



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

O EQUILÍBRIO DE FASES NA SÍNTESE FISCHER-TROPSCH

Víctor Ruiz Ahón, Jorge Palomino Monteagudo¹, Paulo L. C. Lage

Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ
C. P. 68502, CEP 21945-970, Rio de Janeiro
e-mail: paulo@peq.coppe.ufrj.br

Resumo – A modelagem cinética da síntese Fischer-Tropsch a alta pressão apresenta uma grande complexidade devido ao comportamento não ideal exibido pelos componentes que formam a mistura reacional, distribuídos nas fases líquida e gasosa. As taxas cinéticas são geralmente expressas em função das pressões parciais dos reagentes ou das suas concentrações em fase líquida (a saber, H₂, CO, CO₂ e H₂O). Portanto, torna-se importante o cálculo acurado dessas variáveis. O presente trabalho aborda a modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor em misturas Fischer-Tropsch utilizando equações de estado cúbicas, avaliando diversas expressões propostas para o seu termo de atração e correlações para os parâmetros de interação binária obtidos da literatura. O possível efeito do equilíbrio de fases na avaliação da cinética da síntese Fischer-Tropsch foi visualizada através da análise das diferentes previsões obtidas para o equilíbrio líquido-vapor de uma mistura.

Palavras-Chave: Gás Natural; Equilíbrio de Fases; Fischer-Tropsch, Equações de estado cúbicas

Abstract – The modeling of the high pressure Fischer-Tropsch synthesis is of great complexity due to the non-ideal behavior of the components in the reacting mixture, which are distributed in the liquid and gas phases. Kinetic rates are usually expressed as functions of the partial pressures or the liquid phase concentrations of the reactants (i.e. H₂, CO, CO₂ and H₂O). Therefore, the accurate computation of these variables is very important. In the present work, the thermodynamic modeling of the liquid-vapor phase equilibrium of Fischer-Tropsch mixtures was performed by using cubic equations of state. Several expressions for the attraction term and correlations for the binary interaction parameters were evaluated in order to improve the predictability of the model using cubic equations of state. The possible effect of phase-equilibrium calculations into the Fischer-Tropsch synthesis kinetic parameters was analyzed through different simulations of the liquid-vapor equilibrium of a given mixture.

Keywords: Natural Gas, Phase Equilibria, Fischer-Tropsch, Cubic equations of state

¹ Endereço atual: Reservoir Engineering Research Institute, 385 Sherman Ave. Suite 2B, Palo Alto CA, 94306, jorge@rerinst.org

1. Introdução

A modelagem do reator Fischer-Tropsch é uma tarefa multidisciplinar. Requerem-se conhecimentos sobre preparo de catalisador, cinética da reação, termodinâmica, fluidodinâmica e da resolução numérica do sistema de equações resultantes da modelagem matemática do reator (Saxena et al., 1986; 1995). A termodinâmica é aplicada entre outras coisas para o cálculo das propriedades físicas e volumétricas das substâncias e para prever o equilíbrio de fases das substâncias. Observa-se que nos modelos disponíveis na literatura para reatores Fischer-Tropsch existe um descuido no tratamento termodinâmico da mistura envolvida na reação. São feitas demasiadas hipóteses simplificadoras para justificar o uso de modelos simples de gases ideais e de soluções ideais como, por exemplo, considerar a constante de equilíbrio de fases função única do número de carbonos (Schulz e Claeys, 1999).

Os reagentes e os produtos do processo de síntese de Fischer-Tropsch (SFT) formam uma mistura complexa. Isto deve-se à dissimilaridade de natureza física ou química entre as moléculas presentes nesse tipo de mistura: componentes gasosos leves e hidrocarbonetos com ampla faixa de pesos moleculares (Prausnitz, 1983). Uma vez que o desempenho do reator bem como os processos de separação são influenciados fortemente pelo equilíbrio líquido-vapor das substâncias presentes, o objetivo principal do presente trabalho é analisar a possível influência do equilíbrio de fases na avaliação cinética da SFT.

