



PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO PARANÁ – PUCPR

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA – PPGE

**MODELAGEM E OTIMIZAÇÃO DE UM REATOR DE LEITO FIXO PARA A
REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH CATALISADA POR COBALTO**

VINÍCIUS REISDORFER LEITE

Curitiba, Agosto de 2019

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	iii
LISTA DE SÍMBOLOS	iv
RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Escolha do tema e sua relevância	1
1.2 Meta, objetivos e abordagem	6
2. REVISÃO DE LITERATURA: SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH	7
2.1 Visão Geral.....	7
2.2 Cinética	7
2.2.1 Reação de Fisher-Tropsch	7
2.2.2 Reação de deslocamento da água	14
2.3 Aspectos operacionais	15
2.3.1 Tipos de reatores.....	16
2.3.2 Catalisadores.....	17
2.3.3 Condições de operação	19
2.4 Modelagem matemática	22
2.4.1 Pseudo-homogêneo	24
2.4.2 Heterogêneos	25
2.4.3 Modelos aplicados em reatores de Fischer-Tropsch	25
3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
3.1 Reator	28
3.2 Reações	28
3.3 Cinética	28
3.4 Modelagem do reator	30
3.4.1 Considerações e equações	30
3.4.2 Propriedades	31
3.4.3 Solução das equações.....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1 Convergência.....	37
4.2 Perfis	42
4.3 Validação dos modelos	45
5. CONCLUSÃO.....	52
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
7. CRONOGRAMA.....	59
A. APÊNDICE	60
A.1 Deduções das equações auxiliares	60

A.1.1	Equação da taxa global	60
A.1.2	Taxa de cada componente.....	61
A.1.3	Balanços de massa e energia	63
A.1.4	Entalpias das reações	66
A.1.5	Correlações.....	67
A.1.6	Discretização	68
A.2	Tabelas de propriedades	73
A.3	Dados experimentais.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ciclo do carbono simplificado.	2
Figura 2: Emissões mássicas de carbono como CO ₂ ao longo dos anos.	2
Figura 3: Aumento relativo da temperatura anual a partir de estações meteorológicas.....	3
Figura 4: Alternativa de uso para a reação de Fischer-Tropsch.	4
Figura 5: Patentes e artigos por ano comparado com o preço do petróleo.	5
Figura 6: Seletividade dos produtos da reação em função do α	11
Figura 7: Distribuição de produtos experimental. T = 230 °C; H ₂ /CO = 2,1 mol/mol; P = 20 bar; GHSV = 4000 Nml/g _{cat} .h (VISCONTI et al., 2007).	12
Figura 8: Tipos de reatores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch	17
Figura 9: Efeito da temperatura na probabilidade de crescimento de cadeia: P = 20 bar, H ₂ /CO = 2,1, GHSV = 5000 Nml/g _{cat} .h.....	20
Figura 10: Distribuição mássica acumulada dos produtos em função da pressão no reator para catalisador de cobalto, velocidade superficial constante e T = 220°C	21
Figura 11: Classificação de modelos contínuos.....	23
Figura 12: Representação do domínio de um reator de leito fixo	28
Figura 13: Ilustração da divisão do domínio no reator	34
Figura 14: Fluxograma de solução dos modelos de reator considerados	36
Figura 15: Variação da temperatura ao longo do comprimento do reator em diferentes passos de integração (P = 20 bar, H ₂ /CO = 2,1, T = 230 °C e GHSV = 5000 Nml/g _{cat} .h).	38
Figura 16: Comportamento do tempo de execução com o tamanho da malha (P = 20 bar, H ₂ /CO = 2,1, T = 230 °C e GHSV = 5000 Nml/g _{cat} .h).	40
Figura 17: Variação da temperatura média radial do modelo bidimensional não isotérmico ao longo do comprimento do reator em diferentes passos de integração (P = 20 bar, H ₂ /CO = 2,1, T = 230 °C e GHSV = 5000 Nml/g _{cat} .h).....	41
Figura 18: Perfis de concentrações de CO, H ₂ , H ₂ O, CH ₄ , C ₂ -C ₄ e C ₅ + (P = 20 bar, H ₂ /CO = 2,1, T = 230 °C e GHSV = 5000 Nml/g _{cat} .h).	42
Figura 19: Perfil das conversões de CO e H ₂ ao longo do reator para os três modelos. (P = 20 bar, H ₂ /CO = 2,1, T = 230 °C e GHSV = 5000 Nml/g _{cat} .h).	43
Figura 20: Perfis de temperatura dos três modelos matemáticos (P = 20 bar, H ₂ /CO = 2,1, T = 230 °C e GHSV = 5000 Nml/g _{cat} .h).....	44
Figura 21: Perfil de concentração radial do monóxido de carbono (P = 20 bar, H ₂ /CO = 2,1, T = 230 °C e GHSV = 5000 Nml/g _{cat} .h).....	44
Figura 22: Perfil de Temperatura radial (P = 20 bar, H ₂ /CO = 2,1, T = 230 °C e GHSV = 5000 Nml/g _{cat} .h).	45
Figura 23: Gráfico de paridade para a conversão de CO.	46
Figura 24: Gráfico de paridade da seletividade de CH ₄	47
Figura 25: Gráfico de paridade da seletividade da faixa C ₂ -C ₄	48
Figura 26: Gráfico de paridade da seletividade de C ₅ +.....	49
Figura 27: Gráfico de paridade de seletividade de C ₂₅ +.....	49

Figura 28: Distribuição ASF do modelo 2D não isotérmico.	50
Figura 29: Distribuição ASF do modelo 2D não isotérmico.	51
Figura A1: Caminho da reação de Fischer-Tropsch.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplo de etapas elementares para formação do monômero metileno.	9
Tabela 3: Lista de equações da taxa global para o consumo do gás de síntese.	10
Tabela 3: Sequência de etapas elementares da reação de Fisher-Tropsch, segundo MOAZAMI et al. (2017b).	13
Tabela 4: Lista de estudos cinéticos para a reação de "shift" da água.	15
Tabela 5: Catalisadores utilizados em alguns estudos cinéticos da reação de Fischer –Tropsch.	18
Tabela 6: Espectro de produtos em diferentes tipos de catalisadores (P = 20 bar). (* Ponto de ebulição).....	19
Tabela 7: Faixa de condições de operação utilizados em alguns estudos cinéticos.	20
Tabela 8: Lista de modelos matemáticos utilizados em artigos sobre a reação de Fischer-Tropsch.....	26
Tabela 9: Lista de reações consideradas.....	28
Tabela 10: Propriedades do catalisador e do reator	33
Tabela 11: Análise de malha do modelo unidimensional isotérmico (P = 20 bar, H ₂ /CO = 2,1, T = 230 °C e GHSV = 5000 Nml/gcat.h).	37
Tabela 12: Diferenças entre soluções das concentrações dos reagentes do modelo unidimensional isotérmico (P = 20 bar, H ₂ /CO = 2,1, T = 230 °C e GHSV = 5000 Nml/gcat.h).	37
Tabela 13: Análise de malha do modelo unidimensional não isotérmico (P = 20 bar, H ₂ /CO = 2,1, T = 230 °C e GHSV = 5000 Nml/gcat.h).	38
Tabela 14: Diferenças entre soluções das concentrações dos reagentes do modelo unidimensional isotérmico (P = 20 bar, H ₂ /CO = 2,1, T = 230 °C e GHSV = 5000 Nml/gcat.h).	38
Tabela 15: Análise de malha do modelo bidimensional não isotérmico (P = 20 bar, H ₂ /CO = 2,1, T = 230 °C e GHSV = 5000 Nml/gcat.h).	40
Tabela 16: Diferenças entre soluções das concentrações e temperatura dos reagentes do modelo bidimensional não isotérmico (P = 20 bar, H ₂ /CO = 2,1, T = 230 °C e GHSV = 5000 Nml/gcat.h).....	40
 Tabela A1: Etapas elementares da cinética considerada.....	 60
Tabela A2: Valores das constantes cinéticas.....	73
Tabela A3: Massas molares, entalpias de formação e coeficientes do polinômio das capacidades caloríficas para cada componente (*POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2001, °NIST e #CHÈMEO).	73
Tabela A4: Coeficientes dos polinômios da viscosidade e condutividade térmica para cada componente (YAWS, 2014).	75
Tabela A5: Condutividade térmica do catalisador em função da temperatura (YAWS, 2014)	76
Tabela A6: Coletânea de dados experimentais.....	77

LISTA DE SÍMBOLOS

Geral

Símbolo	Descrição	Unidade
a	Razão área da superfície e volume do reator	m^2/m^3
A_c	Área da seção transversal do cilindro	m^2
A_i	Fator pré-exponencial	$\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}.\text{s}.\text{bar}^{(n_i+m_i)}$
ASF	Distribuição de Anderson-Shultz-Flory	-
BDF	<i>Backward differentiation formula</i>	-
C	Concentração molar total	mol/m^3
C_{25+}	Hidrocarbonetos com 25 ou mais carbonos	-
C_{5+}	Hidrocarbonetos com 5 ou mais carbonos	-
-CH-	Radical metileno	-
C_j	Concentração molar da espécie j	mol/m^3
$C_{j,m,n}$	Concentração da espécie j discretizada no ponto m,n	mol/m^3
C_n	Hidrocarbonetos	-
C_p	Capacidade calorífica mássica da mistura	$\text{J}/\text{Kg}.\text{K}$
$C_{p\text{molar}}$	Capacidade calorífica molar da mistura	$\text{J}/\text{mol}.\text{K}$
C_{pj}	Capacidade calorífica da espécie j	$\text{J}/\text{mol}.\text{K}$
D_{er}	Difusividade efetiva na direção radial	m^2/s
D_{ez}	Difusividade efetiva na direção axial	m^2/s
d_o	Diâmetro externo do reator	m
d_p	Diâmetro da partícula de catalisador	m
d_t ou d_i	Diâmetro do reator	m
E_{FT}	Energia de ativação da reação de Fischer-Tropsch	KJ/mol
E_i	Energia de ativação	KJ/mol
E_{WGS}	Energia de ativação da reação de "shift" da água	KJ/mol
FBR	<i>Fluidized bed reactor</i> (reator de leito fluidizado)	-
F_j	Vazão molar da espécie j	-
FTS	<i>Fischer-Tropsch synthesis</i> (síntese de Fischer-Tropsch)	-
GHSV	Gas hourly space velocity (velocidade espacial horária do gás)	$\text{Nm}^3/\text{g}_{\text{cat}}.\text{h}$
GLP	Gás liquefeito de petróleo	-
HTFT	<i>High Temperature Fischer-Tropsch</i>	-
$\mathbf{J}_j$	Vetor de fluxo molar	$\text{mol}/\text{m}^2.\text{s}$
k	Constante cinética da reação de Fischer-Tropsch	$\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}.\text{bar}^2.\text{s}$
k_0	Fator pré-exponencial da reação de Fischer-Tropsch	$\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}.\text{bar}^2.\text{s}$
K_{WGS}	Constante de equilíbrio da reação de shift da água	-
k_{WGS}	Constante cinética da reação de shift da água	$\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}.\text{bar}^2.\text{s}$
k_{WGS0}	Fator pré-exponencial da reação de shift da água	$\text{m}^3/\text{g}_{\text{cat}}.\text{s}$
L	Comprimento do reator	m
LTFT	<i>Low Temperature Fischer-Tropsch</i>	-
m_i	Ordem de reação em relação ao gás hidrogênio	-
M_j	Massa molar da espécie j	g/mol
M_m	Massa molar média	g/mol

MDF	Método das diferenças finitas	-
N	Número total de hidrocarbonetos	-
n_{CO}	Vazão molar de monóxido de carbono	mol/s
n_{H_2}	Vazão molar de gás hidrogênio	mol/s
n_i	Ordem de reação em relação ao monóxido de carbono	-
P	Pressão total	bar
PBR	<i>Packed bed reactor</i> (reator de leito fixo)	-
P_{CO}	Pressão parcial do monóxido de carbono	bar
P_{CO_2}	Pressão parcial do dióxido de carbono	bar
Pe	Número de Peclet	-
P_{H_2}	Pressão parcial do gás hidrogênio	bar
P_{H_2O}	Pressão parcial da água	bar
Pr	Número de Prandtl	-
Q	Vazão volumétrica	m ³ /s
R	Constante universal dos gases ideais	J/mol.K
r	Direção radial	m
$r_{C_2H_4}$	Taxa de produção do etileno	mol/g _{cat} .s
r_{CH_4}	Taxa de produção do metano	mol/g _{cat} .s
r_{C_n}	Taxa de produção do hidrocarboneto	mol/g _{cat} .s
$r_{C_nH_{2n}}$	Taxa de produção do alceno	mol/g _{cat} .s
$r_{C_nH_{2n+2}}$	Taxa de produção do alceno	mol/g _{cat} .s
r_{CO_i}	Taxa de consumo de monóxido de carbono na reação i	mol/g _{cat} .s
RDS	Rate-determining step (etapa determinante da taxa)	-
Re	Número de Reynolds	-
r_{FT}	Taxa da reação de Fischer-Tropsch	mol/g _{cat} .s
r_i	Taxa da reação i	mol/g _{cat} .s
r_{ini}	Taxa de iniciação da cadeia	mol/g _{cat} .s
r_j	Taxa de consumo/produção da espécie j	mol/g _{cat} .s
r_{pn}	Taxa de propagação	mol/g _{cat} .s
r_{tn}	Taxa de terminação	mol/g _{cat} .s
r_{WGS}	Taxa global da reação de shift da água	mol/g _{cat} .s
SBR	<i>Slurry bed reactor</i> (reator de leito de lama)	-
S_{C_n}	Seletividade do hidrocarboneto n	%
SiO ₂	Silica	-
STTR	<i>Straight through transport reactor</i> (reator de transporte ascendente)	-
T	Temperatura	°C ou K
t	Tempo	s
$T_{m, n}$	Temperatura discretizada no ponto m, n	°C ou K
T_r	Temperatura de referência (25 °C)	°C ou K
T_w	Temperatura da parede interna do reator	°C ou K
u	Vetor velocidade	m/s
U	Coeficiente global de troca térmica	W/m ² .K
u_s	Velocidade superficial	m/s
x_{CO}	Conversão de monóxido de carbono	%
x_{H_2}	Conversão de gás hidrogênio	%

W	Massa de catalisador	g ou Kg
WGS	<i>Water gas shift</i> (reação de deslocamento da água)	-
Ws	Trabalho de eixo	J
z	Direção axial	m

Subscritos e sobescritos

Símbolo	Descrição	Unidade
0	Condição inicial	-
i	Reação "i"	-
j	Espécie química "j"	-
n	Número de carbonos	-
o	Estado padrão (1 atm e 25°C)	-

Símbolos gregos

Símbolo	Descrição	Unidade
α	Probabilidade de crescimento da cadeia carbônica	-
α_n	Probabilidade de crescimento da cadeia carbônica independente	-
ΔH_i°	Entalpia padrão da reação i	KJ/mol
ΔH_i	Entalpia da reação i	KJ/mol
Δr	Distância entre os pontos discretizados na direção radial	m
Δz	Distância entre os pontos discretizados na direção axial	m
ε	Porosidade do leito	-
θ	Sítios ativos do catalisador	-
λ_i	Condutividade térmica da espécie i	W/m.K
λ_{er}	Condutividade térmica na direção radial	W/m.K
λ_{ez}	Condutividade térmica na direção axial	W/m.K
λ_f	Condutividade térmica da mistura	W/m.K
λ_j	Condutividade térmica do componente j	W/m.K
μ_j	Viscosidade da espécie j	Pa.s
μ_m	Viscosidade da mistura	Pa.s
ρ_b	Densidade do leito catalítico ou densidade do bulk	Kg/m ³
ρ_{em}	Emissividade do catalisador	-
ρ_f	Densidade do fluido	Kg/m ³
τ	Tortuosidade	-

RESUMO

Destaca-se uma alternativa ao refino de petróleo para a produção de hidrocarbonetos através de um modelo detalhado de um reator para a síntese de Fischer-Tropsch, considerada a cinética, propriedades térmicas, propriedades do reator e do sistema como um todo. A cinética foi baseada no modelo semi-empírico, a qual foi incorporada nos modelos isotérmico unidimensional, não-isotérmico unidimensional e bidimensional não-isotérmico. Os modelos unidimensionais foram resolvidos através do método de múltiplos pontos implícito BDF e o modelo bidimensional foi resolvido pelo método das diferenças finitas explícito. Os modelos descrevem de maneira satisfatória a distribuição dos produtos, principalmente os desvios nas seletividades. A alta seletividade de metano, bem como baixa seletividade nos compostos com dois carbonos e conforme aumenta o número de carbonos dos produtos menor é a seletividade, resultado típico de reações de polimerização, como é a reação de Fischer-Tropsch, descritas pela distribuição de Anderson-Shulz-Flory. Da perspectiva térmica, já que as reações são exotérmicas, há um aumento de temperatura no início do reator, porém ao longo do resto do reator a temperatura vai decrescendo a medida os reagentes são consumidos e o sistema de troca térmica retira energia do sistema. A influência do tamanho da malha em termos de consistência foi pequena e os modelos podem ser considerados de fácil estabilização. Os modelos apresentam resultados adequados em comparação com dados experimentais. Assim pode-se estender os modelos para próximas considerações.

Palavras chave: síntese de Fischer-Tropsch, reator de leito fixo, modelagem matemática.

ABSTRACT

It highlights an alternative to petroleum refining for the production of hydrocarbons. Through a detailed model of a reactor for the Fischer-Tropsch synthesis, considering the kinetics, thermal properties, properties of the reactor and the system as a whole. The kinetics was based on semi-empirical model, which was incorporated into one-dimensional isothermal, one-dimensional non-isothermal and two-dimensional non-isothermal models. The implicit multi-step BDF method solved the one-dimensional model, whereas the explicit finite difference method solved the two-dimensional model. The models satisfactorily describe the product distribution, mainly the selectivity deviations. High selectivity of methane as well as low selectivity in the compounds with two carbons and as the carbon number of the products increases, the selectivity becomes smaller. Which is typical of polymerization reactions, as is the Fischer-Tropsch reaction, generally described by the Anderson-Shulz-Flory distribution. From a thermal perspective, since the reactions are exothermic, there is a temperature rise at the start of the reactor of the reactor. However, throughout the rest of the reactor the temperature goes down as the reagents are consumed and the heat exchange system withdraws heat from the reactor. The mesh size influence on consistency was small and the models can be considered easy to stabilize. The models present adequate results compared to experimental data. Thus, the models may be extended for further evaluations.

Key words: Fischer-Tropsch synthesis, fixed bed reactor, mathematical modeling.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Escolha do tema e sua relevância

O carbono (C) é o quarto elemento químico mais abundante no universo, sendo inferior apenas ao hidrogênio (H), hélio (He) e oxigênio (O). É um elemento importante devido a sua facilidade em combinar-se com outros elementos, principalmente com o oxigênio, o nitrogênio, o hidrogênio e o próprio carbono, formando moléculas complexas essenciais para a vida, formando o DNA da Terra.

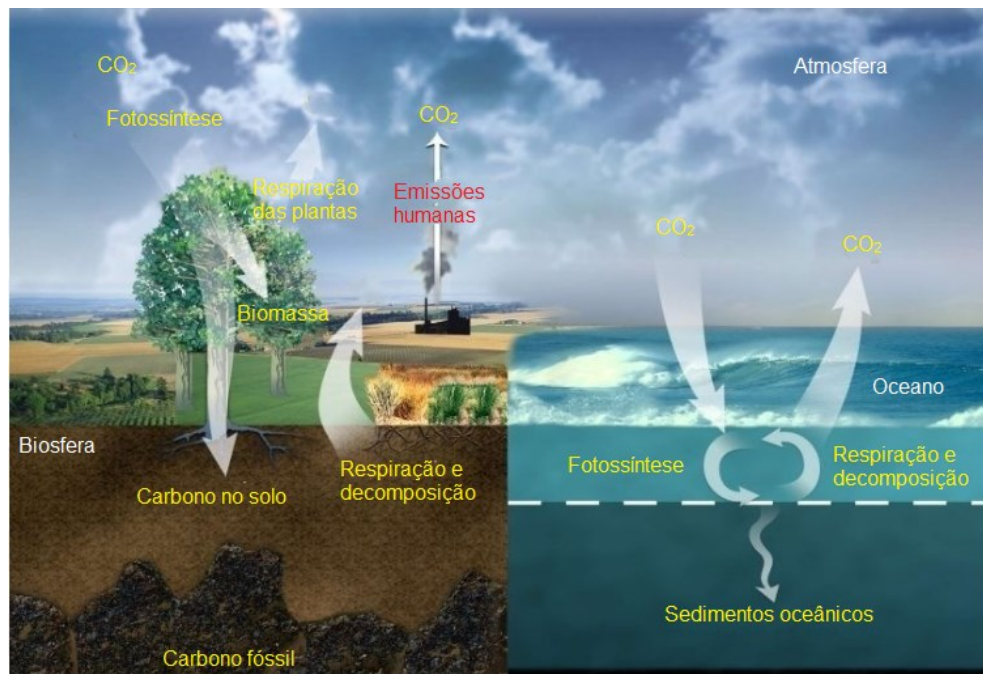
A quantidade de carbono na Terra é fixa, porém não é estática, está constantemente transformando-se em um processo conhecido como ciclo do carbono, vide Figura 1). Na cadeia alimentar, por exemplo, as plantas movem o carbono da atmosfera para a biosfera através da fotossíntese, usando a energia do Sol para quimicamente combinar dióxido de carbono (CO_2) com o hidrogênio e oxigênio da água formando a glicose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Os animais se alimentam das plantas suprimindo sua demanda energética através do metabolismo das moléculas da glicose. A respiração, excreção e decomposição dos animais e plantas devolvem o carbono para a atmosfera e o solo, continuando assim o ciclo. Um processo parecido acontece entre a atmosfera e o oceano, com a diferença que o oceano tem a capacidade de armazenar carbono cerca de 50 vezes mais que a atmosfera (NOAA, 2019), podendo o carbono ficar armazenado nas profundezas por vários séculos.

Os grandes depósitos de carbono, provenientes da decomposição de plantas e animais que viveram milhões de anos atrás são representados principalmente pelas rochas como calcário e combustíveis fósseis, como carvão natural e petróleo. Tais combustíveis representam um papel importante e preocupante no ciclo do carbono, porque grande parte das emissões humanas é proveniente da extração destes recursos naturais que é o principal causador do aquecimento global.

Os níveis de carbono na atmosfera, provenientes de combustíveis fósseis, se tornaram significativos desde o começo da revolução industrial, início do século XIX. Todo tipo de carbono emitido é convertido para a forma de CO_2 , logo fazendo uma análise da massa anual de dióxido de carbono emitido desde 1751 até 2014 é apresentada a Figura 2). Em meados do século XIX até começo do século XX que as emissões começaram a aumentar, justamente no período da revolução industrial. Nos anos 1900 a 1950 o aumento foi mais acentuado e desde os anos cinquenta até o início do século XX um o crescimento foi ainda maior. Assim, fica claro

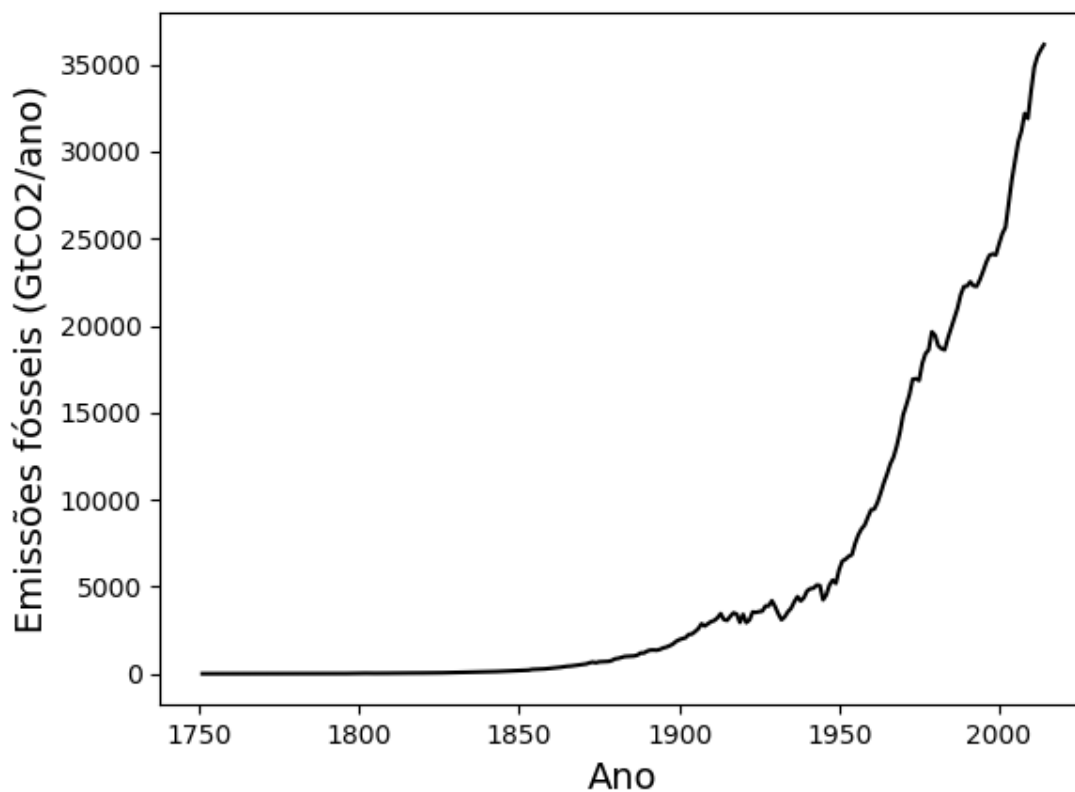
que as emissões estão em crescimento. Nota-se que de 2008 a 2017 o crescimento médio foi de 1,5% por ano e a projeção para o ano de 2018 é de 2,7% (LE QUÉRÉ, 2018).

Figura 1: Ciclo do carbono simplificado.



Fonte: Adaptado de GRABER, *et al.* 2008.

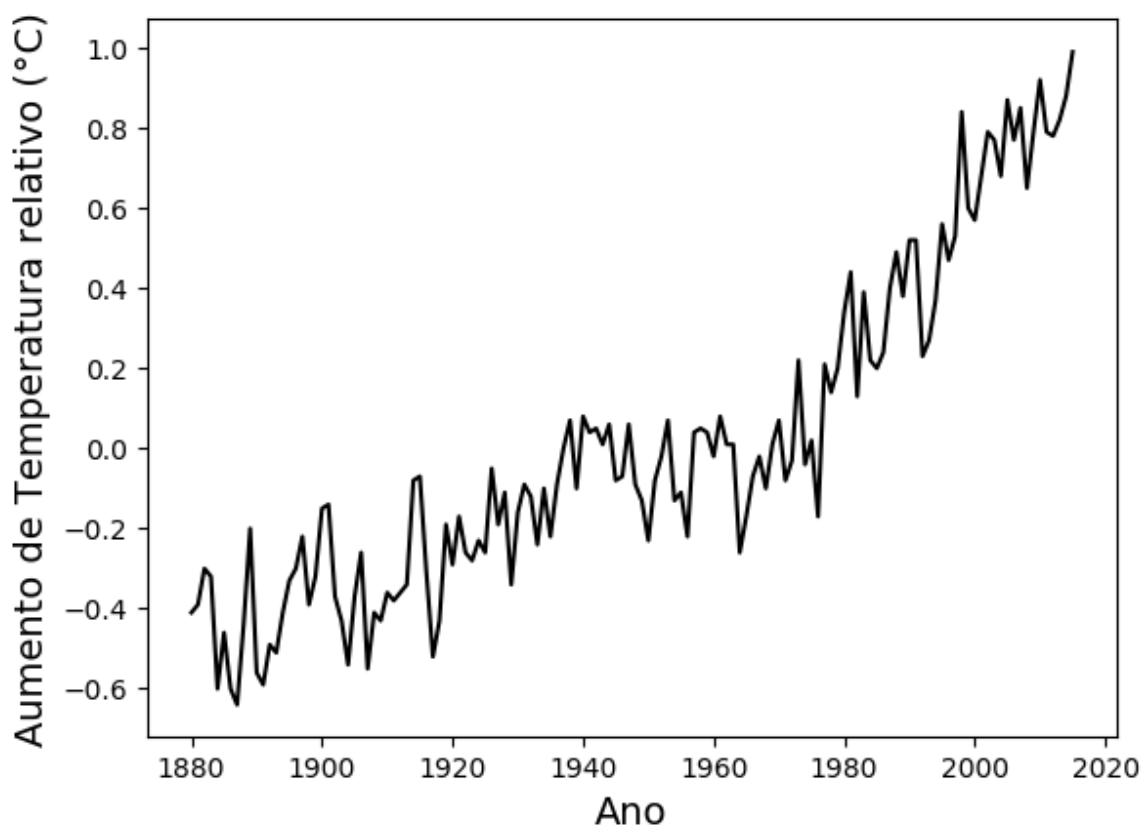
Figura 2: Emissões mássicas de carbono como CO₂ ao longo dos anos.



Fonte: BODEN, MARLAND E ANDRES, 2017.

O principal impacto que esse crescimento pode causar é o consequente crescimento da temperatura do planeta através da intensificação de um fenômeno conhecido como efeito estufa, um processo natural que retêm parte do calor gerado pela luz do Sol. Assim, gases na atmosfera, principalmente dióxido de carbono e metano, permitem que a luz do Sol passe, logo uma parcela da luz é refletida pelas nuvens e a superfície terrestre. Os mesmos gases refletem uma parte da luz já refletida, permanecendo assim na superfície da Terra, gerando calor por meio da transferência de calor por radiação. Devido a esse fato a temperatura média do planeta vem aumentando, vide Figura 3. Fazendo uma análise de 1880 a 2014 e tomando como base relativa uma média de temperaturas entre os períodos de 1951 a 1980, nota-se que a partir da década de 60, o aumento relativo da temperatura vem sistematicamente crescendo. A existência das condições atuais irá resultar um aumento médio da temperatura global em $1,5^{\circ}\text{C}$, em relação a uma média anual entre 1850 a1900, até 2040 (IPCC, 2018).

Figura 3: Aumento relativo da temperatura anual a partir de estações meteorológicas.

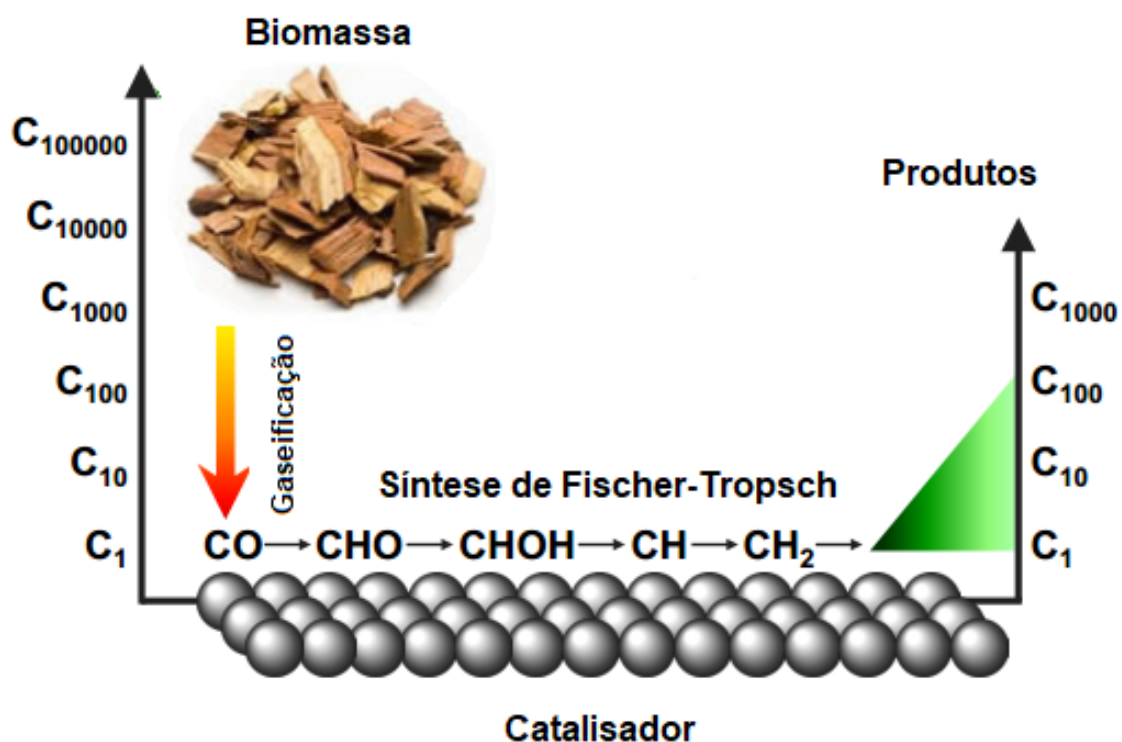


Fonte: SCHMIDT *et al.*, 2017.

A partir destas considerações, um possível processo ressurge na discussão. Trata-se de uma reação conhecida como síntese de Fischer-Tropsch (FISCHER e TROPSCHE, 1926), podendo ser definida como uma liquefação indireta, a qual um gás de síntese (mistura de monóxido de carbono e gás hidrogênio, obtidos do carvão, biomassa ou gás natural) é

cataliticamente convertido, principalmente em uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, líquidos e sólidos (WANG *et al.*, 1999).

