



Estudo da Obtenção e Separação do Diesel pela Tecnologia GTL

Fernando Melo Coutinho

Tainá Alborghetti Cosme

Projeto Final de Curso

Orientador:

Prof. Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Dezembro de 2009

ESTUDO DA OBTENÇÃO E SEPARAÇÃO DO DIESEL PELA
TECNOLOGIA GTL

Fernando Melo Coutinho

Tainá Alborghetti Cosme

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc.

Carlos André Vaz Jr., M.Sc.

Carlos Henrique Montenegro Fonseca Hermes, Eng.

Orientado por:

Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Dezembro de 2009

Coutinho, Melo Fernando. Alborghetti, Tainá Cosme

Estudo da obtenção e separação do diesel pela tecnologia GTL/ Fernando Melo Coutinho;
Tainá Alborghetti Cosme. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ,2009. x, 57.

Orientador: Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

1. GTL. 2. Destilação. 3. Diesel. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Sílvia Maria
Cruzeiro da Silva. I. D.Sc.

Citação

“Vida que segue”

José Carlos Costa da Silva Pinto

AGRADECIMENTOS

Aos nossos pais e irmãs, que deram condições de alcançar esse título, nos deram apoio incondicional e tiveram muita paciência nos momentos difíceis da faculdade. Sem vocês não conseguiríamos. À nossa família tão amada.

Aos nossos amigos da EQ que nos ajudaram principalmente a aliviar os estresses. Aos professores que nos deram o conhecimento e a oportunidade de aprender. A todos que nos receberam de braços abertos aqui no Rio.

Fernando Melo Coutinho e Tainá Alborghetti Cosme

Agradecemos especialmente à nossa orientadora Sílvia, pelo apoio e paciência.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química da UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico.

ESTUDO DA OBTENÇÃO E SEPARAÇÃO DO DIESEL PELA TECNOLOGIA GTL

Fernando Melo Coutinho

Tainá Alborghetti Cosme

Dezembro, 2009

Orientador: Profa. Sílvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

A tecnologia de produção de combustíveis sintéticos vem sendo estudada como forma de conseguir combustíveis mais limpos, que atendam à demanda ambiental crescente e que diminuam a dependência dos combustíveis provenientes do petróleo. A tecnologia *Gas-To-Liquid* (GTL) envolve um conjunto de processos que levam à transformação química do gás natural em combustíveis líquidos isentos de enxofre. No presente trabalho foi realizada uma revisão dos processos envolvidos pela tecnologia GTL e então foi proposta melhor a rota tecnológica. O óleo cru formado pela tecnologia GTL é uma mistura de hidrocarbonetos, que sem o devido processamento tem pouquíssimas aplicações. Para que o potencial energético desse óleo seja aproveitado ao máximo e as frações sejam obtidas, ele deve ser submetido a um processo de separação. Aqui foi estudado a separação do óleo obtido pela tecnologia GTL em suas frações básicas (leves, nafta, querosene, diesel e resíduo), através de uma coluna de destilação atmosférica.

De acordo com a importância do processo de separação, um estudo foi realizado para avaliar as condições desse processo e a influência de algumas variáveis de processo sobre os parâmetros de diâmetro e custo da coluna e cargas térmicas (relativas ao refeedor e condensador). As simulações computacionais foram realizadas através do simulador comercial UNISIM. E ainda, para facilitar os cálculos e automatizar as simulações, foi introduzida uma ferramenta de comunicação UNISIM-Excel. A análise dos resultados das simulações permitiu verificar quais as variáveis que mais afetam os parâmetros de avaliação e possibilitou propor qual seria a melhor configuração dentre as estudadas.

ÍNDICE

Capítulo I - Introdução	1
I.1 - Motivação para o estudo e escolha do diesel	1
I.2 - Objetivos	2
I.3 - Estrutura do trabalho	2
Capítulo II - Revisão Bibliográfica	3
II.1 - A tecnologia GTL	3
II.2 - Histórico da tecnologia GTL	4
II.3 - Vantagens	5
II.4 - Desvantagens	7
II.5 - Impactos sobre a refinaria	8
II.6 - Plantas GTL no mundo e suas respectivas situações	10
Capítulo III - Processos GTL	11
III.1 - Gás natural	11
III.2 - Produção do gás de síntese	11
III.2.1 - Reforma a vapor do metano (Steam Methane Reforming – SMR)	12
III.2.2 - Oxidação parcial (Partial Oxidation – POX)	12
III.2.3 - Reforma autotérmica (Autothermal Reforming - ATR)	12
III.3 - Processo Fischer-Tropsch	13
III.3.1 - Reatores	14
III.3.2 - Catalisador	15
III.4 - Processamento do produto	15
III.5 - Escolha da rota tecnológica	16
III.6 - Distribuição das cadeias após o processo FT	17
Capítulo IV - Estudo do processo de separação	21
IV.1 - Processos de separação	21

IV.1.1 - Destilação atmosférica	21
IV.2 - Caracterização da carga	23
IV.3 - Corte e frações	24
IV.4 - Descrição simplificada do processo de destilação estudado	24
IV.5 - Especificação da carga	27
IV.5.1 - Composição da carga	27
IV.5.2 - Curva PEV	28
IV.5.3 - Caracterização dos pseudo-componentes	28
IV.6 - Detalhamento preliminar da coluna de destilação	31
Capítulo V - Simulação do Processo	34
V.1 - Ferramenta: Comunicação UNISIM -Excel	34
V.2 - Cálculo do diâmetro da coluna	36
V.3 - Cálculo do custo do processo de separação	38
V.4 - Variáveis de projeto	40
Capítulo VI - Resultados e Discussão	42
VI.1 - Resultados do caso base	42
VI.2 - Influência da fração vaporizada (β)	44
VI.3 - Influência do estágio de carga	46
VI.4 - Influência do estágio de retirada	49
VI.5 - Avaliação global dos resultados	51
Capítulo VII - Conclusão	54
Bibliografia	56

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura II-1 – Diagrama de Blocos do Processo GTL	4
Figura II-2 - Porcentagens dos produtos obtidos pelo refino	9
Figura III-1 - Reator autotérmico	13
Figura III-2 - Tipos de reatores do processo FT	15
Figura III-3 - Anderson-Schultz-Flory distribution	18
Figura III-4 – Fração mássica dos produtos da síntese FT obtidos por simulação	19
Figura IV-1 - Fluxograma básico do processo	25
Figura IV-2 - Fluxograma do Processo no UNISYS	26
Figura IV-3 - Coluna de Destilação (caso base) no UNISIM	26
Figura IV-4 - Curva PEV (TPB) de destilação para o syncrude	28
Figura IV-5 - Distribuição de corte das frações, obtida no UNISYS	30
Figura V-1 - Algoritmo de Execução do Programa em VBA	35
Figura V-2 - Fator de capacidade para flooding	37
Figura VI-1 - Perfil de temperatura ao longo da coluna para o caso base	43
Figura VI-2 – Influência da variação de β sobre o custo total	44
Figura VI-3 - Influência da variação de β sobre o diâmetro da coluna	45
Figura VI-4 - Influência da variação de β sobre a carga térmica	45
Figura VI-5 - Influência da variação de β sobre a recuperação de diesel	46
Figura VI-6 - Influência da variação do estágio de carga sobre o custo total	47
Figura VI-7 - Influência da variação do estágio de carga sobre o diâmetro da coluna	47
Figura VI-8 – Influência da variação do estágio de carga sobre a carga térmica	48
Figura VI-9 – Influência da variação do estágio de carga sobre a recuperação de diesel	48
Figura VI-10 - Influência da variação do estágio de retirada sobre o custo total	49
Figura VI-11 - Influência da variação do estágio de retirada sobre o diâmetro da coluna	49
Figura VI-12 – Influência da variação do estágio de retirada sobre a carga térmica	50

Figura VI-13 - Influência da variação do estágio de retirada sobre a recuperação de diesel	50
Figura VI-14 – Valores de razão de refluxo para todos os casos analisados	52
Figura VI-15 – Densidades do diesel recuperado para todos os casos	53
Figura VI-16 – Viscosidades do diesel recuperado para todos os casos	53

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela II-1 - Evolução nas restrições de diesel (limites EUA)	8
Tabela II-2 - Especificações do diesel	9
Tabela II-3- Projetos industriais em operação	10
Tabela III-1 – Distribuição das cadeias	20
Tabela IV-1 - Faixas de temperatura de ebulição para as frações conforme ASTM D86.	24
Tabela IV-2 - Distribuição das cadeias	27
Tabela IV-3 - Pseudo-componentes e respectivas frações mássicas.	29
Tabela IV-4 - Distribuição de corte das frações. (A) Obtida no UNISIM e (B) Proposta no estudo.	31
Tabela IV-5 - Dimensionamentos Preliminares no <i>Shortcut Distillation</i>	32
Tabela IV-6 - Especificação final da coluna para o caso base	33
Tabela V-1 - Fator de correção para a pressão de projeto	38
Tabela V-2 - Fator de correção para a o material do casco da coluna	39
Tabela V-3 - Parâmetros usados para cálculo do custo do processo de separação.	40
Tabela V-4 – Estágios de Carga e Retirada do Diesel	41
Tabela V-5 – Valores de β	41
Tabela VI-1 - Valores das variáveis estudadas no caso base	42
Tabela VI-2 – Resultados da simulação do caso base	43
Tabela VI-3 – Configurações de menor custo e maior recuperação de diesel	51

Capítulo I - Introdução

I.1 - Motivação para o estudo e escolha do diesel

Nos últimos anos, a busca por fontes renováveis de energia têm sido o principal tópico dos encontros mundiais de ciência & tecnologia e meio ambiente. Embora a pesquisa seja de extrema importância, a substituição dos combustíveis derivados do petróleo por combustíveis oriundos de fontes renováveis, devido a fatores econômicos e políticos ainda é uma meta a ser atingida. Uma tecnologia conhecida e relativamente dominada tem chamado a atenção como uma alternativa, ou seja, uma “tecnologia de transição” para a obtenção de hidrocarbonetos líquidos de maior pureza e conseqüente melhor eficiência. Esta tecnologia é conhecida como *gas to liquid* (GTL).

Hoje existe uma grande disponibilidade de reservas de gás natural em áreas geográfica remotas, a demanda por flexibilidade no transporte para a utilização desse gás, o descontrole no preço do petróleo e as exigências ambientais, em caráter globalizado, são os principais fatores pelo interesse no processo GTL. A utilização do gás natural como uma fonte de energia e matéria prima para a obtenção de derivados do petróleo é um caminho que deve ser levado em consideração e estudado com maior interesse.

O processo GTL é uma forma de produção de combustíveis líquidos a partir do gás natural, como por exemplo, a obtenção do diesel e da gasolina sintéticos. O GTL também deve ser considerado como uma valiosa rota para a fabricação de lubrificantes de alta qualidade e óleos especiais.

A atenção com as necessidades ambientais, considerando grande o volume consumido de diesel e a necessidade desse combustível nas regiões mais distantes dos centros produtores no Brasil foram fatores determinantes para que este trabalho investigasse a produção de diesel a partir do processo GTL.

A produção de hidrocarbonetos líquidos pelo processo GTL utilizando a síntese de Fischer-Tropsch, resulta em uma mistura de compostos de tamanhos diversos de cadeias, neste caso, predominantemente parafinas e olefinas. Esses produtos são denominados de *syncrude* por ser um óleo sintético cru. O *syncrude* pode ser transportado como insumo para as refinarias para a obtenção dos derivados do petróleo pelo processo de refino. Para tal processamento, o *syncrude* deve ser transportado por tanques convencionais os quais muitas

vezes podem não ser viáveis devido ao seu baixo ponto de fulgor e componentes bastantes voláteis. Logo, a verticalização da unidade GTL, além de ser uma possibilidade, é necessária, motivando a avaliação do processo de separação óleo sintético *syncrude* em produtos com grande valor agregado através da tecnologia GTL.

I.2 - Objetivos

Este estudo tem como objetivo a escolha da rota tecnológica mais apropriada para a obtenção do óleo diesel usando a tecnologia GTL e a avaliação do processo de separação do óleo. A escolha da rota tecnológica envolve a avaliação dos diversos processos GTL. O processo de separação será estudado através da simulação no simulador UNISIM. Esta avaliação visa o maior rendimento do óleo diesel e menor custo do processo de separação. Será também abordada a utilização da comunicação UNISIM-Excel para automatizar a obtenção dos resultados.

I.3 - Estrutura do trabalho

O capítulo II apresenta a revisão do processo GTL, seu histórico, suas principais vantagens e desvantagens e a atual situação das plantas GTL no mundo.

No capítulo III, são explicados os diversos processos que fazem parte da tecnologia GTL e a escolha da melhor rota tecnológica que conjuga o maior rendimento da fração do óleo sintético com composição similar ao do diesel e as maiores vantagens em relação ao processo. A definição da rota é importante para a determinação da composição do óleo (*syncrude*) que é a carga do equipamento de separação para a obtenção dos produtos.

No capítulo IV, são introduzidos os conceitos básicos do processo de separação e foram apresentadas as condições do processo estudado, incluindo: uma descrição simplificada da coluna de destilação, a especificação da carga e o detalhamento preliminar da coluna. Esses dados fazem a alimentação do simulador UNISIM.

No capítulo V, são apresentados as ferramentas e cálculos utilizados para avaliação dos resultados. É introduzida como ferramenta a comunicação entre o Software UNISIM e o Excel. O Excel foi utilizado nos cálculos de diâmetro da coluna e de custo do processo de separação. E ainda, nesse capítulo, foram definidas as variáveis de projeto, que serão avaliadas nas simulações. Após especificados o ambiente de simulação e as variáveis de projeto, as simulações foram realizadas e os resultados encontram-se no capítulo VI.

O capítulo VII apresenta as conclusões acerca do trabalho desenvolvido.

Capítulo II - Revisão Bibliográfica

II.1 - A tecnologia GTL

O processo GTL é uma tecnologia que permite a produção de hidrocarbonetos líquidos a partir do gás de síntese (ou *syngas*, CO e H₂) via reação Fischer-Tropsch (FT). O *syngas*, composto por H₂ e CO, pode ser produzido a partir de várias fontes de carbono. A corrente de hidrocarboneto líquida resultante da reação FT pode ser processada para obter as diferentes frações em função das diferenças no ponto de ebulição e tratadas para a obtenção de produtos de maior valor agregado.

O gás de síntese é processado no reator Fischer-Tropsch onde ele é convertido em combustíveis sintéticos, que leva o nome de *syncrude*. O princípio desta tecnologia está na reação química de Fischer-Tropsch.

A reação FT é uma reação exotérmica onde CO reage com o H₂ para produzir um hidrocarboneto de cadeia (-CH₂-). O oxigênio do CO é liberado na forma de H₂O. O tipo de líquido obtido é determinado pelas condições do processo (temperatura e pressão), o tipo de reator, e o catalisador utilizado. Condições operacionais típicas para a síntese FT são temperaturas na faixa de 200-350 °C e pressões de 15-40 bar, dependendo do processo (Lapena e Sharif, 2004).

O processo GTL pode ser dividido em duas etapas:

- Transformação de fontes de carbono como carvão natural ou gás natural em gás de síntese.
- Transformação do gás de síntese em hidrocarbonetos líquidos pela reação de Fischer-Tropsch.

Cada etapa apresenta uma variedade de rotas tecnológicas. As fontes de obtenção do gás de síntese são o carvão ou o gás natural, via processos como gaseificação do carvão, reforma a vapor do gás natural, oxidação do gás natural e dos produtos leves de petróleo ou reforma autotérmica.

O *syncrude* pode ser obtido basicamente através da reação FT, de acordo com as variações das condições operacionais do processo, tipo de catalisador, produto desejável e tipos de reatores como: reator de leito fluidizado, reator de lama ou reator de leito fixo. Um diagrama simplificado das etapas do processo GTL pode ser visto na Figura II-1 a seguir.

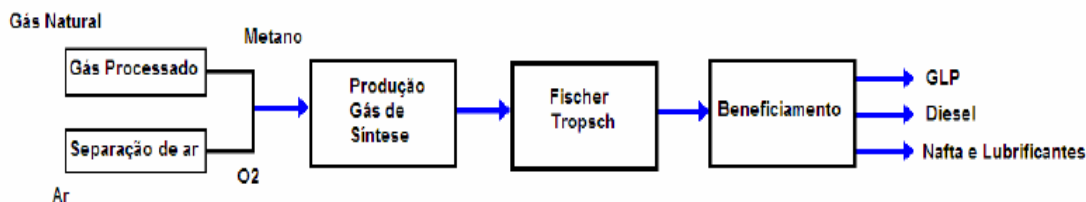


Figura II-1 – Diagrama de Blocos do Processo GTL

Fonte: (Callari, 2007).

Em geral, os produtos obtidos usando a tecnologia GTL são hidrocarbonetos leves (C1-C2), GLP (C3-C4), gasolina (C5-C12), diesel (C13-C22) e parafinas leves (C23-C32 e >C33). Dentre os líquidos de maior importância comercial, produzidos na tecnologia GTL estão nafta, querosene e diesel. O diesel resultante do processo GTL, por exemplo, pode ser utilizado em motores e infra-estruturas que utilizam diesel convencional de uma forma muito mais limpa ou até misturado com o diesel obtido nas refinarias proporcionando um combustível mais limpo e eficiente (Shalchi, 2006).

II.2 - Histórico da tecnologia GTL

Na Alemanha durante a segunda guerra mundial, foram estudados dois processos para a conversão de carvão para a obtenção de combustíveis líquidos. O primeiro envolvia a liquefação direta envolvendo uma hidrogenação completa do carvão para a obtenção líquidos que posteriormente seriam refinados. E a segunda era a liquefação indireta que envolvia a conversão do carvão por oxidação parcial na presença de vapor resultando o syngas que era purificado e após uma reação catalítica com a finalidade de obter hidrocarbonetos líquidos. Ambas as tecnologias foram interrompidas devido à fácil obtenção e disponibilidade de petróleo (Samuel, 2003).

A tecnologia GTL básica foi proposta em 1923 por dois cientistas alemães, Franz Fischer e Hans Tropsch. Eles descobriram a conversão catalítica de monóxido de carbono e hidrogênio, resultando no *syncrude*. Neste processo eles obtiveram hidrocarbonetos com cadeias carbônicas que variavam desde etano até as parafinas sólidas. Em 1928, utilizando catalisadores de ferro-cobre a uma temperatura de 190 °C e à pressão atmosférica, eles conseguiram obter uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, como etano, propano e butano, e líquidos, como octano, nonano e isononano (Callari, 2007).

II.3 - Vantagens

O uso da tecnologia GTL para a obtenção de hidrocarbonetos líquidos ou *syncrude* envolvem diferentes aspectos tais como: fatores econômicos, estratégicos, de logística e ambientais. Outra razão para o estudo desta tecnologia é a substituição do LGN (*liquid natural gas*) devido à grande dificuldade de transporte do mesmo.