2. Caracterização de misturas Fischer-Tropsch

A modelagem, a simulação, o controle e a otimização do processo Fischer-Tropsch dependem da adequada caracterização da mistura (reagentes e produtos) e de uma apropriada estimativa das propriedades físico-químicas dos componentes puros e das misturas. A mistura do processo Fischer-Tropsch é, geralmente, caracterizada como uma mistura semi-contínua, onde alguns componentes podem ser plenamente identificados (por exemplo H_2 , CO_2 , CO , N_2 , CH_4 , C_2H_6 , etc.) e outros não (por exemplo C_{7+} ou C_{20+}). O objetivo desse tipo de caracterização é incrementar a acurácia das predições do equilíbrio líquido-vapor e das propriedades volumétricas mas reduzindo o esforço computacional pela melhor escolha dos pseudo-componentes usando os conceitos da termodinâmica semi-contínua. O método de quadratura é o mais utilizado para resolver as equações integro-algébricas resultantes do equilíbrio de fases de uma mistura semi-contínua (Monteagudo, 1998). Este método é equivalente à escolha de pseudo-componentes. Para avaliar a escolha do número de pseudo-componentes, que é igual ao número de pontos de quadratura, é recomendável fazer avaliações/ajustes contra dados experimentais de equilíbrio em misturas similares às que existirão no reator Fischer-Tropsch.

3. Escolha de EDE para o cálculo de equilíbrio de fases em misturas Fischer-Tropsch

Normalmente, emprega-se uma equação de estado (EDE) para efetuar o cálculo de equilíbrio de fases de misturas a pressões altas e moderadas, de forma a modelar o comportamento de ambas as fases com a mesma EDE. Atualmente, existe uma grande quantidade de EDEs (Anderko, 1990), mas as mais empregadas nos cálculos de engenharia ainda são as EDEs cúbicas a dois parâmetros, sendo as mais comuns a de Peng-Robinson, PR, (Peng e Robinson, 1976) e a de Soave-Redlich-Kwong, SRK, (Soave, 1972). A forma funcional de ambas pode ser resumida pela seguinte forma genérica:

$$P = RT/(v - b) - a(T)/[(v + \epsilon_1 b)(v + \epsilon_2 b)] \quad (1)$$

Os parâmetros a e b , que representam as forças atrativas e repulsivas entre as moléculas, estão relacionados com as propriedades críticas de uma substância pura segundo:

$$a(T) = (\Omega_a \cdot R^2 T_c^2 / P_c) \alpha(T) \quad (2)$$

$$b = \Omega_b \cdot RT_c / P_c \quad (3)$$

onde ϵ_1 , ϵ_2 , Ω_a e Ω_b são constantes típicas para cada EDE. $\alpha(T)$ é o termo dependente da temperatura expresso como (Soave, 1972):

$$\alpha(T) = [1 + m(\omega)(1 - (T/T_c)^{0.5})]^2 \quad (4)$$

$$m(\omega) = m_0 + m_1 \cdot \omega + m_2 \cdot \omega^2 \quad (5)$$

onde m_0 , m_1 e m_2 são constantes típicas para cada EDE, ω é o fator acêntrico. Os valores das constantes típicas para as EDEs cúbicas podem ser encontradas em Reid et al. (1987).

No caso de misturas, empregam-se as mesmas EDEs cúbicas mas com os parâmetros de mistura, a_m e b_m , calculados com as seguintes regras de misturas:

$$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (6)$$

$$b_m = \sum_i x_i b_i \quad (7)$$

Para o cálculo do a_{ij} emprega-se a média geométrica dos parâmetros de componentes puros multiplicado por um fator de correção, assim:

$$a_{ij} = (a_{ii} a_{jj})^{1/2} \cdot (1 - k_{ij}) \quad (8)$$

sendo que a_{ii} e b_i correspondem aos parâmetros do componente i puro. Os parâmetros de interação binária, k_{ij} , permitem levar em conta as interações entre moléculas diferentes. Com o intuito de melhorar a qualidade das predições dos modelos de EDE, é necessário implementar e avaliar as seguintes modificações:

(i) Na forma funcional do termo $\alpha(T)$, como proposto por Gasem et al. (2001):

$$\alpha(T) = \exp(A + BT_r)(1 - T_r^{m(\omega)}) \quad (9)$$

onde $T_r = T/T_C$ é a temperatura reduzida. Os parâmetros A , B e os coeficientes do polinômio $m(\omega)$ da Equação 9 foram ajustados por Gasem et al. (2001), onde $A=2$, $B=0.836$, $m_0=0.134$, $m_1=0.508$, $m_2=-0.0467$. Para o caso de hidrogênio $A=-4.3$ e $B=10.4$.

