CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI
RAFAEL SOARES DOS SANTOS

**ACOPLAMENTO DAS REAÇÕES DE FISCHER-TROPSCH EM REATOR
MULTIFUNCIONAL**

São Bernardo do Campo
2016

RAFAEL SOARES DOS SANTOS

**ACOPLAMENTO DAS REAÇÕES DE FISCHER-TROPSCH EM REATOR
MULTIFUNCIONAL**

Dissertação de Mestrado apresentado ao Centro
Universitário da FEI para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química com ênfase em
Processos Químicos e Biotecnológicos, orientado
pelo Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi.

São Bernardo do Campo

2016

Santos, Rafael Soares dos.

Acoplamento das reações de Fischer-Tropsch em reator multifuncional
/ Rafael Soares dos Santos. São Bernardo do Campo, 2016.
97 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Luis Fernando Novazzi.

1. Acoplamento térmico. 2. reator multifuncional. 3. Síntese de
Fischer-Tropsch. 4. Produção de Gasolina. I. Novazzi, Luis Fernando,
orient. II. Título.

Aluno: Rafael Soares dos Santos

Matrícula: 414106-5

Título do Trabalho: Acoplamento das reações de Fischer-Tropsch em reator multifuncional

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Luis Fernando Novazzi

Data da realização da defesa: 29/02/2016

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luis Fernando Novazzi

Ass.: _____

Prof. Dr. Newton Libanio Ferreira

Ass.: _____

Prof. Dr. Roberto Nasser Júnior

Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒

REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

**APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA
EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Dedico este trabalho aos meus pais, Adriano Gomes dos Santos e Sandra Soares dos Santos, e minha eterna companheira Mayra Galhego Molina, pelo apoio incondicional em todas as minhas escolhas e decisões...

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi por toda a dedicação, amizade e constante estímulo que foram essenciais para a realização deste trabalho.

A todos os colegas da primeira turma do Mestrado em Engenharia Química do Centro Universitário da FEI, Nathalia Fernandes, Mariana Mille, Renata Kobal, Fabiana, Carolina Mutton e Diogo Moraes, por todo o compartilhamento de conhecimento, de opiniões e todos momentos de descontração.

Ao engenheiro Daniel Delfino Gomes por sua contribuição como amigo, conselheiro, suporte técnico e motivacional com relação ao tempo disponível para a realização das atividades deste trabalho.

A todos meus amigos e familiares que sempre me acompanham e possuem cada um a sua importância em cada etapa da minha vida.

Ao Programa de Suporte à Pós-Graduação de Instituições de Ensino Particulares (PROSUP) da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão de bolsa de estudos.

Ao Centro Universitário FEI, por toda infraestrutura e disponibilidade de recursos essenciais no desenvolvimento deste trabalho.

“Não se esqueça de que a ciência exige do indivíduo toda a sua vida. Se tivéssemos duas vidas, ainda assim não seriam suficientes. ”

Ivan Pavlov.

RESUMO

Os reatores multifuncionais são equipamentos que promovem o acoplamento térmico de uma reação exotérmica e uma reação endotérmica, fazendo com que a primeira forneça a energia necessária para a segunda ocorrer, simultaneamente ou em etapas. Essa combinação de duas operações unitárias vai de encontro ao conceito de integração de processos, com objetivo de reduzir o consumo de energia e consequentemente o custo operacional de processos industriais. Neste trabalho estudou-se as reações da síntese de Fischer-Tropsch acoplada termicamente com a desidrogenação de metilciclohexano, em um reator multifuncional, com intuito da integração da produção de combustíveis como gasolina e hidrogênio. Foi feita a modelagem matemática do reator, escrevendo-se as equações de balanço material para cada componente dos dois sistemas reacionais, bem como as equações de conservação de energia para as reações exotérmica e endotérmica. A modelagem foi feita em regime permanente, por meio de equações diferenciais ordinárias, e o sistema de equações obtido foi resolvido em MATLAB; o modelo cinético dessas reações foi levantado em literatura. Foram simuladas diferentes condições operacionais para a operação do reator em escoamento paralelo, com uma geometria definida, visando a otimização da produção de gasolina. Nas melhores condições, o rendimento da produção de gasolina atinge 10,69 g/100g_(H₂+CO).

Palavras-chave: acoplamento térmico. Reator multifuncional. Síntese de Fischer-Tropsch. Produção de gasolina.

ABSTRACT

Multifunctional reactors are used in chemical process industries and promote thermal coupling between an exothermic and an endothermic reaction. The former supplies energy to the latter so they can be carried out simultaneously or in steps. Coupling of two or more unit operations in a single equipment is connected to the concept of process integration, reducing energy consumption and capital costs of industrial processes. Fischer-Tropsch synthesis coupled with methyl cyclohexane dehydration in a multifunctional reactor was studied in this work, aiming the production of gasoline and hydrogen. The reactor was modelled by using material and energy balances for each component of the reactional system, in a pseudo homogeneous, one-dimensional and steady state model. Reaction kinetics were taken from the literature and the system of ordinary differential equations was solved in Matlab, in parallel flow. Gasoline production was optimized and in the best operational conditions gasoline yield was equal to 10.69 g/100g_(H₂+CO).

Keywords: thermal coupling. Multifunctional reactor. Fischer-Tropsch synthesis. Gasoline production.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Referências de unidades GTL e CTL	35
Tabela 2 – Referência de catalisadores utilizados na desidrogenação de MCH	37
Tabela 3 – Características principais dos solventes utilizados como carregadores de hidrogênio.....	39
Tabela 4 – Parâmetros cinéticos da síntese de Fischer-Tropsch	53
Tabela 5 – Correlações e parâmetros utilizados	58
Tabela 6 – Características principais do reator de Síntese de Fischer-Tropsch e de Desidrogenação de MCH	60
Tabela 7 – Valor de mercado de reagentes/produtos.....	62
Tabela 8 – Cenário operacional escolhido.....	70
Tabela 9 – Reator otimizado em função da produção de gasolina	80
Tabela 10 – Cenário operacional – Reator otimizado em função do índice de atratividade	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Publicações relacionadas ao acoplamento térmico de reações exotérmicas e endotérmicas.....	18
Figura 2 – Consumo mundial de Gasolina	19
Figura 3 – Reator adiabático de acoplamento direto simultâneo.....	23
Figura 4 – Reator adiabático de acoplamento direto sequencial	24
Figura 5 – Conceito do reator de fluxo reverso para acoplamento regenerativo.....	25
Figura 6 – Conceito de acoplamento térmico recuperativo (a) – Escoamento em paralelo e (b) Escoamento contracorrente.....	27
Figura 7 – Transferência de calor no reator de acoplamento recuperativo	28
Figura 8 – Reator de acoplamento recuperativo com membrana	28
Figura 9 – Diagrama esquemático da tecnologia GTL/CTL de produção de combustíveis e produtos químicos	34
Figura 10 – Composição do barril produzido por síntese de FT e por refino de petróleo.....	34
Figura 11 – Rendimento da produção de gasolina no reator convencional (CR) e no reator com membrana (MR)	41
Figura 12 – Perfil de temperatura no meio reacional exotérmico no reator convencional (CR) e no reator com membrana (MR)	41
Figura 13 – Rendimento da produção de gasolina e CO ₂ no reator convencional (CR) e no reator otimizado (OTCR)	43
Figura 14 – Perfil de temperatura dos meios reacionais no reator otimizado (OTCR).....	43
Figura 15 – Comparação do rendimento da gasolina nos reatores convencional (CR), otimizado (TCMDR) e de leito fluidizado (FMDR).....	44
Figura 16 – Comparação do perfil de temperatura do meio reacional exotérmico nos reatores convencional (CR), otimizado (TCMCR) e de leito fluidizado (FMDR).....	45
Figura 17 – Influência do diâmetro da partícula do catalisador (d_{VS}) na conversão do metilciclohexano (X_A)	46
Figura 18 – Rendimento da gasolina para os reatores convencional (CR), acoplado com desidrogenação de ciclohexano (CTCMR) e acoplado com desidrogenação de decalina (DCTCMR).....	48
Figura 19 – Frações molares metilciclohexano, tolueno e hidrogênio no lado endotérmico do reator acoplado.....	49
Figura 20 – Perfil de temperatura no lado endotérmico do reator acoplado	49
Figura 21 – Perfil de temperatura para o caso base	65
Figura 22 – Coeficientes de película e tempos espaciais.....	66
Figura 23 – Coeficiente global de troca térmica e tempos espaciais.....	67
Figura 24 – Influência dos tempos espaciais sobre o rendimento em gasolina.....	68
Figura 25 – Índice de atratividade e tempos espaciais	69
Figura 26 – Vazões molares dos componentes do meio reacional exotérmico	71
Figura 27 – Conversão dos reagentes no meio reacional exotérmico	72
Figura 28 – Vazões molares dos componentes do meio reacional endotérmico.....	73

Figura 29 – Perfis de temperatura	74
Figura 30 – Perfis de temperatura no trecho inicial do reator	75
Figura 31 – Velocidades de reação dos componentes do meio reacional exotérmico	76
Figura 32 – Velocidades de reação dos componentes do meio reacional endotérmico	76
Figura 33 – Análise da reação de <i>shift</i>	77
Figura 34 – Produção de gasolina.....	78
Figura 35 – Perfis de temperatura – Reator otimizado em função da produção de gasolina ...	81
Figura 36 – Velocidades de reação dos componentes do meio reacional exotérmico – Reator otimizado em função da produção de gasolina	82
Figura 37 – Produção de gasolina – Reator otimizado em função da produção de gasolina ...	83
Figura 38 – Perfis de temperatura – Reator otimizado em função do índice de atratividade...	85
Figura 39 – Velocidades de reação dos componentes do meio reacional exotérmico – Reator otimizado em função do índice de atratividade	86
Figura 40 – Produção de gasolina – Reator otimizado em função do índice de atratividade...	87
Figura 41 – Produção de gasolina – Solventes mais utilizados em desidrogenação	88

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Comprimento específico	m^{-1}
a_{endo}	Comprimento específico – meio reacional endotérmico	m^{-1}
a_{exo}	Comprimento específico – meio reacional exotérmico	m^{-1}
$A_{c_{endo}}$	Área da seção transversal – meio reacional endotérmico	m^2
$A_{c_{exo}}$	Área da seção transversal – meio reacional exotérmico	m^2
C_j	Concentração do componente j na fase gasosa	mol/m^3
C_{j_0}	Concentração inicial do componente j na fase gasosa	mol/m^3
C_{p_j}	Calor específico do componente j	$J/mol \cdot K$
$C_{p_{endo}}$	Calor específico da mistura gasosa – meio reacional endotérmico	$J/mol \cdot K$
$C_{p_{exo}}$	Calor específico da mistura gasosa – meio reacional exotérmico	$J/mol \cdot K$
D_e	Diâmetro externo do tubo	m
D_i	Diâmetro interno do tubo	m
d_p	Diâmetro da partícula do catalisador	m
E_i	Energia de ativação da i -ésima reação	J/mol
F_j	Vazão molar do componente j	mol/s
F_t	Vazão molar da mistura gasosa	mol/s
F_0	Vazão molar da mistura gasosa na alimentação do meio reacional	mol/s
G	Velocidade superficial da mistura gasosa	$kg/s \cdot m^2$

I	Índice de atratividade da campanha do reator	US\$/kg _{cat} ·ano
h_{endo}	Coeficiente de película – meio reacional endotérmico	W/m ² ·K
h_{exo}	Coeficiente de película – meio reacional exotérmico	W/m ² ·K
k_{endo}	Condutividade térmica – meio reacional endotérmico	W/m·K
k_{exo}	Condutividade térmica – meio reacional exotérmico	W/m·K
k_m	Condutividade térmica – mistura gasosa (k_{endo} ou k_{exo})	W/m·K
k_w	Condutividade térmica – parede do tubo do reator	W/m·K
k_i	Constante pré-exponencial da i-ésima reação	mol/kg _{cat} ·s·bar ^(m+n)
K_{WGS}	Constante de equilíbrio da reação de <i>shift</i>	-
k_9	Constante da reação de desidrogenação	mol/kg _{cat} ·s·bar
K_{eq}	Constante de equilíbrio da reação de desidrogenação	bar ³
L_0	Comprimento do reator -	m
M_j	Massa molar do componente j	kg/kmol
m	Ordem da reação proporcional ao CO – Fischer-Tropsch	-
$m_{cat_{endo}}$	Massa de catalisador – lado endotérmico	kg _{cat}
$m_{cat_{exo}}$	Massa de catalisador – lado exotérmico	kg _{cat}
m_{cat_t}	Massa total catalisador (lado endotérmico + lado exotérmico)	kg _{cat}
n	Ordem da reação proporcional ao H ₂ – Fischer-Tropsch	-
n_{exo}	Número de componentes do meio reacional exotérmico	-
n_{endo}	Número de componentes do meio reacional endotérmico	-
P_j	Pressão parcial do componente j	bar
P_{endo}	Pressão do meio reacional endotérmico	bar

P_{exo}	Pressão do meio reacional exotérmico	bar
P_t	Pressão total da mistura gasosa	bar
R	Constante universal dos gases	J/mol·K
Re	Número de Reynolds	-
r_{ji}	Velocidade de reação do componente j na reação i	mol/kg _{cat} ·s
S_j	Seletividade do componente j	%
$S_{C_{5+}}$	Rendimento da produção de gasolina	g/100g(H ₂ +CO)
T_{endo}	Temperatura do meio reacional endotérmico	K
T_{exo}	Temperatura do meio reacional exotérmico	K
t_{ano}	Base de tempo do reator por ano	s/ano
U	Coefficiente global de troca térmica	W/m ² ·K
V	Volume total do reator (lado endotérmico + lado exotérmico)	m ³
V_{endo}	Volume total do reator – lado endotérmico	m ³
V_{exo}	Volume total do reator – lado exotérmico	m ³
VR_j	Valor de Mercado do reagente ou produto	US\$/kg
u_s	Velocidade superficial	m/s
X_j	Conversão do componente j	%
y_j	Fração molar do componente j	mol/mol

Letras gregas

$\rho_{b_{endo}}$	Densidade aparente do catalisador – reação endotérmica	kg/m ³
$\rho_{b_{exo}}$	Densidade aparente do catalisador – reação exotérmica	kg/m ³
ρ	Densidade da mistura gasosa	kg/m ³
ε	Porosidade do leito	-
$\Delta H_{r,i}$	Entalpia da i -ésima reação	J/mol
τ_{endo}	Tempo espacial – meio reacional endotérmico	s
τ_{exo}	Tempo espacial – meio reacional exotérmico	s

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	17
1.1	MOTIVAÇÃO	17
1.2	OBJETIVOS	20
1.2.1	Geral	20
1.2.2	Específicos	20
1.3	JUSTIFICATIVA PARA DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO	20
1.4	ESTRUTURA DO TEXTO	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	ACOPLAMENTO TÉRMICO DE REAÇÕES QUÍMICAS	22
2.1.1	Acoplamento direto	22
2.1.2	Acoplamento regenerativo	25
2.1.3	Acoplamento recuperativo	26
2.2	TIPOS DE REATORES USADOS EM ACOPLAMENTO TÉRMICO	30
2.3	SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH E DESIDROGENAÇÃO DE METILCICLOHEXANO	31
2.3.1	Síntese de Fischer-Tropsch	31
2.3.2	Desidrogenação de Metilciclohexano (MCH) a Tolueno	36
2.3.3	Acoplamento da Síntese de Fischer-Tropsch e da desidrogenação de metilciclohexano	40
3	METODOLOGIA	51
3.1	MODELO CINÉTICO	51
3.1.1	Reação exotérmica	51
3.1.2	Reação endotérmica	54
3.2	MODELO MATEMÁTICO DO REATOR	55
3.3	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	57

3.4	MODELAGEM E SIMULAÇÃO.....	58
3.5	OTIMIZAÇÃO	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	CASO BASE.....	64
4.2	MAPEAMENTO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO REATOR.....	65
4.3	ANÁLISE DO ACOPLAMENTO TÉRMICO.....	70
4.4	OTIMIZAÇÃO	79
4.4.1	Produção de gasolina	79
4.4.2	Índice de atratividade	83
4.4.3	Comparativo entre solventes utilizados em desidrogenação	87
5	CONCLUSÕES	89
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
	REFERÊNCIAS	92

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O capítulo a seguir traz, além de uma breve introdução ao tema deste trabalho, as principais motivações, objetivos, justificativa na escolha do tema e a estrutura do texto.