O transporte de hidrocarbonetos líquidos da fonte até o consumidor já apresenta uma grande infra-estrutura. Em contrapartida, para o transporte de gases, ainda não há uma infra-estrutura segura. Nos países do oriente médio, por exemplo, existem grandes reservas de gás natural e um mercado muito pequeno para o consumo desta matéria prima na forma gasosa. Além disso, esses países não apresentam infra-estrutura de gasodutos para o transporte do mesmo para outras localidades. Uma alternativa para o transporte deste gás é transportá-lo na forma de LNG (*liquid natural gas*). Porém, esta alternativa amplamente utilizada ainda oferece desafios aos países, pois envolve um grande custo de capital devido às temperaturas baixas que devem ser mantidas no armazenamento do LNG. Com isso uma alternativa que vem ganhando espaço é a tecnologia GTL que converte o gás natural em *syncrude*. Este *syncrude* contém frações que podem gerar gasolina até óleos lubrificantes. Em resumo, a utilização da tecnologia GTL evita as limitações infra-estruturais de transporte do LNG e ao mesmo tempo os produtos apresentam uma demanda grande o suficiente para os volumes de produção potenciais (Shalchi, 2006).

Além da questão da facilidade do transporte do *syncrude*, outros fatores também apresentam indícios que favorecem a utilização da tecnologia GTL. Abaixo estão alguns destes fatores (Samuel, 2003):

- Questão ambiental

A legislação busca combustíveis mais limpos, mais leves e de melhor eficiência. Usar o gás natural para produzir um combustível mais limpo e versátil utilizando a tecnologia GTL é uma opção que deve ser levada em consideração, pois no cenário mundial de energia as reservas de óleo e outras fontes naturais de energia são limitadas e não uniformemente distribuídas. Uma das grandes vantagens da produção dos hidrocarbonetos líquidos via tecnologia GTL é que os produtos produzidos como nafta, querosene, diesel e outros não contém enxofre, aromáticos e compostos tóxicos (Zennaro, 2005).

Os produtos obtido a partir da tecnologia GTL apresentam características altamente desejáveis, tanto em termos energéticos quanto ambientais, conforme mostram os resultados a seguir comprovados pelo *US Depart. Of Energy*:

- Índice de Cetano¹ elevado (acima de 70, enquanto o diesel convencional está entre 48 e 50)
 - Emissão de enxofre (<1ppm)
 - Emissão de aromáticos (<1% em volume)
 - Ponto de névoa (-10°C)
 - Comparativo de emissões entre o diesel sintético e o diesel de refinaria:
 - 8% menos NO_x, 38% menos HC e 46% menos CO
 - 30% menos particulados
-
- Política para evitar queima de gás nos *flares* de refinarias e plataformas

O volume de gás natural queimado mundialmente é de 1,076 trilhões de m³/ano, equivalente a cerca de 295 milhões de m³/dia, isto significa dizer que diariamente queima-se através dos *flares*, o equivalente a 10 GASBOL (gasoduto Brasil-Bolívia cuja capacidade nominal de transporte é de 30,08 milhões de m³/dia) operando em sua capacidade máxima. Se fosse possível utilizar 100% do volume total queimado para a produção de GTL, cerca de 1,072 milhão de bl/dia de produtos Fischer-Tropsch seriam produzidos. Este resultado já leva em consideração a energia despendida no processo de transformação química do gás natural para GTL, bem como considera as emissões de carbono dos processos inerentes à transformação (Callari, 2007).

- Questões econômicas

No âmbito nacional, também existem vários fatores de atração à tecnologia GTL. Existem reservas de gás natural no Brasil que ainda não se apresentam com uma forma econômica estabelecida para monetizá-las. As reservas *offshore* de gás da Bacia de Campos e da Bacia de Santos, bem como as reservas de gás do Espírito Santo ainda estão entre esses casos. Agreguem-se a esses volumes as reservas *onshore* de gás na bacia sedimentar do Rio Amazonas, ao norte do país, e também as reservas *offshore* espalhadas pelo litoral do

¹ O índice de cetano indica o quão rápido o combustível entra em auto-ignição e o quanto uniformemente ele vai queimar. A maioria dos países requerem um número mínimo de cetanos entre 45 a 50. Um número maior de cetano representa uma temperatura de chama menor, promovendo uma redução na formação de óxidos de nitrogênio os quais contribuem para a *urban smog* e ôzônio no nível do chão.

nordeste. Para qualquer dessas situações, projetos voltados para viabilizar a tecnologia GTL seria impulsionador no país, abrindo caminho para a geração de produtos ambientalmente limpos e para a monetização de campos de gás natural *offshore* (Callari, 2007).

Refinarias do futuro terão que processar resíduos cada vez mais pesados e produzir compostos mais puros: a tecnologia GTL pode ser uma alternativa ao investimento em plantas de hidrodessulfurização (HDS). A HDS reduz a concentração de enxofre nos combustíveis a até 50 ppm. Essas plantas, na verdade, custam bem menos que o GTL, mas, em longo prazo, a diferença não será tão significativa. Estimativas do CENPES revelam que o custo de instalação de uma planta GTL, hoje na faixa de US\$ 25 mil/barril diário, pode cair para até US\$ 20 mil/barril diário com o domínio da tecnologia. "Seria o custo de uma refinaria de petróleo com uma unidade de hidrodessulfurização", resume o coordenador do projeto GTL, Eduardo Falabella Sousa-Aguiar. Outra vantagem é que os níveis de redução de enxofre obtidos em uma HDS nunca atingem os alcançados em uma planta GTL, que podem ser virtualmente nulos (A refinaria do futuro, 2009).

II.4 - Desvantagens

Apesar de apresentar muitas vantagens, a tecnologia GTL ainda não é o caminho escolhido para a produção dos derivados do petróleo. Um dos fatores que impedem a utilização da tecnologia é o seu custo, que ainda é inviável. O custo da tecnologia GTL ainda é maior do que o custo para obter combustíveis via refino do petróleo. Para a obtenção dos hidrocarbonetos líquidos via FT é necessário obter primeiro o *syngas*, o qual utiliza aproximadamente 2/3 da energia total utilizada no processo (Samuel, 2003).

Um exemplo de como esta etapa influencia no custo total do processo é que as rotas tecnológicas para a produção de *syngas* podem seguir duas linhas distintas, podem utilizar oxigênio ou ar. Na primeira, o custo de investimento aumenta consideravelmente, pois é necessária uma planta de oxigênio, no entanto produz um *syngas* mais puro (Lapena e Sharif, 2004).

Em projetos de refinaria os indicadores de custo capital oscilam entre US\$ 12 mil e US\$ 15 mil para cada barril produzido. Já, para os projetos GTL, os indicadores de custo capital podem variar de US\$ 20 mil até US\$ 50 mil por barril, a depender dos insumos, dos fatores tecnológicos, e dos cenários econômicos de médio prazo (Callari, 2007).

II.5 - Impactos sobre a refinaria

É importante perceber que a tecnologia GTL não deve ser vista como uma substituta do refino do petróleo mais sim uma tecnologia que pode auxiliar as refinarias a obter produtos de melhor qualidade e que atendam as necessidades ambientais e de mercado.

A refinaria produz uma grande variedade de produtos como gás, produtos leves como gasolina, produtos intermediários como gasóleo e os produtos pesados como resíduos. Ao longo dos anos devido às questões ambientais, principalmente, as refinarias vem sofrendo pressões e estão sendo forçadas a encarar desafios dentre os quais estão (Shalchi, 2006):

Pressões ambientais:

- Especificações mais rígidas para gasolina, diesel, QAV e óleo combustível.
- Pressões para reduzir a emissão de gases estufa.

Desafios de mercado:

- Aumento da demanda de destilados da categoria leve e intermediário.
- Produção de gasolina e diesel ausente de enxofre e de alta qualidade.

Todos estes desafios forçam a indústria petrolífera a melhorias extensas na performance das refinarias assim como introdução de novos processos. Até hoje as únicas melhorias feitas foram à expansão da capacidade das unidades de tratamento existentes para atender os novos desafios. Para exemplificar tais desafios a Tabela II-1 abaixo mostra a evolução nas restrições do diesel desde 2000 até 2010.

Tabela II-1 - Evolução nas restrições de diesel (limites EUA)

	2000	2005	2008/2010
Enxofre (ppm), máx.	350	50	10
Densidade (kg/m³)	845	820-845	< 840
Número de Cetano, mín.	51	51	53-55
Poli-Aromáticos, (% p/p) máx.	11	11-2	1-2
Aromáticos, (% v/v) máx.		N/A	
Destilação, T95 (°C) máx.	370	340-360	< 340

Fonte: (Shalchi, 2006)

De acordo com a Tabela II-1 podemos observar que, já no ano que vem a demanda de um diesel mais limpo e mais eficiente não está nas especificações das unidades de tratamento presentes nas refinarias, especialmente no Brasil. Muitos vêm questionando se a utilização da

tecnologia GTL poderia resolver este problema. A Tabela II-2 a seguir mostra as especificações do diesel para os EUA, UE e o diesel obtido pelo processo GTL:

Tabela II-2 - Especificações do diesel

Especificações	Diesel		
	EUA	UE	GTL
Enxofre (ppm), máx.	50	15	0
Densidade (kg/m ³)	820-845	876	790
Número de Cetano, mín.	51	40	>70
Poli-Aromáticos, (% p/p) máx.	11-2	N/A	0
Aromáticos, (% v/v) máx.	N/A	35	0
Destilação, T95 (°C) máx.	340-360	338	340

A tabela acima indica que o diesel GTL atende com folga as especificações restritas das duas áreas. Porém ainda se questiona se a produção do diesel GTL seria viável.

A demanda por combustíveis mais limpos já ultrapassa a capacidade instalada nas refinarias para a sua produção. Além disso, as porcentagens dos diferentes produtos de petróleo obtidos pela refinaria são fixas. Não é fácil aumentar nenhuma dessas porcentagens. A Figura II-2 abaixo mostra as porcentagens dos produtos obtidos pelo refino do petróleo e pela tecnologia GTL.

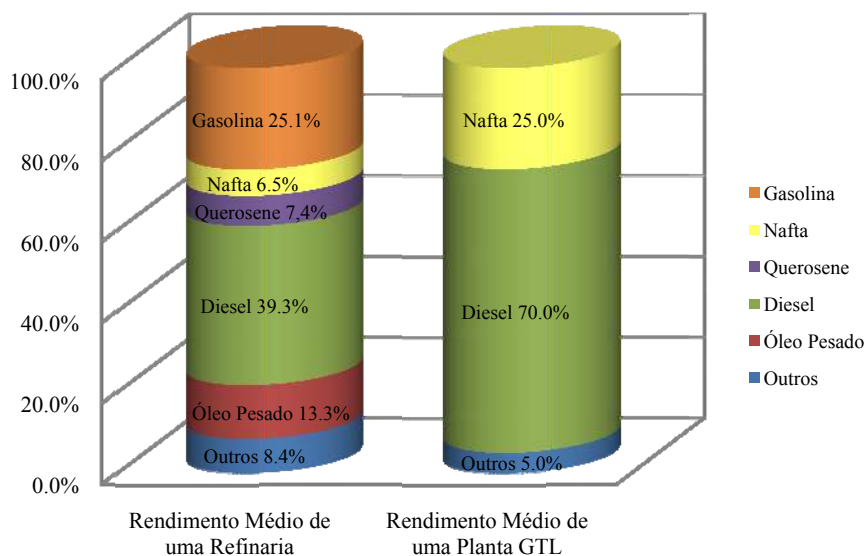


Figura II-2 - Porcentagens dos produtos obtidos pelo refino

Fonte: (Shalchi, 2006).

A indústria GTL disponibilizará oportunidades para enfrentar os desafios da refinaria para os próximos anos. O GTL não deve ser visto como uma ameaça para as refinarias, mas sim uma alternativa para a produção de um diesel mais limpo. Abaixo estão dois exemplos de como as duas tecnologias podem trabalhar juntas (Shalchi, 2006):

- O diesel GTL pode ser comprado pelas refinarias e misturado ao diesel convencional. Deste modo o custo com investimentos em expansão das unidades de tratamento poderia ser evitado.
- Refinarias poderiam construir a unidade GTL e utilizar a tecnologia FT para produzir hidrocarbonetos líquidos do gás de síntese obtido pela gaseificação dos líquidos pesados obtidos nas refinarias. Integrando a planta GTL na refinaria, ambas teriam o potencial de ganhar sinergia.

II.6 - Plantas GTL no mundo e suas respectivas situações

As principais empresas no desenvolvimento de tecnologia GTL utilizando o gás natural como insumo são Sasol, Petro SA e Shell, que já são detentoras de produção em escala comercial. Outras grandes companhias, como a ExxonMobil, a BO e pequenas como a Syntroleum e Rentech têm unidades experimentais para produção de GTL em escala teste. Empresas como a Repsol, a PDVSA e a Petrobras estão ainda adentrando no ramo da pesquisa de produção de GTL partindo do gás natural (Callari, 2007).

A tabela abaixo mostra a empresa detentora do projeto, a sua localização geográfica, o tipo de carga, a capacidade da planta, o processo utilizado, e o tipo de produto gerado.

Tabela II-3- Projetos industriais em operação

Companhias	Local	Produto	Capacidade (bpd)	Carga	Processo	Previsão de Partida
PetroSA	Mossel Bay, África do Sul	Combustíveis e Produtos Especiais	22.500	Gás Natural (SMR+POX)	Sasol (Synthol)	Em Operação
Shell	Bintulu, Malásia	Combustíveis e Produtos Especiais	12.500	Gás Natural (POX)	Shell (SDMS)	Em Operação
Sasol e Qatar Petroleum (Oryx)	Ras Laffain, Catar	Combustíveis	34.000	Gás Natural (ATR)	Sasol (SPDP)	Em Operação

Fonte: (Callari, 2007).

Capítulo III - Processos GTL

O processo GTL é composto das seguintes etapas: (1) tratamento do gás natural, (2) produção do gás de síntese, (3) processo Fischer-Tropsch para conversão em hidrocarbonetos e (4) acabamento do óleo obtido. Para cada etapa do processo as condições mais utilizadas serão mostradas e a escolha da rota mais apropriada é feita tendo o objetivo de maximizar a produção de diesel.

III.1 - Gás natural

O gás natural se encontra no estado gasoso à temperatura e pressão ambientes, e é constituído, principalmente por metano (CH_4), entre 70 e 98%, e etano (C_2H_6). Pode apresentar ainda propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}), nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2), ácido sulfídrico (H_2S), hélio (He), enxofre (S), água, e metais pesados.

Para a tecnologia GTL, aqui discutida, deve-se obter como único insumo o gás metano, sendo assim, é necessário que esse gás esteja devidamente separado dos outros constituintes do gás natural e livre de contaminantes. Para garantir que o gás metano esteja nas condições acima, o gás natural deve passar por uma Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN), onde é feito o tratamento do gás natural (Callari, 2007).

O metano é uma molécula bastante estável e para o uso na tecnologia GTL, deve ser transformada em uma molécula reativa de monóxido de carbono (CO). A mistura de monóxido de carbono e hidrogênio (H_2) é chamada de gás de síntese, que é o insumo para o processo Fischer-Tropsch.

III.2 - Produção do gás de síntese

Atribui-se o nome de gás de síntese, ou *syngas*, a mistura de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO). A razão H_2/CO varia conforme o tipo de insumo e o processo utilizado para conversão do gás de síntese.

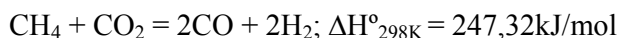
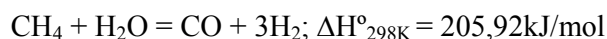
O gás de síntese é um insumo muito utilizado na indústria química e na produção de combustíveis líquidos. Pode ser derivado de gás natural, como mostrado nesse trabalho, carvão e biomassa. Dá-se o nome de coal-to-liquid (CTL), a tecnologia de produção de gás de síntese a partir do carvão e de biomass-to-liquid (BTL) quando o insumo é biomassa.

Na produção de combustíveis líquidos pela tecnologia GTL, a etapa de produção de gás de síntese é a que envolve maior investimento, representando aproximadamente 40% do investimento total da planta GTL (Reddy e Basu, 2007).

Os principais processos utilizados na produção de gás de síntese são oxidação parcial (POX), reforma a vapor (SMR), reforma autotérmica (ATR). Sendo o ATR o mais utilizado quando se trata de tecnologia GTL (Callari, 2007).

III.2.1 - Reforma a vapor do metano (Steam Methane Reforming – SMR)

A reação ocorre em um reator tubular na presença de catalisador e o calor é adicionado externamente por queimadores. A reação é endotérmica. O processo é extremamente produtivo, mas há problemas como alto consumo energético, alta razão de H₂/CO no syngas (entre 3 e 5) e alto custo de construção do reator (Reddy e Basu, 2007).



A reação opera com excesso de vapor, temperaturas na faixa de 750 a 900°C e pressões entre 20 a 50 atm (Callari, 2007).

III.2.2 - Oxidação parcial (Partial Oxidation – POX)

Comparado ao processo SMR, na oxidação parcial há baixo consumo energético visto que a reação é exotérmica. É um processo não-catalítico, podendo assim usar temperaturas maiores, entre 1200-1500°C, que garantem maior conversão do metano, quase completa. O reator é uma peça refratária e pressurizada dotada de queimadores, em que reagem gás natural e oxigênio como mostrado na reação abaixo (Callari, 2007).



Normalmente trabalha-se com excesso de oxigênio entre 40-50%, formando um *syngas* com razão H₂/CO aproximadamente 1,75. O POX é bastante versátil quanto aos insumos, podendo utilizar até hidrocarbonetos pesados (Song e Guo, 2006).

III.2.3 - Reforma autotérmica (Autothermal Reforming - ATR)

A reforma autotérmica pode ser considerada como a combinação dos processos de reforma a vapor e oxidação parcial. É a melhor opção para produzir syngas com razão H₂/CO igual a 2, a qual é ideal no processo Fischer-Tropsch. Essa razão pode ser alterada ajustando-

se a composição dos reagentes na mistura $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ e uma baixa razão de vapor/carbono é requerida para obter H_2/CO em torno de 2 (Ferreira, Zanchet, *et al.*, 2009).

O reator é um cilindro pressurizado com queimadores. O metano e O_2 seguem para o reator em correntes separadas, onde encontra-se o catalisador. A Figura III-1 mostra o reator autotérmico. O reator atinge temperaturas de até 1200°C , sendo necessário o uso de catalisador de alta estabilidade térmica, como o catalisador de níquel suportado sobre magnésio e alumina (Callari, 2007).

A composição do gás, resultado da reforma autotérmica, é determinado pelo equilíbrio termodinâmico das reações SMR (*Steam Methane Reforming*) e WGS (*Water Gas Shift*). A reação WGS é usada para ajustar a razão H_2/CO .

