	48
4.3	Fase vapor considerada com comportamento de gás ideal	51
4.4	Fase vapor considerada com comportamento de gás real	52
5	Metodologia - Equilíbrio Químico no Equilíbrio Gás-Sólido	55
5.1	Simulação Molecular	55
5.1.1	Estrutura do Adsorvente	55
5.1.1.1	Zeólitas	55
5.1.2	Detalhes da Simulação	56
5.1.2.1	Potenciais de Interação	56
5.1.2.2	Método Metrópolis Monte Carlo	59
5.2	Modelo de Minimização de Gibbs para Adsorção Vapor-Sólido	61
5.2.1	Modelo para a fase gasosa	61
5.2.2	Modelo para a fase sólida/adsorvida	61
5.2.3	Balço material	62
5.3	Condições Necessárias	62
5.4	Consistência Termodinâmica	63
5.5	Rotina de Cálculo	65
6	Resultados e Discussões - Abordagem do Equilíbrio Químico com Equilíbrio Líquido-Vapor (ideal)	67
6.1	Análise de Sensibilidade	68
6.2	Equilíbrio de Fases	72
7	Resultados e Discussões - Abordagem do Equilíbrio Químico com Equilíbrio Líquido-Vapor (real)	73
8	Resultados e Discussão - Simulação Molecular	77
8.1	Caracterização da Estrutura (ZSM-5)	77
8.2	Predição das Isotermas de Adsorção - Componente Puro	78
9	Resultados e Discussões - Equilíbrio Químico no Equilíbrio Gás-Sólido	86
9.1	Sem reação química - Componente Puro	86
9.2	Com reação química	90
9.3	Modelo sem Adsorção <i>vs.</i> Modelo com Adsorção	92
9.4	Análise Paramétrica de Sensibilidade	94
10	Conclusões	98
10.1	Sugestão para Trabalhos Futuros	99
	Referências	99
A	Dados Termodinâmicos	116
A.1	Propriedades das Espécies Puras	116
A.2	Capacidade Calorífica das Espécies Puras	118
A.3	Constantes da Equação de Antoine	119

A Publicações	120
B Resultados Detalhados da Otimização - Abordagem 1 (Ideal)	121
C Resultados Detalhados da Otimização - Abordagem 1 (Real)	122
D Validação do Balanço Atômico	123
Índice Remissivo	124

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

A síntese de Fischer-Tropsch (FT) apresenta-se como uma oportunidade de obtenção de combustíveis limpos (com menores frações de enxofre e NO_x) a partir do carvão e gás natural e vem atraindo atenção para atender a demanda futura de energia. De acordo com o Panorama Internacional de Energia [1], a fração estimada de consumo global de combustíveis para transporte aumenta de 54% em 2008 para 60% em 2035, representando 82% do aumento total do consumo mundial de combustíveis líquidos.

No processo Fischer-Tropsch, o gás de síntese (uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono) é convertido em uma ampla gama de produtos químicos valiosos, quer utilizando um catalisador à base de ferro ou cobalto ou sob condições industriais típicas [2].

Os mecanismos da reação FT são pouco conhecidos e as propriedades físico-químicas, a cinética e os fenômenos de transporte, além do catalisador, necessitam ainda de mais pesquisas para alcançar o pleno domínio. As reações são altamente exotérmicas e produzem uma ampla gama de produtos gasosos, líquidos e sólidos, tornando complexa a modelagem termodinâmica de tal sistema [3].

A compreensão das limitações do processo é fator necessário para a melhoria dos rendimentos dos produtos desejados. Alguns estudos de modelagem foram realizados a fim de compreender o processo FT em escala micro (caminhos e mecanismos de reação), em escala meso (propriedades de transporte e de design do catalisador), e em macroescala (projetos do reator) [4–6].

Segundo Norval [7], o equilíbrio termodinâmico explica mais observações da química do processo FT do que se pensava inicialmente. O Sistema FT é único e cálculos termodinâmicos devem ser incluídos, além da interpretação dos dados cinéticos. As implicações de equilíbrio necessitam ser consideradas antes de se atribuir as observações aos efeitos cinéticos mais tradicionais, principalmente em modelos rigorosos de reatores.

A composição e a produtividade dos produtos obtidos a partir da síntese FT são controladas por diferentes mecanismos e fatores cinéticos. O catalisador empregado, o tipo de reator e as condições operacionais (temperatura, pressão e composição do gás de síntese) têm efeitos significativos na composição e característica dos produtos obtidos [8].

O estudo do equilíbrio químico e de fases do sistema é, desta forma, fundamental para a compreensão deste processo, considerando as fases sólida, líquida e gás. Ao empregar técnicas de minimização da energia de Gibbs ao sistema, é possível calcular o equilíbrio químico e de fases.

1.2 Objetivo Geral

O objetivo deste projeto é determinar as condições termodinamicamente mais favoráveis para a realização da síntese FT, empregando métodos de otimização global (através da minimização da energia livre de Gibbs) para o cálculo do equilíbrio do sistema.

O sistema é modelado como um problema de programação não-linear, empregando o solver CONOPT do software GAMS. O uso de tais técnicas de otimização global permite determinar as condições mais favoráveis de equilíbrio, as fases presentes e a composição, sem ter que pressupor quais fases se formarão.

1.3 Objetivos Específicos

– Construir um modelo (abordagem 01) empregando a minimização da energia de Gibbs, restringindo a formação de metano e avaliando as fases e composições formadas, utilizando modelo de idealidade e de não idealidade.

– Realizar análises de sensibilidade para avaliar o efeito de condições operacionais sobre os produtos obtidos.

– Obter isotermas de adsorção dos hidrocarbonetos ($C_1 - C_{10}$) em zeólita ZSM-5, empregando simulação molecular com Métodos Monte Carlo.

– Construir um modelo (abordagem 02) que considera a fase sólida (catalisador e/ou suporte), com as interações de adsorção das espécies na fase sólida.

1.4 Organização do Texto

O capítulo 1 apresenta a motivação e os objetivos deste trabalho, bem como a produção resultante publicada. O capítulo 2 apresenta o processo FT desde a evolução histórica até os catalisadores empregados. O capítulo 3 trata sobre temas referentes à simulação molecular de ordem geral, além de apresentar fundamentos de otimização, como métodos e procedimentos

empregados. A metodologia relacionada ao equilíbrio líquido-vapor está descrita no capítulo 4 e seus resultados no capítulo 6 (comportamento ideal) e capítulo 7 (comportamento real), enquanto a metodologia do equilíbrio sólido-vapor está descrita no capítulo 5 com os resultado no capítulo 9. O capítulo 5 também apresenta a metodologia empregada para as simulações moleculares Monte Carlo para a geração das isothermas de adsorção apresentadas no capítulo 8. A conclusão do trabalho é apresentada no capítulo 10, bem como as sugestões para os próximos trabalhos.

Capítulo 2

Síntese de Fischer Tropsch

As tecnologias *gas-to-liquid* (GTL) envolvem a conversão química de gás natural em óleo sintético bruto que pode ser refinado e separado em diferentes frações de hidrocarbonetos, incluindo combustíveis líquidos para transporte. Carvão e biomassa também podem ser convertidos em combustíveis ou compostos químicos com alto valor agregado e tais processos são chamados *coal-to-liquid* (CTL) e *biomass-to-liquid* (BTL), respectivamente. As tecnologias de conversão de gás de síntese (*syngas*) são geralmente descritas como XTL [9].

2.1 Síntese de Fischer Tropsch

O conceito chave nos processos supracitados é a conversão química de gás de síntese em hidrocarbonetos de cadeia longa, que estão na faixa dos combustíveis líquidos empregados em transportes além de outros produtos químicos de interesse comercial. A mais importante tecnologia é a síntese Fischer-Tropsch (FTS), em que a conversão acontece em uma superfície catalítica, empregando principalmente catalisadores a base de cobalto ou ferro [10].

O que faz a síntese FT interessante é a habilidade do processo de diversificar os produtos com alterações em parâmetros operacionais, além de gerar hidrocarbonetos predominantemente lineares e com alta concentração de α -olefinas. As α -olefinas lineares podem ser produzidas pela oligomerização do etileno resultando apenas em olefinas com números pares de carbono na cadeia (**e.g.**, C₄, C₆, C₈, etc), porém há a produção de olefinas ímpares (**e.g.**, C₅, C₇, C₉, etc), que têm nichos específicos de mercado.

A empresa sul africana Sasol, por exemplo, comercializa α -C₅ e α -C₆ como co-monômeros para produção de polietileno. As α -olefinas com alto número de carbonos podem ser usadas para a fabricação de óleos lubrificantes sintéticos de alta qualidade ou hidroformulados (processo OXO) para obter álcoois primários lineares, que são usados para a manufatura de detergentes biodegradáveis [11].

Os produtos sintéticos obtidos a partir da FTS têm várias vantagens comparados aos ob-

tidos por outros processos. Com relação a combustíveis, essas vantagens incluem (i) menores custos de transporte do produto final, (ii) alto valor de cetano (70 - 80), permitindo melhor desempenho para o projeto de motores, adicionalmente a remoção de olefinas lineares de C₅ - C₉ aumenta a octanagem final da gasolina, (iii) combustíveis com concentração quase nula de componentes sulfurados e (iv) alta capacidade de utilizar gases localizados em áreas distantes da região de demanda, sem a necessidade de instalações especiais adicionais [12].

Na produção do gás de síntese quase todos os componentes com enxofre ou nitrogênio são removidos antes da entrada no reator. A gasolina e o diesel produzidos são livres de enxofre e nitrogênio, assim o gás de escape da combustão é livre de SO₂ e os níveis de NO_x são baixos. Uma vantagem sobre óleos produzidos a partir de petróleo bruto, do ponto de vista ambiental, é a menor concentração de aromáticos no gás efluente provindo da sua combustão (apresentando 5% de aromáticos e baixo conteúdo de benzeno). A eficiência de motores que utilizam diesel obtidos por FT é em torno de 44%, além de apresentar excelente qualidade (menos que 10% de aromáticos, sendo 30% o valor típico para diesel produzido a partir do petróleo bruto) [13, 14].

2.1.1 Desenvolvimento histórico

A síntese de hidrocarbonetos a partir da hidrogenação do monóxido de carbono sobre um catalisador a base de um metal de transição foi descoberta no início do século passado [15, 16]. Em 1923, Fischer e Tropsch relataram o uso de catalisador alcalinizado de ferro visando a produção de hidrocarbonetos líquidos. Sucedendo as descobertas iniciais, um considerável empenho levou ao desenvolvimento dos catalisadores para esse processo [17–20].

Dez anos mais tarde, Fischer e Pilcher desenvolveram um processo operando a pressões médias (10 - 15 bar). Seguindo esse desenvolvimento, catalisadores de ferro foram empregados no processo FT, seguido do projeto de um reator de leito fixo desenvolvido por Franz Fischer e Hans Tropsch. Assim o processo de conversão de misturas de CO e H₂ em hidrocarbonetos líquidos sobre um metal de transição catalítico ficou conhecido como síntese Fischer-Tropsch [21].

As primeiras plantas entraram em operação na Alemanha em 1938, mas fecharam após a Segunda Guerra Mundial. Mais tarde em 1955, a companhia sul africana Sasol localizada em Sasolburg, desenvolveu outras tecnologias para a FTS incluindo reatores de leito fluidizado circulante, e reatores de leito fixo, produzindo hidrocarbonetos a partir de carvão. Depois do sucesso da primeira planta, mais duas a sucederam: Sasol I e Sasol II, em 1980 e 1982, respectivamente [22].

No início dos anos 90 outras plantas entraram em operação. A planta de Mossgas convertia gás natural em hidrocarbonetos usando processos a altas temperaturas e catalisadores de ferro. Adicionalmente, a empresa Shell desenvolveu sua própria tecnologia GTL (chamada

Shell Middle Distillate Synthesis), iniciando as operações em 1993 em Bintulu, na Malásia. Mais recentemente as empresas Shell e Qatar Petroleum apresentaram um projeto empregando reatores multitubulares de leito fixo para a produção de 140.000 bpd (barris por dia, do inglês, *barrels per day*) de produtos líquidos, sediada no Qatar [23].

A planta Oryx GTL no Qatar emprega a tecnologia desenvolvida pela Sasol e Chevron, com reator de lama para produzir 34.000 bpd [24, 25]. Outras companhias como ExxonMobil, Syntroleum, e ConocoPhillips também têm investimentos em tecnologias FTS em diferentes escalas. A pesquisa, desenvolvimento e aplicação comercial têm apresentado muito progresso, desde o primeiro reator industrial FT construído na década de 1930. A necessidade de combustíveis líquidos durante a segunda guerra mundial acelerou a implementação comercial de várias tecnologias FT [26]. A Tabela 2.1 apresenta um breve histórico do desenvolvimento da tecnologia FT.

Tabela 2.1: Histórico da evolução da síntese de Fischer-Tropsch.

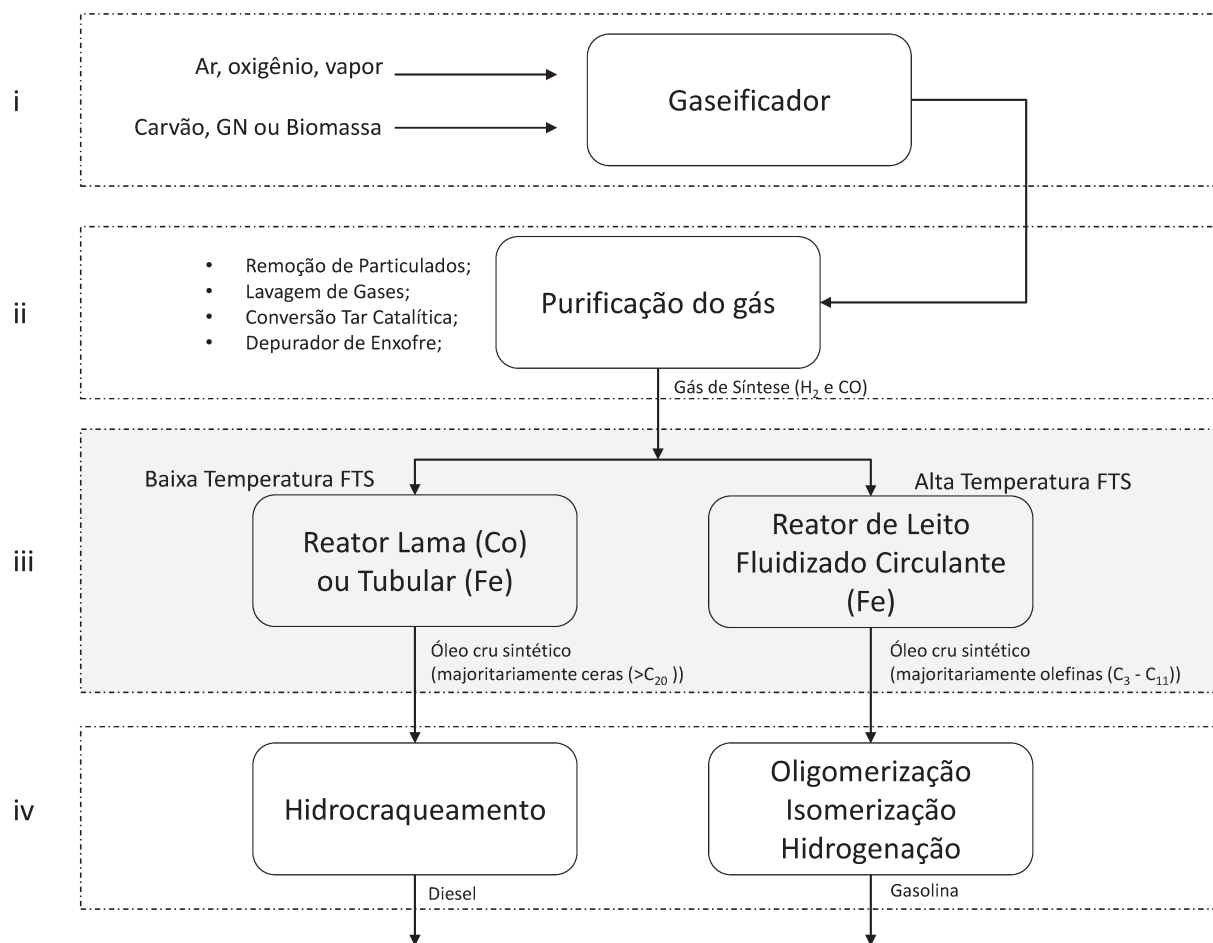
Período	Processo
1902	Síntese de metano sob catalisador de níquel, Sabatier e Sanderens.
1923	Hidrocarbonetos pesados sob ferro modificado por alcalinização.
1930s – 1940s	Nove plantas FT instaladas na Alemanha, produção 10.000 bpd de combustíveis (gás de síntese a partir de carvão).
1950	Planta em Brownsville no Texas, Leito fluidizado fixo, catalisador de Fe-K, gás de síntese a partir de metano.
1950	FT em reator de lama em escala piloto por Koelbel, na Alemanha.
1954	SASOL I, África do Sul, 8.000 bpd, catalisador Fe-K, leito fixo (ARGE), leito fluidizado circulante (Synthol). Gás de síntese a partir de carvão.
1980	SASOL II, 50.000 bpd, tecnologia Synthol.
1983	SASOL III, 50.000 bpd, tecnologia Synthol.
1985	14.000 bpd, planta MTG na Nova Zelândia.
1992	Mossel Bay, planta em larga escala usando a tecnologia da SASOL.
1989 – 1992	Fuelco instala planta de 250 bpd empregando reator de lama.
1992 – 1993	SMDS produzindo 13.000 bpd na Malásia, gás de síntese a partir de metano.
1993	SASOL inicia o uso de reator de lama.
2001	17.000 bpd em 2001 usando reator SSBR.
2002 - 2004	Operações das instalações em Shenhua, na China (3.000 t/d).
2003	Grupo Yankuang (Compania Chinesa de Carvão) constrói planta usando catalisador de ferro e reator de lama.
2007	Oryx GTL, planta localizada em Ras Laffan, Qatar, produção de 34.000 bpd.
2009 - 2012	China emprega tecnologia FT de temperatura média (MTFT).
2011	Pearl GTL, planta localizada em Ras Laffan, Qatar, produção de 140.000 bpd.

Fonte: Mills [27], Liu, Shi e Li [28], King e de Klerk [29], Ramos *et al.* [30], Xu, Yang e Li [31].

2.1.2 Processos, usos e fatores complicantes

Existem quatro etapas principais para a síntese de produtos FT: geração do gás de síntese, purificação do gás, síntese propriamente dita e separação dos produtos. A Figura 2.1 apresenta o diagrama geral do processo.

Figura 2.1: Diagrama geral do processo FTS: (i) geração do gás de síntese, através de carvão, gás natural ou biomassa, (ii) purificação do gás, (iii) conversão do gás de síntese em hidrocarbonetos via FTS, e (iv) separação e refino do óleo cru sintético.



Fonte: Adaptado de Spath e Dayton [32].

Quando o gás natural é usado como alimentação, a reforma autotérmica ou a combinação da reforma autotérmica com a reforma a vapor são as melhores opções para a geração do gás de síntese, devido a razão H_2/CO obtida [33]. Se a alimentação é carvão, a gaseificação em alta temperatura é preferível.

Com relação a síntese de Fischer-Tropsch (Figura 2.1 iii, que é o foco deste trabalho), dependendo dos produtos desejados, pode-se trabalhar com temperaturas baixas (200 - 250 °C) ou altas (300 - 350 °C), empregando catalisador de ferro ou cobalto, porém a temperatura deve

ser mantida abaixo de 400 °C para minimizar a formação de metano. As pressões de operação variam de 10 - 40 bar [32].

Produtos de alto valor agregado podem ser obtidos, geralmente, por uma combinação de processos de refinaria estabelecidos, como hidrotreatamento, hidrocrackeamento e hidroisomerização, seguido de separação, resultando em produtos que atendem as especificações de mercado [10].

Na etapa de separação e refino do óleo cru (Figura 2.1 iv), um dos primeiros passos é a separação da água e produtos hidrossolúveis (oxigenados) empregando técnicas de destilação, com posterior processamento de hidrocarbonetos [12].

Os hidrocarbonetos são processados e usados como combustíveis de acordo com o número de átomos de carbono em suas cadeias, como gás liquefeito de petróleo (GLP) (C_3-C_4), gasolina (C_5-C_{12}), diesel ($C_{13}-C_{22}$), e ceras leves ($C_{23}-C_{33}$). Os álcoois também apresentam aplicação industrial; por exemplo, álcoois com mais de seis carbonos são a matéria-prima para a produção de surfactantes, agentes de limpeza, plastificantes e outros produtos da química fina. Além do uso em fabricação de papel, indústria alimentícia, produtos farmacêuticos, couro, construção civil, mineração, metalurgia, máquinas e agricultura [34].

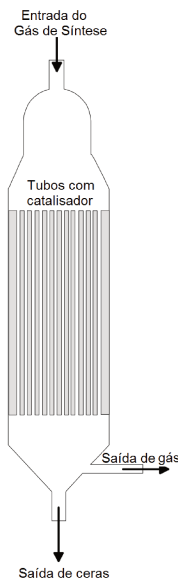
Existem variáveis de projeto que complicam a etapa da FTS (Figura 2.1 iii). Uma delas é o catalisador, uma vez que este passa por mudanças durante a reação devido as interações com as espécies químicas. O desempenho do reator é outro fator importante, a velocidade de escoamento do gás e a taxa de conversão podem ser alteradas pelo diâmetro e altura do reator, além da composição do gás de entrada, da pressão e temperatura da reação [33].

2.1.3 Tipos de Reatores

Ao longo das últimas décadas, pesquisadores têm estudado e desenvolvido vários reatores para o processo FT. Os reatores mais usados, em escala comercial, são reatores multitubulares de leito fixo, leito fluidizado circulante e leitos de lama [26, 35–38].

Um dos primeiros designs de reatores FT foram os reatores tubulares de leito fixo. Após anos de desenvolvimento, Ruhrchemie e Lurgi refinaram o conceito e conceberam o que é conhecido como reator ARGE (Figura 2.2), o qual opera em temperaturas entre 220 - 260 °C e pressões de 20 - 30 bar. Nos reatores ARGE, o catalisador é depositado no interior dos tubos, por meio do qual ocorrem as reações na superfície do catalisador, enquanto o sistema de resfriamento flui pelo lado do casco, cuja temperatura é controlada pela pressão. O gás de síntese é introduzido pelo topo, fluindo dentro dos tubos, e os produtos deixam o reator pela sua base. Neste modelo, ceras contabilizam 50% dos produtos, a eficiência é da ordem de 70% e o reciclo de gás é, tipicamente, 2,5 vezes o gás alimentado ao reator. Uma dificuldade encontrada nesse projeto de reator é a remoção do catalisador [36].

Figura 2.2: Reator multitubular de leito fixo (ARGE).

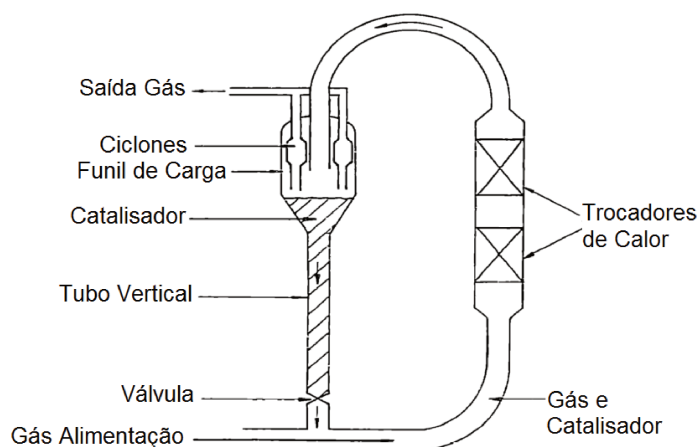


Adaptado de Spath e Dayton [32].

Reatores de leito fluidizado circulante (Figura 2.3) reciclam parte dos produtos pelo tubo externo para auxiliar a refrigeração interna. Esses reatores, que operam em alta temperatura, em torno de 350 °C e pressões de 25 bar, foram desenvolvidos para a produção de gasolina e olefinas leves, e são conhecidos como reatores Synthol.

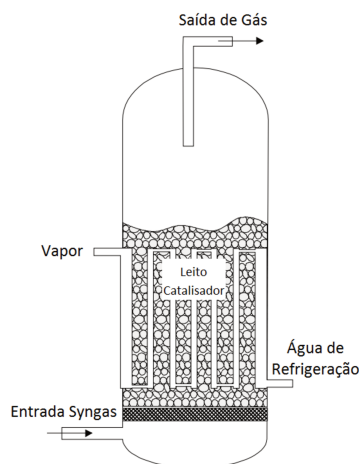
O gás de alimentação do reator é uma combinação de gás novo e gás reciclado, que entra pela base e arrasta as partículas de catalisador que estão fluindo para baixo pelo tubo vertical de diâmetro menor (destacado como 'Tubo Vertical' na Figura 2.3) e passando através da válvula. A alta velocidade do gás transporta o catalisador para a zona de reação onde o calor é removido

Figura 2.3: Reator de leito fluidizado circulante (Synthol).



Fonte: Adaptado de Spath e Dayton [32].

Figura 2.4: Reator de leito fluidizado fixo (SAS).



Fonte: Adaptado de Spath e Dayton [32].

por trocadores de calor. Os produtos gasosos e o catalisador são transportados para um funil de carga de diâmetro maior, em que o catalisador decanta e os produtos gasosos são removidos por um ciclone [32].

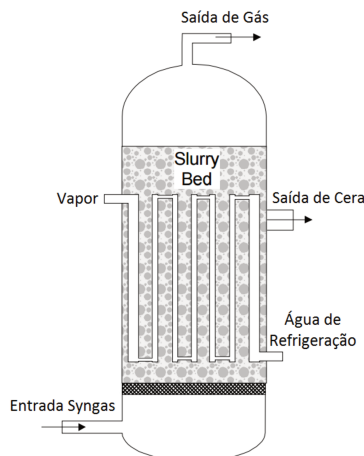
Modificações e melhorias nos reatores Synthol, como uma melhor eficiência térmica, levaram ao desenvolvimento dos reatores de leito fluidizado fixo aprimorados pela Sasol, chamados de Sasol Advanced Synthol (SAS) (Figura 2.4). A tecnologia SAS faz uso de um reator mais barato e menos complexo que o reator de leito fluidizado circulante, os custos de capital são 75% menores e os custos de manutenção significativamente reduzidos. O gás de alimentação é introduzido por um dispersador produzindo bolhas que sobem através do leito catalítico. O calor é removido por um trocador de calor interno imerso no leito, que o sustenta, eliminando custos adicionais para estruturas de suporte [23].

Outras vantagens deste tipo de reator inclui maior conversão por passe, reduzindo as razões de reciclo; menor estoque de catalisador na inicialização para o mesmo tamanho de reator; metade do consumo de catalisador por tonelada de produto; semelhante seletividade; excelentes características isotérmicas e controle de temperatura; menor queda de pressão ao longo do reator e maior estabilidade de operação [23].

Uma quarta categoria de reatores são os reatores de lama (*Slurry Reactor*), (Figura 2.5), desenvolvidos inicialmente por Rheinpreussen e Koppers, no início da década de 1950. Neste projeto de reator, há a presença de três fases, consistindo no catalisador sólido que é suspenso e disperso em um líquido de alta capacidade calorífica (geralmente nos produtos parafínicos da própria FTS), enquanto o gás de síntese permeia pelo líquido alcançando excelente contato com o catalisador. O calor é removido internamente por tubulação de resfriamento [35].

Com relação a temperatura aplicada, os reatores de lama são otimizados em baixas tem-

Figura 2.5: Reator de lama de leito fixo.



Fonte: Adaptado de Spath e Dayton [32].

peraturas para a alta produção de ceras com baixa produção de metano. Comparados com reatores de leito fluidizado, o leito de lama líquido oferece as vantagens de melhor controle de temperatura, menor carga de catalisador, e menores taxas de desgaste do catalisador. Além do custo de fabricação 75% menor, se comparado aos reatores multitubulares mais complexos [35].

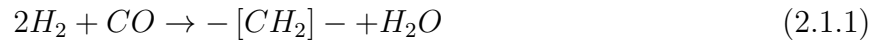
Estes reatores foram colocados em produção comercial recentemente, devido as barreiras técnicas de separação do catalisador das ceras produzidas pelo processo FT, que requeria considerável desenvolvimento.

2.1.4 Reações e formação de compostos

O processo FT é um processo industrial que converte o gás de síntese ($H_2 + CO$), em hidrocarbonetos na gama de C_1 a C_{100} . É um sistema particularmente complexo, em que uma série de reações diferentes são combinadas em um único mecanismo: reações irreversíveis de Fischer-Tropsch. Algumas reações de equilíbrio entre monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano e carbono, tal como a reação de deslocamento de gás-água (WGS) e o equilíbrio de Boudouard, também estão presentes [9, 39, 40].

A síntese tem sido reconhecida como uma reação de polimerização. As espécies metílicas são formadas pela dissociação de moléculas de monóxido de carbono absorvidas e adição progressiva de moléculas de hidrogênio. Essas espécies podem hidrogenar, finalizando assim a cadeia e terminando a polimerização, ou iniciar a propagação da cadeia, ocorrendo via adição sequencial de grupos CH_2 (veja Equação 2.1.1) enquanto a cadeia alquílica permanece quimiosorbida à superfície do metal. A terminação da cadeia pode ocorrer a qualquer instante durante o processo de propagação para produzir α -olefinas ou n-parafinas [41]. O mecanismo das reações e a cinética são descritos em muitos estudos [11, 42].

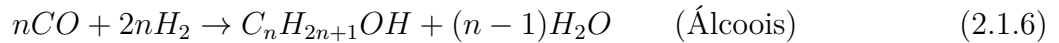
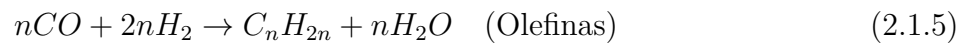
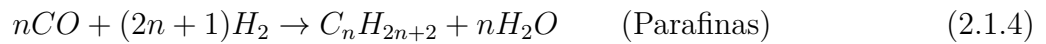
A reação FT é altamente exotérmica, podendo ser expressa pela Equação 2.1.1 [43].



Onde o radical $-[CH_2]-$ é o bloco formador dos hidrocarbonetos na reação geral da FTS. A reação WGS, descrita pela Equação 2.1.2 é uma reação secundária que prontamente ocorre quando catalisador de ferro é usado [44].



Os produtos específicos majoritários da FTS podem ser descritos pelas Eq. 2.1.3 - 2.1.6 [44].



A Equação 2.1.6 representa os álcoois, que podem ser formados paralelamente (*byproducts*) ou como produtos principais, dependendo do tipo de metal cataliticamente ativo e as condições de pressão do reator [12, 45, 46]

A reação de Boudouard (Equação 2.1.7) é outra reação que compete na FTS [47].



A síntese FT é considerada uma reação de polimerização que ocorre em etapas. Os produtos obtidos geralmente seguem uma distribuição para a formação dos produtos, chamada de distribuição Anderson-Schulz-Flory (ASF). A probabilidade do crescimento e terminação da cadeia são independentes do tamanho da cadeia. Desta forma, a distribuição dos produtos pode ser predita, baseada simplesmente na distribuição estatística. A probabilidade de crescimento da cadeia (α) está representada pela Equação 2.1.8.

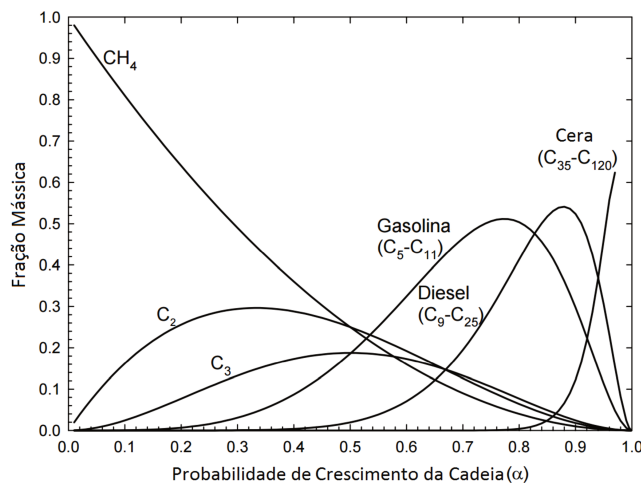
$$\frac{W_n}{n} = (1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (2.1.8)$$

onde W_n é a fração mássica do produto contendo n átomos de carbono e α é a probabili-

dade de crescimento da cadeia. Essa equação é representada graficamente na Figura 2.6, que apresenta distribuições e faixas previstas para vários produtos de interesse.

Norval e Phillips [48] demonstraram que a equação que relaciona a concentração de equilíbrio e o número de carbonos (Equação 2.1.8) pode ser derivada da termodinâmica.

Figura 2.6: Probabilidade de crescimento da cadeia (Distribuição ASF).



Adaptado de Spath e Dayton [32].

2.1.5 Catalisadores

Os metais comumente utilizados como fase ativa na síntese de Fischer-Tropsch são metais de transição do grupo VIII, por serem mais ativos para a hidrogenação do monóxido de carbono formando hidrocarbonetos. Entre eles, destacam-se o cobalto, ferro, titânio, rutênio e níquel. Catalisadores a base de Fe e Co têm sido utilizados em escala industrial, e a principal diferença entre eles é a formação de produtos contendo oxigênio, tais como metanol [49].

A ordem de atividade do catalisador, para o grupo VII, decresce do elemento rutênio até plutônio (Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt).

Catalisadores a base de níquel são basicamente catalisadores de metanação e não apresentam ampla seletividade. Porém, Cheng-Hua *et al.* [50] estudaram o efeito da adição de pequenas quantidades de níquel (0,0-1,0%) como promotor no catalisador a base de FeMnK/SiO₂. Os autores relataram efeitos positivos com relação a hidrogenação e produção de hidrocarbonetos.

Rutênio tem alta seletividade para produção de moléculas de alta massa molar a baixas temperaturas. Entretanto o seu custo é 3.0×10^5 maior que o ferro [51].

Ferro é o metal ativo mais empregado na indústria, favorece a reação WGS, porém catalisadores a base de ferro produzem carbono que se deposita na superfície do catalisador desativando-o (veja Seção 2.1.5.1).

O cobalto apresenta um ciclo de vida maior, não favorece reação WGS, desta forma aumentando a conversão de carbono, se comparado ao ferro, e produz hidrocarbonetos lineares [32] (veja Seção 2.1.5.2).

A seleção do material ótimo entre os catalisadores disponíveis é complicada devido a fatores que devem ser considerados simultaneamente. Em geral, custo, disponibilidade, faixa de produtos desejada, tempo de vida do catalisador e atividade são os principais itens a ser considerados.

2.1.5.1 Catalisadores a base de ferro

Os catalisadores a base de ferro são uma mistura de magnetita e carboneto de ferro, apresentam alta atividade para a reação WGS e alta seletividade para a formação de olefinas e produtos oxigenados. A síntese seletiva de olefinas terminais lineares só parece possível com catalisadores de ferro. Schulz [52] comparou dois catalisadores típicos a base de ferro e a base de cobalto, concluindo que catalisadores a base de ferro apresentam sítios de crescimento estático em altas temperaturas, favorecendo altos rendimentos de olefinas, em contraste com cobalto que exibe uma superfície dinâmica que se altera favorecendo reações secundárias de olefinas, podendo ser otimizada para a produção de parafinas de acordo com alterações das condições operacionais.

Quando o metal ativo é o ferro a reação WGS tem papel importante. Esta é uma característica favorável para a FTS quando o gás de síntese é rico em CO, obtido a partir de gaseificação com carvão a altas temperaturas através da oxidação parcial, com razão H_2/CO de 1:0. No entanto, esse comportamento não é desejável quando o gás de síntese é rico em hidrogênio, obtido a partir do gás natural [22].

A atividade dos catalisadores de ferro diminui com inibição de produtos pela água [53]. Esta característica restringe o grau de conversão máximo e torna necessária a operação de reciclagem do gás após a remoção de água juntamente com o condensado orgânico.

Segundo Schulz [22], catalisadores de ferro tendem a ser mais estáveis quando o gás de síntese que reage apresenta alta razão H_2/CO . Os resultados de Lee, Lee e Chang [54], empregando catalisador a base de ferro, demonstraram que a distribuição dos produtos, a taxa de reação e a mudança do catalisador são funções da temperatura, pressão e razão H_2/CO .

Com relação aos catalisadores de ferro, os promotores e suportes são componentes essenciais. O potássio tem sido usado como um promotor para aumentar a alcalinidade da superfície do catalisador. O objetivo é aumentar a adsorção de CO na superfície do metal, que tende a retirar elétrons do metal, fornecendo um doador de elétrons. A adição de óxido de potássio a catalisadores de Fe também tende a diminuir a hidrogenação de espécies de carbono adsorvido (veja Subseção 2.1.4, Equação 2.1.1), de modo que o crescimento da cadeia é aumentado, resultando em uma distribuição de produto de maior peso molecular [32].