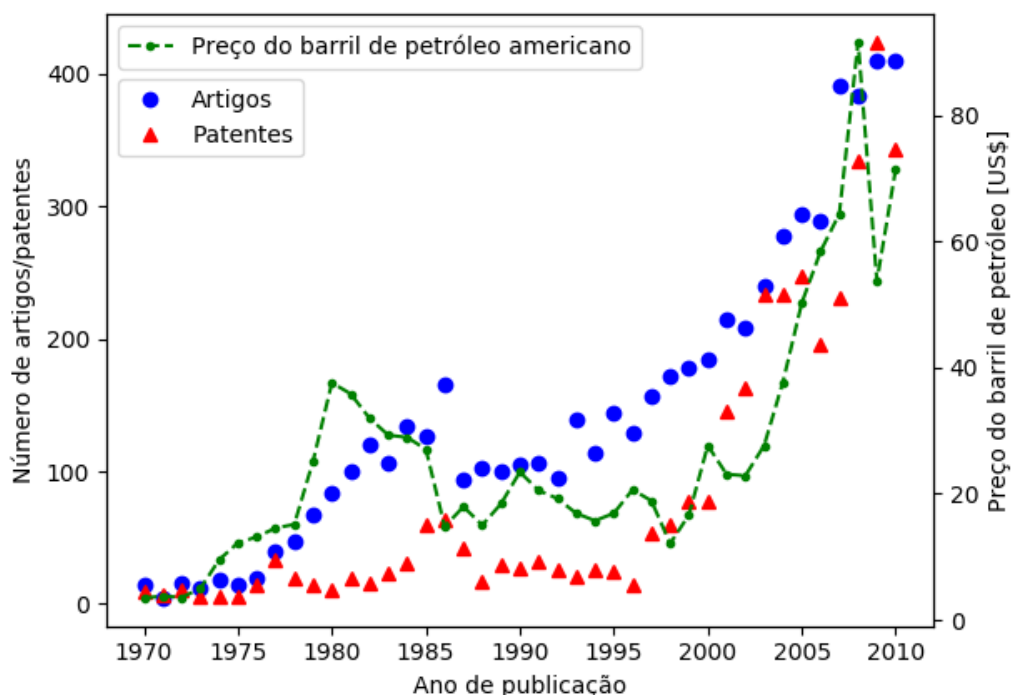
Figura 4: Alternativa de uso para a reação de Fischer-Tropsch.



Fonte: O Autor.

Esse tipo de processo pode ser uma solução de diversas maneiras, pois se apresenta como um meio de diminuir a exploração de fontes fósseis na produção de energia e derivados. Assim, uma das possibilidades é a integração da síntese com o atual processo de refino de petróleo, o que aumentaria o rendimento dos produtos de refino. Outra alternativa é a substituição do atual processamento de petróleo, já que a reação de Fischer-Tropsch tem como produtos muitas substâncias em comum com o refino, além do que as reservas de petróleo são finitas. A implantação dessa alternativa é ilustrada na Figura 4 onde mostra-se que a síntese iria gaseificar biomassa transformando-a em gás hidrogênio e monóxido de carbono, e na sequência passaria pela reação de Fischer-Tropsch em um reator catalisado, produzindo assim hidrocarbonetos. Outra maneira, mais drástica, seria produzir o gás de síntese a partir da captura do dióxido de carbono da atmosfera, transformando em monóxido de carbono e usando a água para produzir o gás hidrogênio.

Figura 5: Patentes e artigos por ano comparado com o preço do petróleo.



Fonte: Adaptado de VAN DE LOOSDRECHT *et al.*, 2013.

Do ponto de vista de pesquisas na área, a quantidade de publicações está no geral relacionada à indústria do petróleo, principalmente sobre o ponto da perspectiva econômica. A Figura 5 indica claramente esta característica, onde nota-se um aumento no interesse acadêmico o que pode ser observado em dois momentos. O primeiro momento ocorreu no final da década de 70 e o segundo começa em 1995 e ainda está em tendência de crescimento. Nas patentes, observa-se um crescimento significativo desde 1995. Além da clara relação do aumento do preço do petróleo com o interesse acadêmico, o período de crescimento em meados dos anos 90 certamente foi inspirado pela noção de que o recurso natural petróleo é limitado (VAN DE LOOSDRECHT *et al.*, 2013).

Além da reação de Fischer-Tropsch apresentar um grande interesse de pesquisadores na busca pelo desenvolvimento sustentável, na ótica da pesquisa científica também o interesse é significativo. Apesar desse tópico ser pesquisado há algum tempo, a cinética da reação ainda não é caracterizada com 100% de certeza. A quantidade de catalisadores que podem ser utilizados é bem ampla, bem como o tipo de reator e condições de operação, assim tudo irá depender do tipo de produto que é de interesse. Para o presente trabalho o catalisador utilizado será a base de cobalto, e o reator será do tipo leito fixo.

1.2 Meta, objetivos e abordagem

A principal meta deste estudo é desenvolver um modelo que descreva completamente o processo de síntese de Fischer-Tropsch, em um reator de leito fixo utilizando catalisador a base de Cobalto (Co). A partir deste alvo, os principais objetivos do trabalho proposto são:

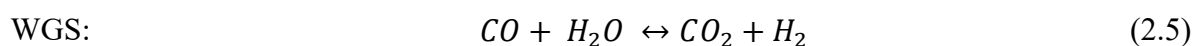
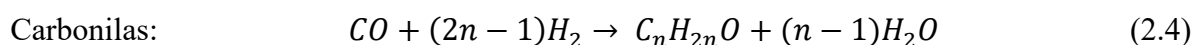
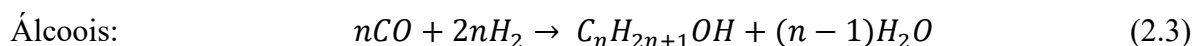
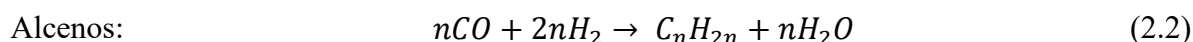
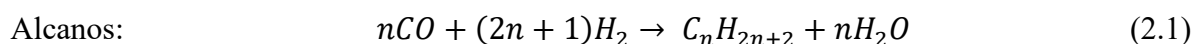
1. Definir qual o tipo de cinética que será adotada, através de uma modelagem unidimensional e isotérmica;
2. Usar a cinética adotada em um modelo unidimensional não isotérmico;
3. Aumentar a complexidade do problema, por meio de uma modelagem bidimensional e não isotérmica;
4. Otimização dos modelos não isotérmicos, maximizando possíveis produtos de interesse em função de variáveis do sistema.

Assim a primeira parte consiste basicamente em buscar um modelo matemático para descrever a equação da taxa e os valores das constantes cinéticas que reproduzam da melhor maneira possível os dados experimentais, disponíveis na literatura. O modelo unidimensional não isotérmico será desenvolvido a partir do balanço molar de cada componente no sistema. Em seguida, a segunda parte fez uso da cinética, com a adição de mais uma expressão matemática no modelo, no caso a equação que descreve o balanço de energia. Já na terceira parte haverá a adição de mais uma dimensão no problema, além do comportamento ao longo do reator será apresentado os resultados no eixo radial. Por fim, a quarta e última parte, será avaliado o modelo do ponto de vista de otimização. Por meio do método de otimização global evolução diferencial foram avaliadas as condições ideais de operação para os casos de interesse.

2. REVISÃO DE LITERATURA: SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

2.1 Visão Geral

A síntese de Fischer-Tropsch pode ser definida como uma reação de polimerização entre seus reagentes monóxido de carbono (CO) e gás hidrogênio (H₂), a qual acontece na superfície de um catalisador. O resultado da reação é uma faixa ampla de produtos, variando a produção de hidrocarbonetos de C₁ a C₄₀ (ceras). Várias reações acontecem simultaneamente em que alguns produtos são de interesse e outros não. As Eqs. (2.1) a (2.5) mostram a forma geral das reações que acontecem em uma síntese de Fischer-Tropsch, onde n representa o número de carbonos envolvidos.



Inicialmente, os reagentes formam unidades do monômero metileno (-CH₂-), a polimerização destes radicais forma os produtos, os quais dependem das condições da reação e do tipo de catalisador, isto é, termodinâmica e cinética. De maneira geral, o produto mais favorecido no processo de Fischer-Tropsch são os alcanos (Eq. (2.1)), depois são os alcenos (Eq. (2.2)) e em menor quantidade os produtos oxigenados (Eqs. (2.3) e (2.4)) dos agrupamentos álcoois e carbonilas (cetonas, aldeídos). Além de todos os produtos orgânicos outra reação importante que ocorre é a reação de *Shift* ou deslocamento da água (Eq. (2.5)), onde o indesejado dióxido de carbono é produzido.

2.2 Cinética

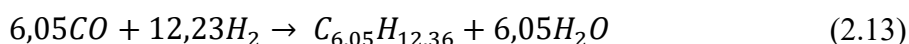
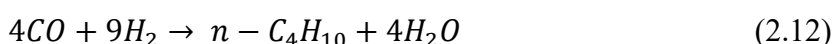
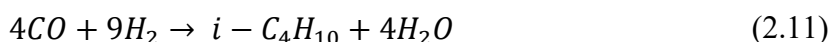
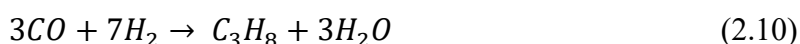
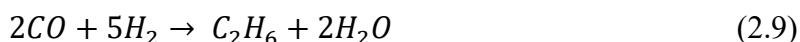
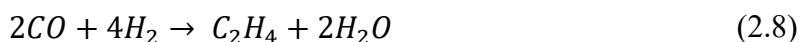
2.2.1 Reação de Fisher-Tropsch

O consumo dos reagentes e geração dos produtos de um processo reativo é descrita pela cinética da reação. Para a reação de Fisher-Tropsch existem três abordagens para descrevê-la, são elas: empírica, semi-empírica e mecanística (LEE e CHUNG, 2012).

A abordagem empírica divide a taxa de consumo de monóxido de carbono em reações independentes uma da outra. A forma geral da expressão da taxa é representada por uma lei de potência e pressões parciais dos reagentes de acordo com a Eq. (2.6), onde o subscrito j , são parâmetros, constantes cinéticas, as quais são ajustadas de acordo com dados experimentais (MONTAZER-RAHMATI, MEHDI e BARGAH-SOLEIMANI, 2001).

$$r_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) P_{CO}^{n_i} P_{H_2}^{m_i} \quad (2.6)$$

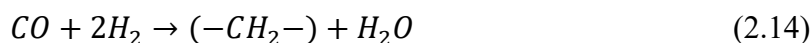
Neste tipo de abordagem, geralmente se considera, além da reação de *shift* da água, a formação do CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₃H₈, i-C₄H₁₀, n-C₄H₁₀ e o restante dos hidrocarbonetos como C₅₊. Os componentes constituídos por 5 ou mais carbonos são representados por uma reação, através de uma média ponderada pela fração molar destes produtos (MOAZAMI *et al.*, 2015). O produto desta reação possui uma fórmula molecular média na forma C_{6,05}H_{12,36} (MARVAST *et al.*, 2005). Desta maneira, a partir desta aproximação, as reações consideradas são descritas pelas Eqs. (2.7) a (2.13) e (2.5).



Na segunda abordagem, semi-empírica (RAFIQ *et al.*, 2011), a cinética é dividida em duas partes. Há uma expressão matemática para descrever a taxa de consumo global de CO na reação de Fischer-Tropsch, assim como na taxa de consumo de CO na reação de *shift* da água. A quantidade de cada produto formado é estabelecida de acordo com uma regra de distribuição.

As expressões de consumo global são determinadas de acordo com a abordagem para determinar mecanismos catalíticos heterogêneos. Assume-se uma sequência de etapas elementares na reação. Em seguida, as leis de velocidades são escritas para as etapas individuais, assumindo que todas as etapas são reversíveis. Finalmente, uma etapa limitante é postulada, e as etapas que não são limitantes da velocidade são utilizadas para eliminar todos

os termos dependentes do grau de cobertura da superfície catalítica (FOGLER, 1999). Usualmente chamada de modelo cinético de LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) (HINSHELWOOD, 1940) (HOUGEN e WATSON, 1943). A reação base para formar a expressão da taxa global da FTS é a formação do monômero metileno (Eq. (2.15)) e a taxa de WGS é a reação representada pela Eq. (2.5).



Os reagentes se adsorvem na superfície do catalisador, através de posteriores dissociações e associações o monômero metileno é formado. A sequência das reações, apresentada na Tabela 1, exemplifica as etapas elementares que podem ser adotadas (VAN DER LAAN e BEENACKERS, 2000). A primeira etapa consiste na adsorção dos reagentes, em que o CO adsorve-se molecularmente (Eq. (2.15)) e o H₂ adsorve-se dissociativamente, Eq. (2.16). Monóxido de carbono adsorvido reage com o hidrogênio adsorvido para formar o radical formila, Eq. (2.17). A adição de mais uma molécula de hidrogênio adsorvido dissocia o radical formila em carbono adsorvido e H₂O adsorvida, Eq. (2.18). Adicionando consecutivamente mais duas moléculas de hidrogênio adsorvido, ocorre a formação do monômero metileno Eqs. (2.19) e (2.20). Por fim, a água desorve-se da superfície do catalisador, Eq. (2.21). Tratamento semelhante é feito para a reação de *shift* da água, Eq. (2.5).

Tabela 1: Exemplo de etapas elementares para formação do monômero metileno.

Número	Etapas elementares	Equação
1	$CO + \theta \leftrightarrow CO\theta$	(2.15)
2	$H_2 + 2\theta \leftrightarrow 2H\theta$	(2.16)
3	$CO\theta + H\theta \leftrightarrow HCO\theta + \theta$	(2.17)
4	$HCO\theta + H\theta \leftrightarrow C\theta + H_2O\theta$	(2.18)
5	$C\theta + H\theta \leftrightarrow CH\theta + \theta$	(2.19)
6	$CH\theta + H\theta \leftrightarrow CH_2\theta + \theta$	(2.20)
7	$H_2O + \theta \leftrightarrow H_2O\theta$	(2.21)

Assim como no exemplo da Tabela 2, muitos outros mecanismos de reação podem ser considerados e várias expressões matemáticas podem ser derivadas para a taxa global de reação. A Tabela 3 resume uma lista de exemplos de algumas encontradas na literatura. Assim como o tratamento empírico, as constantes cinéticas são ajustadas com dados experimentais em diferentes condições de operação.

Em seguida, em função da geração de uma grande variedade de produtos, introduz-se uma regra de distribuição dos produtos da reação. A reação de Fischer-Tropsch é classificada

como uma reação de polimerização. Para esse tipo de reação se faz uso de uma função de distribuição de massa na forma tal como:

$$f_w(x) = \alpha^2 x(1 - \alpha)^{x-1} \quad (2.22)$$

onde x é um parâmetro caracterizado pelo tamanho da cadeia polimérica, como por exemplo a massa molar relativa ou grau de polimerização e o α é um parâmetro positivo ajustado. Por vez referida como distribuição de Shultz-Flory (IUPAC, 2012).

Tabela 2: Lista de equações da taxa global para o consumo do gás de síntese.

Número	Expressão cinética	Referência	Equação
1	$r_{FT} = kP_{H_2}$	DRY, SHINGLES e BOSHOF, 1972	(2.23)
2	$r_{FT} = \frac{kP_{CO}P_{H_2}}{P_{CO} + KP_{H_2O}}$	ATWOOD e BENNETT, 1979	(2.24)
3	$r_{FT} = \frac{kP_{CO}P_{H_2}^2}{P_{CO}P_{H_2} + KP_{H_2O}}$	HUFF e SATTERFIELD, 1984	(2.25)
4	$r_{FT} = \frac{kP_{CO}P_{H_2}^2}{1 + aP_{CO}P_{H_2}^2}$	ANDERSON, 1956	(2.26)
5	$r_{FT} = \frac{kP_{CO}P_{H_2}}{P_{CO} + KP_{CO_2}}$	ZIMMERMAN e BUKUR, 1990	(2.27)
6	$r_{FT} = \frac{kP_{H_2}P_{CO}}{P_{CO} + K_1P_{H_2O} + K_2P_{CO_2}}$	NETTELHOFF <i>et al.</i> , 1985	(2.28)
7	$r_{FT} = \frac{kP_{CO}^{1/2}P_{H_2}^{1/2}}{(1 + K_1P_{CO}^{1/2} + K_2P_{H_2}^{1/2})^2}$	SARUP e WOJCIECHOWSKI, 1989	(2.29)
8	$r_{FT} = \frac{kP_{CO}P_{H_2}^{1/2}}{(1 + K_1P_{CO} + K_2P_{H_2}^{1/2})^2}$	WOJCIECHOWSKI, 1988	(2.30)
9	$r_{FT} = \frac{kP_{CO}P_{H_2}}{(1 + KP_{CO})^2}$	YATES e SATTERFIELD, 1991	(2.31)
10	$r_{FT} = \frac{kP_{CO}P_{H_2}}{1 + aP_{CO}}$	ATASHI <i>et al.</i> , 2010	(2.32)

Expandindo a distribuição de polímeros para a reação de Fischer-Tropsch, é considerada adições unitárias de moléculas de carbono em uma cadeia carbônica crescente (ANDERSON, FRIEDEL e STORCH, 1951), conhecida como distribuição de Anderson-Shultz-Flory. Assim, a seletividade dos produtos com n carbonos pode ser descrita pela Eq. (2.41). Fazendo um paralelo com a distribuição de Shultz-Flory, o α representa a probabilidade de crescimento da cadeia de carbonos. O valor de alfa, geralmente, é determinado experimentalmente com a linearização da Eq. (2.41), assim aplicando logaritmo, a equação de distribuição assume a seguinte forma:

$$\frac{S_{C_n}}{n} = (1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1} \quad (2.33)$$

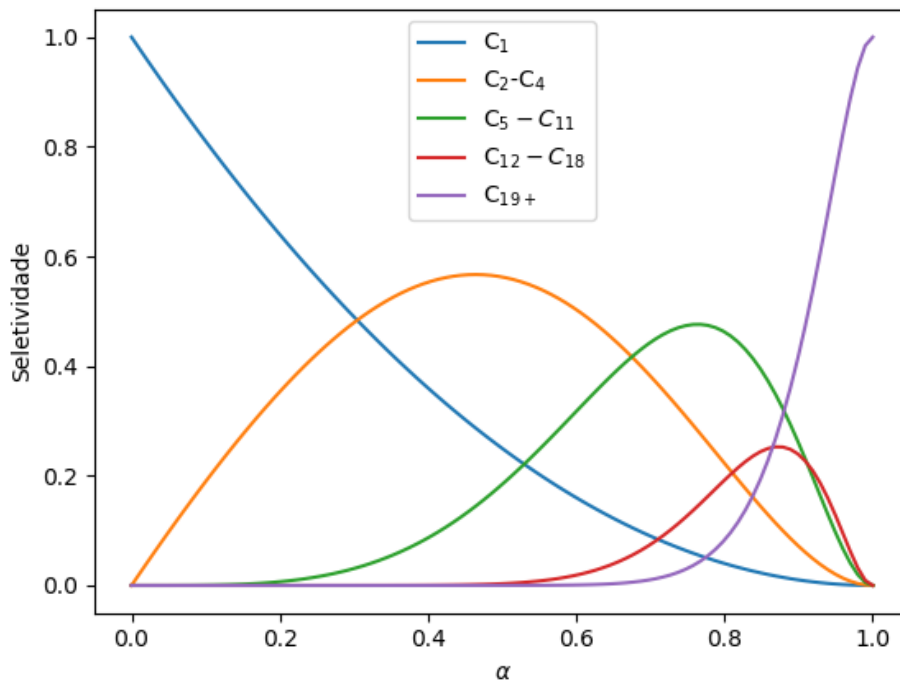
$$\ln\left(\frac{S_n}{n}\right) = n \ln \alpha + \ln\left[\frac{(1 - \alpha)^2}{\alpha}\right] \quad (2.34)$$

onde o coeficiente angular representa o valor da probabilidade de crescimento da cadeia de carbonos. As Figuras 6 e 7 mostram o comportamento da Eq. (2.33) e comparam a distribuição de produtos com dados experimentais (VISCONTI *et al.*, 2007) e com a distribuição ASF, respectivamente.

O modelo de distribuição ASF considera que o α é independente do número de carbonos (VAN DER LAAN e BEENACKERS, 1999). A taxa de cada componente formado é uma função do α e da taxa global de reação:

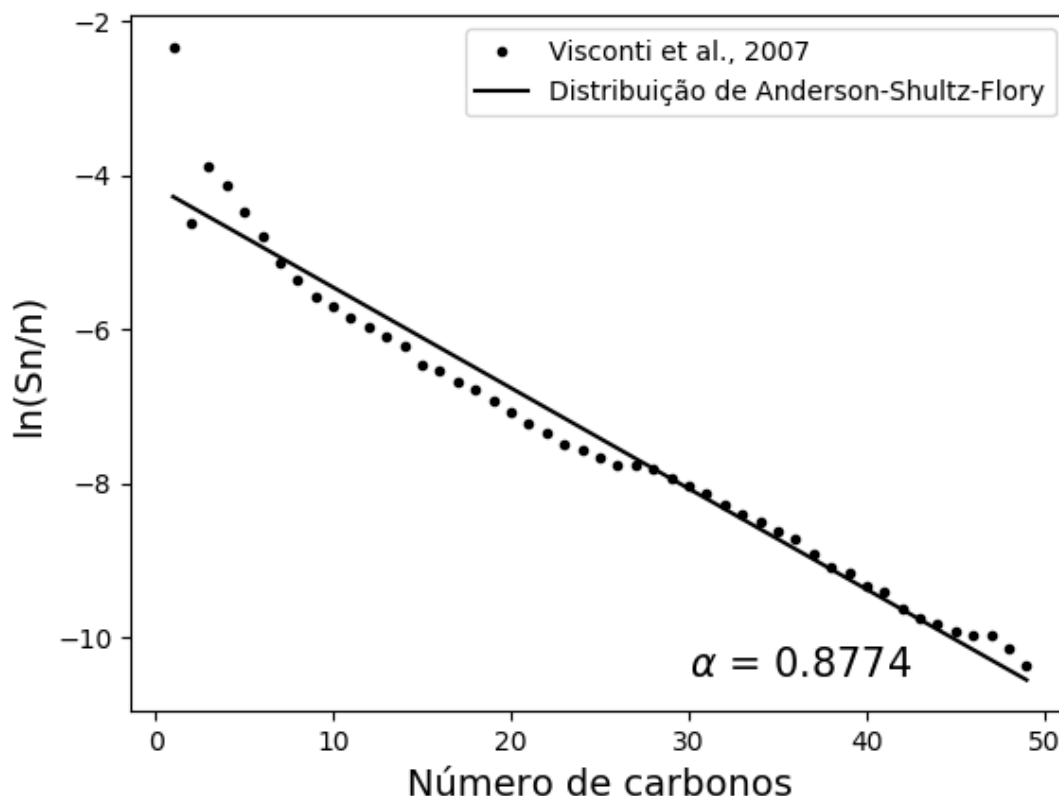
$$r_{C_n} = \frac{(1 - \alpha) \alpha^{n-1} r_{FT}}{1 + \sum_{p=1}^N \alpha^p} \quad (2.35)$$

Figura 6: Seletividade dos produtos da reação em função do α .



Porém, desvios significativos são extensivamente reportados na literatura, principalmente na produtividade de metano que é subestimada e nos produtos C_2 que são superestimados (LEE e CHUNG, 2012). Neste caso, a taxa destas duas variedades de produtos são tratadas de forma diferente. De acordo com a literatura, a taxa de produção de metano e C_2 pode ser descrita de acordo com a lei de potência multiplicada pela taxa global da reação (PHILLIPE *et al.*, 2009; RAFIQ *et al.*, 2011; SADEQZADEH *et al.*, 2012).

Figura 7: Distribuição de produtos experimental. T = 230 °C; H₂/CO = 2,1 mol/mol; P = 20 bar; GHSV = 4000 Nml/g_{cat}.h (VISCONTI *et al.*, 2007).



Outra maneira de contabilizar estes desvios é considerar que a probabilidade de crescimento da cadeia de carbono é dependente do tamanho da cadeia do hidrocarboneto produzido. Assim, a taxa de cada produto é uma função de cada alfa e da taxa global de reação dadas por (LEE e CHUNG, 2012),

$$r_{C_1} = \frac{(1 - \alpha_1)r_{FT}}{1 + \sum_{p=1}^N \left(\prod_{q=1}^p \alpha_q \right)} \quad (2.36)$$

$$r_{C_n} = \frac{(1 - \alpha_n) \left[\prod_{k=1}^{n-1} \alpha_k \right] r_{FT}}{1 + \sum_{p=1}^N \left(\prod_{q=1}^p \alpha_q \right)} \quad (2.37)$$

A terceira maneira de descrever a cinética da reação de Fischer-Tropsch é completamente baseada nos mecanismos de reação. Já que a FTS é uma complexa rede de reações em série e paralelo envolvendo diferentes extensões (YANG *et al.*, 2003). Desta maneira, o modelo de distribuição de produtos (distribuição ASF) é substituído por expressões fundamentadas em princípios mecanísticos, onde geralmente é usado o modelo cinético LHHW. De maneira geral, as reações elementares na superfície do catalisador, dividem-se em cinco categorias, como:

- i. Adsorção dos reagentes na superfície do catalisador;
- ii. Etapa de iniciação da cadeia;
- iii. Etapa de crescimento (ou propagação) da cadeia;
- iv. Etapa de terminação da cadeia;
- v. Dessorção dos produtos.

Assim como na segunda abordagem, a configuração das etapas elementares pode assumir diversas formas. Do ponto de vista da variedade de produtos formados, geralmente se considera a formação de alcanos e alcenos, observado em YANG *et al.* (2003), VISCONTI *et al.* (2007), KWACK *et al.* (2011) e MOAZAMI *et al.* (2017a). Em alguns casos supõe-se também a formação de álcoois, como pode ser visto em TENG *et al.* (2006) e QIAN *et al.* (2013).

Tabela 3: Sequência de etapas elementares da reação de Fisher-Tropsch, segundo MOAZAMI *et al.* (2017b).

Etapa elementar	Categoria	Equação
$CO + \theta \leftrightarrow CO\theta$	Adsorção	(2.38)
$H_2 + 2\theta \leftrightarrow 2H\theta$	Adsorção	(2.39)
$CO\theta + H\theta \leftrightarrow HCO\theta + \theta$	Iniciação	(2.40)
$HCO\theta + H\theta \leftrightarrow HCOH\theta + \theta$	Iniciação	(2.41)
$HCOH\theta + \theta \leftrightarrow CH\theta + OH\theta$	Iniciação	(2.42)
$OH\theta + H\theta \leftrightarrow H_2O + 2\theta$	Terminação (água)	(2.43)
$CH\theta + H\theta \leftrightarrow CH_2\theta + \theta$	Iniciação	(2.44)
$CH_2\theta + H\theta \rightarrow CH_3\theta + \theta$	Iniciação (alcanos)	(2.45)
$CH_3\theta + H\theta \rightarrow CH_4 + \theta$	Terminação (metano)	(2.46)
$CH_2\theta + CH_2\theta \rightarrow C_2H_4 + 2\theta$	Terminação (etileno)	(2.47)
$CH_2\theta + CH\theta \rightarrow C_2H_3\theta + \theta$	Iniciação (alcenos)	(2.48)
$C_{n-1}H_{2n-1}\theta + CH_2\theta \rightarrow C_nH_{2n+1}\theta + \theta; n \geq 2$	Propagação (alcanos)	(2.49)
$C_nH_{2n+1}\theta + H\theta \rightarrow C_nH_{2n+2} + 2\theta$	Terminação (alcanos)	(2.50)
$C_{n-1}H_{2n-3}\theta + CH_2\theta \rightarrow C_nH_{2n-1}\theta + \theta; n \geq 3$	Propagação (alcenos)	(2.51)
$C_nH_{2n-1}\theta + H\theta \rightarrow C_nH_{2n} + 2\theta$	Terminação (alcenos)	(2.52)

Para elucidar esta abordagem cinética, tomemos como exemplo um dos mecanismos propostos, vide na Tabela 3, por MOAZAMI *et al.* (2017b). Inicialmente os reagentes adsorvem-se à superfície do catalisador, Eqs. (2.38) e (2.39). Hidrogênio adsorvido é adicionado duplamente ao CO adsorvido formando o radical hidroximetileno, Eqs. (2.40) e

(2.41). Em seguida, este dissocia-se nos radicais metilidino e hidroxila, Eq. (2.42). Após outra adição de hidrogênio, tem-se a unidade básica metileno, Eq. (2.44). Combinando com outro metileno gera-se o composto etileno, Eq. (2.47). Para os alcanos, o encerramento da etapa de iniciação da cadeia se dá com a formação da metila pela adição de um hidrogênio ao metileno, Eq. (2.45). Por meio de mais uma adição de hidrogênio há a produção de metano, Eq. (2.46). Já para os alcenos, o fim da etapa de iniciação decorre da reação do metileno com o metilidino formando o radical vinila, Eq. (2.47). Na etapa de propagação, há a adição múltipla do radical metileno aos radicais metila e vinila para os alcanos, Eq. (2.49) e alcenos, Eq. (2.51), respectivamente. Finalmente, na etapa final produz-se os alcanos, Eq. (2.50) e os alcenos, Eq. (2.52).

A equação global da taxa é determinada da mesma maneira que a abordagem semi-empírica. Para o conjunto de reações da Tabela 4, a expressão que descreve a taxa de consumo global, sendo que a etapa limitante é a reação da Eq. (2.41), é representada pela Eq. (2.53) (MOAZAMI *et al.*, 2017b). As taxas de formação dos produtos são funções das frações dos intermediários na superfície do catalisador, Eqs. (2.54) a (2.57). Maiores detalhes no cálculo das frações dos intermediários estão disponíveis em MOAZAMI *et al.* (2017b).

$$r_{FT} = \frac{aP_{CO}P_{H_2}}{\left(1 + bP_{CO} + cP_{H_2}^{1/2} + d\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1/2}} + eP_{CO}P_{H_2}^{1/2} + f\frac{P_{CO}P_{H_2O}}{P_{H_2}^{1/2}} + gP_{CO} + hP_{CO}P_{H_2}^{1/2}\right)^2} \quad (2.53)$$

$$r_{CH_4} = k_{metano}\theta_{CH_3}\theta_H \quad (2.54)$$

$$r_{C_2H_4} = k_{etileno}\theta_{CH_2}^2 \quad (2.55)$$

$$r_{C_nH_{2n}} = k_{alcenos}\theta_{C_nH_{2n-1}}\theta_H \quad (2.56)$$

$$r_{C_nH_{2n+2}} = k_{alcanos}\theta_{C_nH_{2n+1}}\theta_H \quad (2.57)$$

2.2.2 Reação de deslocamento da água

Além da descrição empírica da cinética, a reação de deslocamento da água, Eq. (2.5) também pode ser representada por meio de mecanismos de reação. Assim como na cinética da reação de Fischer-Tropsch, há diferentes expressões matemáticas para a equação da taxa, dependendo de qual mecanismo de reação é adotado. Algumas destas equações podem ser visualizadas na Tabela 4.

Sob as condições de operação típicas da reação de Fischer-Tropsch, a reação de *shift* da água é considerada uma reação de equilíbrio ou perto do equilíbrio, logo a reação inversa deve

ser levada em conta (VAN DER LAAN e BEENACKERS, 1999). Esta consideração pode ser observada pela aparição da constante de equilíbrio nas equações da taxa, cujo valor é uma função da temperatura. Podendo ser calculado pela combinação das equações que relacionam o equilíbrio com a energia livre de formação no estado padrão, Eq. (2.63) e a clássica equação de Van't Hoff para o cálculo do equilíbrio em outras temperaturas, Eq. (2.64). Porém para temperaturas relativamente pequenas esta equação é complicada. Uma simplificação que gera excelentes resultados para a faixa de temperatura de 200 a 300°C é a Eq. (2.65) (GRAAF *et al.*, 1985).

$$\ln K_{WGS}^o = -\frac{\Delta G_{WGS}^o}{RT} \quad (2.58)$$

$$\ln \frac{K_{WGS}}{K_{WGS}^o} = -\frac{\Delta H_{WGS}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_p} \right) \quad (2.59)$$

$$\log K_{WGS} = \frac{2073}{T} - 2,029 \quad (2.60)$$

Tabela 4: Lista de estudos cinéticos para a reação de "shift" da água.

Número	Expressão cinética	Referência	Equação
1	$r_{WGS} = k_{WGS} \left(P_{CO} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{WGS} P_{H_2O}} \right)$	SINGH e SARAF, 1977	(2.61)
2	$r_{WGS} = k_{WGS} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{WGS}} \right)$	MOE, 1962	(2.62)
3	$r_{WGS} = k_{WGS} \frac{(P_{CO} P_{H_2O} - P_{H_2}^{1/2} P_{CO_2} / K_{WGS})}{(1 + a P_{H_2O} / P_{H_2}^{1/2})^2}$	LOX e FROMENT, 1993b	(2.63)
4	$r_{WGS} = k_{WGS} \frac{(P_{CO} P_{H_2O} - P_{H_2} P_{CO_2} / K_{WGS})}{P_{CO} P_{H_2} + a P_{H_2O}}$	SHEN, ZHOU e ZHANG, 1994	(2.64)
5	$r_{WGS} = k_{WGS} \frac{(P_{CO} P_{H_2O} - P_{H_2} P_{CO_2} / K_{WGS})}{P_{CO} + a P_{H_2O} + b P_{CO_2}}$	ZIMMERMAN e BUKUR, 1990	(2.65)

2.3 Aspectos operacionais

O estudo cinético da reação de Fischer-Tropsch se estabelece em diversos aspectos. O resultado da reação vai depender principalmente do tipo de catalisador, das condições de operação e do tipo de reator utilizado. O resultado é avaliado na quantidade de reagente que é consumido e na distribuição dos produtos. Definidas como conversão e seletividade, respectivamente.