1.1 MOTIVAÇÃO

O atual cenário nas indústrias de base e de transformação é de competição em escala global, sendo importantes a redução de custos de capital, custos operacionais e aumento de eficiência nos processos, visando a otimização da produção. Essa redução de custos e aumento de eficiência podem ser conseguidos através da integração de processos.

A associação de duas ou mais operações unitárias num único equipamento é uma das formas de se promover essa integração. Reatores químicos teriam potencial nesse aspecto, pois na maioria das vezes seu custo operacional é elevado, por conta dos gastos com catalisadores e energia (FRIEDLER, 2010). Nos últimos anos tem-se dado importância ao desenvolvimento de reatores que desempenhem mais de uma função, que também são conhecidos como reatores multifuncionais. Nesses equipamentos promove-se o acoplamento térmico de uma reação exotérmica com uma reação endotérmica, fazendo com que a primeira forneça a energia necessária para a segunda ocorrer, simultaneamente ou em etapas. A performance destes reatores é similar à de um trocador de calor tipo casco e tubo (RAHIMPOUR et al., 2012).

Podem ser encontrados em literatura vários exemplos de reações acopladas, em diversos processos, como na reforma de metano com vapor e oxidação do metano (CHEN et al., 2006), na hidrogenação de nitrobenzeno a anilina e desidrogenação de etilbenzeno a estireno (QIN et al., 2003; SUN et al., 2002), na síntese de metanol e desidrogenação de ciclohexano a benzeno (KHADEMI et al., 2009), etc. Os desafios primordiais para os casos citados são o fornecimento eficiente do calor, a correta recuperação de energia e o controle da temperatura ao longo de todo o reator, principalmente no lado da reação exotérmica. Rahimpour et al. (2012) fizeram uma revisão sobre o assunto, reunindo duas décadas de publicações de artigos de reatores multifuncionais e reações acopladas termicamente, para as

mais variadas aplicações. Na Figura 1 é apresentada a quantidade de publicações na área, para o período compreendido entre 1994 e 2012.

Figura 1 – Publicações relacionadas ao acoplamento térmico de reações exotérmicas e endotérmicas

Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour et al. (2012)

A oportunidade de se produzir combustíveis como gasolina e diesel e que não seja a partir do refino de petróleo tem se tornado atraente, levando-se em conta a certeza do fim deste recurso natural no futuro e o aumento no consumo mundial de gasolina, conforme ilustrado na Figura 2. Nesse sentido, a síntese de Fischer-Tropsch se apresenta como uma boa alternativa, já que através dela é possível se produzir uma mistura de hidrocarbonetos de cadeia longa ou curta, a partir do gás de síntese (MARVAST et al., 2005).

Figura 2 – Consumo mundial de Gasolina

Fonte: Autor “adaptado de” EIA – U.S. Energy Information Administration (<http://www.eia.gov/>)

A síntese de Fischer-Tropsch envolve uma série de reações altamente exotérmicas, sendo necessária a utilização de uma fonte fria para absorver o calor de reação e controlar a temperatura do meio. Como bem explorado por Rahimpour et al. (2012), o processo de Fischer-Tropsch se destaca como fonte quente para o acoplamento com diversas reações endotérmicas, em reatores multifuncionais.

A desidrogenação de hidrocarbonetos lineares ou cíclicos é uma reação endotérmica na qual são obtidos hidrogênio e solventes orgânicos, como benzeno e tolueno, por exemplo. Esses solventes também podem ser utilizados como “*chemical carriers*” para hidrogênio, viabilizando a estocagem e transporte do mesmo (ITOH et al., 2003, MARIA et al., 1996), o que pode promover o uso de células combustíveis (USMAN, 2011), ainda incipiente nos dias atuais, mas com futuro promissor na aplicação em veículos automotivos.

Tendo-se em vista a motivação apresentada nessa seção, pretende-se nesse trabalho estudar o acoplamento térmico das reações de Fischer-Tropsch com a desidrogenação de metilciclohexano (MCH), num reator multifuncional. Outro ponto que motiva essa pesquisa é que não foi encontrada nenhuma referência em literatura na qual se lidou com o acoplamento mencionado e seu potencial para aplicações industriais.

1.2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram divididos em duas partes, detalhadas nos itens a seguir.

1.2.1 Geral

- a) Estudo do acoplamento das reações de Fischer-Tropsch com a desidrogenação de metilciclohexano em reator multifuncional.

1.2.2 Específicos

- a) Modelagem matemática do reator multifuncional em regime permanente;
- b) Simulação do modelo proposto em MATLAB;
- c) Análise de diferentes condições operacionais e de configurações do reator;
- d) Análise de operação do reator em escoamento paralelo;
- e) Otimização das condições operacionais do reator.

1.3 JUSTIFICATIVA PARA DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO

O presente trabalho tem a sua justificativa associada ao acoplamento térmico de reações exotérmicas e endotérmicas em reatores multifuncionais, envolvendo a síntese de Fischer-Tropsch e a desidrogenação de metilciclohexano. Com isso, tem-se a oportunidade de produção de gasolina sintética, solventes e hidrogênio, num único equipamento.

1.4 ESTRUTURA DO TEXTO

O presente trabalho está estruturado em 6 capítulos. No primeiro são apresentados a motivação, justificativa e os objetivos do trabalho, indicando a relevância da proposta a ser

desenvolvida. No capítulo 2 se faz uma revisão da literatura e a fundamentação teórica necessária para entendimento do trabalho proposto. O capítulo 3 apresenta as principais características do modelo matemático utilizado no projeto do reator, a otimização das condições operacionais e do potencial lucro do processo. No capítulo 4 são apresentados, analisados e discutidos os principais resultados obtidos no trabalho, dando base para as conclusões, descritas no capítulo 5. Finalmente, no capítulo 6, são sugeridos temas que não foram cobertos nessa tese e que poderiam ser explorados em trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As seções a seguir trazem a revisão bibliográfica dos principais assuntos relacionados ao tema deste trabalho, desde a introdução do acoplamento térmico de reações, passando pelas reações estudadas e encerrando com o acoplamento proposto.

2.1 ACOPLAMENTO TÉRMICO DE REAÇÕES QUÍMICAS

Para que o acoplamento térmico de duas reações seja viável do ponto de vista energético, o nível de temperatura da reação exotérmica em relação a reação endotérmica deve ser maior, de modo que exista uma força motriz para a troca de calor entre elas (RAHIMPOUR et al., 2012).

O acoplamento térmico de uma reação exotérmica e uma reação endotérmica pode ser alcançado de diferentes maneiras, como descrito na estrutura de tópicos a seguir (KOLIOS et al., 2000). Esses diferentes modos são detalhados nas próximas subseções.

- a) Acoplamento direto (reator adiabático diretamente acoplado);
- b) Acoplamento regenerativo (reator de fluxo reverso);
- c) Acoplamento recuperativo.

2.1.1 Acoplamento direto

Este tipo de acoplamento pode ser utilizado para a combinação de reações de oxidação e redução, desidrogenação com hidrogenação, hidratação com desidratação, entre outras combinações. Ocorre em uma mesma zona reacional, independentemente de serem adiabáticas ou não, ou seja, a energia a ser trocada, os produtos e reagentes estão em uma mesma mistura, e não é necessário nenhum tipo de reator especial para esta aplicação. Outro ponto importante é que as limitações deste tipo de acoplamento estão nas condições operacionais e catalisador utilizado, que devem ser compatíveis (pressão, temperatura,

composição, etc.). Para este caso de acoplamento direto, os reatores adiabáticos podem ser classificados em:

- a) Reator adiabático de acoplamento direto simultâneo: os catalisadores para as reações endotérmica e exotérmica devem estar uniformemente misturados em um mesmo leito fixo, e devem ser compatíveis, conforme mostra a Figura 3.

Figura 3 – Reator adiabático de acoplamento direto simultâneo

Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour et al. (2012)

- b) Reator adiabático de acoplamento direto sequencial: similar ao reator detalhado anteriormente, com a diferença que são criados leitos distintos para os catalisadores das diferentes reações, conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4 – Reator adiabático de acoplamento direto sequencial

Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour et al. (2012)

Alguns exemplos de reações acopladas de modo direto são citados a seguir:

- a) Oxidação do metano e reforma de metano por vapor (CHEN et al., 2006):

- b) Hidrogenação do benzeno a ciclohexano e desidrogenação do etilbenzeno a estireno (ABASHAR, 2004):

- c) Metanação de dióxido de carbono e desidrogenação de etilbenzeno a estireno (QIN et al., 2003):

2.1.2 Acoplamento regenerativo

Neste tipo de acoplamento as reações endotérmica e exotérmica também ocorrem na mesma zona reacional, mas em estágios distintos, ou seja, a transferência de energia, produtos e reagentes ocorre em ciclos que podem ser chamados de estocagem e descarga. Similar ao reator de acoplamento direto, apenas um leito fixo é instalado no equipamento. Mais uma vez, os catalisadores devem ser compatíveis, bem como as condições operacionais de cada reação.

Recentemente, este conceito tem sido aplicado nos chamados reatores de fluxo reverso: em um primeiro estágio, apenas uma corrente com os reagentes da reação exotérmica é encaminhada ao reator para que a mesma ocorra. Logo após, uma corrente em fluxo contrário ao anterior, apenas com os reagentes da reação endotérmica é encaminhada ao reator para que esta ocorra. A Figura 5 ilustra melhor esse tipo de acoplamento, que é também conhecido como acoplamento periódico.

Figura 5 – Conceito do reator de fluxo reverso para acoplamento regenerativo

Fonte: Autor "adaptado de" Rahimpour et al. (2012)

Apesar de esse método ser uma alternativa para evitar técnicas mais complexas de separação dos produtos de cada reação, problemas como zonas quentes podem comprometer o leito catalítico, levando a baixas conversões e a seletividades ruins.

Alguns exemplos de reações com acoplamento regenerativo são citados a seguir.

- a) Combustão de hidrogênio e desidrogenação do etilbenzeno a estireno (KOLIOS et al., 1999):

- b) Oxidação parcial catalítica do metano e reforma de metano por vapor (LIU et al., 2009):

- c) Combustão de metano e desidrogenação de propano a propileno (ANNALAND, 2000):

2.1.3 Acoplamento recuperativo

Neste tipo de acoplamento as reações endotérmica e exotérmica ocorrem simultaneamente em dois meios reacionais diferentes e são separadas fisicamente por uma parede ou membrana, em uma construção muito próxima a um trocador de calor tipo casco-tubo. A correta escolha do lado (casco ou tubos) a se operar a reação endotérmica e a reação exotérmica pode depender de vários fatores, tais como gradiente de pressão e temperatura, especificação dos produtos e reagentes, etc. O modo de operação do reator pode ser escoamento contracorrente ou em paralelo, conforme ilustrado na Figura 6. A escolha do modo de operação está ligada com a conversão desejada dos reagentes e as características de troca de calor no sistema.

Figura 6 – Conceito de acoplamento térmico recuperativo (a) – Escoamento em paralelo e (b) Escoamento contracorrente

Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour et al. (2012)

A troca térmica ocorre através das paredes metálicas que dividem os meios reacionais e ela será uma função da força motriz em cada trecho do equipamento e também função do coeficiente global de transferência de calor. Esse coeficiente global é influenciado por algumas propriedades físicas das misturas reacionais e também pelas características de escoamento das correntes no reator. O diagrama esquemático da Figura 7 ilustra a troca de calor neste tipo de equipamento, no qual a energia é transferida da região mais quente para a mais fria, como indicado pelas setas vermelhas.

Figura 7 – Transferência de calor no reator de acoplamento recuperativo

Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour et al. (2012)

Uma vantagem do acoplamento recuperativo é que os reagentes não se misturam ou se contaminam, já que as correntes de cada reação são separadas pelo meio físico. Adicionalmente, estudos tem sido realizado com a utilização de membranas seletivas, semipermeáveis a alguns compostos específicos. Isso é mostrado na Figura 8, na qual se esquematiza um reator recuperativo com membrana e com escoamento em contracorrente. O transporte de energia é denotado por setas vermelhas, enquanto que a transferência de massa através da membrana é indicada por setas azuis.

Figura 8 – Reator de acoplamento recuperativo com membrana

Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour et al. (2012)

Um dos motivos de uso de reatores com membrana é o de se diminuir a concentração de um dado produto ou reagente não convertido em um dos lados da reação, deslocando-se o equilíbrio para o sentido desejado. A membrana também pode ser usada quando se quer promover a adição ou a equalização de inertes nas correntes do reator. Para que um soluto seja transferido através da membrana, deve existir uma diferença de concentração entre a parte interna e a parte externa dessa membrana, ou seja, deve haver uma força motriz em termos de concentração (BAKER, 2012).

Alguns exemplos de reações acopladas de modo recuperativo são citados a seguir:

- a) Síntese de metanol e desidrogenação de ciclohexano a benzeno (KHADEMI et al., 2009):

- b) Reações de metanação e decomposição da amônia (ABASHAR et al., 2002):

- c) Síntese de Fischer-Tropsch e desidrogenação de ciclohexano a benzeno (RAHIMPOUR et al., 2011d; RAHIMPOUR et al., 2011a):

Dos três modos de acoplamento térmico abordados, ou seja, direto, regenerativo e recuperativo, esse último apresenta vantagens do ponto de vista operacional e projeto mais simples. Consegue-se promover no acoplamento recuperativo maior conversão e transferência relativamente controlada de calor entre as reações exotérmica e endotérmica. Em virtude dessa maior aplicabilidade, são encontrados na literatura uma maior quantidade de trabalhos que tratam do acoplamento recuperativo, com ou sem membrana seletiva (RAHIMPOUR et al., 2012).

2.2 TIPOS DE REATORES USADOS EM ACOPLAMENTO TÉRMICO

Alguns tipos de reatores podem ser utilizados para promover o acoplamento térmico entre reações exotérmicas e endotérmicas. Dentre eles, têm-se como exemplo os reatores de leito fluidizado, que apresentam as seguintes vantagens:

- a) Menores gradientes de temperatura, possibilitando a utilização de materiais de menor custo;
- b) Fácil controle de temperatura das reações, uma vez que o leito pode absorver grande quantidade de energia;
- c) Maior área de contato entre reagentes e catalisadores, otimizando o consumo deste em relação aos reatores de leito fixo.

O reator de leito fluidizado também pode ser aplicado com membrana seletiva semipermeável, tornando um equipamento peculiar que combina as vantagens de um reator com membrana e um reator de leito fluidizado, possuindo operação isotérmica, perda de carga desprezível no sistema e um arranjo flexível entre a área seletiva da membrana e a área de troca térmica (RAHIMPOUR et al., 2012).

Apesar das vantagens comentadas anteriormente para os reatores de leito fluidizado, os reatores de leito fixo ainda são mais utilizados para o acoplamento entre reações. Isso se deve à facilidade de construção, principalmente daqueles que são equivalentes a trocadores de calor casco e tubo, podendo ser projetados com membranas seletivas e permeáveis.

Outra opção que vem sendo desenvolvida é a utilização do transporte facilitado, ou seja, a utilização de membranas carregadas ou impregnadas com um catalisador, diferente daquele utilizado no leito fixo do reator. Este catalisador, que pode ser chamado de agente da membrana, também reage e facilita a separação de um componente de um meio reacional. Apesar de um assunto de grande interesse acadêmico nos últimos 30 anos, ainda não foi possível a utilização do transporte facilitado em escala industrial (BAKER, 2012).

2.3 SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH E DESIDROGENAÇÃO DE METILCICLOHEXANO

Nos itens a seguir descrevem-se as características principais das reações exotérmica e endotérmicas envolvidas no acoplamento térmico desenvolvido neste trabalho. Posteriormente, apresentam-se os estudos cinéticos e de reatores acoplados e não acoplados para cada reação, indicando o benefício desta técnica de integração para a produção de combustíveis.

2.3.1 Síntese de Fischer-Tropsch

Trata-se de um processo relativamente antigo, com origem em meados de 1920, onde dois pesquisadores alemães, Franz Fischer e Hans Tropsch, descobriram ser possível produzir hidrocarbonetos líquidos a partir de gás de síntese, que é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono em fase gasosa; e que este podia ser produzido pela gaseificação de carvão. Mais tarde, em 1925, eles anunciaram a síntese de hidrocarbonetos de cadeia mais longa poderia ser realizada à pressão atmosférica (DAVIS, 2002).