2.1.5.2 Catalisadores a base de cobalto

Catalisadores de cobalto foram utilizados nas primeiras plantas industriais de FT em 1935 [55]. Atualmente os catalisadores de cobalto têm sido melhorados para a produção de hidrocarbonetos pesados e ceras ($>C_{20}$), para posterior hidrocrackeamento.

Os catalisadores a base de cobalto têm mais tempo de vida comparado aos a base de ferro, além de apresentarem baixa atividade da reação WGS. Segundo Baliban, Elia e Floudas [56], a conversão por passe é alta, porém o seu custo é aproximadamente 230 vezes maior que o ferro.

Segundo Spath e Dayton [32], a adição do promotor ThO_2 aumentou a produção de ceras, quando testado a pressão atmosférica, porém apresentou pouco efeito a altas pressões. Desta forma, o desempenho de catalisadores a base de cobalto não é muito sensível a adição de promotores.

2.1.5.3 Catalisadores Híbridos

O estudo de catalisadores híbridos aplicados a FTS tem aumentado. Botes e Böhringer [57] estudaram a conversão de gás de síntese a 330 °C em um microreator, usando a combinação de catalisador a base de ferro e zeólita ZSM-5. Os autores relataram que o uso de zeólitas altamente acídicas (e.g. ZSM-5) exibem alta atividade inicial para a conversão em parafinas leves e aromáticos.

Martinez e Lopez [58] investigaram a conversão direta de gás de síntese em hidrocarbonetos na faixa de gasolina de alta octanagem usando catalisador híbrido a base de ferro (KFeCo) e ZSM-5. A presença da zeólita deslocou a distribuição de produtos para a formação de hidrocarbonetos $C_5 - C_8$.

O desempenho de catalisadores híbridos, consistindo de Cu-ZnO e zeólita ZSM-5 carregada com metal, foi avaliado por Ma *et al.* [59] na conversão de gás de síntese em hidrocarbonetos (via metanol). A parte Cu/ZSM-5 do catalisador híbrido é efetiva na síntese seletiva de hidrocarbonetos na faixa da gasolina.

A conversão catalítica do vapor efluente em catalisador ZSM-5 é considerada uma alternativa para a produção de gasolina a partir do efluente bruto da FTS [60].

2.1.6 Desativação do catalisador

O catalisador pode perder atividade como um resultado da

- Conversão de sítios de metal ativo em sítios de óxido inativo;
- Sinterização;
- Perda da área ativa por deposição de carbono e

- Envenenamento químico.

A reoxidação da fase ativa por água é um importante fator de desativação do catalisador. A taxa de oxidação suportada pelos catalisadores é função da temperatura operacional, pressão parcial da água e tamanho da partícula de catalisador [61].

O envenenamento químico de catalisadores FT mais estudado é por enxofre. Outros materiais tóxicos incluem haletos e compostos nitrogenados (**e.g.**, NH_3 , NO_x and HCN) [26]. Alguns destes mecanismos são inevitáveis e outros podem ser prevenidos ou minimizados pelo controle do nível de impurezas no gás de síntese.

2.2 Abordagem Cinética *vs.* Abordagem Termodinâmica

O comportamento cinético da reação FT tem sido extensamente estudado, iniciando pelos trabalhos de Friedel e Anderson [62], seguindo de numerosos modelos cinéticos para a FTS [63–65]. Porém, não existem muitos trabalhos na literatura sobre a termodinâmica da síntese FT.

Stenger e Askonas [66] estudaram a distribuição termodinâmica dos produtos usando o método de minimização da energia de Gibbs, com conversão total de CO e H_2 .

Bell [67] estudou a termodinâmica do processo FT, incluindo o estado do catalisador de metal. O equilíbrio entre o metal reduzido, os carbonetos e óxidos do catalisador está relacionado com a composição do gás de síntese. A termodinâmica diz que o ferro e o cobalto podem converter CO e H_2 em hidrocarbonetos de cadeia longa (C_2 - C_{100}), enquanto níquel pode converter CO e H_2 apenas em metano.

Mais recentemente, Torrente-Murciano *et al.* [68] estudaram o equilíbrio termodinâmico da síntese de hidrocarbonetos, utilizando hidrogênio mais monóxido de carbono e/ou dióxido de carbono como alimentação. O estudo comparativo da formação de hidrocarbonetos a partir de CO/H_2 ou CO_2/H_2 revela que os parâmetros de reação são aplicados também para a conversão direta de CO_2 em hidrocarbonetos.

2.3 Adsorção em superfície sólida

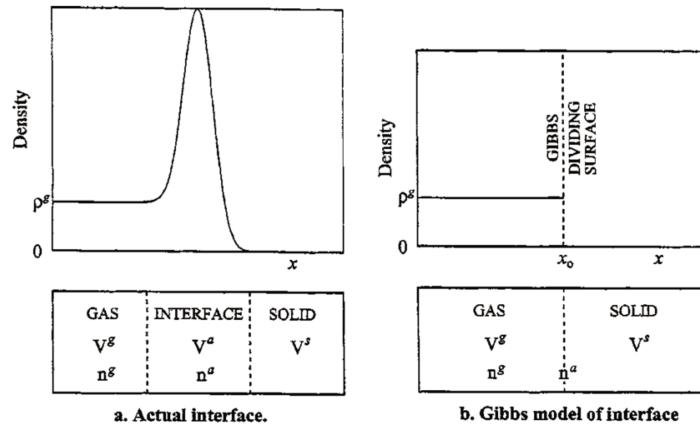
O uso de catalisadores que favoreçam as reações desejadas é essencial na síntese FT. O mecanismo do processo envolve a adsorção dos reagentes na superfície (sítios ativos) e a dessorção dos produtos formados [69–71].

Informações sobre o equilíbrio de adsorção são uma das partes mais importantes no entendimento do processo de adsorção. O equilíbrio de adsorção de componentes puros é o

ponto essencial do entendimento de quanto do componente pode ser acomodado pelo adsorvente sólido. Essa informação pode, então, ser usada para o estudo de cinética de adsorção de componente puro, equilíbrio de adsorção de um sistema multicomponente, cinética de adsorção de um sistema multicomponente entre outros [72].

Um sistema de adsorção pode conter duas ou mais fases macroscópicas, a fase gás, líquida e sólida. Neste caso o sistema é composto pelas fases gasosa e sólida. A fim de dividir moléculas adsorvidas e suas propriedades em fases, é necessário distinguir entre moléculas adsorvidas e moléculas na fase gás. A definição da região limite entre as fases foi desenvolvida por Gibbs [73], que propôs a construção de uma superfície dividida matematicamente entre a fase adsorvida e a fase gasosa. A Figura 2.7 apresenta o perfil de densidade próximo a superfície para o caso de adsorção de componente único. A densidade do adsorvato (ρ^g) é constante na fase gás e constante dentro do sólido.

Figura 2.7: Perfil de densidade do gás na interface gás-sólido.



Adaptado de Myers [74].

Os princípios do processo de adsorção são conhecidos e descritos na literatura [75]. Em cálculos de equilíbrio, utiliza-se uma equação relacionando a fração de sítios ativos no catalisador ocupados por uma espécie química em função da concentração ou pressão parcial dessa espécie no meio, chamadas isotermas de equilíbrio ou isotermas de adsorção.

A descrição do processo de adsorção dado por Langmuir propõe que certas frações do sólido estejam cobertas por uma camada adsorvida, que depende da pressão parcial das espécies. Há também um equilíbrio entre adsorção e dessorção. Outros modelos de isotermas como Freundlich, Sips e Tóth foram propostos [76–78].

Um parâmetro importante das expressões das isotermas é a constante de equilíbrio de adsorção K_p . Esta constante irá ditar a quantidade relativa de cada espécie na superfície do catalisador. Esta constante pode ser estimada usando a equação de van't Hoff's [79], através das isotermas de equilíbrio [80, 81] ou através de ajuste de parâmetros a medições experimentais [82–84].

Capítulo 3

Métodos Matemáticos

Este capítulo traz uma breve revisão dos métodos Monte Carlo aplicados a simulação de isotermas e fundamentos de otimização de processos.

3.1 Simulação Molecular

Dados de isotermas de equilíbrio para o sistema FT, bem como experimentos com catalisadores, vem sendo amplamente estudados, porém a literatura ainda é escassa nessa área. Devido a escassez de trabalhos relacionados especificamente a este assunto, o uso da simulação computacional é uma alternativa para obter as isotermas de adsorção para os compostos em estudo.

Um grande avanço foi feito no entendimento da interação entre moléculas em uma situação de confinamento, principalmente devido a simulações computacionais, que são capazes de analisar a química e a física em nível atômico. As duas principais abordagens são os cálculos de mecânica quântica e as simulações baseadas em campos de força [85].

A primeira abordagem é empregada para estudar propriedades como ruptura e formação de ligações atômicas. A segunda é empregada para estudar sistemas de dimensões maiores e para calcular determinadas propriedades termodinâmicas e dinâmicas, entre elas o fenômeno de adsorção. As simulações baseadas em campos de força incluem as simulações Monte Carlo (MC), dinâmica molecular (MD) e minimizações de energia [86].

3.1.1 Métodos Monte Carlo

Para estudar propriedades termodinâmicas em nível molecular é necessário coletar informações das posições médias dos átomos no tempo. Nas simulações de MD, sucessivas configurações são geradas integrando-se as Leis de movimento de Newton, gerando desta forma uma trajetória que descreve a posição, a velocidade e a aceleração das partículas com a variação no tempo. Já

os métodos MC estão focados em propriedades estáticas, de forma que é dispensável o sistema evoluir no tempo [87].

Metropolis *et al.* [88] introduziram um método estocástico para amostrar pontos no espaço multidimensional, de acordo com uma distribuição de probabilidade prescrita.

O espaço multidimensional amostrado é o espaço de configuração, que é medido pelas coordenadas (generalizadas) das moléculas que constituem o sistema, mais algumas variáveis extensivas macroscópicas que são permitidas flutuar. A densidade de probabilidade é então definida por um conjunto de equilíbrio.

Os pontos de espaço de configuração amostrados, ou os chamados "estados", formam uma cadeia de Markov, com cada estado sendo formado a partir do anterior em um passo de Monte Carlo (MC) [89].

O princípio é gerar um conjunto de partículas dentro de uma caixa de simulação e replicar esta caixa a fim de simular um sistema infinito. Após, há a execução de mudanças, que são movimentos das partículas ou modificações na caixa de simulação principal. Movimentos comuns são para transladar e/ou girar uma molécula. Tal tentativa ou movimento pode ser "aceito" ou "rejeitado" por uma "regra de aceitação", o que significa que o estado mudou ou que o novo estado é simplesmente igual ao antigo estado. Todos esses instantâneos formam uma cadeia, chamada de cadeia de Markov, e os valores médios das propriedades são calculadas como médias dessa cadeia [85].

A principal vantagem do uso de Métodos Monte Carlo sobre outros métodos está no fato de não ser necessário percorrer estados intermediários para obter a propriedade em estudo. A única restrição é que as configurações inicial e final de certo passo tenham significado físico apropriado [90].

3.1.2 Campos de Força

As ideias básicas da mecânica molecular datam das décadas de 1930 e 1940, assumindo que a matéria consistia de átomos e, para cada conjunto de posições destes átomos, a superfície de energia potencial (do inglês, *potential energy surface* - PES) podia ser definida. A energia molecular clássica pode ser descrita como uma expansão da série de Taylor em ligações, estiramentos e deformações [91].

A expansão engloba todas as individualidades como átomos, ligações, ângulos e propriedades físicas (estruturas de equilíbrio, espectro vibracional, entre outros), e é referenciada historicamente como campo de força. O nome surgiu da aproximação de menor ordem, usando somente energia de mola como constantes de força. Os campos de força evoluíram e se tornaram muito precisos, com vários parâmetros para uma ampla gama de estruturas, sendo cruciais para determinar a qualidade do campo [87].

Os termos do campo de força consistem de uma forma funcional, constantes de força, e

valores de referência. A forma funcional é escolhida por descrever com precisão a energia potencial verdadeira (obtida através de experimentos ou mecânica quântica), apesar de poder ser simplificada reduzindo o tempo computacional às custas da redução da precisão. Alguns exemplos de campo de força incluem: AMBER [92], OPLS [93], CHARMM [94], GROMOS [95], DREIDING [96] e COMPASS [97]. Um modelo muito eficiente é o campo de força de potenciais transferíveis para equilíbrio de fases (do inglês, *transferable potentials for phase equilibria* (TraPPE)), que descreve alcanos lineares e alcenos mono e bi ramificados [98, 99].

3.1.3 Configurações do sistema

A fim de ser capaz de extrapolar os resultados obtidos por simulações moleculares de um sistema finito, para valores macroscópicos é necessário empregar condições periódicas de contorno, de forma a superar problemas de efeitos superficiais. A caixa de simulação inicial, é uma caixa imaginária com dimensões definidas onde são projetadas as moléculas com suas configurações iniciais. A caixa é replicada no espaço, quando uma molécula na caixa original realiza um movimento, as imagens periódicas das caixas ao seu redor se movimentam da mesma forma. Se a molécula deixa a caixa central, uma imagem entrará na caixa na face oposta. Os limites da caixa periódica não tem significado físico, somente orientação e forma [86].

Os passos envolvidos em uma simulação incluem a inicialização, equilíbrio e produção. O procedimento descrito por Dubbeldam *et al.* [87] é: As moléculas são inseridas na caixa de simulação em posições aleatórias, seguindo por um equilíbrio no arranjo molecular. Na simulação MC as partículas movem-se aleatoriamente no sistema (não sendo necessário seguir uma trajetória baseada nas equações de movimento de Newton), a duração da simulação é medida em 'passos MC' ou 'ciclos MC', que ao serem executados podem ser aceitos ou rejeitados.

3.1.4 Código Raspa

Vários códigos que empregam campos de força para simulação molecular clássica foram desenvolvidos, entre eles citam-se DLPOLY, TINKER, DYNAMO, GULP, LAMMPS, Towhee, MUSIC e RASPA. Entre eles, o código RASPA é um pacote computacional para simulação desenvolvido no grupo do Professor Randall Snurr da Universidade Northwestern (Evanston, Estados Unidos) durante 2006 – 2009 em colaboração com a Universidade Pablo de Olavide (Seville, Espanha; no grupo da Professora Sofia Calero) e entre 2010 – 2015 contou com a colaboração da Universidade de Amsterdam (David Dubbeldam) e a Universidade Técnica de Delft (grupo do Professor Thijs Vlugt) [85]. Este software é um pacote de simulação clássica com propósito geral, com ênfase na adsorção e difusão em materiais nanoporosos, incluindo MD e MC para componente puro ou multicomponente. Todas as simulações neste trabalho foram

realizadas com este código de distribuição livre.

3.2 Fundamentos de Otimização

A otimização baseia-se no uso de métodos específicos para determinar a solução mais eficiente para um problema ou projeto de um processo. Essa técnica é uma das principais ferramentas quantitativas em tomadas de decisão em escala industrial. A otimização passa pelas áreas das ciências, engenharia e administração.

Problemas típicos em engenharia química podem ter muitas soluções (possivelmente um número infinito). A otimização se preocupa em selecionar as melhores soluções dentro do conjunto de possíveis resultados. Todos os modelos podem ser representados por diferentes maneiras empregando notação algébrica ou diferencial. Os problemas podem ser resolvidos usando uma ampla variedade de métodos correspondentes a diferentes algoritmos. A formulação de problemas de otimização é uma etapa crucial, requerendo a identificação de elementos essenciais de determinada aplicação ou processo e sua tradução em forma matemática prescrita [100].

O grau de liberdade do sistema, na otimização, é maior que um, ou seja, é possível encontrar a melhor solução em um conjunto de possíveis soluções, delimitados por restrições [101].

Um modelo a ser otimizado pode ser dividido em quatro partes: a função objetivo, as restrições, as variáveis e os parâmetros.

1. Função Objetivo

- Quantidade a ser maximizada ou minimizada;

2. Restrições

- Relações matemáticas entre as quantidades do modelo que limitam a escolha dos valores para a função objetivo;
- As restrições podem ser de igualdade, chamadas equações, ou de desigualdade, chamadas inequações;

3. Variáveis

- Valores que são alterados. Correspondem, em número, ao excesso de variáveis em relação ao número de equações;

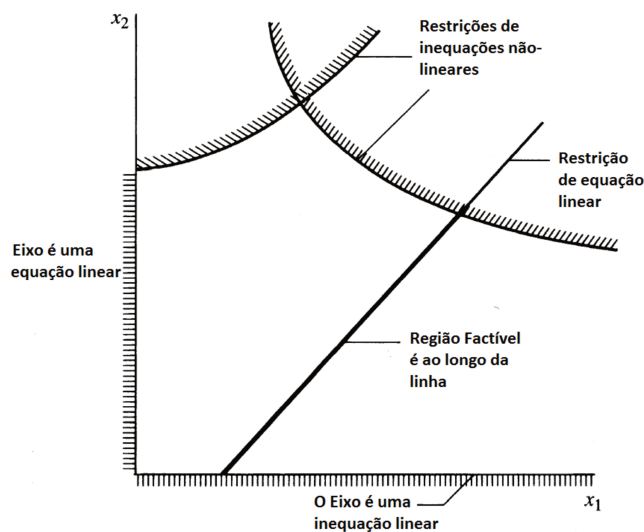
4. Parâmetros

- Valores que são fixos durante a otimização, podendo ser calculados previamente.

Conceitualmente, o modelo de otimização consiste de duas partes: a estrutura algébrica do modelo e os dados associados [102].

Uma solução factível de um problema de otimização é o conjunto de variáveis que satisfaçam as restrições (equações e/ou inequações) com um grau de tolerância determinado. A Figura 3.1 apresenta a região factível, neste caso é uma linha, cercada por duas restrições de inequações. Além disso, a solução fornece um valor ótimo para a função objetivo.

Figura 3.1: Região factível de um problema de otimização com duas variáveis independentes.



Adaptado de Edgar *et al.* [100].

Dependendo das restrições e da função objetivo a resolução pode ser efetuada através de programação linear, não-linear ou inteira. Problemas de engenharia química podem enquadrar-se em qualquer uma delas, sendo que a minimização da energia de Gibbs, a fim de obter as condições termodinamicamente mais favoráveis apresenta-se como uma programação não linear. A Subseção 3.2.1 apresenta uma breve descrição deste assunto.

3.2.1 Programação Não Linear

Otimização não linear, também conhecida como programação não linear (NLP), tem provado ser uma técnica útil para reduzir custos e dar suporte a outros objetivos. A forma padrão dos problemas de NLP está descrita na Equação 3.2.1.

$$\begin{aligned}
 &\text{minimizar} && f(x) = (x_1, x_2, \dots, x_n)^T \\
 &\text{sujeito a} && h_i(x) = b_i && (i = 1, 2, \dots, m) \\
 &&& g_j(x) \leq c_j && (j = 1, 2, \dots, r)
 \end{aligned} \tag{3.2.1}$$

Onde x são variáveis contínuas, $f(x)$ é a função objetivo, $h_i(x)$ são as restrições de igualdade e $g_i(x)$ são as restrições de desigualdade.

Um problema não linear com restrições pode apresentar as seguintes características [103]:

1. As restrições podem não ter efeito sobre o ponto ótimo. Desta forma o ponto mínimo (X^*) pode ser encontrado pelo uso das condições necessárias e suficientes.

$$\nabla f|_{X^*} = 0 \quad (3.2.2)$$

$$Jx^* = \left[\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} \right]_{X^*} = \text{definida positiva} \quad (3.2.3)$$

2. A solução ótima encontra-se em uma restrição. Nesta situação as condições de Kuhn-Tucker indicam que o negativo do gradiente deve ser expresso como uma combinação linear positiva dos gradientes das restrições ativas;
3. Se a função objetivo tiver dois ou mais mínimos locais sem restrição, o problema com restrição pode apresentar múltiplos mínimos locais;
4. Em casos particulares, mesmo que a função objetivo sem restrição apresente um único mínimo, as restrições podem acabar introduzindo múltiplos mínimos locais.

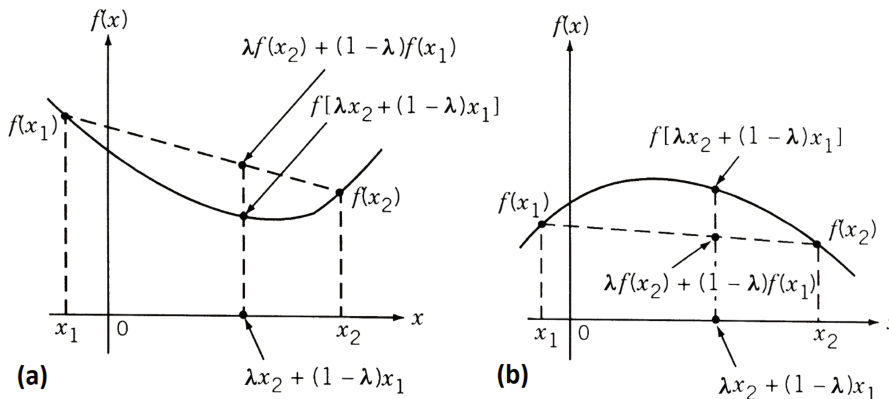
A distinção entre ótimos locais e ótimos globais deve ser observada. Um problema, por exemplo, pode apresentar vários mínimos locais, e dependendo da estimativa inicial o *solver* encontrará diferentes ótimos. Além disso o conceito de convexidade é de extrema importância, pois ela garante que o mínimo local seja também o mínimo global. As Figuras 3.2a e 3.3a apresentam o comportamento de uma função convexa em um sistema de uma e duas dimensões, respectivamente. É possível verificar também que o negativo de uma função convexa é uma função côncava e vice-versa.

Existem muitas técnicas disponíveis para a solução de um problema de programação não linear com restrições. Todos os métodos podem ser classificados basicamente em duas categorias: diretos e indiretos.

Como exemplos de métodos diretos, tem-se: a busca randômica, busca heurística, métodos de direção factível e gradiente reduzido generalizado. Já os exemplos de métodos indiretos incluem: a técnica de transformação de variáveis, técnica de minimização sequencial sem restrições e método do ponto interior.

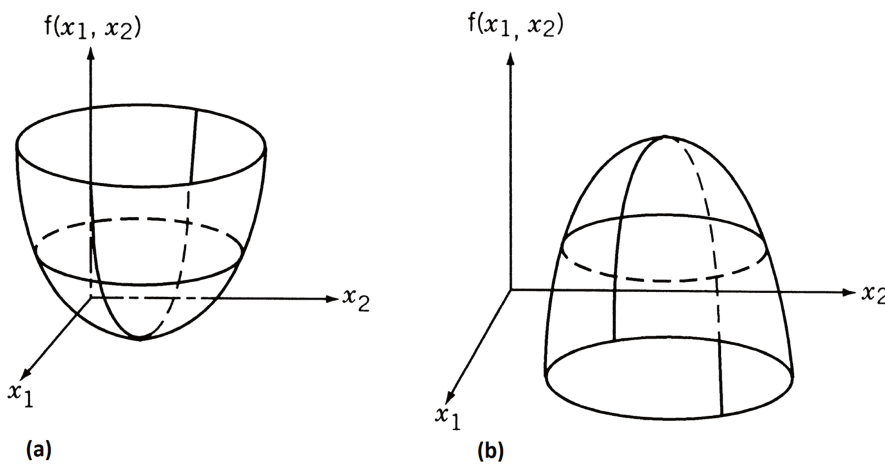
Nos métodos diretos, as restrições são manipuladas de forma explícita, enquanto nos métodos indiretos o problema com restrição é resolvido como uma sequência de problemas sem restrição. Os algoritmos mais empregados são o algoritmo do gradiente reduzido generalizado (GRG), programação sequencial quadrática (SQP) e métodos do ponto interior (IPM) [103].

Figura 3.2: Comportamento de uma função em um sistema de uma dimensão: (a) Função Convexa; (b) Função Côncava.



Adaptado de Rao [103].

Figura 3.3: Comportamento de uma função em um sistema de duas dimensões: (a) Função Convexa; (b) Função Côncava.



Adaptado de Rao [103].

Para a resolução de problemas de otimização podem ser utilizados softwares, que contenham os algoritmos descritos. O Software GAMS (*General Algebraic Modeling System*) é destinado à construção e solução de modelos de programação grandes e complexos. Para problemas não lineares o *solver* CONOPT, que utiliza o algoritmo GRG, pode ser empregado [104].

3.2.2 GAMS (*General Algebraic Model System*)

Desde a década de 1950, houve um rápido desenvolvimento de algoritmos e códigos computacionais para analisar e solucionar problemas de programação matemática envolvendo problemas complexos e de larga escala. Uma importante parte deste crescimento foi o desenvolvimento no

início dos anos 80 de sistemas de modelagem, sendo um dos primeiros o software Generalized Algebraic Modeling System (GAMS), desenvolvido no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Banco Mundial em Washington [104, 105].

O software foi desenvolvido para fornecer uma linguagem algébrica de alto nível para a representação compacta de modelos complexos e de larga escala; permitir que mudanças possam ser feitas em especificações de modelo de forma simples; permitir sentenças ambíguas de relações algébricas, fornecer um ambiente onde o desenvolvimento do modelo é facilitado pela expansão baseada em subscritos, permitindo ao modelador começar com um pequeno conjunto de dados e após verificar a exatidão, expandir para um contexto mais amplo para fazer com que o uso de solvers (pacote de otimização) e a sua mudança fossem simples [104].

No caso de resolução de problemas de NLP, o *solver* indicado é o CONOPT, baseado no algoritmo GRG proposto inicialmente por Abadie e Carpentier [106], mas em uma versão com algumas alterações em relação ao algoritmo original [107]. Para a resolução de problemas de LP, programações quadráticas e problemas de programação mista inteira o solver CPLEX é a opção mais empregada, baseado no algoritmo dual simplex, primal simplex, otimizador *network* ou uso dos algoritmos de substituição e barreira.

3.2.3 Algoritmo Gradiente Reduzido Generalizado

Para a resolução de NLP, um problema cuja função objetivo e as restrições, geralmente apresentam uma mistura de funções quadráticas, o software GAMS é usado com o solver CONOPT (através do método GRG). O método GRG é conhecido como um método *primal*, que emprega o método de busca que trabalha diretamente no problema original procurando a solução ótima através da região factível. Cada ponto no processo é factível (**i.e.** satisfaz as restrições) e o valor da função objetivo decresce a cada iteração [108].

Além disso é robusto e versátil, sendo capaz de ser empregado em simuladores de processo existentes usando o método de Newton-Raphson, porém é o de mais difícil implementação e necessita satisfazer as restrições de igualdade a cada passo do algoritmo [109].

De acordo com Luenberger e Ye [110] o método *primal*, geralmente chamado de Método da Direção Factível (do inglês, *Feasible Direction Methods*), apresentam três vantagens significativas: (i) se o processo é finalizado antes da confirmação de otimização, o ponto terminal é factível pelo fato de que cada ponto gerado é factível; (ii) o método gera uma sequência de convergência, isso assegura que o limiar da sequência deve estar, pelo menos, no mínimo local; (iii) não depende de estrutura de problema especial, como por exemplo a convexidade. Uma desvantagem é o ponto de partida, que deve estar próximo da região ótima de interesse, entretanto a maioria dos softwares que empregam GRG fornecem uma rotina de inicialização a fim de estimar um ponto inicial.

3.2.4 Considerações finais da Revisão Bibliográfica

A primeira seção abordou assuntos de ordem geral e abrangente sobre o tema da síntese de Fischer-Tropsch. Deve ser destacado que esse processo é feito industrialmente e poucos estudos de equilíbrio termodinâmico têm sido realizados sobre o tema.

A segunda seção teve como foco os métodos de simulação computacionais. Dentre os métodos, o emprego do método Monte Carlo, em seu conjunto grande-canônico, tem sido utilizado para o estudo de propriedades de adsorção e difusão. A obtenção de isotermas de equilíbrio pode ser realizada através do uso de tais técnicas.

Neste capítulo foram apresentados os fundamentos de otimização. A minimização funcional é uma técnica empregada para otimização de processos, no caso da síntese FT a minimização da energia de Gibbs resulta nas condições termodinamicamente mais favoráveis.

Os próximos capítulos terão como foco aspectos relacionados ao desenvolvimento matemático, onde duas metodologias ou abordagens serão estudadas, a primeira apenas restringindo a formação de metano no sistema e a segunda levando em consideração aspectos de adsorção (energia de adsorção e constantes de adsorção).

Capítulo 4

Metodologia

Equilíbrio Químico com Equilíbrio Líquido-Vapor

Neste capítulo, estabeleceu-se um modelo termodinâmico para prever as fases e as composições de equilíbrio do sistema Fischer Tropsch. Nesta abordagem, serão consideradas duas fases possíveis de formação, a líquida e a gasosa.

4.1 Equilíbrio Termodinâmico

O equilíbrio denota uma condição estática, a inexistência de mudança. Sob o ponto de vista termodinâmico, isto significa que além da ausência de mudanças, há também a ausência de qualquer tendência para mudanças em escala macroscópica, devido a ausência de forças motrizes. Assim um sistema em equilíbrio existe em condições nas quais nenhuma mudança pode ocorrer [111].

Um sistema heterogêneo (sistema multifásico) fechado é constituído de duas ou mais fases e cada fase é considerada um sistema aberto dentro do sistema global fechado.

Ao considerar um sistema heterogêneo em equilíbrio com relação aos processos de transferência de calor, deslocamento dos limites e transferência de massa, o equilíbrio térmico (Equação 4.1.1) e mecânico (Equação 4.1.2) são obtidos quando temperatura e pressão estão uniformes em todo sistema mássico heterogêneo. Se o potencial químico (Equação 4.1.3) governa a transferência de massa, essa propriedade termodinâmica intensiva deve ter com um valor uniforme por todo o sistema [112].

Em um sistema com reação química, a taxa de mudança da energia de Gibbs total do sistema com relação a extensão da reação, a temperatura e pressão constantes, é geralmente representada por $\sum_i \nu_i \mu_i$ [113]. Se não há força motriz para a reação j , então a reação não

ocorre. Conseqüentemente, todas as taxas são também nulas, resultando em um equilíbrio químico/reacional (Equação 4.1.4) [114].

O resultado genérico para um sistema heterogêneo fechado consistindo de i -componentes e k -fases em equilíbrio está descrito pelas Eq. 4.1.1 - 4.1.4.

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(k)} \quad (4.1.1)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(k)} \quad (4.1.2)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(k)} \quad i = 1, \dots, \text{NC} \quad (4.1.3)$$

$$\sum_{i=1}^n \nu_i^j \cdot \mu_i^k = 0 \quad i = 1, \dots, \text{NC} \quad j = 1, \dots, \text{NR} \quad (4.1.4)$$

onde os superscritos em parênteses representam as fases e os subscritos representam as espécies químicas. $\mu_i^{(k)}$ representa o potencial químico de i na fase k , e ν_i^j representa o coeficiente estequiométrico de i na reação j , NC representa o número de compostos e NR o número de reações. Este conjunto de equações proporciona os critérios básicos para o equilíbrio químico e de fases combinados [112].

4.2 Energia de Gibbs

Considere um sistema fechado contendo um número arbitrário de espécies e contido em um número arbitrário de fases, no qual a temperatura e a pressão são uniformes. O sistema inicial não está em equilíbrio com relação a transferência de massa entre as fases e as reações químicas. As mudanças que ocorrem no sistema são necessariamente irreversíveis, levando o sistema cada vez mais próximo do equilíbrio, prosseguindo em uma direção que cause um decréscimo na energia de Gibbs do sistema [115].

Portanto, o estado de equilíbrio de um sistema fechado é o estado no qual a energia de Gibbs total está no mínimo em relação a todas as possíveis mudanças em uma determinada temperatura e pressão [115].

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (4.2.1)$$

Tal critério fornece um método genérico para a determinação dos estados de equilíbrio, visando a obtenção de um ponto estável (mínimo global), para um sistema multifásico, multi-componente, isotérmico e isobárico através da minimização da energia de Gibbs [116–118].

White, Johnson e Dantzig [119] foram um dos primeiros pesquisadores nesta área, em que

a minimização da energia de Gibbs em uma série de sistemas ideais foi empregada, através do uso do algoritmo RAND com o método de Newton.

Ma e Shipman [120] usaram a minimização direta da função da energia de Gibbs. Esse método garantiu a convergência da solução do conjunto de equações não lineares que descrevem o equilíbrio, fornecendo uma estimativa precisa da composição de cada composto no sistema.

Gautam e Seider [121] aplicaram a programação quadrática a fim de minimizar a energia de Gibbs e determinar a composição de sistemas em equilíbrio. O trabalho descreve como o algoritmo evita mínimos com restrições, mas não elimina a possibilidade de convergência para um mínimo local.

Castillo e Grossmann [122] propuseram um método métrico variável que leva em conta diferentes fases durante o processo de minimização, onde empregaram programação não linear.

O processo de metanação do monóxido de carbono e/ou dióxido de carbono foi estudado sob a ótica da termodinâmica por Gao *et al.* [123]. Os autores conduziram sistematicamente uma análise para a produção de gás natural sintético.

A abordagem de minimização funcional para o problema permite determinar, não só a concentração dos componentes num sistema multicomponente, mas também as fases em equilíbrio. A vantagem deste método reside na obtenção de uma solução, em um único passo, sem a necessidade de considerações do número de fases.

4.2.1 Minimização da Energia de Gibbs sujeita a restrições

O cálculo de equilíbrio de fases pode ser formulado como um problema de minimização da energia de Gibbs (Equação 4.2.2), satisfazendo restrições de não negatividade do número de moles de cada componente em cada fase e restrições de balanço de moles [113].

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} \mu_i^k n_i^k \quad (4.2.2)$$

onde NF representa o número de fases (k), G a energia de Gibbs, n_i^k e μ_i^k o número de moles e o potencial químico do componente i na fase k .

A energia de Gibbs é uma propriedade extensiva, então:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_i} = \hat{g}_i \quad \forall i \quad (4.2.3)$$

A equação de Gibbs-Duhem pode ser integrada, obtendo-se o potencial químico a uma temperatura e pressão [111].

$$d\mu = -SdT + VdP \quad (4.2.4)$$

sendo S entropia e V volume. Integrando a Equação 4.2.4 em relação a P e mantendo T constante, resulta na Equação 4.2.5

$$\mu_i(P, T) = \mu_i(P_0, T) + \int_{P_0}^P V_i(P', T) dP' \quad (4.2.5)$$

Assim, o potencial químico de um componente pode ser obtido a partir do potencial químico padrão (**i.e.** a uma P_0 e T_0 conhecidas, descrito e desenvolvido na Seção 4.2.1.1).

4.2.1.1 Desenvolvimento matemático das relações do potencial químico padrão

A entalpia parcial molar pode ser calculada através da relação termodinâmica apresentada na Equação 4.2.6:

$$\left(\frac{\partial \bar{H}_i}{\partial T} \right)_P = C p_i$$

$$\bar{H}_i = H_i^0 + \int_{T_0}^T C p_i dT \quad (4.2.6)$$

Segundo Poling, Prausnitz e O'connell [124], a capacidade calorífica ($C p_i$) de uma espécie química pode ser expressa como um polinômio de quarto grau conforme descrito pela Equação 4.2.7 :

$$C p_i = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 \quad (4.2.7)$$

Em que a_0 , a_1 , a_2 , a_3 e a_4 são parâmetros da espécie química i , obtidos a partir de um banco de dados termodinâmicos.

Substituindo a Equação 4.2.7 na Equação 4.2.6

$$\bar{H}_i = H_i^0 + \int_{T_0}^T (a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4) dT \quad (4.2.8)$$

Onde H_i^0 é a entalpia padrão de formação no estado de referência. Integrando a Equação 4.2.8 de T_0 a T obtém-se a Equação 4.2.9.

$$\bar{H}_i = H_i^0 + a_0 (T - T_0) + \frac{a_1}{2} (T^2 - T_0^2) + \frac{a_2}{3} (T^3 - T_0^3) + \frac{a_3}{4} (T^4 - T_0^4) + \frac{a_4}{5} (T^5 - T_0^5) \quad (4.2.9)$$

Sabendo que a Equação de van't Hoff relaciona a entalpia molar com o potencial químico [124], tem-se

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_P = - \frac{\bar{H}_i}{RT^2} \quad (4.2.10)$$

Integrando a Equação 4.2.10 é possível obter o potencial químico para uma espécie química i a uma temperatura T e uma pressão de referência P_0 .

$$\frac{\mu_i(P_0, T)}{T} = \frac{\mu_i(P_0, T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{\bar{H}_i(P_0, T)}{T^2} dT \quad (4.2.11)$$

Substituindo a Equação 4.2.9 na Equação 4.2.11 e reorganizando:

$$\begin{aligned} \mu_i(P_0, T) = & \mu_i(P_0, T_0) \left(\frac{T}{T_0} \right) - T \int_{T_0}^T \frac{H_i^0}{T^2} dT - \\ & T \int_{T_0}^T \frac{a_0(T - T_0) + \frac{a_1}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{a_2}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{a_3}{4}(T^4 - T_0^4) + \frac{a_4}{5}(T^5 - T_0^5)}{T^2} dT \end{aligned} \quad (4.2.12)$$

O estado de referência é o gás ideal a uma atmosfera de pressão e a temperatura ambiente ($P_0 = 1 \text{ atm}$ e $T_0 = 298,15 \text{ K}$). Considerando a energia de Gibbs de formação da espécie química i no estado padrão, $\mu_i(P_0, T_0) = \Delta G_{f_i}^0$ e a entalpia de formação no estado padrão $H_i(P_0, T_0) = \Delta H_{f_i}^0$. Resolvendo a integral:

$$\begin{aligned} \mu_i(P_0, T) = & \mu_i^0(T) = \Delta G_{f_i}^0 \left(\frac{T}{T_0} \right) + \Delta H_{f_i}^0 \left(1 - \frac{T}{T_0} \right) - a_0 \left(T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + T_0 - T \right) \\ & - \frac{a_1}{2} (T - T_0)^2 - \frac{a_2}{6} (T^3 - 3T_0^2 T + 2T_0^3) \\ & - \frac{a_3}{12} (T^4 - 4T_0^3 T + 3T_0^4) - \frac{a_4}{20} (T^5 - 5T_0^4 T + 4T_0^5) \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

O potencial químico padrão, parâmetro utilizado na Equação 4.2.5 - $\mu_i(P_0, T)$, é desta forma obtido a partir das relações básicas termodinâmicas.