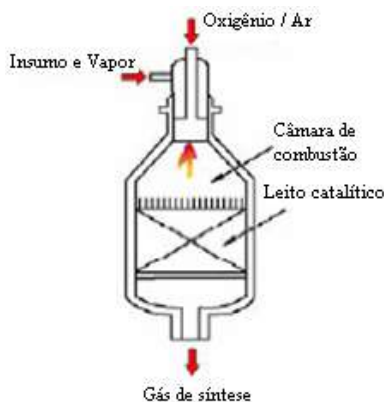


Figura III-1 - Reator autotérmico

Fonte: (Callari, 2007)

Para escalas maiores, o processo de reforma autotérmica é o mais adequado por ser mais econômico e seguro na produção do *syngas*.

III.3 - Processo Fischer-Tropsch

A reação de FT é a principal etapa na tecnologia GTL. Trata-se da conversão do gás de síntese em cadeias de hidrocarbonetos. A reação básica do Fischer-Tropsch requer uma estequiometria de $\text{H}_2/\text{CO}=2$.



A reação continua via propagação em cadeia, comparável a uma polimerização, com agrupamento de $-\text{CH}_2-$ formando cadeias longas e lineares de hidrocarbonetos. O produto da reação FT é uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos de diferentes tamanhos

de cadeia (Rodrigues e Bomtempo, 2005). Além disso, por ter água como produto primário da reação FT, o CO₂ pode ser produzido pela reação secundária de WGS (*Water Gas Shift*).

O processo ocorre em um reator catalítico, a temperaturas entre 200 e 300°C e pressões entre 10 a 40 bar. Trata-se de uma reação exotérmica, por isso deve-se usar condições e reatores que buscam o maior eficiência no aproveitamento energético.

O processo FT pode ocorrer em duas faixas de temperatura: HTFT (*High Temperature Fischer-Tropsch*), que ocorre em alta temperatura e LTFT (*Low Temperature Fischer-Tropsch*), que ocorre a baixas temperaturas. A opção pela faixa de temperatura vai depender do objetivo do processo. O processo HTFT é utilizado principalmente na produção de gasolina e produtos químicos básicos como α -olefinas. Enquanto que o processo LTFT é utilizado para produção de diesel e parafinas (Branco, 2008).

III.3.1 - Reatores

Os principais tipos de reatores que tem sido propostos e desenvolvidos para a reação FT são: Reator Tubular de Leito Fixo, Reator de Leito Fluidizado e Reator em Lama.

Os reatores de leito fixo consistem em milhares de pequenos tubos com catalisador como agente de superfície-ativa nos tubos. Há circulação de água ao redor dos tubos para regulação da temperatura.

Os reatores de leito fluidizado são diversificados, mas podem ser caracterizados por um comportamento de fluido do catalisador.

Os reatores de lama são largamente usados e consistem em elementos fluidos e sólidos, onde o catalisador não tem posição específica, mas flui no reator como pequenos pedaços de catalisador unidos com os componentes do reator. É o mais utilizado nos processos mais atuais por ter melhor controle do calor de reação. Acredita-se que todos os novos processos adotarão alguma variante do reator em lama dependendo do produto (Samuel, 2003).

A Figura III-2 abaixo mostra os principais reatores usados industrialmente.

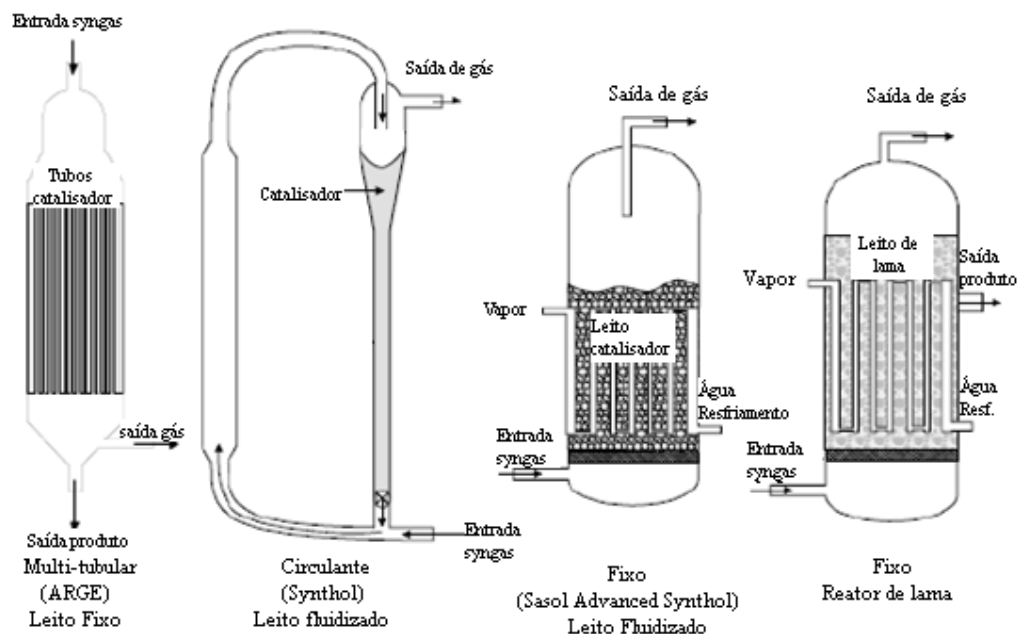


Figura III-2 - Tipos de reatores do processo FT

Fonte: (Stern, 2009).

III.3.2 - Catalisador

O papel do catalisador é fazer a hidrogenação do CO, convertendo-o nos produtos desejados. Além disso, deve evitar reações secundárias, ter alta atividade para garantir rapidez na reação (mesmo que seja a condições brandas de temperatura e pressão), manter atividade e seletividade por longo período. Embora haja muita pesquisa de catalisadores no processo Fischer-Tropsch, há somente duas opções viáveis comercialmente: catalisadores de ferro e de cobalto (Samuel, 2003).

Catalisadores de cobalto fornecem alta seletividade e vida longa. Enquanto que os catalisadores de ferro são mais baratos, além de terem maior tolerância ao enxofre.

III.4 - Processamento do produto

Os hidrocarbonetos produzidos no processo Fischer-Tropsch apresentam diversos tamanhos de cadeia e são predominantemente parafinas. A mistura pode ser transportada como óleo cru, ou *syncrude*, como insumo para as refinarias. Entretanto transporte por tanques convencionais podem não ser viáveis devido ao baixo ponto de fulgor do *syncrude*. Tal é a motivação para o estudo dos processos de separação dos produtos do processo Fischer-Tropsch na tecnologia GTL.

Entretanto, normalmente o óleo é processado para então ser separado. Para o processamento, podem ser usados processos de hidrocraqueamento e hidroisomerização para craquear cadeias longas de parafinas em cadeias curtas e lineares, modificando suas propriedades que facilitam o transporte. Dessa forma é obtido diesel de alta qualidade (Samuel, 2003).

Embora seja de grande importância no acabamento do produto, já que a maioria dos processos de produção de diesel sintético envolvem a etapa de hidrocraqueamento, a proposta deste trabalho é avaliar a separação do diesel obtido diretamente via a síntese de FT e após esta separação então enviar os produtos mais pesados para uma unidade de hidrocraqueamento.

III.5 - Escolha da rota tecnológica

A rota tecnológica mais apropriada foi escolhida baseando-se em maior produção de diesel e outras vantagens, como aproveitamento energético e segurança. Foi feita a escolha para cada etapa do processo GTL.

- **Produção do gás de síntese**

A reforma auto-térmica (ATR) é a melhor opção para produzir *syngas* com razão H₂/CO igual a 2, que é o necessário como insumo do processo Fischer-Tropsch. Além disso, é o processo mais seguro e econômico quando se trata de escalas industriais (Aasberg-Petersen e Christensen, 2003).

O processo de oxidação parcial seria uma alternativa ao ATR, entretanto apresenta menor eficiência e com maior custo intensivo, quando considerado a planta completa de GTL. O aumento de custo é devido ao maior consumo energético necessário para o uso de oxigênio puro ao invés de ar.

- **Processo Fischer-Tropsch**

Considerando os reatores utilizados no processo FT, o mais indicado é o reator de lama. A escolha se deve a vantagem desse reator quanto ao aproveitamento energético. Como a reação de FT é altamente exotérmica, utiliza-se o reator de lama para melhor controle do calor de reação.

Os catalisadores viáveis economicamente para a reação FT, são ferro e cobalto, o de cobalto é o mais adequado para o propósito do trabalho. O catalisador de cobalto, apesar de ser mais caro, tem uma maior atividade na síntese de Fischer-Tropsch em baixa temperatura,

reduzindo o custo energético. Além disso, tem vida longa e melhor relação entre custo e desempenho. (Kim, Jun, *et al.*, 2009)

III.6 - Distribuição das cadeias após o processo FT

Visando a separação do diesel diretamente após a síntese FT é de extrema importância que a síntese seja direcionada para um rendimento máximo de diesel na reação. A distribuição dos hidrocarbonetos na corrente de saída torna-se então essencial para o sucesso da separação. A distribuição dos produtos da reação Fischer-Tropsch depende do catalisador e das condições de processo (temperatura, pressão e tempo de residência).

O modelo Anderson-Schulz-Flory (ASF) prevê a distribuição teórica das cadeias. O modelo ASF se baseia numa teoria probabilística que determina a probabilidade de crescimento da cadeia de hidrocarboneto. O crescimento ocorre passo a passo pela inserção ou adição do intermediário C1 com a probabilidade de crescimento (α) constante (Tavakoli, Sohrabi e Kargari, 2008). A equação ASF do modelo é dada por:

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

Onde W_n é a fração mássica do hidrocarboneto com número de carbonos n .

Para favorecer a produção de diesel, deve-se obter a constante α que gera uma distribuição de cadeias com maior porcentagem na fração C13-C25, correspondente ao diesel. A Figura III-3 abaixo mostra a distribuição teórica ASF das cadeias como função da constante α .

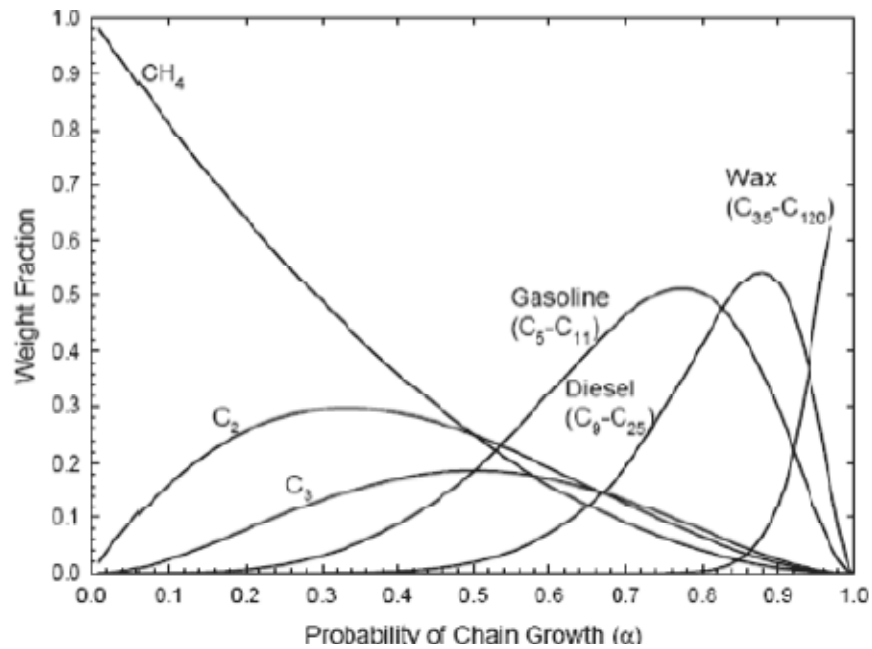


Figura III-3 - Anderson-Schultz-Flory distribution

Fonte: (Stern, 2009)

Percebe-se que a maior fração de diesel é obtida para o valor de $\alpha \approx 0,88$, como mostrado no gráfico. Existem diversos modelos (Tavakoli, Sohrabi e Kargari, 2008) que determinam o valor de α de acordo com as condições de processo. Entretanto, o tópico não será abordado no presente trabalho.

A distribuição de cadeias utilizada será a obtida através de simulação da síntese de Fischer-Tropsch a partir do gás natural, apresentada por Kim et. al. (2009). A figura a seguir apresenta o resultado da simulação.

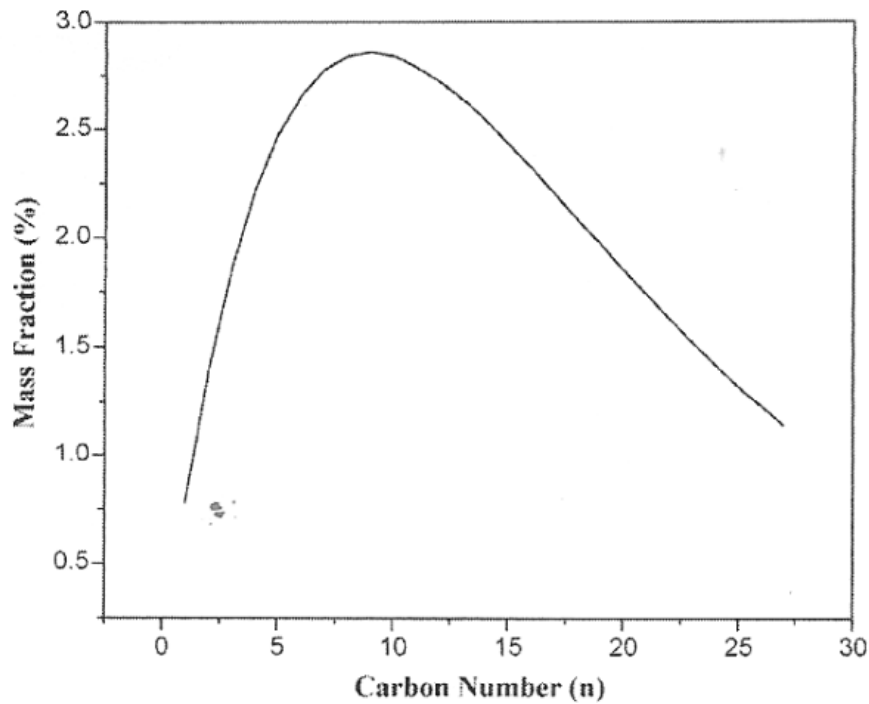


Figura III-4 – Fração mássica dos produtos da síntese FT obtidos por simulação

Fonte: (Stern, 2009).

Para melhor interpretação dos dados, foi feita uma regressão polinomial com os pontos da curva, que foram reproduzidos com auxílio do *software* “MarkGraph for Windows 95”, elaborado por José Alipio Castelo Branco Junior (LTTTC COPPE-UFRJ). A equação polinomial que melhor representa os dados é dada por:

$$w_n(\%) = 8 * 10^{-7}n^5 - 8 * 10^{-5}n^4 + 0,0038n^3 - 0,085n^2 + 0,8431n - 0,0666$$

$$R^2 = 0,9998$$

Onde w_n representa a fração mássica do hidrocarboneto de n carbonos.

A partir da equação, foi possível obter os diferentes valores de fração mássica para cada hidrocarboneto.

Tabela III-1 – Distribuição das cadeias

n	w_n (% do gráfico)	w_n (% normalizada)	Fração mássica	n	w_n (% do gráfico)	w_n (% normalizada)	Fração mássica
1	0.6952	0.7452	0.0075	16	2.8238	3.0268	0.0303
2	1.3087	1.4028	0.0140	17	2.8247	3.0278	0.0303
3	1.7940	1.9230	0.0192	18	2.8444	3.0488	0.0305
4	2.1693	2.3253	0.0233	19	2.8867	3.0942	0.0309
5	2.4514	2.6276	0.0263	20	2.9554	3.1679	0.0317
6	2.6553	2.8462	0.0285	21	3.0541	3.2736	0.0327
7	2.7949	2.9958	0.0300	22	3.1864	3.4155	0.0342
8	2.8823	3.0895	0.0309	23	3.3561	3.5973	0.0360
9	2.9289	3.1394	0.0314	24	3.5670	3.8234	0.0382
10	2.9444	3.1561	0.0316	25	3.8234	4.0982	0.0410
11	2.9379	3.1491	0.0315	26	4.1298	4.4267	0.0443
12	2.9172	3.1269	0.0313	27	4.4913	4.8142	0.0481
13	2.8895	3.0972	0.0310	28	4.9136	5.2668	0.0527
14	2.8610	3.0666	0.0307	29	5.4029	5.7913	0.0579
15	2.8374	3.0414	0.0304	30	5.9664	6.3953	0.0640

A distribuição é necessária à caracterização da carga de alimentação da coluna de separação que será simulada. Ambos os tópicos serão discutidos posteriormente.

Capítulo IV - Estudo do processo de separação

De acordo com o objetivo do trabalho, a simulação da coluna de destilação, responsável pela separação do óleo, tem grande importância na avaliação do processo. Este capítulo apresenta o estudo do processo de destilação, compreendendo as especificações e caracterizações usadas no ambiente de simulação.

Inicialmente, foram realizadas a descrição do processo de separação em estudo e a caracterização da carga para a simulação. Em seguida, foi apresentada a especificação da carga e da coluna no ambiente de simulação. Para tal, o Simulador UNISIM foi utilizado. A avaliação dos resultados obtidos é feita no capítulo V.

IV.1 - Processos de separação

O syncrude tem pouquíssimas aplicações na sua forma bruta, servindo somente como óleo combustível. Para que o potencial energético desse óleo seja aproveitado ao máximo e as frações desejadas sejam obtidas, ele deve ser submetido a uma série de processos. A maioria das operações unitárias que faz parte desse processo são os processos de separação.

Nesse caso, os processos de separação têm por finalidade desmembrar o óleo em suas frações básicas, ou processar uma fração para que dela se remova um grupo específico de compostos.

As operações de separação utilizadas envolvem a transferência de massa, pois há a criação de uma segunda fase pela adição de calor, como na destilação, ou pela adição de um agente de separação, como na absorção e extração. O projeto do equipamento de separação, como as colunas de destilação, depende dos estágios de equilíbrio, que são dados pela base termodinâmica (Henley e Seader, 1981).

IV.1.1 - Destilação atmosférica

A destilação é responsável pelo fracionamento do óleo em diversos produtos tais como GLP, nafta, querosene, diesel, entre outros. O termo coluna atmosférica é dado a colunas de destilação que pressão de operação é a pressão atmosférica (em torno de 1 atm).

Devido à complexidade do óleo, comparável à complexidade do petróleo, a coluna atmosférica, denominada também como torre atmosférica, torna-se extremamente complexa. Os produtos da destilação do óleo são misturas de vários hidrocarbonetos, especificadas em

termos das temperaturas do ponto de bolha dessas frações conforme as normas estabelecidas (ensaio de destilação ASTM D86) (Yamanishi, 2007).