Com o passar dos anos, o processo teve relativa importância e aplicação em escala industrial, durante o período da Segunda Guerra Mundial (décadas de 1930 e 1940), porém perdeu incentivos com a descoberta de novas reservas de petróleo e a alteração da matriz energética em função deste acontecimento. Este processo volta a ter importância a partir da crise do petróleo da década de 1970, com o desenvolvimento da tecnologia aplicada e a introdução de novos *players* de mercado, como no caso de empresas como a Sasol (DRY, 1996) e Shell (GUETTEL et al., 2008), com a aplicação de reatores em leito fixo. Na área acadêmica, destacam-se os reatores em escala piloto, como no caso do reator estudado por Marvast et al. (2005), proveniente do Instituto de Pesquisa da Indústria do Petróleo do Irã e o reator estudado por Park et al. (2014), da empresa Sasol.

A síntese de Fischer-Tropsch se refere a conversão do gás de síntese, uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, em hidrocarbonetos de vários tamanhos, tanto de cadeias curtas quanto cadeias longas, como representado pelo sistema reacional a seguir.

- a) $CH_4 + 1/2 O_2 \rightarrow 2H_2 + CO$
- b) $(2n + 1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$
- c) $(2n)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$
- d) $H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

A primeira reação representa a reação de produção de gás de síntese, não estando diretamente relacionada com a síntese de Fischer-Tropsch. A segunda reação indica a obtenção de parafinas, a terceira a obtenção de olefinas e quarta e última a reação de *shift*; sendo n um número inteiro que representa o número de carbonos no hidrocarboneto formado.

Na reação de *shift* ou reação de deslocamento gás / água (*water gas shift reaction*), o monóxido de carbono, que deveria reagir com hidrogênio, se combina com a água formada nas outras reações, gerando uma quantidade significativa de CO_2 , diminuindo a produção de hidrocarbonetos e gerando hidrogênio. Por outro lado, esse efeito pode ser vantajoso quando se opera com baixa relação molar entre H_2 e CO na alimentação do sistema reacional: a falta de hidrogênio na entrada do reator é compensada por sua posterior produção, através da reação de *shift*.

É geralmente citado em literatura que as reações da síntese de Fischer-Tropsch e a reação de *shift* ocorrem em diferentes sítios ativos do catalisador, principalmente naqueles que conferem maior atividade para esta reação paralela. Segundo Pour et al. (2010), em catalisadores a base de ferro, é possível afirmar que as reações de obtenção de hidrocarbonetos possuem grande atividade na região de carbonetos de ferro, enquanto a reação de *shift* possui maior atividade na magnetita; sendo então possível descrevê-las com velocidades de reação com características distintas (RAHIMPOUR et al., 2011d).

A síntese de Fischer-Tropsch pode ser realizada em pressões que variam de 10 a 45 bar, e a baixas ou altas temperaturas, dependendo das condições do meio. No processo em alta temperatura ou *High Temperature Fischer-Tropsch* (HTFT), as reações são conduzidas entre 320 °C e 350 °C, utilizando-se geralmente catalisadores a base de ferro. No processo em baixas temperaturas ou *Low Temperature Fischer-Tropsch* (LTFT), as reações são conduzidas entre 200 °C e 250 °C, e catalisadores a base de cobalto devem ser utilizados para se atingir a conversão e a seletividade desejada (DAVIS et al, 2007; STEYNBERG et al., 2004). Outros catalisadores disponíveis, além do ferro e cobalto, são aqueles a base de rutênio e níquel,

tendo o primeiro disponibilidade limitada, o que o torna custoso, e o segundo que, mesmo com alta atividade, produz uma grande quantidade de metano e possui baixa conversão em altas pressões (FONSECA, 2009).

Alguns tipos de reatores vêm sendo utilizados e estudados para aplicação na síntese de Fischer-Tropsch, entre eles os reatores de leito fixo, leito fluidizado e reatores de lama (*slurry reactor*). Dada a facilidade e baixo custo de construção, bem como o fácil aumento de escala para produção industrial e a não necessidade de separação dos produtos e do catalisador (PARK et al., 2014), destaca-se ainda o reator de leito fixo, conforme citado anteriormente.

Do ponto de vista ambiental, a síntese de Fischer-Tropsch traz algumas vantagens em relação ao refino de petróleo, como se justifica a seguir (RAMOS et al., 2011):

- a) Baixo teor de enxofre no diesel sintético produzido (inferior a 15 ppm), reduzindo a necessidade de dessulfurização;
- b) Produção de diferentes produtos químicos com diversas utilidades (naftas petroquímicas, lubrificantes, ceras e etc.);
- c) Injeção direta de biomassa, carvão ou gás natural nos tanques de combustíveis dos automóveis;
- d) Baixo teor de aromáticos e menor geração de material particulado (fuligem) durante a combustão;

Combustíveis produzidos a partir desta síntese possuem alta pureza e qualidade, devido à baixa quantidade de compostos aromáticos e a ausência de enxofre (RAHIMPOUR et al., 2010a). Além de combustíveis, outros produtos químicos podem ser produzidos, e, a partir dos métodos de separação e acabamento, este processo como um todo é chamado de tecnologia *Gas to Liquid Technology* (GTL), quando se considera o gás natural como matéria prima ou *Coal to Liquid Technology* (CTL) quando se utiliza carvão, conforme indicado na representação esquemática da Figura 9.

Figura 9 – Diagrama esquemático da tecnologia GTL/CTL de produção de combustíveis e produtos químicos

Como produtos da reação catalítica, pode-se obter uma matriz complexa de substâncias, que contempla alquenos (olefinas), alcanos (parafinas) e compostos oxigenados (ex: álcoois, aldeídos, ácidos carboxílicos e cetonas), além de água (DALAI et al., 2008). As parafinas geradas são geralmente de cadeias lineares, desde o metano até ceras, (SIMS et al., 2008) passando por gasolina, óleo diesel, querosene e combustível de aviação e hidrocarbonetos com até 100 átomos de carbono (BIALES et al., 1999).

A Figura 10 traz uma comparação de valores típicos de composição de um barril obtido pela síntese de Fischer-Tropsch entre a composição típica de um barril obtido pelo refino de petróleo.

Figura 10 – Composição do barril produzido por síntese de FT e por refino de petróleo

Fonte: Autor “adaptado de” Fleisch et al. (2002)

A Tabela 1 apresenta um resumo das unidades em operação de produção de combustíveis líquidos por meio da síntese de Fischer-Tropsch. A maior parte desses dados é proveniente do portal do *National Energy Technology Laboratory* (NETL), pertencente e operado pelo Departamento de Energia Americano (DOE).

Tabela 1 – Referências de unidades GTL e CTL

Local	Empresa	Status	Matéria-prima	Produção GTL (bbl/dia)
Sasolburg, África do Sul	Sasol	Em operação (desde 1955)	Carvão	4.000
Secunda, África do Sul	Sasol	Em operação (desde 1977)	Carvão	124.000
Secunda, África do Sul	Sasol	Em operação (desde 1982)	Carvão	
Bintulu, Malásia	Shell	Em operação (desde 1993)	Gás Natural	12.500
Mossel Bay, África do Sul	Petro SA/Statoil	Em operação (desde 2004)	Gás Natural	36.000
Ras Laffan, Qatar	Sasol/Chevron	Em operação (desde 2006)	Gás Natural	34.000
Ras Laffan, Qatar	Shell	Em operação (desde 2010)	Gás Natural	140.000
East Dubuque, EUA	Rentech	Em operação (desde 2011)	Carvão	2.700
Escravos, Nigéria	Sasol/Chevron	Em operação (desde 2012)	Gás Natural	34.000
Adams County, EUA	Rentech	Em operação (desde 2012)	Carvão	10.000
Burru Penins, Austrália	Syntroleum	Em operação (desde 2012)	Gás Natural	10.000

Fonte: Autor “adaptado de” Ramos et al. (2011)

Atualmente, o cenário não se alterou muito em relação as unidades mencionadas na Tabela 1, porém existem diversos projetos previstos. A Sasol está realizando estudos de viabilidade para uma grande unidade na China com capacidade prevista em 80.000 barris/dia. Existem ainda nove projetos de plantas GTL em vários estágios de planejamento e

desenvolvimento até 2016, sendo seis deles no Qatar (REDDY KESHAV et al., 2007). A maior parte utiliza a reforma de metano com vapor, inclusive as plantas em construção da Sasol.

Vale ressaltar que, embora haja várias plantas GTL em operação e em construção no mundo, a capacidade total de todas elas gira em torno de 600.000 barris por dia, o que representa cerca de 3% do consumo total de óleo cru projetado para 2015 (KHODAKOV, 2009) Isto significa que, por enquanto, a tecnologia GTL está longe de suprir totalmente a necessidade mundial de combustíveis e derivados de petróleo, mas teria potencial no futuro.

2.3.2 Desidrogenação de Metilciclohexano (MCH) a Tolueno

Alguns exemplos de reações de desidrogenação industrialmente importantes incluem a desidrogenação de etano a etileno, a desidrogenação do ciclohexano a benzeno e a desidrogenação de metilciclohexano a tolueno. Para evitar limitações de equilíbrio, essas reações são conduzidas a altas temperaturas e pressões, mesmo com o risco potencial de desativação do catalisador. As conversões de equilíbrio para as reações de desidrogenação variam muito dentro de uma dada faixa de pressões de operação.

Em princípio, uma reação de hidrogenação é uma reação exotérmica, enquanto que a reação reversa, a de desidrogenação é endotérmica. A quantidade de calor em cada um destes casos é equivalente a cerca de 30% da energia disponível do hidrogênio. Mais além, a energia despendida na reação de desidrogenação é transformada em energia do hidrogênio pela própria reação de desidrogenação. Com isto, passa a ser possível o aproveitamento da energia térmica obtida das centrais elétricas, fábricas, etc.

A reação de desidrogenação do MCH, um dos focos desse trabalho, é representada a seguir, na qual se obtém tolueno e hidrogênio. Dada a natureza altamente endotérmica desta reação, é possível a ocorrência de grandes gradientes de temperatura ao longo do leito do reator, tornando o controle da mesma essencial para a atividade e a seletividade da reação.

Para esta aplicação destaca-se a utilização de catalisadores de platina suportados em alumínio, alumina ou até mesmo em zeólitas, conforme estudado por Usman (2010). O mesmo autor fez uma pesquisa em relação aos catalisadores estudados para este tipo de reação, levantando diversas referências e condições operacionais para a desidrogenação do MCH, apresentadas na Tabela 2, na qual E representa a energia de ativação da reação.

Tabela 2 – Referência de catalisadores utilizados na desidrogenação de MCH

Referência	Catalisador	$E /$ (kJ/mol)
VAN TRIMPONT et al., 1986	Catalisador comercial sulfurado Pt/Al ₂ O ₃	121,7
MARIA et al., 1996	Catalisador comercial sulfurado Pt/Al ₂ O ₃	220,7
ALHUMAIDAN et al., 2011	Catalisador comercial Pt/Al ₂ O ₃	55,4

Fonte: Autor “adaptado de” Usman (2010)

Ao longo dos anos, muitas soluções alternativas vêm sendo estudadas na substituição dos combustíveis fósseis, seja com intuito de reduzir os danos que estes causam ao meio ambiente, como o aquecimento global, ou com relação à futura escassez desse tipo de fonte energética. O hidrogênio surge então como um combustível promissor (JAIN et al., 2010), já que se trata de uma fonte limpa e sustentável (USMAN, 2010). O hidrogênio, quando queimado em uma célula combustível ou um motor de combustão interna, gera apenas água e uma grande quantidade de energia como produtos, tornando-se então um ótimo combustível para transportes em comparação com as matérias-primas fósseis.

A grande desvantagem é que o hidrogênio não está disponível livremente na natureza, ou seja, o mesmo só pode ser encontrado ligado quimicamente a outros elementos. As principais rotas para obtenção de hidrogênio gasoso incluem:

- a) Reforma catalítica do gás natural;
- b) Oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados;
- c) Gaseificação de biomassa;
- d) Eletrólise;

Rahimpour et al. (2011c) pontua as vantagens da desidrogenação de um solvente para a produção de hidrogênio como combustível, em substituição a reforma catalítica de vapor, que são entre outras:

- a) Apenas hidrogênio e hidrocarbonetos desidrogenados são produzidos;
- b) Não existe a emissão de gases corrosivos ou do efeito estufa;
- c) Não existe a necessidade de processos de separação para purificação de hidrogênio.

Além das questões referentes à obtenção do hidrogênio, sua distribuição, transporte e estocagem oferecem desafios tecnológicos, uma vez que se trata de um gás leve, altamente inflamável e com uma temperatura crítica extremamente baixa, o que requer alto investimento em segurança de processos. A utilização de solventes para estocagem e transporte do hidrogênio, chamado por alguns autores de método do hidreto orgânico, é um processo em que o hidrogênio reage com um solvente orgânico para se tornar um produto possível de se transportar e armazenar no estado líquido em condições atmosféricas, sem necessidade de sistemas sofisticados de segurança (ASLAM et al., 2016; MEHRANFAR et al., 2015).

Este solvente, também chamado de carregador, do termo LOHC ou *liquid organic hydrogen carrier*, pode ser hidrogenado no mesmo local onde o hidrogênio é produzido. Como em temperatura e pressões ambientes o carregador está no estado líquido, a mistura contendo hidrogênio pode ser facilmente transportada em caminhões ou tubulações, e pode ser estocada em tanques metálicos atmosféricos. No local a ser utilizado, o carregador é desidrogenado e separado do hidrogênio, para que o mesmo possa ser utilizado como combustível. Em seguida, o solvente pode ser utilizado na própria unidade industrial ou até mesmo reaproveitado. Este manuseio de hidrogênio se torna então similar ao da gasolina, sendo, portanto, um método qualificado como tendo alto nível de segurança de processo (ASLAM et al., 2015). Cooper et al. (2006) indicaram alguns critérios práticos para a escolha de um solvente como carregador de hidrogênio, descritos a seguir.

- a) Baixa volatilidade ($> 250^{\circ}\text{C}$);
- b) Reversibilidade na hidrogenação / desidrogenação sem degradação do solvente;
- c) Baixa toxicidade e menor impacto ambiental possível;

- d) Possuir baixo custo e ser proveniente de recursos naturais;
- e) Estar em fase líquida nas etapas de hidrogenação / desidrogenação.

A Tabela 3 apresenta as principais características dos solventes mais utilizados como carregadores de hidrogênio, como a fração mássica de hidrogênio disponível no solvente % H_2 , a entalpia de reação na temperatura de referência, ΔH° , e a densidade energética em volume de hidrogênio, EVH , para o H_2 obtido durante a reação de desidrogenação. Deve-se ter em mente que a primeira possibilidade apresentada na tabela não é a melhor, por conta da toxicidade do benzeno, mesmo que em baixas concentrações. A segunda opção também oferece algumas dificuldades, já que o naftaleno produzido a partir da decalina se encontra em estado sólido, dificultando o manuseio e o transporte. Assim, o sistema metilciclohexano / tolueno parece ser promissor. Esse ponto de vista também é defendido nos trabalhos de Sebastian et al. (2014) e Jiang et al. (2014), nos quais se comenta que o par MCH / tolueno é menos nocivo ao meio ambiente, apresenta menor ponto de fusão e maior capacidade e facilidade de armazenar hidrogênio. A faixa de temperatura em que as reações de desidrogenação destes solventes são conduzidas dependem do tipo de catalisador a ser utilizado, mas geralmente se apresenta entre 200 °C a 500 °C (JIANG, 2014).

Tabela 3 – Características principais dos solventes utilizados como carregadores de hidrogênio

Solvente	Reação	% H_2 (% peso)	Temperatura de Fusão / Ebulição (K)	ΔH° / (kJ/mol)	EVH / (kJ/Lsolvente) ⁽²⁾
Ciclohexano – Benzeno ⁽¹⁾	$C_6H_{12} \leftrightarrow C_6H_6 + 3H_2$	7,2	6,5 / 80,7	+206,3	6.670
Decalina – Naftaleno ⁽³⁾	$C_{10}H_{18} \leftrightarrow C_{10}H_8 + 5H_2$	7,3	-30,4 / 185,5	+332,7	7.572
MCH – Tolueno	$C_7H_{14} \leftrightarrow C_7H_8 + 3H_2$	6,2	-126,6 / 100,9	+205,2	5.684

Fonte: Autor “adaptado de” Usman (2010) e Jiang et al. (2014)

Alguns trabalhos, como o de Rahimpour et al. (2011c) e o de Irfam Hatim et al. (2013), indicam a utilização de gases inertes como diluentes para solventes a serem desidrogenados em fase gasosa, com destaque para o argônio. Sua aplicação tem, entre outras

funções, evitar a desidrogenação total do cicloalcano utilizado como solvente, devido à possível alta atividade do catalisador, servir como meio de remoção de calor do meio reacional e servir como meio de remoção de hidrogênio produzido dos poros do catalisador, também agindo como um carregador de hidrogênio (ILIAS et al., 2001).