4.2.1.2 Conceito de fugacidade

Retomando a Equação 4.2.5, esta pode ser reescrita como

$$\mu_i(P, T) = \mu_i^0(T) + \int_{P_0}^P V_i(P', T) dP' \quad (4.2.14)$$

Para a **fase gasosa**, considerando o comportamento ideal (Equação 4.2.15) [111, 112]

$$V_i^{gi} = \frac{R \cdot T}{P_i} \quad (4.2.15)$$

Substituído a Equação 4.2.15 na Equação 4.2.14:

$$\begin{aligned}
 \mu_i^{gi}(P, T) &= \mu_i^0(T) + \int_{P_0}^P V_i(P', T) dP' \\
 \mu_i^{gi}(P, T) &= \mu_i^0(T) + \int_{P_0}^P \left(\frac{R \cdot T}{P_i} \right) dP' \\
 \mu_i^{gi}(P, T) &= \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln \frac{P_i}{P_0}
 \end{aligned} \tag{4.2.16}$$

A fim de generalizar a Equação 4.2.16 para gases reais o conceito de fugacidade de Lewis é introduzido. A variável f , denominada fugacidade, é uma função de estado semelhante a P de forma a manter a forma da equação válida para gases reais. Assumindo que quando $P \rightarrow 0$, $f \rightarrow P$ e $f/P \rightarrow 1$.

$$\mu_i^g = \mu_i^0(T) + R \cdot T \ln \frac{\hat{f}_i^g}{f_i^0} \tag{4.2.17}$$

Para a **fase líquida**, considerando que o volume molar de i para o líquido é praticamente constante [111, 112], a Equação 4.2.14 fica

$$\begin{aligned}
 \mu_i^l(P, T) &= \mu_i^0(T) + \int_{P_0}^P V_i(P', T) dP' \\
 \mu_i^l(P, T) &= \mu_i^0(T) + V_i^l (P - P_0) \\
 \mu_i^l(P, T) &= \mu_i^0(T) + R \cdot T \ln \hat{a}_i \\
 \mu_i^l(P, T) &= \mu_i^0(T) + R \cdot T \ln \frac{\hat{f}_i^l}{f_i^0}
 \end{aligned} \tag{4.2.18}$$

sendo \hat{a}_i a atividade da espécie i em solução.

A Equação 4.2.14 pode ser generalizada para qualquer fase em termos da fugacidade. Para um processo isotérmico e isobárico, para a espécie i em um sistema gasoso, líquido ou sólido, ideal ou real, o potencial químico pode ser expresso como:

$$\mu_i^k = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^0} \tag{4.2.19}$$

onde $\mu_i^0(T)$ representa o potencial químico padrão de i (calculado pela Equação 4.2.13), \hat{f}_i^k é a fugacidade, R é a constante dos gases e T a temperatura.

A fugacidade para a fase vapor e líquida pode ser representada pela Equação 4.2.20 e 4.2.21, respectivamente [112]:

$$\hat{f}_i^g = \hat{\phi}_i \cdot y_i \cdot P \tag{4.2.20}$$

$$\hat{f}_i^l = \gamma_i^l \cdot x_i \cdot f_i^{0,l} \quad (4.2.21)$$

onde y_i e x_i representam a fração molar no vapor e no líquido, respectivamente; $f_i^{0,l}$ é a fugacidade de referência da **fase líquida**, representada pela Equação 4.2.22.

$$f_i^{0,l} = P_i^{sat} \cdot \phi_i^{sat} \cdot PF_i \quad (4.2.22)$$

A pressão de saturação (P_i^{sat}) é definida pela Equação 4.2.23; ϕ_i^{sat} é o coeficiente de fugacidade na saturação e PF é o fator de Poynting definido pela Equação 4.2.24.

$$\ln(P_i^{sat}) = A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \quad (4.2.23)$$

$$PF_i = \exp\left[\frac{V_i^{sat}}{R \cdot T} (P - P_i^{sat})\right] \quad (4.2.24)$$

sendo V_i^{sat} é o volume molar na saturação. Em pressões moderadas, o fator de Poynting se aproxima da unidade ($PF_i \approx 1$), bem como o coeficiente de fugacidade na saturação ($\phi_i^{sat} \approx 1$). Considerando a fase líquida como ideal $\gamma_i^l = 1$ a Equação 4.2.21 pode ser reescrita como:

$$\hat{f}_i^l = x_i \cdot P_i^{sat} \quad (4.2.25)$$

Considerando que a fugacidade de referência é igual a pressão de referência (P_0), devido o estado de referência escolhido, e substituindo a Equação 4.2.25 na Equação 4.2.18, resulta em:

$$\mu_i^l = \mu_i^0(T) + RT \ln(x_i \cdot P_i^{sat}) \quad \text{Fase líquida} \quad (4.2.26)$$

O potencial químico para a fase gasosa pode ser obtido substituindo a Equação 4.2.20 na Equação 4.2.17

$$\mu_i^g = \mu_i^0(T) + R \cdot T \ln(\hat{\phi}_i \cdot y_i \cdot P) \quad \text{Fase gasosa} \quad (4.2.27)$$

Para a fase gasosa foram empregadas duas metodologias. A primeira considerando comportamento ideal (descrito na Seção 4.3) e a segunda obtendo a fugacidade através da equação de virial (descrito na Seção 4.4). O restante da metodologia é exatamente igual para os dois modelos.

Portanto, a Equação 4.2.2 pode ser reescrita como

$$G = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g [\mu_i^0 + RT \ln(y_i \cdot \hat{\phi}_i \cdot P)] + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l [\mu_i^0 + RT \ln(x_i \cdot P^{sat})] \quad (4.2.28)$$

Essa equação representa a energia de Gibbs do sistema para o equilíbrio químico e de fases

no caso de uma mistura que permite a formação de vapor e líquido. Portanto, o problema pode ser resolvido empregando técnicas de otimização para minimizar a Equação 4.2.28.

Para a minimização direta da Equação 4.2.28 algumas restrições devem ser cumpridas [112, 125, 126]. A primeira restrição é a não negatividade do número de moles de cada componente em cada fase (Equação 4.2.29).

$$n_i^k \geq 0 \quad \forall i, k \quad (4.2.29)$$

Com relação a restrição de balanço de massa duas metodologias distintas podem ser adotadas, a formulação estequiométrica e a formulação não estequiométrica [116]. A formulação não-estequiométrica está representada pela Equação 4.2.30.

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \cdot \sum_{k=1}^{NF} n_i^k = \sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \cdot n_i^0 \quad (4.2.30)$$

onde n_i^0 é o número inicial de moles do componente i e a_{mi} é o número de átomos do elemento m no componente i .

A formulação estequiométrica considera as possíveis reações que ocorrem ao longo do processo de otimização, e representada pela Equação 4.2.31.

$$\sum_{k=1}^{NF} n_i^k = n_i^0 \sum_{j=1}^{NR} \nu_{ij} \epsilon_j \quad (4.2.31)$$

Onde ν_{ij} é o coeficiente estequiométrico do componente i na reação j e ϵ_j é a extensão da reação j .

Smith e Missen [116] demonstraram que a formulação estequiométrica é equivalente a não estequiométrica quando o número de reações independentes é igual a diferença entre o número de componentes e o número de átomos. Desse modo, a formulação não estequiométrica (Equação 4.2.30) foi utilizada.

4.3 Fase vapor considerada com comportamento de gás ideal

Conforme apresentado na seção 4.2.1.2, a primeira metodologia para a fase vapor é a consideração do comportamento de gás ideal, ou seja, o coeficiente de fugacidade é aproximadamente a unidade, $\hat{\phi}_i = 1$. Assim, o potencial químico, descrito na Equação 4.2.27 pode ser reescrito como:

$$\mu_i^g = \mu_i^0(T) + R \cdot T \cdot \ln(y_i \cdot P) \quad (4.3.1)$$

O problema não linear foi implementado no software GAMS usando o solver CONOPT, a fim de determinar o equilíbrio químico e de fases combinados.

Nas simulações foram considerados 33 componentes possíveis (19 parafinas lineares, 7 alcenos lineares, 3 álcoois além de monóxido de carbono, dióxido de carbono, água e hidrogênio) [48, 127, 128]. Os dados termodinâmicos foram selecionados de Poling *et al.* [124].

Os resultados foram comparados com dados experimentais [129] e modelos teóricos similares [68, 130, 131] nas mesmas condições que apresentadas na literatura.

Foram feitos estudos de caso, onde foram avaliados o efeito da temperatura (na faixa de 300-900 K), pressão (na faixa de 5-30 bar) e razão H₂/CO (2/1 e 3/1).

A conversão de CO e H₂ e o rendimento de H₂ em HC (oposto à formação de água) foram calculados usando as Equações 4.3.2 e 4.3.3, respectivamente [68].

$$X_{\text{conversão}}(\%) = \frac{X_{\text{in}} - X_{\text{out}}}{X_{\text{in}}} \times 100 \quad (4.3.2)$$

$$\text{Rendimento de H}_2 \text{ em HC}(\%) = 100 - \frac{H_2O_{\text{out}}}{H_2_{\text{in}} - H_2_{\text{out}}} \times 100 \quad (4.3.3)$$

Os resultados relacionados a essa metodologia estão apresentados no Capítulo 6

4.4 Fase vapor considerada com comportamento de gás real

A segunda metodologia para o comportamento da fase vapor emprega a equação virial para calcular a fugacidade. A equação virial é expressa como uma expansão da série de Taylor em função da recíproca do volume molar, $1/V$ [132]

$$Z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \quad (4.4.1)$$

onde Z é o fator de compressibilidade. B é o segundo coeficiente e C é o terceiro coeficiente do virial. Para componentes puros esses coeficientes são função apenas da temperatura. A equação truncada no segundo coeficiente foi empregada e está apresentada na Equação 4.4.2

$$Z = 1 + \frac{B \cdot P}{\rho \cdot T}$$

$$Z = 1 + \frac{B}{V} \quad (4.4.2)$$

A vantagem do uso da equação virial é que esta pode ser estendida para misturas sem

considerações arbitrárias. Para misturas o coeficiente B_M é definido como:

$$B_M = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j B_{ij} \quad (4.4.3)$$

B_{ij} ($i \neq j$) é o parâmetro cruzado do segundo coeficiente virial.

O coeficiente de fugacidade ($\hat{\phi}_i$) pode ser obtido pela Equação 4.4.4

$$\ln \hat{\phi}_i = \left[2 \sum_{j=1}^n y_j B_{ij} - B \right] \frac{P}{RT} \quad (4.4.4)$$

A lei dos estados correspondentes é uma correlação proposta por Pitzer e Curl Jr. [133] e modificada por Tsonopoulos [132] empregada para estimar o segundo coeficiente virial.

$$\frac{BP_c}{RT_c} = B^{(0)} + \omega B^{(1)} \quad (4.4.5)$$

sendo P_c e T_c a pressão e temperatura críticas, ω é o fator acêntrico, $B^{(0)}$ e $B^{(1)}$ são funções empíricas definidas pelas Equações 4.4.6 e 4.4.7, respectivamente.

$$B^{(0)} = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} \quad (4.4.6)$$

$$B^{(1)} = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}} \quad (4.4.7)$$

Os valores das propriedades críticas cruzadas podem ser calculados pelas Equações 4.4.8 - 4.4.12.

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} \cdot T_{cj}} \quad (4.4.8)$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (4.4.9)$$

$$Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \quad (4.4.10)$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij} RT_{cj}}{V_{cij}} \quad (4.4.11)$$

$$\omega_{cij} = \frac{\omega_{ci} + \omega_{cj}}{2} \quad (4.4.12)$$

A modelagem baseada na equação virial foi empregada por apresentar menor complexidade matemática em relação a outras equações cúbicas, além de apresentar uma boa capacidade de

predição do modelo, conforme estudos prévios apresentados por Freitas e Guirardello [134].

A implementação do modelo foi feita no software GAMS/CONOPT, utilizando os resultados da metodologia do gás ideal como estimativa inicial deste modelo para inicializar o modelo em um ponto factível.

Os 33 componentes possíveis de serem formados foram considerados [48, 127, 128]. Os dados termodinâmicos foram selecionados de Poling *et al.* [124] e estão apresentados no Capítulo A.

Nesta metodologia foram realizadas análises de sensibilidade para avaliar o efeito de alterações na temperatura, pressão e razão de alimentação. Os resultados estão apresentados no Capítulo 7

Capítulo 5

Metodologia

Equilíbrio Químico no Equilíbrio Gás-Sólido

5.1 Simulação Molecular

5.1.1 Estrutura do Adsorvente

Catalisadores bifuncionais compostos de um metal ativo para a síntese Fischer Tropsch e uma zeólita acídica têm sido o foco de muitos estudos que buscam superar a distribuição de produtos Anderson-Schulz-Flory não seletiva, que tipicamente aparece ao empregar catalisadores FT convencionais. O uso de catalisadores bifuncionais também favorece o aumento na octanagem [135, 136]. Desta forma, o adsorvente selecionado foi a zeólita ZSM-5 [45, 137].

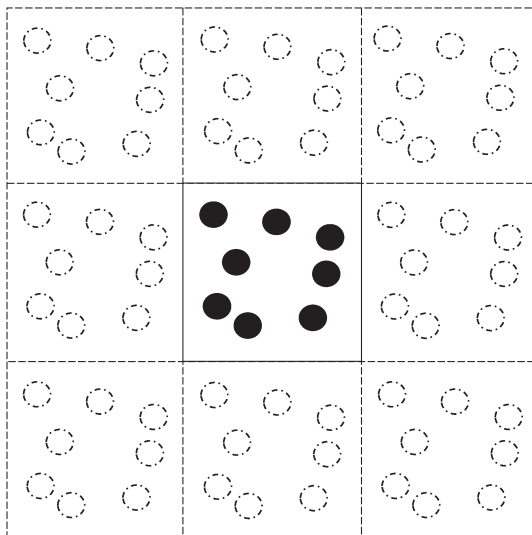
5.1.1.1 Zeólitas

Zeólitas são sólidos microporosos com uma estrutura bem definida. Os microporos consistem de canais ou gaiolas interconectadas, sendo capazes de adsorver moléculas seletivamente baseada no seu tamanho [138]. Mais de 190 diferentes estruturas de zeólitas são conhecidas, dentre estas a estrutura do tipo MFI apresenta aplicações nas mais variadas áreas. A zeólita ZSM-5 (do inglês, *Zeolite Socony Mobil-5*) é um aluminossilicato patenteado pela Mobil Oil Company em 1975 [139, 140]. É amplamente utilizado na indústria petroleira e como catalisador heterogêneo para reações de isomerização de hidrocarbonetos [141].

Para configurar as posições cristalográficas dos átomos da zeólita ZSM-5, foram empregados as caracterizações de raio-X obtidas por Olson *et al.* [142]. A estrutura é ortorrômbica com grupos de simetria $Pnma$ e parâmetros de célula $a = 20,07 \text{ \AA}$, $b = 19,92 \text{ \AA}$ e $c = 13,42 \text{ \AA}$, e célula unitária de $2 \times 2 \times 2$.

A estrutura é modelada usando condições de contorno periódicas (Figura 5.1) com um tamanho pelo menos duas vezes o raio de corte (*cut-off radius*). A caixa original (central) é então replicada no espaço. Durante a simulação as moléculas em todas as imagens periódicas movem-se na mesma forma àquelas na caixa central [86].

Figura 5.1: Ilustração esquemática das condições de contorno periódicas. A caixa de simulação central é cercada por cópias idênticas, onde as partículas se movem exatamente da mesma forma da caixa central.



Nas simulações, é assumido que a zeólita é rígida. Neste caso, as posições dos átomos da estrutura são fixos. Para a adsorção de alcanos, a flexibilidade ou não da estrutura não influencia os resultados relacionados às isotermas de adsorção [143]. O volume do poro na estrutura foi calculado usando o método de inserção de partícula Widom [144].

5.1.2 Detalhes da Simulação

As isotermas de adsorção foram calculadas no conjunto Grande Canônico (GCMC), considerando o número de partículas (N), volume (V) e energia constantes (E), tanto para a fase de equilíbrio/inicialização quanto para a fase de produção.

5.1.2.1 Potenciais de Interação

Na abordagem clássica, as moléculas poliatômicas podem ser descritas tanto pelo modelo todo-átomo (*all-atom model*) quanto pelo modelo de átomo unido (*united-atom model*). No caso do modelo todo-átomo, cada átomo é considerado como um local de interação. No segundo modelo, um grupo de átomos é representado por um local de interação unitário. Por exemplo, o modelo de átomo unido é geralmente usado para grupos CH_2 , CH_3 e CH_4 de alcanos, nos

quais os átomos de hidrogênio não são modelados como locais de interação separados [145]. Os parâmetros de interação são geralmente diferentes para os grupos contendo números diferentes de átomos de hidrogênio [145].

As moléculas estudadas foram modeladas usando o modelo de átomo unido, onde os grupos CH_x são considerados centros de interação sem carga com seus próprios potenciais efetivos. As interações com a zeólita ZSM-5 foram obtidas de García-Pérez *et al.* [146].

O termo de campo de força se refere a forma funcional e a parametrização utilizada para descrever a energia U de um sistema de moléculas que interagem. Um campo de força clássico contém potenciais limitados (U^{lim}) e não limitados (U^{n-lim}), representado pelas Eq. 5.1.1 e 5.1.2, respectivamente. A soma destes dois fatores resulta na energia total [147].

$$U^{lim} = U^{ligação} + U^{estiramento} + U^{deformação} \quad (5.1.1)$$

$$U^{n-lim} = U^{LJ} + U^{elet} \quad (5.1.2)$$

O potencial limitado é formado pelo potencial de ligação, $U^{ligação}$, o potencial de estiramento da molécula, $U^{estiramento}$ e o potencial de deformação da molécula, $U^{deformação}$, tais parâmetros são derivados de cálculos de mecânica quântica [147].

O potencial não limitado, geralmente consiste do potencial de Lennard-Jones (LJ), U^{LJ} , e do potencial Coulômbico de longa distância, U^{elet} . Os potenciais não limitados são pares de potenciais que dependem unicamente da distância entre dois átomos interagindo.

O potencial de ligação da molécula é a energia potencial entre dois átomos vizinhos em uma molécula. Existem várias formas funcionais para calcular o $U^{ligação}$, por exemplo o potencial Morse, potencial Quártico, potencial Buckingham e o potencial harmônico. Esse último foi usado e é definido como:

$$U^{ligação} = \frac{1}{2}k_r (r - r_0)^2 \quad (5.1.3)$$

onde k_r é a rigidez da ligação, r é a distância entre dois átomos vizinhos e r_0 é a distância de equilíbrio da ligação.

O potencial de estiramento da ligação é a energia potencial associada com o ângulo ϑ entre duas ligações sucessivas de três átomos vizinhos na molécula. Existem várias formas funcionais para $U^{estiramento}$ como o potencial cosseno harmônico, o potencial Quártico, o potencial cosseno. A forma harmônica mais empregada e utilizada no código das simulações moleculares é:

$$U^{estiramento} = \frac{1}{2}k_\vartheta (\vartheta - \vartheta_0)^2 \quad (5.1.4)$$

onde ϑ_0 é o ângulo de equilíbrio, k_ϑ é a constante de estiramento da ligação.

O potencial de deformação é relacionado com o ângulo diedro Θ de quatro átomos sucessivos

em uma molécula, o potencial Ryckaert-Bellemans é o mais empregado sendo definido como:

$$U_{\text{deformação}} = \sum_{i=0}^5 c_i \cdot \cos^i(\Theta) \quad (5.1.5)$$

onde os fatores c_i podem ser derivados de cálculos de mecânica quântica. As moléculas foram modeladas baseadas campo de força TraPPE (*Transferable Potential for Phase Equilibria*) [98]. O campo de força TraPPE tem apresentado resultados bem precisos para propriedades termodinâmicas para n-alcenos puros e suas misturas em uma ampla faixa de temperaturas e pressões [148, 149].

O potencial LJ é amplamente utilizado para descrever as interações de curta-distância, o qual é um par de potenciais dependendo da distância entre dois átomos de diferentes moléculas, bem como dois átomos na mesma molécula. Geralmente, somente interações LJ intramolécula entre átomos separados por mais de três ligações são levadas em consideração [150]. Assim o U^{LJ} é definido como

$$U_{\text{par}}^{LJ} = U_{\text{repulsão}} + U_{\text{dispersão}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (5.1.6)$$

onde σ é o parâmetro de tamanho, e ϵ é o potencial de profundidade na distância de separação, sendo expresso em unidades de ϵ/k_b com dimensões de temperatura.

Como o potencial LJ rapidamente desaparece em longas distâncias, é conveniente truncar e modificar essas interações no chamado raio de corte r_c . Esse procedimento aumenta a eficiência computacional. O potencial truncado é definido como

$$U^{ts}(r_{ij}) = \begin{cases} U_{\text{par}}^{LJ}(r_{ij}) - U_{\text{par}}^{LJ}(r_c) & r \leq r_c \\ 0 & r \geq r_c \end{cases} \quad (5.1.7)$$

onde $U^{ts}(r_{ij})$ denota o potencial truncado e r_c é a distância de corte.

Todos os parâmetros de Lennard-Jones (LJ) e as cargas atômicas iniciais usadas neste trabalho estão listadas na Tabela 5.1.

As regras de mistura de Lorentz–Berthelot foram empregadas para a interação com a estrutura da zeólita (Eq. 5.1.8 e 5.1.9 [154]). Os potenciais LJ foram truncados e alterados para um raio de corte de 12 Å.

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (5.1.8)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \cdot \epsilon_{jj}} \quad (5.1.9)$$

Com relação ao potencial Coulombico de longa distância, U^{elet} a extensão da interação eletrostática é maior do que o potencial LJ, desta forma o simples truncamento não pode ser

Tabela 5.1: Parâmetros Lennard-Jones utilizados neste trabalho.

Átomo(s)	σ (Å)	ϵ/k (K)	q (e)	Ref.
CH ₄	3.720	158.50		[151]
CH ₃	3.760	108.00		[151]
CH ₂	3.960	56.00		[151]
C _{CO₂}	2.757	28.129	0.6512	[152]
O _{CO₂}	3.033	80.507	-0.3256	[152]
Si			2.05	[153]
O _{zeo}			-1.025	[153]
CH ₄ - O _{zeo}	3.470	115.00		[151]
CH ₃ - O _{zeo}	3.480	93.00		[151]
CH ₂ - O _{zeo}	3.580	60.50		[151]
C _{CO₂} - O _{zeo}	2.7815	50.20		[146]
O _{CO₂} - O _{zeo}	2.9195	84.93		[146]

usado [155]. Ao invés, o somatório Ewald é utilizado para calcular precisamente as interações de longa-distância nos sistemas de simulação com condições de contorno periódicas [156]. No somatório Ewald, a energia Coulombica total do sistema pode ser escrita como a soma de três contribuições, a parte espacial real, a energia própria e a parte Fourier da energia.

5.1.2.2 Método Metrópolis Monte Carlo

O método Metrópolis Monte Carlo é um processo no qual um caminho aleatório é construído de forma que a probabilidade de visitar um estado do sistema em particular é proporcional ao fator de Boltzmann, evitando desta forma os resultados encontrados com o uso apenas da mecânica estatística [88].

O método funciona conforme o descrito abaixo:

1. Começa com uma configuração inicial. Por exemplo, posições aleatórias podem ser geradas para todas as partículas do sistema;
2. A energia do sistema é calculada;
3. Faz-se um movimento para uma nova configuração, **e.g.** deslocamento de uma partícula aleatoriamente;
4. Calcula-se a nova energia total do sistema.
5. Esse movimento é aceito ou rejeitado de acordo com a probabilidade
6. A média da amostragem é coletada.

7. Repete-se esse procedimento desde o passo 2 quantas vezes forem necessárias até o sistema alcançar o equilíbrio.

As simulações são realizadas em ciclos, e cada movimento do ciclo MC é escolhido aleatoriamente. O número de movimentos por ciclo é igual ao número de partículas presentes no sistema. Para obter uma descrição estatística correta do sistema, o número de ciclos para a inicialização foi ajustado para 2000 e o número de ciclos para a produção foi de 25000. Maiores detalhes sobre a técnica de simulação podem ser encontrados no trabalho de Vlugt *et al.* [150].

5.2 Modelo de Minimização de Gibbs para Adsorção Vapor-Sólido

A metodologia é baseada na minimização da energia de Gibbs, porém nesta abordagem serão incorporados parâmetros de adsorção das espécies no sólido. De forma similar ao desenvolvido no Capítulo 4, o equilíbrio ocorre quando T, P e potencial químico estão equalizados. Considerando a Equação 5.2.1 para representar a energia de Gibbs [157]:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} n_i^G \cdot \mu_i^G + \sum_{i=1}^{NC+1} n_i^S \cdot \mu_i^S \quad (5.2.1)$$

onde a espécie química $NC + 1$ é o catalisador sólido, neste caso a zeólita ZSM-5.

5.2.1 Modelo para a fase gasosa

De forma análoga a descrita no Capítulo 4 a fase vapor é descrita pela Equação 5.2.2:

$$\mu_i^G = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(y_i \cdot P \cdot \hat{\phi}_i^G) \quad (5.2.2)$$

$$y_i = \frac{n_i^G}{\sum_j^N n_j^G} \quad (5.2.3)$$

5.2.2 Modelo para a fase sólida/adsorvida

A fim de representar a fase sólida/adsorvida, parâmetros de adsorção como capacidade máxima e constante de equilíbrio devem ser utilizadas. A Equação 5.2.4 descreve a fase adsorvida [158, 159].

$$\mu_i^S = \mu_i^0(T) + \Delta G_i^0(T) + R \cdot T \cdot \frac{1}{\alpha_i} \cdot \left[\ln(\theta_i) - \ln\left(1 - \sum_{j=1}^N \theta_j\right) \right] \quad (5.2.4)$$

onde θ_i é a fração de cobertura e pode ser descrita pela Equação 5.2.5 baseado em uma isoterma genérica [39, 160]:

$$\theta_i = \frac{n_i^S}{\nu_i \cdot n_{cat}^S} \quad i = 1, \dots, N \quad (5.2.5)$$

Para descrever o catalisador sólido a Equação 5.2.6 é empregada [74, 161].

$$\mu_{cat}^S = \mu_{cat}^0(T) + R \cdot T \cdot \beta(T) \cdot \ln\left(1 - \sum_{j=1}^N \theta_j\right) \quad (5.2.6)$$

onde $\beta(T)$ é um parâmetro da equação de Sips Modificada e é função da temperatura.

5.2.3 Balanço material

As equações de restrição para o modelo incluem equações de balanço de material [159]:

$$n_i^G + n_i^S = n_i^0 \quad i = 1, \dots, N \quad (5.2.7)$$

$$n_i^k \geq 0 \quad i = 1, \dots, N \quad (5.2.8)$$

$$n_{cat}^G = 0 \quad (5.2.9)$$

5.3 Condições Necessárias

Para minimização da energia livre de Gibbs, a T e P constantes, em relação a n_i^k , tem-se a Equação 5.3.1 para o catalisador [162]

$$\mu_{cat}^S + \lambda_{cat} = 0 \quad (5.3.1)$$

Nesse caso não há a condição de isofugacidade, uma vez que não há catalisador na fase gasosa. Essa equação é usada apenas para calcular o multiplicador de Lagrange associado ao balanço material de catalisador .

Para as demais espécies químicas:

$$\mu_i^G + \lambda_i = 0 \quad (5.3.2)$$

$$\mu_i^S + \lambda_i = 0 \quad (5.3.3)$$

Essas equações levam à condição de isofugacidade:

$$\mu_i^G = \mu_i^S \quad (5.3.4)$$

$$\mu_i^{\circ} + R \cdot T \cdot \ln(y_i \cdot P \cdot \hat{\varphi}_i^G) = \mu_i^{\circ} + \Delta G_i^{\circ} + R \cdot T \cdot \frac{1}{\alpha_i} \cdot \left(1 - \sum_{j=1}^N \theta_j\right) \quad (5.3.5)$$

Rearranjando:

$$\left[y_i \cdot P \cdot \hat{\varphi}_i^G \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_i^{\circ}}{R \cdot T}\right) \right]^{\alpha_i} = \frac{\theta_i}{1 - \sum_{j=1}^N \theta_j} \quad (5.3.6)$$

Fazendo a somatória em i , observando-se que as somas em i e em j resultam na mesma

soma, obtém-se:

$$1 - \sum_{j=1}^N \theta_j = \frac{1}{1 + \sum_{j=1}^N [y_i \cdot P \cdot \hat{\varphi}_i^G \cdot K_j]^{\alpha_j}} \quad (5.3.7)$$

onde K_i é a constante de adsorção para a espécie i , sendo representada por [163–165]

$$K_i = \exp\left(-\frac{\Delta G_i^\circ}{R \cdot T}\right) \quad (5.3.8)$$

Desta forma, obtém-se:

$$\theta_i = \frac{[y_i \cdot P \cdot \hat{\varphi}_i^G]^{\alpha_i}}{1 + \sum_{j=1}^N [y_i \cdot P \cdot \hat{\varphi}_i^G \cdot K_j]^{\alpha_j}} \quad (5.3.9)$$

ou ainda:

$$n_i^S = n_{cat}^S \cdot \nu_i \cdot \frac{[y_i \cdot P \cdot \hat{\varphi}_i^G]^{\alpha_i}}{1 + \sum_{j=1}^N [y_i \cdot P \cdot \hat{\varphi}_i^G \cdot K_j]^{\alpha_j}} \quad (5.3.10)$$

5.4 Consistência Termodinâmica

O teste de consistência consiste em verificar a equação [166]:

$$\sum_{i=1}^N \sum_{M}^{k=1} n_i^k \cdot \frac{\partial \mu_i^k}{\partial n_j^l} = 0 \quad (5.4.1)$$

que pode ser obtido da equação de Gibbs-Duhem a T e P constantes. Se o modelo termodinâmico não satisfizer essa equação, a minimização de G, a T e P constantes, não resulta na condição de isofugacidade.

Escrevendo de forma explícita a equação de G:

$$G = n_1^G \cdot \mu_1^G + \dots + n_N^G \cdot \mu_N^G + n_1^S \cdot \mu_1^S + \dots + n_N^S \cdot \mu_N^S + n_{cat}^S \cdot \mu_{cat}^S \quad (5.4.2)$$

Considerar inicialmente a derivada em relação a n_1^G . Para que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1^G}\right)_{T,P,n_j^k} = \mu_1^G \quad (5.4.3)$$

a equação de consistência tem que ser válida, ou seja:

$$n_1^G \cdot \frac{\partial \mu_1^G}{\partial n_1^G} + \dots + n_N^G \cdot \frac{\partial \mu_N^G}{\partial n_N^G} = 0 \quad (5.4.4)$$

uma vez que a fase sólida não depende de n_1^G . Observando-se que μ_i^G depende das frações

molares, e que cada fração molar y_i depende de n_i^G e da soma de todos n_j^G , para gases ideais essa equação é satisfeita, bem como para as equações de estado normalmente usadas para descrever a fase gasosa.

O mesmo raciocínio é válido para os demais n_i^G , satisfazendo assim o teste de consistência termodinâmica.

Considerar agora a derivada em relação a n_1^S . Para que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1^S} \right)_{T,P,n_j^k} = \mu_1^S \quad (5.4.5)$$

a equação de consistência tem que ser válida, ou seja:

$$n_1^S \cdot \frac{\partial \mu_1^S}{\partial n_1^S} + \dots + n_N^S \cdot \frac{\partial \mu_N^S}{\partial n_{cat}^S} + n_{cat}^S \cdot \frac{\partial \mu_{cat}^S}{\partial n_{cat}^S} = 0 \quad (5.4.6)$$

uma vez que a fase gasosa não depende de n_1^S . Observando-se que μ_i^S depende das frações de ocupação, e que cada fração de ocupação θ_i depende de n_i^S , tem-se que:

$$\begin{aligned} & n_1^S \cdot R \cdot T \cdot \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial}{\partial n_1^S} \left[\ln \left(\frac{n_1^S}{\nu_1 \cdot n_{cat}^S} \right) - \ln \left(1 - \frac{n_1^S}{\nu_1 \cdot n_{cat}^S} - \dots - \frac{n_N^S}{\nu_N \cdot n_{cat}^S} \right) \right] + \\ & n_2^S \cdot R \cdot T \cdot \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial}{\partial n_1^S} \left[\ln \left(\frac{n_2^S}{\nu_2 \cdot n_{cat}^S} \right) - \ln \left(1 - \frac{n_1^S}{\nu_1 \cdot n_{cat}^S} - \dots - \frac{n_N^S}{\nu_N \cdot n_{cat}^S} \right) \right] + \\ & \dots \\ & n_N^S \cdot R \cdot T \cdot \frac{1}{\alpha_N} \cdot \frac{\partial}{\partial n_1^S} \left[\ln \left(\frac{n_N^S}{\nu_N \cdot n_{cat}^S} \right) - \ln \left(1 - \frac{n_1^S}{\nu_1 \cdot n_{cat}^S} - \dots - \frac{n_N^S}{\nu_N \cdot n_{cat}^S} \right) \right] + \\ & n_{cat}^S \cdot R \cdot T \cdot \beta \cdot \frac{\partial}{\partial n_1^S} \left[\ln \left(1 - \frac{n_1^S}{\nu_1 \cdot n_{cat}^S} - \dots - \frac{n_N^S}{\nu_N \cdot n_{cat}^S} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (5.4.7)$$

Para que essa equação seja mesmo igual a zero, tem-se que:

$$\nu_i = \beta \cdot \alpha_i \quad (5.4.8)$$

O mesmo raciocínio é válido para os demais n_i^S , satisfazendo assim o teste de consistência termodinâmica.

Considerar agora a derivada em relação a n_{cat}^S . Para que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_{cat}^S} \right)_{T,P,n_j^k} = \mu_{cat}^S \quad (5.4.9)$$

a equação de consistência tem que ser válida, ou seja:

$$n_1^S \cdot \frac{\partial \mu_1^S}{\partial n_{cat}^S} + \dots + n_N^S \cdot \frac{\partial \mu_N^S}{\partial n_{cat}^S} + n_{cat}^S \cdot \frac{\partial \mu_{cat}^S}{\partial n_{cat}^S} = 0 \quad (5.4.10)$$

uma vez que a fase gasosa não depende de n_{cat}^S . Observando-se que μ_i^S depende das frações de ocupação, e que cada fração de ocupação θ_i depende de n_{cat}^S , tem-se que:

$$\begin{aligned} & n_1^S \cdot R \cdot T \cdot \frac{1}{\alpha_1} \cdot \frac{\partial}{\partial n_{cat}^S} \left[\ln \left(\frac{n_1^S}{\nu_1 \cdot n_{cat}^S} \right) - \ln \left(1 - \frac{n_1^S}{\nu_1 \cdot n_{cat}^S} - \dots - \frac{n_N^S}{\nu_N \cdot n_{cat}^S} \right) \right] + \\ & n_2^S \cdot R \cdot T \cdot \frac{1}{\alpha_2} \cdot \frac{\partial}{\partial n_{cat}^S} \left[\ln \left(\frac{n_2^S}{\nu_2 \cdot n_{cat}^S} \right) - \ln \left(1 - \frac{n_1^S}{\nu_1 \cdot n_{cat}^S} - \dots - \frac{n_N^S}{\nu_N \cdot n_{cat}^S} \right) \right] + \\ & \dots \\ & n_N^S \cdot R \cdot T \cdot \frac{1}{\alpha_N} \cdot \frac{\partial}{\partial n_{cat}^S} \left[\ln \left(\frac{n_N^S}{\nu_N \cdot n_{cat}^S} \right) - \ln \left(1 - \frac{n_1^S}{\nu_1 \cdot n_{cat}^S} - \dots - \frac{n_N^S}{\nu_N \cdot n_{cat}^S} \right) \right] + \\ & n_{cat}^S \cdot R \cdot T \cdot \beta \cdot \frac{\partial}{\partial n_{cat}^S} \left[\ln \left(1 - \frac{n_1^S}{\nu_1 \cdot n_{cat}^S} - \dots - \frac{n_N^S}{\nu_N \cdot n_{cat}^S} \right) \right] = 0 \end{aligned} \quad (5.4.11)$$

Para que essa equação seja mesmo igual a zero, tem-se que:

$$\nu_i = \beta \cdot \alpha_i \quad (5.4.12)$$

onde β representa um parâmetro da equação de Sips Modificada.