(ii) Mudando-se a dependência funcional do polinômio m , proposta feita por Wang et al. (1999), que sugeriu o uso do peso molecular, Mw , em vez do fator acêntrico:

$$m = m(Mw) = \sum_{i=0}^n m_i Mw^i \quad (10)$$

ou, mais especificamente, o seguinte polinômio de 3ª ordem:

$$m(Mw) = m_0 + m_1 \cdot Mw + m_2 \cdot Mw^2 + m_3 \cdot Mw^3 \quad (11)$$

onde $m_0=0.45445$, $m_1=6.2675 \cdot 10^{-3}$, $m_2=9.3697 \cdot 10^{-6}$ e $m_3=3.7387 \cdot 10^{-9}$ foram ajustados por Wang et al. (1999).

(iii) Uso de correlações para os coeficientes de interação binária, como a proposta por Nishiumi e Arai (1988).

$$k_{ij} = 1 - \left(C + D(V_{Ci} / V_{Cj}) + E(V_{Ci} / V_{Cj})^2 \right) \quad (12)$$

$$C = C_1 + C_2 |\omega_i - \omega_j| \quad (13)$$

$$D = D_1 + D_2 |\omega_i - \omega_j| \quad (14)$$

onde V_{Ci} representa o volume crítico do componente i . A Tabela 1 apresenta os valores dos coeficientes utilizados nas Equações 12 a 14 com $E=0$. Os outros parâmetros de interação binária, não incluídos nas correlações acima, foram especificados como: H_2 -outros= 0.1, H_2O -outros= -0.3, $N_2-CH_4= 0.032$, $N_2-C_2= 0.039$, $N_2-C_3= 0.081$, N_2 -outros= 0.12, $CO-N_2= 0.046$, CO -outros= 0.05, $CO_2-N_2= 0.046$, $CO_2-CO= -0.064$, CO_2 -outros= 0.06, onde outros representam os demais compostos. A maioria desses valores foram retirados de Walas (1985).

Tabela 1: Coeficientes da correlação de Nishiumi e Arai (1988).

	C ₁	C ₂	D ₁	D ₂
CO ₂ - n-Parafinas	0.8830	0.0000	0.0023	0.0000
H ₂ S - n-Parafinas	0.9070	0.0000	0.0109	0.0000
n-Parafinas - n-Parafinas	1.0410	0.1100	-0.0430	0.0367
N ₂ - n-Parafinas	0.9820	0.0000	-0.0084	0.0000

4. Exemplo de cálculo de equilíbrio de fases em misturas Fischer-Tropsch

Para a determinação das composições das fases em equilíbrio foi implementada uma ferramenta computacional que permite o cálculo de *flash* líquido-vapor. No entanto, o cálculo de *flash* sem uma análise de estabilidade prévia deixa aberta a possibilidade do algoritmo falhar por uma estimativa inicial errada. Portanto, no presente trabalho foi implementada uma análise de estabilidade antes do cálculo de *flash*. A metodologia baseia-se no trabalho de Michelsen (1982a,b).

Para avaliar a proposta apresentada na seção 3 foi utilizada a mistura descrita no trabalho de Marano e Holder (1997a) para P= 25.15 atm e T= 529.15 K (caso base). As EDEs utilizadas foram a de SRK e a de PR. Para o termo de atração, foram avaliadas as formas funcionais propostas por Soave (1972), Equações 4 e 5, a proposta por Gasem et al. (2001), Equação 9, e a proposta por Wang et al. (1999), Equações 11 e 12. Os valores utilizados para os coeficientes de interação binária foram os dados no item (iii) na seção anterior, incluindo as correlações propostas por Nishiumi e Arai (1988), Equações 12 a 14. As propriedades críticas dos pseudo-componentes foram calculadas através das correlações de Marano e Holder (1997b). A Tabela 2 mostra uma comparação entre as composições em fase líquida dos reagentes da SFT reportadas por Marano e Holder, M-H, (1997a) e as obtidas utilizando os modelos descritos acima. Os resultados mostram que a alternativa: EDE de SRK com o termo de atração de Soave, é a mais adequada para abordar o problema objeto deste estudo. Os modelos exibem um desvio médio entre 4% (SRK-Soave) e 40% na composição dos reagentes da SFT e um desvio médio de 34% (SRK-Soave) até 53% na composição dos produtos (hidrocarbonetos). Este último é muito influenciado pela baixa acurácia obtida na previsão das composições dos componentes leves C₁-C₄ de metano. Sendo que as composições de C₂-C₄ estão abaixo da precisão aceitável. Desconsiderando-se estes últimos componentes o desvio médio varia entre 16% (SRK-Soave) e 32%.