2.3.3 Acoplamento da Síntese de Fischer-Tropsch e da desidrogenação de metilciclohexano

Podem ser encontrados na literatura diversos trabalhos nos quais se lidou com o acoplamento térmico da síntese de Fischer-Tropsch. No artigo de Marvast et al. (2005), por exemplo, foram desenvolvidos modelos matemáticos uni e bidimensionais, em regime permanente e pseudo-homogêneos, para um reator de leito fixo de síntese de Fischer-Tropsch com resfriamento por água a alta pressão e reação catalisada por uma zeólita com presença de ferro (Fe-HZSM5). Os resultados previstos por esses modelos foram comparados com dados da planta piloto do Instituto de Pesquisa da Indústria do Petróleo (RIPI) do Irã, com boa concordância, principalmente na abordagem bidimensional. O modelo proposto apresenta erros menores que 5% na conversão dos reagentes (H_2 e CO) e um erro da ordem de 18% em relação a seletividade da gasolina; o rendimento apresentado na produção do combustível foi de 7,1 g/100g(H_2+CO). O modelo cinético empregado no trabalho de Marvast et al. (2005) foi originalmente proposto por Rahmati et al. (2001), no qual a gasolina foi representada por hidrocarbonetos de cadeia com mais de cinco carbonos.

Forghani et al. (2009) utilizaram o mesmo modelo cinético e trabalharam um modelo unidimensional para um reator de leito fixo utilizando uma membrana seletiva para hidrogênio, com intuito de melhorar a produção de gasolina e diminuir a formação do dióxido de carbono, produto indesejado e que compete com a produção de hidrocarbonetos. O modelo proposto, quando comparado com mesmo o reator da planta piloto do trabalho de Marvast et al. (2005), apresentou um aumento de 4,5% na produção de gasolina e, ao mesmo tempo, uma redução de 6,2% na redução da formação de produtos indesejáveis (CH_4 , H_2O e CO_2), além de um perfil de temperatura controlado, ou seja, sem picos ou tendências de perda de controle. O rendimento apresentado na produção do combustível foi de 7,1 g/100g(H_2+CO) no reator convencional não acoplado da planta piloto, enquanto que no reator com membrana este valor atinge 7,6 g/100g(H_2+CO). A Figura 11 e a Figura 12 comparam o rendimento da produção de

gasolina e o perfil de temperatura do meio reacional exotérmico ao longo do reator para o reator da planta piloto e o reator com membrana pelo modelo proposto. As siglas CR e MR, presentes nessas figuras, significam reator convencional (*conventional reactor*) e reator com membrana (*membrane reactor*), respectivamente.

Figura 11 – Rendimento da produção de gasolina no reator convencional (CR) e no reator com membrana (MR)

Fonte: Autor “adaptado de” Forghani et al. (2009)

Figura 12 – Perfil de temperatura no meio reacional exotérmico no reator convencional (CR) e no reator com membrana (MR)

Fonte: Autor “adaptado de” Forghani et al. (2009)

Outra alternativa de modelos para o reator e para a cinética da reação foi desenvolvida por Park et al. (2014): a partir de uma planta piloto instalada em uma instalação industrial sul-coreana, foi sugerido um modelo bidimensional pseudo-homogêneo para um reator de leito fixo de síntese de Fischer-Tropsch com catalisador a base de ferro e controle de temperatura através da utilização de óleo térmico. Na comparação dos resultados obtidos com o modelo proposto e a planta piloto e para os principais parâmetros estudados (temperatura, conversão e seletividade), o erro médio encontrado não foi superior a 10%. Segundo esses autores, os erros podem ser explicados pela imprecisão dos medidores de temperatura. Outra conclusão obtida neste trabalho é que para garantir um bom rendimento na produção de gasolina sob condições operacionais seguras, o meio reacional exotérmico não deve possuir temperatura de alimentação maior que 623 K, impedindo que ocorra uma desativação do catalisador ou perda de controle da temperatura.

Moazami et al. (2015) lidaram com um modelo matemático para o reator e para a cinética da síntese de Fischer-Tropsch. Esses autores consideraram um modelo com características unidimensional, isotérmico e pseudo-homogêneo, operando com um reator de leito fixo com catalisador de cobalto em escala de laboratório. Com intuito de investigar o comportamento das reações e do próprio equipamento, os resultados do modelo foram satisfatórios quando comparados com os resultados experimentais obtidos no laboratório. Com uma composição de alimentação diferente do que praticado em trabalhos anteriores (17%Vol CO, 33%Vol H₂, e 50%Vol N₂) o modelo apresentou erros menores que 8%, e as simulações mostram que o aumento do tempo espacial pode reduzir a conversão de CO em até 45%.

Rahimpour et al. (2011d) estudaram o acoplamento da síntese de Fischer-Tropsch com a desidrogenação do ciclohexano a benzeno, a partir da obtenção de modelos matemáticos para um reator acoplado convencional e outro otimizado, mais uma vez com a intenção da maximização da produção de gasolina. O modelo cinético utilizado neste estudo teve uma adaptação na reação de *shift*, a partir da proposta de Wang et al. (2000), com intuito de diminuir a produção de dióxido de carbono. Além do modelo proposto para o reator acoplado e otimizado não apresentar diferenças significativas em comparação com a planta piloto do trabalho de Marvast et al. (2005), com erro médio inferior a 15%, a conversão de CO foi 25% maior que no reator acoplado não otimizado, e, para o H₂, houve uma redução de 3%. O rendimento apresentado na produção de gasolina foi de 14 g/100g(H₂+CO), quase duas vezes maior que o apresentado para o reator acoplado não otimizado. A Figura 13 e a Figura 14

comparam o rendimento da produção de gasolina e CO_2 , assim como o perfil de temperaturas ao longo do reator para a planta piloto (convencional não acoplado) e o reator otimizado pelo modelo proposto. As siglas CR e OTCR, presentes nessas figuras, significam reator convencional (*conventional reactor*) e reator otimizado (*optimized thermally coupled reactor*), respectivamente.

Figura 13 – Rendimento da produção de gasolina e CO_2 no reator convencional (CR) e no reator otimizado (OTCR)

Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour et al. (2011d)

Figura 14 – Perfil de temperatura dos meios reacionais no reator otimizado (OTCR)

Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour et al. (2011d)

Em outro estudo, Rahimpour et al. (2011b) propuseram um modelo matemático para um reator acoplado de síntese de Fischer-Tropsch e desidrogenação de decalina. O modelo proposto consistia em um reator duplo otimizado, com a utilização de membrana seletiva a base de paládio e prata, para a maximização da produção do hidrogênio ou até mesmo sua utilização como reagente, visando aumentar a produção de gasolina em relação a um reator acoplado convencional. O reator, além de dividido em dois equipamentos em série, utiliza um modelo heterogêneo em regime permanente e opera com catalisador a base de ferro, também teve sua performance comparada com um reator duplo de leito fluidizado. Os resultados obtidos pelo modelo mostram uma relativa vantagem de um reator acoplado otimizado, apresentando um rendimento na produção de gasolina de 10 g/100g_(H₂+CO), seguido pelo reator duplo de leito fluidizado com 8,1 g/100g_(H₂+CO) e, finalmente, o reator convencional, que atinge 6,5 g/100g_(H₂+CO), todos em uma mesma condição operacional de alimentação. A Figura 15 e a Figura 16 indicam as diferenças entre o rendimento da produção de gasolina e o perfil de temperatura do meio reacional exotérmico ao longo do reator, para o reator da planta piloto (convencional não acoplado), o reator duplo de leito fluidizado e o reator otimizado. As siglas CR, FMDR e TCMDR, presentes nas figuras, significam, respectivamente, reator convencional não acoplado (*conventional reactor*), reator duplo de leito fluidizado (*fluidized membrane double reactor*) e reator otimizado (*thermally coupled membrane double reactor*).

Figura 15 – Comparação do rendimento da gasolina nos reatores convencional (CR), otimizado (TCMDR) e de leito fluidizado (FMDR)

Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour et al. (2011b)

Figura 16 – Comparação do perfil de temperatura do meio reacional exotérmico nos reatores convencional (CR), otimizado (TCMDR) e de leito fluidizado (FMDR)

Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour et al. (2011b)

Ainda utilizando a mesma base de leis cinéticas, Bayat et al. (2012) desenvolveram um modelo para um reator multitubular que acopla a síntese de FT com a decomposição da amônia, também utilizando uma membrana seletiva a base de paládio e prata, e o catalisador principal a mesma zeólita estudada por Marvast et al. (2005). O modelo unidimensional e heterogêneo teve bons resultados a partir da sua otimização em relação à produção de gasolina, onde os resultados das simulações mostraram que é possível aumentar em 27% o rendimento na produção do combustível e reduzir em 35% a produção de CO₂, quando comparado com o reator convencional, devido a um perfil de temperatura favorável ao longo do comprimento do reator.

Em função da revisão feita anteriormente, nota-se uma relevante quantidade de estudos envolvendo as reações da síntese de Fischer-Tropsch, reforçando a sua importância para a produção de hidrocarbonetos de cadeias longas e combustíveis. Outro ponto de destaque é que por se tratar de uma reação altamente exotérmica, o seu acoplamento térmico com uma reação endotérmica pode trazer muitos benefícios para as operações em reatores industriais, principalmente em relação à integração energética que o acoplamento proporciona. Portanto, a seguir se faz uma revisão da literatura buscando-se mais informações a respeito da desidrogenação de metilciclohexano a tolueno.

Com intuito de aplicar um sistema metilciclohexano-hidrogênio-tolueno para utilização do hidrogênio como combustível em veículos, Usman (2010) propôs um modelo matemático para um reator de leito fixo com catalisador de platina suportado em alumina. O modelo cinético foi incorporado em um modelo bidimensional para análise dos perfis de temperatura ao longo do reator. Foram aplicados modelos de lei cinética de potência, modelos de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, Horiuti-Polanyi, entre outros. Em comparação com dados obtidos em laboratório, os resultados dos modelos foram muito próximos, confirmando a qualidade do modelo proposto. Dos modelos abordados, verificou-se que o de lei cinética de potência foi aquele que melhor correlacionou os dados experimentais.

O modelo matemático para o reator e a cinética da reação da desidrogenação de metilciclohexano a tolueno obtido por Usman (2011) obteve bons resultados quando comparado com os experimentos realizados em laboratório, principalmente no estudo da influência do tamanho da partícula do catalisador na conversão de metilciclohexano. O reator de leito fixo com catalisador de paládio suportado em alumina foi modelado de forma unidimensional e pseudo-homogêneo, onde foi identificado que o tamanho das partículas do catalisador, a temperatura e a composição da alimentação do reator possuem grande influência no resultado da desidrogenação, conforme ilustrado no gráfico da Figura 17.

Figura 17 – Influência do diâmetro da partícula do catalisador (d_{VS}) na conversão do metilciclohexano (X_A)

Fonte: Autor, “adaptado de” Usman (2011)

No trabalho de Rahimpour et al. (2010b) foram comparados modelos de escoamento em paralelo e contracorrente para reatores de leito fixo com e sem membrana semipermeável na síntese de metanol e desidrogenação de ciclohexano a benzeno, com extração do hidrogênio como produto principal junto ao metanol. Apesar de não se tratar do metilciclohexano, a utilização de membrana semipermeável ao hidrogênio em um reator acoplando uma reação exotérmica a uma reação de desidrogenação também obteve bons resultados, já que o rendimento da produção de metanol e hidrogênio aumenta 24,5 e 46,3%, respectivamente.

Em outro estudo, Rahimpour et al. (2011a) compararam o desempenho de um reator acoplado para a síntese de Fischer-Tropsch e uma reação de desidrogenação, utilizando duas opções de solventes, decalina e ciclohexano. Também foi empregada uma membrana permeável seletiva ao hidrogênio, a base de prata e paládio, com o intuito de se obter o hidrogênio também como produto puro através de um gás inerte atravessando um canal de permeação do reator. Em relação ao reator convencional não acoplado com um rendimento de produção de gasolina de 7,1 g/100g_(H₂+CO), o acoplamento com a desidrogenação do ciclohexano possui ligeira vantagem em relação a utilização da reação com decalina, já que o rendimento para a produção do combustível foi 9,6 contra 9,2 g/100g_(H₂+CO), conforme observa-se na Figura 18.

Figura 18 – Rendimento da gasolina para os reatores convencional (CR), acoplado com desidrogenação de ciclohexano (CTCMR) e acoplado com desidrogenação de decalina (DCTCMR)

Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour et al. (2011a)

A partir dos trabalhos de Maria et al. (1996) e Akyurtlu et al. (1978), Rahimpour et al. (2011c) propuseram um modelo matemático para um reator acoplado de síntese de metanol com a desidrogenação de metilciclohexano. O modelo proposto também é unidimensional e heterogêneo, operando em regime permanente, e apresentou uma conversão de aproximadamente 60% para o metilciclohexano com um perfil de temperatura favorável ao longo do comprimento do reator, conforme pode ser observado nos gráficos da Figura 19 e Figura 20.

Figura 19 – Frações molares metilciclohexano, tolueno e hidrogênio no lado endotérmico do reator acoplado

Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour et al. (2011c)

Figura 20 – Perfil de temperatura no lado endotérmico do reator acoplado

Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour et al. (2011c)

De todos os estudos apresentados, todos eles têm em comum a consideração de que as misturas gasosas são consideradas ideais em ambas as reações, a porosidade do leito é constante nas direções axial e radial e são consideradas desprezíveis a perda de calor para o ambiente. A principal diferença entre os modelos unidimensionais e bidimensionais está na que o primeiro despreza a transferência de massa e calor no sentido axial e também despreza a difusão radial nas partículas do catalisador, além do bidimensional ser mais efetivo no estudo do acoplamento para projetos de grandes reatores, com grandes diâmetros dos tubos.

Cabe ressaltar que comparando-se o rendimento de produção de gasolina atingido aplicando os modelos unidimensionais e bidimensionais propostos por Marvast et al. (2005), Forghani et al. (2009), Rahimpour et al. (2011d), Rahimpour et al. (2011b) e Rahimpour et al. (2011a), é possível notar que a precisão nas respostas da abordagem mais complexa não aumenta tanto a produção de gasolina registrada neste último citado, o que justificaria o uso do modelo mais simples.

Nos trabalhos citados, a otimização das condições operacionais de cada meio reacional, ou seja, vazão ou tempo espacial, diâmetro da partícula do catalisador do leito, diâmetro do tubo, temperatura do meio reacional, composição do meio reacional é atingida por diversos métodos de otimização, sempre com intuito de atingir o melhor resultado possível na condição de maior interesse, ou seja, na produção de gasolina e hidrogênio. Fica claro que, para cada estudo de acoplamento existe uma condição operacional ótima diferente, e que pode ser ajustada em função de campanhas de produção de determinado combustível.

Outro ponto importante é que surge uma oportunidade do acoplamento da síntese de Fischer-Tropsch com a desidrogenação do metilciclohexano, ainda não praticado e publicado na literatura disponível atualmente. O fato de se tratar de um solvente menos nocivo ao meio ambiente, aliado a um manuseio simples do solvente e aos benefícios de segurança de processo, dá mais importância a este estudo, sendo possível utilizar como parâmetro de comparação o estudo de Rahimpour et al. (2011a) que analisa os solventes concorrentes decalina e ciclohexano.

3 METODOLOGIA

Para o acoplamento das reações de síntese de Fischer-Tropsch e a desidrogenação de metilciclohexano, se faz necessário então o estudo de um reator apropriado para o acoplamento, visando a produção de gasolina e uma mistura de hidrogênio e tolueno. O modelo proposto para o reator deverá ser capaz de operar em diferentes condições, podendo ser ajustadas de acordo com um “*mix*” de produção desejado ou para campanhas produtivas de acordo com a necessidade do mercado.

3.1 MODELO CINÉTICO

Os modelos cinéticos são apresentados nas seções a seguir para as reações exotérmica e endotérmica.

3.1.1 Reação exotérmica

Os componentes da síntese de Fischer-Tropsch incluem uma mistura hidrogênio e monóxido de carbono como reagente principal, e como principais produtos metano, etano, eteno, propano, n-butano, i-butano e carbonos de cadeias maiores. As reações consideradas nesse trabalho são elencadas abaixo.