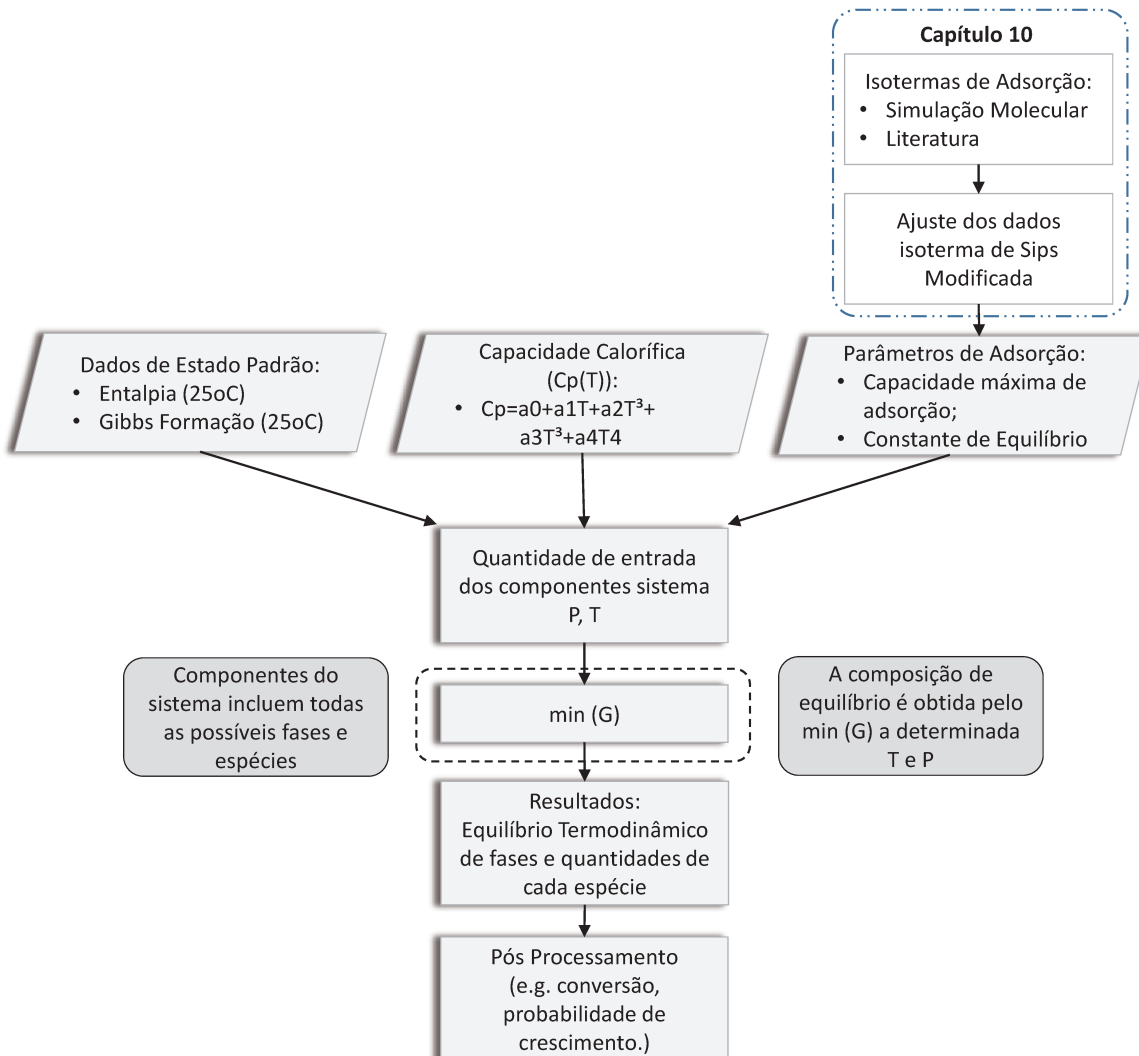
5.5 Rotina de Cálculo

A rotina da minimização da energia livre de Gibbs está apresentada na Figura 5.2. Os dados que são empregados como parâmetros de entrada, tais como capacidade máxima de adsorção e constante de equilíbrio de adsorção, foram previamente obtidos conforme apresentado no Capítulo 8.

De posse dos parâmetros de adsorção e das propriedades termodinâmicas de cada espécie é feita a minimização da energia de Gibbs conforme o descrito neste capítulo na seção 5.2.

Os resultados são posteriormente processados e análises de sensibilidade são realizadas.

Figura 5.2: Rotina de cálculo para a minimização da energia livre de Gibbs com a adição de parâmetros de adsorção.



Capítulo 6

Resultados e Discussões

Abordagem do Equilíbrio Químico com Equilíbrio Líquido-Vapor (ideal)

Neste capítulo serão apresentados os resultados das otimizações e a discussão. O equilíbrio químico e de fases combinados foi calculado utilizando a metodologia descrita no Capítulo 4 para o processo FT. A fase vapor foi considerada com comportamento ideal.

A Tabela 6.1 apresenta as seletividades mássicas relativas para alguns produtos FT. Christoffel *et al.* [130] realizaram uma análise de equilíbrio para o processo FT sob condições experimentais típicas de temperatura (600 K), pressão (16 bar) e razão H₂:CO (2:1). Estes resultados são comparados com os resultados do presente trabalho (adotando as mesmas condições operacionais). Com o objetivo de analisar os valores, todos os conjuntos foram normalizados para 100 unidades mássicas de CH₄.

Tabela 6.1: Valores relativos de seletividade mássica dos produtos.

Composto	Predito Termodinamicamente	
	Este trabalho ¹	Christoffel <i>et al.</i> [130] ¹
CH ₄	100	100
C ₂ H ₆	4.7×10^{-3}	5.6×10^{-3}
C ₃ H ₈	1.5×10^{-6}	1.2×10^{-6}
C ₂ H ₄	9.3×10^{-8}	1.0×10^{-7}

¹Conjunto de dados normalizado para 100 unidades mássicas de CH₄.

De acordo com a Tabela 6.1 os cálculos de equilíbrio realizados estão em conformidade com os apresentados por Christoffel *et al.* [130]. Entretanto as seletividades típicas de uma planta industrial são maiores que as encontradas em cálculos termodinâmicos, por exemplo, as seleti-

vidades observadas industrialmente para C_2H_6 , C_3H_8 e C_2H_4 são 40, 20 e 40, respectivamente.

De acordo com Norval [7], o sistema FT não está em equilíbrio global, ou seja, algumas espécies alcançaram o equilíbrio enquanto outras não. O sistema FT pode ser considerado como um sistema com três equilíbrios parciais: a série homóloga, a reação de deslocamento de água (WGS), e o comportamento redox do catalisador com a razão $H_2:CO$. A distribuição ASF indica que as séries homólogas estão no estado de equilíbrio, o que demonstra que mais estudos sobre a termodinâmica do sistema são necessários.

A Tabela 6.2 apresenta a razão de produtos formados na síntese FT. Os valores observados em condições típicas de operação (as condições experimentais podem ou não estar no equilíbrio) foram comparados com as razões previstas pela termodinâmica em condições similares.

Tabela 6.2: Razões dos produtos formados na síntese FT.

Razão	Valores		
	Predito termodinamicamente	Experimentais ³	
	Este trabalho ¹	Dry [129] ²	Dry [129]
C_2H_4/C_2H_6	3.6×10^{-6}	5.9×10^{-7}	2
C_3H_6/C_3H_8	8.0×10^{-5}	1.7×10^{-5}	8
C_5H_{10}/C_5H_{12}	7.4×10^{-5}	1.3×10^{-5}	7
C_2H_5OH/C_2H_4	0.0136	0.0027	0.0045
C_2H_5OH/C_2H_6	4.9×10^{-8}	3.6×10^{-9}	0.6

¹Os resultados detalhados estão apresentados no Anexo B.

²Em pressões parciais relevantes na saída do reator.

³Valores típicos observados em reatores FT em operação (catalisador à base de ferro).

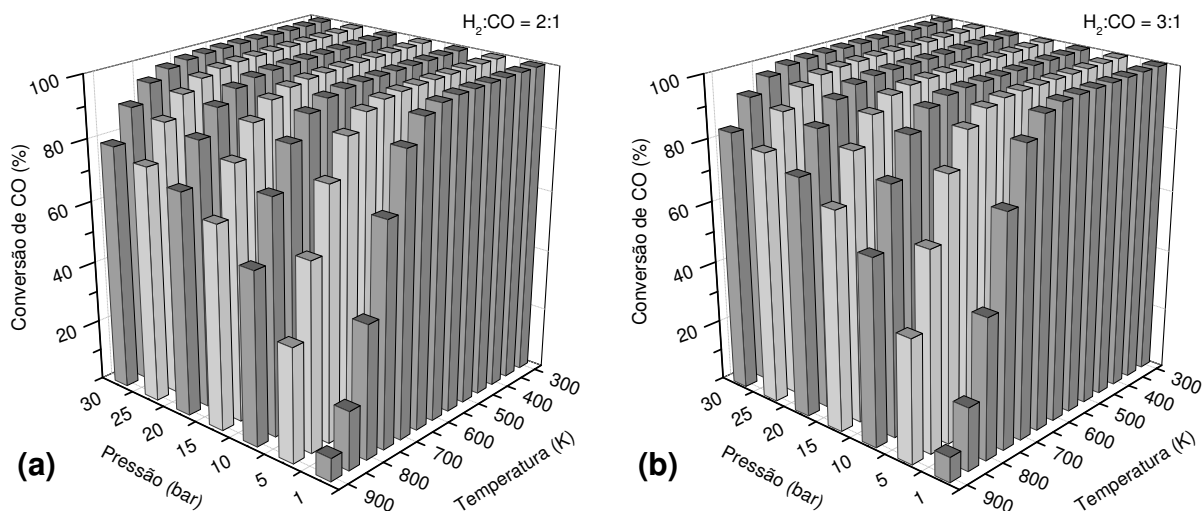
Os resultados obtidos estão de acordo com os previstos termodinamicamente na literatura. É importante notar que os alcenos devem ser quase completamente hidrogenados a alcanos sob o ponto de vista termodinâmico, indicando que são produtos primários da síntese FT.

6.1 Análise de Sensibilidade

Foi avaliada a influência dos parâmetros: razão $H_2:CO$, temperatura e pressão. O efeito do catalisador deve ser avaliado pela restrição de componentes formados na síntese. Neste caso específico, a formação do componente metano foi suprimida [167]. A Figura 6.1 apresenta o efeito da temperatura e da pressão sobre a conversão de CO, para ambas as composições de entrada.

O aumento da temperatura de operação leva à uma redução da conversão de CO em toda a gama de pressão avaliada. Em relação ao efeito da pressão, mantendo-se uma temperatura constante (por exemplo a 750 K), a alteração da pressão do sistema de 1 bar para 30 bar, aumenta a conversão de CO em 37% e em 34% para uma composição de alimentação na razão $H_2:CO$

Figura 6.1: Efeito da temperatura e da pressão sobre a conversão de CO no equilíbrio termodinâmico. (a) composição de entrada: razão $H_2:CO$ de 2:1. (b) composição de entrada: razão $H_2:CO$ de 3:1.



Fonte: Próprio Autor. Software Gráfico: gnuplot¹.

de 2:1 e 3:1, respectivamente. Este comportamento é menos pronunciado em temperaturas mais baixas, em 500 K por exemplo, a mesma variação de pressão representa menos de 1% na conversão de CO para ambas as composição de alimentação. Em temperaturas inferiores a 500 K nenhum efeito significativo da pressão foi observado.

Resultados semelhantes foram relatados por Torrente-Murciano *et al.* [68]. Segundo os autores, para temperaturas de operação abaixo de 500 K a conversão de CO segue o caminho da reação FT com quase nenhuma atividade da reação de deslocamento água-gás, esse fato é devido ao deslocamento do equilíbrio para a formação de CO.

A Figura 6.2 apresenta o efeito da temperatura e pressão sobre a conversão de H_2 .

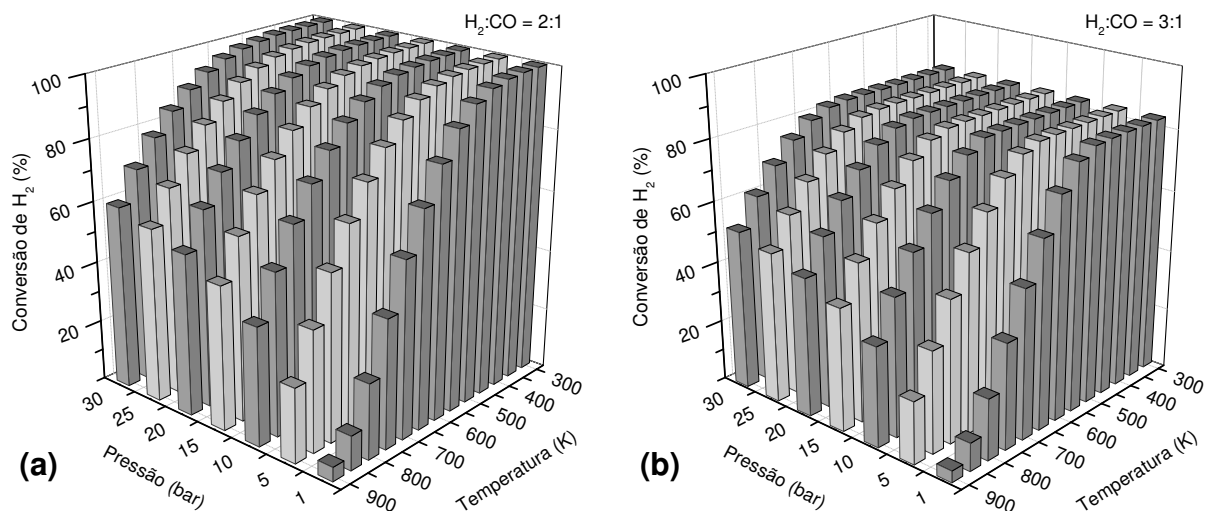
De acordo com a Figura 6.2a a conversão de H_2 para uma razão de alimentação 2:1 tem um comportamento semelhante com o da conversão de CO (Figura 6.1a), o aumento da temperatura reduz a conversão. Já o aumento da pressão aumenta a conversão de H_2 . Além disso, em temperaturas abaixo de 450 K nenhuma alteração significativa da conversão foi observada devido a mudança de pressão.

Em relação a razão $H_2:CO$ de alimentação de 3:1 (Figura 6.2b), uma conversão máxima de 83% é alcançada sob temperaturas mais baixas, o que se explica pela maior concentração de H_2 na alimentação.

A Figura 6.3 apresenta o efeito da temperatura e da pressão sobre o rendimento de H_2 em hidrocarbonetos considerando ambas as composições de entrada.

A temperatura da reação tem demonstrado um efeito positivo no rendimento de hidrocarbonetos (Figura 6.3) em contraste aos resultados encontrados para conversões de CO e H_2 .

Figura 6.2: Efeito da temperatura e da pressão sobre a conversão de H₂ no equilíbrio termodinâmico. (a) composição de entrada: razão H₂:CO de 2:1. (b) composição de entrada: razão H₂:CO de 3:1.

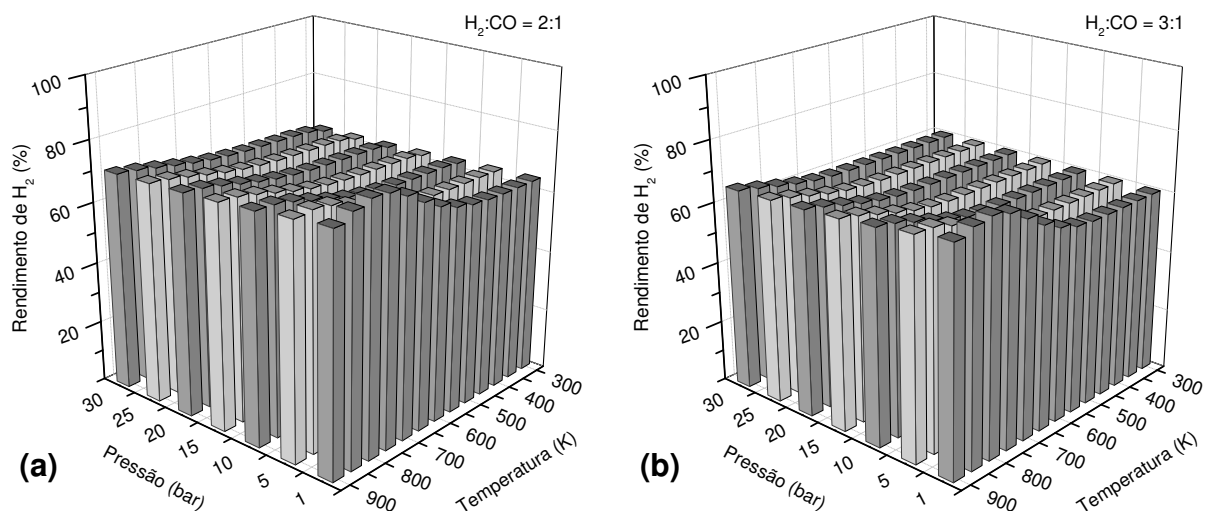


Fonte: Próprio Autor. Software Gráfico: gnuplot.

Outro aspecto importante do sistema em relação à temperatura é que o aumento de tal variável aumenta a produção não apenas de alfa alcenos lineares, mas também de álcoois, cuja produção é menos pronunciada sob pressões mais elevadas.

A pressão não tem efeito significativo para temperaturas inferiores a 600 K (< 1%), no entanto, para temperaturas mais elevadas existe um efeito descendente. Por exemplo, a 750 K,

Figura 6.3: Efeito da temperatura e pressão sobre o rendimento de H₂ em hidrocarbonetos. (a) composição de entrada: razão H₂:CO de 2:1. (b) composição de entrada: razão H₂:CO de 3:1.

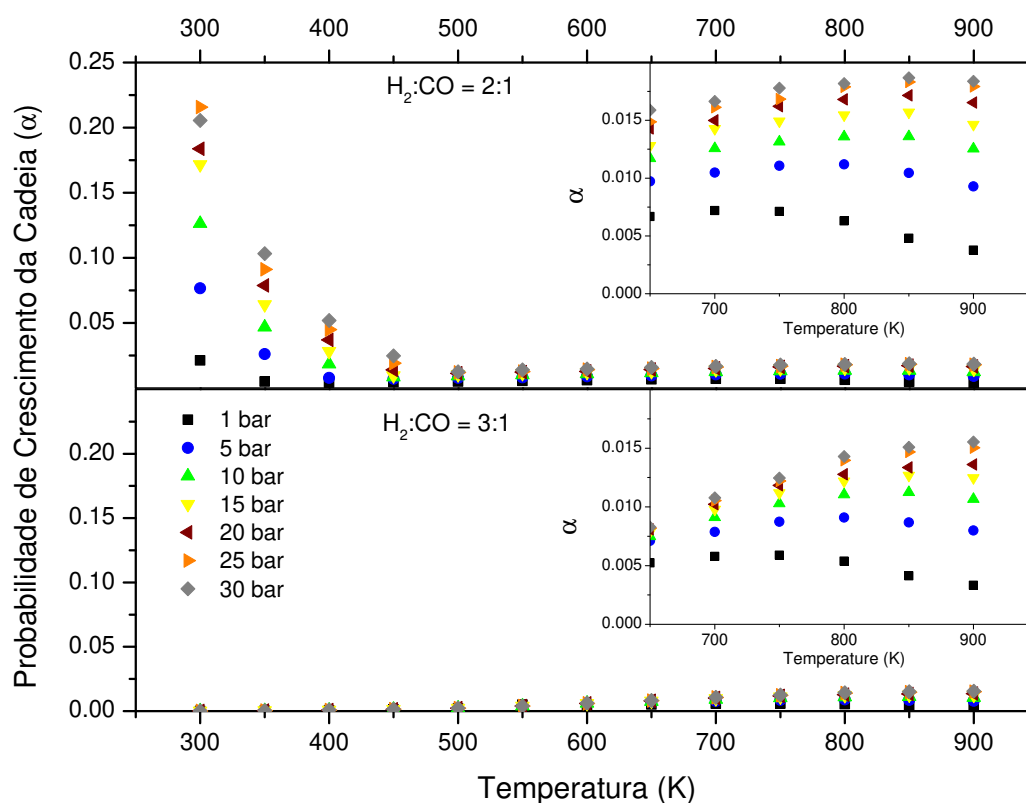


Fonte: Próprio Autor. Software Gráfico: gnuplot.

a variação na pressão do sistema de 1 bar para 30 bar, reduz o rendimento em hidrocarbonetos em 15,0% e 16,4% para uma razão de alimentação $H_2:CO$ de 2:1 e 3:1, respectivamente.

A Figura 6.4 apresenta o efeito da temperatura e pressão sobre a probabilidade de crescimento da cadeia (α), considerando ambas as composições de entrada.

Figura 6.4: Efeito da temperatura e pressão sobre a probabilidade de crescimento da cadeia (α).



Fonte: Próprio Autor. Software Gráfico: gnuplot.

Os valores calculados do valor α , foram obtidos a partir da inclinação do $\log(W_n/n)$ vs n (ver Equação 2.1.8 no Capítulo 2). Cada grupo de produtos (alcanos, alcenos lineares e álcoois) obtidos da síntese FT tem um valor de α [169, 170].

Os valores de α obtidos variam de 0,0038 a 0,215 e de 0,0033 a 0,015, para condições de alimentação de 2:1 e 3:1 ($H_2:CO$), respectivamente. No entanto, Satterfield, Jr. e Longwell [171] relataram valores de 0,55 a 0,94 coletados a partir de uma vasta gama de condições experimentais, conforme apresentado na Figura 2.6 (Adaptado de Spath e Dayton [32]). Quanto maior o valor de α maior a formação de produtos de alto número de carbono na cadeia [66, 172]. A diferença dos valores experimentais e valores preditos termodinamicamente deve-se ao fato do sistema FT experimental não estar em equilíbrio termodinâmico global.

Acima de 650 K a probabilidade de crescimento da cadeia apresenta valores similares para

ambas as condições de alimentação avaliadas (razão $H_2:CO$ de 2:1 ou 3:1), consistentes com os estudos de Norval [7]. Ao estudar catalisadores à base de ferro, Norval [7] relatou que as mudanças na composição do gás de alimentação modifica a reatividade do catalisador, mas não a distribuição ASF, e a reação atinge o equilíbrio WGS mais rapidamente.

6.2 Equilíbrio de Fases

A Tabela 6.3 apresenta a temperatura a partir da qual apenas a fase vapor se formou. Em baixas temperaturas há a formação das duas fases, líquida e vapor. Com o aumento da temperatura apenas a fase vapor se forma.

Tabela 6.3: Temperaturas a partir da qual é formada apenas a fase vapor.

Pressão (bar)	Razão $H_2:CO$	
	2:1	3:1
1	350 K	350 K
5	400 K	400 K
10	400 K	400 K
15	400 K	400 K
20	450 K	450 K
25	450 K	450 K
30	450 K	450 K

Em temperaturas acima de 450K só houve a formação da fase vapor em todas as pressões e razões de alimentação estudadas. Visconti [173] encontrou resultados similares. O autor relatou que essencialmente os hidrocarbonetos com menos que 20 átomos de carbono estão completamente na fase vapor. Os hidrocarbonetos com o número de átomos maior que 20 estão presentes tanto na fase líquida como na fase vapor. De acordo com o autor mais que 99,1%(mol) dos hidrocarbonetos formados estão na fase vapor.

Os resultados foram comparados com os resultados de Visconti e Mascellaro [174]. Os autores empregaram pressões de 25 bar com alimentação com 23,5% de inertes e observaram que a produção de hidrocarbonetos C_1-C_9 estão na fase vapor, enquanto os hidrocarbonetos $C_{10}-C_{30}$ estão divididos entre as fases líquida e vapor.

Os resultados apresentados na Tabela 6.3 confirmam os resultados obtidos por Philippe *et al.* [175], os quais relataram que nos cálculos de equilíbrio termodinâmico sob condições típicas da síntese FT (20 bar e 230°C) mais que 99%(mol) das espécies estão na fase vapor.

Capítulo 7

Resultados e Discussões

Abordagem do Equilíbrio Químico com Equilíbrio Líquido-Vapor real

Neste capítulo serão apresentados os resultados das otimizações e a discussão. O equilíbrio químico e de fases combinados foi calculado utilizando a metodologia descrita no Capítulo 4 para o processo FT. A fase vapor foi considerada com comportamento real, empregando a equação virial.

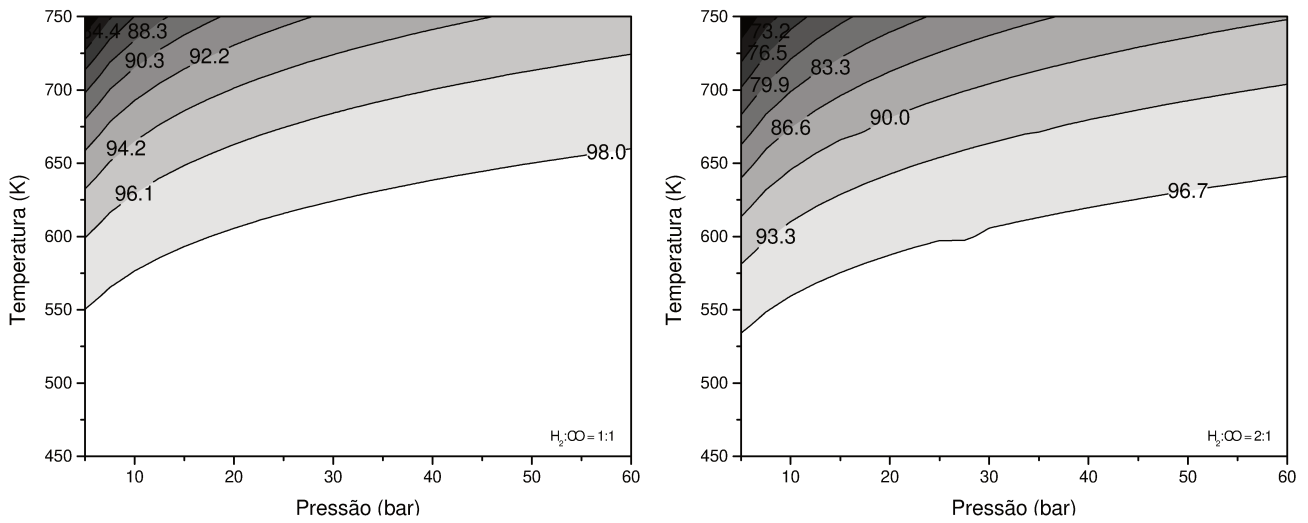
A influência das condições operacionais, tais como temperatura, pressão e razão $H_2:CO$, foram avaliadas. O efeito do catalisador deve ser avaliado por restrição de componentes formados na síntese quando as reações são baseadas na termodinâmica [167], portanto o componente metano deve ter formação restrita. A Figura 7.1 mostra os efeitos de temperatura e pressão na conversão termodinâmica de H_2 no equilíbrio, considerando todos os estudos de caso de composições de entrada.

O parâmetro temperatura é inversamente proporcional a conversão de H_2 . A elevação da temperatura leva à redução da conversão de H_2 . Por exemplo, mantendo uma pressão constante (e.g. 30 bar), a mudança de temperatura de 450 K para 750 K reduz a conversão de H_2 em 7,40, 14,79 e 8,88 % para uma composição de entrada $H_2:CO$ de 1:1, 2:1 e 3:1, respectivamente.

Com relação ao efeito da pressão, mantendo uma temperatura constante (e.g. 600 K), a modificação na pressão de 5 bar a 60 bar aumenta a conversão de H_2 em 3,16, 7,21 e 2,48 % para uma composição de entrada $H_2:CO$ de 1:1, 2:1 e 3:1, respectivamente. Este comportamento é menos pronunciado em temperaturas mais baixas; abaixo de 500 K não foi observado efeito significativo para a variação de pressão.

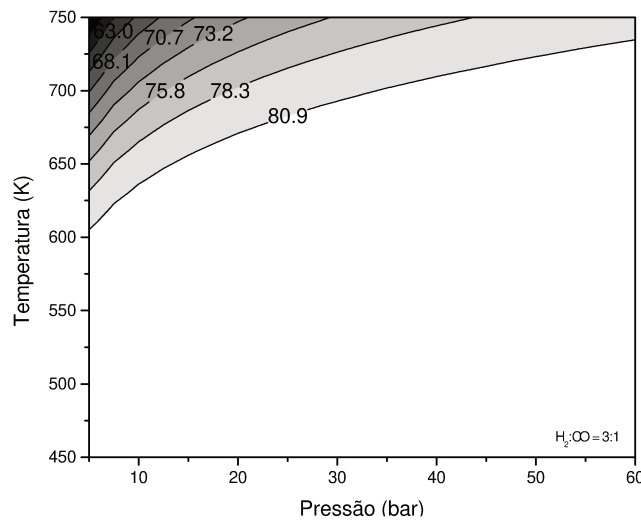
A conversão de CO mostra padrão semelhante para temperatura e pressão, o aumento da temperatura reduz a conversão. Resultados semelhantes foram relatados por Torrente-Murciano *et al.* [68], abaixo de 500 K a conversão de CO segue a via de reação FT com quase nenhuma

Figura 7.1: Efeitos da temperatura e pressão na conversão termodinâmica de H₂ no equilíbrio.



(a) Razão H₂:CO = 1:1.

(b) Razão H₂:CO = 2:1.



(c) Razão H₂:CO = 3:1.

Fonte: Próprio Autor. Software Gráfico: gnuplot.

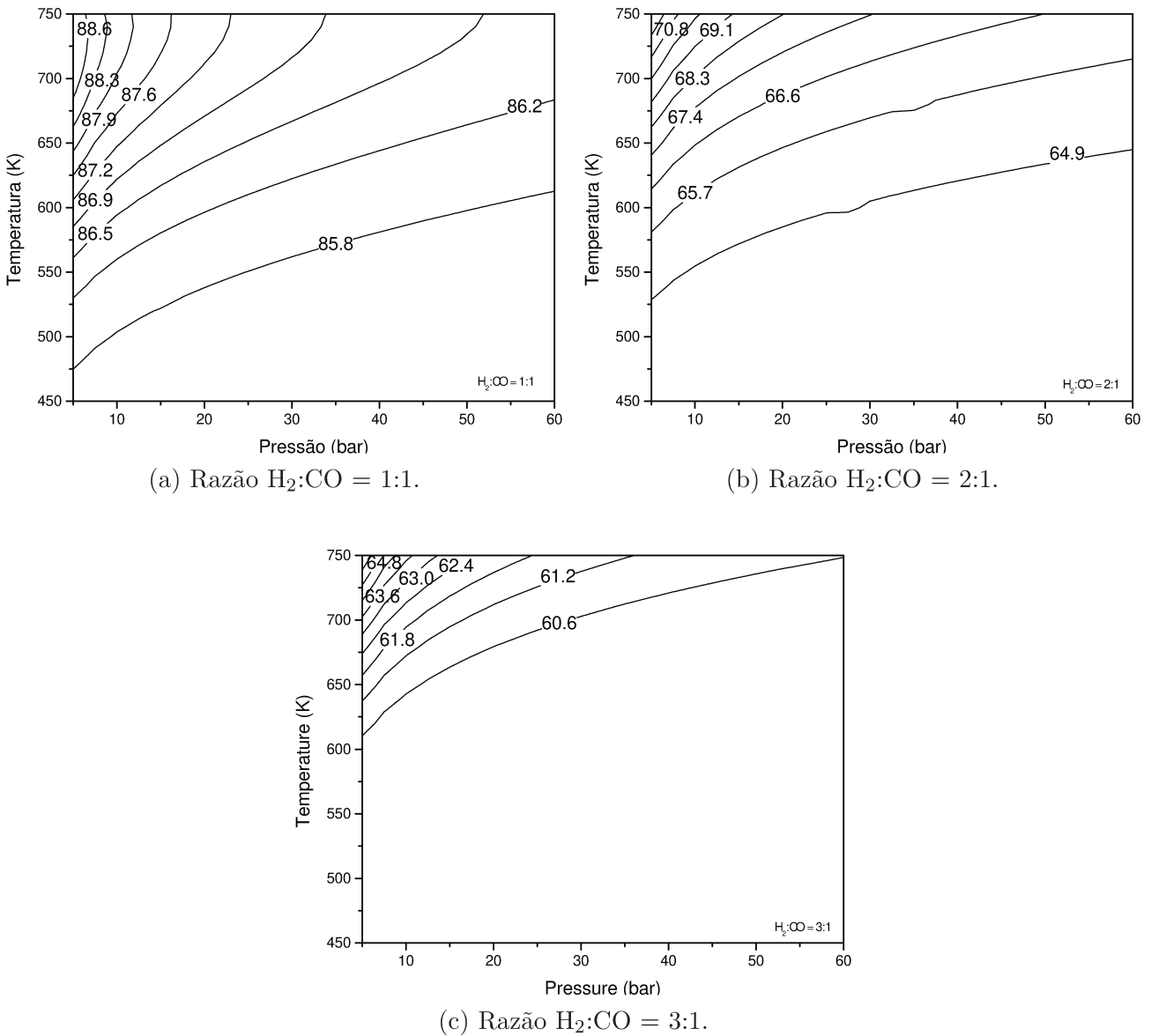
atividade de deslocamento de gás-água (WGS), devido à mudança de equilíbrio para a formação de CO.

De acordo com Bukur, Todić e Elbashir [176] as conversões elevadas do gás de síntese só são conseguidas sob equilíbrio termodinâmico. Assim, em condições experimentais não se consegue uma conversão elevada, uma vez que a conversão máxima de gás de síntese é limitada quando a razão de utilização (definida como a razão de moles de H₂ consumida e moles de CO consumida) é diferente da razão de alimentação.

Quanto ao efeito da razão $H_2:CO$ de alimentação, o aumento de hidrogênio, e consequentemente a razão $H_2:CO$, aumenta a conversão de CO . Govender *et al.* [177] estudam a razão de uso e o reciclo na síntese FT, seus resultados ilustram o efeito da razão de alimentação, entre 1,08 e 2,01 ($H_2:CO$), sobre a razão $H_2:CO$ de saída e também conversão de CO experimentais. A conversão de CO é de 30-45 % (aumentando com o aumento da razão de alimentação).

A Figura 7.2 mostra os efeitos de temperatura e pressão sobre o rendimento de H_2 em hidrocarbonetos, considerando todos os estudos de caso de composições de entrada.

Figura 7.2: Efeitos de temperatura e pressão sobre o rendimento de H_2 em hidrocarbonetos.



Fonte: Próprio Autor. Software Gráfico: gnuplot.

A temperatura da reação mostrou um efeito positivo no rendimentoa produção de hidrocarbonetos. A pressão não tem efeito significativo no rendimento de hidrocarbonetos em tempe-

raturas inferiores a 550 K (<1 %), no entanto em temperaturas mais elevadas existe um efeito mais pronunciado. Por exemplo, a 700 K, a variação da pressão de 5 bar para 60 bar, reduz o rendimento em 2,8, 8,1 e 8,2 % para uma composição de entrada H₂:CO de 1:1, 2:1 e 3:1, respectivamente.

O efeito da razão de alimentação é negativo, ou seja, o aumento dessa variável reduz a produção. A produção máxima é de 88,9, 72,4 e 66,1 %, para uma composição de entrada H₂:CO de 1:1, 2:1 e 3:1, respectivamente.

Tendências similares foram observadas por Torrente-Murciano *et al.* [68], que conseguiram uma produção de 100% sob estas condições de reação quando a relação molar H₂:CO é igual a 1 ou inferior, devido à falta de atividade de reação de deslocamento da água, desta forma a reação WGS não competiu com a produção de hidrocarbonetos.

Os cálculos de equilíbrio realizados estão próximos aos da literatura. Contudo, em condições experimentais típicas, as reações FT não atingiram o equilíbrio termodinâmico. De acordo com Norval [7], o sistema FT não está em equilíbrio global, e um equilíbrio parcial implica que algumas espécies alcançaram o equilíbrio, enquanto outras não. O sistema FT pode ser considerado um sistema com três equilíbrios parciais: séries homólogas, a reação de deslocamento da água (WGS) e o comportamento redox do catalisador com a razão H₂:CO.