Adicionalmente, foi feita uma análise de sensibilidade das composições na fase líquida, dos componentes que usualmente fazem parte das taxas de reação da SFT e da reação de deslocamento do gás d'água, contra a temperatura (Figura 1) e a pressão (Figura 2). A EDE utilizada nestes resultados foi a de Peng-Robinson. Os resultados obtidos mostraram que as concentrações de equilíbrio na fase líquida dos componentes que participam como reagentes no processo Fischer-Tropsch apresentam maior variação à mudança de pressão do que à de temperatura.

O cálculo de equilíbrio de fases mostra que as concentrações desses compostos podem apresentar variações em torno de 16% a 18% para variações de 5 atm em relação ao caso base, e uma vez que as taxas cinéticas da SFT são expressas usualmente em função das concentrações dos reagentes, é provável que essas variações exerçam uma notável influência na determinação dos parâmetros cinéticos das taxas das reações existentes na SFT.

Tabela 2: Composições em fase líquida dos reagentes da síntese Fischer-Tropsch

Componente	M-H	SRK-Soave	SRK-Wang	SRK-Gasem	PR-Soave	PR-Wang	PR-Gasem
H ₂	0,0247	0,0253	0,0274	0,0351	0,0258	0,0213	0,0273
H ₂ O	0,0056	0,0050	0,0048	0,0045	0,0044	0,0045	0,0042
N ₂	0,0001	0,0107	0,0122	0,0150	0,0108	0,0095	0,0117
CO	0,0377	0,0361	0,0416	0,0518	0,0366	0,0327	0,0406
CO ₂	0,0264	0,0250	0,0279	0,0339	0,0244	0,0232	0,0282
C ₁	0,0658	0,0006	0,0007	0,0008	0,0006	0,0006	0,0007
C ₂	0,0003	0,0006	0,0007	0,0007	0,0006	0,0006	0,0006
C ₃	0,0002	0,0008	0,0009	0,0009	0,0008	0,0008	0,0008
C ₄	0,0007	0,0006	0,0007	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006
C ₅	0,0010	0,0009	0,0010	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009
C ₆ -C ₁₁	0,0181	0,0119	0,0111	0,0100	0,0112	0,0118	0,0105
C ₁₂ -C ₂₀	0,0911	0,0809	0,0662	0,0527	0,0721	0,0805	0,0644
C ₂₁ -C ₂₉	0,1963	0,2078	0,1896	0,1573	0,1962	0,2103	0,1822
C ₃₀ -C ₄₁	0,2380	0,2408	0,2468	0,2455	0,2466	0,2448	0,2486
C ₄₂ -C ₅₀	0,1146	0,1151	0,1203	0,1284	0,1202	0,1170	0,1246
C ₅₁ -C ₅₆	0,2338	0,2372	0,2484	0,2618	0,2482	0,2411	0,2544