As reações de 1 a 6 apresentam a formação de hidrocarbonetos de até 4 carbonos, e como subproduto de todas elas se destaca a formação de água em proporções estequiométricas em relação ao CO. Os hidrocarbonetos com cadeia de cinco ou mais carbonos, que representam a gasolina sintética, o principal produto desejado da síntese de Fischer-Tropsch, são considerados como C_6H_{12} , na reação 7. Na reação 8 é ilustrada a reação de *shift*, na qual o monóxido de carbono reage com a água proveniente das reações 1 a 6.

A cinética das reações 1 a 7 foi tomada da literatura (RAHIMPOUR et al., 2011d), seguindo uma lei de potência e escrita em função das pressões parciais de monóxido de carbono, P_{CO} , e hidrogênio, P_{H_2} , em bar, conforme descrito na Equação 1. Nessa equação, a constante 0,278 se trata de um fator de conversão de unidades, r_i representa a velocidade da i -ésima reação, em unidades de mol/kg·s, k_i a constante de velocidade da i -ésima reação e E_i a energia de ativação da i -ésima reação. Os coeficientes m e n são apresentados na Tabela 4, de acordo com a reação em jogo.

$$r_i = 0,278 k_i \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) P_{CO}^m P_{H_2}^n, i = 1, 2, \dots, 7 \quad (1)$$

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos da síntese de Fischer-Tropsch

Reação n°	m	n	k _i (mol/kg _{cat} ·s·bar ^(m+n))	E _i (J/mol)
1	-1,0889	1,5662	142.583,8	83.423,9
2	0,7622	0,0728	51,556	65.018
3	-0,5645	1,3155	24,717	49.782
4	0,4051	0,6635	0,4632	34.885,5
5	0,4728	1,1389	0,00474	27.728,9
6	0,8204	0,5026	0,00832	25.730,1
7	0,5850	0,5982	0,02316	23.564,3

Fonte: Autor “adaptado de” Rahimpour et al. (2011d)

A cinética da reação de *shift*, escrita na Reação 8, foi considerada seguindo-se um modelo proposto por Wang et al. (2000) e apresentado na Equação 2, como função da constante de equilíbrio K_{WGS} e das pressões parciais de CO, H₂O e H₂.

$$r_8 = \frac{15,7 \exp\left(\frac{-45.080}{RT}\right) \left(\frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0,5}} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^{0,5}}{K_{WGS}} \right)}{1 + 1,13 \times 10^{-3} \left(\frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}^{0,5}} \right)} \quad (2)$$

A constante de equilíbrio K_{WGS} é uma função da temperatura T , dada em K, e pode ser calculada a partir da Equação 3 (Wang et al., 2000):

$$K_{WGS} = \frac{5.078,0045}{T} - 5,89 + 13,96 \times 10^{-4} T - 27,59 \times 10^{-8} T^2 \quad (3)$$

3.1.2 Reação endotérmica

A reação de desidrogenação do metilciclohexano a tolueno, de natureza endotérmica, é expressa abaixo.

A velocidade de reação da desidrogenação do MCH, r_9 , pode ser calculada utilizando-se o modelo proposto por Maria et al. (1996), que envolve as pressões parciais dos componentes, a constante cinética da reação, k_9 , e a constante de equilíbrio K_{eq} , conforme a Equação 4. Nessa expressão, a velocidade de reação é dada em mol/kg·s e as pressões parciais escritas em bar.

$$r_9 = 0,278 k_9 P_{C_7H_{14}} \left(1 - \frac{P_{C_7H_8} P_{H_2}^3}{K_{eq} P_{C_7H_{14}}} \right) \quad (4)$$

Ainda do modelo de Maria et al. (1996), a constante cinética k_9 e a constante de equilíbrio K_{eq} são escritas de acordo com as Equações 5 e 6, em função da temperatura, com a energia de ativação Ei valendo $2,21 \cdot 10^5$ J/mol.

$$k_9 = 20,46 \exp \left[\frac{-Ei}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{650} \right) \right] \quad (5)$$

$$K_{eq} = 3,75 \cdot 10^{15} \exp \left[217.650 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{650} \right) \right] \quad (6)$$

3.2 MODELO MATEMÁTICO DO REATOR

Para a obtenção do modelo matemático do reator deste trabalho, as seguintes hipóteses são consideradas:

- a) Regime permanente;
- b) Gás ideal;
- c) Modelo unidimensional, ou seja, assume-se que não haja gradiente de temperatura ou de concentração de produtos e reagentes na direção radial, apenas na direção axial;
- d) Modelo pseudo-homogêneo, ou seja, assume-se que não haja gradiente de temperatura ou de concentração de produtos e reagentes no catalisador, apenas na fase gasosa;
- e) Porosidade do leito constante;
- f) Coeficiente global de transferência de calor U constante ao longo do reator;
- g) Perdas de calor para o ambiente desprezadas.

A modelagem fenomenológica foi realizada com base no balanço material (Equação 7) e no balanço de energia (Equações 9 e 10), devendo ser aplicada para um dos j componentes que fazem parte do sistema reacional exotérmico (síntese de Fischer-Tropsch) e endotérmico (desidrogenação de metilciclohexano).

$$\frac{dF_j}{dV} = \sum_{i=1}^n r_{j,i} \cdot \rho_b \quad (7)$$

Na Equação 7 F_j representa a vazão molar do componente j , $r_{j,i}$ indica a velocidade do componente j na reação i , ρ_b é a densidade aparente do leito catalítico, n é o número total de reações, ou do lado endotérmico ou do lado exotérmico, e V é o volume do meio reacional. No caso do meio reacional exotérmico, V corresponde ao volume interno dos tubos e para o meio endotérmico essa variável corresponde ao volume da região anular, se for um sistema duplo tubo, ou ao volume disponível no casco, se se tratar de um trocador de calor casco e tubo.

Além das equações de balanço material para cada um dos j componentes, deve-se fazer também o balanço de energia, conforme indicado de maneira genérica na Equação 8 (FOGLER, 2006). Nessa expressão, U representa o coeficiente global de transferência de calor, a é a relação entre área de troca térmica e volume, T_a e T indicam a temperatura do fluido de troca e do meio reacional, respectivamente, $\Delta H_{r,i}$ é a entalpia da i -ésima reação, n é o número total de reações, C_{pj} é o calor específico do componente j e m é o número total de componentes do meio reacional.

$$\frac{dT}{dV} = \left[\frac{Ua(T_a - T) + \left[\sum_{i=1}^n (-\Delta H_{r,i})(-r_{j,i}) \right]}{\sum_{j=1}^m F_j C_{pj}} \right] \rho_b \quad (8)$$

A Equação 8 pode ser aplicada para o meio reacional exotérmico e endotérmico, resultando nas Equações 9 e 10, respectivamente. Nessas duas equações, os subscritos *exo* e *endo* se referem aos meios exotérmico e endotérmico, respectivamente. O número de componentes para as reações exotérmica e endotérmica, m_{exo} e m_{endo} , são iguais a 11 e 4, respectivamente, enquanto que o número de reações para o meio exotérmico e endotérmico, n_{exo} e n_{endo} , valem 8 e 1.

$$\frac{dT_{exo}}{dV} = \left[\frac{Ua_{exo}(T_{endo} - T_{exo}) + \left[\sum_{i=1}^{n_{exo}} (-\Delta H_{r,i})(-r_{j,i}) \right]}{\sum_{j=1}^{m_{exo}} F_j C_{pj}} \right] \rho_{b,exo} \quad (9)$$

$$\frac{dT_{endo}}{dV} = \left[\frac{Ua_{endo}(T_{exo} - T_{endo}) + \left[\sum_{i=1}^{n_{endo}} (-\Delta H_{r,i})(-r_{j,i}) \right]}{\sum_{j=1}^{m_{endo}} F_j C_{pj}} \right] \rho_{b,endo} \quad (10)$$

Como se deseja observar o comportamento do reator ao longo do seu comprimento, as Equações 7, 9 e 10 são reescritas para que a variação molar e a variação de temperatura sejam em função do comprimento L do reator. Para isso, relaciona-se o volume do sistema reacional com o comprimento através da área de seção transversal A_c , por meio de $V = A_c L$. Desse raciocínio e dos balanços previamente apresentados resultam as Equações 11 a 14.

$$\frac{dF_j}{dL} = \left[\sum_{i=1}^{n_{exo}} r_{j,i} \right] \rho_{b_{exo}} A_{c_{exo}} \quad (11)$$

$$\frac{dF_j}{dL} = \left[\sum_{i=1}^{n_{endo}} r_{j,i} \right] \rho_{b_{endo}} A_{c_{endo}} \quad (12)$$

$$\frac{dT_{exo}}{dL} = \left[\frac{U a_{exo} (T_{endo} - T_{exo}) + \left[\sum_{i=1}^{n_{exo}} (-\Delta H_{r,i}) (-r_{j,i}) \right]}{\sum_{j=1}^{m_{exo}} F_j C_{p_j}} \right] \rho_{b_{exo}} A_{c_{exo}} \quad (13)$$

$$\frac{dT_{endo}}{dL} = \left[\frac{U a_{endo} (T_{exo} - T_{endo}) + \left[\sum_{i=1}^{n_{endo}} (-\Delta H_{r,i}) (-r_{j,i}) \right]}{\sum_{j=1}^{m_{endo}} F_j C_{p_j}} \right] \rho_{b_{endo}} A_{c_{endo}} \quad (14)$$

Para a perda de carga nos meios catalíticos é aplicada a equação de Ergun, expressa na Equação 15 e na qual ε representa a porosidade do leito, ϕ é o fator de Ergun, Re o número de Reynolds, u_s indica a velocidade superficial, ρ a densidade da mistura gasosa e d_p o diâmetro da partícula do catalisador. (MOAZAMI et al., 2015).

$$\frac{dP}{dL} = - \left[\left(\frac{(1-\varepsilon^2)}{\varepsilon^3} \right) \frac{36\phi}{Re} \right] \left[\frac{u_s^2 \rho}{d_p} \right] \quad (15)$$

3.3 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

Para simular o comportamento do reator e observar como as reações se comportam acopladas termicamente, é necessária a utilização de correlações auxiliares para o cálculo de propriedades físico-químicas das misturas gasosas, bem como parâmetros do reator, tais como os coeficientes de película de cada lado do reator e, como consequência, o coeficiente global de troca térmica para o equipamento estudado.

Na Tabela 5 a seguir são destacadas as correlações mais importantes utilizadas neste trabalho, juntamente com as referências pertinentes.

Tabela 5 – Correlações e parâmetros utilizados

Parâmetro	Correlação	Referência
Calor específico do componente	$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$	POLING et al., 2001
Calor específico da mistura	Baseada na composição	PERRY, 2008
Viscosidade do componente	Correlação de Lucas	POLING et al., 2001
Viscosidade da mistura	Baseada na composição	PERRY, 2008
Densidade da mistura gasosa	Baseada na composição	PERRY, 2008
Condutividade térmica do componente	Modelos de Eucken e Eucken modificados	POLING et al., 2001
Condutividade térmica da mistura	Equação de Wassiljewa	POLING et al., 2001
Coefficiente global de troca térmica	$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_{exo}} + \left[\frac{A_i \ln \left(\frac{D_e}{D_i} \right)}{2\pi L_0 k_w} \right] + \left(\frac{A_{exo}}{A_{endo}} \frac{1}{h_{endo}} \right)$	SMITH, 1970
Coefficiente de película	Correlação de Leva $\left(\frac{h_i D_i}{k_m} \right) = 0.813 \exp \left(\frac{-6d_p}{D_i} \right) \left(\frac{d_p G}{\mu_g} \right)^{0.9}$	NIETERT, 1983
Número de Reynolds	$Re = \frac{\rho_f u_s d_p}{\mu_m}$	PERRY, 2008

Fonte: Autor

3.4 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Do ponto de vista matemático, os modelos propostos no item 3.2 se caracterizam como um todo por um problema de valor inicial, constituído por um sistema de equações diferenciais ordinárias, sendo quinze equações provenientes dos balanços materiais (Equações 11 e 12), duas equações oriundas dos balanços de energia de cada meio reacional (Equações 13 e 14) e a equação de Ergun, que prevê a perda de carga no sistema (Equação 15).

As condições iniciais (C.I.) para a alimentação do reator, em $L = 0$, são apresentadas a seguir. Nessas condições, a variável C_j representa a concentração molar do j -ésimo componente e o subscrito 0 indica a entrada do reator.

- a) $L = 0$
- b) $C_i = C_{i0}$
- c) $P = P_0$
- d) $T = T_0$

Esse sistema de equações diferenciais ordinárias foi resolvido em uma ferramenta específica, o MATLAB (abreviação para *MATrix LABoratory*). Como este software apresenta uma série de funções matemáticas já implementadas, foi utilizado a rotina *ode15s* (abreviação para *ordinary differential equation 15 solver*) para a resolução do sistema rígido de equações deste trabalho. Esta rotina, com código intrínseco no próprio MATLAB, é uma função que usa métodos modernos de resolução de EDOs, baseados num algoritmo de fórmulas de diferenciação numérica (NDF), variante do algoritmo de fórmulas de diferenciação para trás ou *backward differentiation*. O código *ode15s* usa algoritmo de passos variáveis, ocasionando um ganho no tempo de simulação e também permite a convergência em sistemas de equações algébricas diferenciais com problemas de rigidez, a partir de um intervalo de integração definido utilizado. No presente trabalho, esse intervalo de integração se refere ao comprimento do reator, conforme se nota nas Equações 11 a 14. O algoritmo *ode15s* também é adequado a problemas de valor inicial.

O ponto de partida para as simulações de acoplamento da síntese de Fischer-Tropsch e a desidrogenação de metilciclohexano a tolueno foram os reatores utilizados nos trabalhos de Marvast et al. (2005) e Rahimpour et al. (2011c), que devido à sua geometria e suas características técnicas permitiam o acoplamento direto. A Tabela 6 apresenta as principais informações utilizadas para o projeto do reator deste trabalho, de acordo com a referência citada. Pode observar que pelas dimensões e pelo número de tubos apresentado para cada meio reacional, é possível promover o acoplamento entre a reação exotérmica e endotérmica utilizando um trocador de calor do tipo duplo tubo.

Tabela 6 – Características principais do reator de Síntese de Fischer-Tropsch e de Desidrogenação de MCH

Parâmetro	Síntese de FT	Desidrogenação de MCH	Unidade
Referência	Marvast et al. (2005)	Rahimpour et al. (2011c)	-
Razão molar H ₂ /CO na alimentação	0,96	Não aplicável	-
%peso de inerte (Ar) na alimentação	Não aplicável	88,0	%
Tempo espacial do meio reacional	15,2	70,0	s
Vazão molar da mistura reacional	0,039	0,100	mol/s
Temperatura de alimentação	530	480	K
Pressão de alimentação	17	8	bar
Diâmetro nominal do tubo	19,05	70,00	mm
Número de tubos	1	1	un.
Comprimento do reator	12.000	12.000	mm
Diâmetro da partícula (catalisador)	2,51	3,55	mm
Densidade do catalisador	1.290	1.770	kg/m ³
Densidade aparente do catalisador	730	1.140	kg/m ³
Porosidade do leito	0,488	0,390	-

Fonte: Autor “adaptado de” Marvast et al. (2005) e Rahimpour et al. (2011c)

As temperaturas de alimentação do meio reacional exotérmico e endotérmico, T_{exo} e T_{endo} , foram fixadas em 530 e 480 K, respectivamente. A escolha desses valores tem por objetivo manter a temperatura do meio reacional exotérmico controlada, de modo a não prejudicar o acoplamento das reações.

Com intuito de maximizar a conversão dos reagentes em produtos de interesse, ou seja, a produção de gasolina na reação exotérmica e a produção de hidrogênio na reação endotérmica, foram simulados diversos cenários para operação do reator, com escoamento em paralelo, variando o tempo espacial e temperatura dos meios reacionais e composição de reagentes do meio reacional endotérmico. A variação desses parâmetros afeta diretamente o coeficiente global de troca térmica U .