Como esperado, de acordo com a teoria de Anderson-Schulz-Flory, a distribuição de produtos FT log-linear apresenta uma reta com fatores de probabilidade de crescimento de cadeia pequena (α), entre 0,001 e 0,2. Por exemplo, a 600 K e 25 bar o valor de α é 0,024, 0,015 e 0,006 para uma razão H₂:CO de 1:1, 2:1 e 3:1, respectivamente. Quando a pressão é aumentada a 40 bar, mantendo uma temperatura constante (e.g. 600 K) a probabilidade de crescimento da cadeia, α é de 0,028, 0,017 e 0,006 para uma razão H₂:CO de 1:1, 2:1 e 3:1, respectivamente. Esse comportamento indica que a etapa termodinamicamente desejável é a terminação, em vez da propagação, diferente da cinética, onde o fator de probabilidade de crescimento varia entre 0,4 e 0,7 [39, 42, 178, 179].

Os alcenos devem ser quase completamente hidrogenados a alcanos sob o ponto de vista termodinâmico, indicando produtos FT primários (conforme apresentado no Anexo C. Outro aspecto importante do sistema no que diz respeito à temperatura, cujo aumento também aumenta a produção não só de alcenos lineares, mas também de álcoois. A produção é menos pronunciada sob pressões mais elevadas.

Capítulo 8

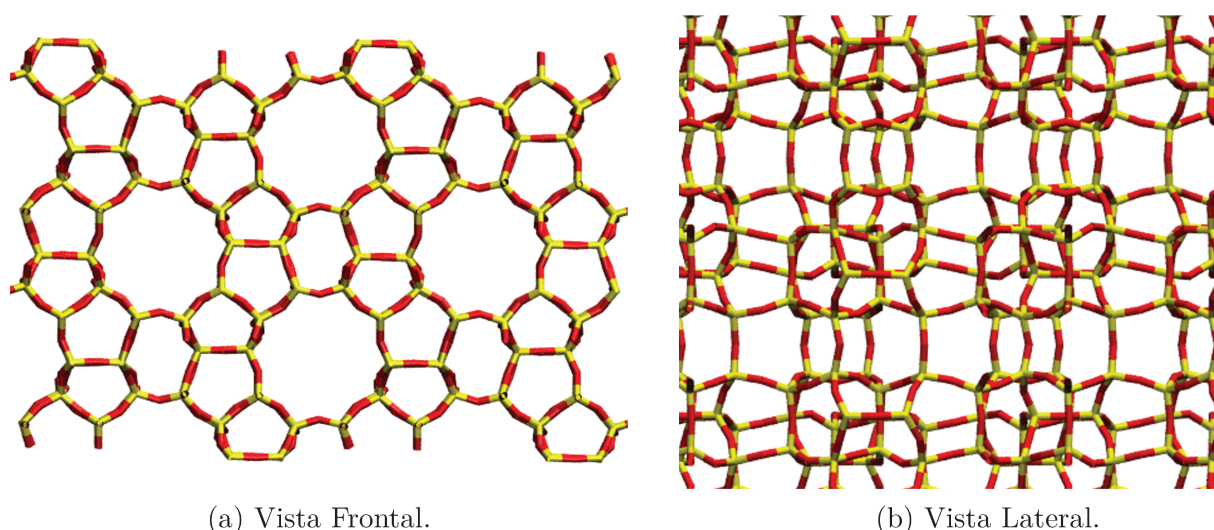
Resultados e Discussão

Simulação Molecular

8.1 Caracterização da Estrutura (ZSM-5)

A Figura 8.1 apresenta a estrutura da zeólita utilizada nos estudos de adsorção. A vista apresentada na Figura 8.1a é referente à orientação ao longo do eixo cristalográfico y , enquanto a Figura 8.1b apresenta os canais em zig-zag da zeólita ZSM-5 [142, 161].

Figura 8.1: Estrutura da Zeólita tipo MFI, ZSM-5, obtida pela simulação molecular. A Estrutura de rede consiste de $2 \times 2 \times 2$ células unitárias orientadas ao longo do eixo cristalográfico y . Átomos de silício em amarelo e átomos de oxigênio em vermelho.



Fonte: Próprio Autor. Software Gráfico: VDM¹.

¹Visual molecular dynamics (VMD) é um programa de computador para visualização e análise dos resultados de simulações de dinâmica molecular, está disponível para usuários não-comerciais, em uma licença específica da distribuição que permite tanto o uso do programa e modificação do seu código fonte, sem nenhum custo [180].

A fração oca é o espaço vazio de uma estrutura dividida pelo volume total. Em medições experimentais, a substância empregada é o hélio, porque quase não adsorve na estrutura. Em simulações, pode ser calculada pelo método de inserção de partícula Widom [144], uma vez que a fração oca corresponde ao novo peso de Rosenbluth.

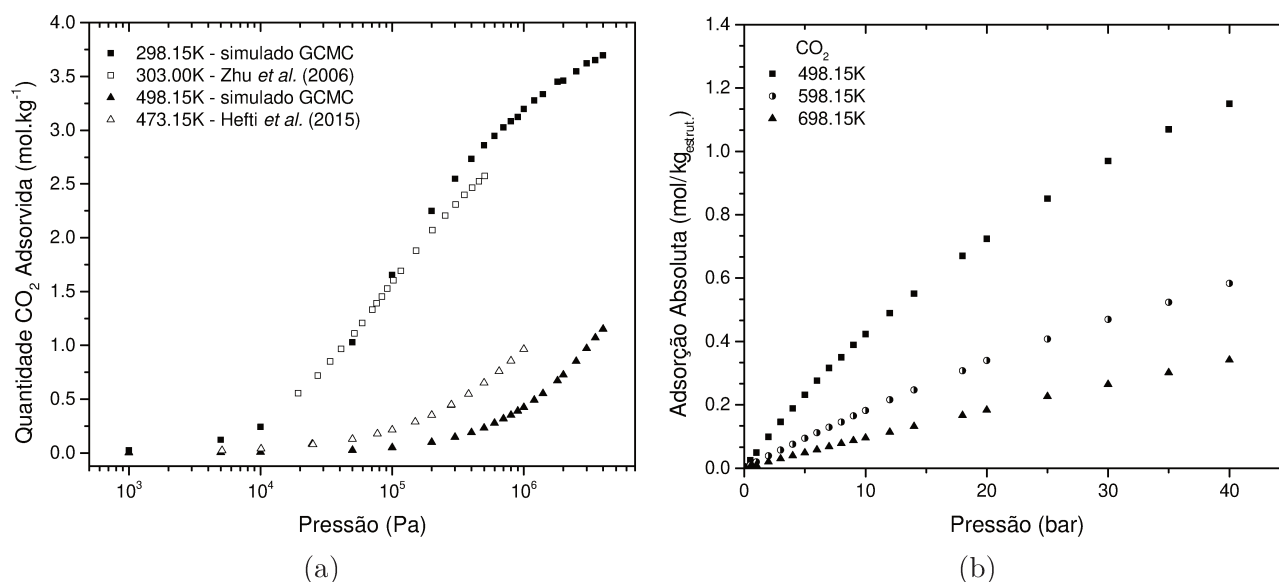
O peso Rosenbluth, e portanto a fração oca utilizando hélio da estrutura ortorrômbica ZSM-5 [142], é de $0,29413 \pm 0,00016$. O volume da célula unitária é de $5365,24 \text{ \AA}$ com massa molar de $5768,09 \text{ g mol}^{-1}$ e densidade de $0,5601 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. O cálculo dos volumes de poros utilizando a técnica de inserção Widom leva a um valor de $0,1647 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para a estrutura. Valores similares foram obtidos por Castilho *et al.* [181]. É importante ressaltar que os valores dependem do *cutoff* e dos potenciais deslocados *vs.* truncados.

8.2 Predição das Isotermas de Adsorção - Componente Puro

A adsorção de dióxido de carbono sobre zeólita ZSM-5 está apresentada na Figura 8.2a. Os dados simulados foram comparados com dados experimentais obtidos da literatura (303.0 K [182] e 473.15 K [183]).

A Figura 8.2b apresenta os dados de adsorção simulados em 498,15 K, 598,15 K e 698,15K.

Figura 8.2: Isotermas de adsorção de dióxido de carbono em ZSM-5. (a) Comparação dos dados simulados com a literatura. Experimentais: 303.0 K [182] e 473.15 K [183]; Simulados: 298.15 e 498.15 K. (b) Isotermas simuladas a 498.15 K, 598.15 K, 698.15 K.

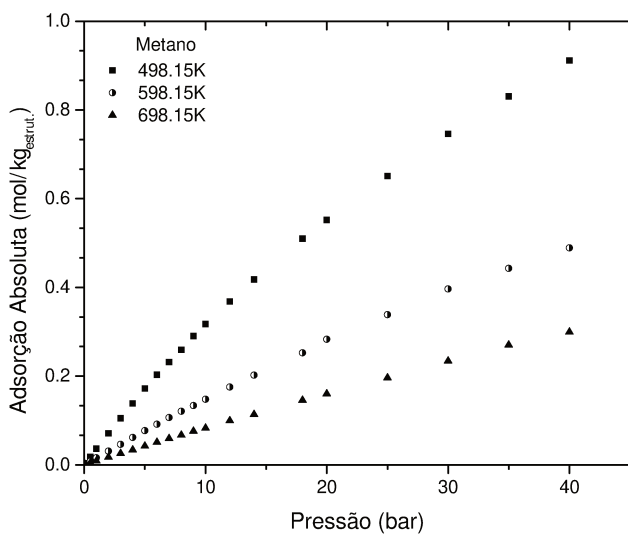


Diferentes autores empregam diferentes modelos para descrever as propriedades das moléculas e das estruturas estudadas por técnicas de simulação molecular. De acordo com a Figura 8.2a

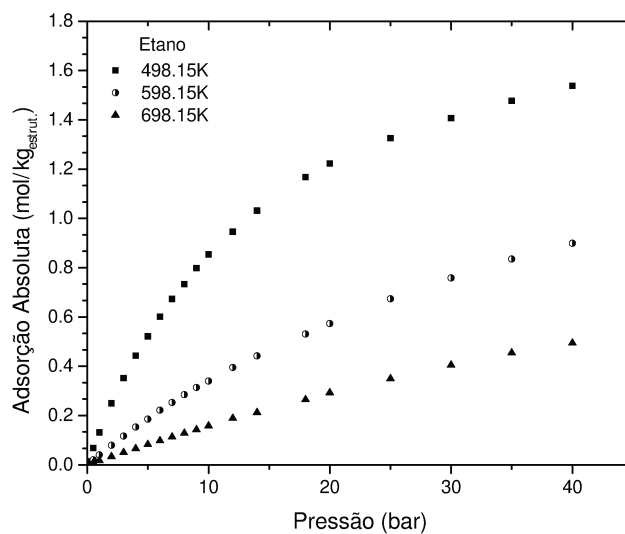
é possível verificar que há uma ótima predição dos valores de adsorção e, conseqüentemente, dos parâmetros utilizados na simulação GCMC.

Os dados de adsorção absoluta de componentes puros sobre ZSM-5 foram obtidos a 498,15 K, 598,15 e 698,15K. A Figura 8.3 apresenta as isotermas para os hidrocarbonetos estudados ($C_1 - C_{10}$). A faixa de temperatura foi motivada pelas condições operacionais no processo FT (veja Cap. 2 - Sec. 2.1.2).

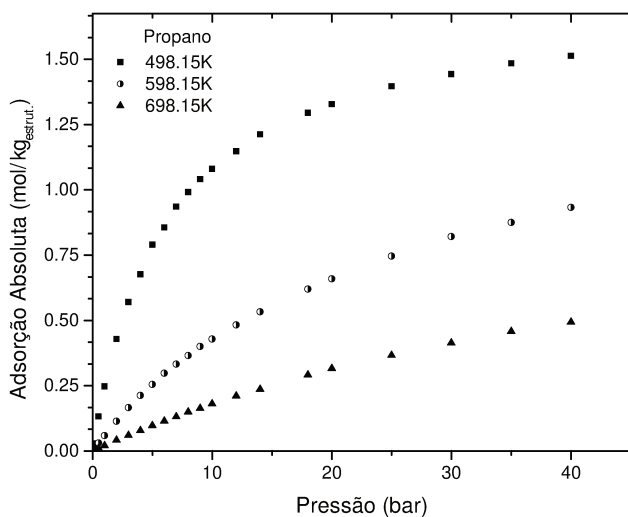
Figura 8.3: Isotermas de equilíbrio de hidrocarbonetos ($C_1 - C_{10}$) sobre ZSM-5 a 498,15 K, 598,15 e 698,15K.



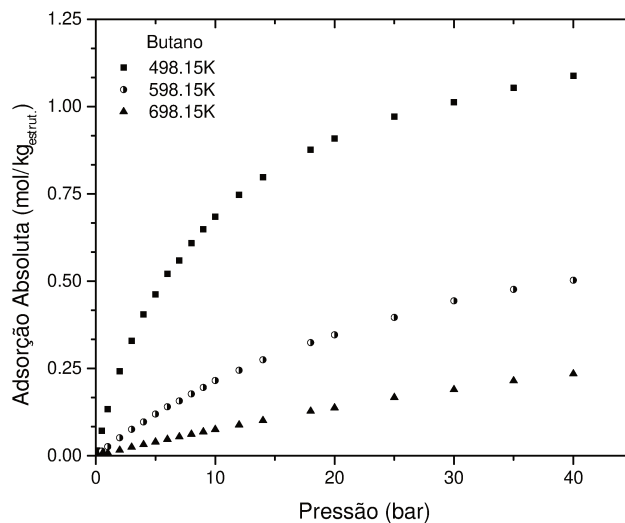
(a) Metano.



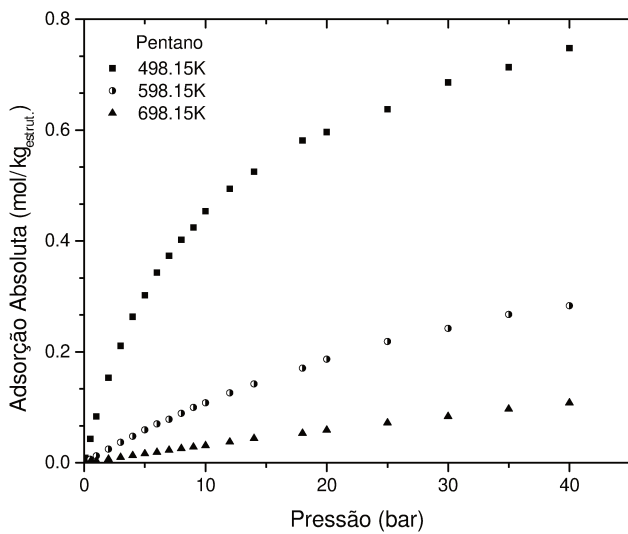
(b) Etano.



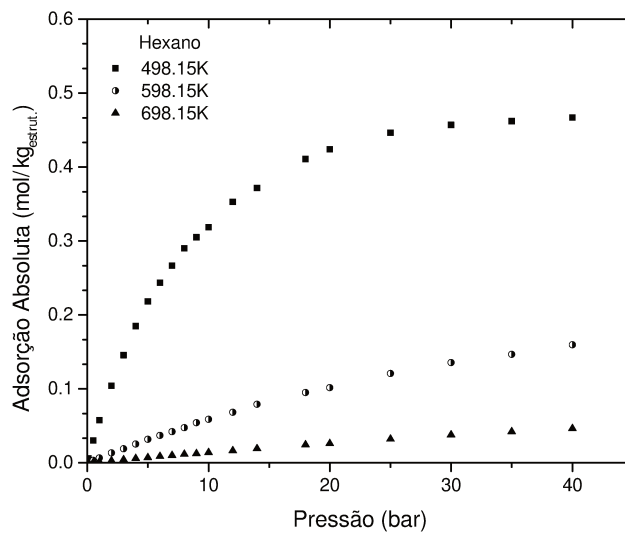
(c) Propano.



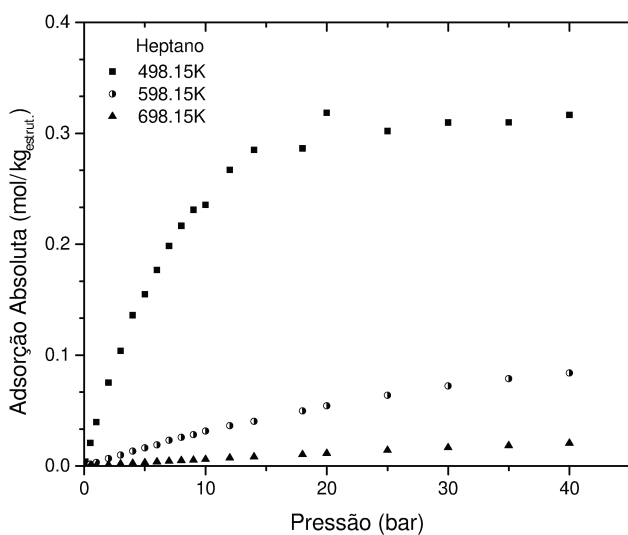
(d) Butano.

Figura 8.3: Isotermas de equilíbrio de hidrocarbonetos ($C_1 - C_{10}$) sobre ZSM-5 a 498,15 K, 598,15 e 698,15K (cont.).

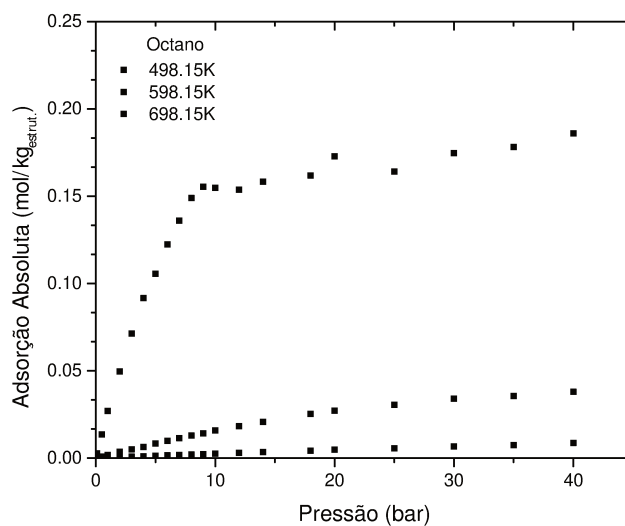
(e) Pentano.



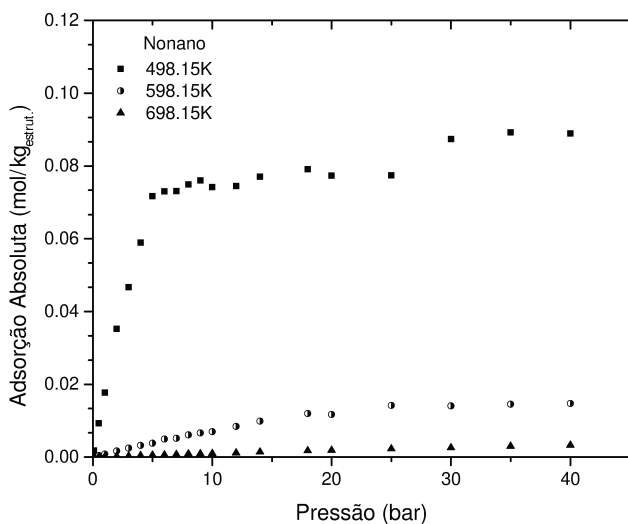
(f) Hexano.



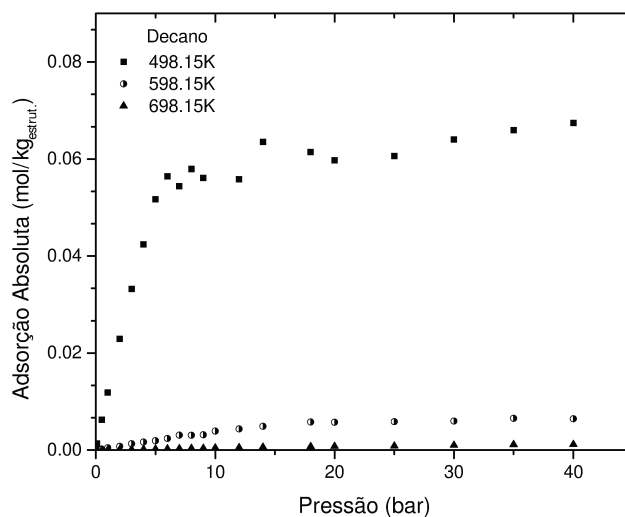
(g) Heptano.



(h) Octano.



(i) Nonano.



(j) Decano.

É possível verificar que os pontos simulados seguem um padrão, com exceção do octano, nonano e decano a 498,15K. Esse comportamento anormal se deve ao fato do modelo simular apenas moléculas na fase gasosa, e nessas condições possivelmente as moléculas apresentam propriedades próximas a saturação gerando assim esse resultado [85, 184].

Os pontos foram simulados através dos pacotes computacionais RASPA versão 2.0.8, com compilador gcc versão 5.3.1 20160413 no sistema operacional Linux. O tempo computacional foi de aproximadamente 45 minutos por ponto (P, T) para os compostos de menor cadeia carbônica (exemplo metano) até tempos maiores que 3 horas para compostos como decano.

Segundo Tétényi [185] os dados de adsorção derivados de equações cinéticas são diferentes daqueles obtidos por medidas diretas de adsorção. Desta forma, os dados simulados pelo método GCMC foram ajustados à uma isoterma (e.g. Langmuir, Freundlich, Sips).

A equação de Sips, comumente chamada equação de Langmuir-Freundlich pois combina características das duas equações, reconhece o problema do aumento da quantidade adsorvida com o aumento da pressão (característica da equação de Freundlich). Para contornar esse problema, impõe-se um limite quando a pressão é suficientemente alta (Equação 8.2.1) [186].

$$q = q_{max} \frac{(K_{ads} \cdot P)^{\frac{1}{n}}}{1 + (K_{ads} \cdot P)^{\frac{1}{n}}} \quad (8.2.1)$$

sendo q a quantidade adsorvida, q_{max} a quantidade adsorvida máxima, n é parâmetro adicional, que modifica a formulação original da equação de Langmuir. Se esse parâmetro é a unidade, a Equação 8.2.1 se reduz a equação de Langmuir aplicado a superfícies ideais.

Lee *et al.* [187] compararam as equações de Sips, Toth e UNILAN e observaram que a isoterma de Sips gerou a melhor descrição dos dados sobre a zeólita. Park *et al.* [188] comparou as equações de Langmuir, Sips e Toth e encontrou os melhores ajustes com a isoterma de Sips.

Neste trabalho a isoterma de Sips foi modificada a fim de manter o expoente variando para cada componente em uma temperatura específica, conforme a Equação 8.2.2.

$$q = q_{max} \frac{(K_{ads} \cdot P)^{\alpha_i}}{1 + (K_{ads} \cdot P)^{\alpha_i}} \quad (8.2.2)$$

O parâmetro α é função da espécie química adsorvida, sendo análogo ao expoente da equação de Sips original (Equação 8.2.1). É definido como $\alpha_i = q_{max}/\beta$ e caracteriza a heterogeneidade do sistema, que pode resultar da característica do sólido ou do adsorvido ou de uma combinação de ambos.

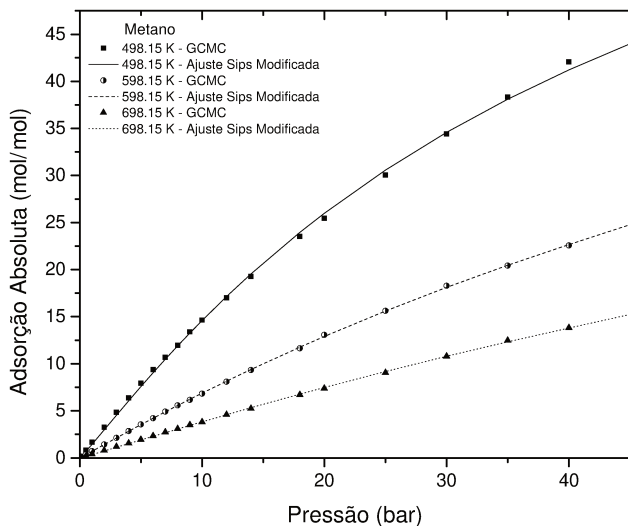
O ajuste dos parâmetros $q_{max}(T)$, $K_{ads}(T)$ e $\beta(T)$ da equação de Sips Modificada (Equação 8.2.2) com os dados foi realizado empregando técnicas de minimização de erros. Os parâmetros foram obtidos através do ajuste das isotermas, seguindo o procedimento descrito por Do [72].

Os dados dos hidrocarbonetos (C₁ - C₁₀) e dióxido de carbono foram obtidos pelas simulações

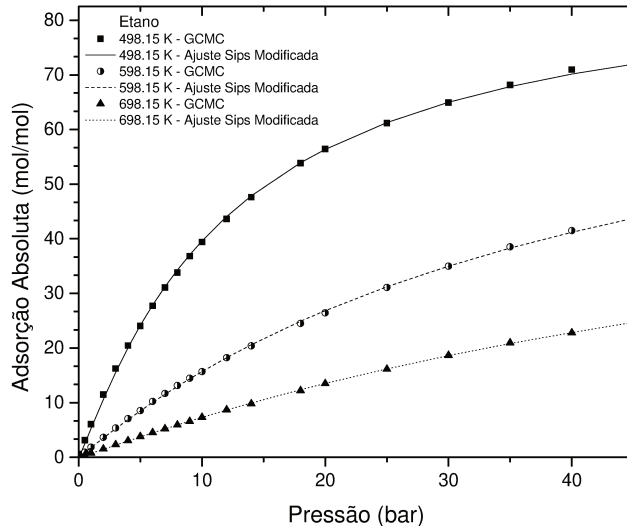
GCMC. Os dados de monóxido de carbono e hidrogênio foram obtidos de Pakseresht, Kazemeini e Akbarnejad [189] e Eroshenko e Regis [190], respectivamente.

Para a aplicação das isotermas no modelo de minimização da energia livre de Gibbs, os dados foram convertidos em unidades molares (*i.e.* mol/mol_{estrut.}). A Figura 8.4 apresenta os resultados das simulações GCMC comparados com os ajustes à equação de Sips Modificada.

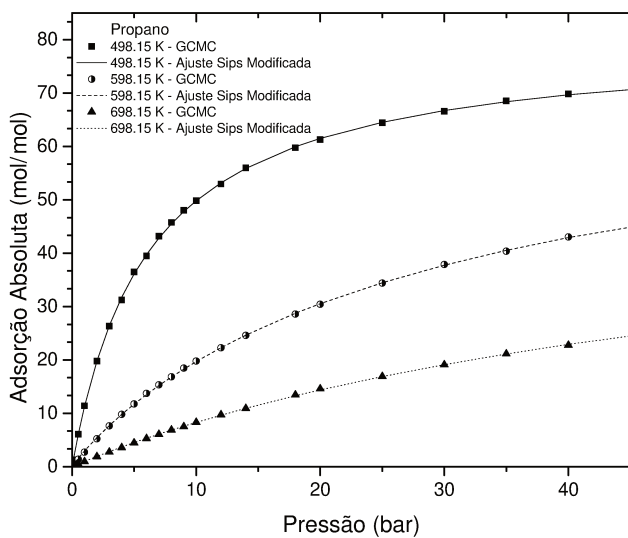
Figura 8.4: Dados obtidos das simulações GCMC de hidrocarbonetos (C₁ - C₁₀) representados por símbolos. O ajuste a isoterma de Sips Modificada está representado pelas linhas.



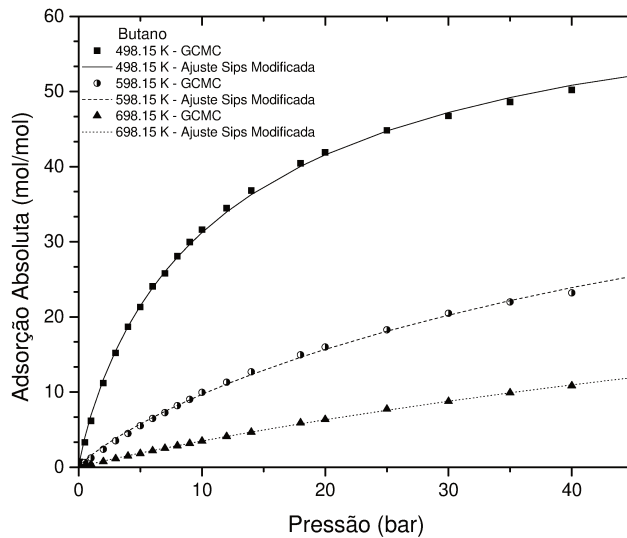
(a) Metano



(b) Etano

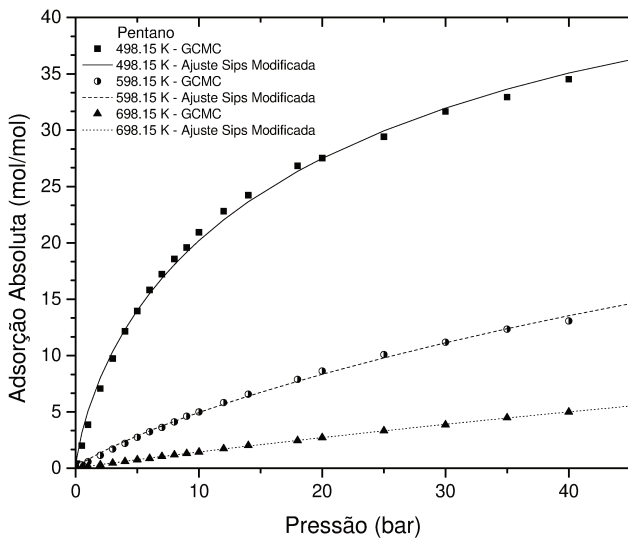


(c) Propano

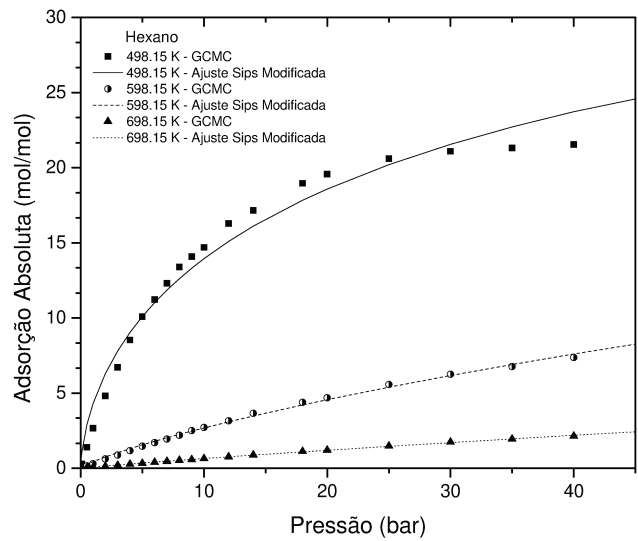


(d) Butano

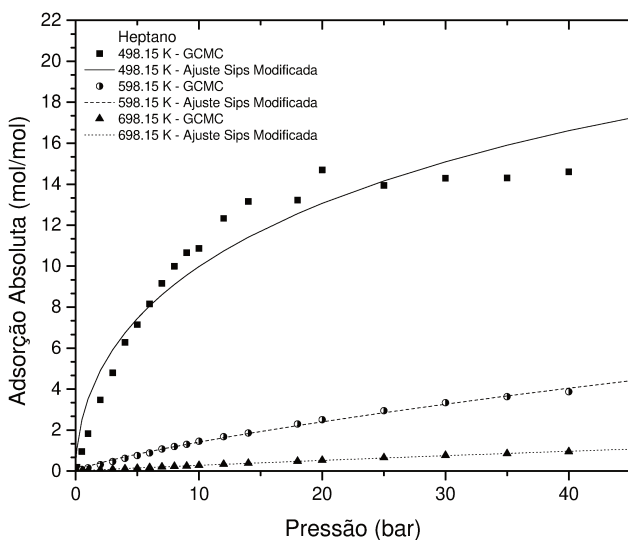
Figura 8.4: Dados obtidos das simulações GCMC de hidrocarbonetos ($C_1 - C_{10}$) representados por símbolos. O ajuste a isoterma de Sips Modificada está representado pelas linhas (cont.).



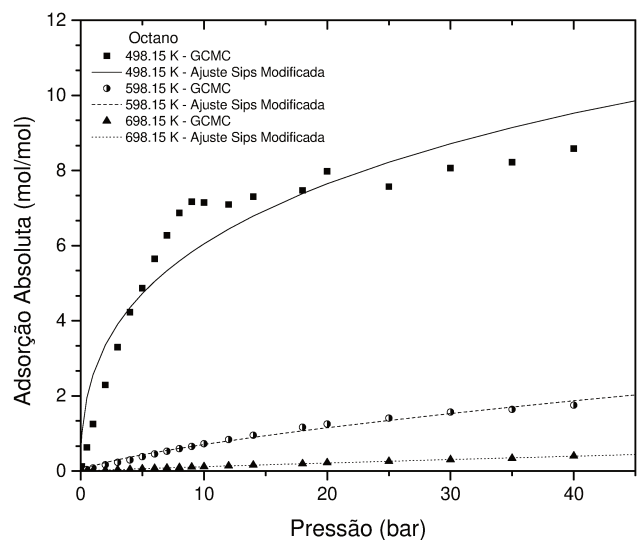
(e) Pentano



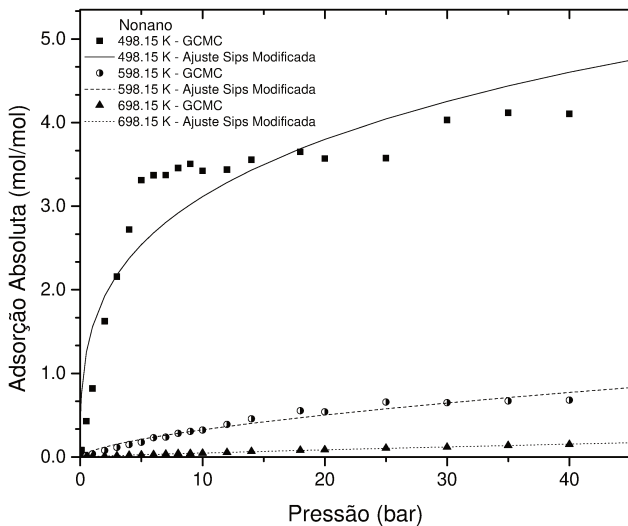
(f) Hexano



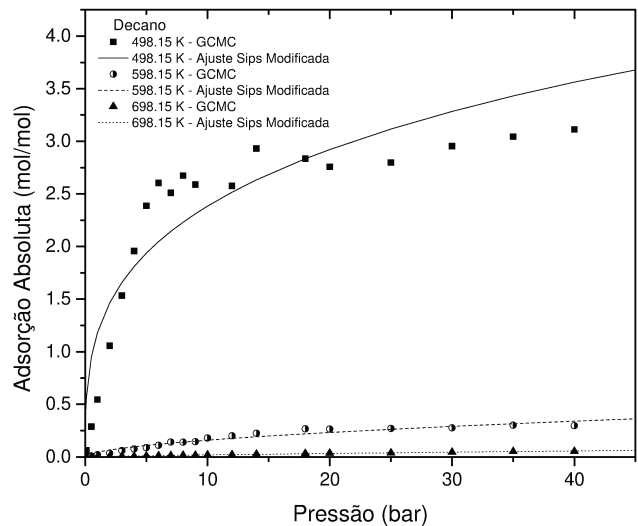
(g) Heptano



(h) Octano



(i) Nonano



(j) Decano

Apesar de existirem vários estudos de adsorção de hidrocarbonetos em zeólitas [150, 191–195], poucos apresentam as isotermas completas ou em temperaturas mais elevadas ($> 498.15\text{K}$). Desta forma este estudo apresenta uma contribuição nova e original no campo de adsorção em zeólitas.

Para a comparação dos dados ajustados pela isoterma de Sips modificada com os dados obtidos pelas simulações GCMC foi empregada a Equação 8.2.3 [196]. A qualidade do ajuste para cada um dos compostos em cada temperatura pode ser contrastada pelo modelo com o menor valor do Erro Relativo Quadrático (ERQ).

$$ERQ = \sqrt{\frac{\sum [(q_{sim,i} - q_{aju,i}) / q_{sim,i}]^2}{N - 1}} \quad (8.2.3)$$

onde $q_{sim,i}$ e $q_{aju,i}$ são os valores simulados e ajustados, respectivamente.

Os valores dos parâmetros da equação de Sips modificada (ver Equação 8.2.2) estão apresentados na Tabela 8.1.

Tabela 8.1: Parâmetros da Equação de Sips Modificada.