Do ponto de vista industrial, existe dois modos de operação de reatores Fischer-Tropsch. Em altas temperaturas (300-350°C), ou *High Temperature Fischer-Tropsch* (HTFT), com catalisadores de ferro para produção de gasolina e olefinas (alcenos) lineares de baixo peso molecular. Baixas temperaturas (200-250°C), *Low Temperature Fischer-Tropsch* (LTFT), usando catalisador de Ferro ou Cobalto para a produção de ceras de alto peso molecular (DRY, 2002).

2.3.1 Tipos de reatores

Os reatores podem ser classificados em duas classes, que são reatores de duas ou três fases, e leito catalítico estacionário ou móvel (DAVIS, 2002). Os reatores mais empregados, são ilustrados na Figura 8, e são:

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

Reatores de leito fixo são semelhantes à trocadores de calor. Neste tipo de reator, o catalisador encontra-se dentro dos tubos por onde passa o gás de síntese. O resfriamento ocorre do lado do casco. Utilizado majoritariamente na operação em baixa temperatura, já que em temperaturas maiores resultaria em maiores taxas de deposição de carvão na superfície catalítica, levando à desativação do catalisador (STEYNBERG et al., 2004).

Reatores de leito fluidizado são reatores em que a velocidade do gás reagente é tal que, os sólidos presentes encontram-se suspensos em seu interior. O resfriamento é realizado por tubos internos. Utilizado no modo de operação de alta temperatura, em função de distribuir o calor da reação de modo que a operação deste tipo de reator é muito próxima da isotérmica.

Aumentando a velocidade do gás reagente, ao ponto de arrastar as partículas sólidas do leito. Assim temos o funcionamento dos reatores de leito fluidizado circulante, em que as partículas de catalisador arrastadas retornam ao leito através de circulação interna. As partículas de catalisador são alimentadas pelo fundo do reator e lançadas para cima através do reator, junto com a mistura gasosa reagente, muito rapidamente, ao passo que o sistema de troca de térmica retira calor. Os sólidos são então separados do gás em um silo de sedimentação. Este tipo de reator é usado no modo de operação de altas temperaturas.

Figura 8: Tipos de reatores utilizados na síntese de Fischer-Tropsch



Já no leito de lama, gás reagente passa por uma fase líquida que contém as partículas catalíticas suspensas. O gás de síntese é alimentado no fundo do reator e atravessa o líquido formando bolhas, as quais aumentam a transferência de massa entre o gás e a superfície catalítica. Analogamente ao reator de leito fluidizado, caso a fase líquida apresente uma boa mistura, a operação é visualmente isotérmica (VAN DE LOOSDRECHT e BOTES, 2013) e o resfriamento é realizado com tubos internos. Porém esse tipo de reator é utilizado na operação em baixas temperaturas.

2.3.2 Catalisadores

As possibilidades de formulação do catalisador são inúmeras. As variações compreendem o agente catalítico, possível agente promotor e o suporte. A Tabela 5 ilustra a diversidade de experimentos realizados com diferentes tipos de catalisadores em alguns estudos cinéticos realizados ao longo dos anos.

O Ferro e o Cobalto são os principais agentes catalíticos estudados, em função dos seus baixos custos. De acordo com DRY (2002), a proporção de custo dos catalisadores é cerca de 1:250:1000:50000, para Fe:Ni:Co:Ru respectivamente. O catalisador de Níquel, apesar de alta atividade catalítica, gera alta concentração de metano em comparação aos de Ferro e Cobalto. Rutênio é o que apresenta as maiores seletividades em hidrocarbonetos de massa molar elevada, porém possui alto preço e assim como o Níquel é restrito a baixas temperaturas, já que do contrário produz grandes quantidades de metano (SHULTZ, 1999).

Tabela 5: Catalisadores utilizados em alguns estudos cinéticos da reação de Fischer –Tropsch.

Número	Referência	Catalisador
1	BRÖTZ, 1949	Co/MgO/ThO ₂ /Kieselguhr
2	DRY, SHINGLES E BOSHOF, 1972	Fe/K ₂ O/Al ₂ O ₃ /SiO ₂
3	YANG <i>et al.</i> , 1979	Co/CuO/Al ₂ O ₃
4	ATWOOD e BENNETT, 1979	FeO/Fe ₂ O ₃ /Fe/Al ₂ O ₃ /K ₂ O/SiO ₂ e Co/SiO ₂
5	SATTERFIELD <i>et al.</i> , 1985	Ferro fundido
6	LOX E FROMENT, 1993A	Fe ₂ O ₃ /CuO/K ₂ O/Na ₂ O/SiO ₂
7	VAN DER LAAN, 1999	Fe/Cu/K/SiO ₂
8	ZENNARO <i>et al.</i> , 2000	Co/TiO ₂
9	MONTAZER-RAHMATI, MEHDI E BARGAH-SOLEIMANI, 2001	Fe/Cu/K/SiO ₂ /H-ZSM-5
10	VISCONTI <i>et al.</i> , 2007	Co/Al ₂ O ₃
11	MAHMOUDI, 2015	Co/SiO ₂

O agente promotor, utilizado para aumentar a atividade do catalisador, é incorporado mais comumente nos catalisadores a base de Ferro, principalmente com a adição de Cobre e Potássio. Já o suporte não possui propriedade catalítica, sua função é mecânica/térmica, os mais usados na reação de Fischer-Tropsch são a Silica (SiO₂) e Alumina (Al₂O₃). Sua utilidade é servir de esqueleto ao agente catalítico garantindo a resistência mecânica e promover a estabilidade do conjunto protegendo a estrutura microcristalina do agente catalítico. Porém o tamanho dos poros do suporte é um grande influenciador na atividade do catalisador, devido a maior área superficial que o agente catalítico pode envolver (LIU *et al.*, 2009).

Um tipo de catalisador favorece um grupo de produtos enquanto que o outro catalisador proporciona uma outra distribuição, vide dados na Tabela 6. Catalisadores de ferro, favorecem a formação de alcenos lineares de pequena cadeia de carbonos ao passo que os de cobalto formam alcanos lineares de grande cadeia carbônica.

Especificamente para o Cobalto, a seletividade mais alta em alcanos se deve ao fato de que grande parte dos alcenos são readsorvidos aos sítios ativos do catalisador, desfazendo a

ligação dupla (SHULTZ, 1999). Além disso, a reação de *shift* possui baixa atividade. Ou seja, a água formada pela reação de Fischer-Tropsch é pouco convertida em CO₂ e H₂, o que pode influenciar a atividade e seletividade catalítica (ZHANG *et al.*, 1999). Outro fato é que as restrições na faixa de temperatura (200-250°C) se deve ao fato de que acima de 250°C a formação de metano é favorecida.

Tabela 6: Espectro de produtos em diferentes tipos de catalisadores (P = 20 bar). (* Ponto de ebulição)

Tipo de catalisador Temperatura (°C)	Ferro fundido 340	Ferro precipitado 235	Cobalto suportado 220
Seletividade			
CH ₄	8	3	4
C ₂ -C ₄	30	8,5	8
C ₅ -C ₆	16	7	8
C ₇ -160°C (PE*)	20	19	11
160°C-350°C (PE*)	16	17,5	22
+350°C (PE*)	5	51	46
Oxigenados solúveis em água	5	4	1
α	0,7	0,95	0,92
C ₃ +C ₄ (alcenos)	87	50	30
C ₅ -C ₁₂			
% Alcenos	70	64	40
% oxigenados	12	7	1
% aromáticos	5	0	0
C ₁₃ -C ₁₈			
% Alcenos	60	50	5
% oxigenados	10	6	1
% aromáticos	15	0	0

Fonte: Adaptada de DRY, 2001

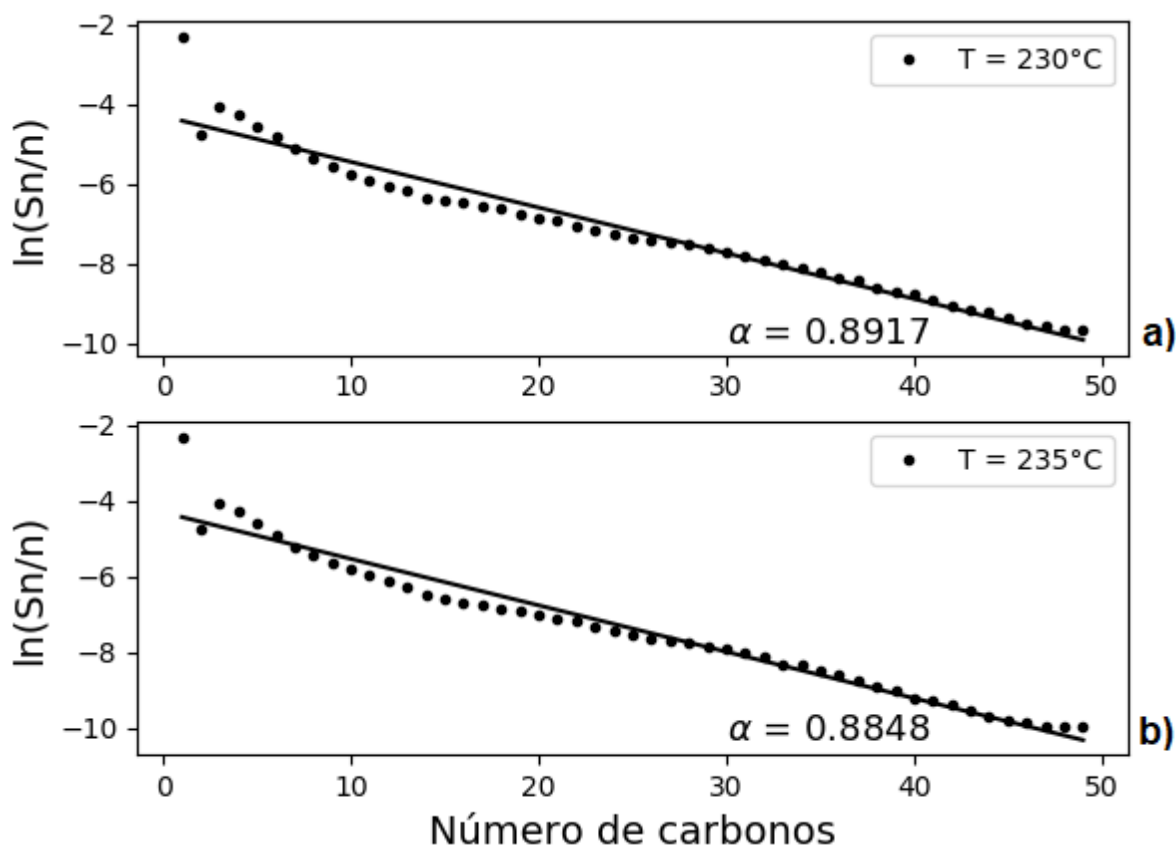
2.3.3 Condições de operação

Além da diversidade de catalisadores, relacionado com os estudos descritos na Tabela 7, as faixas de condições de operação estudadas são relativamente amplas conforme detalhado na Tabela 7. A temperatura é que mais apresenta variação nos estudos cinéticos, já que é um dos parâmetros mais importante na determinação da equação da taxa. A pressão é estudada, em média, na faixa de 10 a 20 bar, salvo em estudos iniciais (BRÖTZ, 1949), em que a pressão era a atmosférica. A relação entre os reagentes, bem como a temperatura, é importante para a cinética e geralmente é estudada na faixa de 2 moles de H₂ para 1 mol de CO entrando no reator.

Já mencionado anteriormente, o resultado da reação é influenciado pelas características do experimento. Todavia, há comportamentos que podem ser estudados, dependendo da variável que é avaliada.

Tabela 7: Faixa de condições de operação utilizados em alguns estudos cinéticos.

Número	Tipo de reator	Temperatura (K)	Pressão (bar)	H ₂ /CO
1	Leito fixo	458-473	1	2,0
2	Leito fixo	513	10-20	1,2-7,2
3	Leito fixo	508-543	17-55	1,0-3,0
4	Leito fixo	523-588	20	2,0
5	Leito de lama	507-521	7,9	1,0
6	Leito fixo	523-623	6-21	3,0-6,0
7	CSTR e leito de lama	523	15	0,67-2
8	Leito fixo	473	8,0-16	1,0-4,0
9	Leito fixo	563-583	15-23	0,76-1,82
10	Microreator	483-508	8-25	1,8-2,7
11	Leito fixo	503-543	10-25	2,0

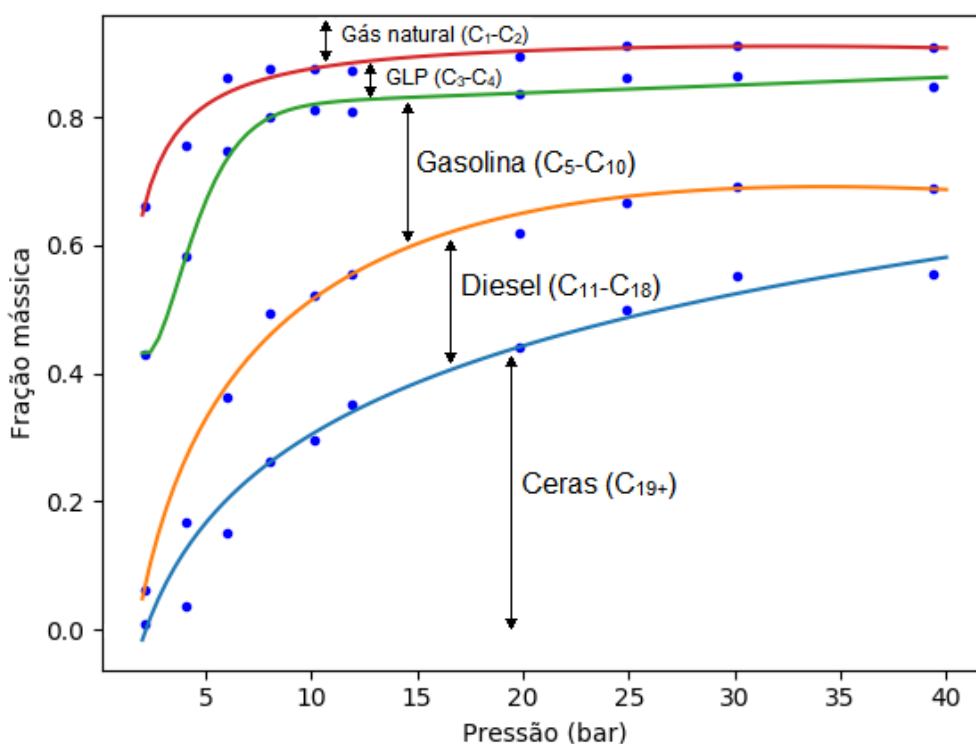
Figura 9: Efeito da temperatura na probabilidade de crescimento de cadeia: P = 20 bar, H₂/CO = 2,1, GHSV = 5000 NmL/gcat.h.

A temperatura influencia a taxa de dessorção dos produtos, o qual é um processo endotérmico. Um aumento na temperatura consequentemente aumenta a taxa de dessorção, assim como a etapa de terminação da cadeia. A taxa das etapas de hidrogenação, que possui efeito na terminação, também aumenta com a temperatura. Estes efeitos se refletem na diminuição do valor da probabilidade do crescimento da cadeia. Portanto os produtos serão de

menor cadeia carbônica (DE KLERK, 2008). Dados experimentais, ilustrados na Figura 9, realizados em um reator a base de Cobalto, de VISCONTI *et al.* (2007) destacam este comportamento, ainda que a variação de alfa seja pequena, já que as temperaturas do experimento são relativamente próximas.

O aumento da pressão favorece a produção dos hidrocarbonetos de cadeia longa, pois aumenta a concentração dos reagentes na superfície catalítica favorecendo a etapa de adsorção das moléculas. VAN BERGE e EVERSON (1997) avaliaram o efeito da pressão na distribuição dos produtos com catalisador de Cobalto, vide Figura 10, mostrando que a seletividade aumenta principalmente para a faixa das ceras (C_{19+}) e diesel ($C_{11}-C_{18}$). A partir de pressões de 10 bar a produção de gasolina (C_6-C_{10}) fica estável, assim como os produtos de menor cadeia de carbonos (gás natural e GLP).

Figura 10: Distribuição mássica acumulada dos produtos em função da pressão no reator para catalisador de cobalto, velocidade superficial constante e $T = 220^\circ\text{C}$



Fonte: Adaptado de VAN BERGE e EVERSON, 1997

Já para razão molar H_2/CO , na reação de Fischer-Tropsch, gás hidrogênio e monóxido de carbono são consumidos em uma certa taxa que depende dos produtos que estão sendo formados. Conforme os produtos vão ficando mais pesados, a relação se aproxima de 2, independentemente da classe de produto formado. A atividade da reação de deslocamento da água tem papel importante na razão molar, já que em temperaturas maiores é uma reação de

equilíbrio e a falta de H_2 ou CO podem ser compensadas. No caso de reatores a base de Cobalto, devido a, já mencionada, baixa atividade da reação *WGS*, a razão usual fica 2,05 a 2,15 e para catalisadores de Ferro é cerca de 1,65 (DRY, 2004).

2.4 Modelagem matemática

A modelagem de um reator químico está fundamentada nos princípios de balanços da massa e energia. O conjunto de equações a ser resolvido irá depender essencialmente do tipo de reator e do tipo das reações. BIRD et al. (1960) mostraram uma forma geral para a equação de balanço de massa,

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \nabla \cdot (C_j \mathbf{u}) + \nabla \cdot \mathbf{J}_j = r_j \quad (2.66)$$

onde o primeiro termo representa o acúmulo ou esgotamento, o segundo o transporte de massa por convecção, o terceiro o transporte de massa por difusão e o último termo a taxa de mudança devido a reação. Da mesma maneira, foi desenvolvida uma expressão rigorosa para o balanço de energia,

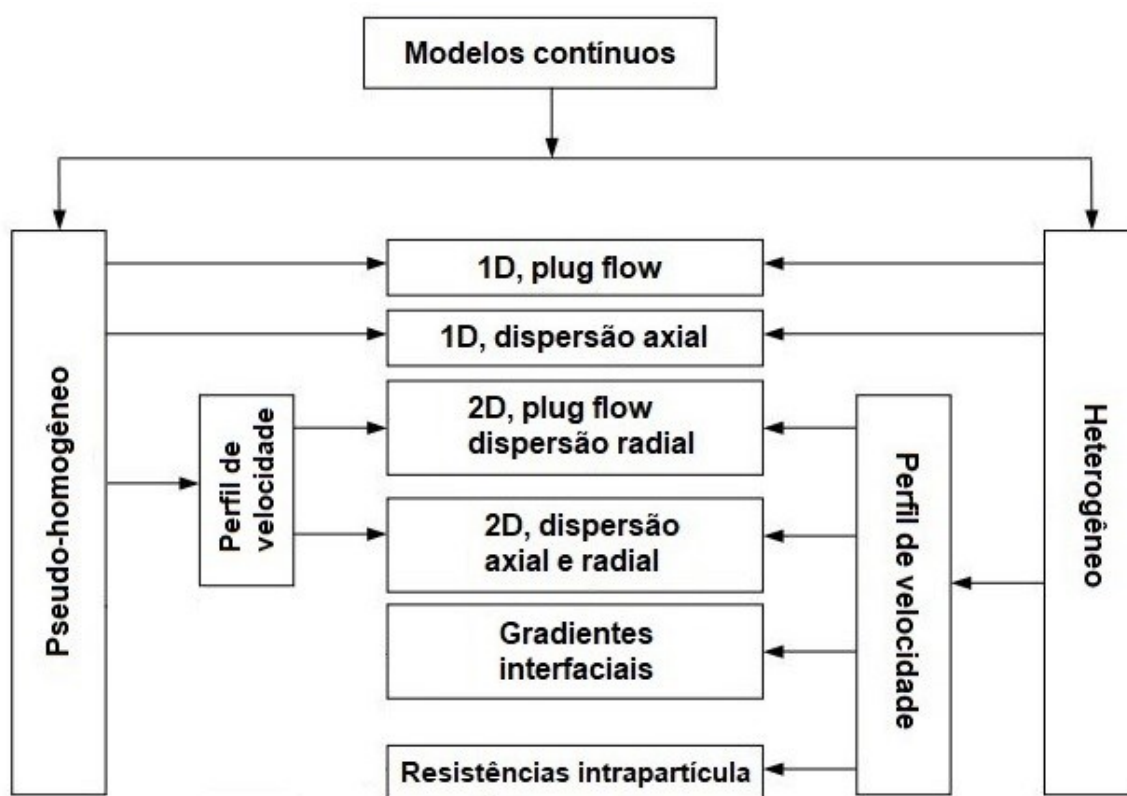
$$\sum_j M_j C_j C_{p_j} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla T \right) = \sum_i (-\Delta H_i) r_i + \nabla \cdot (\lambda \nabla T) - \sum_j \mathbf{J}_j \cdot \nabla H_j + Q_{rad} \quad (2.67)$$

onde termos de energia cinética, energia potencial e trabalho são frequentemente desconsiderados em reação ao calor das reações e os outros termos de troca de calor. A equação descreve a mudança de calor com o tempo, fluxo convectivo, efeito do calor devido as reações, transporte de calor por condução, transporte de calor por difusão e fluxo de calor por radiação. O último termo é muitas vezes desconsiderado, exceto em casos em que reatores de leito fixo operam em altas temperaturas, porém é geralmente agrupado com a condução e outros mecanismos de transporte de calor em uma condução de calor efetiva (FROMENT e BISCHOFF, 1990).

Do ponto de vista de classificação de reações químicas, a reação de Fischer-Tropsch é classificada como uma reação catalítica e heterogênea (LEVENSPIEL, 2000), além de uma reação múltipla. Assim sendo, para definir as equações que descrevem o processo resta estabelecer o tipo de reator. Dentre os quatro reatores mais utilizados no processo de Fischer-Tropsch, o reator de leito fixo representa grande parte dos estudos em modelagem matemática. Para esse caso específico, Froment e Bischoff (1990) dividem os modelos matemáticos em duas categorias: modelo pseudo-homogêneo e heterogêneo. Modelos pseudo-homogêneos não

levam em conta explicitamente a presença do catalisador, enquanto que modelos heterogêneos, levam em consideração equações separadas para fluido e catalisador. Em cada categoria os modelos ainda podem ser divididos em subcategorias, dependendo da sua complexidade. Uma classificação geral é dada na Figura 11.

Figura 11: Classificação de modelos contínuos.



Fonte: Adaptado de IORDANIDIS, 2002

O grau de complexidade do modelo é determinado pela maneira como os fenômenos são incorporados nas equações, através de suposições. Os fenômenos podem ser classificados nas seguintes categorias:

- Difusão de calor e massa intra-partícula;
- Troca de calor e massa entre partícula de catalisador e fluido;
- Convecção do fluido;
- Dispersão de massa e calor na fase fluida;
- Condução na fase sólida;
- Troca de calor externa.

2.4.1 Pseudo-homogêneo

Os modelos pseudo-homôgeneos partem do princípio de que a superfície do catalisador está totalmente exposta as condições do fluido. Ou seja, no fluido e na superfície do catalisador possui temperatura e concentrações iguais. Portanto, neste modelo os fenômenos, difusão intra-partícula e troca de calor e massa entre catalisador e fluido são desconsiderados.

Considerando regime permanente para o caso unidimensional, as equações de continuidade e de energia podem ser descritas por,

$$D_{ez} \frac{d^2 C_j}{dz^2} - \frac{d(u_s C_j)}{dz} - \rho_b r_j = 0 \quad (2.68)$$

$$\lambda_{ez} \frac{d^2 T}{dz^2} - \rho_f u_s C_p \frac{dT}{dz} + \rho_b \sum_i (-\Delta H_i) r_i - \frac{4U}{d_t} (T - T_w) = 0 \quad (2.69)$$

considerando os fenômenos de dispersão apenas na direção axial. Condução na fase sólida e convecção do fluido estão compreendidos nos coeficientes efetivos, a troca de calor externa é determinada pelo termo que possui o coeficiente global de troca térmica. As condições de contorno são:

$$\begin{aligned} u_s (C_{j0} - C_j) &= -D_{ez} \frac{dC_j}{dz} \quad \text{em } z = 0 \\ \rho_f u_s C_p (T_0 - T) &= -\lambda_{ez} \frac{dT}{dz} \\ \frac{dC_j}{dz} &= \frac{dT}{dz} = 0 \quad \text{em } z = L \end{aligned}$$

Já para casos bidimensionais, considerando a dispersão de calor e massa apenas na direção radial e regime permanente junto com as condições de contorno tem-se,

$$D_{er} \left(\frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) - \frac{\partial(u_s C_j)}{\partial z} - \rho_b r_j = 0 \quad (2.70)$$

$$\lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \rho_f u_s C_p \frac{dT}{dz} + \rho_b \sum_i (-\Delta H_i) r_i = 0 \quad (2.71)$$

$$C_j = C_{j0}; \quad T = T_0 \quad \text{em } z = 0 \text{ e } 0 \leq r \leq d_t/2$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial r} = 0 \quad \text{em } r = 0 \text{ e } r = d_t/2$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{em } r = 0 \text{ e para todo } z$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{\alpha_w}{\lambda_{er}} (T_{r=d_t/2} - T_w) \quad \text{em } r = d_t/2$$

Da mesma maneira que o unidimensional, a condução de calor na fase sólida e a convecção estão compreendidas nos coeficientes efetivos, com a distinção de que são na direção radial. Além de que o termo de troca de calor externo passa a ser condição de contorno.

2.4.2 Heterogêneos

Em casos de reações rápidas com significativo efeito térmico, pode ser necessário distinguir condições no fluido e na superfície do catalisador ou até no interior do catalisador (FROMENT e BISCHOFF, 1990). O primeiro tratamento leva em conta apenas os gradientes interfaciais. Assim teremos um conjunto de equações diferenciais para a fase fluida e para a fase sólida um sistema de equações.

Em casos que as resistências de transferência de massa e calor no interior da partícula do catalisador são importantes, a taxa de reação não é uniforme ao longo da partícula. As equações prévias não descrevem mais o sistema adequadamente. Para descrever os gradientes de temperatura e concentração dentro da partícula, as equações da fase sólida são substituídas. Neste caso, uma partícula é considerada, e não o sólido como um todo. O formato da partícula também é determinante para os perfis.

2.4.3 Modelos aplicados em reatores de Fischer-Tropsch

Da perspectiva de pesquisa científica, a reação de Fischer-Tropsch possui diversos campos em que é estudada. Tópicos com alto interesse acadêmico são preparação e desativação de catalisadores, estudos em mecanismo e cinética de reação, ferramentas sofisticadas como ciência de superfície, modelagem molecular e cinética transiente (VAN DE LOODRECHT *et al.*, 2013).

Além destes campos de pesquisa, a modelagem computacional tem um papel importante na área, porque consegue simular fenômenos que, em alguns casos, não podem ser desprezados, especialmente os fenômenos de transporte: quantidade de movimento, calor e massa. Assim, o grau de complexidade do modelo matemático adotado será dependente dos objetivos do estudo. A Tabela 8 mostra alguns exemplos destes estudos, no qual temos a cinética adotada e o tipo de modelo matemático que foi adotado. Todos os artigos utilizam Cobalto como catalisador e reator de leito fixo na modelagem.

Analisando a literatura, os estudos possuem um viés mais químico, ou seja, propor uma cinética de reação e validar com dados experimentais, enquanto que o modelo matemático tende a ser mais simplificado. Modelos pseudo-homogêneos, unidimensionais, isotérmicos e sem

dispersão, como em MOAZAMI *et al.* (2015), ou ainda, em modelos ainda mais simplificados, em que a diferencial é sobre a massa do catalisador e não o comprimento do reator (VISCONTI *et al.*, 2013).

Tabela 8: Lista de modelos matemáticos utilizados em artigos sobre a reação de Fischer-Tropsch.

Referência	Cinética	Modelo	
		Tipo	Suposições
CHABOT <i>et al.</i> , 2015	Semi-empírica	Heterogêneo	2D, gradientes interfaciais, em CFD
GHOURI <i>et al.</i> , 2016	Mecanística	Pseudo-homogêneo	1D, sem dispersão
HAARLEMMER E BENSABATH, 2015	Mecanística	Pseudo-homogêneo	1D, sem dispersão
IRANKHAH <i>et al.</i> , 2007	Semi-empírica	Pseudo-homogêneo	1D, isotérmico, sem dispersão
JALILZADEH e MOQADAM, 2017	Mecanística	Pseudo-homogêneo	1D, isotérmico, sem dispersão
JESS e KERN, 2009	Semi-empírica	Pseudo-homogêneo	2D, c/ dispersão radial
KWACK, 2011	Mecanística	Pseudo-homogêneo	1D, sem dispersão
MÉNDEZ e ANCHEYTA, 2019	Empírica	Pseudo-homogêneo	1D, dinâmico
MOAZAMI <i>et al.</i> , 2015	Empírica	Pseudo-homogêneo	1D, isotérmico, sem dispersão
MOAZAMI <i>et al.</i> , 2017a	Empírica e mecanística	Pseudo-homogêneo	1D, isotérmico, sem dispersão
MOSAYEBI, MEHRPOUYA e ABEDINI, 2017	Mecanística	Pseudo-homogêneo	1D, isotérmico, sem dispersão
PHILLIPPE <i>et al.</i> , 2009	Semi-empírica	Pseudo-homogêneo	2D, c/ dispersão radial
RAFIQ <i>et al.</i> , 2011	Semi-empírica	Pseudo-homogêneo	2D, c/ dispersão radial
SHIN <i>et al.</i> , 2015	Semi-empírica	Heterogêneo	2D, gradientes interfaciais, em CFD
SADEQZADEH <i>et al.</i> , 2012	Semi-empírica	Heterogêneo	1D, sem dispersão
VISCONTI <i>et al.</i> , 2007	Mecanística	Pseudo-homogêneo	1D, isotérmico, sem dispersão
VISCONTI e MASCELLARO, 2013	Semi-empírica	Pseudo-homogêneo	1D, isotérmico, sem dispersão
VISCONTI <i>et al.</i> , 2016	Empírica	Pseudo-homogêneo	1D, isotérmico, sem dispersão
YANG <i>et al.</i> , 2003	Mecanística	Pseudo-homogêneo	1D, isotérmico, sem dispersão
ZENNARO, TAGLIABUE e BARTHOLOMEW, 2000	Empírica e semi-empírica	Pseudo-homogêneo	1D, isotérmico, sem dispersão

Quando o estudo é mais voltado fenômenos de transporte, há a adição do balanço de energia (KWACK, 2011), acréscimo de mais uma dimensão e dispersão na direção radial (JESS e KERN, 2009). Em casos em que o modelo considerado é heterogêneo, se faz uso de softwares em fluidodinâmica como em CHABOT *et al.* (2015) e SHIN *et al.* (2015).

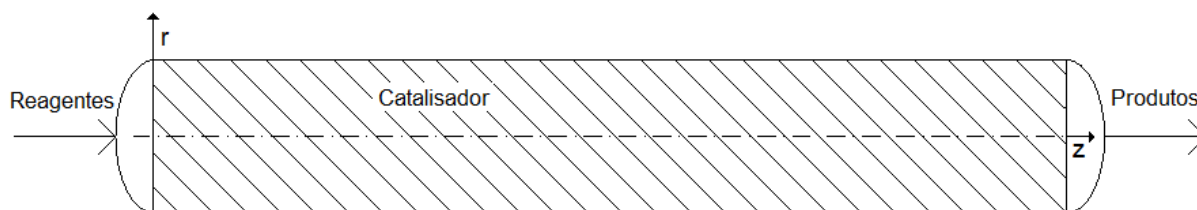
3. MATERIAIS E MÉTODOS

Previamente aos modelos matemáticos que serão adotados, e em virtude do grande número de possibilidades em que a reação de Fischer-Tropsch pode ser conduzida, em termos de operação, reator e catalisador, o sistema que será utilizado será em baixa temperatura ou *LTFT*, catalisador de Cobalto e reator de leito fixo. A cinética das reações será do tipo semi-empírica. Os modelos serão pseudo-homogêneo unidimensional e bidimensional.

3.1 Reator

A Figura 12 ilustra de forma simplificada o reator de leito fixo, ou o domínio em que os modelos são aplicados. Observe que o domínio é cilíndrico, os reagentes entram com uma certa temperatura, pressão e composição. Ao longo do volume, ou massa do catalisador no reator, a reação ocorre. Ao final do domínio tem-se os produtos da reação, temperatura e pressão final.

Figura 12: Representação do domínio de um reator de leito fixo



3.2 Reações

As reações consideradas podem ser observadas na Tabela 9, produzindo 49 hidrocarbonetos, mais a reação de *shift* da água. Não haverá distinção de parafinas e olefinas, embora a propriedade física de cada produto será considerada de alcanos, pois, em geral a relação parafinas/olefinas produzidas é 4:1 a 3:1 (SCHULTZ, 2007).