Além do mapeamento de condições operacionais feito nessas simulações, definiu-se também uma função que representasse o lucro potencial do processo. Nessa função levou-se

em conta a receita obtida com os produtos, subtraída do custo da compra de matéria-prima, tomando-se como base de cálculo um período de um ano e dividindo-se pela massa de catalisador utilizada no processo. Nesse trabalho, essa função foi chamada de índice de atratividade e representada por I , com unidades de US\$/kg·ano. O índice de atratividade é escrito na Equação 16, na qual M_j é a massa molar do componente j , VR_j o valor de mercado do produto ou reagente j , $m_{cat,t}$ a massa total de catalisador utilizado no leito fixo do reator, somando-se a massa do lado endotérmico com aquela do lado exotérmico, t_{ano} a base anual de operação deste reator e w o número total de componentes do meio reacional, sendo 11 para a reação exotérmica e 4 para a reação endotérmica.

$$I = \left[\frac{\sum_{j=1}^w \left[\frac{((F_j - F_{j0})M_j)VR_j}{1000} \right]}{m_{cat,t}} \right] t_{ano} \quad (16)$$

É importante ressaltar que o índice de atratividade envolve uma análise econômica bastante preliminar, não se levando em conta custos de capital nem custos do sistema de separação, a jusante do reator. Mesmo assim, I acaba sendo relevante, pois estabelece um critério global para se determinar o potencial econômico do acoplamento das reações de Fischer-Tropsch com a desidrogenação do MCH.

O valor de mercado VR_j de cada reagente ou produto de cada um dos meios reacionais é apresentado na Tabela 7. A água não foi colocada nessa tabela, admitindo-se um valor de mercado igual a zero. Apesar de apresentar custo bastante elevado, o argônio também não foi considerado no cálculo, já que seu papel simplesmente é o de diluente na reação endotérmica, podendo ser separado e posteriormente reciclado para o processo.

Tabela 7 – Valor de mercado de reagentes/produtos

Reagente / Produto	V_{Rj} (US\$/kg)
CO	0,02
H ₂	4,11
CH ₄	0,60
C ₂ H ₄	0,60
C ₂ H ₆	0,60
C ₃ H ₈	0,98
n-C ₄ H ₁₀	1,17
i-C ₄ H ₁₀	1,17
C ₆ H ₁₂	1,07
CO ₂	0,23
C ₇ H ₁₄	1,24
C ₇ H ₈	1,24

Fonte: Autor “adaptado de” Radar Comercial

Foram calculados nas Equações 17 e 18 o grau de conversão X_j dos principais reagentes (CO e H₂) e o rendimento da produção de gasolina, representado por S_{C5+} e expresso em unidades de g/100g(H₂+CO), ou seja, a quantidade de gasolina produzida em relação a 100 g de alimentação de reagentes.

$$X_j = \left(\frac{F_{j0} - F_j}{F_{j0}} \right) \cdot 100 \quad (17)$$

$$S_{C5+} = \left(\frac{F_{C_6H_{12}} M_{C_6H_{12}}}{(F_{CO_0} M_{CO}) + (F_{H_2_0} M_{H_2})} \right) \cdot 100 \quad (18)$$

3.5 OTIMIZAÇÃO

As condições de operação do acoplamento da síntese de Fischer-Tropsch com a desidrogenação do metilciclohexano foram otimizadas nesse trabalho. Do ponto de vista matemático, esse problema de otimização é escrito de forma compacta pela Equação 19. Nessa expressão, f representa a função a ser otimizada, que, nesse trabalho, se refere ou à produção de gasolina S_{C5+} ou ao índice de atratividade I . Tanto a produção de gasolina como o índice de atratividade são influenciados pelos tempos espaciais e pelas temperaturas de alimentação do lado exotérmico e endotérmico. Assim, o vetor $\mathbf{x}$ engloba essas variáveis, ou seja, $\mathbf{x} = [\tau_{exo} \quad \tau_{endo} \quad T_{0,exo} \quad T_{0,endo}]$. As restrições desse problema de otimização, de caráter linear, foram impostas tendo-se em vista a viabilidade do acoplamento das reações. Nessas restrições, os tempos espaciais aparecem em segundos e as temperaturas em Kelvin.

$$\begin{aligned}
 &\max_{\mathbf{x}} f && (19) \\
 &\text{sujeita a} \\
 &15 \leq \tau_{exo} \leq 50 \\
 &1,8 \leq \tau_{endo} \leq 4,0 \\
 &520 \leq T_{0,exo} \leq 540 \\
 &460 \leq T_{0,endo} \leq 490
 \end{aligned}$$

Para resolver o problema de otimização definido na Equação 19, utilizou-se a rotina *fmincon*, disponível no MATLAB. Essa rotina é baseada em uma otimização onde se incrementa um valor numérico, denominado passo, a cada iteração nas variáveis de projeto. Esta função calcula o valor ótimo de uma dada função objetivo submetida a um conjunto de restrições. O algoritmo utilizado é baseado em técnicas de programação sequencial quadrática.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As seções a seguir apresentam e discutem os resultados das simulações realizadas a partir da metodologia proposta na seção anterior.

4.1 CASO BASE

A partir do modelo proposto e dos dados operacionais apresentadas na tabela 6, os reatores de Marvast et al. (2005) e Rahimpour et al. (2011c) foram acoplados com escoamento em paralelo, mantendo-se as condições para cada meio reacional e as geometrias originais, uma vez que construtivamente isso é factível, tendo-se então, um reator de leito fixo com a construção similar à de um trocador de calor tipo duplo-tubo.

Utilizando-se os parâmetros da Tabela 6 para o chamado “caso base” das simulações de acoplamento, os resultados indicaram que acoplamento não foi possível, levando a perda de controle da temperatura do meio reacional exotérmico. A partir das condições operacionais da Tabela 6 e utilizando a correlação de Leva, citada no item 3.3, obteve-se um coeficiente global de troca térmica U muito baixo, igual a $30 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$, que prejudica a transferência de energia entre as reações.

A perda de carga nos tubos, tanto do meio reacional endotérmico como do exotérmico, calculada pela equação de Ergun, representou valores pequenos para um grande intervalo de variação do tempo espacial do meio reacional. Em virtude disso, a perda de carga não foi mais analisada nos outros testes realizados nesse trabalho.

No Figura 21 apresentam-se os perfis de temperatura para o meio exotérmico e endotérmico, representados em vermelho e azul, respectivamente. Esses perfis são dados em função de um comprimento adimensional no equipamento, ou seja, divide-se a posição L no reator pelo comprimento total L_0 . Nota-se perda de controle de temperatura do lado exotérmico do reator, com T_{exo} atingindo valores superiores a 900 K , numa posição pouco maior do que $0,4 \text{ m}$, o que é muito pouco, considerando-se o comprimento total do reator, de $12,0 \text{ m}$. Essa análise preliminar mostra que o acoplamento das reações de Fischer-Tropsch com a desidrogenação do metilciclohexano não é possível nas condições citadas em literatura,

para as duas reações isoladas. Na próxima seção faz-se um mapeamento dessas condições, com o intuito de se viabilizar o acoplamento.

Figura 21 – Perfil de temperatura para o caso base

Fonte: Autor

4.2 MAPEAMENTO DAS CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO REATOR

Como se comentou na seção anterior, a dificuldade de acoplamento do caso base se deve à dificuldade de troca de calor entre as correntes, que é limitada pelo coeficiente global U . Sabe-se que esse coeficiente depende de condições de escoamento e de propriedades físicas das correntes. Por outro lado, as propriedades dessas correntes são influenciadas pela temperatura, mas não de maneira tão severa. Desse modo, o grande impacto que o coeficiente global U sofre se deve às condições de escoamento, que podem variar bastante. Em razão desse raciocínio, faz-se nessa seção um mapeamento das condições de operação do reator, variando-se o tempo espacial do lado exotérmico e endotérmico no equipamento.

Pelas condições descritas na Tabela 6, que se refere ao caso base, pode-se calcular τ_{exo} e τ_{endo} , o que resulta em valores de 15,2 e 70 s, respectivamente. O tempo espacial da reação exotérmica τ_{exo} foi analisado no intervalo de 7,6 a 30,5 s. Contudo, para o tempo espacial τ_{endo} , adotou-se uma abordagem diferente, em virtude dos coeficientes convectivos. Para o

caso base, os coeficientes h_{exo} e h_{endo} são respectivamente iguais a 475 e 27 W/m²·K. Isso mostra que quem restringe a troca de calor é o coeficiente de película da reação endotérmica e é ele que precisa ser atacado, aumentando-se a vazão da corrente endotérmica. Desse modo, o tempo espacial τ_{endo} foi mapeado entre 1,8 e 4,0 s. Para auxiliar também nesse aspecto de troca de calor, a porcentagem molar de MCH da reação endotérmica na alimentação do reator foi aumentada de 12% para 20%.

Considerando-se as condições de temperatura de alimentação definidas no parágrafo anterior, na Figura 22 se faz uma análise do efeito do tempo espacial sobre os coeficientes de película h_{exo} e h_{endo} , representados pelas curvas vermelha e azul, respectivamente. Percebe-se que os dois coeficientes convectivos têm a mesma ordem de grandeza, sendo que h_{exo} varia entre 250 e quase 900 W/m²·K e h_{endo} está compreendido entre 350 e pouco mais de 700 W/m²·K. Contudo, apesar da mesma ordem de grandeza para esses coeficientes de película, os tempos espaciais dos meios exotérmico e endotérmico em que isso está acontecendo são bem diferentes entre si. Parte dessa diferença pode ser explicada por algumas propriedades físicas das misturas gasosas, como a condutividade térmica e a viscosidade. A outra parte da justificativa envolve diferenças nas velocidades de escoamento dos meios endotérmico e exotérmico, em virtude de diferentes densidades das misturas reacionais e áreas de seção transversal.

Figura 22 – Coeficientes de película e tempos espaciais

Fonte: Autor

Já o gráfico da Figura 23 ilustra o impacto dos tempos espaciais dos meios reacionais no coeficiente global de troca térmica U , uma vez que τ_{endo} e τ_{exo} são determinantes no cálculo do coeficiente de película h_i , conforme citado anteriormente. É possível observar que quanto menor os tempos espaciais dos meios reacionais exotérmico e endotérmico, maior será o valor do coeficiente global de troca térmica U . De qualquer maneira, os valores de U mapeados para esses diferentes tempos espaciais são muito maiores do que o do caso base, de $30 \text{ W/m}^2\cdot\text{K}$, favorecendo o acoplamento das reações.

Figura 23 – Coeficiente global de troca térmica e tempos espaciais

Fonte: Autor

Na Figura 24 analisa-se a influência dos tempos espaciais τ_{endo} e τ_{exo} sobre o rendimento em gasolina, expresso em gramas de combustível obtido por 100 g de reagentes alimentado na síntese de Fischer-Tropsch. Percebe-se que um aumento no tempo espacial do meio exotérmico propicia uma melhora no rendimento em gasolina. Quanto maior for o tempo espacial τ_{exo} , menor a vazão molar da corrente de alimentação, o que promove também um aumento no grau de conversão da reação. A menor quantidade de pontos nas curvas de τ_{endo} igual a 3,6 s e a 4,0 s corresponde apenas aos pares de tempos espaciais em que o acoplamento térmico foi bem sucedido, sem perda de controle de temperatura do meio exotérmico. Outra observação importante é que a tendência de saturação das curvas, na qual o

aumento dos tempos espaciais não resulta em ganho significativo na produção de gasolina, é consequência das condições operacionais se encontrarem em uma região limite para o controle de temperatura.

Figura 24 – Influência dos tempos espaciais sobre o rendimento em gasolina

Fonte: Autor

Há ainda outro ponto que vale a pena ser destacado na discussão da Figura 24: no trabalho de Marvast et al. (2005), conseguiu-se um rendimento em gasolina de 7,10 g/100g(H₂+CO). Entretanto, a varredura realizada nessa figura mostra que existem diversas combinações diferentes de tempos espaciais que levam a uma produção de combustível maior do que esse valor, indicando que o acoplamento entre a síntese de Fischer-Tropsch e a desidrogenação do MCH é promissor.

Além da produção de gasolina, também é relevante uma análise mais global do acoplamento proposto nesse trabalho, por meio do índice de atratividade I , que dá uma ideia inicial do lucro potencial da operação. Na Figura 25, ilustra-se o efeito dos tempos espaciais τ_{endo} e τ_{exo} sobre I , para temperaturas de alimentação do meio reacional exotérmico e endotérmico de 530 e 480 K, respectivamente. Nota-se que quando se fixa um dado τ_{endo} , existe um τ_{exo} específico que leva a um máximo no índice de atratividade. Para um τ_{endo} de 3,0

s, por exemplo, tem-se um índice de atratividade ótimo de quase 300 US\$/kg·ano, com um correspondente τ_{exo} de 23,0 s. A curva para τ_{endo} de 4,0 s é incompleta em virtude da perda de controle de temperatura do meio reacional exotérmico, inviabilizando o acoplamento.

Figura 25 – Índice de atratividade e tempos espaciais

Fonte: Autor

Por outro lado, o ponto de maior rendimento em produção de gasolina (Figura 24) não coincide com o ponto relativo ao maior valor do índice de atratividade. Isso se deve ao preço do hidrogênio (Tabela 7), que é obtido na desidrogenação do MCH: como nessa reação não é priorizada na produção da gasolina, as condições ótimas para S_{C5+} e I não são as mesmas. É importante ressaltar que essa conclusão é válida somente para os preços de mercado estipulados anteriormente, o que está sujeito a grandes mudanças em função do cenário econômico.

De qualquer modo, apesar de as condições ótimas para a produção de gasolina e o índice de atratividade não serem coincidentes, é possível se estipular uma combinação de τ_{endo} e τ_{exo} que seja não necessariamente a melhor, mas pelo menos razoável tanto para S_{C5+} como para I . Na próxima seção se faz essa análise, aproveitando-se também para se discutir sobre algumas características da operação do reator.

4.3 ANÁLISE DO ACOPLAMENTO TÉRMICO

Para uma abordagem conceitual e fenomenológica do acoplamento térmico das reações da síntese de Fischer-Tropsch e da desidrogenação de metilciclohexano a tolueno, o cenário operacional escolhido é aquele representado nos dados da Tabela 8, que representa um meio termo entre bons valores de produção de gasolina e índice de atratividade do reator. Nas condições estipuladas, o rendimento em gasolina é de 7,68 g / 100 g(CO+H₂) e o índice de atratividade é igual a 500 US\$/kgcat·ano, o que é razoável para ambos os parâmetros.

Tabela 8 – Cenário operacional escolhido

τ_{exo} (s)	22,9
$F_{0,exo}$ (mol/s)	0,1519
h_{exo} (W/m ² ·K)	330
τ_{endo} (s)	3,6
$F_{0,endo}$ (mol/s)	1,7686
y_{MCH}	20%
h_{endo} (W/m ² ·K)	387
U (W/m ² ·K)	187
SC_{5+} ((g/100g(H ₂ +CO))	7,68
I (US\$/kgcat·ano)	500

Fonte: Autor

Na Figura 26 são apresentadas as vazões molares F_j dos componentes do meio reacional exotérmico, como função do comprimento adimensional L/L_0 . As vazões dos reagentes CO e H₂ são representadas por linhas descontínuas, enquanto que as vazões dos produtos são dadas por linhas sólidas. Mesmo de maneira qualitativa, é possível observar que o grau de conversão foi elevado, com consumo significativo tanto do hidrogênio como do monóxido de carbono. A vazão molar de gasolina, apesar de apresentar um baixo valor com relação a outros componentes deste meio reacional, apresenta evolução constante durante todo o comprimento do reator, garantindo bons valores de produção de combustível. Além disso, dos hidrocarbonetos obtidos, destaca-se o metano, na curva azul claro. A formação desse hidrocarboneto de cadeia curta é cineticamente favorável em razão da elevada constante pré-exponencial da Reação 1, conforme se pode perceber analisando a Tabela 4.

Figura 26 – Vazões molares dos componentes do meio reacional exotérmico

Fonte: Autor

A água, indicada na curva marrom, apresenta comportamento peculiar no meio reacional exotérmico. Para discutir isso e por uma questão de comodidade, retomam-se as Reações de 1 a 8, previamente apresentadas na metodologia do trabalho.

A H_2O é produzida nas Reações de 1 a 7, quando o CO reage com hidrogênio para gerar hidrocarbonetos com variado tamanho de cadeia, mas é consumida na reação de *shift* (Reação 8). Isso significa que até uma posição que corresponde a cerca de 70% do reator, a formação de água é mais intensa do que a reação de *shift*. Depois dessa posição, o processo se inverte e a reação de *shift* predomina. A significativa produção de CO_2 , representada pela curva rosa na Figura 26, embasa essa afirmação.

Os graus de conversão do monóxido de carbono e do hidrogênio são dados na Figura 27, em azul e verde, respectivamente, como função da posição adimensional no reator. O grau de conversão dos dois reagentes atinge quase 90% na saída do reator.