Composto	T = 498.15 K $\beta = 80.594$			T = 598.15 K $\beta = 82.567$			T = 698.15 K $\beta = 59.927$		
	q_{max} (mol/mol)	ΔG_{ads} (J/mol)	ERQ	q_{max} (mol/mol)	ΔG_{ads} (J/mol)	ERQ	q_{max} (mol/mol)	ΔG_{ads} (J/mol)	ERQ
Metano	87.017	15628.35	0.1390	84.573	23153.93	0.0544	63.311	28357.54	0.1126
Etano	89.085	10316.98	0.1552	84.839	18557.14	0.0547	63.283	24479.37	0.0852
Propano	80.422	7462.50	0.0066	77.188	17081.66	0.1293	58.744	23982.15	0.0683
Butano	69.727	10486.02	0.3027	69.835	22116.02	0.4593	56.181	30113.55	0.1672
Pentano	59.587	13218.65	0.9568	68.559	26669.18	0.5859	56.480	35694.81	0.1193
Hexano	49.548	15793.32	2.2768	66.809	30887.38	0.6803	53.992	41708.73	0.2389
Heptano	42.761	18762.40	4.4142	65.116	35387.17	0.8170	54.042	47103.16	0.4044
Octano	34.090	24499.25	8.5354	59.131	42025.39	1.8928	53.266	53300.40	0.2061
Nonano	26.533	34862.66	10.5385	51.953	51424.98	5.9936	51.352	60706.39	0.2926
Decano	26.290	38751.56	15.7066	45.397	62471.48	3.6805	46.803	71254.58	1.4870
CO ₂	91.471	14211.88	0.2080	85.314	22032.80	0.0620	63.520	27490.46	0.1137
CO	67.796	37462.59	0.0962	69.453	45116.22	0.0962	50.443	50432.53	0.0961
H ₂	133.956	16070.23	0.0893	135.852	19379.27	0.0874	114.141	21395.67	0.1159
H ₂ O	236.041	30797.95	0.0514	241.294	37020.93	0.0514	181.053	42451.67	0.0527

O parâmetro β é função da temperatura, porém não é possível observar um padrão para tal parâmetro.

A capacidade máxima de adsorção diminui com o aumento do número de carbonos na cadeia do hidrocarboneto, considerando uma mesma temperatura. Por exemplo, na temperatura de 598.15 K a capacidade máxima de adsorção para o propano foi de 77.18 mol/mol, enquanto para o octano foi de 59.13 mol/mol.

É possível verificar que o ajuste aos dados experimentais foi preciso para os hidrocarbonetos e os outros compostos estudados. O valor do ERQ é maior na temperatura de 498.15

K se comparado as outras temperaturas para a maioria dos compostos. Isso é devido a variação dos pontos simulados, principalmente para compostos com maiores cadeias carbônicas, possivelmente devido as propriedades estarem próximas a saturação.

Comparando os valores do ERQ para o decano há uma variação expressiva, considerando uma alteração na temperatura de ajuste de 498.15 K para 598.15 e de 498.15 K para 698.15 K, resultou em uma mudança de -76.5 e -90.5% , respectivamente.

Os parâmetros apresentados na Tabela 8.1 são utilizados na modelagem termodinâmica do processo Fischer-Tropsch a fim de estimar a contribuição do fenômeno de adsorção no processo.

Capítulo 9

Resultados e Discussões

Equilíbrio Químico no Equilíbrio Gás-Sólido

Neste capítulo serão apresentados resultados das otimizações para a abordagem do equilíbrio químico com equilíbrio de adsorção vapor-sólido. Os parâmetros de adsorção foram obtidos pelo ajuste na isoterma de Sips Modificada (ver Capítulo 8).

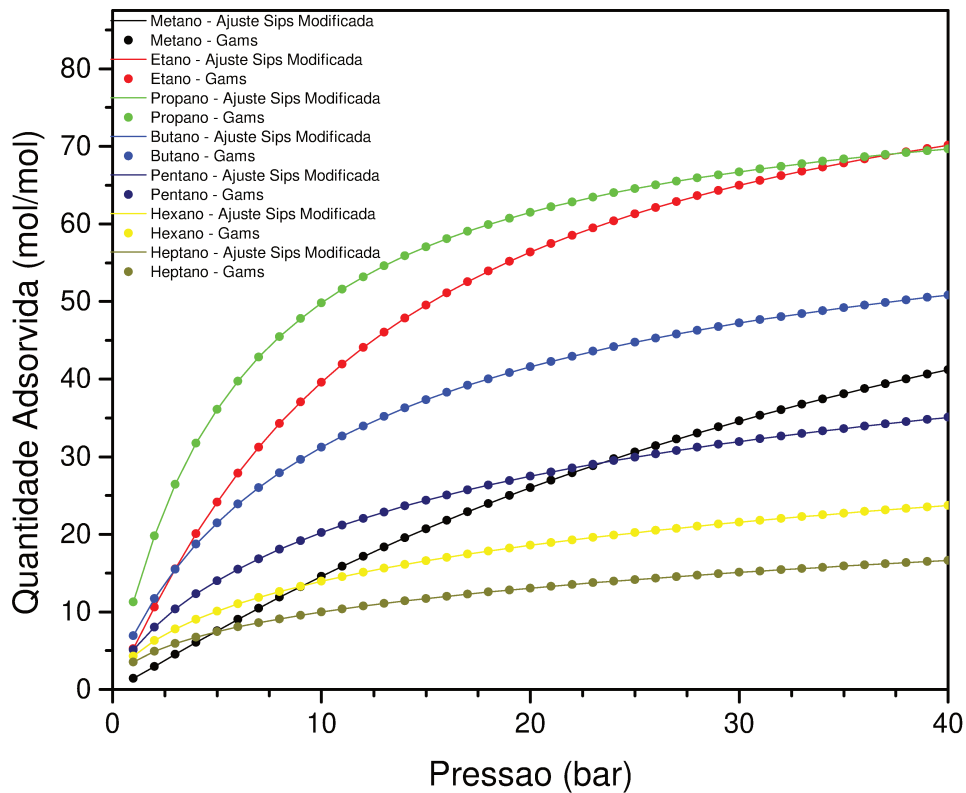
9.1 Sem reação química - Componente Puro

A fim de estudar o comportamento do modelo de minimização de Gibbs, com a incorporação de parâmetros de adsorção, inicialmente foram realizadas simulações com componentes puros. Não foram considerados equações relacionadas às reações químicas.

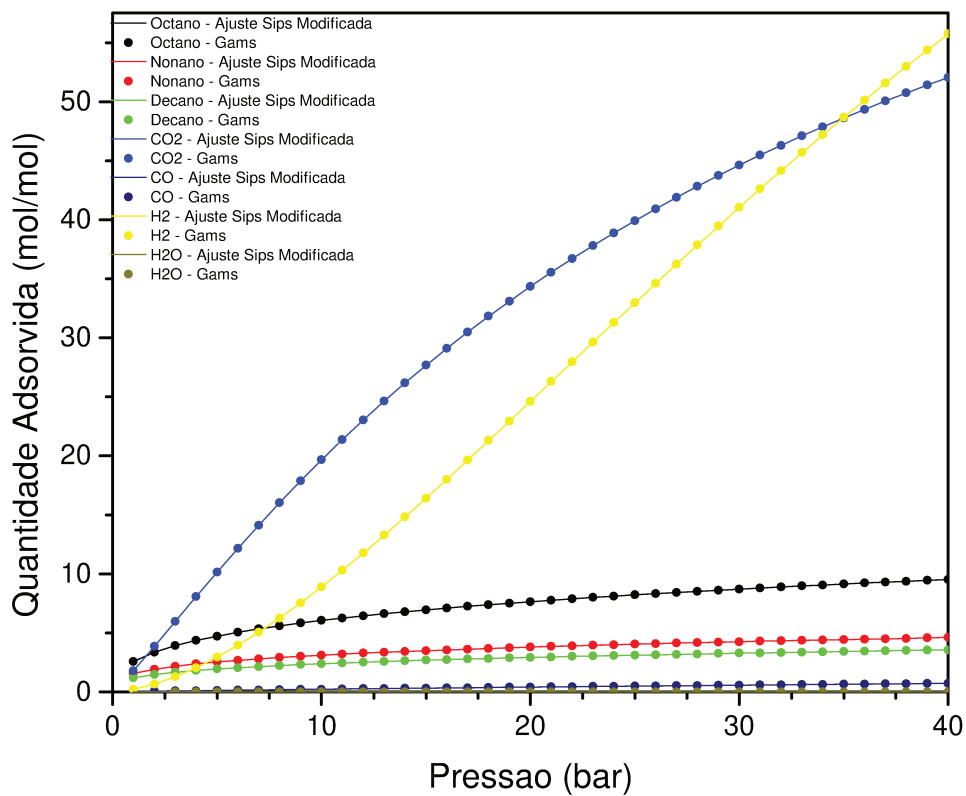
As quantidades adsorvidas previstas pela isoterma de Sips Modificada para os componentes puros ($C_1 - C_{10}$, CO_2 , CO , H_2 e H_2O) nas pressões de 1 até 40 bar e nas temperaturas de 498.15, 598.15 e 698.15K foram comparados com as quantidades adsorvidas obtidas das minimizações de Gibbs (GAMS).

Os resultados comparativos estão apresentados na Figura 9.1. Nas Figuras 9.1a e 9.1b estão apresentados os resultados comparativos na temperatura de 498.15K. A Figura 9.1a relaciona os dados dos hidrocarbonetos metano até heptano, enquanto a Figura 9.1b relaciona os componentes octano até decano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e água. De forma análoga, as Figuras 9.1c e 9.1d exibem o comparativo na temperatura de 598.15K e as Figuras 9.1e e 9.1f na temperatura de 698.15K.

Figura 9.1: Isotermas ajustadas dos hidrocarbonetos ($C_1 - C_{10}$) sobre ZSM-5 a (a) 498,15 K (b) 498,15 K, (c) 598,15, (d) 598,15, (e) 698,15K e (f) 698,15K.

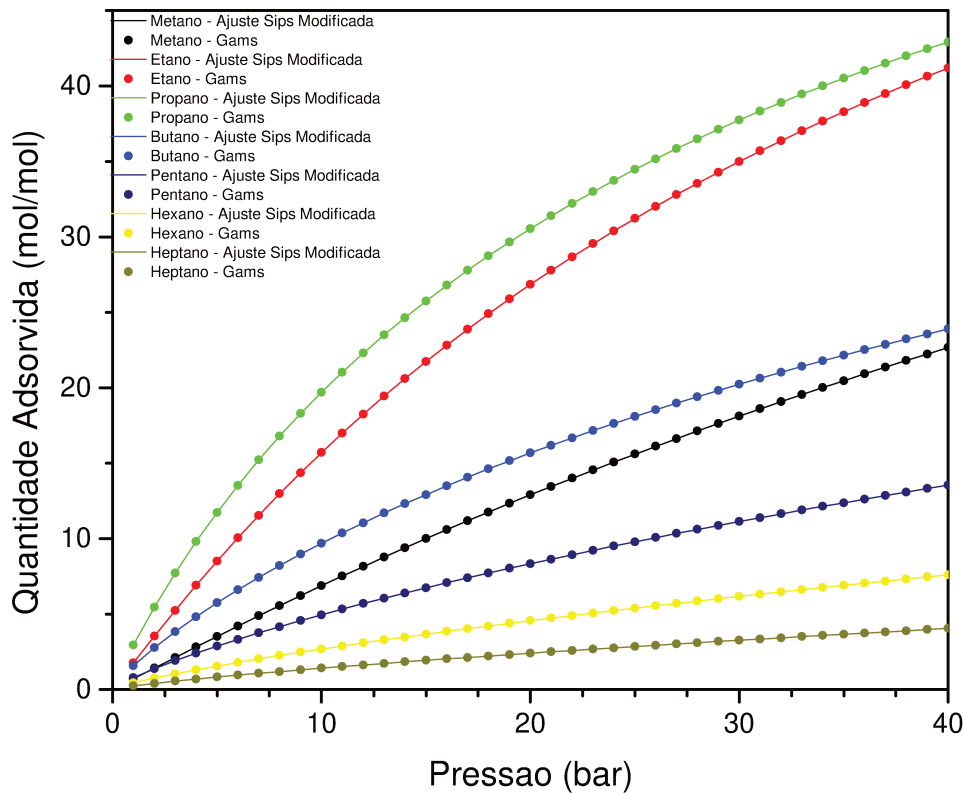


(a)

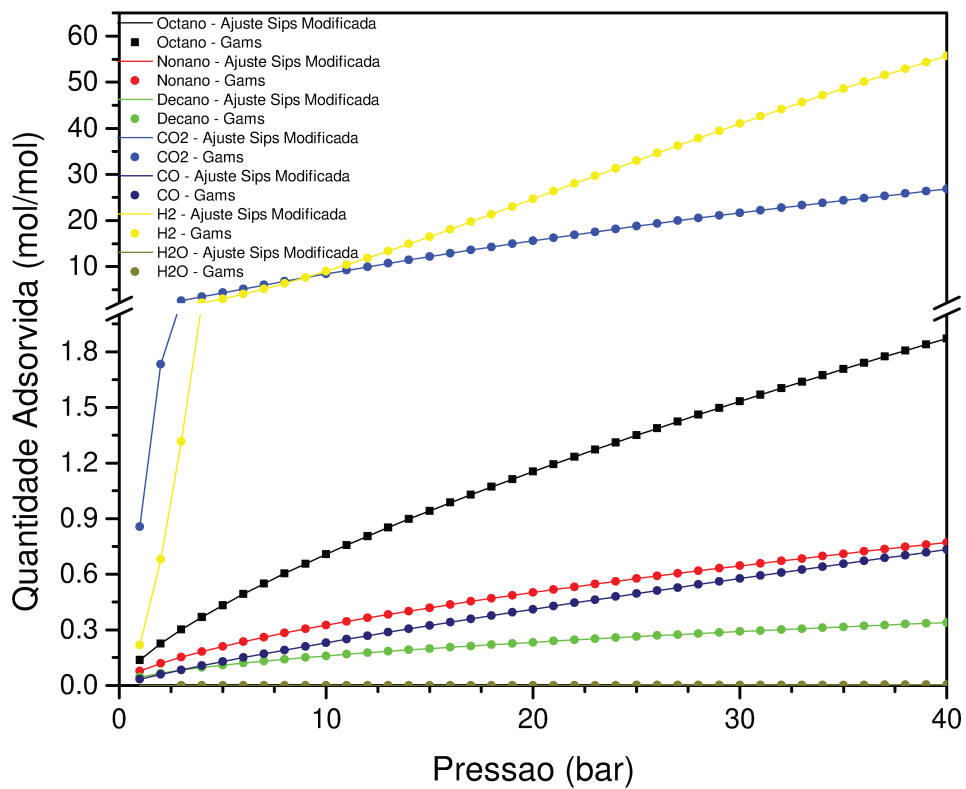


(b)

Figura 9.1: Isotermas ajustadas dos hidrocarbonetos ($C_1 - C_{10}$) sobre ZSM-5 a (a) 498,15 K (b) 498,15 K, (c) 598,15, (d) 598,15, (e) 698,15K e (f) 698,15K.

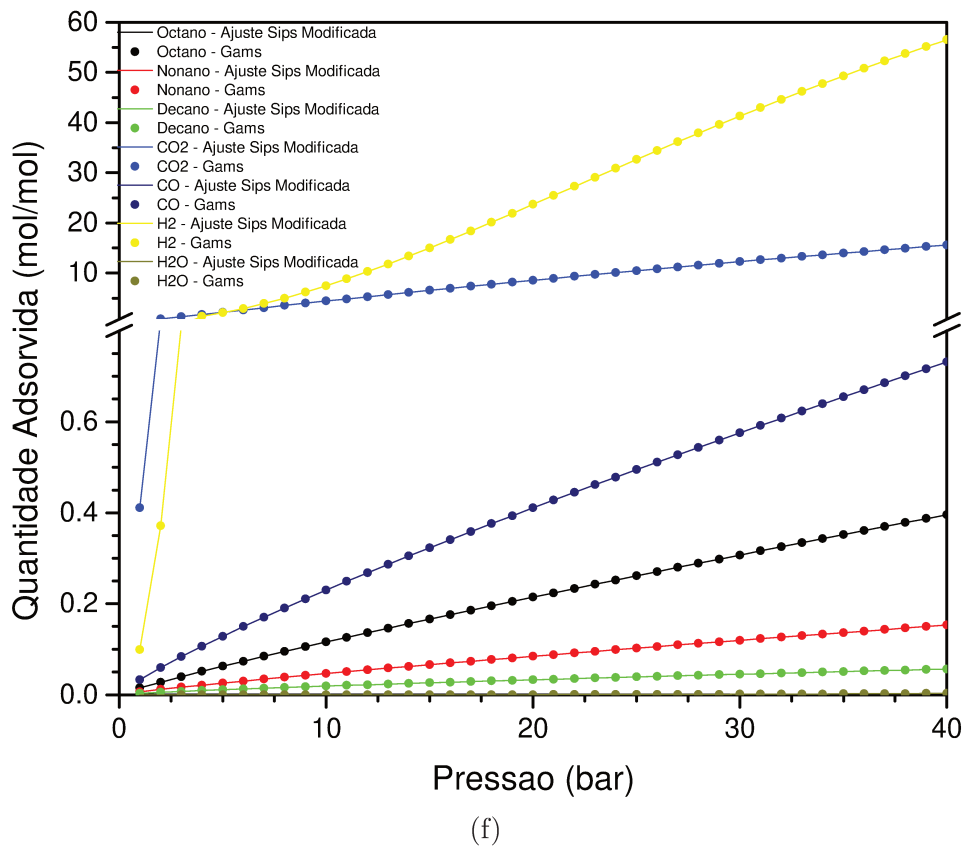
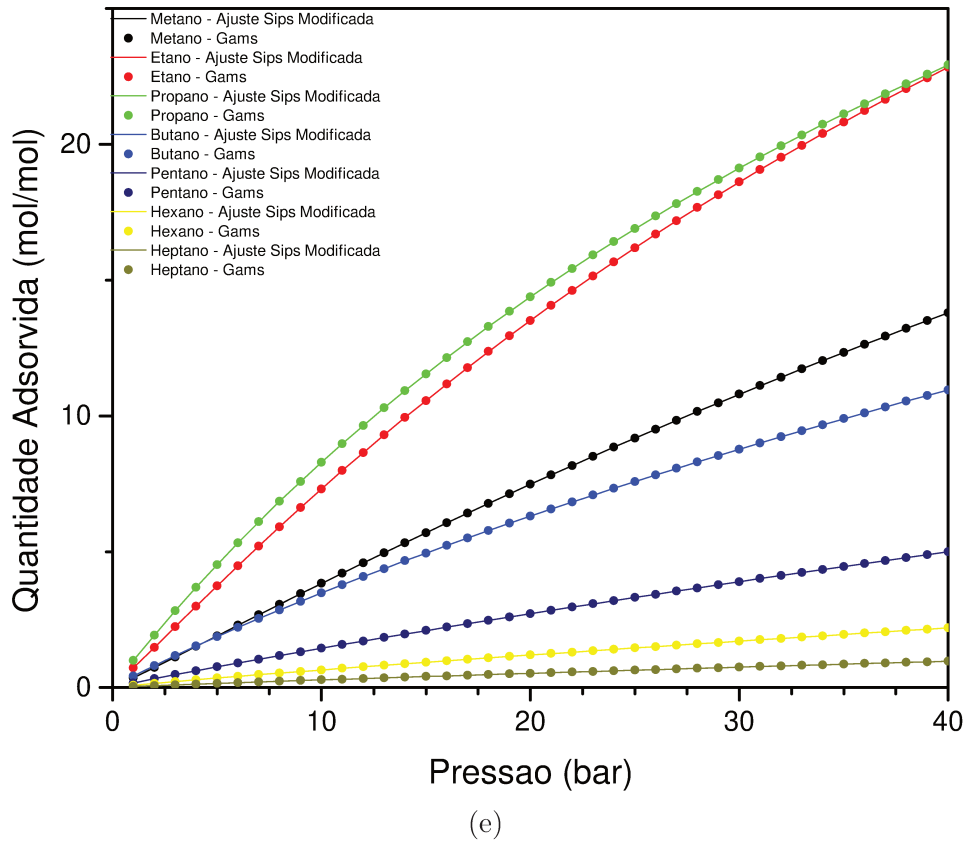


(c)



(d)

Figura 9.1: Isotermas ajustadas dos hidrocarbonetos ($C_1 - C_{10}$) sobre ZSM-5 a (a) 498,15 K (b) 498,15 K, (c) 598,15, (d) 598,15, (e) 698,15K e (f) 698,15K.



É possível verificar que o modelo da minimização funcional da energia livre de Gibbs que incorpora os parâmetros de adsorção (tais como capacidade máxima de adsorção e constante de equilíbrio de adsorção) valida os dados preditos pela isoterma de Sips modificada. Há uma variação de menos de 1% para os pontos, esses erros são relacionados à erros de arredondamento e/ou truncamento.

Desta forma é possível implementar o modelo e adicionar equações de restrição com relação a reações químicas.

9.2 Com reação química

Foram realizados dois estudos de caso para avaliar a influência da pressão, em dois níveis: 10 e 40 bar e temperatura em três níveis: 498.15, 598.15 e 698.15K. A alimentação consistiu em uma razão H₂:CO de 2:1, com base de cálculo de 200 moles de H₂. A restrição da não formação de metano foi adicionada a fim de representar o efeito do catalisador [167]. As Tabelas 9.1 e 9.2 apresentam os resultados obtidos nas otimizações globais para 10 bar e 40 bar, respectivamente.

Tabela 9.1: Resultados obtidos para o equilíbrio químico com equilíbrio de adsorção. Pressão: 10 bar. Alimentação constituiu-se em uma razão H₂:CO de 2:1, com base de cálculo de 200 moles de H₂ e 1 mol de ZSM-5

Composto	T = 498.15 K		T = 598.15 K		T = 698.15 K	
	Número Moles (Fase Gasosa)	Número Moles (Fase Adsorvida)	Número Moles (Fase Gasosa)	Número Moles (Fase Adsorvida)	Número Moles (Fase Gasosa)	Número Moles (Fase Adsorvida)
Etano	28.852	12.904	35.612	4.772	35.293	1.773
Propano	0.272	0.262	0.428	0.118	0.503	0.036
Butano	0.002	0.004	0.005	0.002	0.007	3.40×10^{-4}
Pentano	2.14×10^{-5}	2.50×10^{-4}	5.02×10^{-5}	2.41×10^{-5}	1.11×10^{-4}	1.43×10^{-5}
Hexano	7.59×10^{-7}	5.10×10^{-5}	1.30×10^{-6}	1.10×10^{-6}	7.56×10^{-6}	2.01×10^{-6}
Heptano	1.81×10^{-7}	1.62×10^{-5}	2.38×10^{-7}		1.61×10^{-6}	
Octano	9.56×10^{-8}	1.77×10^{-5}	1.01×10^{-7}		5.57×10^{-7}	
Nonano	6.57×10^{-8}	2.69×10^{-5}	6.25×10^{-8}		2.54×10^{-7}	
Decano	5.06×10^{-8}	5.56×10^{-6}	4.61×10^{-8}		1.39×10^{-7}	
CO	0.003	2.88×10^{-5}	0.094	5.00×10^{-4}	1.370	0.004
CO ₂	13.083	1.772	16.440	1.032	22.227	0.621
H ₂	2.264	0.012	11.501	0.168	33.220	0.459
H ₂ O	70.286	2.90×10^{-5}	64.961	3.68×10^{-5}	52.931	4.75×10^{-5}

De acordo com as Tabelas 9.1 e 9.2 é possível verificar que o aumento da temperatura reduz a fração adsorvida total e por componente (em sua maioria) em comparação com a fase vapor, como era esperado, baseado no comportamento da isoterma de Sips Modificada.

Tabela 9.2: Resultados obtidos para o equilíbrio químico com equilíbrio de adsorção. Pressão: 40 bar. Alimentação constituiu-se em uma razão H₂:CO de 2:1, com base de cálculo de 200 moles de H₂ e 1 mol de ZSM-5

Composto	T = 498.15 K		T = 598.15 K		T = 698.15 K	
	Número Moles (Fase Gasosa)	Número Moles (Fase Adsorvida)	Número Moles (Fase Gasosa)	Número Moles (Fase Adsorvida)	Número Moles (Fase Gasosa)	Número Moles (Fase Adsorvida)
Etano	14.951	26.738	26.628	14.235	32.090	6.960
Propano	0.157	0.549	0.413	0.400	0.624	0.171
Butano	1.56×10^{-3}	8.52×10^{-3}	6.10×10^{-3}	7.01×10^{-3}	1.17×10^{-2}	1.87×10^{-3}
Pentano	1.76×10^{-5}	4.77×10^{-4}	8.03×10^{-5}	1.04×10^{-4}	1.95×10^{-4}	3.70×10^{-5}
Hexano	8.99×10^{-7}	8.79×10^{-5}	1.98×10^{-6}	3.80×10^{-6}	7.85×10^{-6}	2.52×10^{-6}
Heptano	2.23×10^{-7}	2.61×10^{-5}	2.83×10^{-7}		1.10×10^{-6}	
Octano	1.10×10^{-7}	2.67×10^{-5}	1.15×10^{-7}		4.24×10^{-7}	
Nonano	7.14×10^{-8}	3.78×10^{-5}	7.06×10^{-8}		2.36×10^{-7}	
Decano	5.34×10^{-8}	8.53×10^{-6}	5.16×10^{-8}		1.50×10^{-7}	
CO	8.00×10^{-4}	3.88×10^{-5}	0.031	5.84×10^{-4}	0.440	5.31×10^{-3}
CO ₂	9.154	5.304	12.575	3.175	16.975	2.037
H ₂	0.941	0.028	5.160	0.461	16.225	1.841
H ₂ O	71.082	1.19×10^{-3}	68.469	7.95×10^{-4}	61.531	8.00×10^{-4}

A pressão neste caso não influenciou o comportamento das moléculas adsorvidas com relação ao aumento da temperatura, ou seja, na pressão de 10 bar o componente etano teve uma adsorção absoluta de 12.904 mol a 498,15K e 1,773 mol a 698,15K, enquanto que na pressão de 40 bar foi de 26,738 mol para 6,960 mol de 498,15K para 698,15K, respectivamente.

A influência da pressão é relacionada a quantidade adsorvida, com o aumento da pressão há um aumento da quantidade de moles adsorvidos. No caso do propano a 598,15K há um aumento percentual expressivo (>238%) de 0,118 mol (10 bar) para 0,400 mol (40 bar). Esse comportamento é observado em todos os componentes estudados.

Com relação aos produtos obtidos, o aumento da pressão favorece a produção de hidrocarbonetos com maior cadeia carbônica. Resultados semelhantes foram obtidos por Freitas e Guirardello [197] ao estudar o processo FT.

A temperatura tem efeito nas características dos produtos obtidos. Na pressão de 10 bar (Tabela 9.1) o aumento da temperatura de 498,15 K para 598,15 K favorece a produção de etano, porém o aumento de 598,15 K para 698,15 K favorece a produção de hidrocarbonetos com mais de 3 átomos de carbonos na cadeia (propano - decano).

Uma distribuição de produtos que não segue a distribuição ASF foi analisada por Yan *et al.* [198], que relataram que a quantidade de hidrocarbonetos diminui com o aumento da temperatura e da razão H₂/CO e menores pressões são preferenciais para a formação de hidrocarbonetos leves

9.3 Modelo sem Adsorção vs. Modelo com Adsorção

A fim de avaliar o efeito do catalisador sobre os produtos formados, bem como sobre o balanço de massa do sistema, foi realizada uma comparação entre a abordagem sem parâmetros de adsorção (Metodologia descrita no Capítulo 4) e a abordagem com parâmetros de adsorção (Metodologia descrita no Capítulo 5). A Tabela 9.3 apresenta a comparação do número de mols formados sob uma temperatura de 498.15K em diferentes pressões.

Tabela 9.3: Resultados comparativos entre o modelo sem adsorção e com adsorção na temperatura de 498.15K. Quantidade total de moles no sistema considerando uma alimentação de H₂:CO (200:100). Para a condição Sem Adsorção não há sólido ZSM-5. Para a condição Com Adsorção há 1 mol de ZSM-5.

Composto	P = 10 bar		P = 40 bar	
	Sem Adsorção ¹ [mol]	Com Adsorção ² [mol]	Sem Adsorção ¹ [mol]	Com Adsorção ³ [mol]
Etano	41.845	41.756	41.717	41.689
Propano	0.457	0.534	0.672	0.706
Butano	4.69×10^{-3}	6.63×10^{-3}	1.02×10^{-2}	1.01×10^{-2}
Pentano	4.35×10^{-5}	2.72×10^{-4}	1.39×10^{-4}	4.95×10^{-4}
Hexano	3.28×10^{-7}	5.17×10^{-5}	1.55×10^{-6}	8.87×10^{-5}
Heptano		1.64×10^{-5}	1.93×10^{-8}	2.63×10^{-5}
Octano		1.78×10^{-5}		2.68×10^{-5}
Nonano		2.70×10^{-5}		3.78×10^{-5}
Decano		5.61×10^{-6}		8.58×10^{-6}
CO	3.43×10^{-3}	2.81×10^{-3}	1.51×10^{-3}	8.39×10^{-4}
CO ₂	14.916	14.856	14.506	14.458
H ₂	2.447	2.276	1.120	0.969
H ₂ O	70.165	70.286	70.987	71.084

¹Valores referentes a fase gasosa;

²Dados compilados da Tabela 9.1, referente a soma das fases gasosa e adsorvida;

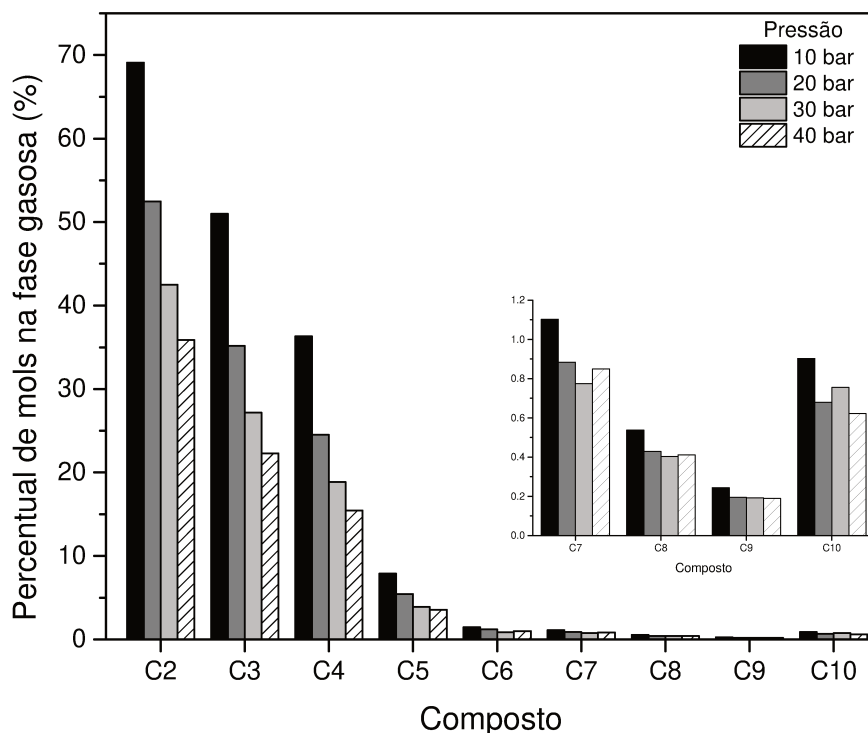
³Dados compilados da Tabela 9.2, referente a soma das fases gasosa e adsorvida.

É possível verificar que a quantidade de moles total não é alterado significativamente com a adição dos parâmetros relacionados ao catalisador, porém o balanço de massa em cada fase é alterado. Na abordagem sem os parâmetros de adsorção, houve apenas a formação da fase gasosa, enquanto que na abordagem com parâmetros de adsorção, a quantidade de cada composto ficou dividida entre as fases gasosa e adsorvida. Desta forma, há um deslocamento do balanço material, conforme apresentado na Figura 9.2. Neste caso, a temperatura avaliada é de 498.15K e com alimentação de H₂:CO (200:100).

Com o aumento da pressão há um deslocamento para a fase adsorvida, para a maioria dos compostos, por exemplo para o etano na pressão de 10 bar aproximadamente 70% está na fase gasosa, enquanto na pressão de 40 bar esse percentual cai para c.a. 35%.

Entretanto esse padrão não é verificado para o heptano, octano, nonano e decano. No caso do heptano e decano um aumento na pressão pode favorecer o deslocamento para a fase gasosa. No caso do octano e nonano, o aumento na pressão de 20 bar até 40 bar não teve significativa influência no balanço de massa entre as fases, conforme apresentado por Pabst *et al.* [199], onde uso de catalisadores híbridos podem alterar a distribuição de produtos da síntese FT.

Figura 9.2: Percentual de mols de cada composto na fase gasosa.



Fonte: Próprio Autor. Software Gráfico: gnuplot.

Os parâmetros de adsorção são importantes na análise do sistema FT, pois fenômenos como a readsorção podem modificar a distribuição de produtos. Segundo Zhang *et al.* [200] a readsorção de etano como um monômero aumenta o crescimento da cadeia carbônica.

Ao aumentar a quantidade de catalisador no sistema, por exemplo para 100 moles, o comportamento dos produtos obtidos é alterado e está apresentado na Tabela 9.4.

É possível verificar que a presença do catalisador e a sua quantidade afeta o balanço de massa do sistema pois mais espécies podem ou não adsorver na superfície do sólido. Afetando assim a formação de hidrocarbonetos de cadeias mais longas. No caso de altas quantidades de catalisador (como por exemplo 100 moles) há uma maior dificuldade de conversão de H_2 .

Tabela 9.4: Resultados comparativos entre o modelo sem adsorção e com adsorção na temperatura de 498,15K. Quantidade total de moles no sistema considerando uma alimentação de H₂:CO (200:100). Para a condição Sem Adsorção não há sólido ZSM-5. Para a condição Com Adsorção há 100 mol de ZSM-5.

Composto	P = 10 bar		P = 40 bar	
	Sem Adsorção ¹ [mol]	Com Adsorção ² [mol]	Sem Adsorção ¹ [mol]	Com Adsorção ³ [mol]
Etano	41.845	34.649	41.717	34.964
Propano	0.457	0.078	0.672	0.081
Butano	4.69×10^{-3}	5.69×10^{-4}	1.02×10^{-2}	5.48×10^{-4}
Pentano	4.35×10^{-5}	6.93×10^{-5}	1.39×10^{-4}	7.23×10^{-5}
Hexano	3.28×10^{-7}	2.00×10^{-5}	1.55×10^{-6}	2.05×10^{-5}
Heptano		9.11×10^{-6}	1.93×10^{-8}	9.33×10^{-6}
Octano		6.28×10^{-6}		6.37×10^{-6}
Nonano		5.05×10^{-6}		5.12×10^{-6}
Decano		3.81×10^{-6}		3.86×10^{-6}
CO	3.43×10^{-3}	2.60×10^{-5}	1.51×10^{-3}	2.57×10^{-5}
CO ₂	14.916	30.463	14.506	29.828
H ₂	2.447	56.660	1.120	54.438
H ₂ O	70.165	39.074	70.987	40.345

¹Valores referentes a fase gasosa;

²Dados referentes a soma das fases gasosa e adsorvida;

³Dados referentes a soma das fases gasosa e adsorvida.

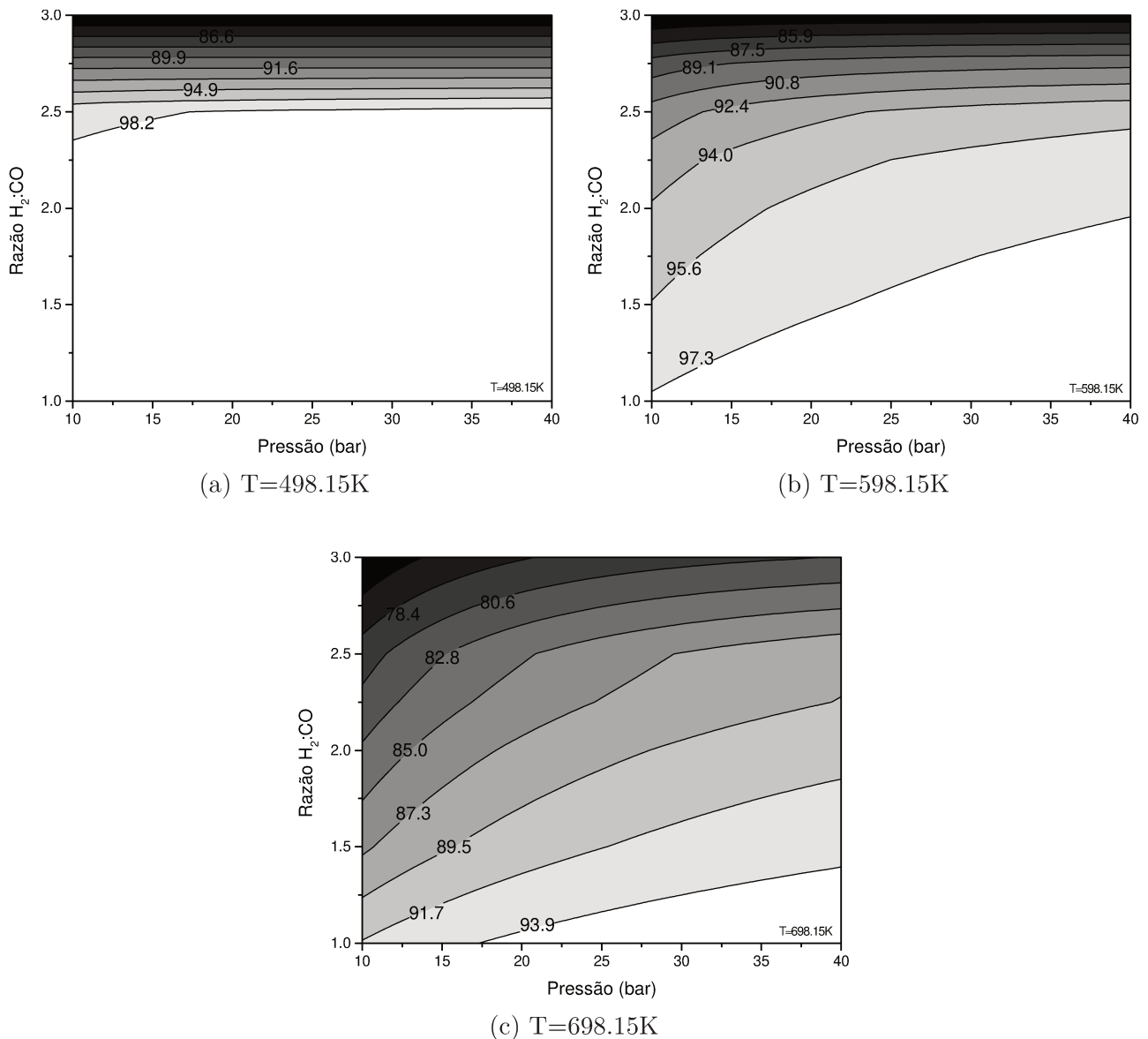
9.4 Análise Paramétrica de Sensibilidade

Foram realizadas análises de sensibilidade para avaliar o efeito da variação da pressão (entre 10 e 40 bar), razão de alimentação (entre 3:1 e 1:1) e temperatura (498,15 K, 598,15 K e 698,15 K) sobre a conversão de monóxido de carbono e hidrogênio e sobre o rendimento de hidrogênio em hidrocarbonetos. Esses valores foram motivados devido as isotermas de adsorção calculadas no Capítulo 8 a fim de não extrapolar os valores das isotermas.