Tabela 9: Lista de reações consideradas.

i	Reação
1	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
2	$2CO + 5H_2 \rightarrow C_2H_6 + 2H_2O$
3	$3CO + 7H_2 \rightarrow C_3H_8 + 3H_2O$
$\vdots$	$\vdots$
49	$49CO + 99H_2 \rightarrow C_{49}H_{100} + 49H_2O$
50	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

3.3 Cinética

A cinética adotada para expressar as taxas globais de *FTS* e *WGS* será de acordo com YATES e SATTERFIELD (1991) e SINGH e SARAF (1977), respectivamente. As expressões matemáticas podem ser expressas por:

$$r_{FT} = \frac{k P_{CO} P_{H_2}}{(1 + K P_{CO})^2} \quad (2.72)$$

$$r_{WGS} = k_{WGS} \left(C_{CO} - \frac{C_{H_2} C_{CO_2}}{K_{WGS} C_{H_2O}} \right) \quad (3.73)$$

A dedução da expressão da taxa global de FTS, a partir da abordagem LHHW, pode ser vista no Apêndice A.1.1. A constante cinética do FTS é dependente da temperatura e segue a equação de Arrhenius modificada para FTS:

$$k = k_0 e^{\left[-\frac{E_{FT}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{503,15} \right) \right]} \quad (3.2)$$

$$k_{WGS} = k_{WGS0} e^{\left[-\frac{E_{WGS}}{RT} \right]} \quad (3.3)$$

$$\log K_{WGS} = \frac{2073}{T} - 2,029 \quad (2.73)$$

onde a constante de adsorção é independente da temperatura (VISCONTI e MASCELLARO, 2013). Já a constante cinética da reação WGS obedece a equação clássica de Arrhenius, Eq. (3.3), enquanto que a constante de equilíbrio pode ser calculada pela Eq. (2.73) (RAFIQ *et al.*, 2011). Os valores dos fatores de frequência e energias de ativação podem ser encontrados na Tabela A.2 em Apêndice A.2. A distribuição dos produtos é considerada dependente do número de carbonos. Os alfas são divididos em 4 valores representativos:

$$\alpha_n = \begin{cases} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_{3-8} \\ \alpha_{9-49} \end{cases} \quad (3.4)$$

onde o primeiro e o segundo alfa possuem valores fixos e únicos. O terceiro e o quarto alfa correspondem, respectivamente, as faixas: α_3 a α_8 e α_9 a α_{49} . Tais valores são obtidos a partir de dados experimentais, através do ajuste linear da Eq. (2.42), em sua respectiva faixa. A partir das taxas globais e dos coeficientes de probabilidades de crescimento, pode-se relacionar tais valores com a taxa de consumo ou produção de cada componente.

Monóxido de carbono, dióxido de carbono e água, Eqs. (3.5), (3.8) e 3.9, respectivamente, se relacionam diretamente com as taxas globais:

$$r_{CO} = -r_{FT} - r_{WGS} \quad (3.5)$$

$$r_{H_2} = - \sum_{n=1}^{49} [(2n+1)r_{C_n}] + r_{WGS} \quad (3.6)$$

$$r_{N_2} = 0 \quad (3.7)$$

$$r_{CO_2} = r_{WGS} \quad (3.8)$$

$$r_{H_2O} = r_{FT} - r_{WGS} \quad (3.9)$$

$$r_{C_n} = \begin{cases} \frac{(1 - \alpha_n)r_{FT}}{1 + \sum_{n=1}^N (\prod_{j=1}^n \alpha_j)} & n = 1 \\ \frac{(1 - \alpha_n) \prod_{k=1}^{n-1} \alpha_k r_{FT}}{1 + \sum_{n=1}^N (\prod_{j=1}^n \alpha_j)} & 2 \leq n \leq N \end{cases} \quad (3.10)$$

enquanto inertes não possuem taxa, pois não participam da reação, Eq. (3.7). A Eq. (3.6) representa a taxa de consumo de gás hidrogênio e de produção dos hidrocarbonetos segue a Eq. (3.10), que depende da taxa global da reação de Fischer-Tropsch e dos valores dos alfas. As etapas para obtenção a Eq. (3.10) pode ser vista no Apêndice A.1.2.

Para contabilizar a energia liberada em cada reação, calcula-se a taxa de monóxido de carbono em cada reação, como:

$$r_{CO,i} = \frac{r_{C_n}}{n} \quad 1 \leq i, n \leq 49 \quad (3.11)$$

$$r_{CO,i} = r_{WGS} \quad i = 50 \quad (3.12)$$

3.4 Modelagem do reator

3.4.1 Considerações e equações

Para se obter um bom entendimento do comportamento de um reator de Fischer-Tropsch, três níveis de modelagem serão estudados:

- Unidimensional isotérmico;
- Unidimensional não-isotérmico;
- Bidimensional não-isotérmico.

Considerando o tratamento do trio como sendo pseudo-homogêneo, gás e mistura ideal, fluxo pistonado, *plug flow*, ou velocidade uniforme, regime permanente e sem dispersão axial. Adicionando a dispersão radial no modelo bidimensional não-isotérmico, pode-se escrever as equações, condições iniciais e de contorno que governam cada modelo. Maiores detalhes sobre a construção dos modelos, podem ser consultados no Apêndice A.1.3.

Unidimensional isotérmico:

$$\frac{dC_j}{dz} = \frac{\rho_b r_j}{u_s} + \frac{C_j M_m}{\rho_f R T} \frac{dP}{dz} \quad (3.13)$$

$$C_j = C_{j0} \quad \text{em } z = 0$$

Unidimensional não-isotérmico:

$$\frac{dC_j}{dz} = \frac{\rho_b r_j}{u_s} - \frac{C_j M_m P}{\rho_f R T^2} \frac{dT}{dz} + \frac{C_j M_m}{\rho_f R T} \frac{dP}{dz} \quad (3.14)$$

$$u_s \rho_f C_p \frac{dT}{dz} = \rho_b \sum_i (-r_{co,i}) (-\Delta H_i) - \frac{4U}{d_i} (T - T_w) \quad (3.15)$$

$$C_j = C_{j0}; \quad T = T_0 \quad \text{em } z = 0$$

Bidimensional não-isotérmico:

$$D_{er} \left(\frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) - u_s \frac{\partial C_j}{\partial z} = -\rho_b r_j \quad (3.16)$$

$$\lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \rho_f u_s C_p \frac{\partial T}{\partial z} = -\rho_b \sum_i (-r_{co,i}) (-\Delta H_i) \quad (3.17)$$

$$C_j = C_{j0}; \quad T = T_0 \quad \text{em } z = 0 \text{ e } 0 \leq r \leq d_i/2$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial r} = 0 \quad \text{em } r = 0 \text{ e } r = d_i/2$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0 \quad \text{em } r = 0 \text{ e } z > 0$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = -\frac{h_w}{\lambda_{er}} \left(T_{r=\frac{d_t}{2}} - T_w \right) \quad \text{em } r = d_i/2 \text{ e } z > 0$$

A perda de carga ao longo do leito catalítico segue a clássica equação de Ergun (FOGLER, 2005), considerada apenas nos modelos unidimensionais, para verificação do seu impacto nos resultados.

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{u_s}{d_p} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \left[\frac{150(1-\varepsilon)\mu_m}{d_p} + 1,75\rho_f u_s \right] \quad (3.18)$$

3.4.2 Propriedades

Além do sistema de equações diferencial para os três casos, é necessário definir algumas propriedades do fluido, reação e catalisador, entre elas, capacidade calorífica, viscosidade e condutividade térmica de cada componente, definidas como funções polinomiais dependentes apenas da temperatura:

$$\frac{C_{p,j}}{R} = a_{0,j} + a_{1,j}T + a_{2,j}T^2 + a_{3,j}T^3 + a_{4,j}T^4 \quad (3.19)$$

$$\mu_j = b_{0,j} + b_{1,j}T + b_{2,j}T^2 + b_{3,j}T^3 \quad (3.20)$$

$$\lambda_j = c_{0,j} + c_{1,j}T + c_{2,j}T^2 + c_{3,j}T^3 \quad (3.21)$$

onde os valores das constantes polinomiais estão no Apêndice A.2, vide Tabelas A.3 e A.4. Sendo que para o fluido, faz-se uma média em função das composições tal como:

$$C_p = \sum_j y_j C_{p,j} \quad (3.22)$$

$$\mu_m = \sum_j y_j \mu_j \quad (3.23)$$

$$\lambda_f = \sum_j y_j \lambda_j \quad (3.24)$$

Da mesma maneira, calcula-se a massa molar média, e considerando gás ideal calcula-se a densidade do fluido:

$$M_m = \sum_j y_j M_{mj} \quad (3.25)$$

$$\rho_f = \frac{PM_m}{RT} \quad (3.26)$$

A entalpia de cada reação depende da entalpia padrão, mais uma parcela dependente da temperatura:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^o + R \left\{ \left[\Delta a_{0,j}T + \frac{\Delta a_{1,j}T^2}{2} + \frac{\Delta a_{2,j}T^3}{3} + \frac{\Delta a_{3,j}T^4}{4} + \frac{\Delta a_{4,j}T^5}{5} \right] - \left[\Delta a_{0,j}T_r + \frac{\Delta a_{1,j}T_r^2}{2} + \frac{\Delta a_{2,j}T_r^3}{3} + \frac{\Delta a_{3,j}T_r^4}{4} + \frac{\Delta a_{4,j}T_r^5}{5} \right] \right\} \quad (3.27)$$

A dedução desta expressão encontra-se no Apêndice A.1.4, assim como a entalpia de cada reação que depende da entalpia padrão de formação de cada participante da reação. Valores das entalpias padrão de formação estão na Tabela A.3 do Apêndice A.2. O coeficiente global de troca térmica, para o modelo unidimensional não-isotérmico é calculado como:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_i} + \frac{d_i}{2\lambda_{metal}} \ln \left(\frac{d_o}{d_i} \right) \quad (3.28)$$

considerando as resistências dentro do reator e na parede. A difusividade térmica se relaciona com a condutividade térmica na direção radial e o coeficiente convectivo próximo a parede em um modelo unidimensional equivalente (FROMENT e BISCHOFF, 1990) tal como:

$$\frac{1}{\alpha_i} = \frac{1}{h_w} + \frac{d_i}{8\lambda_{e,r}} \quad (3.29)$$

A condutividade térmica na direção radial e o coeficiente convectivo próximo a parede aparece em ambos os modelos não isotérmicos e são calculados através de correlações, vide

Eqs. (A.56) e (A.63) no Apêndice A.1.5, publicadas por DE WASCH e FROMENT (1972). A difusividade na direção radial é função no número de Peclet, que por sua vez é calculado por correlação, Eqs. (A.64) e (A.65), (vide Apêndice A.1.5) apresentadas por GUNN (1987) para partículas esféricas como:

$$D_{e,r} = \frac{u_s d_p}{Pe} \quad (3.30)$$

Demais valores como dimensões do reator, propriedades do catalisador são consideradas constante ou calculadas por meio de uma equação. O catalisador considerado é Cobalto suportado em alumina ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$), em que os valores das constantes para cálculo das condutividades estão apresentados na Tabela A.5 em Apêndice A.2. A condutividade térmica do catalisador é obtida por:

$$\log \lambda_{\text{sólido}} = A + \frac{B}{T} + CT + DT^2 \quad (3.31)$$

$$\lambda_{\text{cat}} = y_{\text{Co}} \lambda_{\text{Co}} + y_{\text{Al}_2\text{O}_3} \lambda_{\text{Al}_2\text{O}_3} \quad (3.32)$$

Os valores das dimensões do reator, frações, diâmetro e massa do catalisador estão de acordo com o trabalho de VISCONTI e MASCELLARO (2013). A densidade do leito conforme RAFIQ *et al.* (2011). Juntamente com a condutividade do material do reator, aço inoxidável 306 (VISCONTI, 2009a), a Tabela 10 mostra os valores considerados para a validação dos modelos.

Tabela 10: Propriedades do catalisador e do reator

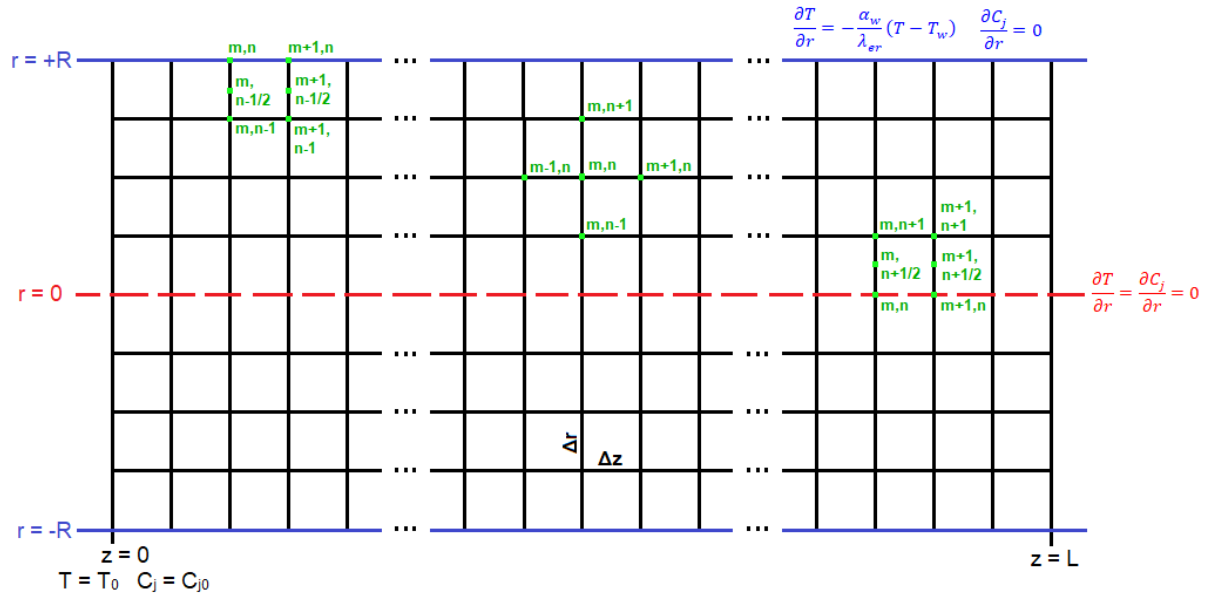
Propriedade	Unidade	Valor
Co	% massa	20
Al_2O_3	% massa	80
ρ_b	Kg/m^3	700
W	g	10
d_p	μm	100
d_o	m	0,0127 (1/2")
d_i	m	0,011

3.4.3 Solução das equações

A solução de cada modelo irá depender de como ele é classificado matematicamente. Os dois modelos unidimensionais são classificados como um sistema de equações diferenciais de primeira ordem não lineares. Já o modelo bidimensional é classificado com um sistema de equações diferenciais parciais. Os três modelos foram resolvidos por métodos numéricos implementados em Python.

Os modelos unidimensionais foram resolvidos pelo método de diferenças finitas implícito BDF (*backward-differentiation-formula*), aplicado nas equações diferenciais ditas *stiff*, como classicamente são classificados problemas de cinética de reação (CURTISS e HIRSCHFELDER, 1952). O modelo bidimensional foi resolvido pelo método das diferenças finitas explícito. Para utilizar esses métodos numérico foi necessário discretizar as equações diferenciais em todo o domínio, incluindo as condições de contorno. As Eqs. (3.33) a (3.40) e a Figura 13 representam todas as equações e o domínio 2D discretizado, tanto para as concentrações dos componentes e a temperatura. Neste caso foi considerada diferença central na primeira derivada em relação ao raio e diferença progressiva em relação a z. A discretização é apresentada no Apêndice A.1.6.

Figura 13: Ilustração da divisão do domínio no reator



Concentração:

- Em $z = 0$ e para todo r

$$C_j = C_{j0} \quad (3.33)$$

- Em $z > 0$ e $r = 0$

$$C_{j,m+1,n} = \frac{\rho_b r_j \Delta z}{u_s} + \left(1 - \frac{4D_{e,r}}{u_s} \frac{\Delta z}{\Delta r^2}\right) C_{j,m,n} + \frac{4D_{e,r}}{u_s} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} C_{j,m,n+1} \quad (3.34)$$

- Em $z > 0$ e $0 < r < R$

$$C_{j,m+1,n} = \frac{\rho_b r_j \Delta z}{u_s} + \left(\frac{D_{e,r}}{u_s} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} - \frac{D_{e,r}}{2u_s} \frac{\Delta z}{r \Delta r} \right) C_{j,m,n-1} \\ + \left(1 - \frac{2D_{e,r}}{u_s} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} \right) C_{j,m,n} + \left(\frac{D_{e,r}}{u_s} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} + \frac{D_{e,r}}{2u_s} \frac{\Delta z}{r \Delta r} \right) C_{j,m,n+1} \quad (3.35)$$

- Em $z > 0$ e $r = R$

$$C_{j,m+1,n} = \frac{\rho_b r_j \Delta z}{u_s} + \frac{4D_{e,r}}{u_s} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} C_{j,m,n-1} + \left(1 - \frac{4D_{e,r}}{u_s} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} \right) C_{j,m,n} \quad (3.36)$$

Temperatura:

- Em $z = 0$ e para todo r

$$T = T_0 \quad (3.37)$$

- Em $z > 0$ e $r = 0$

$$T_{m+1,n} = \frac{\rho_b \sum(-r_{CO,i}) (-\Delta H_i) \Delta z}{\rho_f u_s C_p} + \left(1 - \frac{4\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} \right) T_{m,n} \\ + \frac{4\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} T_{m,n+1} \quad (3.38)$$

- Em $z > 0$ e $0 < r < R$

$$T_{m+1,n} = \frac{\rho_b \sum(-r_{CO,i}) (-\Delta H_i) \Delta z}{\rho_f u_s C_p} + \left(\frac{\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} - \frac{\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{r \Delta r} \right) T_{m,n-1} \\ + \left(1 - \frac{2\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} \right) T_{m,n} \\ + \left(\frac{\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} + \frac{\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{r \Delta r} \right) T_{m,n+1} \quad (3.39)$$

- Em $z > 0$ e $r = R$

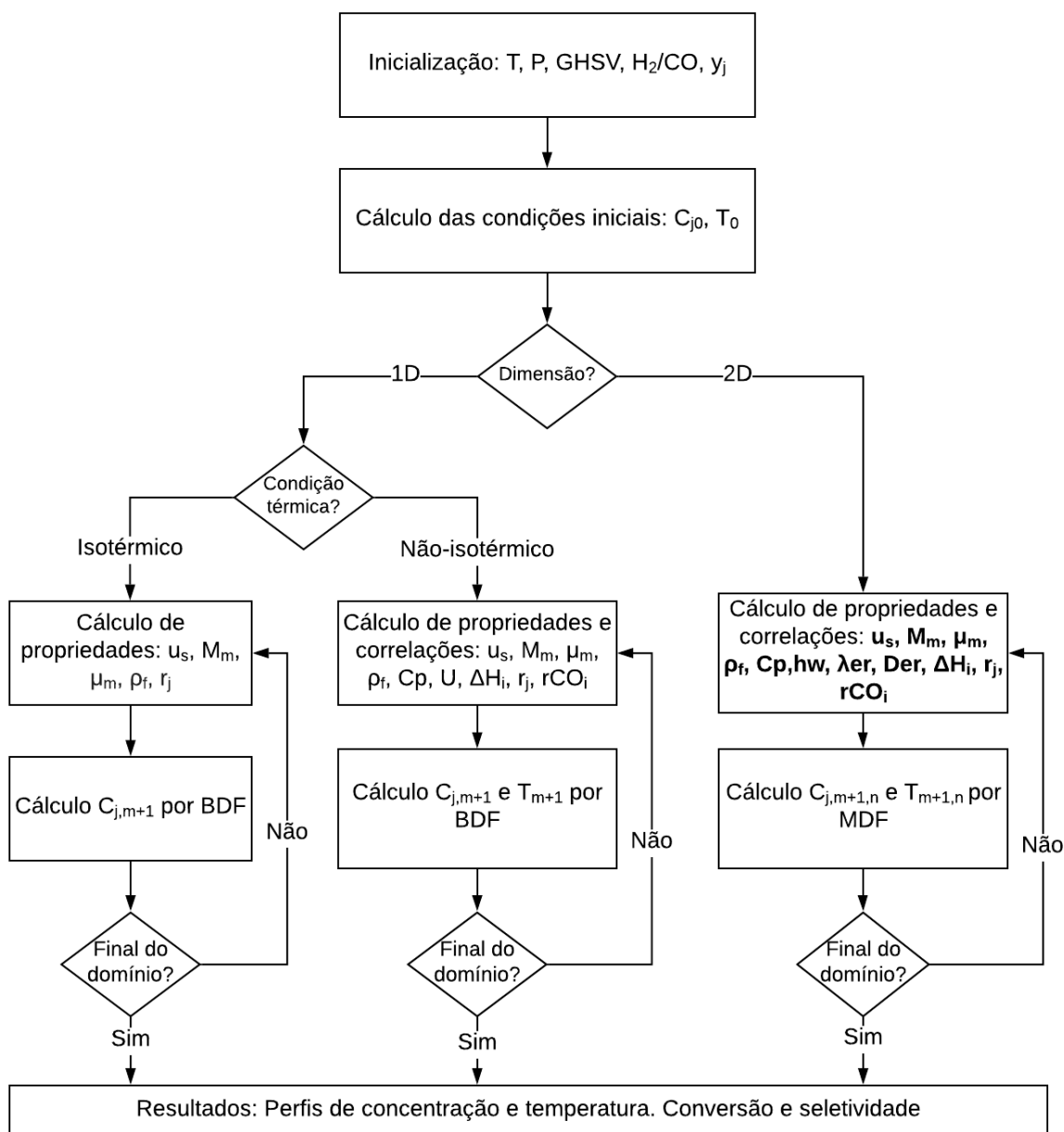
$$T_{m+1,n} = \frac{\rho_b \sum(-r_{CO,i}) (-\Delta H_i) \Delta z}{\rho_f u_s C_p} + \frac{2\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} T_{m,n-1} \\ + \left(1 - \frac{2h_w}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{\Delta r} - \frac{2\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} - \frac{2h_w}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{d_i} \right) T_{m,n} \\ + \frac{2h_w \Delta z}{\rho_f u_s C_p} \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{1}{d_i} \right) T_{m,n+1} \quad (3.40)$$

Definidas as equações para cada modelo, os passos para a solução seguem o fluxograma descrito na Figura 14. Inicializa-se o problema com a temperatura, pressão, velocidade espacial

(GHSV), relação H_2/CO e fração molar na alimentação. A partir destas condições, calcula-se as concentrações iniciais de cada componente e temperatura inicial.

Em seguida, define-se qual o tipo de modelo e calcula-se as propriedades e correlações correspondentes. Através do método de solução numérico tem-se as concentrações e temperatura no próximo ponto até o final do domínio computacional. Finalmente, tem-se os resultados na forma de perfis de concentrações e temperaturas, conversão e seletividades.

Figura 14: Fluxograma de solução dos modelos de reator considerados



4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Convergência

Antes de realizar as análises físicas do sistema, os modelos devem apresentar uma aproximação numérica que é estável e consistente, as quais são condições necessárias e suficientes para a convergência. Em outras palavras, que a aproximação numérica reproduza a equação diferencial quando o tamanho da malha tenda a zero (MALISKA, 1995). Considerando a condição base: $P = 20$ bar, $H_2/CO = 2,1$, $T = 230$ °C e $GHSV = 5000$ Nml/g_{cat}.h, a seguir tem-se a análise de convergência para os três modelos.

No modelo isotérmico, a solução foi obtida através da função implementada na biblioteca *Scipy* pelo método BDF com passo variável. Assim a análise de convergência é definida por um passo máximo, com cinco soluções diferentes conforme descrito na Tabela 11.

Tabela 11: Análise de malha do modelo unidimensional isotérmico ($P = 20$ bar, $H_2/CO = 2,1$, $T = 230$ °C e $GHSV = 5000$ Nml/g_{cat}.h).

Número	Máximo passo (m)	Número de pontos
1	0,04409*	16
2	0,02	18
3	0,01	24
4	0,005	38
5	0,001	156

*Padrão da função *scipy.solve_ivp()*

As maiores variações em função do tamanho da malha serão do consumo dos reagentes, já que os maiores valores da condição inicial estão nestas variáveis ($C_{CO,0} = 154,226$ moles/m³ e $C_{H_2,0} = 323,874$ moles/m³) e que são as que mais variam ao longo do comprimento do reator. Analisando os dados descritos na Tabela 12, observa-se que diminuindo o máximo passo a diferença entre as variáveis mais sensíveis do sistema diminui, tornando o modelo consistente. A função *scipy.solve_ivp()* retorna a mensagem de término com êxito do intervalo de integração, conferindo ao problema estabilidade. Assim, com a consistência e estabilidade garantidas, o modelo pode ser dito convergente.

Tabela 12: Diferenças entre soluções das concentrações dos reagentes do modelo unidimensional isotérmico ($P = 20$ bar, $H_2/CO = 2,1$, $T = 230$ °C e $GHSV = 5000$ Nml/g_{cat}.h).

Diferença máxima	C_{CO} (mol/m ³)	C_{H_2} (mol/m ³)	T (K)
1→2	0,2	0,5	-
2→3	0,041	0,09	-
3→4	0,008	0,024	-
4→5	0,002	0,007	-

A convergência do modelo unidimensional não isotérmico foi feita de maneira análoga, porém temos a adição da temperatura. Juntamente com as concentrações de reagentes, é uma variável que necessita análise por possuir o maior valor inicial ($T = 230^{\circ}\text{C}$ ou $503,15\text{K}$). As Tabelas 13 e 14 mostram os tamanhos das malhas considerados e as diferenças das variáveis entre cada malha, respectivamente. Pode-se perceber o mesmo comportamento em relação ao modelo isotérmico. Apenas uma pequena diferença no tamanho do passo padrão, muito em função da adição da variável temperatura.

Tabela 13: Análise de malha do modelo unidimensional não isotérmico ($P = 20$ bar, $\text{H}_2/\text{CO} = 2,1$, $T = 230^{\circ}\text{C}$ e $\text{GHSV} = 5000 \text{ Nml/g}_{\text{cat.h}}$).

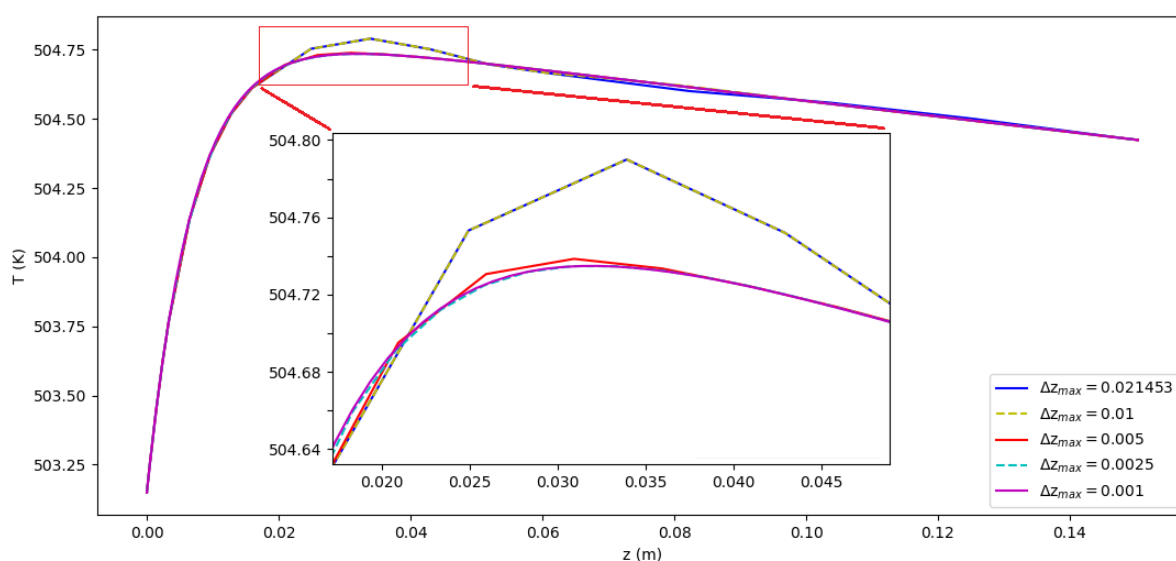
Número	Máximo passo (m)	Número de pontos
1	0,021453*	22
2	0,01	26
3	0,005	39
4	0,0025	67
5	0,001	156

*Padrão da função `scipy.solve_ivp()`

Tabela 14: Diferenças entre soluções das concentrações dos reagentes do modelo unidimensional isotérmico ($P = 20$ bar, $\text{H}_2/\text{CO} = 2,1$, $T = 230^{\circ}\text{C}$ e $\text{GHSV} = 5000 \text{ Nml/g}_{\text{cat.h}}$).

Diferença máxima	C_{CO} (mol/m ³)	C_{H_2} (mol/m ³)	T (K)
1→2	0,057	0,114	0,016
2→3	0,01	0,024	0,054
3→4	0,002	0,007	0,006
4→5	0,001	0,002	0,002

Figura 15: Variação da temperatura ao longo do comprimento do reator em diferentes passos de integração ($P = 20$ bar, $\text{H}_2/\text{CO} = 2,1$, $T = 230^{\circ}\text{C}$ e $\text{GHSV} = 5000 \text{ Nml/g}_{\text{cat.h}}$).



Em termos gráficos, a Figura 15 deixa bem evidente que maiores diferenças de temperaturas entre malhas estão na região de temperatura máxima. A diminuição da diferença

da temperatura entre cada tamanho de passo de integração máximo garante a consistência. O retorno da função que resolve o sistema de equações garante a estabilidade, assim a convergência do modelo unidimensional não-isotérmico é garantida.

Em termos de tempo de execução do programa, os modelos unidimensionais apresentaram resultados quase que instantaneamente em uma certa condição de operação. Em um notebook HP Pavilion g4, intel® Core™ i3 e 4GB de memória RAM para o menor passo de integração ($\Delta z = 0,001$) os tempos de execução para o isotérmico e não-isotérmico foram de 0,74s e 1,07s, respectivamente.

Para o modelo bidimensional não-isotérmico primeiramente foi necessário garantir a estabilidade, para depois avaliar a consistência. Segundo NAUMAN (2002) a condição de contorno no centro do reator ($r = 0$) é a mais exigente para assegurar a estabilidade. Assim, partindo das Eqs. (3.33) e (3.37) e levando em consideração que seus coeficientes devem ser positivos para garantir a convergência, tem-se as duas condições de positividade, representadas pelas inequações:

$$\frac{\Delta z}{\Delta r^2} \leq \frac{u_s}{4D_{er}} \quad (4.1)$$

$$\frac{\Delta z}{\Delta r^2} \leq \frac{\rho_f u_s C_p}{4\lambda_{er}} \quad (4.2)$$

O valor em que a razão $\Delta z/\Delta r^2$ deve ser menor é dependente de algumas propriedades que variam ao longo do reator, dificultando a análise de estabilidade. Porém, é possível utilizar os valores das propriedades do modelo unidimensional não-isotérmico. Para a condição base, a velocidade superficial não é menor que 0,013 m/s, a difusividade efetiva na direção radial tem ordem de magnitude 10^{-8} m²/s, a menor densidade do fluido é cerca de 4,9 Kg/m³, a capacidade calorífica cerca de 8.500 J/Kg.K e a maior condutividade térmica na direção radial não passa de 0,5 W/m.K. Substituindo os valores temos as inequações (4.3) e (4.4). Consequentemente, se a inequação (4.4) é obedecida, a inequação (4.3) também será. Logo, a positividade na equação do balanço de energia é a mais crítica para a estabilidade. Já que o caso base não foi o único avaliado, para garantir a estabilidade em todas as condições de operação computadas, a razão $\Delta z/\Delta r^2$ foi subestimada em um valor fixo igual a 50 para todos os casos.

$$\frac{\Delta z}{\Delta r^2} \leq 66666,67 \quad (4.3)$$

$$\frac{\Delta z}{\Delta r^2} \leq 270,7 \quad (4.4)$$

Já para a consistência foram avaliados quatro tamanhos de malha. As Tabelas 15 e 16 descrevem as características de cada malha, o respectivo tempo de processamento e a diferença das variáveis entre cada malha.