Essa coluna deve operar com um condensador. O vapor do topo da coluna é condensado, onde parte do líquido condensado volta à coluna como refluxo externo. Normalmente, nas colunas de processamento de óleo com essa natureza, não são projetados refervedores devido às altas temperaturas em que os estágios da seção de esgotamento podem alcançar. Além disso, as correntes laterais são enviadas para colunas de esgotamento (*stripping*). Dessa forma, os componentes mais leves da corrente lateral são removidos pelo vapor de água que é injetado no fundo da coluna e retornam à coluna principal no estágio acima da retirada. O produto é retirado na corrente de fundo das colunas de esgotamento (Yamanishi, 2007).

O óleo obtido pela reação FT é um óleo bem mais leve, apresenta uma viscosidade bem menor que os petróleos, portanto a coluna simulada para a separação do syncrude não terá as mesmas características de uma coluna usada normalmente em processamento de petróleo. Serão utilizados refervedores e não serão utilizadas as colunas de esgotamento.

Os pratos ou recheios são os dispositivos de contato líquido-vapor de uma coluna de destilação. Os dispositivos podem ser separados em três grandes grupos (Henley e Seader, 1981):

- Pratos sem *downcomers* (dispositivo de descida de líquido): são geralmente planos e contém furos através dos quais passam líquido e vapor intermitentemente e em contracorrente. Os tipos mais usados são: Pratos Turbogrid, Pratos Perfurados, Ripple Trays e Kittle Trays.
- Pratos com *downcomers*: reservam parte da área transversal da coluna para a descida de líquido ao prato imediatamente inferior, por gravidade. O nível de líquido é, geralmente, mantido por vertedores. Os pratos com *downcomers* se subdividem em: Pratos com borbulhadores (Bell Caps, Tunnel Caps, Uniflux e Montz) e Pratos Perfurados (Sieve Tray e Jet Tray).
- Recheios: Peças sólidas projetadas para aumentar a área de contato líquido-vapor. Os mais comuns são: Rasching Rings, Saddles e Pall Rings.

Pratos são sempre usados em colunas de grande diâmetro e em torres que tenham mais que 20 ou 30 estágios, por isso são usados na coluna atmosférica do presente trabalho. A eficiência das torres com recheios é normalmente mantida com o decréscimo do diâmetro

enquanto que as colunas com pratos diminuem a eficiência. As condições principais que favorecem o uso de recheio são (Henley e Seader, 1981): diâmetro da coluna pequeno (abaixo de 0,6 m), operações corrosivas e destilações com alto vácuo. As torres com pratos são escolhidas quando ocorre: colunas operando em pressões acima da atmosférica, vazões de líquido baixo, grande número de estágios e diâmetro ou serviços “sujos” visto que as colunas com pratos são mais fáceis de limpar.

Os pratos com borbulhadores são os dispositivos de contato líquido-vapor de uso mais frequente em colunas de destilação (Henley e Seader, 1981).

IV.2 - Caracterização da carga

A caracterização do óleo, analogamente à caracterização do petróleo cru, é feita através de ensaios de destilação. No presente trabalho, o *syncrude* apresenta uma composição estimada de hidrocarbonetos nas condições determinadas do processo, obtida por Kim et al (2009) através de simulações. Entretanto, na prática, nem sempre é possível obter a composição desse óleo, sendo necessária a caracterização por ensaios de destilação (Yamanishi, 2007).

O objetivo principal destes ensaios de destilação é a caracterização do óleo ou frações pelas faixas de temperatura de ebulição. Os ensaios de destilação são realizados de acordo com métodos padronizados por organizações tais como ASTM (Association Society for Testing and Materials) e IP (Institute of Petroleum). Será usada a curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro) como forma de caracterização.

A curva PEV (TBP – True Boiling Point) de destilação é representada em um gráfico de temperatura de ebulição em função da porcentagem vaporizada de uma amostra do óleo. Para construção da curva PEV, a carga (com a devida composição e condições) foi simulada no UNISIM, para fornecer os valores de porcentagem da fração vaporizada, dada a temperatura.

A curva PEV tem dois parâmetros fundamentais, são eles:

a) Ponto Inicial de Ebulição (PIE) ou IBP (Initial Boiling Point): é a temperatura na qual a fração ou o óleo cru começa a vaporizar. Por exemplo, quando se diz que o ponto inicial de ebulição de uma fração é de 185°C, significa que esta fração inicia sua vaporização a uma temperatura de 185°C em uma curva de ensaio de destilação (ASTM D86, por exemplo).

b) Ponto Final de Ebulição (PFE) ou EP (End Point): é a temperatura na qual a fração ou o óleo cru é completamente vaporizado.

IV.3 - Corte e frações

A temperatura em qualquer ponto da curva PEV representa o ponto de ebulição verdadeiro do material hidrocarboneto cuja respectiva porcentagem em massa foi vaporizada. Assim, cada material obtido pela destilação corresponde a um volume e uma temperatura que são determinados pela curva.

Para definir o ponto de corte (*cut point*), define-se PFE_L como a temperatura do ponto final de ebulição da fração mais leve (caracterizada pela curva PEV-TPB), isto é, a temperatura na qual 100% do volume da fração é vaporizada. E PIE_P como a temperatura do ponto inicial de ebulição da fração mais pesada (caracterizada pela curva PEV-TPB). A temperatura de corte será a média de PFE_L e PIE_P .

As principais frações obtidas como produto da destilação são: GLP, Nafta, Querosene, Diesel e Gasóleo. As faixas de temperatura variam de acordo com a refinaria ou a especificação do produto. A faixa de temperatura definida pela ASTM D86 é mostrada na tabela abaixo:

Tabela IV-1 - Faixas de temperatura de ebulição para as frações conforme ASTM D86.

Frações	Faixa de temperatura de ebulição ASTM D86
Nafta	Até 400°F (204°C)
Querosene	325°F - 550°F (163-288°C)
Diesel	350°F - 675°F (177-357°C)
Gasóleo Atmosférico	Maior que 675°F (357°C)

Fonte: (Yamanishi, 2007)

IV.4 - Descrição simplificada do processo de destilação estudado

O processo estudado envolve a separação direta da mistura de hidrocarbonetos obtida na reação FT (*syncrude*), através de uma coluna de destilação de pratos. O syncrude sai do reator Fischer-Tropsch a temperatura e pressão (255 °C e 30 bar) a corrente passa por válvulas redutoras de pressão, que reduzem também a temperatura da corrente. O óleo então é aquecido por um sistema de aquecimento visando sua vaporização parcial antes da entrada na coluna. A coluna de destilação de pratos opera com refulverdor e condensador parciais,

refluxo de fundo (Parte da corrente que deixa o refervedor) e refluxo de topo (parte da corrente que deixa o condensador).

O syncrude utilizado apresenta diferentes frações de hidrocarbonetos, que ao se agruparem em certas proporções constituem alguns derivados do petróleo como produtos leves, nafta, querosene, diesel e resíduo. Na intenção de obter esses derivados, a coluna opera com cinco retiradas:

- Produto de topo: vapor saturado, onde são retiradas as frações leves do óleo (fração vaporizada que deixa o condensador); e produto de topo, líquido saturado fração líquida que deixa o condensador parcial, onde é retirada a nafta;
- Duas retiradas laterais, onde são retirados o querosene e o diesel respectivamente;
- Uma retirada de fundo, onde são retirados os produtos mais pesados.

Um fluxograma básico do processo pode ser visto na Figura IV-1 abaixo.

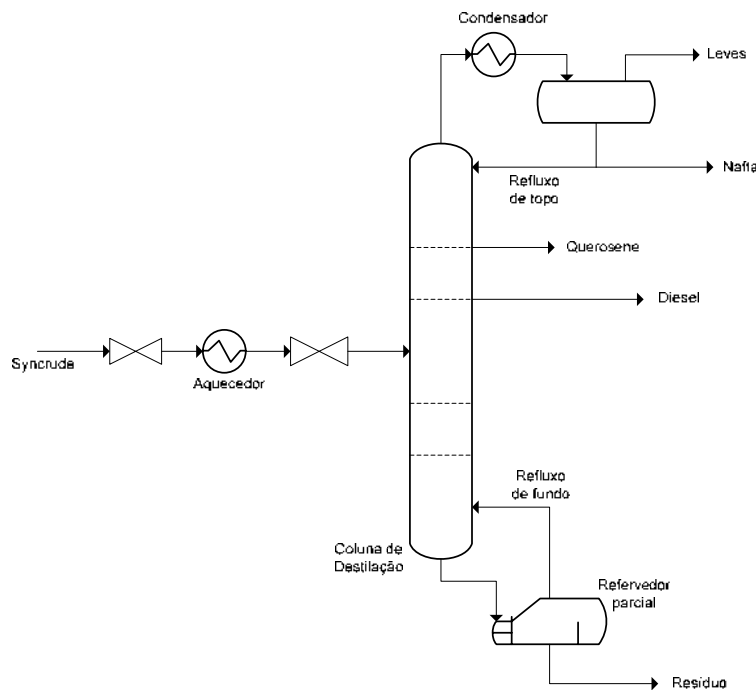


Figura IV-1 - Fluxograma básico do processo

O fluxograma básico para o processo foi reproduzido no ambiente do simulador UNISYS. As Figura IV-2 e Figura IV-3 representam, respectivamente, o fluxograma do processo e o arranjo do caso base da coluna de destilação adotados no estudo.

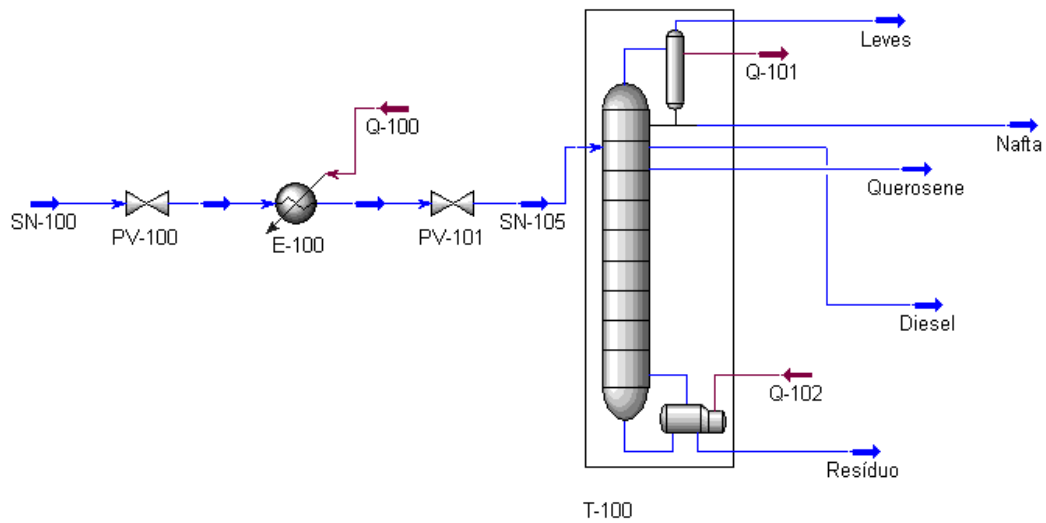


Figura IV-2 - Fluxograma do Processo no UNISYS

Na figura acima a corrente de energia Q-100, é a corrente de vapor d'água do aquecedor E-100, que é responsável pelo aquecimento da carga antes de entrar na coluna. As correntes Q-101 e Q-102 são as correntes de água de resfriamento do condensador e vapor d'água de aquecimento e vaporização do refeedor, respectivamente. As válvulas PV-100 e PV-101 são responsáveis pela quebra de pressão da corrente SN-100 (corrente de saída do reator FT). A corrente SN-105 representa a carga da coluna ajustada para as condições de alimentação.

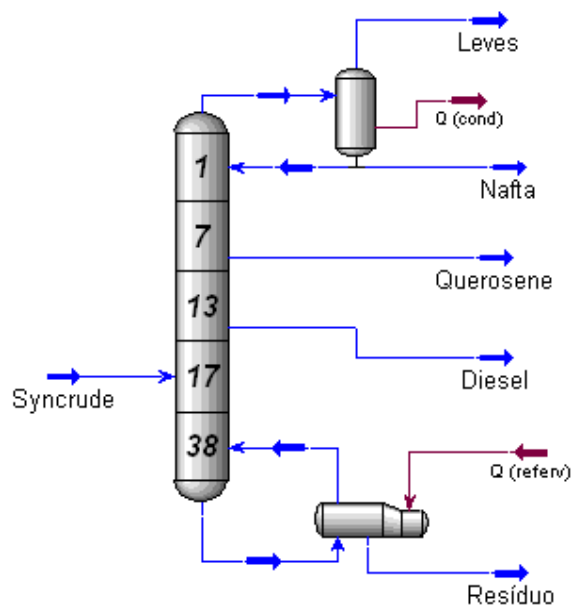


Figura IV-3 - Coluna de Destilação (caso base) no UNISIM

IV.5 - Especificação da carga

A especificação da carga que será usada na simulação foi determinada pela curva PEV e, a partir dela, foi feita a determinação dos pseudo-componentes no simulador. As etapas são descritas nos tópicos a seguir.

IV.5.1 - Composição da carga

A composição do *syncrude*, produto da reação FT, depende das condições de processo. O processo Fischer-Tropsch estudado por Kim et al (2009), para o reator de lama e catalisador de cobalto, com temperatura de 255°C. Como explicado anteriormente, a partir da curva do trabalho de Kim et al, obteve-se a fração mássica para cada tamanho de cadeia. Na tabela abaixo, w_n representa a fração mássica (em %) da cadeia de n carbonos.

Tabela IV-2 - Distribuição das cadeias

n	w_n (%)	Fração mássica	n	w_n (%)	Fração mássica
1	0,7452	0,0075	16	3,0268	0,0303
2	1,4028	0,0140	17	3,0278	0,0303
3	1,9230	0,0192	18	3,0488	0,0305
4	2,3253	0,0233	19	3,0942	0,0309
5	2,6276	0,0263	20	3,1679	0,0317
6	2,8462	0,0285	21	3,2736	0,0327
7	2,9958	0,0300	22	3,4155	0,0342
8	3,0895	0,0309	23	3,5973	0,0360
9	3,1394	0,0314	24	3,8234	0,0382
10	3,1561	0,0316	25	4,0982	0,0410
11	3,1491	0,0315	26	4,4267	0,0443
12	3,1269	0,0313	27	4,8142	0,0481
13	3,0972	0,0310	28	5,2668	0,0527
14	3,0666	0,0307	29	5,7913	0,0579
15	3,0414	0,0304	30	6,3953	0,0640

IV.5.2 - Curva PEV

Para a construção da curva PEV, a corrente acima especificada foi simulada no UNISIM, e os dados de porcentagem vaporizada (em massa) para cada temperatura foram obtidos.

Primeiramente, para determinar a temperatura inicial e final da curva, usou-se respectivamente, $\beta=0$ (Ponto de Bolha) e $\beta=1$ (Ponto de Orvalho). Assim, a temperatura inicial da curva foi $-45,04^{\circ}\text{C}$. Esse valor é coerente, pois se trata de uma mistura com muitos compostos leves. A temperatura final é de $383,5^{\circ}\text{C}$. Após essa determinação, foi construída a tabela de $T \times \beta$ contendo 50 pontos. A partir desses dados foi construído o gráfico abaixo, que representa a curva PEV a 1 atm.

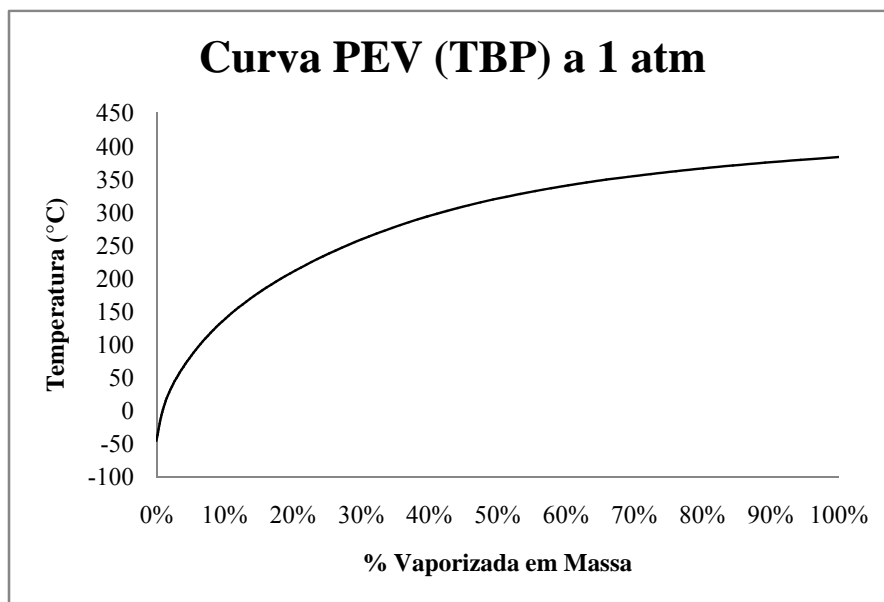


Figura IV-4 - Curva PEV (TPB) de destilação para o syncrude

IV.5.3 - Caracterização dos pseudo-componentes

A caracterização no UNISYS se dá através de pseudo-componentes. O pseudo-componente representa uma mistura de hidrocarbonetos de diferentes tamanhos de cadeia, determinados pela temperatura de ebulição dessa mistura.

Ao caracterizar a carga no simulador comercial UNISYS, o programa converte os dados de ensaio de destilação, nesse caso Curva PEV-TPB, em pseudo-componentes e determina uma série de propriedades físicas. Para tal caracterização, utiliza-se o pacote termodinâmico Peng-Robinson, ideal para a aplicação em petróleo, gás e petroquímicas.

A tabela abaixo mostra os pseudo-componentes estipulados pelo UNISYS e suas respectivas frações mássicas. O pseudo-componente mostra em seu nome o valor da temperatura normal de ebulição (em °C), por isso a sigla NBP (*Normal Boiling Point*).

Tabela IV-3 - Pseudo-componentes e respectivas frações mássicas.

Pseudo-componente	Fração mássica	Pseudo-componente	Fração mássica
NBP_-37	0,0024	NBP_191	0,0221
NBP_-22	0,0027	NBP_205	0,0242
NBP_-8	0,0032	NBP_219	0,0264
NBP_3	0,0041	NBP_234	0,0289
NBP_20	0,0053	NBP_248	0,0318
NBP_34	0,0066	NBP_262	0,0353
NBP_48	0,0079	NBP_277	0,0396
NBP_62	0,0089	NBP_291	0,0451
NBP_77	0,0099	NBP_305	0,0525
NBP_91	0,0109	NBP_320	0,0628
NBP_105	0,0120	NBP_334	0,0773
NBP_119	0,0133	NBP_348	0,0981
NBP_134	0,0148	NBP_363	0,1282
NBP_148	0,0165	NBP_377	0,1702
NBP_162	0,0183		
NBP_177	0,0202		

A partir da caracterização dos pseudo-componentes, o UNISIM propõe as frações de corte. Para a escolha *autocut*, foi obtida uma distribuição de ponto de corte mostrada na Figura IV-5 abaixo.