Figura 27 – Conversão dos reagentes no meio reacional exotérmico

Fonte: Autor

Depois dessas considerações preliminares para o meio exotérmico, faz-se agora uma análise do meio reacional endotérmico. Na Figura 28 são apresentados os perfis de vazão molar desse meio, como função do comprimento adimensional L/L_0 . A vazão do reagente MCH é dada pela curva descontínua azul e as vazões de tolueno e hidrogênio são desenhadas em verde e vermelho, respectivamente. Pode-se observar que a reação endotérmica praticamente não acontece até a metade do reator, não há quase nenhum consumo de MCH.

Pelos perfis de vazão dos reagentes e produtos, vê-se que o grau de conversão da reação é baixo.

Figura 28 – Vazões molares dos componentes do meio reacional endotérmico

Fonte: Autor

Além dos perfis de vazão molar dos meios exotérmico e endotérmico, deve-se também considerar os perfis de temperatura na análise do reator multifuncional. Esses perfis são exibidos na Figura 29, sendo as temperaturas do meio exotérmico e endotérmico representadas em vermelho e azul, respectivamente, como função do comprimento adimensional.

Figura 29 – Perfis de temperatura

Fonte: Autor

No trecho inicial do reator, até uma posição que corresponde a cerca de 7% do comprimento total, as velocidades de reação são baixas, tanto para os componentes do meio reacional exotérmico quanto endotérmico. Isso significa que os fluidos trocam calor entre si, mas sem haver calor de reação envolvido: a temperatura do meio reacional exotérmico cai, enquanto a do meio endotérmico sobe. Esse trecho aparece em destaque na Figura 30.

Figura 30 – Perfis de temperatura no trecho inicial do reator

Fonte: Autor

Depois da posição L/L_0 igual a 0,07, as velocidades de reação do meio exotérmico começam a se tornar importantes, fazendo com que T_{exo} suba. Essa tendência continua e o calor dissipado pelas reações exotérmicas não é compensado pela troca de calor entre as correntes quente e fria, fazendo com que os picos de temperatura sejam atingidos por volta de 70% do comprimento do reator para o meio reacional exotérmico e 75% para o meio reacional endotérmico, conforme indicam os perfis da Figura 29. A máxima temperatura do meio exotérmico atingida é de aproximadamente 612 K, o que está abaixo do limite tolerado para o catalisador, que é de 630 K, a fim de evitar sua desativação (RAHIMPOUR et al., 2009).

Após o pico de temperaturas, é possível notar que a velocidade das reações diminui, fazendo com que os calores de reação não sejam tão importantes e a troca de calor entre as correntes passa a prevalecer.

Com o intuito de aprofundar a análise fenomenológica do acoplamento térmico das reações, os gráficos das Figuras 31 e 32 apresentam as velocidades de reação em função posição adimensional no reator, para os meios exotérmico e endotérmico, respectivamente. Se a velocidade de um dado componente for positiva significa que esse componente está sendo produzido e, se for menor do que zero, mostra que o componente está sendo consumido.

Figura 31 – Velocidades de reação dos componentes do meio reacional exotérmico

Fonte: Autor

Figura 32 – Velocidades de reação dos componentes do meio reacional endotérmico

Fonte: Autor

As curvas apresentadas nos gráficos das Figuras 31 e 32, em uma análise conjunta com os perfis de temperatura e vazões molares, consolidam três observações feitas

anteriormente. A primeira delas é que as velocidades de reação atingem seus valores de máxima produção ou máximo consumo de reagentes na mesma região dos picos de temperatura dos meios reacionais, ou seja, por volta de 70% do comprimento do reator para o meio reacional exotérmico e por volta de 75% do comprimento do reator para o meio reacional exotérmico. A partir deste ponto, as velocidades de reação decrescem, atingindo menores valores em todo o comprimento do reator.

A segunda constatação é que a relevância da velocidade de reação do CH_4 diante da produção dos outros hidrocarbonetos, evidenciada no gráfico da Figura 31, tem sua justificativa nos parâmetros cinéticos. A lei cinética que rege a produção de metano apresenta o maior valor de constante pré-exponencial ($1,43 \cdot 10^5$) e a maior ordem de reação em relação à pressão parcial de H_2 , compensando o possível impacto negativo da maior energia de ativação entre as reações consideradas (Tabela 4).

O terceiro ponto é que a produção significativa de CO_2 , indesejada no processo, é justificada pela alta velocidade de reação desse componente (Figura 31), reforçando mais uma vez o impacto negativo da reação de *shift* na síntese de FT. Uma análise mais detalhada dessa reação aparece na Figura 33, na qual a velocidade de produção do CO_2 é indicada pela linha azul e a curva verde apresenta o comportamento da constante de equilíbrio da reação.

Figura 33 – Análise da reação de *shift*

Fonte: Autor

A constante de equilíbrio K_{WGS} depende diretamente da temperatura do meio reacional exotérmico (Equação 3). Contudo, K_{WGS} não varia muito ao longo do comprimento do reator, oscilando entre 3,0 e 4,5, para uma variação de temperatura de 505 e 612 K, ou seja, o equilíbrio para essa reação não é fortemente impactado por T .

Por fim, na Figura 34 apresenta-se o rendimento da produção de gasolina em função da posição adimensional do reator, S_{C5+} em g/100g_(H₂+CO). A curva azul indica as condições de operação usadas nessa seção e a curva verde os resultados obtidos no trabalho de Marvast et al. (2005). É possível observar que a produção de gasolina possui um aumento significativo até a uma posição próxima a 70% do comprimento do reator, na região com a temperatura mais quente, conforme se nota nos perfis de temperatura da Figura 29.

Figura 34 – Produção de gasolina

Fonte: Autor

Uma característica intrínseca da síntese de Fischer-Tropsch é a produção limitada de gasolina, quando se compara com a produção de outros hidrocarbonetos. Na realidade, trata-se de um problema de seletividade de reações competitivas. Ao se confrontar a energia de ativação da produção de gasolina (Tabela 4) com as energias de ativação das reações de produção de hidrocarbonetos de cadeia mais curta, vê-se que a da gasolina é a menor delas,

sendo igual a 23,56 kJ/mol. Em teoria, isso sugere que o meio reacional deva ser conduzido em baixa temperatura, a fim de privilegiar a produção da gasolina. Contudo, o ponto negativo dessa estratégia é que o grau de conversão do sistema reacional cai muito, o que não é compensado pelo aumento na seletividade. De qualquer modo, os resultados obtidos nesse cenário de operação ainda foram 8% maiores do que aqueles apresentados no trabalho de Marvast et al. (2005). Na próxima seção aplica-se otimização nesse problema de acoplamento a fim de aumentar a produção de gasolina e também o índice de atratividade.

4.4 OTIMIZAÇÃO

A otimização do reator com as reações exotérmica e endotérmica termicamente acopladas foi aplicada com intuito de se maximizar uma variável de interesse, o que impacta diretamente nas condições operacionais do equipamento e seus meios reacionais. Os itens a seguir detalham os resultados da otimização matemática utilizada, considerando a Equação 19.

4.4.1 Produção de gasolina

Nesse caso, a variável f na Equação 19 a ser maximizada é o rendimento em gasolina, S_{C5+} . Os resultados previstos pela rotina *fmincon* são expostos na Tabela 9.

Tabela 9 – Reator otimizado em função da produção de gasolina

τ_{exo} (s)	49,6
$F_{0,exo}$ (mol/s)	0,070
h_{exo} (W/m ² ·K)	164
τ_{endo} (s)	3,4
$F_{0,endo}$ (mol/s)	1,8909
y_{MCH}	20%
h_{endo} (W/m ² ·K)	411
U (W/m ² ·K)	121
T_{exo}	534
T_{endo}	460
S_{C5+} ((g/100g _(H₂+CO)))	10,69
I (US\$/kgcat·ano)	95

Fonte: Autor

Observa-se pela Tabela 9 que o aumento da produção de gasolina para 10,69 g/100g_(H₂+CO) pode ser atingido com uma diminuição da vazão molar do meio reacional exotérmico. Também é possível observar o baixo valor do índice de atratividade I obtido, em função da baixa produção de H₂ na reação endotérmica. O gráfico da Figura 35 ilustra o perfil de temperaturas dos meios reacionais exotérmico e endotérmico, em função da posição adimensional do reator.

Figura 35 – Perfis de temperatura – Reator otimizado em função da produção de gasolina

Fonte: Autor

Para as condições operacionais do reator otimizado em função da máxima produção de gasolina, a temperatura do meio reacional exotérmico possui uma redução de 40 K no início do reator, e apresenta um ponto de máximo de 526 K por volta de 80% do comprimento do equipamento. Com isso, o risco de perda de controle de temperatura bem como da desativação do catalisador é muito menor, pois existe uma diferença de mais de 100 K em relação à temperatura limite de operação, de 630 K.

Analisando os perfis de velocidades de reação dos componentes da reação exotérmica, esboçados na Figura 36, vê-se que não existem pontos relevantes de máximas velocidades de consumo de reagentes ou produção de hidrocarbonetos. A velocidade de reação para o subproduto CO_2 ainda é elevada em comparação com os demais componentes. Porém, este efeito é compensado pelo maior rendimento da produção de gasolina neste cenário operacional.

Figura 36 – Velocidades de reação dos componentes do meio reacional exotérmico – Reator otimizado em função da produção de gasolina

Fonte: Autor

Para finalizar a análise deste ponto operacional, apresenta-se na Figura 37 o rendimento da produção de gasolina em função da posição adimensional do reator. Com a otimização das condições operacionais da alimentação do reator, é possível atingir um valor de produção até 50% maior do que aquele obtido por Marvast et al. (2005), o que é bastante relevante.

Figura 37 – Produção de gasolina – Reator otimizado em função da produção de gasolina

Fonte: Autor

4.4.2 Índice de atratividade

Aplicando a otimização matemática em busca da maximização do índice de atratividade I do reator na Equação 19, resulta nas condições operacionais indicadas na Tabela 10.

Tabela 10 – Cenário operacional – Reator otimizado em função do índice de atratividade

τ_{exo} (s)	16,5
$F_{0,exo}$ (mol/s)	0,2103
h_{exo} (W/m ² ·K)	441
τ_{endo} (s)	3,7
$F_{0,endo}$ (mol/s)	1,7302
y_{MCH}	20%
h_{endo} (W/m ² ·K)	379
U (W/m ² ·K)	215
T_{exo}	532
T_{endo}	481
S_{C5+} ((g/100g _(H₂+CO)))	6,69
I (US\$/kgcat·ano)	596

Fonte: Autor

Observa-se pela Tabela 10 que a maximização do índice de atratividade do reator impactou diretamente, e de maneira negativa, o rendimento de produção de gasolina. Como este parâmetro está associado a vazão de alimentação do meio reacional exotérmico, essa redução de produção é resultado da redução do tempo espacial deste meio. Por outro lado, houve um aumento significativo do índice de atratividade do reator, em até 6,4 vezes ao valor apresentado no item 4.5.1, resultado da otimização matemática direcionada a este parâmetro.

O gráfico da Figura 38 ilustra o perfil de temperaturas dos meios reacionais exotérmico e endotérmico, em função da posição adimensional do reator, para o reator otimizado em seu índice de atratividade.

Figura 38 – Perfis de temperatura – Reator otimizado em função do índice de atratividade

Fonte: Autor

As condições operacionais do reator otimizado em função do máximo índice de atratividade trazem perfis de temperatura muito semelhantes àqueles apresentados no gráfico da Figura 29, com um pico de temperatura de 610 K no meio reacional exotérmico em aproximadamente 80% do comprimento do reator.

O gráfico da Figura 39 traz as curvas de velocidades de reação dos componentes para este cenário operacional e, da mesma forma que os perfis de temperatura, se aproxima muito do gráfico da Figura 31.

Figura 39 – Velocidades de reação dos componentes do meio reacional exotérmico – Reator otimizado em função do índice de atratividade

Fonte: Autor

Para finalizar a análise deste ponto operacional, apresenta-se na Figura 40 o rendimento da produção de gasolina em função da posição adimensional do reator. Com a otimização visando a maximização do índice de atratividade do reator, o rendimento de produção de gasolina ficou prejudicado, atingindo um valor 6% menor que aquele obtido por Marvast et al. (2005), ou seja, 6,69 g/100g_(H₂+CO).

Figura 40 – Produção de gasolina – Reator otimizado em função do índice de atratividade

Fonte: Autor

4.4.3 Comparativo entre solventes utilizados em desidrogenação

O gráfico da Figura 41 traz uma comparação entre os cenários obtidos na otimização das condições operacionais realizadas nos itens 4.4.1 e 4.4.2, em função do rendimento da produção de gasolina e em função do índice de atratividade do reator, com os resultados obtidos no modelo de Marvast et al. (2005), no qual se lida com um reator convencional com resfriamento a água. Este gráfico também traz os resultados dos modelos de Rahimpour et al. (2011a), no qual foi promovido o acoplamento térmico das reações da síntese de Fischer-Tropsch com a desidrogenação da decalina e do ciclohexano.

Figura 41 – Produção de gasolina – Solventes mais utilizados em desidrogenação

Fonte: Autor

Observa-se que o reator objeto de estudo deste trabalho, que acopla termicamente as reações da síntese de Fischer-Tropsch com a desidrogenação de metilciclohexano, possui larga vantagem no rendimento de produção de gasolina quando da otimização das suas condições operacionais. A vantagem em relação aos solventes concorrentes, explorados por Rahimpour et al. (2011a), atinge valores de 17% em relação ao ciclohexano (9,2 g/100g_(H₂+CO)) e 11% em relação a decalina (9,6 g/100g_(H₂+CO)).

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no trabalho mostraram que o acoplamento térmico das reações da síntese de Fischer-Tropsch e da desidrogenação de metilciclohexano em reator multifuncional é atingido com sucesso para a configuração de duplo apresentada. Nas melhores condições operacionais otimizadas em função da maximização da produção de gasolina, foi obtido um rendimento da produção de gasolina de 10,69 g/100g(H₂+CO), que representa um aumento de aproximadamente 51% em relação ao valor obtido para o reator convencional da planta piloto de Marvast et al. (2005) (7,10 g/100g(H₂+CO)). Em relação aos resultados obtidos nos modelos de Rahimpour 2011a, para reatores termicamente acoplados com desidrogenação de solventes da mesma família que o MCH, ou seja, decalina e ciclohexano, esse aumento de rendimento de produção de gasolina atende 11 e 17% respectivamente. Estes resultados foram consequência das condições operacionais estipuladas na Tabela 10, e são consequência das condições de alimentação do reator otimizadas para a maximização da produção de gasolina, principalmente temperatura e tempo espacial do meio reacional exotérmico, que favoreceram o balanço de energia e a velocidade de reação para produção de gasolina.

Foi indicado pelos resultados que o tempo espacial dos meios reacionais é bastante importante para se ter um bom rendimento dos produtos, uma vez que, relacionados a vazão volumétrica das misturas gasosas, são fatores que influenciam no cálculo do coeficiente de película dos meios reacionais e, conseqüentemente, impactando na determinação coeficiente global de troca térmica. Os resultados com maior rendimento de produção de gasolina mostraram que o reator deve trabalhar com condições nas quais o tempo espacial no lado exotérmico do reator (τ_{exo}) é maior que no lado endotérmico (τ_{endo}), em uma relação de no mínimo 1:10, determinando coeficientes de película h_{exo} e h_{endo} na faixa de 200 a 250 e 350 a 400 W/m²·K respectivamente, resultando em coeficientes globais de troca térmica U na faixa de 120 a 160 W/m²·K.

Outra observação importante é que o ponto de maior rendimento de produção de gasolina não retratou o ponto de operação com o melhor índice de atratividade do reator multifuncional, principalmente quando da otimização das condições operacionais do reator em busca da maximização deste índice. Isso se deve ao valor de mercado do hidrogênio

produzido na reação endotérmica, já que este como produto tem um valor de mercado até 4 vezes maior que a gasolina, o produto desejado, e que impacta diretamente no índice I a partir de maiores valores de conversão do metilciclohexano. É importante ressaltar que essa condição é válida somente com os preços estipulados na Tabela 7, o que é sujeito a grandes mudanças em função do cenário econômico.