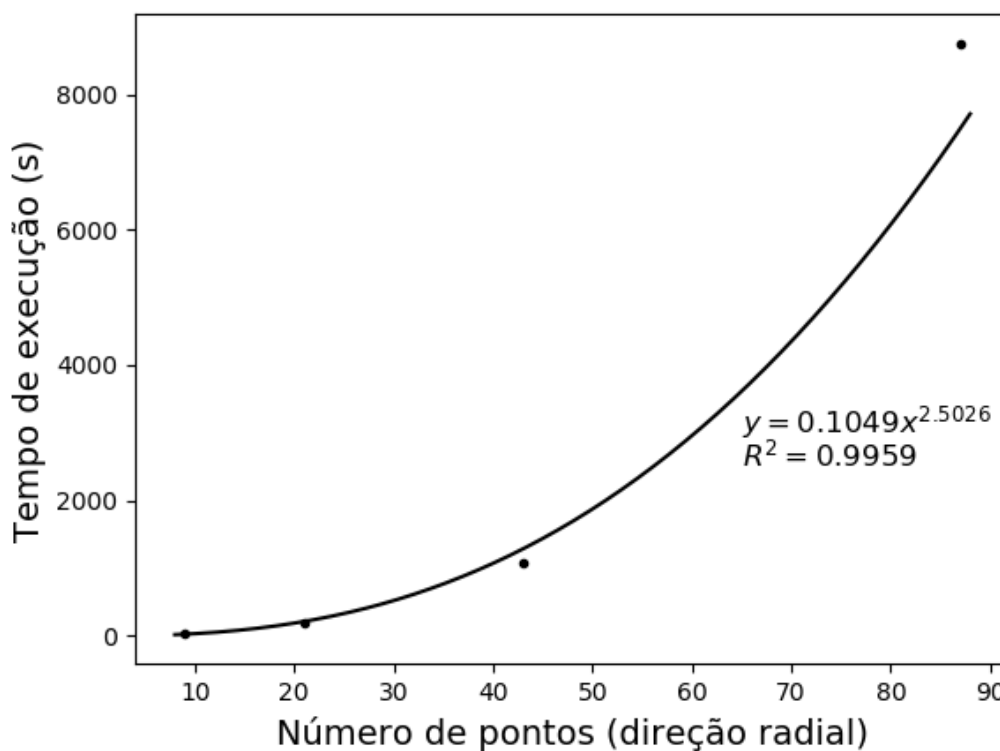
Tabela 15: Análise de malha do modelo bidimensional não isotérmico ($P = 20$ bar, $H_2/CO = 2,1$, $T = 230$ °C e $GHSV = 5000$ Nml/g_{cat}.h).

Número	Número de pontos no raio	Δr (m)	Número de pontos no comprimento	Δz (m)	Tempo de execução
1	9	$1,38 \cdot 10^{-3}$	1590	$9,45 \cdot 10^{-5}$	28,4s
2	21	$5,50 \cdot 10^{-4}$	9938	$1,51 \cdot 10^{-5}$	3,3min
3	43	$2,62 \cdot 10^{-4}$	43829	$3,43 \cdot 10^{-6}$	17,8min
4	87	$1,28 \cdot 10^{-4}$	183767	$8,18 \cdot 10^{-7}$	2,43h

Tabela 16: Diferenças entre soluções das concentrações e temperatura dos reagentes do modelo bidimensional não isotérmico ($P = 20$ bar, $H_2/CO = 2,1$, $T = 230$ °C e $GHSV = 5000$ Nml/g_{cat}.h).

Diferença máxima	C_{CO} (mol/m ³)	C_{H_2} (mol/m ³)	T (K)
1→2	0,008	0,006	0,004
2→3	0,005	0,001	0,002
3→4	0,008	0,005	0,001

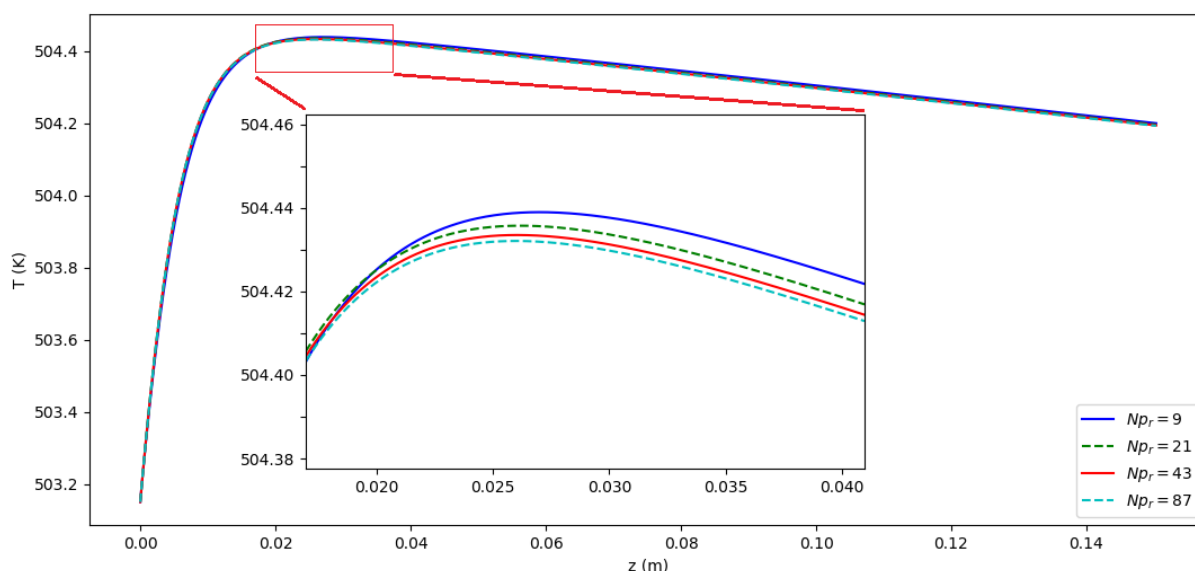
Figura 16: Comportamento do tempo de execução com o tamanho da malha ($P = 20$ bar, $H_2/CO = 2,1$, $T = 230$ °C e $GHSV = 5000$ Nml/g_{cat}.h).



Analisando o tempo de execução de cada caso em função do número de pontos na direção radial, o comportamento de crescimento é próximo de uma equação na forma de potência. Como pode ser observado na Figura 16, com uma equação ajustada.

Visualmente, assim como no modelo unidimensional não isotérmico as maiores diferenças de temperatura entre cada malha estão na região de temperatura máxima. Porém, diferenças menores entre cada malha, ficam claras com a Figura 17 em comparação com a Figura 15. Assim como no modelo unidimensional não isotérmico, garante-se a consistência, e por consequência a convergência do modelo bidimensional.

Figura 17: Variação da temperatura média radial do modelo bidimensional não isotérmico ao longo do comprimento do reator em diferentes passos de integração ($P = 20$ bar, $H_2/CO = 2,1$, $T = 230$ °C e $GHSV = 5000$ Nml/g_{cat}.h).



Nos três modelos, as diferenças de concentração de reagentes e temperatura entre malhas está na faixa da ordem de grandeza entre 10^{-1} e 10^{-3} . Sendo que, a ordem de grandeza das três variáveis é 10^2 . Logo o tamanho da malha não possui influência tão significativa, pois as dimensões do reator são escala de laboratório ($d_i = 0,011$ m e $L = 0,15$ m). Mas, para malhas muito grosseiras, o perfil de temperatura sofre desvios no comportamento, assim como no modelo unidimensional não isotérmico, em que usando as malhas com 22 e 26 pontos ($\Delta z_{\max} = 0,021453$ e $\Delta z_{\max} = 0,01$, respectivamente) é possível observar isso, como ilustrado na Figura 19.

Outro comportamento incomum é o aumento da diferença dos perfis das concentrações de CO e H_2 no modelo bidimensional não isotérmico quando o número de pontos na direção radial em 43 e 87 são comparados, vide Tabela 17, o que pode acontecer porque existem

aproximações nas quais erros de truncamento crescem com o refinamento da malha (TANNEHILL, ANDERSON e FLETCHER, 2006). Entretanto o aumento é pequeno, com ordem de grandeza de 10^{-3} .

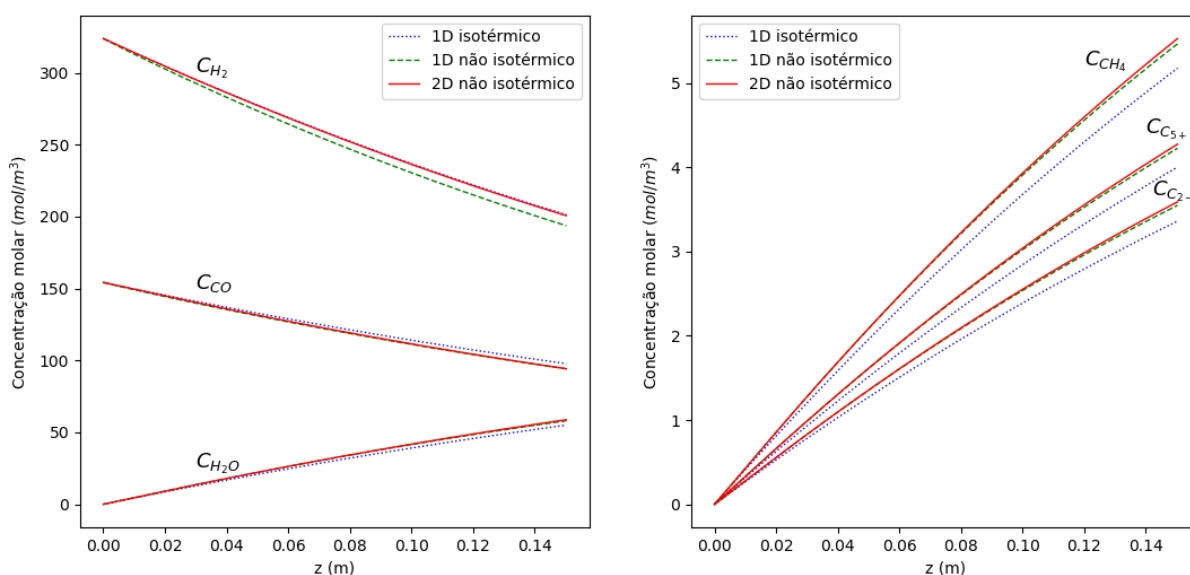
Na combinação dos tempos de execução e a convergência de cada modelo, os modelos unidimensionais não possuem grande influência no tempo de processamento com o aumento da malha. Já no bidimensional a diferença no tempo é expressiva, vide Figura 18, porém há pequenas variações nos valores dos perfis de concentração e temperatura.

4.2 Perfis

Definida a convergência dos três modelos, comparações entre cada um puderam ser realizadas. Através dos perfis concentração de cada componente, de conversões e temperatura. Em que, novamente, o caso base foi utilizado para a análise: $P = 20$ bar, $H_2/CO = 2,1$, $T = 230$ °C e $GHSV = 5000$ Nml/g_{cat}.h.

Os perfis de concentrações ao longo do comprimento do reator estão ilustrados na Figura 18. Comportamento muito próximo do linear, principalmente no consumo dos reagentes pelo formato da equação global da taxa, que é base para o consumo de CO e H_2 . A formação de água é significativa, em torno de 58 moles/m³, pois é produto em todas as reações, exceto na reação de *shift* da água. Além disso, as pequenas diferenças entre os perfis de concentração entre cada modelo indica que o impacto da perda de carga é mínimo.

Figura 18: Perfis de concentrações de CO, H_2 , H_2O , CH_4 , C_2-C_4 e C_{5+} ($P = 20$ bar, $H_2/CO = 2,1$, $T = 230$ °C e $GHSV = 5000$ Nml/g_{cat}.h).



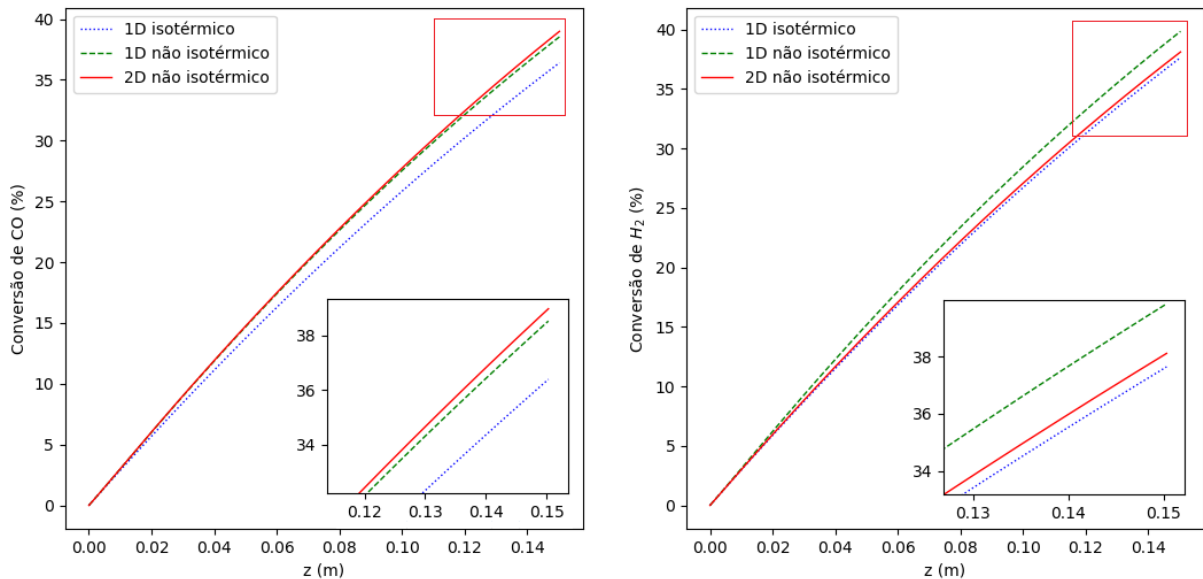
A produção dos hidrocarbonetos é baixa, para o metano a concentração molar é cerca de 5,8 moles/m³, para o etano e butano 3,4 moles/m³, para o pentano a concentração fica 4,2 moles/m³. As baixas concentrações dos produtos de interesse se deve ao fato de que a conversão do reagente é baixa. A Figura 19 mostra o perfil das conversões de CO e H₂, o qual são definidos de acordo com a Eqs. (4.1) e (4.2). O principal fator que pode ter levado a estas baixas conversões são as dimensões laboratoriais utilizadas apenas 10g de catalisador em um reator de ½ polegada de diâmetro e comprimento do leito catalítico de 15 cm. Além do fato de que o catalisador considerado (Co/Al₂O₃) não é muito ativo, pois não possui qualquer agente promotor e a porcentagem de Cobalto (20% w/w) pode ser considerada baixa (VISCONTI e MASCELLARO, 2013).

$$x_{CO} = 100 \left(\frac{n_{CO,0} - n_{CO}}{n_{CO,0}} \right) \quad (4.1)$$

$$x_{H_2} = 100 \left(\frac{n_{H_2,0} - n_{H_2}}{n_{H_2,0}} \right) \quad (4.2)$$

Em termos de concentrações e conversões, comparando os três modelos percebe-se poucas diferenças, principalmente entre os modelos não isotérmicos. A diferença mais significativa é em relação ao modelo isotérmico, embora também pequena. Por exemplo, a conversão de CO entre os modelos unidimensionais diferem em 2%. Ademais a conversão de H₂ no modelo 2D não isotérmico está mais próxima do modelo isotérmico do que do modelo 1D não isotérmico.

Figura 19: Perfil das conversões de CO e H₂ ao longo do reator para os três modelos. (P = 20 bar, H₂/CO = 2,1, T = 230 °C e GHSV = 5000 Nml/g_{cat}.h).



A razão pela pequena diferença nas conversões está no perfil de temperatura, representado pela Figura 20. O aumento de temperatura em função da natureza exotérmica da reação é baixo, impactando diretamente na cinética e refletindo no consumo dos reagentes. O aumento é de cerca de $1,4^{\circ}\text{C}$ para o unidimensional e $1,2^{\circ}\text{C}$ no bidimensional, o que já era esperado porque a modelagem foi baseada em um catalisador diluído com sólidos inertes que minimizam grandes diferenças de temperatura no leito catalítico e limitam o gradiente de temperatura na direção axial em um valor menor que $2,5^{\circ}\text{C}$ (VISCONTI *et al.*, 2016).

Figura 20: Perfis de temperatura dos três modelos matemáticos ($P = 20$ bar, $\text{H}_2/\text{CO} = 2,1$, $T = 230^{\circ}\text{C}$ e $\text{GHSV} = 5000 \text{ Nml/g}_{\text{cat.h}}$).

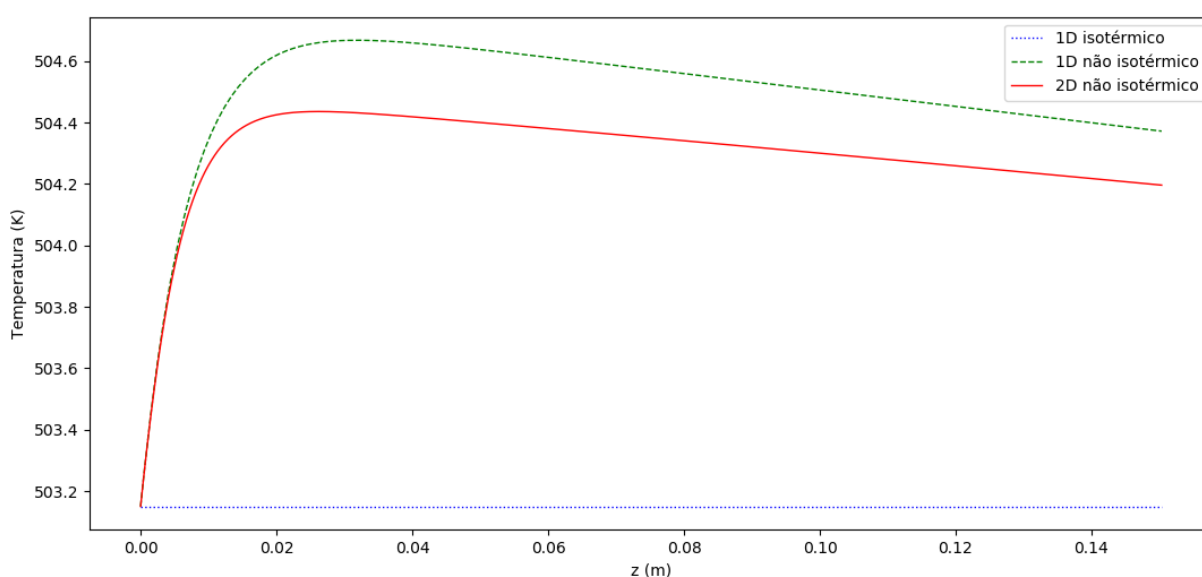
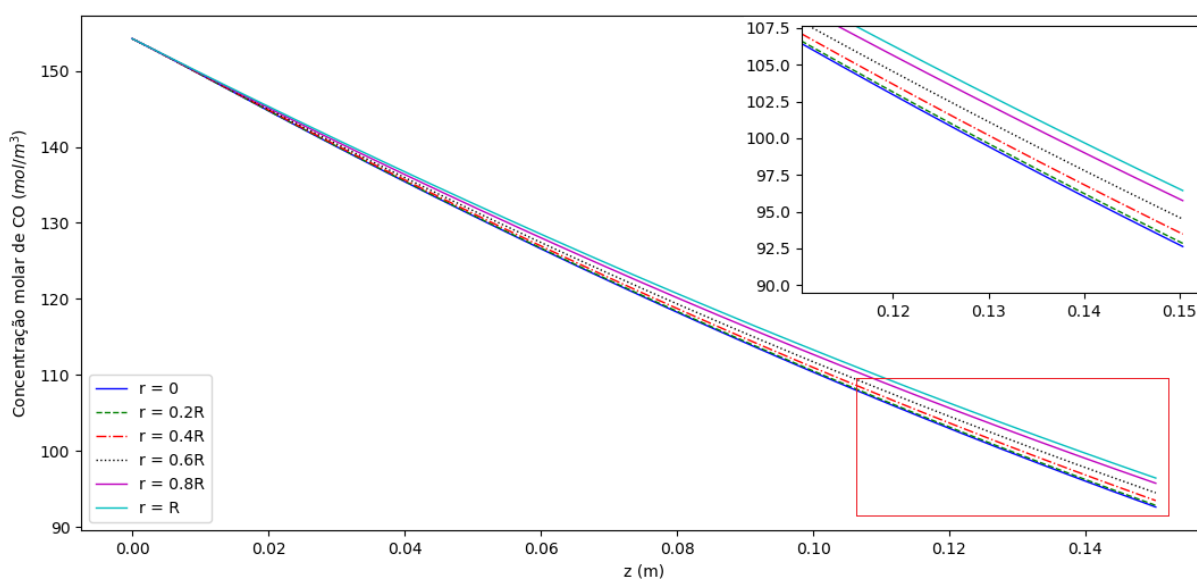


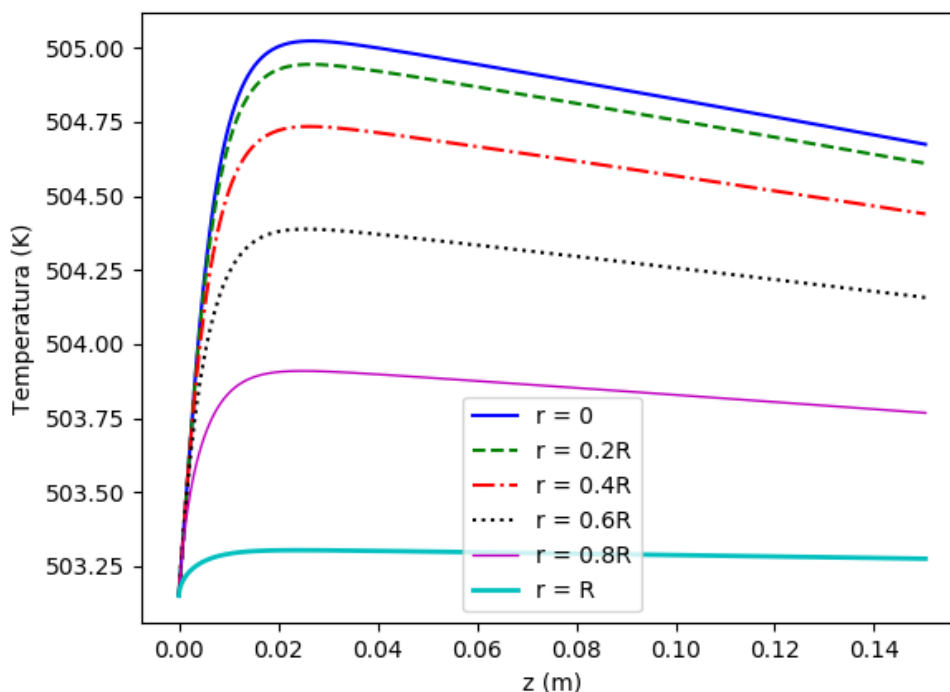
Figura 21: Perfil de concentração radial do monóxido de carbono ($P = 20$ bar, $\text{H}_2/\text{CO} = 2,1$, $T = 230^{\circ}\text{C}$ e $\text{GHSV} = 5000 \text{ Nml/g}_{\text{cat.h}}$).



Na direção radial, obviamente, exclusivamente no modelo bidimensional, a dispersão mássica pode ser considerada baixa. O gradiente de concentração na direção radial claramente aumenta ao longo da direção axial. Demonstrado na Figura 21, com o consumo de CO ao longo de z , em várias posições radiais. A maior diferença de concentração está no final do reator, do centro até a parede tem-se uma diferença de 3,8 moles/m³ de monóxido de carbono. A justificativa deve-se ao fato de que, diferentemente do calor que pode ser removido por um fator externo, a massa não pode ser transportada através da parede. Além disso, o pequeno diâmetro do tubo minimiza o efeito da dispersão mássica radial.

Considerando o perfil de temperatura na direção radial, vide Figura 22, o comportamento é como esperado. Maiores temperaturas no centro, enquanto que ao longo do raio até a parede as temperaturas decrescem. Este gradiente de temperatura na direção radial representa a força motriz da perda de calor para o fluido refrigerante (LEE e CHUNG, 2012). Do ponto de vista quantitativo a maior diferença de temperatura radial é de 1,7 °C, o que concorda com correlações estabelecidas na literatura de um valor máximo do gradiente radial de 2,5 °C (MEARS, 1971).

Figura 22: Perfil de Temperatura radial ($P = 20$ bar, $H_2/CO = 2,1$, $T = 230$ °C e $GHSV = 5000$ Nml/g_{cat}.h).



4.3 Validação dos modelos

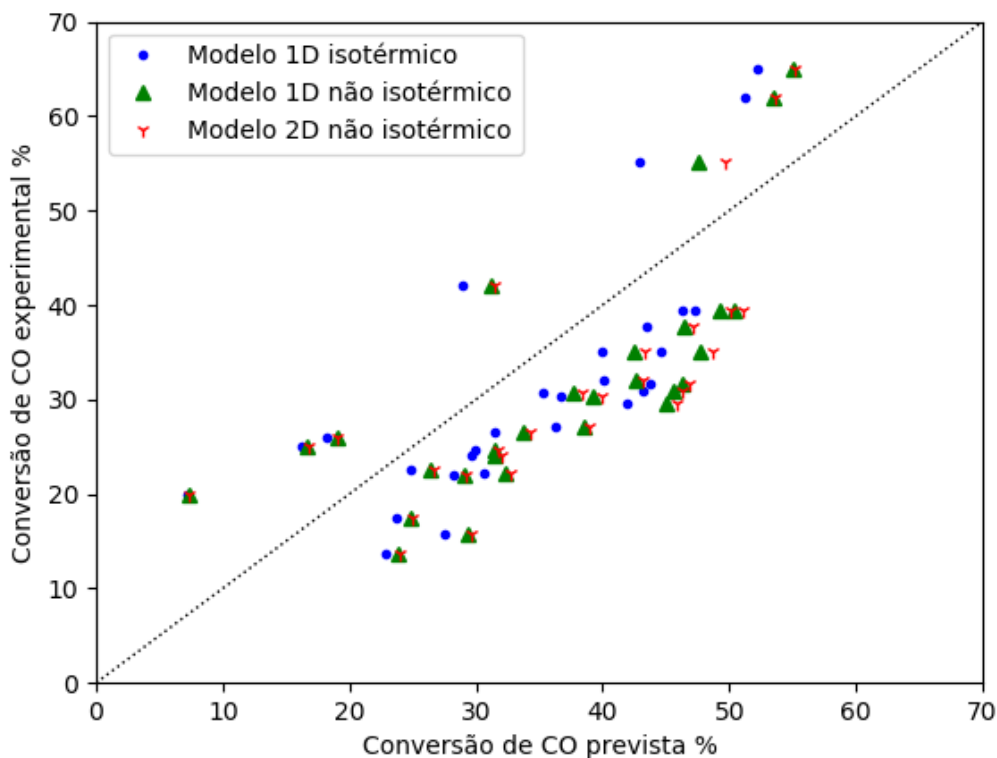
A validação do modelo foi realizada em comparação com dados experimentais coletados em múltiplos artigos de um mesmo autor, VISCONTI *et al.*, (2007, 2009a, 2009b, 2011, 2016),

VISCONTI e MASCELLARO (2013) e FRATALOCCHI e VISCONTI (2015, 2018) em que o mesmo reator laboratorial é utilizado. O conjunto de experimentos reúne 28 condições de reação diferentes, variando pressão, razão H_2/CO , temperatura, velocidade espacial e frações de N_2 e CO_2 . A Tabela A.6, descrita no Apêndice A.3, mostra os resultados experimentais de conversão de CO, seletividade de CH_4 , C_2-C_4 , C_{5+} e C_{25+} . As seletividades dos modelos foram calculadas a partir da Eqs. (4.3), onde cada faixa de seletividade é a soma das seletividades em cada intervalo.

$$S_{C_n} = \frac{n_{C_n} \cdot n}{n_{CO,0} - n_{CO}} \quad (4.3)$$

A Figura 23 mostra o gráfico de paridade, comparando a conversão de CO experimental e calculada nos três modelos matemáticos. Devidamente, as conversões são maiores nos modelos não isotérmicos. A diferença de conversão entre cada modelo é diferente para cada condição de operação, o que representa diferentes temperaturas e quantidades de reagentes, afetando diretamente a velocidade da reação ao longo do reator, e assim a conversão do monóxido de carbono.

Figura 23: Gráfico de paridade para a conversão de CO.

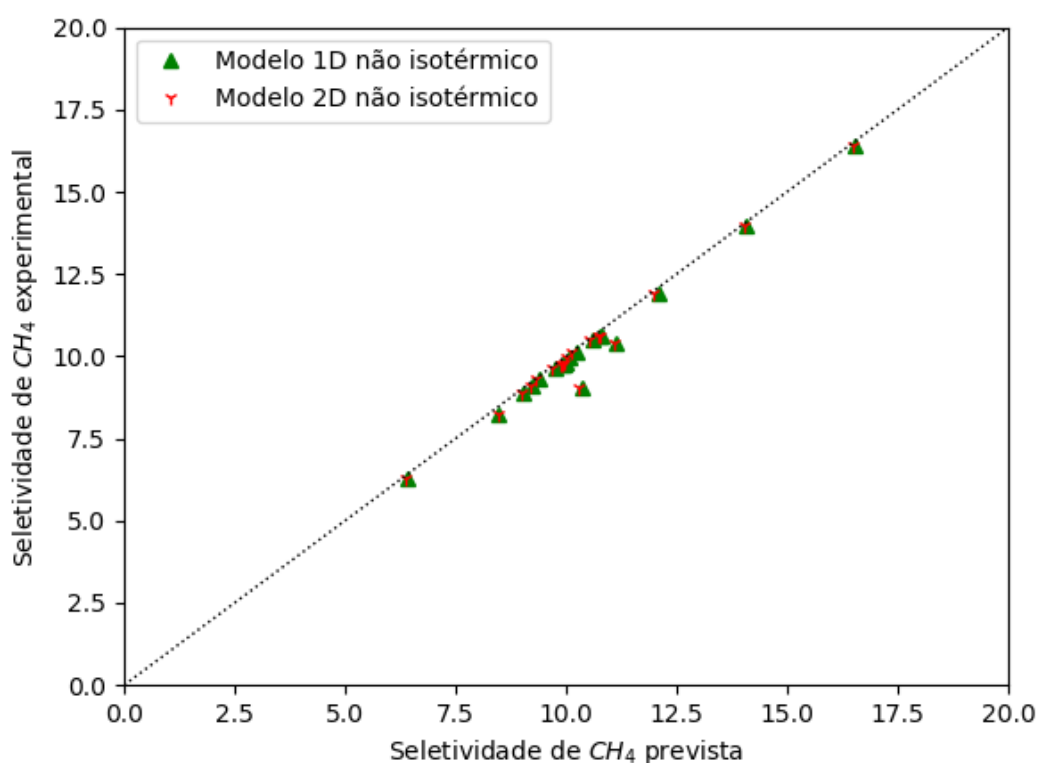


Em termos de erros absolutos a máxima diferença da conversão de CO (%) de cada modelo em relação aos dados experimentais é 13,14 (modelo 1D isotérmico), 15,46 (modelo 1D não isotérmico) e 16,30 (modelo 2D não isotérmico). De maneira geral, as conversões

previstas são maiores que as conversões experimentais. Uma das possíveis razões deste comportamento é que a constante de adsorção na equação da taxa global foi considerada independente da temperatura em uma faixa relativamente grande de temperatura, 200 a 240°C, das condições operacionais consideradas. Além disso os valores das constantes cinéticas foram ajustadas baseadas em um modelo isotérmico que considera relações termodinâmicas de equilíbrio líquido-vapor (VISCONTI e MASCELLARO, 2013), porque apesar de hidrocarbonetos com 7 ou mais carbonos serem produzidos em pequenas quantidades, eles são líquidos na faixa do *LTFT*.

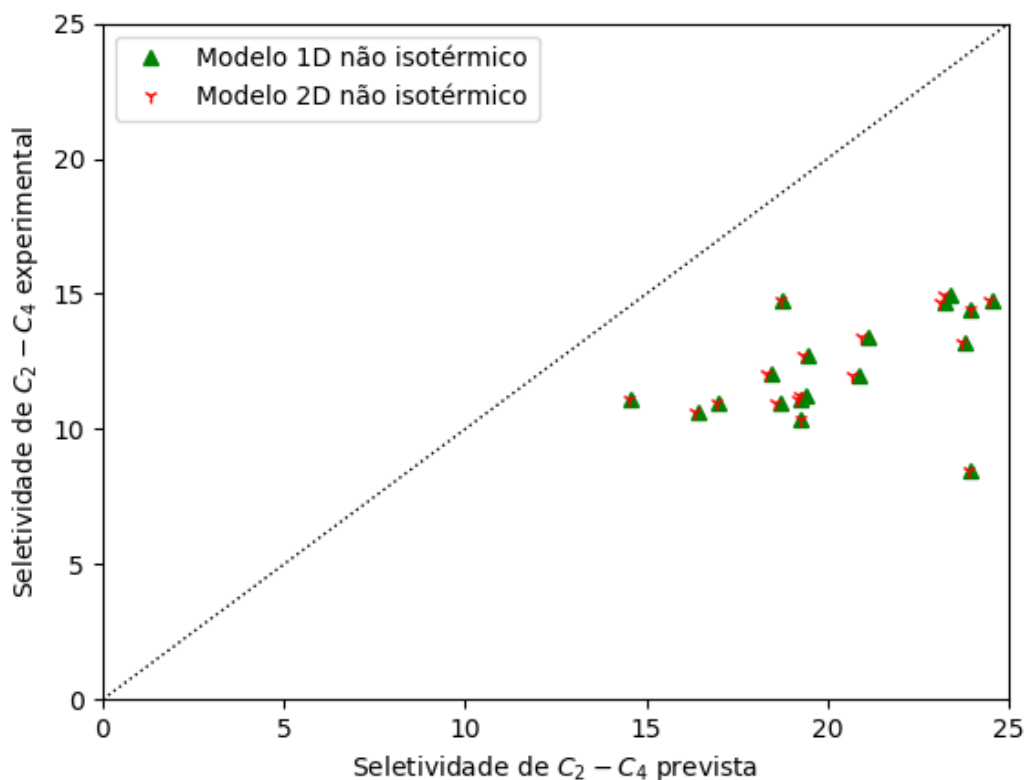
No que se refere a distribuição dos produtos, temos as seletividades de cada faixa de hidrocarboneto produzido. A Figura 24 mostra a comparação da seletividade de CH_4 experimental e calculada, em que o maior erro absoluto, em diferença percentual para os modelos não isotérmicos, foi 1,31 e 1,23, respectivamente. Novamente o valor calculado é ligeiramente maior que o experimental. Porém, os resultados previstos descrevem melhor o comportamento experimental do que a conversão do monóxido de carbono. A origem deste, está na consideração das probabilidades de crescimento da cadeia serem dependentes do número de carbono. Assim, pode-se estimar de maneira mais exata os clássicos desvios na distribuição de produtos da reação de Fischer-Tropsch, principalmente em C_1 e C_2 . Para o caso do metano, a maioria dos α 's ficaram na faixa de 0,5-0,6 e para o etano entre 0,90-0,95.