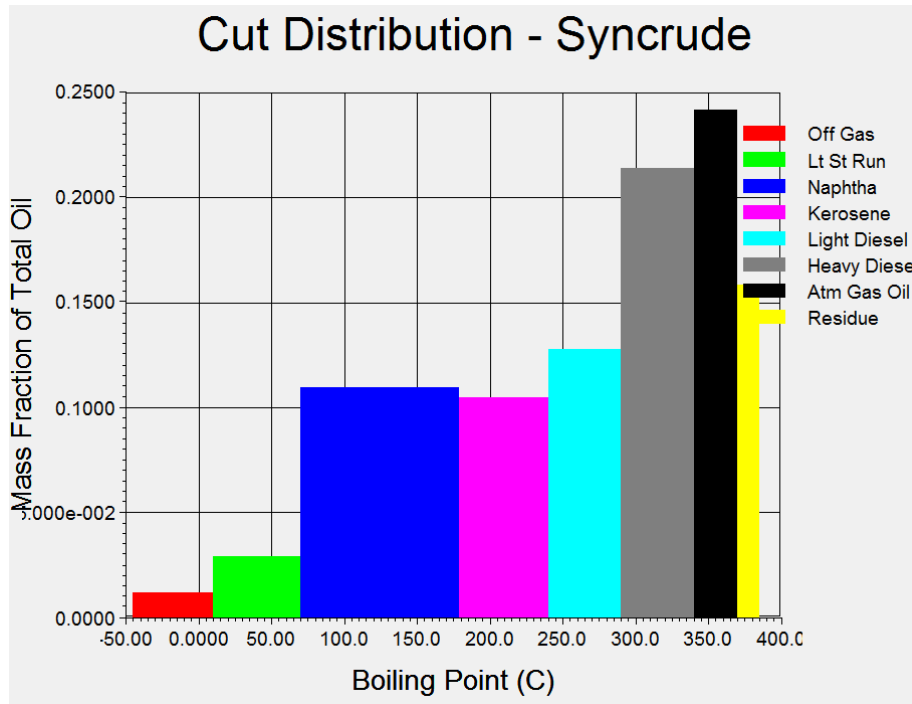


Figura IV-5 - Distribuição de corte das frações, obtida no UNISYS

A Tabela IV-4.A abaixo, representativa da figura, mostra a distribuição de cortes com as devidas temperaturas inicial e final de corte e a fração de cada corte.

Com o objetivo principal de obtenção de diesel, foi proposto no estudo unir algumas frações de corte, a fim de simplificar a separação das frações. A proposta é mostrada na Tabela IV-4.B.

Tabela IV-4 - Distribuição de corte das frações. (A) Obtida no UNISIM e (B) Proposta no estudo.

(A)	Temperatura de corte (°C)		Fração	(B)	Temperatura de corte (°C)		Fração
	Inicial	Final			Inicial	Final	
Off Gas	-44,97	10,00	0,0178	Leves	-44,97	10,00	0,0178
Lt St Run	10,00	70,00	0,0379	Nafta	10,00	180,00	0,1598
Naphtha	70,00	180,00	0,1219	Querosene	180,00	240,00	0,1086
Kerosene	180,00	240,00	0,1086	Diesel	240,00	340,00	0,3346
Light Diesel	240,00	290,00	0,1273	Resíduo	340,00	384,98	0,3791
Heavy Diesel	290,00	340,00	0,2073				
Atm Gas Oil	340,00	370,00	0,2297				
Residue	370,00	384,98	0,1494				

Com a devida caracterização da carga (composição determinada pelas frações dos pseudo-componentes), a corrente de alimentação da coluna de separação foi definida.

IV.6 - Detalhamento preliminar da coluna de destilação

O dimensionamento da coluna de destilação no UNISIM da HONEYWELL foi feito através de uma estimativa preliminar (embutida no programa), chamada *Shortcut Distillation*. Neste método é necessário especificar poucas informações como: corrente de entrada, correntes de saída de fundo e de topo, pressão de fundo e de topo desejadas na separação e composições do componente chave leve e chave pesado, além da razão de refluxo externa. Com estes dados o UNISIM realiza um dimensionamento preliminar da coluna atingindo as metas especificadas pelo usuário e calcula os parâmetros essenciais para o detalhamento completo da coluna no simulador, estes são:

- Número de estágios total
- Número mínimo de estágios
- Razão de refluxo externa de topo
- Razão de refluxo mínima
- Estágio ótimo de carga
- Temperatura de topo e de fundo

A limitação deste método é que ele não dimensiona colunas com retiradas, e como a proposta de estudo é a separação de 5 frações (sendo 2 frações retiradas no topo, 1 fração no fundo e 2 retiradas laterais), foram feitas três estimativas de coluna no método *shortcut*. Estes três testes foram feitos para avaliar a diferença entre as colunas quando as substâncias caracterizadas como chave leve e chave pesado eram alteradas.

O primeiro shortcut foi feito realizando um corte entre as frações de nafta e querosene, o segundo com um corte entre as frações de querosene e diesel e o terceiro com um corte entre as frações de diesel e resíduo. Cabe ressaltar que em todos os casos a vazão da corrente de entrada foi de 5400 barris por dia (vazão de acordo com uma planta GTL de pequena escala) e a fração vaporizada (β) da carga foi igual a 0,6. A Tabela IV-5 a seguir apresenta os resultados dos dimensionamentos preliminares.

Tabela IV-5 - Dimensionamentos Preliminares no *Shortcut Distillation*

Shortcut	1		2		3	
LK	NBP191	0.001501	NBP248	0.001648	NBP348	0.0033
HK	NBP177	0.001467	NBP234	0.001601	NBP334	0.0027
Pressão Condensador (atm)	1		1		1	
Pressão Refervedor (atm)	1.7		1.7		1.7	
Razão de refluxo	1.2		1.2		1.2	
Razão de refluxo mínima	0.768		0.615		0.335	
Numero mínimo de Estágios	20		18		16	
Número de estágios	38		32		24	
Estágio ótimo de carga	20		16		10	
Temp. condensador (°C)	35.26		46.95		66.03	
Temp. refervedor (°C)	302.39		340.86		391.05	

Os dados da tabela auxiliaram na escolha dos parâmetros iniciais para o projeto da coluna, porém o caso base difere em alguns valores do dimensionamento preliminar já que a coluna de destilação contém retiradas laterais e condensador parcial.

Na construção da coluna de destilação no UNISIM, uma das informações essenciais para a convergência do processo simulado é a especificação da coluna. Neste estudo foi utilizado *Component Recovery* ou “Recuperação de Componente” na saída como principal especificação. Neste tipo de especificação é determinada a porcentagem recuperada de um componente em estágios ou correntes de retiradas da coluna. Como no caso do syncrude as correntes de retirada lateral devem conter uma fração determinada de certos componentes, foi estipulado que o pseudo-componente recuperado na corrente de retirada era aquele que

apresentava uma temperatura normal de ebulição igual ou próxima da temperatura final de corte de cada fração proposto no estudo Tabela IV-4.B. A especificação final da coluna para o caso base pode ser vista na Tabela IV-6 abaixo.

Tabela IV-6 - Especificação final da coluna para o caso base

Coluna Atmosférica	
Número de estágios	38
Corrente	Posição de estágio
Alimentação	17
Leves	Condensador (topo)
Nafta	Condensador (fundo)
Querosene	8
Diesel	13
Resíduo	Referredor (fundo)
Condições da coluna	
Pressão de topo	1,22 bar
Pressão de fundo	1,72 bar
Temperatura de topo	99,67 °C
Temperatura de fundo	392,65 °C
Razão de refluxo	2,61
Carga térmica do condensador	1,14E+07 BTU/h
Carga térmica do refervedor	8,03E+06 BTU/h
% de componente recuperado	
Leves	80.0%
Nafta	90.0%
Querosene	70.0%
Diesel	95.0%
Resíduo	60.0%

Capítulo V - Simulação do Processo

V.1 - Ferramenta: Comunicação UNISIM -Excel

Devido ao alto número e grande complexidade dos cálculos realizados neste trabalho houve a necessidade do desenvolvimento de uma ferramenta para obtenção dos resultados gerados no simulador de forma rápida e eficaz. Uma das características do UNISIM é a possibilidade da criação de uma interface de comunicação com programas que utilizam a linguagem VBA (Visual Basic for Applications), como o Excel.

O programa desenvolvido em VBA permitiu que dados simulados no UNISIM pudessem ser transferidos de forma automática para o Excel, onde são visualizados e processados de forma a gerar resultados em tempo real, sem a necessidade de transferí-los manualmente. Com os dados extraídos do UNISIM, foi possível a cada caso simulado realizar cálculos como o diâmetro da coluna e o custo total do equipamento (ambos detalhados posteriormente).

O programa recebe os dados de entrada, para a simulação do caso em questão, pelo Excel e envia-os ao UNISIM onde a coluna é simulada e os resultados são gerados. Os resultados da simulação são extraídos do UNISIM e, visualizados e armazenados no Excel para cálculos posteriores. Para o cálculo do diâmetro, devido à necessidade de dados que não podem ser obtidos a partir da simulação da coluna, é necessário o processamento e preparação dos dados no Excel. Estes são posteriormente reenviados ao UNISIM que devolve ao Excel os dados requeridos para o cálculo. Após calculado o diâmetro da coluna é realizada a avaliação econômica para o caso. O programa então entra em loop alterando uma das variáveis de entrada no programa, até a obtenção de todos os resultados dependendo do número de simulações requeridas pelo usuário. A Figura V-1 abaixo representa o algoritmo do programa de comunicação UNISIM -Excel.

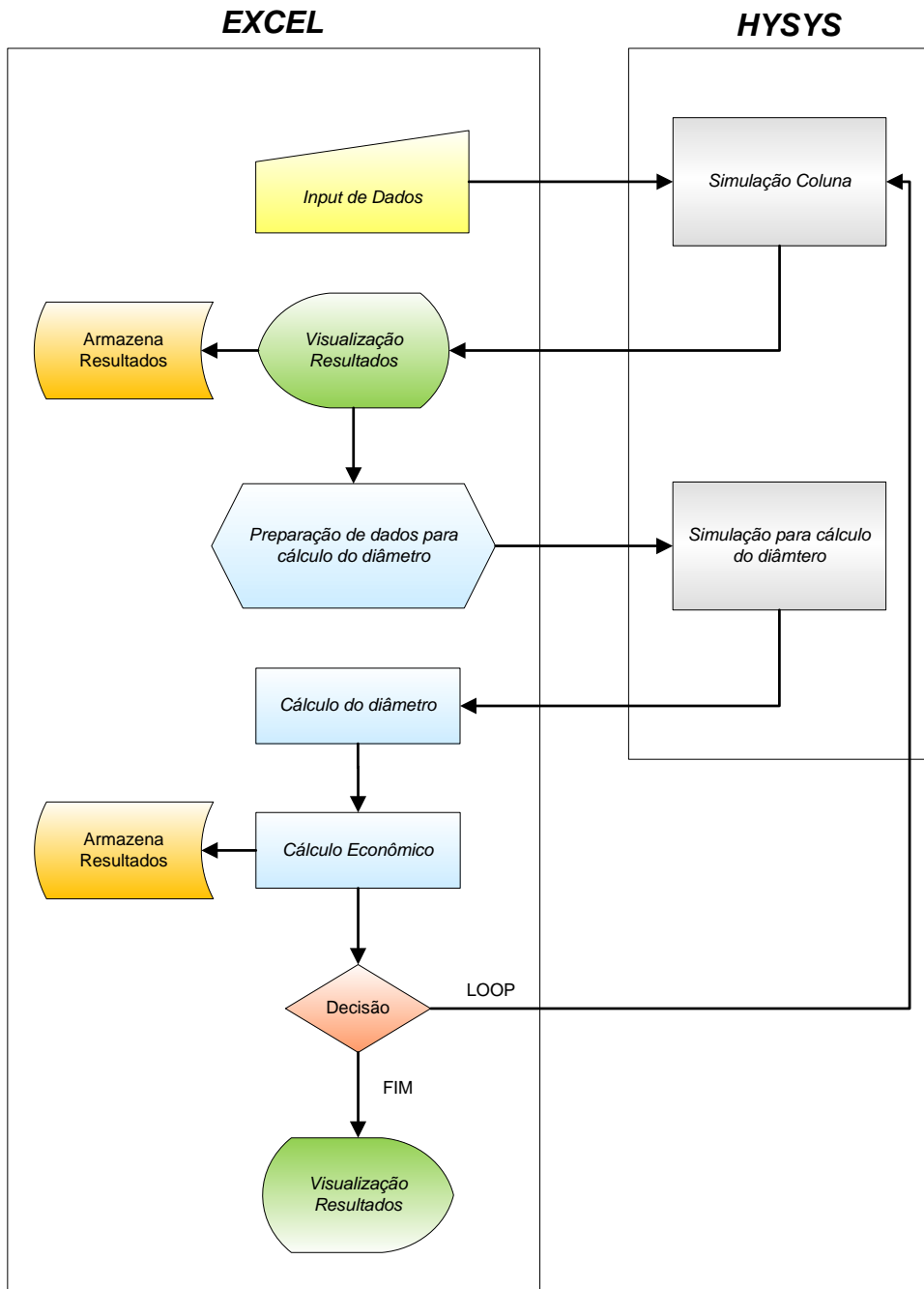


Figura V-1 - Algoritmo de Execução do Programa em VBA

Com os resultados armazenados no Excel é possível então determinar o caso que melhor adaptou-se ao objetivo do estudo.

V.2 - Cálculo do diâmetro da coluna

Para determinação do diâmetro da coluna foi utilizado o procedimento de Fair (1963, 1984, 1985), descrito em Henley & Seader. Trata-se de um método aproximado e pode ser aplicado somente a pratos com borbulhadores e perfurados. Para o cálculo, certas propriedades foram obtidas do UNISIM via comunicação UNISIM -Excel. E os cálculos foram realizados no Excel.

Nesse procedimento, o diâmetro deve ser estimado para o topo (D), a carga (F) e o fundo (B) separadamente. O diâmetro da coluna deverá ser o maior valor encontrado. As variáveis importadas do UNISIM são vazão de líquido (L), vazão de vapor (V), densidade do líquido (ρ_L), densidade do vapor (ρ_V), e tensão superficial (σ). Todas essas propriedades devem ser estimadas na posição e nas condições onde será calculado o diâmetro, assim, as propriedades devem ser estimadas para o topo, carga e fundo.

Primeiramente, deve-se estimar a velocidade de vapor que causa o inundamento (*flooding*) devido ao excessivo arraste. Essa velocidade é multiplicada por um fator para prevenir esse arraste excessivo. Para essa estimativa, faz-se necessário o cálculo de alguns parâmetros, como descrito abaixo.

1. Determinação de F_{LV} pela equação:

$$F_{LV} = \frac{L}{V} \left(\frac{\rho_L}{\rho_V} \right)^{1/2}$$

Onde L e V são fluxo mássico da fase líquido e vapor, respectivamente, no ponto onde está sendo calculado o diâmetro.

2. Estimativa do espaçamento entre os pratos: O espaçamento normalmente está entre 12 a 16 in para colunas com diâmetro de até 5 ft. Se o diâmetro for maior que 5 ft, usa-se espaçamento entre 18 e 24in. Para efeito de cálculo, restringimos as opções em 12, 15 ou 18in.

3. O parâmetro F_{LV} e o espaçamento são necessários para determinação de C_{SB} pela correlação de Brown and Sounders, através do diagrama abaixo. Onde o parâmetro C_{SB} é o fator de capacidade de Sounder-Brown.

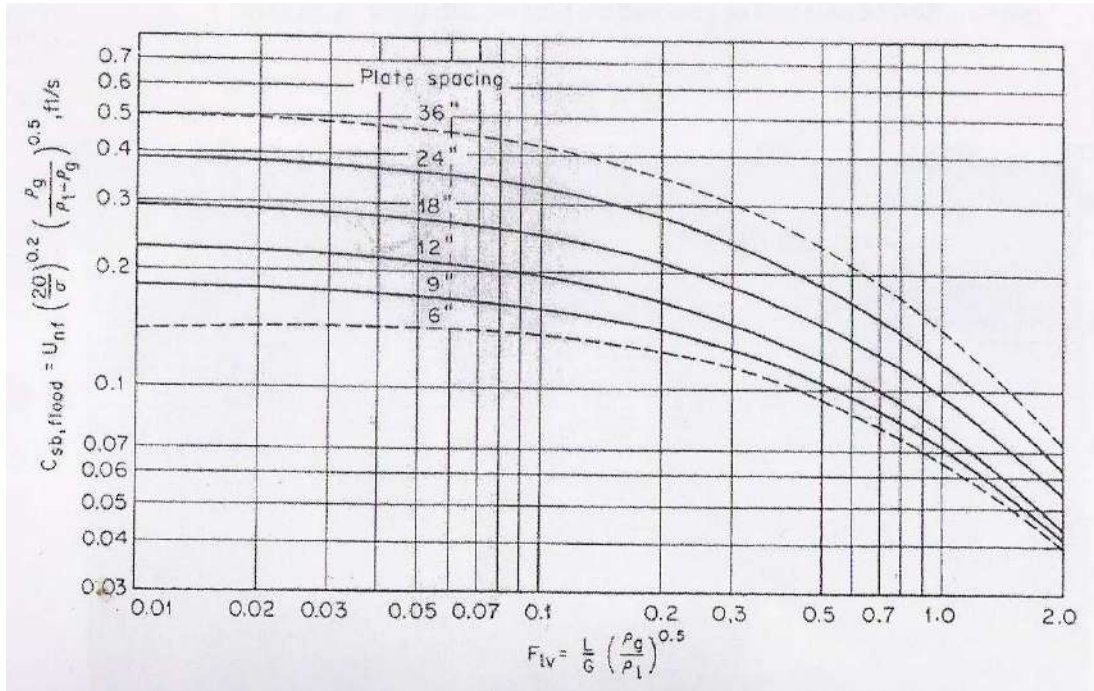


Figura V-2 - Fator de capacidade para flooding

Fonte: (Fair & Matthews, 1958)

Para automatizar o cálculo no Excel, foi utilizado novamente o software MarkGraph. Obteve-se assim, a tabela com os dados de F_{LV} x C_{SB} para os espaçamentos de 12 e 18 in. A tabela contém 135 pontos para cada curva, sendo assim para qualquer valor que não esteja na tabela, uma interpolação fornecerá um valor muito próximo ao real. A interpolação inclui ainda o cálculo do espaçamento médio de 15in.