Os resultados também mostraram que a sensibilidade da temperatura do meio reacional exotérmico está relacionada a grande quantidade de energia liberada no início da reação que, caso não seja devidamente absorvida pelo meio reacional endotérmico, ou serão ultrapassados os limites de temperatura em que as reações devem ser conduzidas ou ocorrerá a perda de controle de temperatura do reator e o acoplamento não será bem-sucedido. Este fato foi notado em todos os testes realizados neste trabalho, com maior destaque para otimização das condições operacionais em função do índice de atratividade do reator. Com intuito de obter-se uma força motriz entre as correntes de processo, é interessante ter-se temperaturas elevadas das correntes de alimentação no reator a fim de se aumentar o grau de conversão das reações e o rendimento da produção de gasolina, porém certo cuidado deve ser considerado para evitar a desativação do catalisador e o controle da temperatura do meio reacional exotérmico.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados encontrados neste trabalho e visando a continuidade do mesmo, são apresentadas a seguir algumas sugestões para trabalhos futuros:

- a) Estudo do acoplamento térmico destas reações com o reator operando em escoamento contracorrente;
- b) Estudo do reator com membrana semipermeável, operando tanto em escoamento em paralelo quanto contracorrente;
- c) Estudo do acoplamento térmico das reações estudadas com modelo heterogêneo para o reator;
- d) Estudo do acoplamento térmico das reações estudadas com o reator operando em regime transiente, com e sem membrana semipermeável, o que é chave para se analisar condições de partida, condições de parada e estratégias de controle desse sistema;
- e) Planejamento fatorial de ensaios.

REFERÊNCIAS

- ABASHAR, M. E. . Coupling of ethylbenzene dehydrogenation and benzene hydrogenation reactions in fixed bed catalytic reactors. **Chemical Engineering and Processing: process intensification**. [S.l.]: v. 43, n. 10, p. 1195–1202, 2004.
- ABASHAR, M. E. E.; AL-SUGHAIR, Y. S.; AL-MUTAZ, I. S. Investigation of low temperature decomposition of ammonia using spatially patterned catalytic membrane reactors. **Applied Catalysis A: general**. [S.l.]: v. 236, n. 1-2, p. 35–53, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X02002727>>. Acesso em 19 jan. 2016.
- AKYURTLU, J.; STEWART, W. E. Competitive hydrogenation of benzene and toluene and dehydrogenation of the corresponding naphthenes over platinum wire. **Journal of Catalysis**. [S.l.]: v. 51, n. 1, p. 101–107, 1978.
- ALHUMAIDAN, F.; CRESSWELL, D.; GARFORTH, A. Hydrogen storage in liquid organic hydride: Producing hydrogen catalytically from methylcyclohexane. **Energy and Fuels**. [S.l.]: v. 25, n. 10, p. 4217–4234, 2011.
- ANNALAND, M. VAN S. **A novel reverse flow reactor coupling endothermic and exothermic reactions**. [S.l.]: University of Twente, 2000.
- ASLAM, R. et al. Measurement of Hydrogen Solubility in Potential Liquid Organic Hydrogen Carriers. **Journal of Chemical & Engineering Data**. [S.l.]: v. 61, n. 1, p. 643–649, 2015.
- BAKER, R. W. **Membrane technology and applications**. 3rd ed. Menlo Park, California: John Wiley & Sons, 2012.
- BAYAT; RAHIMPOUR. Simultaneous hydrogen injection and in-situ H₂O removal in a novel thermally coupled two-membrane reactor concept for Fischer-Tropsch synthesis in GTL technology. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. [S.l.]: v. 9, p. 73–85, 2012.
- BIALES, J. M. et al. Separation of Fischer-Tropsch wax from catalyst using near-critical fluid extraction: analysis of process feasibility. **Energy and Fuels**. [S.l.]: v. 13, n. 3, p. 667–677, 1999.
- CHEN, Y. et al. Integration of gasoline prereforming into autothermal reforming for hydrogen production. **Catalysis Today**. [S.l.]: v. 116, n. 3, p. 334–340, 2006.
- COOPER, A. C.; CAMPBELL, K. M.; PEZ, G. P. An integrated hydrogen storage and delivery approach using organic liquid-phase carriers. **16th World Hydrogen Energy Conference**. Lyon, France. n. 1, p. 1–12, 2006.
- DALAI, A. K.; DAVIS, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts. **Applied Catalysis A: general**. [S.l.]: v. 348, n. 1, p. 1–15, 2008.

DAVIS, B. H. Overview of reactors for liquid phase Fischer–Tropsch synthesis. **Catalysis Today**. [S.l.]: v. 71, n. 3–4, p. 249–300, 2002.

DAVIS, B. H.; OCCELLI, L. M. **Fischer-Tropsch synthesis, catalysts and catalysis**. 1st ed. [S.l.]: Elsevier B.V., 2007.

DRY, M. E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process. **Applied Catalysis A: general**. [S.l.]: v. 138, n. 2, p. 319–344, 1996.

FLEISCH, T. H.; SILLS, R. A.; BRISCOE, M. D. Emergence of the gas-to-liquids industry: a review of global GTL developments. **Journal of Natural Gas Chemistry**. [S.l.]: v. 11, n. 1–2, p. 14, 2002.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 4th ed. Michigan: Prentice Hall PTR, 2006.

FONSECA, A. D. **Biomass-to-liquids** : uma contribuição ao estudo da obtenção de biocombustíveis sintéticos através da síntese Fischer – Tropsch. [S.l.]: Universidade de São Paulo, 2009.

FORGHANI, A. A.; ELEKAEI, H.; RAHIMPOUR, M. R. Enhancement of gasoline production in a novel hydrogen-permselective membrane reactor in Fischer-Tropsch synthesis of GTL technology. **International Journal of Hydrogen Energy**. [S.l.]: v. 34, n. 9, p. 3965–3976, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909002195>>. Acesso em 12 jan. 2016.

FRIEDLER, F. Process integration, modelling and optimisation for energy saving and pollution reduction. **Applied Thermal Engineering**. [S.l.]: v. 30, n. 16, p. 2270–2280, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431110001936>>. Acesso em 11 jan. 2016.

GHORBANI, A.; JAFARI, M.; RAHIMPOUR, M. R. A comparative simulation of a novel gas to liquid (GTL) conversion loop as an alternative to a certain refinery gas flare. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**. [S.l.]: v. 11, n. x, p. 23–38, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875510012001175>>. Acesso em 11 jan. 2016.

GUETTEL, R.; KUNZ, U.; TUREK, T. Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis. **Chemical Engineering & Technology**. [S.l.]: v. 31, n. 5, p. 746–754, 2008.

ILIAS, S.; KING, F. G.; SC, D. **Enhancement of equilibriumshift in dehydrogenation reactions using a novel membrane reactor**. North Carolina A&T State University Department of Chemical Engineering Greensboro, NC 27411.: s.n., 2001.

IRFAN HATIM, M. D. et al. Catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane (MCH) to toluene in a palladium/alumina hollow fibre membrane reactor. **Procedia Engineering**. [S.l.]: v. 53, p. 71–80, 2013.

ITOH, N. et al. Hydrogen recovery from cyclohexane as a chemical hydrogen carrier using a palladium membrane reactor. **Catalysis Today**. [S.l.]: v. 82, n. 1-4, p. 119–125, 2003.

JAIN, I. P.; LAL, C.; JAIN, A. Hydrogen storage in Mg: A most promising material. **International Journal of Hydrogen Energy**. [S.l.]: v. 35, n. 10, p. 5133–5144, 2010.

JIANG, Z. et al. Current situation and prospect of hydrogen storage technology with new organic liquid ScienceDirect. **International Journal of Hydrogen Energy**. [S.l.]: v. 39, n. March, 2014, p. 17442–17451, 2014.

KHADEMI, M. H. et al. Optimization of methanol synthesis and cyclohexane dehydrogenation in a thermally coupled reactor using differential evolution (DE) method. **International Journal of Hydrogen Energy**. [S.l.]: v. 34, n. 16, p. 6930–6944, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909008866>>. Acesso em 18 jan. 2016.

KHODAKOV, A. Y. Enhancing cobalt dispersion in supported Fischer-Tropsch catalysts via controlled decomposition of cobalt precursors. **Brazilian Journal of Physics**. [S.l.]: v. 39, n. 1, p. 171–175, 2009.

KOLIOS, G.; EIGENBERGER, G. Styrene synthesis in a reverse-flow reactor. **Chemical Engineering Science**. [S.l.]: v. 54, n. 13-14, p. 2637–2646, 1999.

KOLIOS, G.; FRAUHAMMER, J.; EIGENBERGER, G. Autothermal fixed-bed reactor concepts. **Chemical Engineering Science**, [S.l.]: v. 55, n. 24, p. 5945–5967, 2000.

LIU, T.; TEMUR, H.; VESER, G. Autothermal Reforming of Methane in a Reverse-Flow Reactor. **Chemical Engineering & Technology**. [S.l.]: v. 32, n. 9, p. 1358–1366, 2009.

MARIA, G. et al. Modelling and scaleup of the kinetics with deactivation of methylcyclohexane dehydrogenation for hydrogen energy storage. **Chemical Engineering Science**. [S.l.]: v. 51, n. 11, p. 2891–2896, 1996.

MARVAST, M. A. et al. Fischer-Tropsch synthesis: Modeling and performance study for Fe-HZSM5 bifunctional catalyst. **Chemical Engineering and Technology**. [S.l.]: v. 28, n. 1, p. 78–86, 2005. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ceat.200407013/epdf>>. Acesso em 18 jan. 2016.

MEHRANFAR, A.; IZADYAR, M.; ESMAEILI, A. A. Hydrogen storage by N-ethylcarbazol as a new liquid organic hydrogen carrier: A DFT study on the mechanism. **International Journal of Hydrogen Energy**. [S.l.]: v. 40, n. 17, p. 5797–5806, 2015.

MOAZAMI, N. et al. Modelling of a fixed bed reactor for Fischer-Tropsch synthesis of simulated N₂-rich syngas over Co/SiO₂: Hydrocarbon production. **Fuel**. [S.l.]: v. 154, n. APRIL, p. 140–151, 2015.

NIETERT, R. E. **Heat-transfer characteristics of flowing and stationary particle-bed-type fusion-reactor blankets**. [S.l.]. University of Wisconsin, 1983. Disponível em: <<http://www.osti.gov/scitech/servlets/purl/6230327>>. Acesso em 02 jan. 2016.

PARK, N. et al. Modeling of a pilot-scale fixed-bed reactor for iron-based Fischer-Tropsch synthesis: Two-dimensional approach for optimal tube diameter. **Fuel**. [S.l.]: v. 122, p. 229–235, 2014. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236114000544>>. Acesso em 18 jan. 2016.

PERRY, R. H. **Perry's chemical engineers' handbook**. 8th ed.. New York: McGraw Hill Professional, 2008.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. 5th ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 2001. v. 1

POUR, A. N. et al. Kinetics of the water-gas shift reaction in Fischer-Tropsch synthesis over a nano-structured iron catalyst. **Journal of Natural Gas Chemistry**. [S.l.]: v. 19, n. 4, p. 362–368, 2010.

QIN, Z. et al. Reaction coupling in the new processes for producing styrene from ethylbenzene. **Industrial & engineering chemistry research**. [S.l.]: v. 42, p. 1329–1333, 2003.

RAHIMPOUR, M. R. et al. A comparison of co-current and counter-current modes of operation for a novel hydrogen-permselective membrane dual-type FTS reactor in GTL technology. **Fuel Processing Technology**. [S.l.]: v. 91, n. 1, p. 33–44, 2010a. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382009002410>>. Acesso em 17 jan. 2016.

RAHIMPOUR, M. R. et al. A comparison of conventional and optimized thermally coupled reactors for Fischer-Tropsch synthesis in GTL technology. **Chemical Engineering Science**. [S.l.]: v. 65, n. 23, p. 6206–6214, 2010b. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009250910005282>>. Acesso em 31 jan. 2016.

RAHIMPOUR, M. R. et al. A comparison of hydrogen and methanol production in a thermally coupled membrane reactor for co-current and counter-current flows. **International journal of energy research**. [S.l.]: v. 35, n. July, 2010, p. 863–882, 2010c. Disponível em:
<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/er.1744/abstract>>. Acesso em 31 jan. 2016.

RAHIMPOUR, M. R.; MIRVAKILI, A.; PAYMOONI, K. Hydrogen as an energy carrier: A comparative study between decalin and cyclohexane in thermally coupled membrane reactors in gas-to-liquid technology. **International Journal of Hydrogen Energy**. [S.l.]: v. 36, n. 12, p. 6970–6984, 2011a. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911005957>>. Acesso em 30 jan. 2016.

RAHIMPOUR, M. R.; MIRVAKILI, A.; PAYMOONI, K. Simultaneous hydrogen production and utilization via coupling of Fischer-Tropsch synthesis and decalin dehydrogenation reactions in GTL technology. **International Journal of Hydrogen Energy**. [S.l.]: v. 36, p. 2992–3006, 2011b. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910023141>>. Acesso em 30 jan. 2016.

RAHIMPOUR, M. R. et al. Enhancement of hydrogen production via coupling of MCH dehydrogenation reaction and methanol synthesis process by using thermally coupled heat exchanger reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**. [S.l.]: v. 36, n. 5, p. 3371–3383, 2011c. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910024158>>. Acesso em 27 jan. 2016.

RAHIMPOUR, M. R.; BAHMANPOUR, A. M. Optimization of hydrogen production via coupling of the Fischer–Tropsch synthesis reaction and dehydrogenation of cyclohexane in GTL technology. **Applied Energy**. [S.l.]: v. 88, n. 6, p. 2027–2036, 2011d. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261910005854>>. Acesso em 29 jan. 2016.

RAHIMPOUR, M. R. et al. Assessment and comparison of different catalytic coupling exothermic and endothermic reactions: A review. **Applied Energy**. [S.l.]: v. 99, p. 496–512, 2012. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261912002899>>. Acesso em 22 jan. 2016.

RAHMATI, M.; MEHDI, M.; BARGAH-SOLEIMANI, M. Rate Equations for the Fischer–Tropsch Reaction on a Promoted Iron Catalyst. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. [S.l.]: v. 79, n. 6, p. 800–804, 2001.

RAMOS, A. L. D. et al. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil. **Química Nova**. [S.l.]: v. 34, n. 10, p. 1704–1716, 2011.

REDDY KESHAV, T.; BASU, S. Gas-to-liquid technologies: India’s perspective. **Fuel Processing Technology**. [S.l.]: v. 88, n. 5, p. 493–500, 2007.

SEBASTIAN, D. et al. Carbon supports for the catalytic dehydrogenation of liquid organic hydrides as hydrogen storage and delivery system. **International Journal of Hydrogen Energy**. [S.l.]: v. 39, n. 8, p. 4109–4115, 2014.

SIMS, R. et al. From 1st to 2nd Generation Bio Fuel Technologies: An overview of current industry and RD&D activities. **IEA Bioenergy**. [S.l.]: n. November, p. 1–124, 2008.

SMITH, J. M. **Chemical engineering kinetics**. 2nd ed. [S.l.]: McGraw-Hill, 1970. v. 1.

STEYNBERG, A.; DRY, M. **Fischer-Tropsch technology**. 1st ed. Amsterdam: Elsevier B.V., 2004.

SUN, A.; QIN, Z.; WANG, J. Reaction coupling of ethylbenzene dehydrogenation with water-gas shift. **Applied Catalysis A: general**. [S.l.]: v. 234, n. 1-2, p. 179–189, 2002.

USMAN, M. R. **Kinetics of methylcyclohexane dehydrogenation and reactor simulation for “On-board” Hydrogen Storage**. 2010. 299p. Doctor of Philosophy in the Faculty of Engineering and Physical Sciences - University of Manchester, 2010.

USMAN, M. R. Methylcyclohexane Dehydrogenation over Commercial 0.3 Wt% Pt/Al₂O₃ Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. [S.l.]: v. 48, n. March, p. 13–17, 2011.

VAN TRIMPONT, P. A; MARIN, G. B.; FROMENT, G. F. Kinetics of methylcyclohexane dehydrogenation on sulfided commercial platinum/alumina and platinum-rhenium/alumina catalysts. **Industrial & engineering chemistry fundamentals**. [S.l.]: v. 25, p. 544–553, 1986.

WANG, B.; GOODMAN, D. W.; FROMENT, G. F. Kinetic modeling of pure hydrogen production from decalin. **Journal of Catalysis**. [S.l.]: v. 253, p. 229–238, 2008.

WANG, Y.-N. et al. Modeling of catalyst pellets for fixed-bed Fischer-Tropsch synthesis. **Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi/Chemical Reaction Engineering and Technology**. [S.l.]: v. 16, n. 2, p. 115, 2000.