Figura 24: Gráfico de paridade da seletividade de CH_4 .



A próxima faixa de produtos, do etano ao butano (C_2 - C_4), segue a tendência parecida da conversão, como pode ser visto na Figura 25. Já que, após o metano, são os hidrocarbonetos produzidos em maior quantidade. Neste intervalo, está compreendido dois α 's, o de produção de etano e a faixa do propano ao octano (C_3 - C_8), o qual foi calculado pela linearização da equação da distribuição ASF, Eq. (2.42). A faixa da probabilidade de crescimento da cadeia para C_3 - C_8 é ligeiramente maior que a do metano, entre 0,7-0,8. O erro absoluto máximo em relação aos dados experimentais é de cerca de 15,5 pontos percentuais. Sendo que a diferença do erro entre modelos é desprezível, indicando que considerar o sistema não isotérmico tem pouca influência na distribuição de produtos de cadeia carbônica maior.

Figura 25: Gráfico de paridade da seletividade da faixa C_2 - C_4 .



Por outro lado, as seletividades experimentais dos hidrocarbonetos com 5 ou mais carbonos (C_{5+}) estão maiores que as previstas, conforme o gráfico de paridade na Figura 26. A principal razão desta inversão de comportamento está na própria seletividade anterior, em outras palavras, no balanço de massa ou molar de carbono elementar. Como é sabido, em qualquer processo que envolve reação química a massa é conservada, assim como o número de moles de um elemento químico. Neste caso: carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O). Tomando como exemplo o carbono elementar, se grande porção foi utilizada para produzir hidrocarboneto na faixa C_2 - C_4 , é natural que menor quantidade seja usada na produção de C_{5+} , afinal o balanço elementar de moles deve ser respeitado.

A faixa C_{5+} possui dois valores de $\alpha's$, assim como C_2-C_4 , o valor da faixa C_3-C_8 e o valor da faixa C_9-C_{49} , possui valores no intervalo de 0,85-0,90 calculados novamente pela equação linearizada, Eq. (2.42) da distribuição ASF. O erro absoluto máximo é de 14,1, basicamente para os três modelos.

Figura 26: Gráfico de paridade da seletividade de C_{5+}

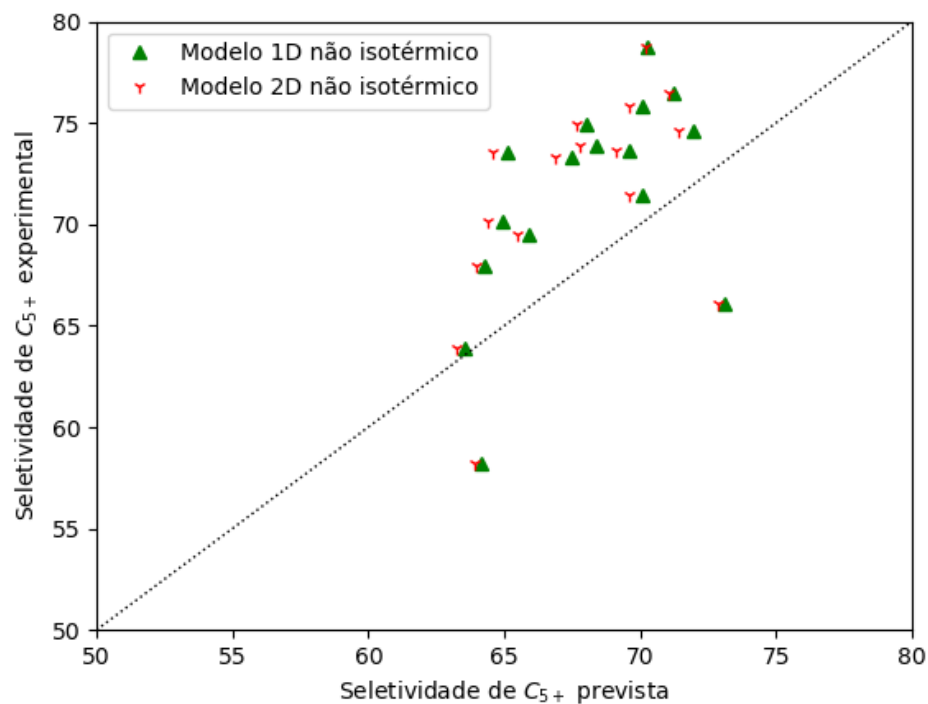
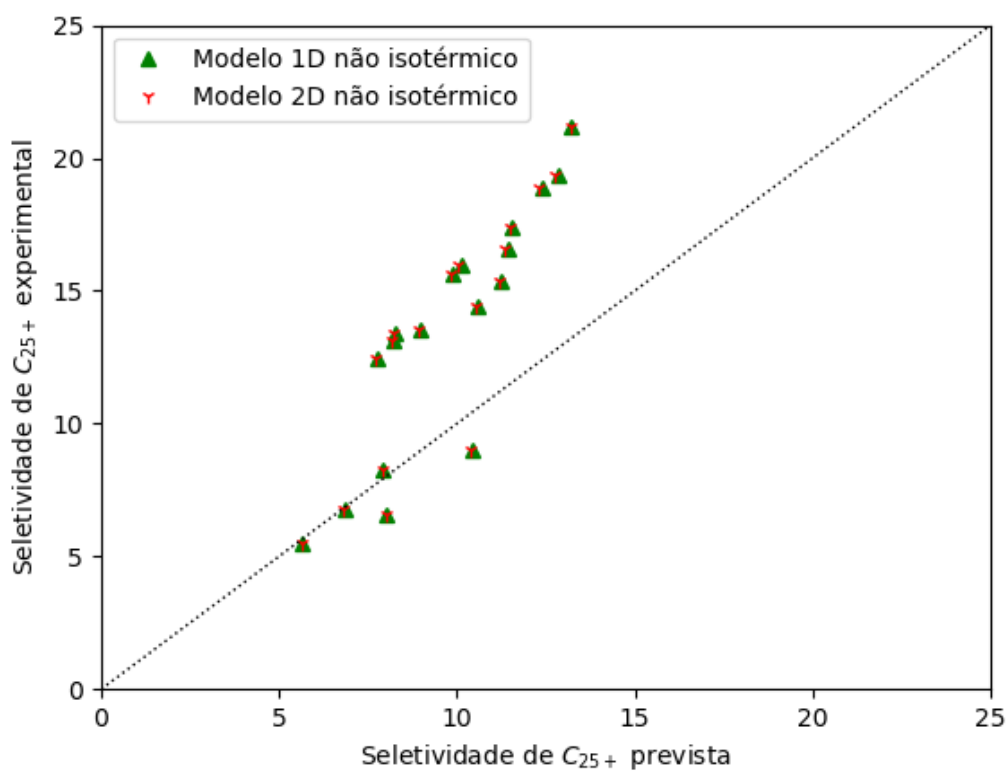


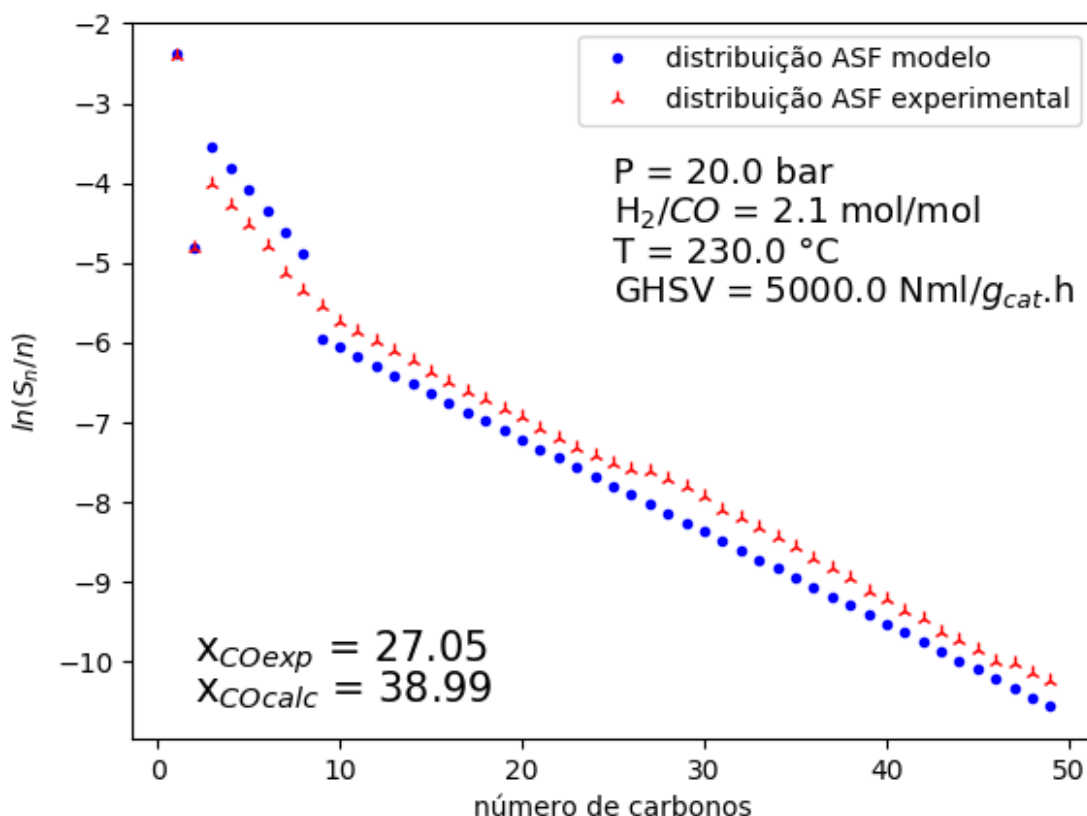
Figura 27: Gráfico de paridade de seletividade de C_{25+}



Confirmando a inversão de comportamento da seletividade anterior, tem-se a seletividade em um subintervalo de C_{5+} , compreendendo compostos com 25 ou mais carbonos (C_{25+}). Apesar de que, em alguns casos, tem-se resultados satisfatórios em relação aos dados experimentais, como pode ser visto na Figura 27. Para este intervalo de seletividade, o erro absoluto máximo é o segundo menor: 7,96, o α é único para todo intervalo ($C_{25}-C_{49}$).

Expandindo para uma condição de operação específica, pode-se analisar as seletividades individuais dos hidrocarbonetos através do gráfico de distribuição ASF. A Figura 28 representa os resultados do modelo 2D e reforça as diferenças de seletividade calculadas e experimental dos hidrocarbonetos de cadeia pequena (C_3-C_8) e cadeia maior (C_9-C_{49}), já discutidas anteriormente. Um aspecto a ser ressaltado é que, em razão dos α 's serem estimados a partir dos dados experimentais, através do coeficiente angular, $\ln \alpha$, da linearização da distribuição ASF, Eq. (2.42), a inclinação em ambas as faixas de seletividade deve ser semelhante aos dados experimentais. Assim, é possível observar essa similaridade na Figura 32.

Figura 28: Distribuição ASF do modelo 2D não isotérmico.

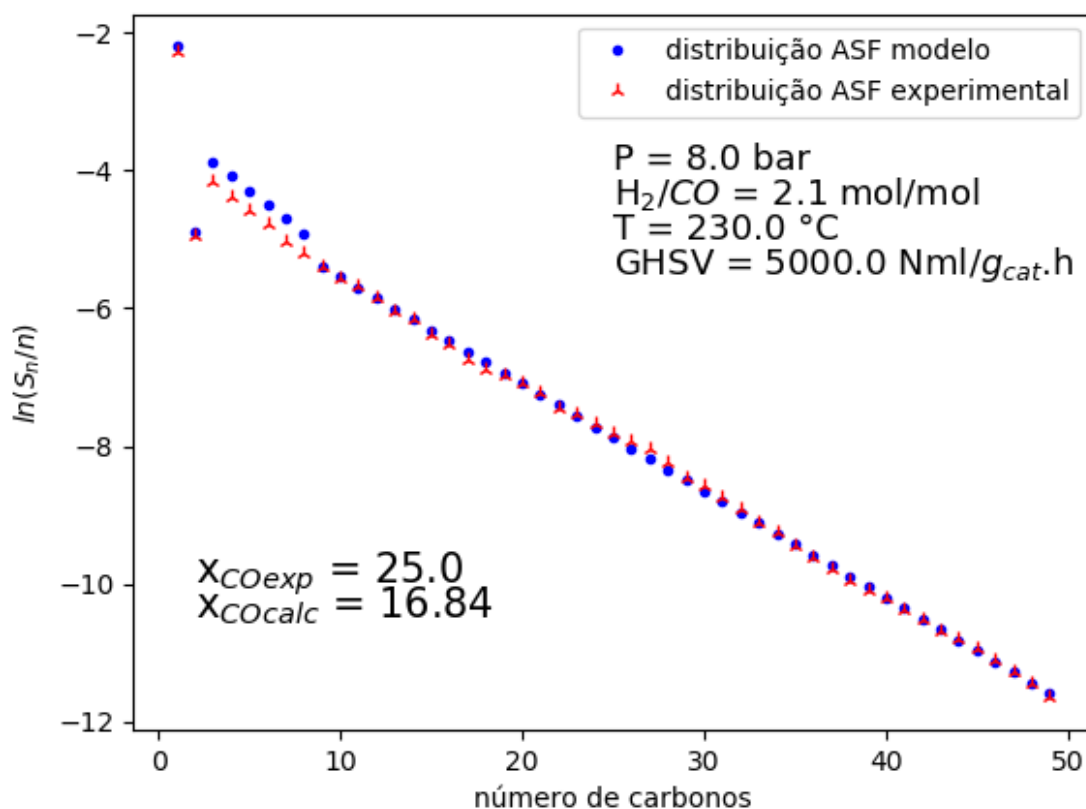


Outro ponto que deve ser observado é a queda repentina da seletividade entre o octano e o nonano, no momento exato em que a probabilidade de crescimento da cadeia muda de valor, indo da faixa 0,7-0,8 para o intervalo 0,85-0,90, sendo esta uma consequência direta de como

a taxa de produção de cada produto é escrita. Retomando esta expressão, Eq. (3.10), no cálculo da taxa do nonano a taxa global e todo o denominador são constantes em um certo ponto do reator. Já o produtório no numerador ainda possui valores dos α_k na faixa de 0,7-0,8 e a parcela que possui a diferença recebe o valor na faixa 0,85-0,9. A combinação destes dois fatores faz com que a taxa de nonano sofra uma queda em relação ao octano, refletindo na seletividade. Essa queda possui um impacto importante nos resultados calculados. Em geral quanto menor a queda, menor a diferença entre as seletividades experimental e calculadas. Na Figura 29 é possível observar esta tendência.

$$r_{C_n} = \frac{(1 - \alpha_n) \prod_{k=1}^{n-1} \alpha_k r_{FT}}{1 + \sum_{n=1}^N (\prod_{j=1}^n \alpha_j)} \quad 2 \leq n \leq N \quad (3.10)$$

Figura 29: Distribuição ASF do modelo 2D não isotérmico.



Portanto, a probabilidade de crescimento da cadeia (valores de α_n) é um dos mais significativos parâmetros na síntese de Fischer-Tropsch (CHENG *et al.*, 2008), já que é isto determina a distribuição dos produtos da reação em um modelo cinético semi-empírico.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou a modelagem matemática pseudo-homogênea de um reator de leito fixo para reação de Fischer-Tropsch utilizando Cobalto não promovido como catalisador e alumina como suporte. A cinética foi considerada semi-empírica com a distribuição de produtos baseada nos modelos de probabilidade de crescimento da cadeia orgânica.

Resultados dos perfis de concentração e temperatura apresentaram boa estimativa do que acontece dentro de um reator heterogêneo, da perspectiva térmica e do consumo/produção dos componentes. Comparando dados experimentais compreendidos nas faixas de operação 8 a 20 bar de pressão, relação H_2/CO de 1,4 a 4,9, 200 a 240 °C de temperatura e velocidade espacial de 4000 a 7000 $Nml/g_{cat}\cdot h$, as conversões do monóxido de carbono ficaram ligeiramente maiores, assim como as seletividades de metano e C_5+ . Em oposição a seletividade de C_2-C_4 , que são menores que os dados experimentais.

Uma importante consideração é a grande variedade de possibilidades que a modelagem pode assumir, o que é característica particular de uma reação heterogênea. Esse fato está relacionado diretamente com a cinética, que é o alicerce da modelagem. Qualquer modificação no catalisador pode alterar a cinética da reação. Em casos mais extremos, como adição de um agente promotor, pode alterar o mecanismo de reação, modificando completamente a equação da taxa. Tornando desafiadora a modelagem da reação de Fischer-Tropsch. Contudo espera-se que o presente trabalho possa contribuir para o progresso da área, no desenvolvimento de tecnologias mais limpas, principalmente em um país em desenvolvimento como o Brasil.

Desde sua descoberta, no começo do século 20, a reação de Fischer-Tropsch foi evoluindo em aspectos significativos de um processo químico, como por exemplo reator, condições de operação e catalisador. Ainda com o acréscimo, não tão recente, da computação possibilitou ainda mais avanços no campo. Porém, o presente trabalho mostra que há uma série de considerações e progressos que ainda podem ser estudados. Considerações do ponto de vista termodinâmico como mudança de fase ou não idealidade, e de fenômenos de transporte principalmente na transferência de massa.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ANDERSON, R. B. Catalysts for the Fischer-Tropsch synthesis. **Catalysis**, v. 4, p. 29–255, 1956.
- [2] ANDERSON, R. B.; FRIEDEL, R. A.; STORCH, H. H. Fischer-tropsch reaction mechanism involving stepwise growth of carbon chain. **The Journal of Chemical Physics**, v. 19, n. 3, p. 313–319, 1951.
- [3] ATASHI, H.; SIAMI, F.; MIRZAEI, A. A.; SARKARI, M. Kinetic study of Fischer-Tropsch process on titania-supported cobalt-manganese catalyst. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 952–961, 2010.
- [4] ATWOOD, H. E.; BENNETT, C. O. Kinetics of the Fischer-Tropsch reaction. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 18, n. 1, p. 163–170, 1979.
- [5] BASF. **German Patent 293,787 (March 8, 1913); British patent 20,488 (10 September 10, 1913); French Patent 468,427 (February 13, 1914); BASF (Alwin Mittasch and Christian Schneider, US patent 1,201,850 (October 17, 1916), 1913.** . Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US1201850A/en>>.
- [6] BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. 2. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
- [7] BODEN, T. A.; ANDRES, R. J.; MARLAND, G. **Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO₂ Emissions Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory**. [s.l: s.n.].
- [8] BROTZ, W. Zur Systematik der Fischer-Tropsch-Katalyse. **Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie**, v. 53, n. 5, p. 301–306, 1949.
- [9] CHABOT, G.; GUILLET, R.; COGNET, P.; GOURDON, C. A mathematical modeling of catalytic milli-fixed bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis: Influence of tube diameter on Fischer Tropsch selectivity and thermal behavior. **Chemical Engineering Science**, v. 127, p. 72–83, 2015.
- [10] **Chémeo**. Disponível em: <<https://www.chemeo.com/>>. Acesso em: 8 jul. 2019.
- [11] CHENG, J.; HU, P.; ELLIS, P.; FRENCH, S.; KELLY, G.; LOK, C. M. A DFT study of the chain growth probability in Fischer-Tropsch synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 257, n. 1, p. 221–228, 2008.
- [12] CURTISS C.F., H. J. O. Integration of stiff equations. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 52, n. 3, p. 235–243, 1952.
- [13] DAVIS, B. H. Overview of reactors for liquid phase Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis Today**, v. 71, n. 3–4, p. 249–300, 15 jan. 2002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586101004552>>. Acesso em: 3 jun. 2019.
- [14] DE KLERK, A. **Fischer-Tropsch Refining**. 2008. University of Pretoria, 2008.
- [15] DE WASCH, A. P.; FROMENT, G. F. Heat Transfer in Packed Beds. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 3, p. 567–576, 1972.
- [16] DRY, M. E. High quality diesel via the Fischer-Tropsch process - A review. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, n. 1, p. 43–50, 2001.
- [17] DRY, M. E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. **Catalysis Today**, v. 71, n. 3–4, p. 227–241, 2002.
- [18] DRY, M. E. Chemical concepts used for engineering purposes. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 152, p. 196–257, 1 jan. 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299104804609>>. Acesso em: 4 jun. 2019.
- [19] DRY, M. E.; SHINGLES, T.; BOSHOFF, L. J. Rate of the Fischer-Tropsch reaction

- over iron catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 25, n. 1, p. 99–104, 1972.
- [20] FISCHER, F.; TROPSCH, H. Über die direkte Synthese von Erdöl-Kohlenwasserstoffen bei gewöhnlichem Druck. **Berichte der deutschen chemischen gesellschaft**, v. 59, n. 4, p. 830–831, 1926.
- [21] FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 3. ed. New Jersey: Prentice Hall, 1999.
- [22] FRATALOCCHI, L.; VISCONTI, C. G.; LIETTI, L.; TRONCONI, E.; CORNARO, U.; ROSSINI, S. A novel preparation method for “small” eggshell Co/ γ -Al₂O₃ catalysts: A promising catalytic system for compact Fischer-Tropsch reactors. **Catalysis Today**, v. 246, p. 125–132, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.020>>.
- [23] FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. **Chemical Reactor Analysis and Design**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2011.
- [24] GHOURI, M. M.; AFZAL, S.; HUSSAIN, R.; BLANK, J.; BUKUR, D. B.; ELBASHIR, N. O. Multi-scale modeling of fixed-bed Fischer Tropsch reactor. **Computers and Chemical Engineering**, v. 91, p. 38–48, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.03.035>>.
- [25] GRAAF, G. H.; SIJTSEMA, P. J. J. M.; STAMHUIS, E. J.; JOOSTEN, G. E. H. Chemical equilibria in methanol synthesis. **Chemical Engineering Science**, v. 41, n. 11, p. 2883–2890, 1 jan. 1986. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250986800197>>. Acesso em: 30 maio. 2019.
- [26] GRABER, J.; AMPHOR, J.; DRELL, D.; DAHLMAN, R.; WEATHERWAX, S. **Carbon Cycling and Biosequestration Integrating Biology and Climate Through Systems Science**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://genomicscience.energy.gov/carboncycle/report/CarbonCycle012609LR.pdf>>.
- [27] GUNN, D. J. Axial and radial dispersion in fixed beds. **Chemical Engineering and Processing**, v. 42, n. 2, p. 363–373, 1987.
- [28] HAARLEMMER, G.; BENSABATH, T. Comprehensive Fischer-Tropsch reactor model with non-ideal plug flow and detailed reaction kinetics. **Computers and Chemical Engineering**, v. 84, p. 281–289, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.compchemeng.2015.08.017>>.
- [29] HINSHELWOOD, C. N. **The Kinetics of Chemical Change**. 1. ed. Oxford: Clarendon Press, 1940.
- [30] HOUGEN, O. A.; WATSON, K. M. Solid catalysts and reaction rates: general principles. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 35, n. 5, p. 529–541, 1943.
- [31] HUFF, G. A.; SATTERFIELD, C. N. Intrinsic kinetics of the Fischer-Tropsch synthesis on a reduced fused-magnetite catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 23, n. 4, p. 696–705, 1 maio 1984.
- [32] IORDANIDIS, A. A. **Mathematical modeling of catalytic fixed bed reactors**. 2002. University of Twente, 2002.
- [33] IPCC. **Global Warming of 1.5 °C**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/sr15/>>.
- [34] IRANKHAH, A.; HAGHTALAB, A.; FARAHANI, E. V.; SADAGHIANIZADEH, K. Fischer-Tropsch Reaction Kinetics of Cobalt Catalyst in Supercritical Phase. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 16, n. 2, p. 115–120, 2007.
- [35] IUPAC. **The gold book - Compendium of Chemical Terminology**. [s.l.: s.n.]
- [36] JALILZADEH, R.; MOQADAM, M. **A Comprehensive Kinetic Model of Fischer-Tropsch Synthesis over Supported Cobalt Catalyst**.
- [37] JESS, A.; KERN, C. Modeling of multi-tubular reactors for Fischer-Tropsch synthesis.

- Chemical Engineering and Technology**, v. 32, n. 8, p. 1164–1175, 2009.
- [38] KWACK, S. H.; BAE, J. W.; PARK, M. J.; KIM, S. M.; HA, K. S.; JUN, K. W. Reaction modeling on the phosphorous-treated Ru/Co/Zr/SiO₂ Fischer-Tropsch catalyst with the estimation of kinetic parameters and hydrocarbon distribution. **Fuel**, v. 90, n. 4, p. 1383–1394, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.010>>.
- [39] LE QUÉRÉ, C. **Global carbon budget**. Disponível em: <https://www.globalcarbonproject.org/global/images/carbonbudget/Infographic_Emissions2018.png>. Acesso em: 13 mar. 2019.
- [40] LEE, T. S.; CHUNG, J. N. Mathematical modeling and numerical simulation of a Fischer-Tropsch packed bed reactor and its thermal management for liquid hydrocarbon fuel production using biomass syngas. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 2, p. 1363–1379, 2012.
- [41] LEVENSPIEL, O. **Engenharia das reações químicas**. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.
- [42] LIU, Y.; HANAOKA, T.; MIYAZAWA, T.; MURATA, K.; OKABE, K.; SAKANISHI, K. Fischer-Tropsch synthesis in slurry-phase reactors over Mn- and Zr-modified Co/SiO₂ catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 7–8, p. 901–908, 2009.
- [43] LOX, E. S.; FROMENT, G. F. Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a Precipitated Promoted Iron Catalyst. 1. Experimental Procedure and Results. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 1, p. 61–70, 1993a.
- [44] LOX, E. S.; FROMENT, G. F. Kinetics of the Fischer-Tropsch Reaction on a Precipitated Promoted Iron Catalyst. 2. Kinetic Modeling. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 1, p. 71–82, 1993b.
- [45] MAHMOUDI, H. **Performance of cobalt-based eggshell catalyst in low temperature Fischer-Tropsch synthesis process to produce long-chain hydrocarbons from synthesis gas utilizing fixed-bed reactor technology**. 2015. University of Birmingham, 2015.
- [46] MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional: fundamentos e coordenadas generalizadas**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1995.
- [47] MARVAST, M. A.; SOHRABI, M.; ZARRINPASHNE, S.; BAGHMISHEH, G. Fischer-Tropsch synthesis: Modeling and performance study for Fe-HZSM5 bifunctional catalyst. **Chemical Engineering and Technology**, v. 28, n. 1, p. 78–86, 2005.
- [48] MEARS, D. E. Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors. **Journal of Catalysis**, v. 20, n. 2, p. 127–131, 1971.
- [49] MÉNDEZ, C. I.; ANCHEYTA, J. Dynamic one-dimensional pseudohomogeneous model for Fischer-Tropsch fixed-bed reactors. **Fuel**, v. 252, n. April, p. 371–392, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.100>>.
- [50] MOAZAMI, N.; WYSZYNSKI, M. L.; MAHMOUDI, H.; TSOLAKIS, A.; ZOU, Z.; PANAHIFAR, P.; RAHBAR, K. Modelling of a fixed bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis of simulated N₂-rich syngas over Co/SiO₂: Hydrocarbon production. **Fuel**, v. 154, p. 140–151, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.049>>.
- [51] MOAZAMI, N.; WYSZYNSKI, M. L.; RAHBAR, K.; TSOLAKIS, A. Parametric Study and Multiobjective Optimization of Fixed-Bed Fischer-Tropsch (FT) Reactor: The Improvement of FT Synthesis Product Formation and Synthetic Conversion. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 34, p. 9446–9466, 2017a.
- [52] MOAZAMI, N.; WYSZYNSKI, M. L.; RAHBAR, K.; TSOLAKIS, A.; MAHMOUDI, H. A comprehensive study of kinetics mechanism of Fischer-Tropsch synthesis over cobalt-based catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 171, p. 32–60, 2017b.

- Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2017.05.022>>.
- [53] MOE, J. M. Design of water-gas shift reactors. **Chemical Engineering Progress**, v. 58, n. 3, 1962.
 - [54] MONTAZER-RAHMATI, M. M.; MEHDI, M.; 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, 2009.
 - [55] MOSAYEBI, A.; MEHRPOUYA, M. A.; ABEDINI, R. The development of new comprehensive kinetic modeling for Fischer-Tropsch synthesis process over Co-Ru/ γ -Al₂O₃ nano-catalyst in a fixed-bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 286, p. 416–426, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.087>>.
 - [56] NATIONAL OCEANIC AND ATMOSPHERIC ADMINISTRATION (NOAA), U. S. **Carbon Cycle**. Disponível em: <<https://www.noaa.gov/education/resource-collections/climate-education-resources/carbon-cycle>>. Acesso em: 12 mar. 2019.
 - [57] NAUMAN, E. B. **Chemical Reactor Design**. 2. ed. Malabar: Krieger publishing company, 1992.
 - [58] NETTELHOFF, H.; KOKUUN, R.; LEDAKOWICZ, S.; DECKWER, W. Studies on the kinetics of fischer-tropsch synthesis in slurry phase. **German Chemical Engineering**, v. 8, n. 3, p. 177–185, 1985.
 - [59] **NIST chemistry WebBook**. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/>>. Acesso em: 8 jul. 2019.
 - [60] PHILIPPE, R.; LACROIX, M.; DREIBINE, L.; PHAM-HUU, C.; EDOUARD, D.; SAVIN, S.; LUCK, F.; SCHWEICH, D. Effect of structure and thermal properties of a Fischer-Tropsch catalyst in a fixed bed. **Catalysis Today**, v. 147, n. Supplement, p. S305–S312, 2009.
 - [61] POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNEL, J. P. **The properties of gases & liquids**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2001.
 - [62] QIAN, W.; ZHANG, H.; YING, W.; FANG, D. The comprehensive kinetics of Fischer-Tropsch synthesis over a Co/AC catalyst on the basis of CO insertion mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 228, p. 526–534, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.039>>.
 - [63] RAFIQ, M. H.; JAKOBSEN, H. A.; SCHMID, R.; HUSTAD, J. E. Experimental studies and modeling of a fixed bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis using biosyngas. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 5, p. 893–907, 2011.
 - [64] RIEBEEK, H. **Earth observatory**. Disponível em: <<https://earthobservatory.nasa.gov/features/CarbonCycle>>. Acesso em: 12 mar. 2019.
 - [65] SADEQZADEH, M.; HONG, J.; FONGARLAND, P.; CURULLA-FERRÉ, D.; LUCK, F.; BOUSQUET, J.; SCHWEICH, D.; KHODAKOV, A. Y. Mechanistic modeling of cobalt based catalyst sintering in a fixed bed reactor under different conditions of fischer-tropsch synthesis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 37, p. 11955–11964, 2012.
 - [66] SARUP, B.; WOJCIECHOWSKI, B. W. Studies of the fischer-tropsch synthesis on a cobalt catalyst II. Kinetics of carbon monoxide conversion to methane and to higher hydrocarbons. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 67, n. 1, p. 62–74, 1 fev. 1989. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cjce.5450670110>>.
 - [67] SATTERFIELD, C. N.; HUFF, G. A.; STENGER, H. G.; CARTER, L.; MADON, R. J. A comparison of Fischer-Tropsch synthesis in a fixed-bed reactor and in a slurry reactor. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 24, n. 4, p. 450–454, 1985.
 - [68] SCHMIDT, G.; RUEDY, R.; PERSIN, A.; SATO, M.; LO, K. **NASA GISS Surface Temperature (GISTEMP) Analysis**. [s.l: s.n.].