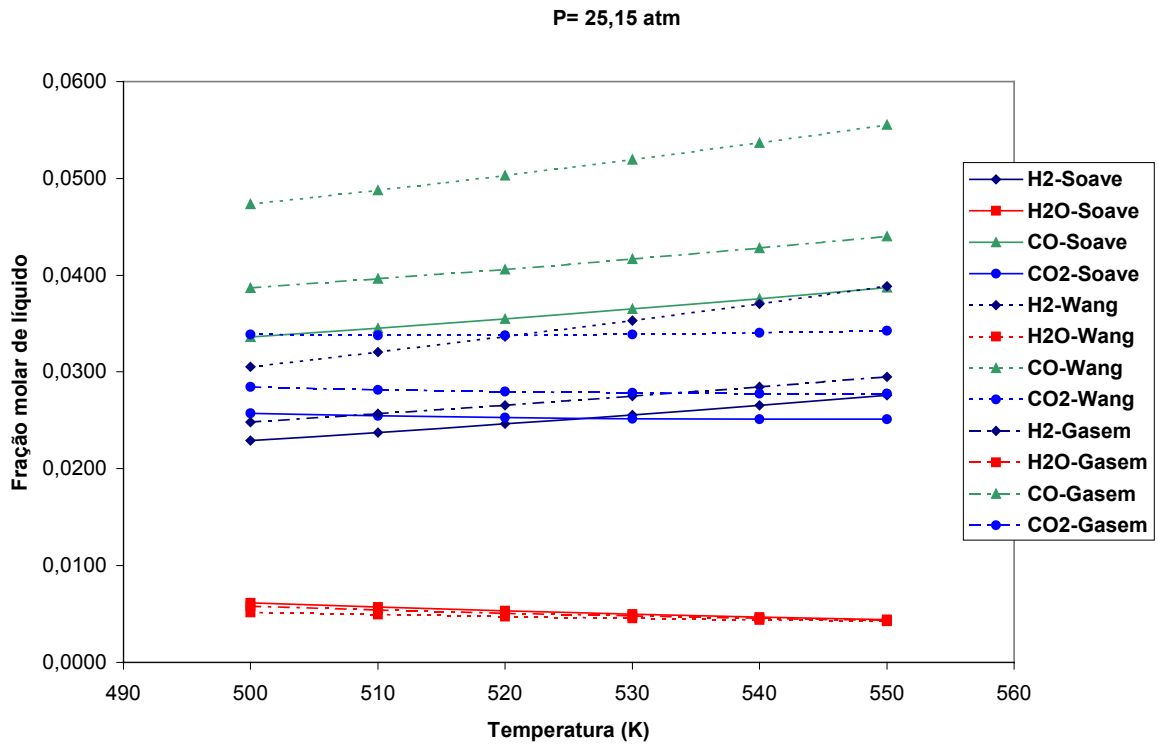


Figura 1: Análise de sensibilidade das composições na fase líquida vs. Temperatura