Com relação à conversão de CO, verificou-se que para todas os casos estudados a conversão foi >98%. A Figura 9.3 apresenta os resultados do efeito da pressão e razão de alimentação sobre a conversão termodinâmica de H₂.

O aumento da pressão aumenta a conversão de H₂. Considerando o sistema na temperatura de 598,15 K e razão de alimentação de 2:1 (H₂:CO), o aumento da pressão de 15 bar para 40 bar aumenta a conversão em 3,2%. Das *et al.* [201] relataram comportamento similar em seus estudos.

Já o aumento da temperatura reduz a conversão de H₂ por exemplo ao manter a pressão em 20 bar e razão de alimentação de 2:1, há uma variação de -11,6%. Na temperatura de 498,15 K, a alteração na razão de alimentação (>2,25) e na pressão não resulta em alteração na conversão de H₂.

Figura 9.3: Efeitos da pressão e razão de alimentação sobre a conversão de H_2 .

Fonte: Próprio Autor. Software Gráfico: gnuplot.

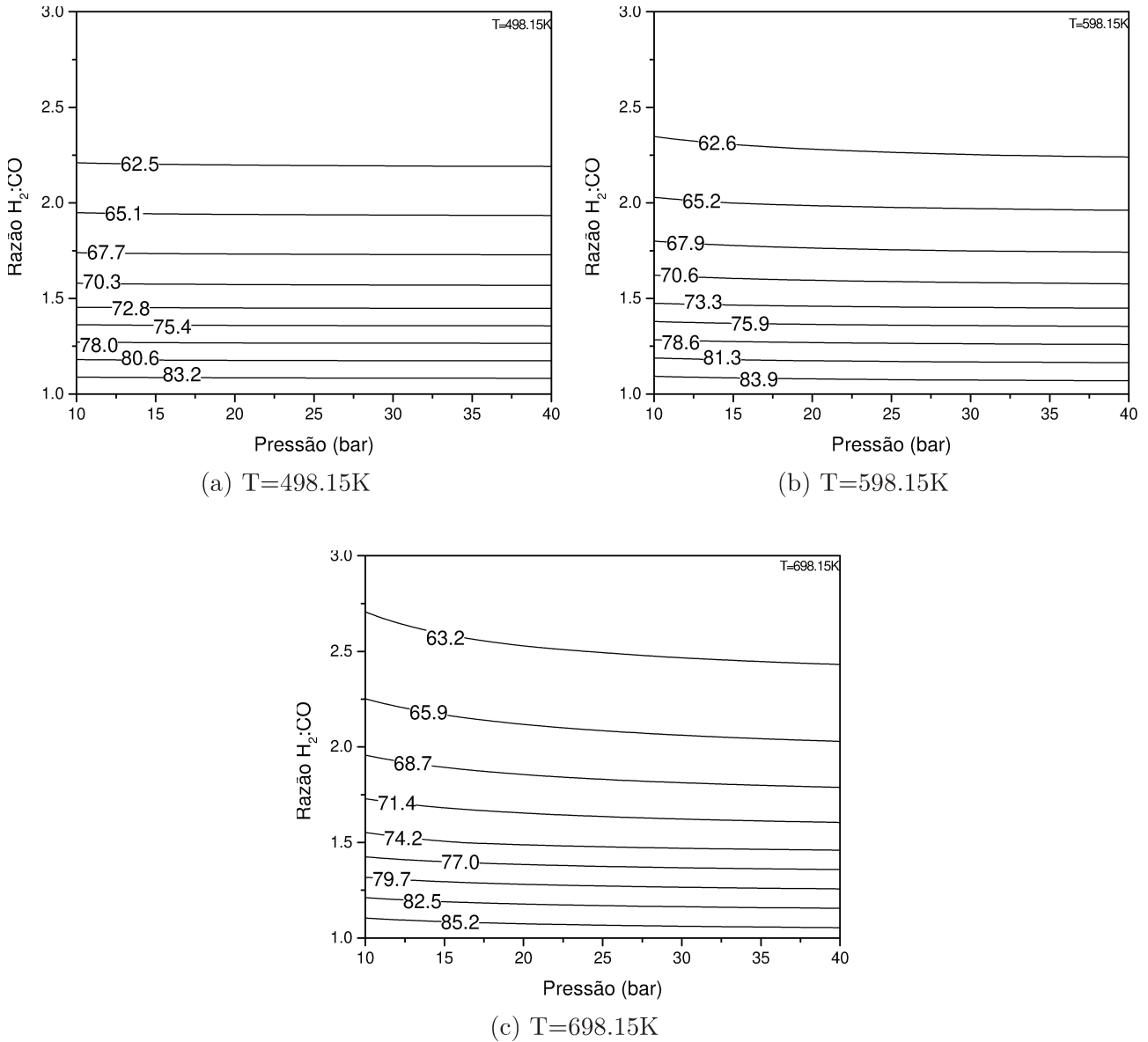
A Figura 9.4 apresenta o efeito da pressão e razão de alimentação sobre a conversão de H_2 em hidrocarbonetos.

Há um comportamento praticamente linear com relação ao parâmetro da razão de alimentação. O aumento deste parâmetro resulta em uma diminuição no rendimento de H_2 em HC para todas as temperaturas avaliadas. Em 498,15 K e 10 bar o aumento de hidrogênio na razão de alimentação de 1:1 para 3:1 reduz o rendimento em HC de 85,72% para 59,99% representando uma redução de 30,16%.

Com o aumento da temperatura há um aumento no rendimento em HC, esse mesmo resul-

tado foi observado por Matsuka *et al.* [202] em seus estudos.

Figura 9.4: Efeitos da pressão e razão de alimentação sobre o rendimento de H₂ em HC.



Fonte: Próprio Autor. Software Gráfico: gnuplot.

Os valores dos parâmetros podem ser ajustados a fim de otimizar a produção de faixas de hidrocarbonetos específicas (como por exemplo gasolina ou diesel), ou redução do consumo de energia para refrigeração ou também a máxima conversão aliada a um bom rendimento em HC. Os estudos de Mirzaei *et al.* [203] avaliaram a performance do catalisador e os resultados apresentaram-se em sua condição ótima quando a razão de alimentação foi de 2:1 (H₂:CO), temperatura de 534 K e pressão de 2 bar.

Uma análise de otimização de parâmetro(s) requer maiores informações, porém com os resultados das Figuras 9.3 e 9.4 é possível observar tendências. Maiores conversões de H_2 são obtidas em menores temperaturas, menores razões de alimentação e maiores pressões. Enquanto maiores rendimentos de H_2 em HC são obtidos em maiores razões de alimentação, o efeito da pressão não tem efeito significativo.

Capítulo 10

Conclusões

A síntese Fischer-Tropsch é um processo no qual, a partir do gás de síntese na presença de catalisadores, os principais produtos formados são hidrocarbonetos. A tecnologia tem sido estudada extensivamente sob a ótica da cinética. Entretanto, poucos trabalhos abordam a termodinâmica. O método de minimização da energia de Gibbs foi usado para resolver o equilíbrio químico e de fases, e o uso de tal técnica permite um maior entendimento do processo.

Neste trabalho utilizou-se duas abordagens para o estudo da síntese FT. A primeira abordagem tratou do equilíbrio líquido-vapor; a segunda abordagem teve como foco o equilíbrio químico no equilíbrio gás-sólido.

A abordagem de equilíbrio líquido-vapor empregou o modelo ideal ou real para a fase vapor. Os dois modelos apresentaram resultados similares com relação a fases presentes e quantidade de compostos formados.

É importante identificar as tendências sob diferentes condições operacionais. O efeito da temperatura é negativo na conversão de CO e H₂, no entanto é positivo no rendimento de hidrocarbonetos. Além disso, o aumento da temperatura tende a formar alcenos e álcoois. A pressão mostrou um efeito positivo na conversão, no entanto em temperaturas abaixo de 350K não se observou nenhuma mudança significativa. Com relação ao equilíbrio de fases foi possível verificar que em temperaturas maiores que 450K só foi formada a fase gasosa em todas as condições de operação avaliadas.

A abordagem do equilíbrio químico no equilíbrio gás-sólido é baseada na minimização da energia de Gibbs, com a incorporação de parâmetros de adsorção das espécies no catalisador. A literatura disponível relacionando dados de adsorção para os principais produtos da síntese FT em temperaturas de operação padrão é escassa, sendo assim fez-se necessário simulações moleculares empregando o Método Grand-Canônico Monte Carlo. O método apresentou-se robusto para calcular as quantidades adsorvidas para os dez primeiros alcanos lineares.

O ajuste dos dados simulados pelo método GCMC à uma isoterma de adsorção tal como Langmuir, Freundlich ou Sips permite obter parâmetros de adsorção (constante de adsorção e

capacidade máxima). A forma da isoterma tem grande efeito na modelagem matemática, devido a consistência termodinâmica necessária para o cálculo da minimização funcional. A modificação da isoterma de Sips foi necessária para adequar a equação e possibilitar, desta forma, avaliar o efeito da adsorção de moléculas sobre o catalisador juntamente com a termodinâmica.

A partir dos cálculos termodinâmicos verifica-se que em sistemas industriais, regidos pela cinética, há uma maior produção de hidrocarbonetos de cadeia longa. De forma que a reação de Fischer-Tropsch não está em equilíbrio químico global, apenas alguns subsistemas estão, entre eles o subsistema das séries homólogas. Contudo, foi possível prever a probabilidade de crescimento da cadeia e a formação dos produtos, independente do mecanismo.

10.1 Sugestão para Trabalhos Futuros

Como sugestões para a continuação deste trabalho:

1. Implementação de uma equação de estado cúbica (**e.g.** SRK, PR) na modelagem matemática em um ambiente orientado a equações;
2. Integração e modelagem dos sistemas de gaseificação, síntese FT e separação e refino em um único flowsheet;
3. Otimização de um campo de força para partículas metálicas, catalisadores de ferro ou cobalto.

Referências Bibliográficas

- [1] J, C. e P., H. **International energy outlook 2011**. Washington, DC: Department of Energy, US Energy Information Administration, 2011.
- [2] NAKHAEI POUR, A.; HOUSAINDOKHT, M. R.; IRANI, M. e KAMALI SHAHRI, S. M. Size-dependent studies of Fischer–Tropsch synthesis on iron based catalyst: New kinetic model. **Fuel**, v. 116, p. 787–793, jan 2014.
- [3] MOGALICHERLA, A. K.; ELMALIK, E. E. e ELBASHIR, N. O. Enhancement in the intraparticle diffusion in the supercritical phase Fischer–Tropsch synthesis. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 62, p. 59–68, dec 2012.
- [4] MADON, R. e ENRIQUE, I. Hydrogen and CO Intrapellet Diffusion Effects in Ruthenium-Catalyzed Hydrocarbon Synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 149, n. 2, p. 428–437, oct 1994.
- [5] WANG, Y.-N.; XU, Y.-Y.; LI, Y.-W.; ZHAO, Y.-L. e ZHANG, B.-J. Heterogeneous modeling for fixed-bed Fischer–Tropsch synthesis: Reactor model and its applications. **Chemical Engineering Science**, v. 58, n. 3-6, p. 867–875, feb 2003.
- [6] RAHIMPOUR, M. e ELEKAEI, H. Optimization of a novel combination of fixed and fluidized-bed hydrogen-permselective membrane reactors for Fischer–Tropsch synthesis in GTL technology. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, n. 2-3, p. 543–555, oct 2009.
- [7] NORVAL, G. W. Notes on the issues of equilibrium in the Fischer-Tropsch synthesis. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 86, n. 6, p. 1062–1069, dec 2008.
- [8] FARIAS, F.; SILVA, F.; CARTAXO, S.; FERNANDES, F. e SALES, F. Effect of operating conditions on Fischer Tropsch liquid products. **Latin American Applied Research**, v. 37, p. 283 – 287, 2007.
- [9] HALLAC, B. B.; KEYVANLOO, K.; HEDENGREN, J. D.; HECKER, W. C. e ARGYLE, M. D. An optimized simulation model for iron-based Fischer–Tropsch catalyst design: Transfer limitations as functions of operating and design conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 263, p. 268–279, mar 2015.
- [10] BAO, B.; EL-HALWAGI, M. M. e ELBASHIR, N. O. Simulation, integration, and economic analysis of gas-to-liquid processes. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 7, p. 703–713, jul 2010.

- [11] DRY, M. E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, n. 2, p. 319–344, may 1996.
- [12] LEE, H.-J.; CHOI, J.-H.; GARFORTH, A. e HWANG, S. Conceptual Design of a Fischer-Tropsch Reactor in a Gas-to-Liquid Process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 26, p. 6749–6760, 2015.
- [13] DRY, M. e STEYNBERG, A. Comercial FT Process Applications. *In: Fischer-Tropsch Technology*, v. 152 of *Studies in Surface Science and Catalysis*: Elsevier, 2004. chap 5, p. 406–481.
- [14] TAKESHITA, T. e YAMAJI, K. Important roles of Fischer-Tropsch synfuels in the global energy future. **Energy Policy**, v. 36, n. 8, p. 2773–2784, aug 2008.
- [15] FISCHER, F. Liquid Fuels from Water Gas. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 17, n. 6, p. 574–576, jun 1925.
- [16] FISCHER, F. e TROPSCH, H. Synthesis of Petroleum at Atmospheric Pressure From Gasification Products of Coal. **Brennstoff-Chem**, v. 7, p. 97 – 104, 1926.
- [17] VANNICE, M. A.; LAM, Y. L. e GARTEN, R. L. Carbon Monoxide Hydrogenation over Well-Characterized Ruthenium-Iron Alloys. *In: Hydrocarbon Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen*, chap 4, p. 25–34. Washington, DC: American Chemical Society, 1979.
- [18] YAO, Y.; LIU, X.; HILDEBRANDT, D. e GLASSER, D. Fischer-Tropsch Synthesis Using H₂/CO/CO₂ Syngas Mixtures over an Iron Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, p. 11002–11012, 2011.
- [19] JAHANGIRI, H.; BENNETT, J.; MAHJOUBI, P.; WILSON, K. e GU, S. A review of advanced catalyst development for Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons from biomass derived syn-gas. **Catalysis Science and Technology**, v. 4, n. 8, p. 2210–2229, 2014.
- [20] VAN DE LOOSDRECHT, J.; CIOBÎCĂ, I. M.; GIBSON, P.; GOVENDER, N. S.; MOODLEY, D. J.; SAIB, A. M.; WESTSTRATE, C. J. e NIEMANTSVERDRIET, J. W. Providing Fundamental and Applied Insights into Fischer-Tropsch Catalysis: Sasol-Eindhoven University of Technology Collaboration. **ACS Catalysis**, v. 6, p. 3840–3855, 2016.
- [21] DRY, M. E. The Fischer-Tropsch process: 1950–2000. **Catalysis Today**, v. 71, n. 3-4, p. 227–241, jan 2002.
- [22] SCHULZ, H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, n. 1-2, p. 3–12, oct 1999.
- [23] DUVENHAGE, D. J. e SHINGLES, T. Synthol reactor technology development. **Catalysis Today**, v. 71, n. 3-4, p. 301–305, jan 2002.
- [24] DRY, M. E. **The Sasol Route to Chemicals and Fuels**. v. 36 of *Studies in Surface Science and Catalysis*: Elsevier, 1988. 447–456 p.

- [25] HOEK, A. The Shell GTL Process: Towards a World Scale Project in Qatar. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 77, n. 8, p. 1172, 2005.
- [26] STEYNBERG, A.; ESPINOZA, R.; JAGER, B. e VOSLOO, A. High temperature Fischer–Tropsch synthesis in commercial practice. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, n. 1-2, p. 41–54, oct 1999.
- [27] MILLS, G. Status and future opportunities for conversion of synthesis gas to liquid energy fuels: Final Report. *Technical report*, National Renewable Energy Laboratory, 1993.
- [28] LIU, Z.; SHI, S. e LI, Y. Coal liquefaction technologies—Development in China and challenges in chemical reaction engineering. **Chemical Engineering Science**, v. 65, n. 1, p. 12–17, jan 2010.
- [29] KING, D. L. e DE KLERK, A. Overview of Feed-to-Liquid (XTL) Conversion. *In: Synthetic Liquids Production and Refining*: American Chemical Society, 2011. chap 2, p. 1–24.
- [30] RAMOS, A. L. D.; MARQUES, J. J.; DOS SANTOS, V.; FREITAS, L. D. S.; SANTOS, R. G. V. D. M. e SOUZA, M. D. M. V. M. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1704–1716, 2011.
- [31] XU, J.; YANG, Y. e LI, Y.-W. Fischer–Tropsch synthesis process development: steps from fundamentals to industrial practices. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 2, n. 3, p. 354–362, aug 2013.
- [32] SPATH, P. L. e DAYTON, D. C. Preliminary screening-technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas. *Technical report*, National Renewable Energy Laboratory, 2003.
- [33] VOSLOO, A. C. Fischer–Tropsch: a futuristic view. **Fuel Processing Technology**, v. 71, n. 1-3, p. 149–155, jun 2001.
- [34] LI, S.; TANG, Z.; ZHOU, F.; LI, W. e YUAN, X. Separation of Primary Alcohols and Saturated Alkanes from Fisher–Tropsch Synthesis Products. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 9, p. 980–983, sep 2014.
- [35] KRISHNA, R. e SIE, S. Design and scale-up of the Fischer–Tropsch bubble column slurry reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 64, n. 1-3, p. 73–105, may 2000.
- [36] DAVIS, B. Fischer–Tropsch synthesis: Overview of reactor development and future potentialities. **Topics in Catalysis**, v. 32, n. 3-4, p. 143–168, 2005.
- [37] KRISHNA, R. e VAN BATEN, J. Mass transfer in bubble columns. **Catalysis Today**, v. 79-80, p. 67–75, apr 2003.
- [38] ELBASHIR, N. O.; BAO, B. e EL-HALWAGI, M. M. An approach to the design of advanced Fischer-Tropsch reactor for operation in near-critical and supercritical phase media. *In: Advances in gas processing: proceedings of the 1st annual symposium on gas processing symposium*: Elsevier Amsterdam, The Netherlands, 2009, v. 1, p. 423–433.

- [39] VAN DER LAAN, G. P. e BEENACKERS, A. A. C. M. Hydrocarbon Selectivity Model for the Gas-Solid Fischer-Tropsch Synthesis on Precipitated Iron Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 4, p. 1277–1290, mar 1999.
- [40] CHANG, J.; BAI, L.; TENG, B.; ZHANG, R.; YANG, J.; XU, Y.; XIANG, H. e LI, Y. Kinetic modeling of Fischer–Tropsch synthesis over catalyst in slurry phase reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 18-20, p. 4983–4991, sep 2007.
- [41] BROWN, R. C. e STEVENS, C. **Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power**. Wiley Series in Renewable Resource: Wiley, 2011.
- [42] VAN DER LAAN, G. P. e BEENACKERS, A. A. Intrinsic kinetics of the gas-solid Fischer-Tropsch and water gas shift reactions over a precipitated iron catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 193, n. 1-2, p. 39–53, feb 2000.
- [43] SUEHIRO, Y.; IHARA, M.; KATAKURA, K.; NAKAMURA, A.; SAKAMOTO, A.; KAWAZUSHI, K.; KAJIYAMA, R.; FUJIMOTO, K.; OHNISHI, Y.; OKADO, H. e SHIMIZU, T. New GTL Process - Best Candidate for Reduction of CO₂ in Natural Gas Utilization. *In: SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*: Society of Petroleum Engineers, apr 2013.
- [44] LOX, E. S. e FROMENT, G. F. Kinetics of the Fischer-Tropsch reaction on a precipitated promoted iron catalyst. 2. Kinetic modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 1, p. 71–82, jan 1993.
- [45] MARVAST, M. A.; SOHRABI, M.; ZARRINPASHNE, S. e BAGHMISHEH, G. Fischer-Tropsch Synthesis: Modeling and Performance Study for Fe-HZSM5 Bifunctional Catalyst. **Chemical Engineering & Technology**, v. 28, n. 1, p. 78–86, 2005.
- [46] BAYAT, M.; HAMIDI, M.; DEGHANI, Z.; RAHIMPOUR, M. e SHARIATI, A. Sorption-enhanced reaction process in Fischer–Tropsch synthesis for production of gasoline and hydrogen: Mathematical modeling. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 14, p. 225–237, sep 2013.
- [47] RAHMATI, M.; MEHDI, M. e BARGAH-SOLEIMANI, M. Rate equations for the fischer-tropsch reaction on a promoted iron catalyst. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 79, n. 5, p. 800–804, 2001.
- [48] NORVAL, G. e PHILLIPS, M. J. Application of equilibrium analysis to a Fischer-Tropsch product. **Journal of Catalysis**, v. 126, n. 1, p. 87–91, nov 1990.
- [49] ROMAR, H.; LAHTI, R.; TYNJÄLÄ, P. e LASSI, U. Co and Fe Catalysed Fischer–Tropsch Synthesis in Biofuel Production. **Topics in Catalysis**, v. 54, n. 16-18, p. 1302–1308, 2011.
- [50] CHENG-HUA, Z.; YONG, Y.; ZHI-CHAO, T.; HONG-WEI, X. e YONG-WANG, L. Structural properties and reduction behavior of Ni promoted FeMnK/SiO₂ catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 34, n. 6, p. 695–699, dec 2006.

- [51] KELLNER, C. The kinetics and mechanism of carbon monoxide hydrogenation over alumina-supported ruthenium. **Journal of Catalysis**, v. 70, n. 2, p. 418–432, aug 1981.
- [52] SCHULZ, H. Principles of Fischer–Tropsch synthesis—Constraints on essential reactions ruling FT-selectivity. **Catalysis Today**, v. 214, p. 140–151, oct 2013.
- [53] DRY, M. Catalytic aspects of industrial Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 17, n. 2-3, p. 133–144, nov 1982.
- [54] LEE, M.-D.; LEE, J.-F. e CHANG, C.-S. Catalytic Behavior and Phase Composition Change of Iron Catalyst in Hydrogenation of Carbon Dioxide. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 23, n. 2, p. 130–136, 1990.
- [55] PICHLER, H.; ROELEN, O.; SCHNUR, F.; ROTTIG, W. e KÖLBEL, H. Kohlenoxidhydrierung. *In: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, chap vol 9., p. 814. München-Berlin: Urban a. Schwarzenberg, 3 ed, 1957.
- [56] BALIBAN, R. C.; ELIA, J. A. e FLOUDAS, C. A. Biomass and Natural Gas to Liquid Transportation Fuels: Process Synthesis, Global Optimization, and Topology Analysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 9, p. 3381–3406, 2013.
- [57] BOTES, F. G. e BÖHRINGER, W. The addition of HZSM-5 to the Fischer – Tropsch process for improved gasoline production. **Applied Catalysis A: General**, v. 267, n. 267, p. 217–225, 2004.
- [58] MARTINEZ, A. e LOPEZ, C. The influence of ZSM-5 zeolite composition and crystal size on the in situ conversion of Fischer-Tropsch products over hybrid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 294, n. 2, p. 251–259, 2005.
- [59] MA, T.; IMAI, H.; YAMAWAKI, M.; TERASAKA, K. e LI, X. Selective Synthesis of Gasoline-Ranged Hydrocarbons from Syngas over Hybrid Catalyst Consisting of Metal-Loaded ZSM-5 Coupled with Copper-Zinc Oxide. **Catalysts**, v. 4, n. 2, p. 116–128, 2014.
- [60] BALIBAN, R. C.; ELIA, J. A.; WEEKMAN, V. e FLOUDAS, C. A. Process synthesis of hybrid coal, biomass, and natural gas to liquids via Fischer–Tropsch synthesis, ZSM-5 catalytic conversion, methanol synthesis, methanol-to-gasoline, and methanol-to-olefins/distillate technologies. **Computers & Chemical Engineering**, v. 47, p. 29–56, dec 2012.
- [61] ESPINOZA, R.; STEYNBERG, A.; JAGER, B. e VOSLOO, A. Low temperature Fischer–Tropsch synthesis from a Sasol perspective. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, n. 1-2, p. 13–26, oct 1999.
- [62] FRIEDEL, R. A. e ANDERSON, R. B. Composition of synthetic liquid fuels. i. product distribution and analysis of c5-c8 paraffin isomers from cobalt catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, n. 5, p. 2307, may 1950.
- [63] DRY, M. E. Advances in Fischer-Tropsch Chemistry. **Product R&D**, v. 15, n. 4, p. 282–286, 1976.

- [64] SARUP, B. e WOJCIECHOWSKI, B. W. Studies of the fischer-tropsch synthesis on a colbalt catalyst. III. mechanistic formulation of the kinetics of selectivity for higher hydrocarbon formation. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 67, n. 4, p. 620–627, 1989.
- [65] YATES, I. C. e SATTERFIELD, C. N. Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a cobalt catalyst. **Energy & Fuels**, v. 5, n. 1, p. 168–173, 1991.
- [66] STENGER, H. G. e ASKONAS, C. F. Thermodynamic product distributions for the Fischer-Tropsch synthesis. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 25, n. 3, p. 410–413, aug 1986.
- [67] BELL, M. Thermodynamically Controlled Catalysis: Equilibria in Fischer-Tropsch Synthesis. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 4, n. 34, p. 331–341, jul 1995.
- [68] TORRENTE-MURCIANO, L.; MATTIA, D.; JONES, M. e PLUCINSKI, P. Formation of hydrocarbons via CO₂ hydrogenation – A thermodynamic study. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 6, p. 34–39, 2014.
- [69] RUDZINSKI, W.; JARONIEC, M.; SOKOLOWSKI, S. e CEROFOLINI, G. F. Gas adsorption on heterogeneous surfaces: A detailed computation of adsorption energy distribution. **Czech. J. Phys B**, v. 25, p. 891–901, 1975.
- [70] DADYBURJOR, D. B. Use of adsorption entropy to choose between kinetic mechanisms and rate equations for Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 82, n. 2, p. 489–492, 1983.
- [71] BONAKALA, S. e BALASUBRAMANIAN, S. Modelling Gas Adsorption in Porous Solids: Roles of Surface Chemistry and Pore Architecture. **Journal of Chemical Sciences**, v. 127, n. 10, p. 1687–1699, 2015.
- [72] DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics**. v. 2: Imperial College Press, 1998. 913 p.
- [73] GIBBS, J. W. **The Collected Works of J. Willard Gibbs**. New York, USA: Longmans and Green, 1928. 461 p.
- [74] MYERS, A. L. Thermodynamics of adsorption in porous materials. **AIChE Journal**, v. 48, n. 1, p. 145–160, 2002.
- [75] RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. A Wiley-Interscience publication. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.
- [76] TIEN, C. Multicomponent adsorption calculations. **Sep. Technol.**, v. 3, n. 3, p. 32 — 45, 1993.
- [77] TIEN, C. **Adsorption Calculations and Modeling**. N. v. 1 In: Adsorption Calculations and Modeling: Butterworth-Heinemann, 1994. 244 p.
- [78] TÓTH, J. On thermodynamical inconsistency of isotherm equations: Gibbs's thermodynamics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 262, n. 1, p. 25–31, 2003.

- [79] SOWERBY, B.; BECKER, S. e BELCHER, L. Modeling of 2-Methylpentane Cracking: The Application of Adsorption Equilibrium Constants Estimated Using Proton Affinities. **Journal of Catalysis**, v. 161, n. 1, p. 377–386, jun 1996.
- [80] QUEEN, W. L.; HUDSON, M. R.; BLOCH, E. D.; MASON, J. A.; GONZALEZ, M. I.; LEE, J. S.; GYGI, D.; HOWE, J. D.; LEE, K.; DARWISH, T. A.; JAMES, M.; PETERSON, V. K.; TEAT, S. J.; SMIT, B.; NEATON, J. B.; LONG, J. R. e BROWN, C. M. Comprehensive study of carbon dioxide adsorption in the metal–organic frameworks M₂(dobdc) (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). **Chem. Sci.**, v. 5, n. 12, p. 4569–4581, 2014.
- [81] BLOCH, E. D.; QUEEN, W. L.; KRISHNA, R.; ZADROZNY, J. M.; BROWN, C. M. e LONG, J. R. Hydrocarbon Separations in a Metal-Organic Framework with Open Iron(II) Coordination Sites. **Science**, v. 335, n. March, p. 1606–1610, 2012.
- [82] KESTER, F. L. e STANDARD, H. Hydrogenation of carbon dioxide over a supported ruthenium catalyst. *In: Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. WASHINGTON, DC: American Chemical Society, 1974, p. 17.
- [83] BHATELIA, T.; MA, W.; DAVIS, B.; JACOBS, G. e BUKUR, D. Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction over a Ru-Promoted Co/Al₂O₃ Catalyst. **Chemical Engineering Transactions**, v. 25, p. 707–712, 2011.
- [84] BOTES, F. G. e BREMAN, B. B. B. Development and Testing of a New Macro Kinetic Expression for the Iron-Based Low-Temperature Fischer-Tropsch Reaction. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 22, p. 7415–7426, 2006.
- [85] DUBBELDAM, D.; CALERO, S.; ELLIS, D. E. e SNURR, R. Q. RASPA: molecular simulation software for adsorption and diffusion in flexible nanoporous materials. **Molecular Simulation**, v. 7022, n. September, p. 1–21, 2015.
- [86] FRENKEL, D. e SMIT, B. **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications**. v. 1: Academic press, 2001.
- [87] DUBBELDAM, D.; TORRES-KNOOP, A. e WALTON, K. S. **Monte carlo codes , tools and algorithms on the inner workings of monte carlo codes**. v. 39: Taylor & Francis, 2013. 1253–1292 p.
- [88] METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H. e TELLER, E. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 6, p. 1087 – 1092, 1953.
- [89] THEODOROU, D. N. Progress and Outlook in Monte Carlo Simulations. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 49, n. 7, p. 3047–3058, 2010.
- [90] DUBBELDAM, D. e SNURR, R. Q. Recent developments in the molecular modeling of diffusion in nanoporous materials Recent developments in the molecular modeling of diffusion in nanoporous materials. **Molecular Simulation**, v. 33, n. 4 - 5, p. 305 – 325, 2007.

- [91] DINUR, U. e HAGLER, A. T. New Approaches to Empirical Force Fields. *In: LIPKOWITZ, K. B. e BOYD, D. B., (Eds.) Reviews in Computational Chemistry - Vol 2*, chap 4. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 1991.
- [92] WEINER, P. K. e KOLLMAN, P. A. Assisted Model Building with Energy Refinement . A General Program for Modeling Molecules and Their Interactions. **J Comp Chem**, v. 2, n. 3, p. 287–303, 1981.
- [93] JORGENSEN, W. L.; MADURA, J. D. e SWENSON, C. J. Optimized Intermolecular Potential Functions for Liquid Hydrocarbons. **Journal of the American Chemical Society**, v. 106, n. 22, p. 6638–6646, 1984.
- [94] MOMANY, F. A. e RONE, R. Validation of the general purpose QUANTA 3.2/CHARMm force field. **Journal of Computational Chemistry**, v. 13, n. 7, p. 888–900, 1992.
- [95] HERMANS, J.; BERENDSEN, H. J. C.; VAN GUNSTEREN, W. F. e POSTMA, J. P. M. A consistent empirical potential for water-protein interactions. **Biopolymers**, v. 23, n. 8, p. 1513–1518, 1984.
- [96] MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; III, W. A. G.; EB, E. e EL, E. A. E. T. DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. **Journal of Physical chemistry**, v. 101, n. Suite 540, p. 8897–8909, 1990.
- [97] SUN, H.; REN, P. e FRIED, J. The COMPASS force field: parameterization and validation for phosphazenes. **Computational and Theoretical Polymer Science**, v. 8, n. 1-2, p. 229–246, 1998.
- [98] MARTIN, M. G. e SIEPMANN, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n -Alkanes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 97, p. 2569–2577, 1998.
- [99] GARCÍA-PÉREZ, E.; DUBBELDAM, D.; MAESEN, T. L. M. e CALERO, S. Influence of Cation Na / Ca Ratio on Adsorption in LTA 5A : A Systematic Molecular Simulation Study of Alkane Chain Length. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 23968–23976, 2006.
- [100] EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M. e LASDON, L. S. **Optimization of chemical processes**. McGraw-Hill chemical engineering series: McGraw-Hill, 2001.
- [101] BIEGLER, L. T.; GROSSMANN, I. E. e WESTERBERG, A. W. **Systematic methods of chemical process design**. Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall PTR, 1997. 796 p.
- [102] ANDREI, N. **Nonlinear Optimization Applications Using the GAMS Technology**. v. 81 of *Springer Optimization and Its Applications*. Boston, MA: Springer US, 2013. 356 p.
- [103] RAO, S. S. **Engineering Optimization: Theory and Practice**. 4 ed. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2009. 813 p.
- [104] BROOKE, A.; KENDRICK, D.; MEERAUS, A. e RAMAN, R. **GAMS A User Guide**. Washington, DC, USA: GAMS Development Corporation, 1998. 262 p.

- [105] BIEGLER, L. **Nonlinear Programming**. Philadelphia: Society for Industrial and Applied Mathematics, 2010. 416 p.
- [106] ABADIE, J. e CARPENTIER, J. Generalization of the Wolfe reduced gradient method to the case of nonlinear constraints. *Optimization, Sympos. Inst. Math. Appl. Univ. Keele, England, 1968*, 37-47 (1969)., 1969.
- [107] DRUD, A. CONOPT: A GRG code for large sparse dynamic nonlinear optimization problems. **Mathematical Programming**, v. 31, n. 2, p. 153–191, 1985.
- [108] KÖKSOY, O. A nonlinear programming solution to robust multi-response quality problem. **Applied Mathematics and Computation**, v. 196, n. 2, p. 603–612, mar 2008.
- [109] LASDON, L. S. e WARREN, A. Large scale nonlinear programming. **Computers & Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 595–604, jan 1983.
- [110] LUENBERGER, D. G. e YE, Y. **Linear and Nonlinear Programming**. 3 ed. International Series in Operations Research & Management Science. Boston, MA: Springer, 2008. 546 p.
- [111] SMITH, J. M.; VAN NESS, H. e ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7th ed. McGraw-Hill chemical engineering series: McGraw-Hill Education, 2005. 817 p.
- [112] PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N. e DE AZEVEDO, E. G. **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. Prentice-Hall international series in the physical and chemical engineering sciences. New Jersey, US: Pearson Education, 1998. 864 p.
- [113] SANDLER, S. I. **Chemical and Engineering Thermodynamics**. N. v. 1 In: 1. New York: John Wiley & Sons Inc., 1999.
- [114] O'CONNELL, J. P. e HAILLE, J. M. **Thermodynamics Fundamentals for Applications**. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2005. 674 p.
- [115] SMITH, R. M. **Chemical Process: Design and Integration**. Chichester, England: Wiley, 2005. 712 p.
- [116] SMITH, W. R. e MISSEN, R. W. **Chemical reaction equilibrium analysis: theory and algorithms**. New York: Wiley New York, 1982. 136 p.
- [117] CASTIER, M.; RASMUSSEN, P. e FREDENSLUND, A. Calculation of simultaneous chemical and phase equilibria in nonideal systems. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 2, p. 237–248, jan 1989.
- [118] MICHELSEN, M. Calculation of multiphase equilibrium. **Computers & Chemical Engineering**, v. 18, n. 7, p. 545–550, jul 1994.
- [119] WHITE, W. B.; JOHNSON, S. M. e DANTZIG, G. B. Chemical Equilibrium in Complex Mixtures. **The Journal of Chemical Physics**, v. 28, n. 5, p. 751, 1958.