- [69] SCHULZ, H. Short history and present trends of Fischer-Tropsch synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 186, n. 1–2, p. 3–12, 4 out. 1999. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X9900160X>>. Acesso em: 5 jun. 2019.
- [70] SCHULZ, H. **Comparing Fischer-Tropsch synthesis on iron- and cobalt catalysts. The dynamics of structure and function**. [s.l.] Elsevier B.V., 2007. v. 163
- [71] SHEN, W. J.; ZHOU, J. L.; ZHANG, B. J. Kinetics of Fischer-Tropsch synthesis over precipitated iron catalyst. **Journal of natural gas chemistry**, v. 4, p. 385–400, 1994.
- [72] SHIN, D. Y.; HA, K. S.; PARK, M. J.; KWAK, G.; LEE, Y. J.; JUN, K. W. CFD modeling of a modular reactor for the Fischer-Tropsch synthesis: Effectiveness of a micro-scale cross-current cooling channel. **Fuel**, v. 158, p. 826–834, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.040>>.
- [73] SINGH, C. P. P.; SARAF, D. N. Simulation of High-Temperature Water-Gas Shift Reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 16, n. 3, p. 313–319, 1 maio 1977.
- [74] STEYNBERG, A. P.; DRY, M. E.; DAVIS, B. H.; BREMAN, B. B. Fischer-Tropsch Reactors. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 152, p. 64–195, 2004. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167299104804592>>.
- [75] TANNEHILL, J. C.; ANDERSON, D. A.; PLETCHER, R. H. **Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer**. 2. ed. Washington, DC: Taylor and Francis, 2006.
- [76] TENG, B. T.; CHANG, J.; ZHANG, C. H.; CAO, D. B.; YANG, J.; LIU, Y.; GUO, X. H.; XIANG, H. W.; LI, Y. W. A comprehensive kinetics model of Fischer-Tropsch synthesis over an industrial Fe-Mn catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 301, n. 1, p. 39–50, 2006.
- [77] VAN BERGE, P. J.; EVERSON, R. C. Cobalt as an alternative Fischer-Tropsch catalyst to iron for the production of middle distillates. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 107, n. 15, p. 207–212, 1997.
- [78] VAN DE LOOSDRECHT, J.; BOTES, F. G.; CIOBICA, I. M.; FERREIRA, A.; GIBSON, P.; MOODLEY, D. J.; SAIB, A. M.; VISAGIE, J. L.; WESTSTRATE, C. J.; NIEMANTSVERDIET, J. W. **Fischer-Tropsch Synthesis: Catalysts and Chemistry**. [s.l: s.n.]v. 7
- [79] VAN DER LAAN, G. P. **Kinetics , Selectivity and Scale Up of the Fischer-Tropsch Synthesis Gerard P . van der Laan**. 1999. University of Groningen, 1999.
- [80] VAN DER LAAN, G. P.; BEENACKERS, A. A. C. M. 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, 2000.
- [81] VISCONTI, C. G.; BALLOVA, Z.; LIETTI, L.; TRONCONI, E.; ZENNARO, R.; FORZATTI, P. Detailed Kinetic Study and Modeling of the Fischer-Tropsch Synthesis over a State-of-the-Art Cobalt Based Catalyst. In: **Advances in Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts, and Catalysis**. 1. ed. Boca Raton: CRC press, 2009a. p. 294–314.
- [82] VISCONTI, C. G.; LIETTI, L.; TRONCONI, E.; FORZATTI, P.; ZENNARO, R.; FINOCCHIO, E. Fischer-Tropsch synthesis on a Co/Al₂O₃ catalyst with CO₂ containing syngas. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, n. 1–2, p. 61–68, 2009b.
- [83] VISCONTI, C. G.; LIETTI, L.; TRONCONI, E.; ROSSINI, S. Kinetics of low-temperature Fischer-Tropsch synthesis on cobalt catalysts: Are both slurry autoclave and tubular packed-bed reactors adequate to collect relevant data at lab-scale? **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 94, n. 4, p. 685–695, 2016.
- [84] VISCONTI, C. G.; 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. Disponível em:

- <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.10.016>>.
- [85] VISCONTI, C. G.; TRONCONI, E.; LIETTI, L.; FORZATTI, P.; ROSSINI, S.; ZENNARO, R. Detailed kinetics of the fischer-tropsch synthesis on cobalt catalysts based on H-assisted CO activation. **Topics in Catalysis**, v. 54, n. 13–15, p. 786–800, 2011.
 - [86] VISCONTI, C. G.; TRONCONI, E.; LIETTI, L.; ZENNARO, R.; FORZATTI, P. Development of a complete kinetic model for the Fischer-Tropsch synthesis over Co/Al₂O₃ catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 18–20, p. 5338–5343, 2007.
 - [87] WANG, Y. N.; LI, Y. W.; BAI, L.; ZHAO, Y. L.; ZHANG, B. J. Correlation for gas-liquid equilibrium prediction in Fischer-Tropsch synthesis. **Fuel**, v. 78, n. 8, p. 911–917, 1999.
 - [88] WOJCIECHOWSKI, B. W. The Kinetics of the Fischer- Tropsch Synthesis. **Catalysis Reviews**, v. 30, n. 4, p. 629–702, 1988.
 - [89] YANG, C.-H.; MASSOTH, F. E.; OBLAD, A. G. Kinetics of CO + H₂ Reaction over Co-CuAl₂O₃ Catalyst. In: **Hydrocarbon Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen**. Washington, DC: American Chemical Society, 1979. p. 35–46.
 - [90] YANG, J.; LIU, Y.; CHANG, J.; WANG, Y.-N.; BAI, L.; ZHONG, Y.-Y.; XIANG, H.-W.; LI, Y.-W.; ZHONG, B. Detailed Kinetics of Fischer-Tropsch Synthesis on an Industrial Fe-Mn Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 21, p. 5066–5090, 2003.
 - [91] YATES, I. C.; SATTERFIELD, C. N. Intrinsic Kinetics of the Fischer-Tropsch Synthesis on a Cobalt Catalyst. **Energy and Fuels**, v. 5, n. 1, p. 168–173, 1991.
 - [92] YAWS, C. L. **Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons: Second Edition**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, 2014.
 - [93] ZENNARO, R.; TAGLIABUE, M.; BARTHOLOMEW, C. H. Kinetics of Fischer-Tropsch synthesis on titania-supported cobalt. **Catalysis Today**, v. 58, n. 4, p. 309–319, 2000.
 - [94] ZHANG, Y.; WEI, D.; HAMMACHE, S.; GOODWIN, J. G. Effect of Water Vapor on the Reduction of Ru-Promoted Co/Al₂O₃. **Journal of Catalysis**, v. 188, n. 2, p. 281–290, 10 dez. 1999. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951799926660>>. Acesso em: 5 jun. 2019.
 - [95] ZIMMERMAN, W. H.; BUKUR, D. B. Reaction kinetics over iron catalysts used for the fischer-tropsch synthesis. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 68, n. 2, p. 292–301, 1 abr. 1990. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cjce.5450680215>>.
 - [96] ZOU, R. P.; YU, A. B. The packing of spheres in a cylindrical container: the thickness effect. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 9, p. 1504–1507, 1995.

7. CRONOGRAMA

Tarefa*	Período para realização	Status
Introdução	-	Concluído
Revisão bibliográfica	-	Concluído
Cinética	-	Concluído
Modelagem 1D isotérmico	-	Concluído
Modelagem 1D não isotérmico	-	Concluído
Modelagem 2D não isotérmico	-	Concluído
Materiais e métodos	-	Concluído
Resultados e discussão (1) • Convergência • Perfis • Validação	-	Concluído
Otimização 1D não isotérmico	-	Concluído
Otimização 2D não isotérmico	11/08/19 à 18/08/19	Parcialmente Concluído
Conclusões e perspectivas	-	Concluído
Referências	-	Concluído
Apêndices	-	Concluído
Revisão do documento 1 (erros gramaticais, formatação, etc.)	09/08/19 à 16/08/19	Parcialmente Concluído
Qualificação	04/09/19	-
Escrever artigo	Agosto/Setembro	-
Submissão do artigo	Setembro	-
Resultados e discussão (2) • Influência condições de operação e alfas • Análise térmica • Otimização	Até 31/08/19	Parcialmente Concluído
Complementação Conclusão, Apêndices e Referências	Até 31/08/19	-
Revisão do documento 2 (erros gramaticais, formatação, etc.)	Setembro	-
Defesa	Final Setembro	-

A. APÊNDICE

A.1 Deduções das equações auxiliares

A.1.1 Equação da taxa global

Considerando a sequência de reações e suas respectivas equações da taxa, sendo a taxa direta e inversa, de maneira elementar ilustrada na Tabela A1, onde a etapa determinante da reação é a reação de número 4 e é considerada apenas a reação direta.

Tabela A1: Etapas elementares da cinética considerada

Número	Etapas elementares	Equação cinética
1	$\text{CO} + \theta \leftrightarrow \text{CO}\theta$	$r_1 = k_1 P_{\text{CO}} \theta - k_{-1} \theta_{\text{CO}}$
2	$\text{H}_2 + 2\theta \leftrightarrow 2\text{H}\theta$	$r_2 = k_2 P_{\text{H}_2} \theta^2 - k_{-2} \theta_{\text{H}}^2$
3	$\text{CO}\theta + \text{H}\theta \leftrightarrow \text{HCO}\theta + \theta$	$r_3 = k_3 \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{H}} - k_{-3} \theta_{\text{HCO}} \theta$
4 (RDS)	$\text{HCO}\theta + \text{H}\theta \leftrightarrow \text{C}\theta + \text{H}_2\text{O}\theta$	$r_4 = k_4 \theta_{\text{HCO}} \theta_{\text{H}}$
5	$\text{C}\theta + \text{H}\theta \leftrightarrow \text{CH}\theta + \theta$	$r_5 = k_5 \theta_{\text{C}} \theta_{\text{H}} - k_{-5} \theta_{\text{CH}} \theta$
6	$\text{CH}\theta + \text{H}\theta \leftrightarrow \text{CH}_2\theta + \theta$	$r_6 = k_6 \theta_{\text{CH}} \theta_{\text{H}} - k_{-6} \theta_{\text{CH}_2} \theta$
7	$\text{H}_2\text{O} + \theta \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}\theta$	$r_7 = k_7 P_{\text{H}_2\text{O}} \theta - k_{-7} \theta_{\text{H}_2\text{O}}$

Dividindo todas as equações, exceto a RDS, por sua respectiva constante direta de reação e definindo a constante de equilíbrio como sendo a razão da constante direta e inversa de cada etapa.

$$K_i = \frac{k_i}{k_{-i}} \quad (\text{A.1})$$

$$\frac{r_1}{k_1} = P_{\text{CO}} \theta - \frac{\theta_{\text{CO}}}{K_1} \quad (\text{A.2})$$

$$\frac{r_2}{k_2} = P_{\text{H}_2} \theta^2 - \frac{\theta_{\text{H}}^2}{K_2} \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{r_3}{k_3} = \theta_{\text{CO}} \theta_{\text{H}} - \frac{\theta_{\text{HCO}} \theta}{K_3} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{r_5}{k_5} = \theta_{\text{C}} \theta_{\text{H}} - \frac{\theta_{\text{CH}} \theta}{K_5} \quad (\text{A.5})$$

$$\frac{r_6}{k_6} = \theta_{\text{CH}} \theta_{\text{H}} - \frac{\theta_{\text{CH}_2} \theta}{K_6} \quad (\text{A.6})$$

$$\frac{r_7}{k_7} = P_{\text{H}_2\text{O}} \theta - \frac{\theta_{\text{H}_2\text{O}}}{K_7} \quad (\text{A.7})$$

Para as reações que não determinam a etapa da reação, as constantes diretas de reação são comparativamente grandes, logo: $r_i/k_i \cong 0$. Assim, isolando as frações dos intermediários em função da fração de sítios vazios nas etapas 1,2, 3 e 7.

$$\theta_{CO} = K_1 P_{CO} \theta \quad (A.8)$$

$$\theta_H = \sqrt{K_2 P_H} \theta \quad (A.9)$$

$$\theta_{HCO} = K_3 \frac{\theta_{CO} \theta_H}{\theta} \quad (A.10)$$

$$\theta_{H_2O} = K_7 P_{H_2O} \theta \quad (A.11)$$

Substituindo as Eqs. (A.8) e (A.9) em (A.10), temos a Eq. (A.12). Já que a reação 4 é definida como a que determina a velocidade da reação, temos a Eq. (A.13), já substituída com as Eqs (A.9) e (A.10).

$$\theta_{HCO} = K_1 \sqrt{K_2} K_3 P_{CO} P_{H_2}^{0,5} \quad (A.12)$$

$$r_{FT} = r_4 = K_1 K_2 K_3 k_4 P_{CO} P_{H_2} \theta^2 \quad (A.13)$$

Através do balanço de sítios (Eq. (A.14)) podemos substituir as Eqs. (A.8) e (A.11) e isolar a fração de sítios vazios (Eq. (A.15)).

$$\theta + \theta_{CO} + \theta_{H_2O} = 1 \quad (A.14)$$

$$\theta = \frac{1}{1 + K_1 P_{CO} + K_7 P_{H_2O}} \quad (A.15)$$

Substituindo a Eq. (A.15) em (A.13), temos a Eq. (A.16). Agrupando as constantes cinética em uma e considerando $K_7 P_{H_2O} \cong 0$, temos a expressão final da taxa global (Eq. (A.17)) para a reação de Fischer-Tropsch.

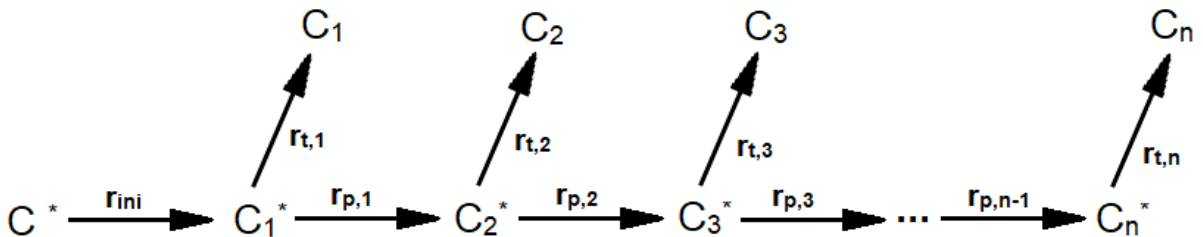
$$r_{FT} = \frac{K_1 K_2 K_3 k_4 P_{CO} P_{H_2}}{(1 + K_1 P_{CO} + K_7 P_{H_2O})^2} \quad (A.16)$$

$$r_{FT} = \frac{k P_{CO} P_{H_2}}{(1 + K P_{CO})^2} \quad (A.17)$$

A.1.2 Taxa de cada componente

Considere a Figura A1, a qual representa as taxas de propagação e terminação dos hidrocarbonetos.

Figura A1: Caminho da reação de Fischer-Tropsch.



Definindo as probabilidades de crescimento da cadeia através da Eq. (A.18). Em regime permanente, as taxas se relacionam de acordo com as Eqs. (A.19(a-d)). A taxa global de reação é igual a taxa de iniciação da cadeia, mais todas as taxas de propagação (Eq. (A.20)).

$$\alpha_n = \frac{r_{p\ n}}{r_{t\ n} + r_{p\ n}} \quad (\text{A.18})$$

$$r_{INI} = r_{t1} + r_{p1} \quad (\text{A.19a})$$

$$r_{p1} = r_{t2} + r_{p2} \quad (\text{A.19b})$$

$$r_{p2} = r_{t3} + r_{p3} \quad (\text{A.19c})$$

$$r_{p\ n-1} = r_{t\ n} + r_{p\ n} \quad (\text{A.19d})$$

$$r_{FT} = r_{INI} + \sum_{n=1}^N r_{p\ n} \quad (\text{A.20})$$

Isolando as taxas de propagação em A.18 e substituindo em A.19, temos as taxas de terminação em função dos alfas e taxa de iniciação da cadeia (Eq. (A.21)).

$$r_{t1} = (1 - \alpha_1)r_{INI} \quad (\text{A.21a})$$

$$r_{t2} = \alpha_1(1 - \alpha_2)r_{INI} \quad (\text{A.21b})$$

$$r_{t3} = \alpha_1\alpha_2(1 - \alpha_3)r_{INI} \quad (\text{A.21c})$$

$$r_{t\ n} = (1 - \alpha_n) \prod_{k=1}^{n-1} \alpha_k r_{INI} \quad (n \geq 2) \quad (\text{A.21d})$$

Substituindo as taxas de terminação, nas já isoladas taxas de propagação na Eq. (A.18), se tem elas também como função dos alfas e taxa de iniciação da cadeia (Eq. (A.22)).

$$r_{p1} = \alpha_1 r_{INI} \quad (\text{A.21a})$$

$$r_{p2} = \alpha_1\alpha_2 r_{INI} \quad (\text{A.21b})$$

$$r_{p3} = \alpha_1\alpha_2\alpha_3 r_{INI} \quad (\text{A.21c})$$

$$r_{p\ n} = \prod_{j=1}^n \alpha_j r_{INI} \quad (\text{A.21d})$$

Substituindo Eq. (A.21d) em (A.20) e isolando r_{INI} , temos a taxa de iniciação da cadeia em função da taxa global de reação (Eq. (A.22)).

$$r_{INI} = \frac{r_{FT}}{1 + \sum_{n=1}^N (\prod_{j=1}^n \alpha_j)} \quad (\text{A.22})$$

Definindo as taxas de terminação como sendo as taxas de produção de cada hidrocarboneto e substituindo a Eq. (A.22) em (A.21d), temos a expressão sua expressão final representada pela Eq. (A.23).

$$r_{c_n} = r_{t_n} = \begin{cases} \frac{(1 - \alpha_n)r_{FT}}{1 + \sum_{n=1}^N (\prod_{j=1}^n \alpha_j)} & n = 1 \\ \frac{(1 - \alpha_n) \prod_{k=1}^{n-1} \alpha_k r_{FT}}{1 + \sum_{n=1}^N (\prod_{j=1}^n \alpha_j)} & n \geq 2 \end{cases} \quad (A.23)$$

A.1.3 Balanços de massa e energia

O balanço molar para uma espécie j , pode ser generalizado de acordo com a Eq. (A.24). Considerando que não há acúmulo (regime permanente) e em termos de vazão molar da espécie j sobre a massa de catalisador temos a Eq. (A.25). Dividindo a Eq. (A.25) por ΔW e tomando o limite para quando $\Delta W \rightarrow 0$, temos a equação diferencial Eq. (A.26).

$$\text{Entrada} - \text{Saída} + \text{Geração/Consumo} = \text{Acúmulo} \quad (A.24)$$

$$F_{j,W} - F_{j,W+\Delta W} + r_j \Delta W = 0 \quad (A.25)$$

$$\frac{dF_j}{dW} = r_j \quad (A.26)$$

A vazão molar pode ser escrita em termos da vazão volumétrica e concentração molar. Como a velocidade é uniforme, a vazão depende apenas da velocidade superficial e área da seção transversal do cilindro (Eq. (A.27)). Em modelos pseudo-homogêneos a massa de catalisador é definida como o produto da densidade do leito (ou de bulk) e seu volume. Substituindo Eqs. (A.27) e (A.28) em (A.26), temos a Eq. (A.29).

$$F_j = QC_j = u_s A_c C_j \quad (A.27)$$

$$W = \rho_b V_{leito} = \rho_b A_c Z \quad (A.28)$$

$$\frac{d(u_s C_j)}{dz} = \rho_b r_j \quad (A.29)$$

Abrindo a derivada em Eq. (A.29) pela regra da multiplicação temos a Eq. (A.30). Utilizando a equação da continuidade unidimensional e em regime permanente (Eq. (A.31)), chega-se na Eq. (A.32).

$$C_j \frac{du_s}{dz} + u_s \frac{dC_j}{dz} = \rho_b r_j \quad (A.30)$$

$$\rho_f \frac{du_s}{dz} = -u_s \frac{d\rho_f}{dz} \quad (A.31)$$

$$-C_j \frac{u_s}{\rho_f} \frac{d\rho_f}{dz} + u_s \frac{dC_j}{dz} = \rho_b r_j \quad (\text{A.32})$$

O sistema é considerado gás ideal, logo a densidade do fluido pode ser expressa pela Eq. (A.33). Substituindo em (A.32), considerando massa molar média constante e a regra da divisão da derivada em pressão e temperatura temos a Eq. (A.34).

$$\rho_f = \frac{PM_m}{RT} \quad (\text{A.33})$$

$$-\frac{C_j u_s M_m}{\rho_f R} \left(\frac{1}{T} \frac{dP}{dz} - \frac{P}{T^2} \frac{dT}{dz} \right) + u_s \frac{dC_j}{dz} = \rho_b r_j \quad (\text{A.34})$$

Dividindo a Eq. (A.34) por u_s e rearranjando temos a expressão final para as equações do balanço molar do componente j.

$$\frac{dC_j}{dz} = \frac{\rho_b r_j}{u_s} - \frac{C_j M_m P}{\rho_f R T^2} \frac{dT}{dz} + \frac{C_j M_m}{\rho_f R T} \frac{dP}{dz} \quad (3.12)$$

O balanço de energia parte do mesmo princípio, generalizando (Eq. (A.35)) temos o termo de retirada/adição de calor, trabalho, somatório das entalpias de entrada de saída em regime permanente (Eq. (A.36)).

$$\dot{Q} + W_s + \text{Entrada} - \text{Saída} = \text{Acúmulo} \quad (\text{A.35})$$

$$\dot{Q} + W_s + \sum F_{j0} H_{j0} - \sum F_j H_j = 0 \quad (\text{A.36})$$

Diferenciando em relação ao volume do reator, tem-se a Eq. (A.37). Desconsiderando o trabalho e como vazões e entalpias iniciais são constantes podemos simplificar a Eq. (A.37).

$$\frac{d\dot{Q}}{dV} + \frac{dW_s}{dV} + \frac{d}{dV} \left[\sum F_{j0} H_{j0} \right] - \frac{d}{dV} \left[\sum F_j H_j \right] = 0 \quad (\text{A.37})$$

$$\frac{d\dot{Q}}{dV} - \sum \frac{dF_j}{dV} H_j - \sum F_j \frac{dH_j}{dV} = 0 \quad (\text{A.38})$$

Do balanço molar e considerando apenas uma reação podemos reescrever a Eq. (A.26) em (A.39). A variação da entalpia pode ser escrita de acordo com a Eq. (A.40). Substituindo a Eq. (A.39) em (A.40), chegamos na Eq. (A.41).

$$\frac{dF_j}{dV} = \rho_b r_j = \rho_b v_j (-r_A) \quad (\text{A.39})$$

$$dH_j = C_{pj} dT \quad (\text{A.40})$$

$$\frac{d\dot{Q}}{dV} - \rho_b \sum v_j H_j (-r_A) - \sum F_j C_{pj} \frac{dT}{dV} = 0 \quad (\text{A.41})$$

Definindo as Eqs. (A.42) e (A.43), as quais representam a troca térmica no sistema e a entalpia de uma reação. Substituindo as duas em A.41 e rearranjando, temos A.44

$$\frac{d\dot{Q}}{dV} = Ua(T_r - T) = U \frac{\pi d_i l}{\pi d_i^2 l / 4} (T_r - T) = \frac{4U}{d_i} (T_w - T) \quad (\text{A.42})$$

$$\sum v_j H_j (-r_A) = \Delta H \quad (\text{A.43})$$

$$\sum F_j C_{p_j} \frac{dT}{dV} = \rho_b (-r_A) (-\Delta H) - \frac{4U}{d_i} (T - T_w) \quad (\text{A.44})$$

Para reações múltiplas, o termo de reação é substituído por um somatório de reações i , onde a taxa de reação é a taxa de consumo de monóxido de carbono em cada reação i (Eq. (A.45)).

$$\sum F_j C_{p_j} \frac{dT}{dV} = \rho_b \sum_i (-r_{CO,i}) (-\Delta H_i) - \frac{4U}{d_i} (T - T_w) \quad (\text{A.45})$$

Abrindo a vazão molar com a equação A.27 e ao diferencial do volume em comprimento do reator (Eq. (A.46)).

$$\frac{Q}{A_c} \sum C_j C_{p_j} \frac{dT}{dz} = \rho_b \sum_i (-r_{CO,i}) (-\Delta H_i) - \frac{4U}{d_i} (T - T_w) \quad (\text{A.46})$$

A razão entre a vazão e a área da seção transversal é a velocidade superficial. A concentração molar por componente é o produto fração molar e concentração total, levando a Eq. (A.47).

$$u_s C \sum y_j C_{p_j} \frac{dT}{dz} = \rho_b \sum_i (-r_{CO,i}) (-\Delta H_i) - \frac{4U}{d_i} (T - T_w) \quad (\text{A.47})$$

Sendo a concentração molar total de um gás ideal definido pela Eq. (A.48) e a capacidade calorífica molar da mistura pela Eq. (A.49), substituindo as Eqs. (A.48) e (A.49) em (A.47), tem-se a Eq. (A.50).

$$C = \frac{P}{RT} \quad (\text{A.48})$$

$$\sum y_j C_{p_j} = C_{p_{molar}} \quad (\text{A.49})$$

$$u_s \frac{P}{RT} C_{p_{molar}} \frac{dT}{dz} = \rho_b \sum_i (-r_{CO,i}) (-\Delta H_i) - \frac{4U}{d_i} (T - T_w) \quad (\text{A.50})$$

Transformando capacidade calorífica molar em mássica, $Cp_{molar} = M_m Cp$ (Eq. (A.51)) e utilizando a relação da densidade de um gás ideal (Eq. (A.33)), tem-se a equação que descreve o balanço de energia, Eq. (3.14).

$$u_s \frac{PM_m}{RT} Cp \frac{dT}{dz} = \rho_b \sum_i (-r_{CO,i})(-\Delta H_i) - \frac{4U}{d_i}(T - T_w) \quad (A.51)$$

$$u_s \rho_f Cp \frac{dT}{dz} = \rho_b \sum_i (-r_{CO,i})(-\Delta H_i) - \frac{4U}{d_i}(T - T_w) \quad (3.14)$$

A.1.4 Entalpias das reações

Considerando uma reação genérica do tipo $aA + bB \rightarrow cC + dD$, onde a, b, c e d são coeficientes estequiométricos da reação. A entalpia padrão da reação por mol de A consumido, pode ser definida a entalpia padrão de formação dos produtos, menos a dos reagentes, multiplicado pelo seu respectivo coeficiente estequiométrico (Eq. (A.52)).

$$\Delta H_r^o = \frac{c}{a} \Delta H_{f,C}^o + \frac{d}{a} \Delta H_{f,D}^o - \frac{a}{a} \Delta H_{f,A}^o - \frac{b}{a} \Delta H_{f,B}^o \quad (A.51)$$

A mesma relação vale para a variação da capacidade calorífica (Eq. (A.52)). Como a capacidade calorífica é representada por um polinômio (Eq. (3.18)), suas constantes podem ser escritas como uma variação na reação (Eq. (A.53)). Assim, a variação da capacidade calorífica na reação em função da temperatura fica de acordo com a Eq. (A.54).

$$\Delta Cp_r = \frac{c}{a} Cp_C + \frac{d}{a} Cp_D - \frac{a}{a} Cp_A - \frac{b}{a} Cp_B \quad (A.52)$$

$$\Delta a_{k,r} = \frac{c}{a} a_{k,C} + \frac{d}{a} a_{k,D} - \frac{a}{a} a_{k,A} - \frac{b}{a} a_{k,B} \quad (A.53)$$

$$\frac{\Delta Cp_r}{R} = \Delta a_{0,r} + \Delta a_{1,r}T + \Delta a_{2,r}T^2 + \Delta a_{3,r}T^3 + \Delta a_{4,r}T^4 \quad (A.54)$$

A entalpia de uma reação em uma temperatura T é definida de acordo com a Eq. (A.55). Substituindo a Eq. (A.54) em (A.55), integrando e generalizando para a reação i temos a relação que descreve a entalpia de cada reação em uma certa temperatura passa a ser dada Eq. (3.21).

$$\Delta H_r = \Delta H_r^o + \int_{T_r}^T \Delta Cp_r dT \quad (A.55)$$

$$\Delta H_i = \Delta H_i^o + R \left\{ \left[\Delta a_{0,i}T + \frac{\Delta a_{1,i}T^2}{2} + \frac{\Delta a_{2,i}T^3}{3} + \frac{\Delta a_{3,i}T^4}{4} + \frac{\Delta a_{4,i}T^5}{5} \right] - \left[\Delta a_{0,i}T_r + \frac{\Delta a_{1,i}T_r^2}{2} + \frac{\Delta a_{2,i}T_r^3}{3} + \frac{\Delta a_{3,i}T_r^4}{4} + \frac{\Delta a_{4,i}T_r^5}{5} \right] \right\} \quad (3.21)$$

A.1.5 Correlações

Coeficiente de condutividade térmica na direção radial (DE WASCH e FROMENT, 1972):

$$\lambda_{e,r} = \lambda_{e,r}^o + 0,14\lambda_f RePr \quad (A.56)$$

$$Re = \frac{\rho_f u_s d_p}{\mu_m} \quad Pr = \frac{\mu_m Cp}{\lambda_f} \quad (A.57)$$

$$\lambda_{e,r}^o = \lambda_f \left[\varepsilon \left(1 + \frac{\beta d_p \alpha_{rv}}{\lambda_f} \right) + \frac{\beta(1-\varepsilon)}{\frac{1}{\frac{1}{\Phi} + \frac{\alpha_{rv} d_p}{\lambda_f}} + \gamma \frac{\lambda_f}{\lambda_{cat}}} \right] \quad (A.58)$$

$$\alpha_{rv} = \frac{0,227 \cdot 10^{-3}}{1 + \frac{\varepsilon}{2(1-\varepsilon)} \frac{1-\rho_{em}}{\rho_{em}}} \left(\frac{T}{100} \right)^3 \quad (A.59)$$

$$\alpha_{rv} = 0,227 \cdot 10^{-3} \frac{\rho_{em}}{2 - \rho_{em}} \left(\frac{T}{100} \right)^3 \quad (A.60)$$

$$\Phi = 0,3; \gamma = \frac{2}{3}; \rho_{em} = 0,7; \beta = 1 \quad (A.61)$$

Coeficiente de convecção próximo a parede (DE WASCH e FROMENT, 1972):

$$h_w = h_w^o + 0,444 RePr \frac{\lambda_f}{d_p} \quad (A.62)$$

$$h_w^o = \frac{8,694 \lambda_f}{d_i^{4/3}} \quad (A.63)$$

Coeficiente de difusividade mássica na direção radial (GUNN, 1987):

$$\frac{1}{Pe} = \frac{1}{Pe_L} + \frac{\varepsilon}{\tau Pe} \quad (A.64)$$

$$Pe_L = 40 - 20e^{(-7/Re)} \quad (A.65)$$

$$\tau = 1,2 \text{ (partículas esféricas)} \quad (A.66)$$

Porosidade do leito (ZOU e YU, 1995):

$$\varepsilon = 0,400 + 0,010 \left(e^{10,686 \frac{d_p}{d_i}} - 1 \right) \quad \frac{d_p}{d_i} \leq 0,256 \quad (A.67)$$

A.1.6 Discretização

Considerando a divisão do domínio de acordo com Figura 17 e a aproximação das derivadas parciais em diferenças finitas.