4. Dado C_{SB} , corrige-se o parâmetro com a tensão superficial σ , dada em *dyna/cm*:

$$K = C_{SB} \left(\frac{\sigma}{20} \right)$$

5. O cálculo da velocidade de *flooding* é dado pela equação:

$$u_{flood} = K \left(\frac{\rho_L - \rho_V}{\rho_V} \right)^{1/2}$$

6. Determinação da velocidade de operação:

$$u_{op} = (\text{fração}) * u_{flood}$$

Normalmente, usa-se fração igual a 0,75.

7. A determinação do diâmetro é dada então por:

$$D = \left(\frac{4 * V}{\pi * \eta * \rho_v * u_{op} * 3600} \right)^{1/2}$$

Onde η está entre 0,85 e 0,95, foi usado o valor médio de 0,9.

8. Encontra-se, portanto os três diâmetros (topo, carga e fundo) e o maior valor será o diâmetro calculado.

V.3 - Cálculo do custo do processo de separação

Para a avaliação econômica foi utilizado um modelo simplificado para determinar o custo da separação do syncrude em uma coluna de destilação. O cálculo completo do custo é descrito no livro de Perlingeiro (2005).

No estudo, o custo total do processo de separação compreende somente o custo da coluna de destilação, o custo do condensador e do refeedor e o custo com o consumo de utilidades (divido em utilidades frias e quentes).

Para atualização dos preços para o ano vigente, foi utilizado o índice Marshal & Swift. Os dados utilizados na estimativa de custo são baseados em preços de 1968, quando o valor do índice M&S era 280.

- Coluna de destilação

Primeiramente, é calculado o custo do casco da coluna, que considera as suas dimensões principais, dado por:

$$C_{casco} = \frac{M\&S}{280} 101,9 D^{1,066} H^{0,802} (2,19 + F_C) \text{ [US\$]}$$

Onde D é o diâmetro (ft), H a altura (ft) e F_c um fator de correção calculado a partir de fatores que levam em conta a pressão de projeto (F_p) e o material do casco da coluna (F_m).

$$F_C = F_p F_m$$

Os valores dos fatores de correção podem ser encontrados nas tabelas a seguir:

Tabela V-1 - Fator de correção para a pressão de projeto

Pressão de Projeto (psi)	até 50	até 100	até 200	até 300	até 500	até 700	até 1000
F_p	1,00	1,05	1,15	1,20	1,45	1,80	2,50

Tabela V-2 - Fator de correção para a o material do casco da coluna

Material do casco	Aço Carbono	Aço Inoxidável	Monel	Titânio
F_m	1,00	2,25	3,89	4,25

O custo dos componentes internos da coluna pode ser estimado como 20% do custo instalado do casco. Assim, depois de calculado o custo do casco, esse valor deve ser multiplicado por 1,2 para ter o custo total da coluna.

- Custo do Refervedor

O custo do refervedor é dado pela equação abaixo:

$$C_{ref} = \frac{M\&S}{280} (328) \left(\frac{Q_c}{3000} \ln \frac{T_b - 90}{T_b - 120} \right)^{0,65} \quad [US\$]$$

Onde Q_c é a carga térmica do condensador (BTU/lb) e T_b , a temperatura de bolha do destilado (°F).

- Custo dos Condensadores

De forma análoga, o custo do condensador é dado por:

$$C_{cond} = \frac{M\&S}{280} (328) \left(\frac{Q_R}{11250} \right)^{0,65} \quad [US\$]$$

Onde Q_R é a carga térmica do refervedor (BTU/lb).

- Custo do consumo de utilidades

C_{util} representa o custo das utilidades como água de resfriamento e vapor de aquecimento utilizado no processo de separação, mais especificamente no condensador e refervedor da coluna.

- *Para utilidades quentes:*

$$C_{util- quente} = (8,74)10^{-4} Q_R C_v \frac{f_o}{8,150} \quad [US\$/a]$$

Onde Q_R é a carga térmica do refervedor (BTU/lb) e C_v é o custo do vapor e f_o é o fator de operação da instalação [h/a].

○ Para utilidades frias:

$$C_{util-frio} = (3,26)10^{-4}Q_cQ_a \frac{f_o}{8,150} \quad [US\$/a]$$

Onde Q_c é a carga térmica do condensador (BTU/lb) e Q_a é o custo a água e f_o é o fator de operação da instalação [h/a].

Os parâmetros utilizados para os cálculos estão na tabela abaixo.

Tabela V-3 - Parâmetros usados para cálculo do custo do processo de separação.

Descrição	Parâmetro	Valor	Justificativa
Índice Marshal & Swift	M&S	476	Fonte: (Pereira e Robertson, 2008).
Fator de correção devido a pressão de projeto	Fp	1,0	Segundo a Tabela V-1, é o valor usado para pressões de até 50 psi.
Fator devido ao material da coluna	Fm	1,0	Segundo a Tabela V-2, é o valor usado para material de aço carbono.
Custo do vapor	Cv	60000 \$/MW ano	Fonte: (Queirós, Ahón e Costa, 2007).
Custo da água	Qa	6000 \$/MW ano	Fonte: (Queirós, Ahón e Costa, 2007).

V.4 - Variáveis de projeto

Com o objetivo de obter uma análise de sensibilidade para a coluna de separação do diesel, é necessário escolher variáveis. Essas variáveis, ao serem alteradas, modificam não só as condições das correntes de saída da coluna, mas também algumas de suas características físicas como o diâmetro e condições de operação, como carga térmica do refeedor e do condensador. Logo esta variação altera indiretamente os parâmetros de avaliação dos resultados, como custo da coluna e rendimento da separação de diesel.

Variáveis típicas em dimensionamento e simulação de colunas são: razão de refluxo, estágio de carga, estágio de retirada, número de estágios entre outras. No presente estudo foram escolhidas somente três:

- Estágio de Carga
- Estágio de Retirada do Diesel
- Fração vaporizada da carga (β)

A variação do estágio de carga é um importante fator a ser avaliado em colunas de separação, pois dependendo do objetivo da separação existe um estágio de alimentação ótimo. Dependendo do estágio de alimentação, a separação pode ser obtida com um número maior ou menor de estágios e evitado o *pinch* (estrangulamento), onde as composições especificadas nas retiradas não podem ser atingidas.

A variação no estágio de retirada da coluna afeta a composição da corrente de saída daquele estágio, que conseqüentemente altera as especificações da fração desejada na retirada, já que existe um perfil de composição em cada estágio ao longo da coluna.

A fração vaporizada (β) é uma das variáveis de projeto que alteram, além da eficiência da separação, as vazões de líquido e vapor no interior da coluna. Estas vazões estão ligadas especialmente à razão de refluxo e ao diâmetro da coluna.

No estudo da coluna, as variações nos estágios de carga e retirada foram feitos diretamente, alterando as especificações da coluna no UNISIM. Já o β , como é uma propriedade da carga e não da coluna, é alterado aumentando ou diminuindo a carga térmica do aquecedor da carga antes da entrada na coluna.

Com a utilização do programa desenvolvido em VBA, é possível realizar uma ampla exploração de diferentes casos na busca do melhor arranjo da coluna. Os estágios de carga e retirada, por razões de convergência do UNISIM, não se afastam muito do caso base, variando um estágio para cima e um estágio para baixo. No entanto os valores de β cobriram uma grande faixa acima e abaixo do valor no caso base. As Tabela V-4 e Tabela V-5 apresentam os valores escolhidos das variáveis de projeto.

Tabela V-4 – Estágios de Carga e Retirada do Diesel

Estágio de carga	16	17	18
Estágio de Retirada do Diesel	12	13	14

Tabela V-5 – Valores de β

Corrente de Entrada	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9
----------------------------	-----	------	-----	------	-----	------	-----	------	-----	------	-----

Capítulo VI - Resultados e Discussão

Esse capítulo apresenta os resultados das simulações da coluna de destilação no UNISIM e a discussão, apontando para o melhor caso simulado.

Na primeira parte do capítulo, foi realizado um estudo da influência das variáveis de projeto sobre os parâmetros de avaliação da coluna. As simulações foram feitas em estado estacionário, mantendo-se uma série de especificações constantes e fixas, enquanto que somente uma variável de estudo foi alterada de cada vez. Desta forma, é possível avaliar o impacto da variável manipulada sobre cada parâmetro de avaliação. Os parâmetros de avaliação escolhidos foram: custo total da coluna, diâmetro da coluna, carga térmica (do condensador e refulvador) e a recuperação de diesel.

Na segunda parte, foram feitas as combinações dos diversos valores das variáveis estudadas, gerando ao todo 99 casos de simulação. Dentre esses casos, foram selecionados os casos de menor custo e maior rendimento de diesel.

VI.1 - Resultados do caso base

O estudo da influência das variáveis de projeto partiu de um caso base, em que as especificações foram explicadas no capítulo anterior e estão resumidas na Tabela IV-6. No caso base as variáveis estudadas têm os seguintes valores:

Tabela VI-1 - Valores das variáveis estudadas no caso base

Estágio de carga	17
Estágio de Retirada do Diesel	13
Fração vaporizada (β)	0,6

Os principais resultados da simulação do caso base são apresentados abaixo. A Figura VI-1 apresenta o perfil de temperatura na coluna em função dos estágios e a Tabela VI-2 os principais resultados simulação do caso base.

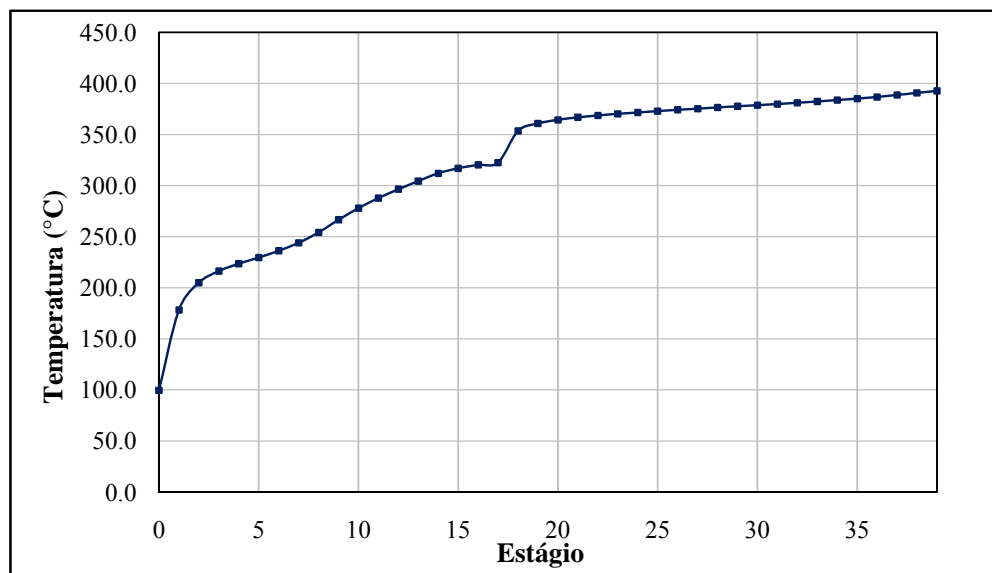


Figura VI-1 - Perfil de temperatura ao longo da coluna para o caso base

Tabela VI-2 – Resultados da simulação do caso base

Parâmetros avaliados		
Carga térmica condensador	BTU/h	1,15E+07
Carga térmica refeedor	BTU/h	8,05E+06
Diâmetro da coluna	m	4,15
Custo total	\$	1.565.732,96
Diesel recuperado ²	%	63
Propriedades físicas do diesel na corrente de retirada		
Massa específica a 20°C	kg/m3	845,87
Viscosidade a 40°C	cSt	5,69

Dentre os resultados, dois parâmetros são importantes na determinação da caracterização do diesel: viscosidade e densidade. Os valores encontrados para o caso base mostram que o diesel produzido na separação tem densidade dentro dos valores estipulados pela ANP e a viscosidade não. A Resolução da ANP n° 32 (16/10/2007) prevê valores de 820 a 850 kg/m³ (a 20°C) para a massa específica e de 2,0 a 5,0 cSt (a 40°C) para a viscosidade.

² A porcentagem de diesel recuperado foi calculada dividindo-se a vazão da corrente de retirada de diesel pela vazão de diesel na entrada. A vazão de diesel na retirada foi calculada somando-se as frações mássicas dos pseudo-componentes presentes na corrente, que representam a fração de diesel, e multiplicando-a pela vazão total de retirada. A mesma metodologia foi utilizada para calcular a vazão de diesel na entrada da coluna.

VI.2 - Influência da fração vaporizada (β)

Para avaliar a influência da fração vaporizada sobre os parâmetros de avaliação, as simulações foram realizadas mantendo todas as especificações constantes em torno do caso base, exceto a fração vaporizada.

As Figura VI-2 a Figura VI-5 apresentam os principais resultados obtidos nessa avaliação da fração vaporizada. Para efeito de comparação do comportamento do parâmetro de avaliação, em cada figura foram mostrados três casos, exceto para a avaliação da carga térmica. A legenda mostra o valor do estágio de carga (F) e o valor do estágio de retirada do diesel (S) para cada caso.

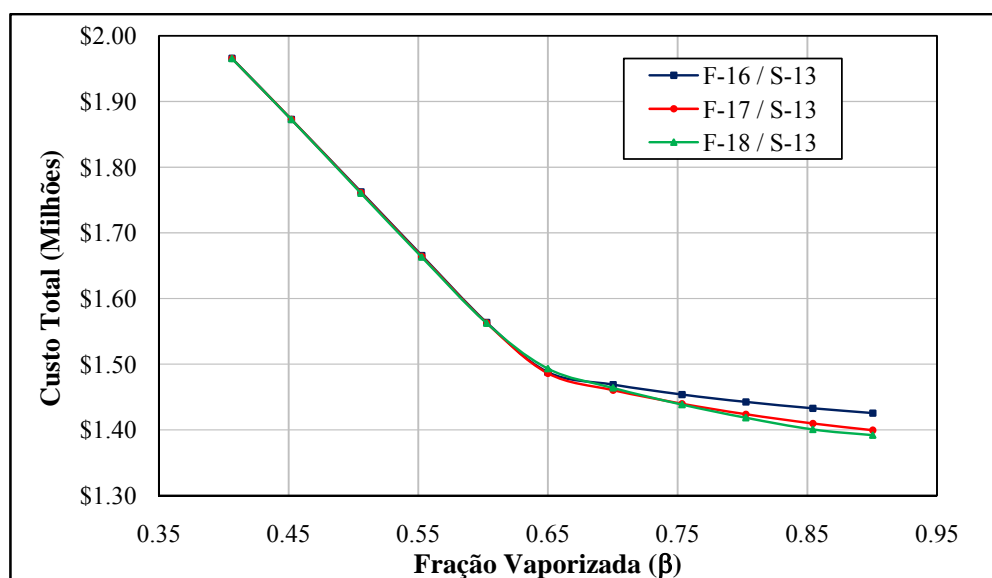


Figura VI-2 – Influência da variação de β sobre o custo total

Pela análise do gráfico, observa-se que com o valor de β inferior a 0,65 o comportamento dos casos não se distinguem e a curva é descendente e bem inclinada, mostrando que para um pequeno aumento de β , o custo diminui significativamente. A partir de $\beta=0,65$, a influência da fração vaporizada sobre o custo é menor, entretanto já é possível perceber que os menores custos são atingidos com valores de β maiores que 0,65.

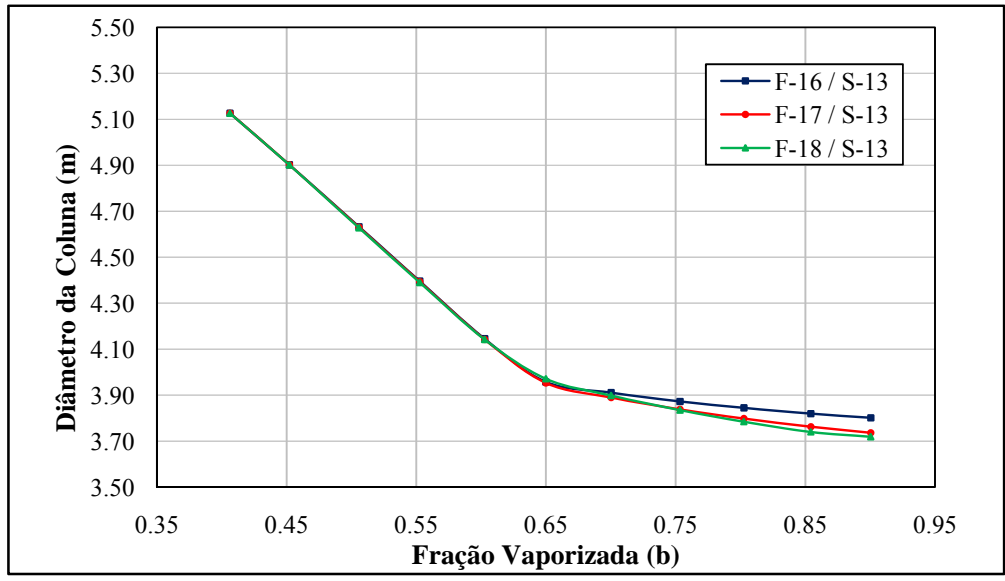


Figura VI-3 - Influência da variação de β sobre o diâmetro da coluna

Como indica a Figura VI-3, o custo da coluna depende principalmente de suas dimensões (diâmetro e altura) logo a variação de β sobre o diâmetro da coluna e sobre o custo tem comportamentos semelhantes.

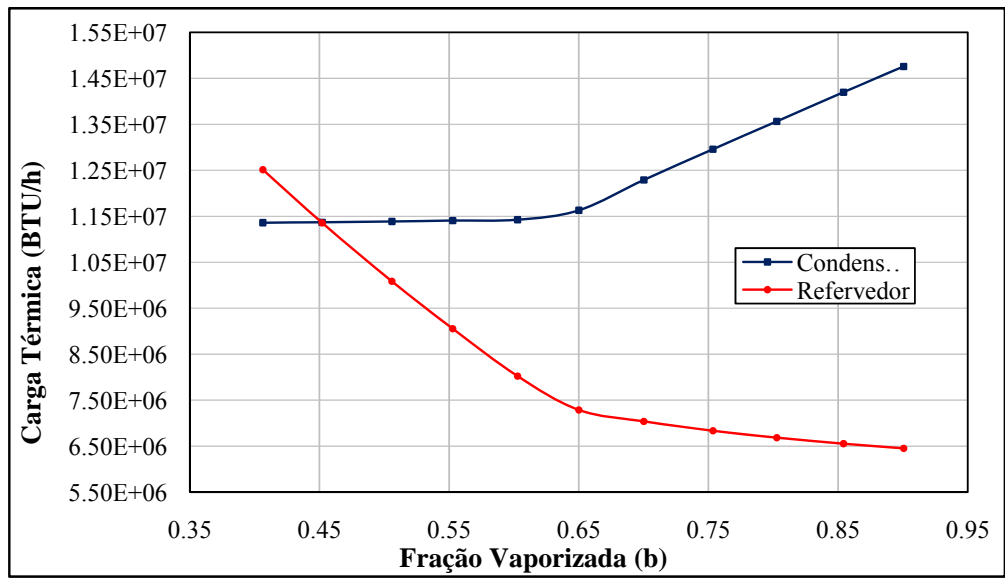


Figura VI-4 - Influência da variação de β sobre a carga térmica

A variação da fração vaporizada da carga impacta significativamente na carga térmica do condensador e do refervedor. Isso porque, se a carga entra muito vaporizada, a carga térmica necessária para condensar o vapor de topo será maior e a carga térmica para vaporizar o líquido de fundo será menor. Entretanto, percebe-se que para β inferior a 0,65 não

há grandes variações na carga térmica do condensador, enquanto que a carga térmica do refeedor diminui significativamente com o aumento de β . Assim, uma avaliação preliminar para minimização da carga térmica global, mostra que o melhor valor de β seria 0,65, visto que a carga térmica do condensador ainda não sofreu aumento e a carga térmica do refeedor, a partir desse ponto, diminui pouco.