- [120] MA, Y. H. e SHIPMAN, C. W. On the computation of Complex Equilibria. **AICHE Journal**, v. 18, n. 2, p. 299–304, 1972.
- [121] GAUTAM, R. e SEIDER, W. D. Computation of phase and chemical equilibrium: Part I. Local and constrained minima in Gibbs free energy. **AICHE Journal**, v. 25, n. 6, p. 991–999, 1979.
- [122] CASTILLO, J. e GROSSMANN, I. E. Computation of phase and chemical equilibria. **Computers & Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 99–108, jan 1981.
- [123] GAO, J.; WANG, Y.; PING, Y.; HU, D.; XU, G.; GU, F. e SU, F. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. **RSC Advances**, v. 2, n. 6, p. 2358, 2012.
- [124] POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M. e O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. v. 5: McGraw-Hill New York, 2001.
- [125] BONILLA-PETRICIOLET, A.; RANGAIAH, G. P. e SEGOVIA-HERNÁNDEZ, J. G. Constrained and unconstrained Gibbs free energy minimization in reactive systems using genetic algorithm and differential evolution with tabu list. **Fluid Phase Equilibria**, v. 300, n. 1-2, p. 120–134, jan 2011.
- [126] LWIN, Y. Chemical equilibrium by Gibbs energy minimization on spreadsheets. **International Journal of Engineering Education**, v. 16, n. 4, p. 335–339, 2000.
- [127] SATTERFIELD, N.; HUFF, G. A.; STENGER, H. G.; CARTER, L. e MADON, R. J. A Comparison of Fischer-Tropsch Synthesis in a Fixed Bed Reactor and in a Slurry Reactor. **Industrial & Engineering Fundamentals**, v. 24, p. 450–454, 1985.
- [128] LU, X.; HILDEBRANDT, D.; LIU, X. e GLASSER, D. A Thermodynamic Approach to Olefin Product Distribution in Fischer-Tropsch Synthesis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 51, p. 16544–16551, nov 2012.
- [129] DRY, M. **Fischer-Tropsch Technology**. v. 152 of *Studies in Surface Science and Catalysis*: Elsevier, 2004. 196–257 p.
- [130] CHRISTOFFEL, E.; SURJO, I. e BAERNS, M. Thermodynamic calculations on synthesis of hydrocarbons by means of carbon-monoxide hydrogenation. **Chemiker-Zeitung**, v. 102, n. 1, p. 19–23, 1978.
- [131] TILLMETZ, K. D. Thermodynamic Simultaneous Equilibria in Fischer-Tropsch Synthesis. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 48, n. 11, p. 1065, 1976.
- [132] TSONOPOULOS, C. Empirical Correlation of Second Virial Coefficients. **AICHE Journal**, v. 20, n. 2, p. 263–272, 1974.
- [133] KENNETH S. PITZER e CURL JR, R. F. The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. III. Empirical Equation for the Second Virial Coefficient. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 79, n. 10, p. 2369–2370, 1957.

- [134] FREITAS, A. C. D. e GUIRARDELLO, R. Comparison of several glycerol reforming methods for hydrogen and syngas production using Gibbs energy minimization. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 31, p. 17969–17984, 2014.
- [135] UDAYA, V.; RAO, S. e GORMLEY, R. J. Bifunctional catalysis in syngas conversions. **Catalysis Today**, v. 6, n. 3, p. 207–234, 1990.
- [136] LI, Y. P.; WANG, T. J.; WU, C. Z.; QIN, X. X. e TSUBAKI, N. Effect of Ru addition to Co/SiO₂/HZSM-5 catalysts on Fischer-Tropsch synthesis of gasoline-range hydrocarbons. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 14, p. 1868–1874, 2009.
- [137] BESSELL, S. Investigation of bifunctional zeolite supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. **Applied Catalysis A, General**, v. 126, n. 2, p. 235–244, 1995.
- [138] BAN, S. **Computer Simulation of Zeolites : Adsorption , Diffusion and Dealumination**. Ph.D. Thesis: Universiteit Utrecht, 2009.
- [139] ROLLMANN, L. D. e VALYOCSEK, E. W. Synthesis of zeolite ZSM-5. 1979.
- [140] ARGAUER, R. J. e LANDOLT, G. R. Crystalline zeolite zsm-5 and method of preparing the same. 1972.
- [141] BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B. e OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. Amsterdam, Holanda: Elsevier, 2007. 405 p.
- [142] OLSON, D. H.; KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L. e MEIER, W. M. Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5. **Journal of Physical Chemistry**, v. 85, n. 15, p. 2238–2243, 1981.
- [143] VLUGT, T. J. H. e SCHENK, M. Influence of framework flexibility on the adsorption properties of hydrocarbons in the zeolite silicalite. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 49, p. 12757–12763, 2002.
- [144] MYERS, A. L. e MONSON, P. A. Adsorption in porous materials at high pressure: Theory and experiment. **Langmuir**, v. 18, n. 26, p. 10261–10273, 2002.
- [145] SMIT, B. e SIEPMANN, J. I. Simulating the adsorption of alkanes in zeolites. **Science**, v. 264, n. 5162, p. 1118–1120, 1994.
- [146] GARCÍA-PÉREZ, E.; PARRA, J. B.; ANIA, C. O.; GARCÍA-SÁNCHEZ, A.; VAN BATEN, J. M.; KRISHNA, R.; DUBBELDAM, D. e CALERO, S. A computational study of CO₂, N₂, and CH₄ adsorption in zeolites. **Adsorption**, v. 13, n. 5-6, p. 469–476, 2007.
- [147] CHEN, B. e SIEPMANN, J. I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 3. Explicit-Hydrogen Description of Normal Alkanes. **J. Phys. Chem. B**, p. 5370–5379, 1999.
- [148] MAKRODIMITRI, Z. A.; UNRUH, D. J. M. e ECONOMOU, I. G. Molecular simulation of diffusion of hydrogen, carbon monoxide, and water in heavy n-alkanes. **The journal of physical chemistry. B**, v. 115, n. 6, p. 1429–1439, 2011.

- [149] MAKRODIMITRI, Z. .; HELLER, A.; KOLLER, T. M.; RAUSCH, M. H.; FLEYS, M. S.; RENÉ BOS, A.; VAN DER LAAN, G. P.; FRÖBA, A. P. e ECONOMOU, I. G. Viscosity of Heavy n-Alkanes and Diffusion of Gases Therein Based on Molecular Dynamics Simulations and Empirical Correlations. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, jul 2015.
- [150] VLUGT, T. J. H.; KRISHNA, R. e SMIT, B. Molecular Simulations of Adsorption Isotherms for Linear and Branched Alkanes and Their Mixtures in Silicalite. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 7, p. 1102–1118, 1999.
- [151] DUBBELDAM, D.; CALERO, S.; VLUGT, T. J. H.; KRISHNA, R.; MAESEN, T. L. M. e SMIT, B. United atom force field for alkanes in nanoporous materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 33, p. 12301–12313, 2004.
- [152] HARRIS, J. G. e YUNG, K. H. Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve And Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 31, p. 12021–12024, 1995.
- [153] CALERO, S.; DUBBELDAM, D.; KRISHNA, R.; SMIT, B.; VLUGT, T. J. H.; DENAYER, J. F. M.; MARTENS, J. A. e MAESEN, T. L. M. Understanding the role of sodium during adsorption: A force field for alkanes in sodium-exchanged faujasites. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 36, p. 11377–11386, 2004.
- [154] UNGERER, P.; TAVITIAN, B. e BOUTIN, A. **Applications of Molecular Simulation in the Oil and Gas Industry - Monte-Carlo Methods**. Paris: IFP publications, 2005.
- [155] ALLEN, M. P. e TILDESLEY, D. J. **Computer simulation of liquids**. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [156] EWALD, P. P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. **Annalen der Physik**, v. 369, n. 3, p. 253–287, 1921.
- [157] LI, M. Equilibrium calculation of gaseous reactive systems with simultaneous species adsorption. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 23, p. 9263–9271, 2008.
- [158] MYERS, A. L. Adsorption of Gas Mixtures - A thermodynamic Approach. *In: Industrial & Engineering Chemistry: APPLIED THERMODYNAMICS SYMPOSIUM*, 1968, p. 45–49.
- [159] MYERS, A. L. Thermodynamics of adsorption. *In: Chemical thermodynamics for industry*, chap 21, p. 243–252: Royal Society of Chemistry Cambridge, UK, 2004.
- [160] GOLDBERG, S. Adsorption models incorporated into chemical equilibrium models. **SSSA special publication**, v. 42, p. 75, 1995.
- [161] SIPERSTEIN, F. R. e MYERS, A. L. Mixed gas adsorption. **AIChE journal**, v. 47, n. 5, p. 1141–1159, 2001.

- [162] KOUKKARI, P. e PAJARRE, R. Introducing mechanistic kinetics to the Lagrangian Gibbs energy calculation. **Computers & Chemical Engineering**, v. 30, n. 6-7, p. 1189–1196, may 2006.
- [163] ZHANG, H.; PENN, R. L.; HAMERS, R. J. e BANFIELD, J. F. Enhanced Adsorption of Molecules on Surfaces of Nanocrystalline Particles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 22, p. 4656–4662, 1999.
- [164] SELLERS, H. e GISLASON, J. Adsorption and desorption rate constants for small molecules on metal surfaces: an example of Trouton's rule. **Surface Science**, v. 426, n. 2, p. 147–153, may 1999.
- [165] MILONJIĆ, S. K. A consideration of the correct calculation of thermodynamic parameters of adsorption. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 72, n. 12, p. 1363–1367, 2007.
- [166] KULIK, D. A. Gibbs energy minimization approach to modeling sorption equilibria at the mineral-water interface : Multi-site-surface complexation. **American Journal of Science**, v. 302, p. 227–279, 2002.
- [167] RAJE, A.; INGA, J. e DAVIS, B. Fischer Tropsch synthesis: process considerations based on performance of iron based catalyst. **Fuel**, v. 76, p. 273 – 280, 1997.
- [168] GNUPLOT HOMEPAGE. Disponível em: <<http://www.gnuplot.info/>>. acesso em 10 dez 2016. 2016.
- [169] JONES, A. e MCNICOL, B. D. Comparison of the Fischer-Tropsch synthesis of hydrocarbons and the Haber synthesis of ammonia. **Journal of Catalysis**, v. 47, n. 3, p. 384–388, jun 1977.
- [170] SNEL, R. e ZWART, J. Estimation of the fraction of higher hydrocarbons in a fischer-tropsch synthesis product using schulz-flory statistics. **Applied Catalysis**, v. 22, n. 2, p. 337–343, 1986.
- [171] SATTERFIELD; JR., H. e LONGWELL. Product Distribution From Iron Catalysts in Fischer-Tropsch Slurry Reactors. **Industrial and Engineering Chemistry, Process Design and Development**, v. 21, n. 3, p. 465–470, 1982.
- [172] CARLO PIROLA, ANTONIETA DI FRONZO, FEDERICO GALLI, C. L. B. e ALBERTO COMAZZI, F. M. Biosyngas Conversion by Fischer – Tropsch Synthesis: Experimental Results and Multi-scale Simulation of a PBR with High Fe Loaded Supported Catalysts. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 595–600, 2014.
- [173] VISCONTI, C. G. Vapor-liquid equilibria in the low-temperature fischer-tropsch synthesis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 5, p. 1727–1734, 2014.
- [174] VISCONTI, C. G. e MASCELLARO, M. Calculating the product yields and the vapor-liquid equilibrium in the low-temperature Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v. 214, p. 61–73, 2013.

- [175] PHILIPPE, R.; LACROIX, M.; DREIBINE, L.; PHAM-HUU, C.; EDOUARD, D.; SAVIN, S.; LUCK, F. e SCHWEICH, D. Effect of structure and thermal properties of a Fischer-Tropsch catalyst in a fixed bed. **Catalysis Today**, v. 147, n. SUPPL., 2009.
- [176] BUKUR, D. B.; TODIC, B. e ELBASHIR, N. Role of water-gas-shift reaction in Fischer-Tropsch synthesis on iron catalysts: A review. **Catalysis Today**, v. 275, p. 66–75, 2016.
- [177] GOVENDER, N. S.; VAN VUUREN, M. J.; CLAEYS, M. e VAN STEEN, E. Importance of the usage ratio in iron-based fischer-tropsch synthesis with recycle. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 25, p. 8629–8633, 2006.
- [178] DAS, T. K.; ZHAN, X.; LI, J.; JACOBS, G.; DRY, M. E. e DAVIS, B. H. **Fischer-Tropsch Synthesis, Catalyst and Catalysis**. v. 163 of *Studies in Surface Science and Catalysis*: Elsevier, 2007. 289–314 p.
- [179] NAKHAEI POUR, A.; HOSAINI, E.; TAVASOLI, A.; BEHROOZSARAND, A. e DOLATI, F. Intrinsic kinetics of Fischer-Tropsch synthesis over Co/CNTs catalyst: Effects of metallic cobalt particle size. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 21, p. 772–778, nov 2014.
- [180] HUMPHREY, W.; DALKE, A. e SCHULTEN, K. VMD – Visual Molecular Dynamics. **Journal of Molecular Graphics**, v. 14, p. 33–38, 1996.
- [181] CASTILLO, J.; DUBBELDAM, D.; VLUGT, T.; SMIT, B. e CALERO, S. Evaluation of various water models for simulation of adsorption in hydrophobic zeolites. **Molecular Simulation**, v. 35, n. 12-13, p. 1067–1076, 2009.
- [182] ZHU, W.; HRABANEK, P.; GORA, L.; KAPTEIJN, F. e MOULIJN, J. A. Role of adsorption in the permeation of CH₄ and CO₂ through a silicalite-1 membrane. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 2, p. 767–776, 2006.
- [183] HEFTI, M.; MARX, D.; JOSS, L. e MAZZOTTI, M. Adsorption equilibrium of binary mixtures of carbon dioxide and nitrogen on zeolites ZSM-5 and 13X. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 215, p. 215–226, 2015.
- [184] LITHOXOOS, G. P.; LABROPOULOS, A.; PERISTERAS, L. D.; KANELLOPOULOS, N.; SAMIOS, J. e ECONOMOU, I. G. Adsorption of N₂, CH₄, CO and CO₂ gases in single walled carbon nanotubes: A combined experimental and Monte Carlo molecular simulation study. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 55, n. 2, p. 510–523, 2010.
- [185] TÉTÉNYI, P. Adsorption data extracted from kinetic equations of some hydrocarbon conversions on nickel. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 53, n. 2, p. 369–377, 1994.
- [186] SIPS, R. On the Structure of a Catalyst Surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, n. 5, p. 490, 1948.
- [187] LEE, J. S.; KIM, J. H.; KIM, J. T.; SUH, J. K.; LEE, J. M. e LEE, C. H. Adsorption equilibria of CO₂ on zeolite 13X and zeolite X/activated carbon composite. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 47, n. 5, p. 1237–1242, 2002.

- [188] PARK, Y. J.; LEE, S. J.; MOON, J. H.; CHOI, D. K. e LEE, C. H. Adsorption equilibria of O₂, N₂, and Ar on carbon molecular sieve and zeolites 10X, 13X, and LiX. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 51, n. 3, p. 1001–1008, 2006.
- [189] PAKSERESHT, S.; KAZEMEINI, M. e AKBARNEJAD, M. M. Equilibrium isotherms for CO, CO₂, CH₄ and C₂H₄ on the 5A molecular sieve by a simple volumetric apparatus. **Separation and Purification Technology**, v. 28, n. 1, p. 53–60, 2002.
- [190] EROSHENKO, V. e REGIS, R. Energetics : a new field of application for hydrophobic zeolites. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 28, n. 123, p. 8129–8130, 2001.
- [191] CHEN, D. T.; SHARMA, S. B.; FILIMONOV, I. e DUMESIC, J. A. Microcalorimetric studies of zeolite acidity. **Catalysis Letters**, v. 12, n. 1-3, p. 201–211, 1992.
- [192] CHANDROSS, M.; WEBB, E. B.; GREY, G. S.; MARTIN, M. G.; THOMPSON, A. P. e ROTH, M. W. Dynamics of exchange at gas-zeolite interfaces I: Pure component n-butane and isobutane. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 24, p. 5700–5712, 2001.
- [193] ZHU, W.; GROEN, J. C.; MILTENBURG, A. V.; KAPTEIJN, F. e MOULIJN, J. A. Comparison of adsorption behaviour of light alkanes and alkenes on Kureha activated carbon. **Carbon**, v. 43, n. 7, p. 1416–1423, 2005.
- [194] DU, X.-M. e WU, E.-D. Physisorption of Hydrogen in A, X and ZSM-5 Types of Zeolites at Moderately High Pressures. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 19, n. 5, p. 457–462, 2006.
- [195] NAVARRO, M. V.; PUÉRTOLAS, B.; GARCÍA, T.; MURILLO, R.; MASTRAL, A. M.; VARELA-GANDÍA, F. J.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; CAZORLA-AMORÓS, D. e BUENO-LÓPEZ, A. Experimental and simulated propene isotherms on porous solids. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 17, p. 5292–5297, 2010.
- [196] GARCÍA, S.; PIS, J. J.; RUBIERA, F. e PEVIDA, C. Predicting Mixed-Gas Adsorption Equilibria on Activated Carbon for Precombustion CO₂ Capture. **Langmuir**, v. 29, n. 20, p. 6042–6052, 2013.
- [197] FREITAS, A. C. D. e GUIRARDELLO, R. Thermodynamic Characterization of Hydrocarbon Synthesis from Syngas using Fischer Tropsch Type Reaction. **Chemical Engineering Transactions**, v. 43, p. 1831 – 1836, 2015.
- [198] YAN, F.; QIAN, W.; SUN, Q.; ZHANG, H.; YING, W. e FANG, D. Product distributions and olefin-to-paraffin ratio over an iron-based catalyst for Fischer–Tropsch synthesis. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 113, n. 2, p. 471–485, 2014.
- [199] PABST, K.; GONZÁLEZ, M. I.; KRAUSHAAR-CZARNETZKI, B. e SCHAUB, G. Combination of Fischer-Tropsch synthesis and hydroprocessing in a single-stage reactor. Part I. Mathematical modeling of the reaction kinetics. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 26, p. 8978–8987, 2013.

- [200] ZHANG, R.; CHANG, J.; BAI, L.; XU, Y.; XIANG, H.; CAO, L.; LI, Y. e ZHOU, J. Ethene re-Adsorption pathways over Fe catalyst for Fischer-Tropsch Synthesis. **22nd Annual International Pittsburgh Coal Conference 2005, PCC 2005**, v. 3, n. Yongwang Li, p. 2318–2335, 2005.
- [201] DAS, T. K.; JACOBS, G.; PATTERSON, P. M.; CONNER, W. A.; LI, J. e DAVIS, B. H. Fischer – Tropsch synthesis : characterization and catalytic properties of rhenium promoted cobalt alumina catalysts q. **Fuel**, v. 82, n. 7, p. 805–815, 2003.
- [202] MATSUKA, M.; BRADDOCK, R. D.; HANAOKA, T.; SHIMURA, K. e MIYAZAWA, T. Effect of Process-Condition-Dependent Chain Growth Probability and Methane Formation on Modeling of the Fischer-Tropsch Process. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 10, p. 7971–7981, 2016.
- [203] MIRZAEI, A. A.; SHIRZADI, B.; ATASHI, H. e MANSOURI, M. Modeling and operating conditions optimization of Fischer–Tropsch synthesis in a fixed-bed reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 4, p. 1515–1521, jul 2012.

Anexo A

Dados Termodinâmicos

A.1 Propriedades das Espécies Puras

A Tabela A.1 lista as propriedades das espécies químicas utilizadas neste trabalho. Valores para massa molecular (MW), temperatura crítica (T_c), pressão crítica (P_c) e fator acêntrico (ω).

Tabela A.1: Propriedades das Espécies Puras.

Espécie	Fórmula	MW g mol^{-1}	T_c K	P_c bar	ω –	ΔH_f° kJ mol^{-1}	ΔG_f° kJ mol^{-1}
Metano	CH ₄	16.043	190.56	45.99	0.011	-74.52	-50.45
Etano	C ₂ H ₆	30.070	305.32	48.72	0.099	-83.82	-31.86
Propano	C ₃ H ₈	44.097	369.83	42.48	0.152	-104.68	-24.29
n-butano	C ₄ H ₁₀	58.123	425.12	37.96	0.200	-125.79	-16.57
n-pentano	C ₅ H ₁₂	72.150	469.70	33.70	0.252	-146.76	-8.65
n-hexano	C ₆ H ₁₄	86.177	507.60	30.25	0.300	-166.92	0.15
n-heptano	C ₇ H ₁₆	100.204	540.20	27.40	0.350	-187.80	8.20
n-octano	C ₈ H ₁₈	114.231	568.70	24.90	0.399	-208.75	16.27
n-nonano	C ₉ H ₂₀	128.258	594.60	22.90	0.445	-228.86	25.00
n-decano	C ₁₀ H ₂₂	142.285	617.70	21.10	0.490	-249.53	33.30
dodecano	C ₁₂ H ₂₆	170.338	658.00	18.20	0.576	-290.79	49.53
tridecano	C ₁₃ H ₂₈	184.365	675.00	16.80	0.618	-311.42	57.81
tetradecano	C ₁₄ H ₃₀	198.392	693.00	15.70	0.644	-332.05	66.09
pentadecano	C ₁₅ H ₃₂	212.419	708.00	14.80	0.685	-352.68	74.37
hexadecano	C ₁₆ H ₃₄	226.446	723.00	14.00	0.718	-373.31	82.65
heptadecano	C ₁₇ H ₃₆	240.473	736.00	13.40	0.753	-393.94	90.93
ocadecano	C ₁₈ H ₃₈	254.500	747.00	12.90	0.800	-414.57	99.21
nonadecano	C ₁₉ H ₄₀	268.527	755.00	11.60	0.845	-435.20	107.49
eicosano	C ₂₀ H ₄₂	282.554	768.00	10.70	0.865	-455.83	115.77
Etileno	C ₂ H ₄	28.054	282.34	50.41	0.087	52.50	68.48
Propileno	C ₃ H ₆	42.081	364.90	46.00	0.142	20.00	62.50
1-buteno	C ₄ H ₈	56.108	419.50	40.20	0.194	-0.54	70.37
1-penteno	C ₅ H ₁₀	70.134	464.80	35.60	0.237	-21.30	78.60
1-hexeno	C ₆ H ₁₂	84.161	504.00	31.43	0.281	-41.95	86.90
1-hepteno	C ₇ H ₁₄	98.188	537.30	29.20	0.343	-62.76	95.06
1-octeno	C ₈ H ₁₆	112.215	567.00	26.80	0.393	-83.59	103.20
Metanol	CH ₄ O	32.042	512.64	80.97	0.565	-200.94	-162.24
Etanol	C ₂ H ₆ O	46.069	513.92	61.48	0.649	-234.95	-167.73
1-Propanol	C ₃ H ₈ O	60.096	536.78	51.75	0.629	-255.20	-159.81
Monóxido de Carbono	CO	28.010	132.85	34.94	0.045	-110.53	-137.16
Dióxido de Carbono	CO ₂	44.010	304.12	73.74	0.225	-393.51	-394.38
Hidrogênio	H ₂	2.016	32.98	12.93	-0.217	0.00	0.00
Água	H ₂ O	18.015	647.14	220.64	0.344	-241.81	-228.42

Fonte: Poling, Prausnitz e O'connell [124].

A.2 Capacidade Calorífica das Espécies Puras

A Tabela A.2 lista os coeficientes para a equação da capacidade caloríficas das espécies puras utilizadas neste trabalho.

Tabela A.2: Capacidade Calorífica das Espécies Puras.

Constantes na Equação $C_p^{ig}/R = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4$

Espécie	T_{range} K	a_0	$a_1 \times 10^3$	$a_2 \times 10^5$	$a_3 \times 10^8$	$a_4 \times 10^{11}$
Metano	50-1000	4.568	-8.975	3.631	-3.407	1.091
Etano	50-1000	4.178	-4.427	5.660	-6.651	2.487
Propano	50-1000	3.847	5.131	6.011	-7.893	3.079
n-butano	200-1000	5.540	5.536	8.057	-10.571	4.134
n-pentano	200-1000	7.554	-0.368	11.846	-14.939	5.753
n-hexano	200-1000	8.831	-0.166	14.302	-18.314	7.124
n-heptano	200-1000	9.634	4.156	15.494	-20.066	7.770
n-octano	200-1000	10.824	4.983	17.751	-23.137	8.980
n-nonano	200-1000	12.152	4.575	20.416	-26.777	10.465
n-decano	200-1000	13.467	4.139	23.127	-30.477	11.970
dodecano	200-1000	17.229	-7.242	31.922	-42.322	17.022
tridecano	200-1000	18.546	-7.636	34.604	-45.978	18.509
tetradecano	200-1000	18.375	6.585	32.307	-42.663	16.590
pentadecano	200-1000	21.180	-8.424	39.969	-53.290	21.482
hexadecano	200-1000	39.747	-206.125	114.814	-155.548	67.534
heptadecano	200-1000	23.813	-9.210	45.333	-60.601	24.455
ocadecano	200-1000	25.130	-9.603	48.015	-64.256	25.942
nonadecano	200-1000	26.447	-9.998	50.697	-67.912	27.428
eicosano	200-1000	27.764	-10.389	53.379	-71.567	28.914
Etileno	50-1000	4.221	-8.782	5.795	-6.729	2.511
Propileno	50-1000	3.834	3.893	4.688	-6.013	2.283
1-buteno	50-1000	4.389	7.984	6.143	-8.197	3.165
1-penteno	200-1000	5.079	11.919	7.838	-10.962	4.381
1-hexeno	200-1000	6.303	12.352	10.258	-14.270	5.708
1-hepteno	200-1000	7.520	12.824	12.670	-17.578	7.035
1-octeno	200-1000	8.745	13.240	15.096	-20.895	8.366
Metanol	50-1000	4.714	-6.986	4.211	-4.443	1.535
Etanol	50-1000	4.396	0.628	5.546	-7.024	2.685
1-Propanol	50-1000	4.712	6.565	6.310	-8.341	3.216
Monóxido de Carbono	50-1000	3.912	-3.913	1.182	-1.302	0.515
Dióxido de Carbono	50-1000	3.259	1.356	1.502	-2.374	1.056
Hidrogênio	50-1000	2.883	3.681	-0.772	0.692	-0.213
Água	50-1000	4.395	-4.186	1.405	-1.564	0.632

Fonte: Poling, Prausnitz e O'connell [124].

A.3 Constantes para a Equação de Antoine para Pressão de Vapor de Espécies Puras.

A Tabela A.3 lista as constantes da equação de Antoine para o cálculo da pressão de vapor das espécies puras utilizadas neste trabalho.

Tabela A.3: Constantes para a Equação de Antoine.

Espécie	A	B	C
Metano	15.224	597.840	-7.160
Etano	15.664	1511.420	-17.160
Propano	15.726	1872.460	-25.160
n-butano	15.678	2154.900	-34.420
n-pentano	15.833	2477.070	-39.940
n-hexano	15.837	2697.550	-48.780
n-heptano	15.874	2911.320	-56.510
n-octano	15.943	3120.290	-63.630
n-nonano	15.967	3291.450	-71.330
n-decano	16.011	3456.800	-78.670
dodecano	16.113	3774.560	-91.310
tridecano	16.136	3892.910	-98.930
tetradecano	16.148	4008.520	-105.400
pentadecano	16.172	4121.510	-111.800
hexadecano	16.184	4214.910	-118.700
heptadecano	16.151	4294.550	-124.000
ocadecano	16.123	4361.790	-129.900
nonadecano	16.153	4450.440	-135.600
eicosano	16.469	4680.460	-141.100
Etileno	15.537	1347.010	-18.150
Propileno	15.703	1807.530	-26.150
1-buteno	15.756	2132.420	-33.150
1-penteno	15.765	2405.960	-39.630
1-hexeno	15.809	2654.810	-47.300
1-hepteno	15.889	2895.510	-53.970
1-octeno	15.963	3116.520	-60.390
Metanol	18.588	3626.550	-34.290
Etanol	18.912	3803.980	-41.680
1-Propanol	17.544	3166.380	-80.150
Monóxido de Carbono	14.369	530.220	-13.150
Dióxido de Carbono	22.590	3103.390	-0.160
Hidrogênio	13.633	164.900	3.190
Água	18.304	3816.440	-46.130

Poling *et al.* [124].

Apêndice A

Publicações

As publicações oriundas deste trabalho estão descritas abaixo.

Pacheco, K. A., Guirardello, R. (2016). Thermodynamic Analysis of Fischer-Tropsch Synthesis Employing Gibbs Energy Minimization Approach. In **Sixth IASTED International Conference Modelling, Simulation and Identification (MSI 2016)** (pp. 82–88). Campinas, Brasil. <http://doi.org/10.2316/P.2016.840-022>

Pacheco, K. A., Guirardello, R. (2017). Analysis and Characterization of Fischer-Tropsch Products through Thermodynamic Equilibrium using Global Optimization Techniques. In **13th International Conference on Chemical and Process Engineering (ICheaP13)** Milão-Itália, 28-31 Maio 2017. <http://www.aidic.it/icheap13/>

Apêndice B

Resultados Detalhados da Otimização - Abordagem 1 (Ideal)

A Tabela B.1 lista os resultados obtidos na Abordagem 1 considerando a fase vapor como ideal. As condições de alimentação foram: temperatura: 600K, pressão: 16 bar, razão de alimentação: 200:100 (H₂:CO). Esses dados foram processados e estão apresentados no Capítulo 6 na Tabela 6.2 (pg. 68).

Tabela B.1: Resultados detalhados obtidos para a Abordagem 1 (comportamento ideal).

Espécie	Fase Gasosa [mol]
Etano	406.53834
Propano	5.87475
n-butano	0.08074
n-pentano	9.8000×10^{-4}
n-hexano	1.0000×10^{-5}
n-heptano	1.2228×10^{-7}
Etileno	1.4700×10^{-3}
Propileno	4.7000×10^{-4}
1-buteno	6.3263×10^{-6}
1-penteno	7.2615×10^{-8}
Metanol	1.1000×10^{-4}
Etanol	2.0000×10^{-5}
1-Propanol	2.9894×10^{-7}
Monóxido de Carbono	0.78923
Dióxido de Carbono	168.17738
Hidrogênio	93.61578
Água	662.85587

Apêndice C

Resultados Detalhados da Otimização - Abordagem 1 (Real)

A Tabela C.1 lista os resultados obtidos na Abordagem 1 considerando a fase vapor como não ideal, empregando as correlações do virial. As condições de alimentação foram: temperatura: 600K, pressão: 20 bar, razão de alimentação: 20:10 (H₂:CO). Esses dados foram processados e estão discutidos no Capítulo 7.

Tabela C.1: Resultados detalhados obtidos para a Abordagem 1 (comportamento real).

Espécie	Fase Gasosa [mol]
Etano	4.07816
Propano	0.06390
n-butano	9.5302×10^{-4}
n-pentano	1.2589×10^{-5}
n-hexano	1.4075×10^{-7}
Etileno	1.3519×10^{-5}
Propileno	4.6595×10^{-6}
1-buteno	6.7816×10^{-8}
Metanol	1.1927×10^{-6}
Etanol	2.5299×10^{-7}
Monóxido de Carbono	6.7733×10^{-3}
Dióxido de Carbono	1.64129
Hidrogênio	0.79438
Água	6.71065

Apêndice D

Validação do Balanço Atômico

A fim de validar a metodologia baseada na formulação não estequiométrica para a abordagem de Equilíbrio Químico no Equilíbrio Gás-Sólido foram contabilizados a quantidade total de moles formados para cada espécie química, e esse valor é multiplicado pela sua fórmula química estequiometricamente balanceada.

A Tabela D.1 apresenta os resultados comparativos para um caso, os resultados apresentados na Tabela 9.3, para a pressão de 10 bar e uma alimentação de 200 moles de H₂, 100 moles de CO e 1 mol de catalisador ZSM-5. Lembrando que essa metodologia foi feita para todos os cálculos.

Tabela D.1: Validação da metodologia baseada na formulação não estequiométrica.

Espécie	Fórmula Química	Estequiometria			Mols Produto 10 bar	Total		
		C	H	O		C	H	O
Etano	C ₂ H ₆	2	6	0	41.756	83.512	250.537	0
Propano	C ₃ H ₈	3	8	0	0.534	1.601	4.268	0
n-butano	C ₄ H ₁₀	4	10	0	6.63×10^{-3}	2.65×10^{-2}	6.63×10^{-2}	0
n-pentano	C ₅ H ₁₂	5	12	0	2.72×10^{-4}	1.36×10^{-3}	3.26×10^{-3}	0
n-hexano	C ₆ H ₁₄	6	14	0	5.26×10^{-5}	3.16×10^{-4}	7.37×10^{-4}	0
n-heptano	C ₇ H ₁₆	7	16	0	1.73×10^{-5}	1.21×10^{-4}	2.76×10^{-4}	0
n-octano	C ₈ H ₁₈	8	18	0	1.86×10^{-5}	1.49×10^{-4}	3.35×10^{-4}	0
n-nonano	C ₉ H ₂₀	9	20	0	2.77×10^{-5}	2.50×10^{-4}	5.55×10^{-4}	0
n-decano	C ₁₀ H ₂₂	10	22	0	6.12×10^{-6}	6.12×10^{-5}	1.35×10^{-4}	0
Monóxido de Carbono	CO	1	0	1	2.81×10^{-3}	2.81×10^{-3}	0	2.81×10^{-3}
Dióxido de Carbono	CO ₂	1	0	2	14.856	14.856	0	29.711
Hidrogênio	H ₂	0	2	0	2.276	0	4.551	0
Água	H ₂ O	0	2	1	70.286	0	140.572	70.286
TOTAL						100	400	100

Considerando a alimentação como 200 moles de H₂ e 100 moles de CO, a quantidade de átomos de carbono, hidrogênio e oxigênio é de 100, 400 e 100, respectivamente. Desta forma, o modelo está calculando adequadamente o balanço atômico.

Índice Remissivo

- Álcool, 29
- Anderson-Schulz-Flory, 29, 55
- ASF, *veja* Anderson-Schulz-Flory
- Biomassa, 21
- Cadeia de Markov, 36
- Campo de Força, 36
 - AMBER, 37
 - CHARMM, 37
 - COMPASS, 37
 - DREIDING, 37
 - GROMOS, 37
 - OPLS, 37
 - TraPPE, 37
- Carvão, 21
- Catalisador, 30
 - Cobalto, 32
 - Desativação, 32
 - Ferro, 31
 - Níquel, 30
 - Rutênio, 30
- Catalisador bifuncional, 55
- Combustíveis de Transporte, 21
- Componentes Sulfurados, 22
- Condições Periódicas, 56
- Condições Periódicas, 37
- Conversão Química, 21
- Design de Motores, 22
- Distribuição de Probabilidade, 36
- Equilíbrio de Boudouard, 28
- GAMS, 41
- Gas-to-liquid, 21
- Gaseificação, 24
- GCMC, 56
- Kuhn-Tucker, 40
- Metal de Transição, 22
- Método Widom, 56
- Mossgas, 23
- Octanagem, 22
- Olefina, 28, 29
- Olefinas, 21
- Oryx GLT, 23
- Otimização, 38
 - Função Objetivo, 38
 - Parâmetros, 38
 - Restrições, 38
 - Variáveis, 38
- Parafina, 28, 29
- Parâmetros de Lennard-Jones, 58
- Passo MC , *veja* Cadeia de Markov
- Processo OXO, 21
- Programação Não Linear, 39
 - Métodos Diretos, 40
 - Busca Randômica, 40
 - Direção Factivel, 40
 - Gradiente Reduzido Generalizado, 40
 - Métodos Indiretos, 40
 - Ponto Interior, 40
 - Transformação de Variáveis, 40
- Purificação, 24
- Reação de Polimerização, 28
- Reações de Equilíbrio, 28
- Reatores, 25
 - Leito de Lama, 27
 - Leito Fluidizado Circulante, 26
 - Multitubulares Leito Fixo, 25
- Reforma a vapor, 24
- Reforma Autotérmica, 24
- Regra de Mistura de Lorentz–Berthelot, 58
- Sasol, 21
- Separação, 24

Shell, 23

Shell Middle Distillate Synthesis, *veja* Shell

Simulações Moleculares

 Códigos

 DLPOLY, 38

 DYNAMO, 38

 GULP, 38

 LAMMPS, 38

 MUSIC, 38

 RASPA, 38

 TINKER, 38

 Towhee, 38

 Dinâmica Molecular, 35

 Mecânica Quântica, 35

 Minimização de Energia, 35

 Monte Carlo, 35

 Regra de Aceitação, 36

Síntese Fischer Tropsch, 21

Syngas, 22, 28

united-atom model, 57

WGS, 28

XTL, *veja* Gas-to-Liquid

Zeólita, 77

 Aluminosilicato, *veja também* MFI

 MFI, 55

 ZSM-5, 55

ZSM-5, 77