Concentração:

$$\frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} = \frac{C_{j,m,n-1} - 2C_{j,m,n} + C_{j,m,n+1}}{\Delta r^2} \quad (\text{A.68})$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial r} = \frac{C_{j,m,n-1} - C_{j,m,n+1}}{2\Delta r} \quad (\text{diferença central}) \quad (\text{A.69})$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial z} = \frac{C_{j,m+1,n} - C_{j,m,n}}{\Delta z} \quad (\text{diferença progressiva}) \quad (\text{A.70})$$

- Em $z > 0$ e $r = 0$

$$\frac{\partial C_j}{\partial r}_{r=0} = 0 \quad (\text{A.71})$$

Recuperando a equação diferencial (Eq. (3.16)), a primeira derivada parcial no raio gera uma indeterminação. Logo, é necessário expandi-la em torno do próprio raio (Eq. (A.72)).

$$D_{er} \left(\frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) - u_s \frac{\partial C_j}{\partial z} = -\rho_b r_j \quad (\text{3.16})$$

$$D_{er} \left\{ \frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \left[\frac{\partial C_j}{\partial r}_{r=0} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2}_{r=0} (r - 0) \right] \right\} - u_s \frac{\partial C_j}{\partial z} = -\rho_b r_j \quad (\text{A.72})$$

Substituindo A.71 em A.72 e cortando os raios, tem-se A.73. Abrindo a segunda derivada em primeira por diferença central, temos a Eq. (A.74).

$$2D_{er} \frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} - u_s \frac{\partial C_j}{\partial z} = -\rho_b r_j \quad (\text{A.73})$$

$$2D_{er} \left(\frac{\frac{\partial C_j}{\partial r}_{m,n+1/2} - \frac{\partial C_j}{\partial r}_{m,n-1/2}}{\Delta r/2} \right) - u_s \frac{\partial C_j}{\partial z} = -\rho_b r_j \quad (\text{A.74})$$

Igualando o ponto $(m,n-1/2)$, localizado fora do domínio, ao ponto (m,n) . Abrindo a derivada parcial no ponto $(m,n+1/2)$ em diferença central e substituindo A.70 em A.74 chegamos na Eq. (A.75).

$$\frac{4D_{er}}{\Delta r} \left(\frac{C_{j,m,n+1} - C_{j,m,n}}{\Delta r} - \frac{\partial C_j}{\partial r}_{m,n} \right) - u_s \frac{C_{j,m+1,n} - C_{j,m,n}}{\Delta z} = -\rho_b r_j \quad (\text{A.75})$$

No ponto (m,n) a derivada em relação ao raio é zero. Aplicando a distributiva (Eq. (A.76)) e isolando $C_{j,m+1,n}$ temos a Eq. (3.33).

$$\frac{4D_{er}}{\Delta r^2} C_{j,m,n+1} - \frac{4D_{er}}{\Delta r^2} C_{j,m,n} - \frac{u_s}{\Delta z} C_{j,m+1,n} + \frac{u_s}{\Delta z} C_{j,m,n} = -\rho_b r_j \quad (\text{A.76})$$

$$C_{j,m+1,n} = \frac{\rho_b r_j \Delta z}{u_s} + \left(1 - \frac{4D_{e,r}}{u_s} \frac{\Delta z}{\Delta r^2}\right) C_{j,m,n} + \frac{4D_{e,r}}{u_s} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} C_{j,m,n+1} \quad (3.33)$$

▪ Em $z > 0$ e $0 < r < R$

Recuperando a equação diferencial (Eq. (3.16)) e substituindo as Eqs. (A.68), (A.69) e (A.70), temos a Eq. (A.77).

$$D_{er} \left(\frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) - u_s \frac{\partial C_j}{\partial z} = -\rho_b r_j \quad (3.16)$$

$$D_{er} \left(\frac{C_{j,m,n-1} - 2C_{j,m,n} + C_{j,m,n+1}}{\Delta r^2} + \frac{C_{j,m,n-1} - C_{j,m,n+1}}{2r\Delta r} \right) - u_s \frac{C_{j,m+1,n} - C_{j,m,n}}{\Delta z} = -\rho_b r_j \quad (\text{A.77})$$

Aplicando a distributiva (Eq. (A.78)) e isolando $C_{j,m+1,n}$ temos a Eq. (3.34).

$$\begin{aligned} \frac{D_{er}}{\Delta r^2} C_{j,m,n-1} - \frac{2D_{er}}{\Delta r^2} C_{j,m,n} + \frac{D_{er}}{\Delta r^2} C_{j,m,n+1} + \frac{D_{er}}{2r\Delta r} C_{j,m,n-1} - \frac{D_{er}}{2r\Delta r} C_{j,m,n+1} \\ - \frac{u_s}{\Delta z} C_{j,m+1,n} + \frac{u_s}{\Delta z} C_{j,m,n} = -\rho_b r_j \end{aligned} \quad (\text{A.78})$$

$$\begin{aligned} C_{j,m+1,n} = \frac{\rho_b r_j \Delta z}{u_s} + \left(\frac{D_{e,r}}{u_s} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} - \frac{D_{e,r}}{2u_s} \frac{\Delta z}{r\Delta r} \right) C_{j,m,n-1} \\ + \left(1 - \frac{2D_{e,r}}{u_s} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} \right) C_{j,m,n} + \left(\frac{D_{e,r}}{u_s} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} + \frac{D_{e,r}}{2u_s} \frac{\Delta z}{r\Delta r} \right) C_{j,m,n+1} \end{aligned} \quad (3.34)$$

▪ Em $z > 0$ e $r = R$

$$\frac{\partial C_j}{\partial r}_{r=R} = 0 \quad (\text{A.79})$$

Recuperando a equação diferencial (Eq. (3.16)), a primeira derivada parcial no raio gera uma indeterminação. Logo, é necessário expandi-la em torno do próprio raio (Eq. (A.80)).

$$D_{er} \left(\frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_j}{\partial r} \right) - u_s \frac{\partial C_j}{\partial z} = -\rho_b r_j \quad (3.16)$$

$$D_{er} \left\{ \frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \left[\frac{\partial C_j}{\partial r} \right]_{r=R} + \frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} \right\}_{r=R} (r-0) \Bigg] - u_s \frac{\partial C_j}{\partial z} = -\rho_b r_j \quad (\text{A.80})$$

Substituindo a Eq. (A.79) em (A.80) e cortando os raios, tem-se a Eq. (A.81). Abrindo a segunda derivada em primeira por diferença central, temos a Eq. (A.82).

$$2D_{er} \frac{\partial^2 C_j}{\partial r^2} - u_s \frac{\partial C_j}{\partial z} = -\rho_b r_j \quad (\text{A.81})$$

$$2D_{er} \left(\frac{\frac{\partial C_j}{\partial r}_{m,n+1/2} - \frac{\partial C_j}{\partial r}_{m,n-1/2}}{\Delta r/2} \right) - u_s \frac{\partial C_j}{\partial z} = -\rho_b r_j \quad (\text{A.82})$$

Igualando o ponto $(m,n+1/2)$, localizado fora do domínio, ao ponto (m,n) . Abrindo a derivada parcial no ponto $(m,n-1/2)$ em diferença central e substituindo a Eq. (A.70) em (A.82) chegamos na Eq. (A.83).

$$\frac{4D_{er}}{\Delta r} \left(\frac{\partial C_j}{\partial r}_{m,n} - \frac{C_{j,m,n} - C_{j,m,n-1}}{\Delta r} \right) - u_s \frac{C_{j,m+1,n} - C_{j,m,n}}{\Delta z} = -\rho_b r_j \quad (\text{A.83})$$

No ponto (m,n) a derivada em relação ao raio é zero. Aplicando a distributiva (Eq. A.84) e isolando $C_{j,m+1,n}$ temos Eq. (3.35).

$$-\frac{4D_{er}}{\Delta r^2} C_{j,m,n} + \frac{4D_{er}}{\Delta r^2} C_{j,m,n-1} - \frac{u_s}{\Delta z} C_{j,m+1,n} + \frac{u_s}{\Delta z} C_{j,m,n} = -\rho_b r_j \quad (\text{A.84})$$

$$C_{j,m+1,n} = \frac{\rho_b r_j \Delta z}{u_s} + \frac{4D_{e,r}}{u_s} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} C_{j,m,n-1} + \left(1 - \frac{4D_{e,r}}{u_s} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} \right) C_{j,m,n} \quad (3.35)$$

Temperatura:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} = \frac{T_{m,n-1} - 2T_{m,n} + T_{m,n+1}}{\Delta r^2} \quad (\text{A.85})$$

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{T_{m,n-1} - T_{m,n+1}}{2\Delta r} \quad (\text{diferença central}) \quad (\text{A.86})$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{T_{m+1,n} - T_{m,n}}{\Delta z} \quad (\text{diferença progressiva}) \quad (\text{A.87})$$

- Em $z > 0$ e $r = 0$

$$\frac{\partial T}{\partial r}_{r=0} = 0 \quad (\text{A.88})$$

Recuperando a equação diferencial (Eq. (3.17)), a primeira derivada parcial no raio gera uma indeterminação. Logo, é necessário expandi-la em torno do próprio raio (Eq. (A.89)).

$$\lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \rho_f u_s C_p \frac{\partial T}{\partial z} = -\rho_b \sum_i (-r_{co,i})(-\Delta H_i) \quad (3.17)$$

$$\lambda_{er} \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \left[\frac{\partial T}{\partial r} \right]_{r=0} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right\} - \rho_f u_s C_p \frac{\partial T}{\partial z} = -\rho_b \sum_i (-r_{co,i})(-\Delta H_i) \quad (A.89)$$

Substituindo a Eq. (A.88) em (A.89) e cortando os raios, tem-se a Eq. (A.90). Abrindo a segunda derivada em primeira por diferença central, temos a Eq. (A.91).

$$2\lambda_{er} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} - \rho_f u_s C_p \frac{\partial T}{\partial z} = -\rho_b \sum_i (-r_{co,i})(-\Delta H_i) \quad (A.90)$$

$$2\lambda_{er} \left(\frac{\frac{\partial T}{\partial r}_{m,n+1/2} - \frac{\partial T}{\partial r}_{m,n-1/2}}{\Delta r/2} \right) - \rho_f u_s C_p \frac{\partial T}{\partial z} = -\rho_b \sum_i (-r_{co,i})(-\Delta H_i) \quad (A.91)$$

Igualando o ponto (m,n-1/2), localizado fora do domínio, ao ponto (m,n). Abrindo a derivada parcial no ponto (m,n+1/2) em diferença central e substituindo a Eq. (A.87) em (A.91) chegamos na Eq. (A.92).

$$\frac{4\lambda_{er}}{\Delta r} \left(\frac{T_{m,n+1} - T_{m,n}}{\Delta r} - \frac{\partial T}{\partial r}_{m,n} \right) - \rho_f u_s C_p \frac{\partial T}{\partial z} = -\rho_b \sum_i (-r_{co,i})(-\Delta H_i) \quad (A.92)$$

No ponto (m,n) a derivada em relação ao raio é zero. Aplicando a distributiva (Eq. (A.93)) e isolando $T_{m+1,n}$ temos a Eq. (3.37).

$$\frac{4\lambda_{er}}{\Delta r^2} T_{m,n+1} - \frac{4\lambda_{er}}{\Delta r^2} T_{m,n} - \frac{\rho_f u_s C_p}{\Delta z} T_{m+1,n} + \frac{\rho_f u_s C_p}{\Delta z} T_{m,n} = -\rho_b \sum_i (-r_{co,i})(-\Delta H_i) \quad (A.93)$$

$$T_{m+1,n} = \frac{\rho_b \sum_i (-r_{co,i})(\Delta H_i) \Delta z}{\rho_f u_s C_p} + \left(1 - \frac{4\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} \right) T_{m,n} + \frac{4\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} T_{m,n+1} \quad (3.37)$$

■ Em $z > 0$ e $0 < r < R$

Recuperando a equação diferencial (Eq. (3.16)) e substituindo as Eqs. (A.85), (A.86) e (A.87), temos a Eq. (A.94).

$$\lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \rho_f u_s C_p \frac{dT}{dz} = -\rho_b \sum_i (-r_{co,i})(-\Delta H_i) \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \lambda_{er} \left(\frac{T_{m,n-1} - 2T_{m,n} + T_{m,n+1}}{\Delta r^2} + \frac{T_{m,n-1} - T_{m,n+1}}{2r\Delta r} \right) - \rho_f u_s C_p \frac{T_{m+1,n} - T_{m,n}}{\Delta z} \\ = -\rho_b \sum_i (-r_{co,i})(-\Delta H_i) \end{aligned} \quad (A.94)$$

Aplicando a distributiva (Eq. (A.95)) e isolando $T_{m+1,n}$ temos a Eq. (3.38).

$$\begin{aligned} \frac{\lambda_{er}}{\Delta r^2} T_{m,n-1} - \frac{2\lambda_{er}}{\Delta r^2} T_{m,n} + \frac{\lambda_{er}}{\Delta r^2} T_{m,n+1} + \frac{\lambda_{er}}{2r\Delta r} T_{m,n-1} - \frac{\lambda_{er}}{2r\Delta r} T_{m,n+1} \\ - \frac{\rho_f u_s C_p}{\Delta z} T_{m+1,n} + \frac{\rho_f u_s C_p}{\Delta z} T_{m,n} = -\rho_b \sum_i (-r_{CO,i})(-\Delta H_i) \end{aligned} \quad (A.95)$$

$$\begin{aligned} T_{m+1,n} = \frac{\rho_b \sum_i (-r_{CO,i})(\Delta H_i) \Delta z}{\rho_f u_s C_p} + \left(\frac{\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} - \frac{\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{r\Delta r} \right) T_{m,n-1} \\ + \left(1 - \frac{2\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} \right) T_{m,n} + \left(\frac{\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} + \frac{\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{r\Delta r} \right) T_{m,n+1} \end{aligned} \quad (3.38)$$

▪ Em $z > 0$ e $r = R$

$$\frac{\partial T}{\partial r}_{r=R} = -\frac{h_w}{\lambda_{er}} (T - T_w) \quad (A.96)$$

Recuperando a equação diferencial, Eq. (3.17), abrindo a segunda derivada em primeira por diferença central e substituindo a Eq. (A.96) em (3.17) temos a Eq. (A.97).

$$\lambda_{er} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \rho_f u_s C_p \frac{dT}{dz} = -\rho_b \sum_i (-r_{CO,i})(-\Delta H_i) \quad (3.17)$$

$$\begin{aligned} \lambda_{er} \left[\frac{\frac{\partial T}{\partial r}_{m,n+1/2} - \frac{\partial T}{\partial r}_{m,n-1/2}}{\Delta r/2} - \frac{1}{d_i/2} \frac{h_w}{\lambda_{er}} (T_{m,n} - T_w) \right] - \rho_f u_s C_p \frac{\partial T}{\partial z} \\ = -\rho_b \sum_i (-r_{CO,i})(-\Delta H_i) \end{aligned} \quad (A.97)$$

Igualando o ponto $(m,n+1/2)$, localizado fora do domínio, ao ponto (m,n) . Abrindo a derivada parcial no ponto $(m,n-1/2)$ em diferença central e substituindo a Eq. (A.87) em (A.97), chegamos na Eq. (A.98).

$$\begin{aligned} \frac{2\lambda_{er}}{\Delta r} \left[\frac{\partial T}{\partial r}_{m,n} - \frac{T_{m,n} - T_{m,n-1}}{\Delta r} \right] - \frac{2h_w \lambda_{er}}{\lambda_{er} d_i} (T_{m,n} - T_w) - \rho_f u_s C_p \frac{T_{m+1,n} - T_{m,n}}{\Delta z} \\ = -\rho_b \sum_i (-r_{CO,i})(-\Delta H_i) \end{aligned} \quad (A.98)$$

Substituindo a primeira derivada no ponto (m,n) pela condição de contorno (Eq. (A.96)) temos a Eq. (A.99).

$$\begin{aligned} \frac{2\lambda_{er}}{\Delta r} \left[-\frac{h_w}{\lambda_{er}} (T_{m,n} - T_w) - \frac{T_{m,n} - T_{m,n-1}}{\Delta r} \right] - \frac{2h_w}{d_i} (T_{m,n} - T_w) - \rho_f u_s C_p \frac{T_{m+1,n} - T_{m,n}}{\Delta z} \\ = -\rho_b \sum_i (-r_{CO,i})(-\Delta H_i) \end{aligned} \quad (A.99)$$

Aplicando a distributiva temos a Eq. (100) e isolando $T_{m+1,n}$ temos a Eq. (3.39).

$$\begin{aligned}
& -\frac{2h_w}{\Delta r}T_{m,n} + \frac{2h_w}{\Delta r}T_w - \frac{2\lambda_{er}}{\Delta r^2}T_{m,n} + \frac{2\lambda_{er}}{\Delta r^2}T_{m,n-1} - \frac{2h_w}{d_i}T_{m,n} + \frac{2h_w}{d_i}T_w \\
& - \frac{\rho_f u_s C_p}{\Delta z}T_{m+1,n} + \frac{\rho_f u_s C_p}{\Delta z}T_{m,n} = -\rho_b \sum_i (-r_{CO,i})(-\Delta H_i)
\end{aligned} \tag{A.100}$$

$$\begin{aligned}
T_{m+1,n} &= \frac{\rho_b \sum_i (-r_{CO,i})(-\Delta H_i)\Delta z}{\rho_f u_s C_p} + \frac{2\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} T_{m,n-1} \\
&+ \left(1 - \frac{2h_w}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{\Delta r} - \frac{2\lambda_{e,r}}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{\Delta r^2} - \frac{2h_w}{\rho_f u_s C_p} \frac{\Delta z}{d_i} \right) T_{m,n} \\
&+ \frac{2h_w \Delta z}{\rho_f u_s C_p} \left(\frac{1}{\Delta r} + \frac{1}{d_i} \right) T_{m,n+1}
\end{aligned} \tag{3.39}$$

A.2 Tabelas de propriedades

Tabela A2: Valores das constantes cinéticas.

Constante cinética	Valor	Unidade
k_{FT0}	7,37E-07	mol/g _{cat.s} .bar ²
E_{FT}	112	KJ/mol
K	0,267	Bar ⁻¹
k_{WGS0}	680483	m ³ /g _{cat.s}
E_{WGS}	145	KJ/mol

Tabela A3: Massas molares, entalpias de formação e coeficientes do polinômio das capacidades caloríficas para cada componente (*POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2001, °NIST e #CHÈMEQ).

Componente j	Massa molar [g/mol]	$\Delta H_{f,j}^o$ [KJ/mol]	$Cp_j/R = a_{0,j} + a_{1,j}T + a_{2,j}T^2 + a_{3,j}T^3 + a_{4,j}T^4$				
			$a_{0,j}$	$a_{1,j} \cdot 10^3$	$a_{2,j} \cdot 10^5$	$a_{3,j} \cdot 10^5$	$a_{4,j} \cdot 10^8$
CO*	28,01	-110,53	3,912	-3,913	1,182	-1,302	0,515
H ₂ *	2,016	0	2,883	3,681	-0,772	0,692	-0,213
N ₂ *	28,014	0	3,539	-0,261	0,007	0,157	-0,099
CO ₂ *	44,009	-393,51	3,259	1,356	1,502	-2,374	1,056
H ₂ O*	18,015	-241,81	4,395	-4,186	1,405	-1,564	0,632
CH ₄ *	16,053	-74,52	4,568	-8,975	3,631	-3,407	1,091
C ₂ H ₆ *	30,07	-83,82	4,178	-4,427	5,660	-6,651	2,487
C ₃ H ₈ *	44,097	-104,68	3,847	5,131	6,011	-7,893	3,079
C ₄ H ₁₀ *	58,124	-125,79	5,547	5,536	8,057	-10,571	4,134
C ₅ H ₁₂ *	72,151	-146,96	7,554	-0,368	11,846	-14,939	5,753
C ₆ H ₁₄ *	84,162	-166,92	8,831	-0,166	14,302	-18,314	7,124
C ₇ H ₁₆ *	100,205	-187,8	9,634	4,156	15,494	-20,066	7,770
C ₈ H ₁₈ *	114,232	-208,75	10,824	4,983	17,751	-23,137	8,980
C ₉ H ₂₀ *	128,259	-228,86	12,152	4,575	20,416	-26,777	10,465
C ₁₀ H ₂₂ *	142,286	-249,53	13,467	4,139	23,127	-30,477	11,970
C ₁₁ H ₂₄ ^o	156,313	-270,3	43,309	-	-	-	-
C ₁₂ H ₂₆ *	170,34	-290,79	17,229	-7,242	31,922	-42,322	17,022

C ₁₃ H ₂₈ *	184,367	-311,42	18,546	-7,636	34,604	-45,978	18,509
C ₁₄ H ₃₀ *	198,394	-332,05	18,375	6,585	32,307	-42,663	16,590
C ₁₅ H ₃₂ *	212,421	-352,68	21,18	-8,424	39,969	-53,290	21,482
C ₁₆ H ₃₄ *	226,448	-373,31	39,747	-206,152	114,814	155,548	67,534
C ₁₇ H ₃₆ *	240,475	-393,94	23,813	-9,210	45,333	-60,601	24,455
C ₁₈ H ₃₈ *	254,502	-414,57	25,13	-9,603	48,015	-64,256	25,942
C ₁₉ H ₄₀ *	268,529	-435,83	26,447	-9,998	50,697	-67,912	27,428
C ₂₀ H ₄₂ *	282,556	-455,83	27,764	-10,389	53,379	-71,567	28,914
C ₂₁ H ₄₄ [#]	296,583	-476,77	108,34	-	-	-	-
C ₂₂ H ₄₆ [#]	310,61	-497,41	115,71	-	-	-	-
C ₂₃ H ₄₈ [#]	324,637	-518,05	123,2	-	-	-	-
C ₂₄ H ₅₀ [#]	338,664	-538,69	130,8	-	-	-	-
C ₂₅ H ₅₂ [#]	352,691	-559,33	138,5	-	-	-	-
C ₂₆ H ₅₄ [#]	366,718	-579,97	146,3	-	-	-	-
C ₂₇ H ₅₆ [#]	380,745	-600,61	154,17	-	-	-	-
C ₂₈ H ₅₈ [#]	394,772	-621,25	162,13	-	-	-	-
C ₂₉ H ₆₀ [#]	408,799	-641,89	170,16	-	-	-	-
C ₃₀ H ₆₂ [#]	422,826	-662,53	178,26	-	-	-	-
C ₃₁ H ₆₄ [#]	436,853	-683,17	186,41	-	-	-	-
C ₃₂ H ₆₆ [#]	450,88	-696,6	194,62	-	-	-	-
C ₃₃ H ₆₈ [#]	464,907	-724,45	202,88	-	-	-	-
C ₃₄ H ₇₀ [#]	478,934	-745,09	211,18	-	-	-	-
C ₃₅ H ₇₂ [#]	492,961	-765,73	219,53	-	-	-	-
C ₃₆ H ₇₄ [#]	506,988	-786,37	227,91	-	-	-	-
C ₃₇ H ₇₆ [#]	521,015	-807,01	236,33	-	-	-	-
C ₃₈ H ₇₈ [#]	535,042	-832,93	244,78	-	-	-	-
C ₃₉ H ₈₀ [#]	549,069	-848,29	242,42	-	-	-	-
C ₄₀ H ₈₂ [#]	563,096	-868,93	261,75	-	-	-	-
C ₄₁ H ₈₄ [#]	577,123	-900,15	270,23	-	-	-	-
C ₄₂ H ₈₆ [#]	591,150	-910,21	278,82	-	-	-	-
C ₄₃ H ₈₈ [#]	605,177	-930,85	287,39	-	-	-	-
C ₄₄ H ₉₀ [#]	619,204	-951,49	295,98	-	-	-	-
C ₄₅ H ₉₂ [#]	633,231	-977,41	304,53	-	-	-	-
C ₄₆ H ₉₄ [#]	647,258	-1000,33	313,09	-	-	-	-
C ₄₇ H ₉₆ [#]	661,285	-1029,25	321,64	-	-	-	-
C ₄₈ H ₉₈ [#]	675,312	-1034,05	330,56	-	-	-	-
C ₄₉ H ₁₀₀ [#]	689,339	-	-	-	-	-	-

Tabela A4: Coeficientes dos polinômios da viscosidade e condutividade térmica para cada componente (YAWS, 2014).

Comp. j	$\mu_j = b_{0,j} + b_{1,j}T + b_{2,j}T^2 + b_{3,j}T^3$ [μP]				$\lambda_j = c_{0,j} + c_{1,j}T + c_{2,j}T^2 + c_{3,j}T^3$ [W/m. K]			
	$b_{0,j}$	$b_{1,j}$	$b_{2,j} \cdot 10^4$	$b_{3,j} \cdot 10^8$	$c_{0,j} \cdot 10^4$	$c_{1,j} \cdot 10^5$	$c_{2,j} \cdot 10^8$	$c_{3,j} \cdot 10^{11}$
CO	18,0493	0,63753	-3,5748	10,278	9,9186	9,402	-4,0761	1,3751
H ₂	1,7611	0,34165	-1,8368	5,1147	109,79	66,411	-34,378	9,7283
N ₂	4,4656	0,63814	-2,6596	5,4113	-2,2678	10,275	-6,0151	2,2332
CO ₂	11,8109	0,49839	-1,0851	-	-60,783	7,5351	0,94928	-1,1275
H ₂ O	22,8211	0,17387	3,2465	-14,334	56,199	1,5699	10,106	-2,4282
CH ₄	1,2603	0,43804	-2,4322	7,0981	53,767	5,1555	16,655	-5,7168
C ₂ H ₆	-0,4813	0,34285	-0,90981	1,1542	-79,531	7,3666	11,364	-4,0723
C ₃ H ₈	-9,1536	0,3591	-1,8324	5,4096	-40,476	2,5353	18,879	-7,9767
C ₄ H ₁₀	-9,3749	0,32979	-1,4348	3,646	-99,94	5,7329	11,262	-4,4687
C ₅ H ₁₂	-8,0625	0,29881	-1,251	3,343	-37,359	2,9258	13,32	-5,21
C ₆ H ₁₄	-12,2389	0,28721	-1,0118	2,2911	-76,801	3,801	11,318	-4,0157
C ₇ H ₁₆	-11,8801	0,2547	-0,77415	1,6008	-107,51	5,0834	8,9837	-3,6628
C ₈ H ₁₈	7,8618	0,13799	0,78319	-4,5043	-53,128	2,8924	10,721	-3,9885
C ₉ H ₂₀	-2,32	0,15609	0,64067	-4,061	-60,966	3,006	9,6292	-3,486
C ₁₀ H ₂₂	-3,5533	0,15976	0,46795	-3,242	-58,677	2,7382	9,236	-3,3672
C ₁₁ H ₂₄	-1,23	0,16613	0,07906	-1,309	-4,7829	0,59524	11,073	-3,8928
C ₁₂ H ₂₆	-0,2944	0,15429	0,1456	-1,4855	-9,4847	1,0787	9,6077	-3,3601
C ₁₃ H ₂₈	-7,1445	0,14046	0,48535	-3,2129	-7,0671	1,2835	8,5953	-2,9868
C ₁₄ H ₃₀	-6,5368	0,13083	0,54719	-3,4028	14,891	0,91832	8,3093	-2,8842
C ₁₅ H ₃₂	-7,4822	0,13015	0,51861	-3,2698	12,476	1,0914	7,508	-2,591
C ₁₆ H ₃₄	-10,3223	0,13851	0,37926	-2,7263	21,459	1,0113	7,0346	-2,4199
C ₁₇ H ₃₆	3,7941	0,10731	0,37922	-2,0698	0,43545	1,0113	7,0346	-2,4199
C ₁₈ H ₃₈	3,769	0,10275	0,37491	-2,015	-5,6732	1,0113	7,0346	-2,4199
C ₁₉ H ₄₀	3,8417	0,097717	0,37715	-1,9701	7,3855	0,078292	7,6838	-2,6548
C ₂₀ H ₄₂	3,8189	0,093784	0,37158	-1,9134	7,3012	0,064395	7,4249	-2,5566
C ₂₁ H ₄₄	3,7927	0,090217	0,36551	-1,8579	-0,55681	0,46147	6,6244	-2,2645
C ₂₂ H ₄₆	3,7603	0,086879	0,35874	-1,802	-0,42756	0,44135	6,4079	-2,1826
C ₂₃ H ₄₈	3,6564	0,082258	0,3452	-1,715	-0,31837	0,41619	6,0891	-2,0667
C ₂₄ H ₅₀	3,6876	0,080951	0,3444	-1,6938	-0,2427	0,40897	6,0098	-2,0327
C ₂₅ H ₅₂	3,6481	0,078293	0,33697	-1,6415	-0,17898	0,39584	5,8257	-1,9638
C ₂₆ H ₅₄	3,5176	0,073929	0,3213	-1,5512	-0,12698	0,37481	5,5103	-1,8513
C ₂₇ H ₅₆	3,475	0,071629	0,31382	-1,5024	-0,09156	0,36478	5,3451	-1,7899
C ₂₈ H ₅₈	3,5224	0,071308	0,31449	-1,4936	-0,06809	0,36533	5,325	-1,7775
C ₂₉ H ₆₀	3,4791	0,069256	0,30706	-1,4473	-0,05096	0,35743	5,1733	-1,7214
C ₃₀ H ₆₂	3,4352	0,067313	0,2997	-1,4023	-0,04112	0,35035	5,0279	-1,6678
C ₃₁ H ₆₄	3,6856	0,071165	0,31784	-1,4769	-0,0406	0,37391	5,4136	-1,7572
C ₃₂ H ₆₆	3,638	0,069281	0,31012	-1,4314	-0,04203	0,36777	5,1694	-1,7044
C ₃₃ H ₆₈	3,5918	0,067517	0,30265	-1,3879	-0,04803	0,36235	5,033	-1,6546
C ₃₄ H ₇₀	3,5446	0,06582	0,29523	-1,3454	-0,05781	0,35735	4,9007	-1,6064
C ₃₅ H ₇₂	3,4986	0,06422	0,28804	-1,3048	-0,07071	0,35286	4,7748	-1,5607
C ₃₆ H ₇₄	3,4507	0,062654	0,28083	-1,2647	-0,08611	0,3481	4,651	-1,5159

C ₃₇ H ₇₆	3,4062	0,061212	0,27404	-1,2271	-0,10365	0,34486	4,5359	-1,4743
C ₃₈ H ₇₈	3,3622	0,059835	0,26741	-1,1908	-0,12284	0,34148	4,4253	-1,4344
C ₃₉ H ₈₀	3,3188	0,058518	0,26095	-1,1557	-0,14335	0,33836	4,3189	-1,3961
C ₄₀ H ₈₂	3,2759	0,057256	0,25466	-1,1219	-0,16488	0,33546	4,2165	-1,3594
C ₄₁ H ₈₄	3,2336	0,056046	0,24853	-1,0892	-3,7146	0,55078	3,7818	-1,1978
C ₄₂ H ₈₆	3,1919	0,054885	0,24257	-1,0577	-3,6565	0,54296	3,6933	-1,1665
C ₄₃ H ₈₈	3,1508	0,053768	0,23676	-1,0272	-3,5975	0,53486	3,6036	-1,135
C ₄₄ H ₉₀	3,1102	0,052694	0,2311	-0,99782	-3,5445	0,52748	3,5195	-1,1054
C ₄₅ H ₉₂	3,0703	0,051659	0,2256	-0,96939	-3,5041	0,5218	3,4476	-1,0799
C ₄₆ H ₉₄	3,0309	0,050662	0,22024	-0,94191	-3,4543	0,51466	3,3667	-1,0517
C ₄₇ H ₉₆	2,9857	0,049593	0,21457	-0,91339	-3,4019	0,507	3,2835	-1,023
C ₄₈ H ₉₈	2,946	0,048638	0,20939	-0,88726	-3,3734	0,50277	3,2236	-1,0016
C ₄₉ H ₁₀₀	2,9068	0,047715	0,20436	-0,86201	-3,3206	0,49492	3,1412	-0,97348

Tabela A5: Condutividade térmica do catalisador em função da temperatura (YAWS, 2014)

Sólido	$\log \lambda_{\text{sólido}} = A + \frac{B}{T} + CT + DT^2$			
	A	B	C. 10 ⁴	D. 10 ⁷
Co	2,0586	21,236	-4,6035	0,97404
Al ₂ O ₃	1,6213	45,967	-9,4385	1,615

A.3 Dados experimentais

Tabela A6: Coletânea de dados experimentais.

Nº	P (bar)	H ₂ /CO (mol/mol)	T (°C)	GHSV (Nml/g _{cat} .h)	% N ₂	% CO ₂	x _{CO} (%)	Sel. CH ₄ (%)	Sel. C ₂ -C ₄ (%)	Sel. C ₅ + (%)	Sel. C ₂₅ + (%)	Referências
1	8	2,1	230	5000	0	0	25,0	10,41	11,10	66,08	8,29	VISCONTI <i>et al.</i> 2011
2	20	1,5	230	5000	0	0	22,57	9,05	-	69,52	19,23	VISCONTI <i>et al.</i> 2016
3*	20	1,8	230	5000	0	0	22,17	8,89	10,98	75,84	19,38	VISCONTI <i>et al.</i> (2009a, 2011)
4*	20	2,1	220	5000	0	0	13,75	9,75	14,75	67,94	13,15	VISCONTI <i>et al.</i> (2007, 2009a, 2011 e 2016)
5*	20	2,1	230	5000	0	0	27,05	9,12	12,72	73,67	16,59	VISCONTI <i>et al.</i> (2007, 2009a, 2011 e 2016)
6*	20	2,1	235	5000	0	0	34,99	9,64	13,40	73,29	15,97	VISCONTI <i>et al.</i> (2007, 2009a, 2011 e 2016)
7*	20	2,1	230	4000	0	0	30,89	9,31	14,71	69,50	13,57	VISCONTI <i>et al.</i> (2007, 2009a, 2011 e 2016)
8*	20	2,1	230	7000	0	0	15,85	9,82	10,63	74,60	17,37	VISCONTI <i>et al.</i> (2009a, 2011 e 2016)
9*	20	2,3	230	5000	0	0	32,10	9,94	12,05	71,45	14,42	VISCONTI <i>et al.</i> (2009a e 2016)
10*	20	2,7	230	5000	0	0	39,47	10,50	14,98	70,13	13,38	VISCONTI <i>et al.</i> (2007, 2009a e 2011)
11	20	2,45	220	4800	0	0	22,0	6,31	8,45	41,34	9,02	VISCONTI <i>et al.</i> 2009b
12	20	4,9	220	4800	14,5	0	65,0	16,42	14,74	58,23	6,78	VISCONTI <i>et al.</i> 2009b
13	20	4,9	220	4800	0	14,5	62,0	13,98	14,42	49,60	5,51	VISCONTI <i>et al.</i> 2009b
14	25	1,4	230	4600	23,5	0	24,02	-	-	-	-	VISCONTI e MASCELLARO, 2013
15	25	1,7	220	4600	23,5	0	17,5	-	-	-	-	VISCONTI e MASCELLARO, 2013
16	25	1,7	225	4600	23,5	0	24,57	-	-	-	-	VISCONTI e MASCELLARO, 2013
17	25	1,7	230	4113	23,5	0	35,03	-	-	-	-	VISCONTI e MASCELLARO, 2013
18	25	1,7	230	4600	23,5	0	30,33	10,64	13,20	63,88	6,57	VISCONTI e MASCELLARO, 2013
19	25	1,7	230	4865	23,5	0	30,66	-	-	-	-	VISCONTI e MASCELLARO, 2013
20	25	1,7	230	5633	23,5	0	26,62	-	-	-	-	VISCONTI e MASCELLARO, 2013

21	25	1,73	220	6410	24	0	26,05	9,76	10,95	76,45	15,40	FRATALOCCHI e VISCONTI, 2015
22	25	1,73	230	6410	24	0	42,11	10,63	11,10	74,94	15,65	FRATALOCCHI e VISCONTI, 2015
23	25	1,73	240	6410	24	0	55,18	11,91	12,02	73,54	12,44	FRATALOCCHI e VISCONTI, 2015
24	25	2	200	6410	24	0	20,02	8,24	10,36	78,77	21,18	FRATALOCCHI e VISCONTI, 2018
25	25	2,1	230	4600	23,5	0	39,46	-	-	-	-	VISCONTI e MASCELLARO, 2013
26*	25	2,1	230	5000	0	0	29,56	10,10	11,24	73,92	18,88	VISCONTI et al. (2007, 2009a, 2011, 2013 e 2016)
27	25	2,1	230	5000	23,5	0	37,63	-	-	-	-	VISCONTI e MASCELLARO, 2013
28	25	2,1	230	5000	45,1	0	31,72	-	-	-	-	VISCONTI e MASCELLARO, 2013

(*) Média entre os valores experimentais de cada artigo. (-) Valor indisponível