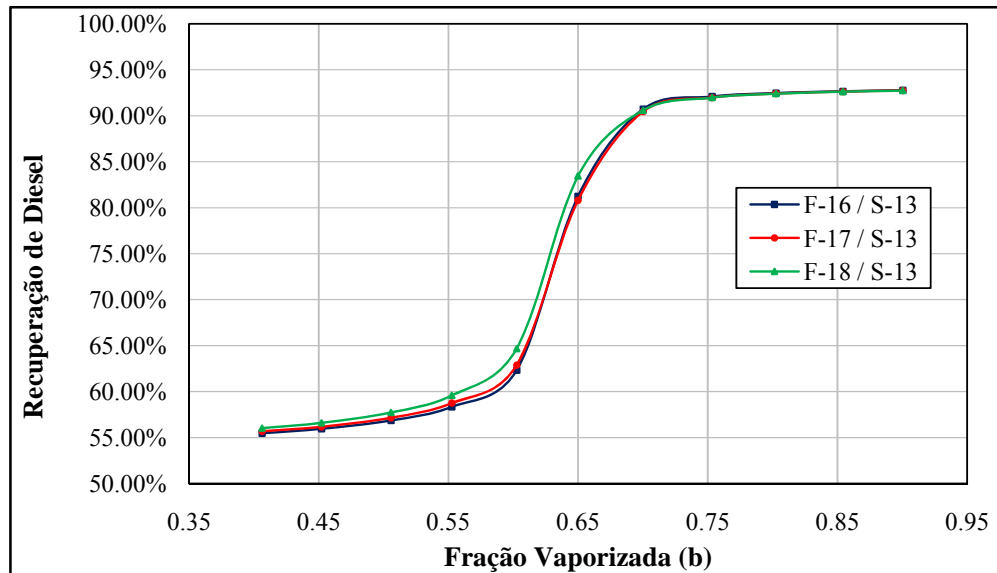


Figura VI-5 - Influência da variação de β sobre a recuperação de diesel

Para os três casos avaliados, o gráfico mostra que, para um aumento de beta, há uma maior recuperação de diesel.

Como os resultados foram mais significativos para valores de beta maiores, nas próximas avaliações o valor de beta será fixado em 0,9, que propiciará uma melhor avaliação dos parâmetros.

VI.3 - Influência do estágio de carga

Nesse caso, as especificações foram mantidas constantes, exceto pelo estágio de carga. As Figura VI-6 a Figura VI-9 apresentam os principais resultados obtidos nessa avaliação. Para cada figura (exceto pela avaliação da carga térmica) foram mostrados três casos, em que S representa o valor do estágio de retirada de diesel e β é a fração vaporizada.

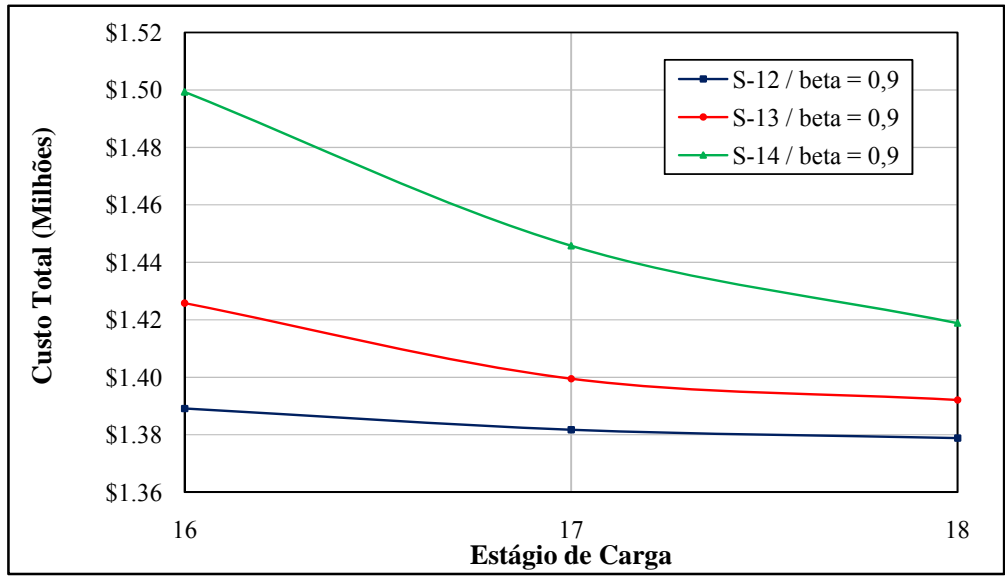


Figura VI-6 - Influência da variação do estágio de carga sobre o custo total

O gráfico mostrou que para um valor maior de estágio de carga (entrando mais ao fundo da coluna), o custo será menor. No caso em que o estágio de retirada é igual a 12, não houve muita variação, entretanto, para o caso em que o estágio de retirada é igual a 14, a variação é mais significativa.

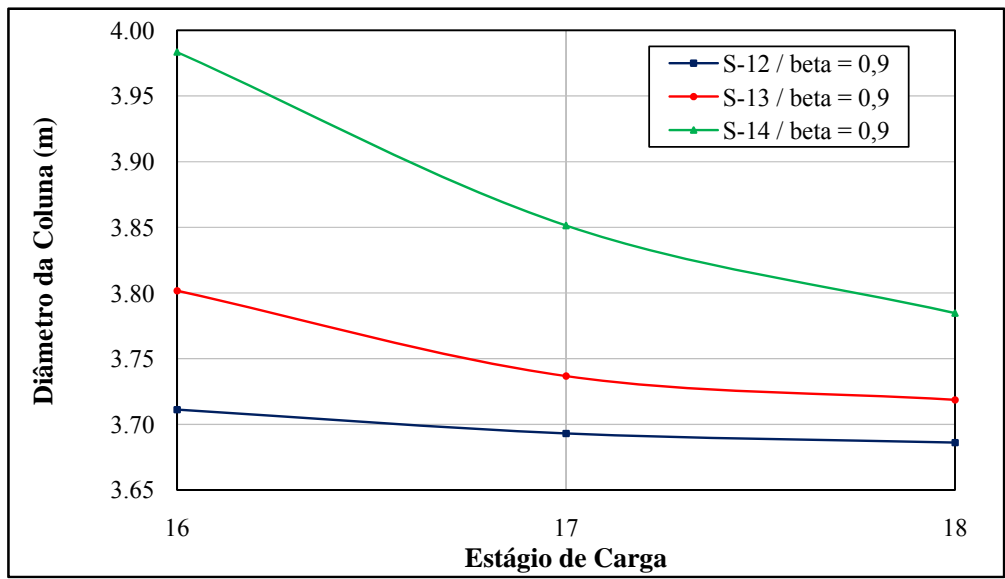


Figura VI-7 - Influência da variação do estágio de carga sobre o diâmetro da coluna

O comportamento do diâmetro da coluna em relação ao estágio de carga é análogo ao comportamento do custo da coluna já que o diâmetro é um parâmetro que afeta o custo diretamente.

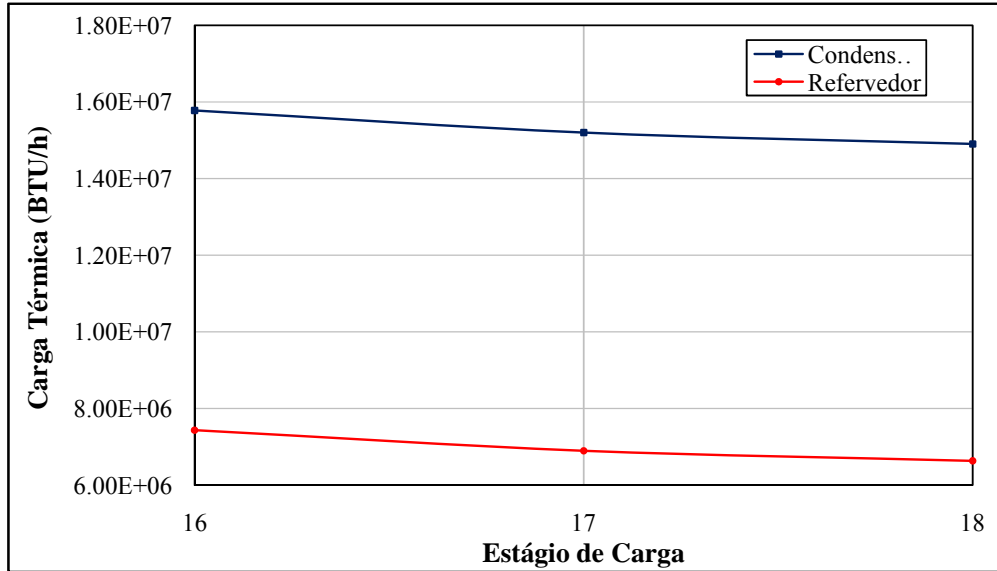


Figura VI-8 – Influência da variação do estágio de carga sobre a carga térmica

Houve pouca variação da carga térmica, tanto para condensador quanto para refervedor, ao variar o estágio de carga, como mostrado na Figura VI-8. Este comportamento já era esperado, pois a alteração do estágio de carga não tem conexão direta com a carga térmica.

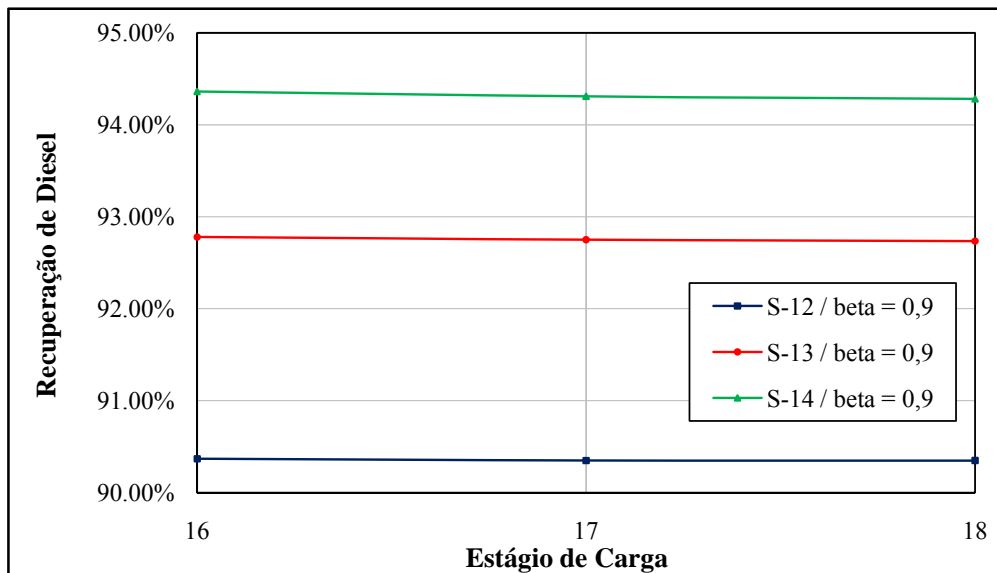


Figura VI-9 – Influência da variação do estágio de carga sobre a recuperação de diesel

O resultado da Figura VI-9 mostra que o estágio de carga não afeta na recuperação do diesel, porém os três casos diferem significativamente, indicando que a recuperação depende do estágio de retirada.

VI.4 - Influência do estágio de retirada

As especificações, nesse item, foram mantidas constantes, exceto pelo estágio de retirada de diesel. As Figura VI-10 a Figura VI-13 apresentam os principais resultados obtidos nessa avaliação. Na legenda dos gráficos, F representa o valor do estágio de carga e $beta$ é a fração vaporizada.

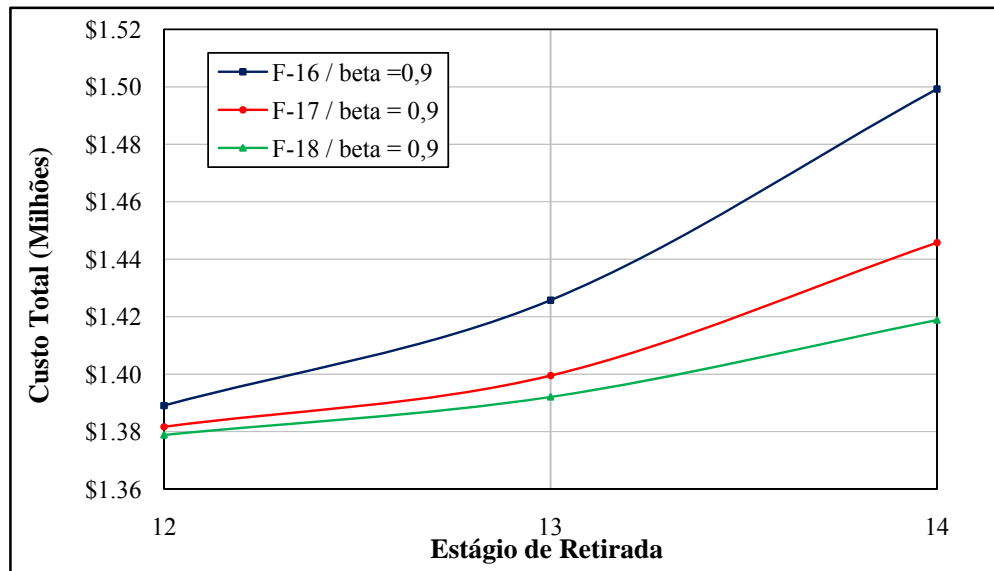


Figura VI-10 - Influência da variação do estágio de retirada sobre o custo total

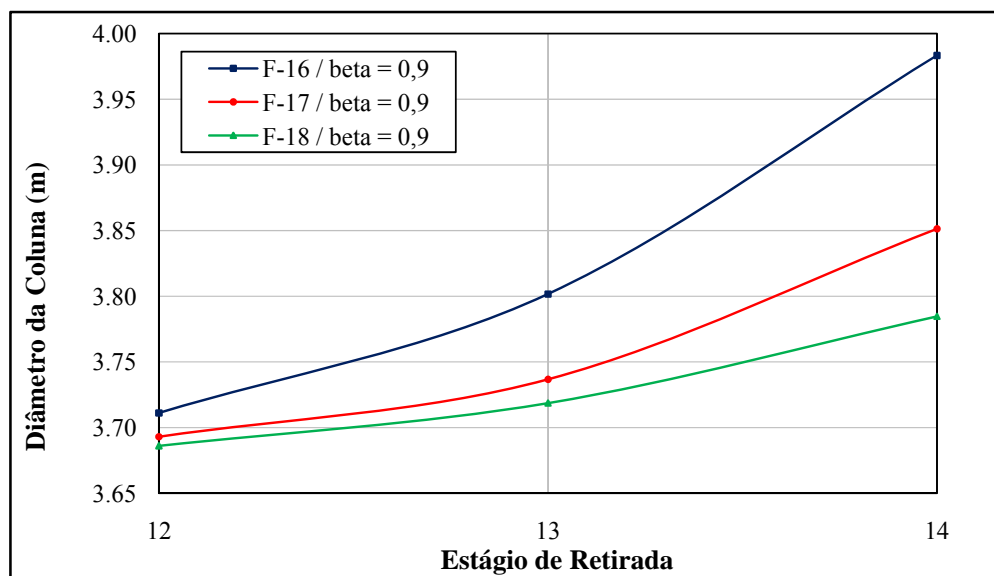


Figura VI-11 - Influência da variação do estágio de retirada sobre o diâmetro da coluna

Os gráficos que apresentam a influência do estágio de retirada no custo e no diâmetro tem o mesmo comportamento devido à relação direta entre estes dois parâmetros. Uma explicação para o aumento do custo quando o estágio de retirada se aproxima do topo da coluna é que esta variação aumenta a razão de refluxo, que altera as vazões de líquido e vapor no interior da coluna, alterando assim o diâmetro e o custo.

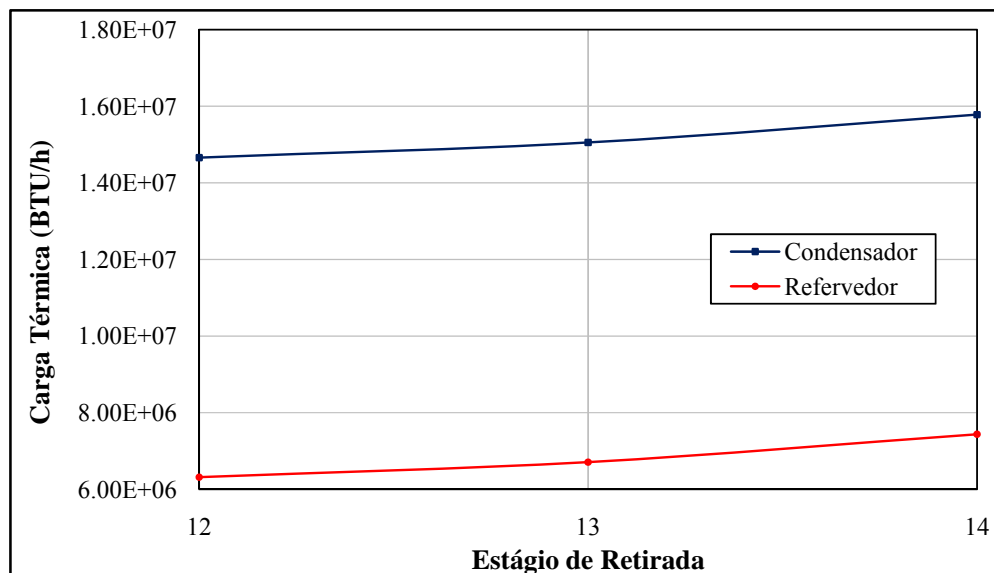


Figura VI-12 – Influência da variação do estágio de retirada sobre a carga térmica

Da mesma forma que a variação do estágio de carga, a variação do estágio de retirada não alterou significativamente a carga térmica, confirmado que o estágio de retirada não impacta diretamente a carga térmica.

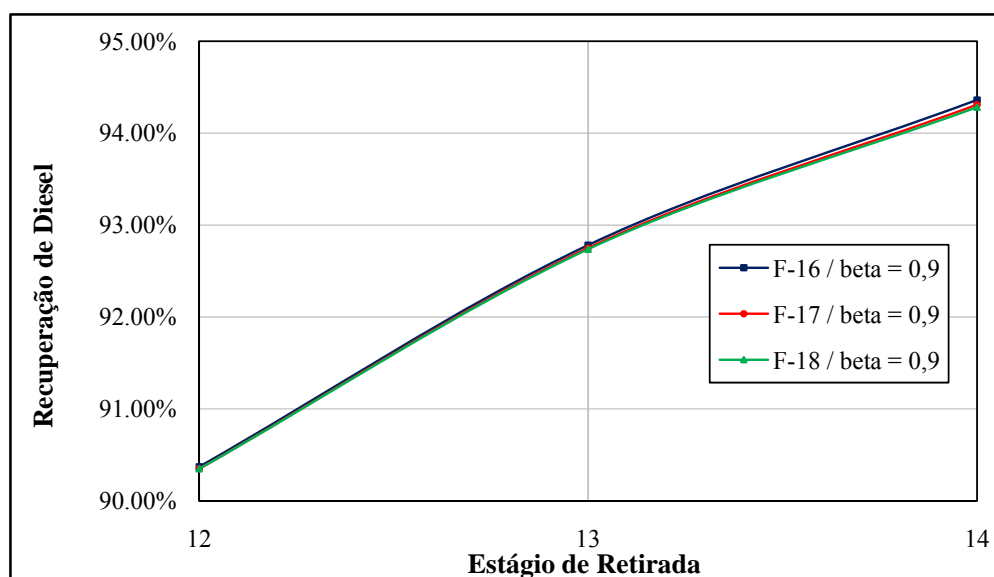


Figura VI-13 - Influência da variação do estágio de retirada sobre a recuperação de diesel

O gráfico acima mostra que o estágio de retirada afeta significativamente a recuperação de diesel e que os comportamentos de diferentes casos são muito semelhantes. Pode-se concluir então que, em termos de recuperação de diesel, a escolha do estágio de retirada não depende da escolha do prato de carga, a não ser que o estágio de retirada deve estar sempre acima da carga.

VI.5 - Avaliação global dos resultados

A avaliação global dos resultados consistiu na determinação da melhor configuração da coluna de separação do diesel, em meio aos 99 casos simulados. A determinação foi baseada primeiramente no custo total da coluna de separação e depois na recuperação de diesel. Os resultados da Tabela VI-3 abaixo mostram que a configuração da coluna que gera o menor custo difere da configuração que resulta numa maior recuperação de diesel.

Tabela VI-3 – Configurações de menor custo e maior recuperação de diesel

	Mínimo Custo	Máx Recuperação
Estágio de Carga	18	16
Estágio de Retirada - Diesel	12	14
β_{carga}	0,90	0,90
T topo (°C)	93,66	92,62
T fundo (°C)	392,60	392,29
P topo (bar)	1,22	1,22
P fundo (bar)	1,72	1,72
Razão de refluxo	4,37	5,02
H	11,58	11,58
D	3,69	3,98
Qr (BTU/h)	6,15E+06	7,44E+06
Qc (BTU/h)	1,44E+07	1,58E+07
Custo Total (\$)	R\$ 1.378.859,67	R\$ 1.499.261,00
% de diesel recuperado	90,35%	94,36%
ρ (kg/m ³) @ 1 bar, 20°C	839,29	840,37
ν (cSt)	4,52	4,76

Para a determinação da melhor coluna de separação deveria ser feita uma análise do lucro do investimento, porém neste estudo essa análise não foi realizada devido a falta de dados econômicos da tecnologia GTL por ser um processo ainda não utilizado em grande escala para a produção de diesel.

Outros parâmetros importantes no dimensionamento da coluna e na verificação da qualidade do produto obtido são respectivamente: a razão de refluxo da coluna e as propriedades físicas do diesel obtido na corrente de saída.

Valores típicos de razão de refluxo devem variar em torno de 1,2 a 1,5, porém valores acima destes são aceitáveis desde que não ultrapassem 5,0. A Figura VI-14 a seguir mostra que ao longo de todos os casos analisados a razão de refluxo ultrapassou o limite máximo uma única vez.

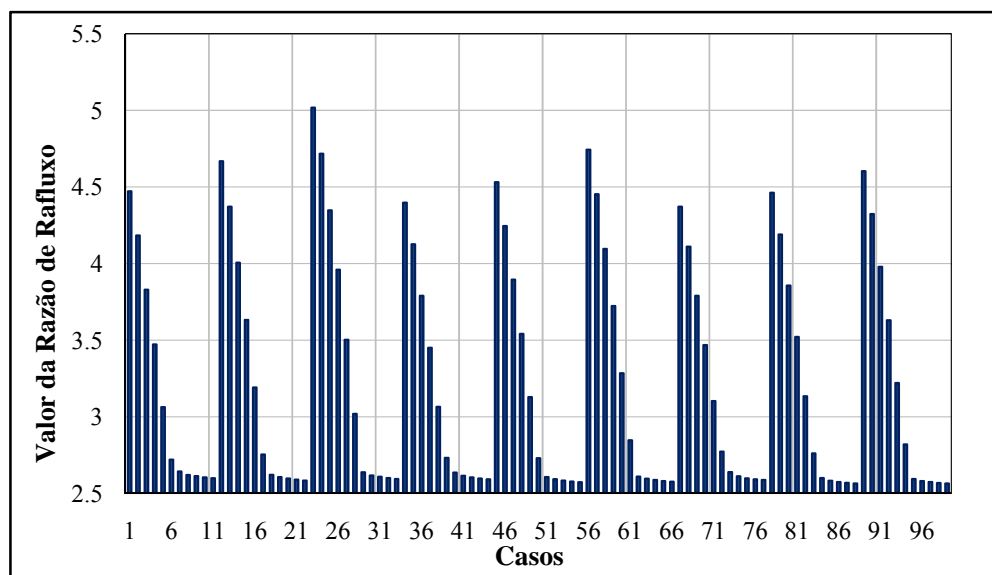


Figura VI-14 – Valores de razão de refluxo para todos os casos analisados

Percebeu-se também que o valor de razão de refluxo diminuía de acordo com a diminuição da fração vaporizada da carga já que cada pico deste gráfico representa o máximo valor de β utilizado nas simulações.

Utilizando a mesma metodologia para a análise do valor de β , verificou-se nas Figura VI-15 e Figura VI-16 a variação da densidade e da viscosidade cinemática para o diesel obtido nas correntes de retirada de diesel para cada caso.

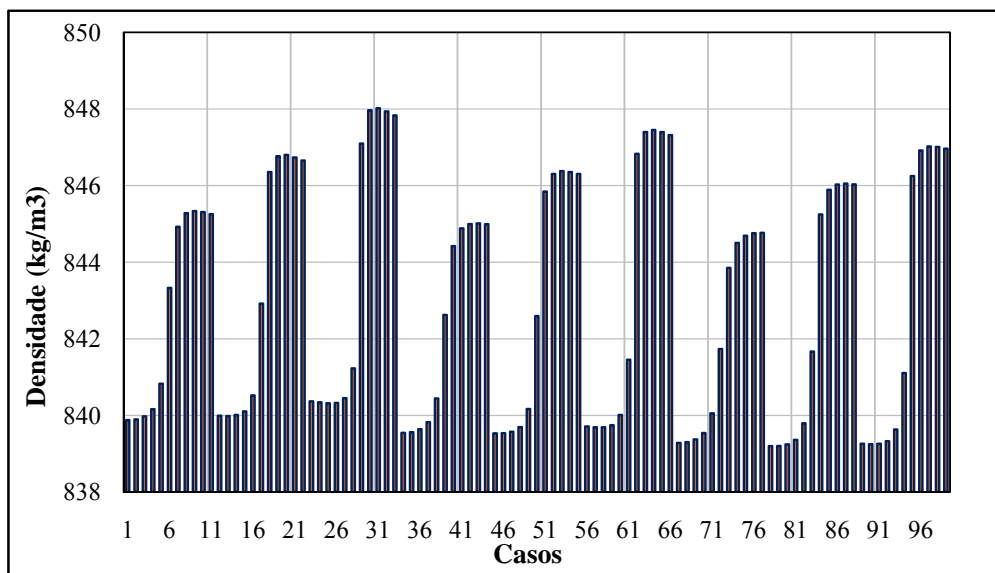


Figura VI-15 – Densidades do diesel recuperado para todos os casos

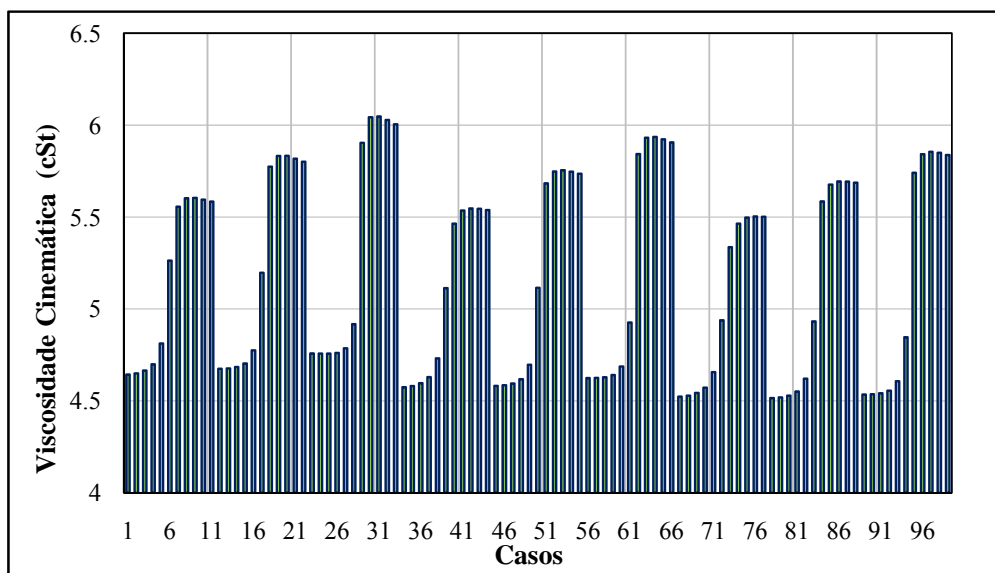


Figura VI-16 – Viscosidades do diesel recuperado para todos os casos

As densidades do diesel obtidas em todos os casos estão dentro das especificações da ANP, citada na seção VI.1 -. Já a viscosidade cinemática varia muito e ultrapassa os limites estabelecidos pela ANP, porém cabe ressaltar que os casos determinados como de menor custo e de maior recuperação de diesel apresentam valores aceitáveis para a viscosidade.

Capítulo VII - Conclusão

Na primeira parte, o trabalho teve como objetivo apresentar e avaliar a rota tecnológica do GTL mais apropriada. Assim, foi proposta a rota em que se obteve o melhor aproveitamento energético e melhor obtenção de diesel. Essa rota compreende as etapas de produção do gás de síntese e processo Fischer-Tropsch.

Para a produção do gás de síntese, foi escolhido o processo de reforma auto-térmica, pois é o que produz o insumo necessário ao processo Fischer-Tropsch (gás com razão H₂/CO igual a 2) e é considerado o processo mais econômico e seguro. Para a reação Fischer-Tropsch, foi proposto o uso do reator de lama, com catalisador de cobalto. O reator de lama é o que tem o melhor aproveitamento energético, importante parâmetro nessa etapa, visto que trata-se de uma reação exotérmica. O catalisador de cobalto é o mais adequado, pois tem maior atividade e atua em baixa temperatura, além de ter vida longa.

A segunda parte do trabalho visou o estudo do processo de separação por simulação, as simulações realizadas, a avaliação e o estudo consistiram em analisar as principais variáveis do processo sob determinadas condições e especificações, mostrando seus principais efeitos. A partir desta análise concluímos:

- i. A fração vaporizada (β), o estágio de carga e o estágio de retirada foram analisados, mostrando seus principais efeitos sobre o diâmetro da coluna, o custo da coluna, as cargas térmicas do refeedor e do condensador e a recuperação de diesel.
- ii. A fração vaporizada (β) foi a variável que mais afetou os parâmetros de avaliação, mostrando que é um parâmetro importante a ser estudado. O aumento da fração vaporizada reduziu o custo total da coluna. Entretanto, para valores acima de 0,65 a variação é menos acentuada. O mesmo comportamento ocorre para o diâmetro da coluna. A fração vaporizada também afeta fortemente as cargas térmicas das unidades parciais. Para um aumento de β , a carga térmica do refeedor diminui, visto que a carga térmica necessária para vaporizar o líquido no fundo será menor. Para o condensador ocorre o inverso: para um aumento de β , a carga térmica do condensador aumenta. Entretanto, variações só são observadas para β acima de 0,65. A recuperação de diesel é maior para valores mais altos da fração vaporizada.

- iii. Para todas as variáveis estudadas, o comportamento do diâmetro e do custo em relação as variações foram semelhantes, visto que o custo depende fortemente das dimensões principais da coluna (diâmetro e altura).
- iv. A variação do estágio de carga tem o mesmo efeito sobre o custo total da coluna (e conseqüentemente sobre o diâmetro) e sobre a carga térmica. É observada uma ligeira diminuição das cargas térmicas e do custo ao aumentar o estágio de carga, entretanto a variação não é significativa. Para a recuperação de diesel, não houve variação ao alterar os estágios de carga.
- v. O estágio de retirada influencia bastante na recuperação de diesel. Há um perfil de composição ao longo da coluna e, portanto, a retirada da fração no estágio em que a composição se aproxima à composição do diesel é fundamental à obtenção de uma maior recuperação de diesel. O estágio de retirada também influencia o custo total, tendo um aumento desses ao aumento do estágio de retirada. Em relação à carga térmica, não houve alterações significativas as variações do estágio de retirada.
- vi. A avaliação global permitiu obter as melhores configurações, tendo como parâmetro o menor custo da coluna e a maior recuperação de diesel. Os resultados mostraram que as configurações diferem para todos os parâmetros avaliados, mostrando que embora uma configuração tenha maior recuperação de diesel, não é necessariamente a melhor avaliando o custo. Para a determinação da melhor configuração global, seria necessária uma avaliação econômica mais completa, levando em consideração a receita produzida pela venda dos produtos da destilação, que daria o lucro do processo. A avaliação econômica mais detalhada pode ser uma sugestão para trabalhos futuros.
- vii. E ainda, as simulações permitiram constatar que o diesel obtido pelo processo proposto atende aos principais parâmetros da resolução em vigor da ANP, visto que a viscosidade e a massa específica ficavam dentro da faixa em quase todas as configurações estudadas, inclusive nas de maior recuperação de diesel e de menor custo.

Bibliografia

- A refinaria do futuro. **EnergiaHoje**, 2009. Disponível em: <<http://www.energiahoje.com/brasilenergia/noticiario/2005/03/01/268093/a-refinaria-do-futuro.html>>. Acesso em: 10 setembro 2009.
- AASBERG-PETERSEN, K.; CHRISTENSEN, T. S. Recent developments in autothermal reforming. **Fuel Processing Technology**, v. 83, p. 253-261, 2003.
- BRANCO, D. A. C. **Análise Técnica e Econômica da Aplicação da Tecnologia GTL de Pequena Escala para a Monetização do Gás Natural Associado Remoto Offshore no Brasil**. Dissertação de Mestrado - UFRJ. Rio de Janeiro. 2008.
- CALLARI, R. **Produção de Óleo Diesel Limpo a partir do Gás Natural: Estudo de Viabilidade Técnico-Econômica para Instalação de uma Planta GTL (Gas-To-Liquid) no Brasil**. Dissertação de Mestrado - USP. São Paulo. 2007.
- FERREIRA, A. P. et al. The effects of CeO₂ on the activity and stability of Pt supported catalysts for methane reforming. **Journal of Catalysis**, v. 263, p. 335-344, 2009.
- HENLEY, E. J.; SEADER, J. D. **Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering**. 1st edition. ed. [S.l.]: John Wiley and sons, v. I, 1981.
- KIM, Y. H. et al. A simulation study on gas-to-liquid (natural gas to Fischer-Tropsch synthetic fuel) process optimization. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, p. 427-432, 2009.
- LAPENA, R.; SHARIF, B. Z. **Recent Advances in Technology in the Conversion of Gases to Liquid**. Mabuhay Vinyl Corporation. Illigan City, p. 23. 2004.
- PEREIRA, A. F. R.; ROBERTSON, R. F. **Avaliação do Processo de Extração com Fluido Supercrítico de Resíduo de Vácuo**. Projeto Final de Curso - UFRJ. Rio de Janeiro. 2008.
- PERLINGEIRO, C. A. G. **Engenharia de Processos - Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos**. 1ª Edição. ed. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 2005.
- QUEIRÓS, E. M.; AHÓN, V.; COSTA, A. **Incertezas na Síntese de Rede de Trocadores de Calor - Estudos de Caso**. 4º PDPETRO. Campinas. 2007.
- REDDY, K. T.; BASU, S. Gas-to-liquids technologies: India's perspective. **Fuel Processing Technology**, v. 88, p. 493-500, 2007.
- RODRIGUES, R. C.; BOMTEMPO, J. V. **Comparação técnico-econômica das alternativas tecnológicas para processo GTL**. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. Salvador: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP. 2005.
- SAMUEL, P. GTL Technology - Challenges and Opportunities in Catalysis. **Bulletin of the Catalysis society of India**, v. 2, p. 82-99, 2003.
- SHALCHI, W. A. **Gas to Liquid Technology (GTL)**. Bagdah, p. 135. 2006.
- SONG, X.; GUO, Z. Technologies for direct production of flexible H₂/CO synthesis gas. **Energy Conversion and Management**, v. 47, p. 560-569, 2006.

STERN, N. **Fischer-Tropsch reactor fed by syngas**. Zero Emission Conference 2009. [S.l.]: [s.n.]. 2009.

TAVAKOLI, A.; SOHRABI, M.; KARGARI, A. Application of Anderson–Schulz–Flory (ASF) equation in the product distribution of slurry phase FT synthesis with nanosized iron catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 136, p. 358-363, 2008.

YAMANISHI, É. **Simulação, análise e otimização das colunas atmosférica e debutanizadora da unidade de destilação de refino de petróleo**. Dissertação de Mestrado - UNICAMP. Campinas. 2007.

ZENNARO, R. Recent advances in Gas-to-Liquids technologies. **Enitecnologie**, 2005. Disponível em: <http://www.enitecnologie.it/pdf_comuni/zennaro_premio_baldini.pdf>. Acesso em: 10 Setembro 2009.