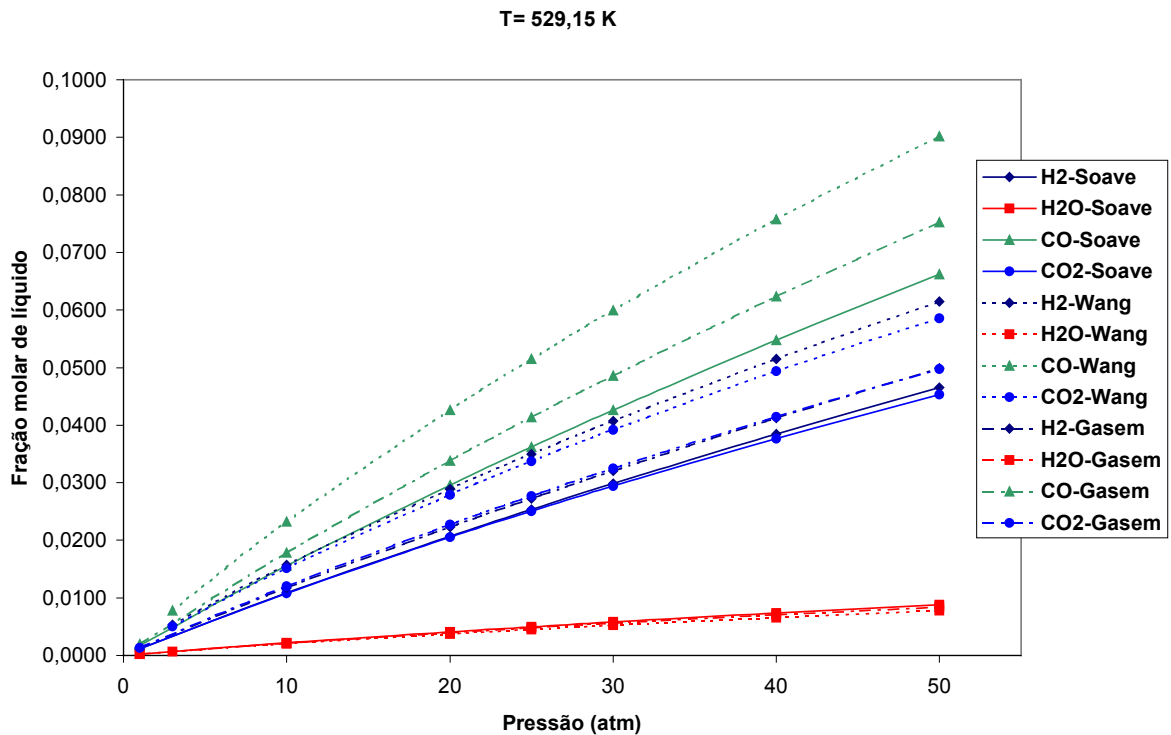


Figura 2: Análise de sensibilidade das composições na fase líquida vs. Pressão

5. Conclusões

Foi implementada um programa computacional que permite o cálculo do equilíbrio de fases líquido-vapor de misturas Fischer-Tropsch. Ela permite o uso de equações de estado cúbicas e de diversas expressões para o cálculo de seu termo de atração. Visando minimizar a possibilidade de insucesso do algoritmo de *flash*, foi implementada uma análise de estabilidade prévia. Para testar a viabilidade do algoritmo foi utilizada a mistura descrita na literatura.

O uso de equações cúbicas para o equilíbrio líquido-vapor de misturas com os componentes presentes na síntese de Fischer-Tropsch mostrou-se viável, mas cuja boa preditibilidade está atrelada a uma correta avaliação dos parâmetros do modelo frente a dados experimentais. A variabilidade das predições das concentrações dos reagentes pelos diferentes modelos permite inferir a influência da acurácia do cálculo do líquido-vapor utilizado na interpretação de dados experimentais com intuito de determinar as constantes cinéticas das taxas de reação na síntese de Fischer-Tropsch.

Uma análise de sensibilidade da temperatura e da pressão, do sistema estudado, permitiu observar que as concentrações de equilíbrio na fase líquida dos componentes que participam como reagentes na síntese Fischer-Tropsch apresentam maior variação à mudança de pressão do que à de temperatura, sugerindo a condução da reação a alta pressão.

Finalmente, os modelos avaliados só poderão ser adotados ou descartados após estudos comparativos com um maior volume de resultados experimentais de misturas Fischer-Tropsch.

6. Agradecimentos

O presente trabalho foi desenvolvido como parte do Projeto CTPETRO *Conversão de Gás Natural a Hidrocarbonetos Líquidos por Rota Tradicional* patrocinado pela FINEP e pelo CENPES/PETROBRAS. Os autores agradecem o apoio recebido do CNPq processo número 520660/98-6.

7. Referências

- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4th Ed., McGraw-Hill Inc., 1987.
- MARANO, J.J., HOLDER, G.D., Characterization of Fischer-Tropsch liquids for vapor-liquid equilibria calculations, *Fluid Phase Equilibria*, v. 138, p. 1-21, 1997a.
- MARANO, J.J., HOLDER, G.D., General equation for correlating the thermophysical properties of n-parafins, n-olefins and other homologous series. 1. Formalism for developing asymptotic behavior correlations, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.36, p. 1887-1894, 1997 b.
- MICHELSSEN M.L., The isothermal flash problem. Part I. Stability, *Fluid Phase Equilibria*, v.9, p. 1-19, 1982 a.
- MICHELSSEN M.L., The isothermal flash problem. Part II. Phase-split calculation, *Fluid Phase Equilibria*, v.91, p. 21-40, 1982 b.
- MONTEAGUDO J.E.P., 1998, Um modelo termodinâmico molecular polidisperso para a precipitação de asfalto em óleo vivo, Tese MSc/COPPE, UFRJ.
- NISHIUMI, H., ARAI, T., Generalization of the interaction parameters of the Peng-Robinson equation of state by component family, *Fluid Phase Equilibria*, v.42, p.43-62, 1988.
- PENG D., ROBINSON D.B., New 2-constant equation of state, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, v. 15, p. 59-64, 1976.
- PRAUSNITZ, J. M., Phase equilibria for complex fluid mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, v.14, p. 1-18, 1983.
- SAXENA, S.C., Bubble column reactors and Fischer-Tropsch synthesis, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v. 37, p. 227-309, 1995.
- SAXENA, S.C., ROSEN, M., SMITH, D.N., et al., Mathematical-modeling of Fischer-Tropsch slurry bubble column reactors, *Chem.Eng. Comm.*, v. 40, p. 97-151, 1986.
- SCHULZ, H., CLAEYS, M., Kinetic modelling of Fischer-Tropsch product distributions, *Appl. Catal. A: General*, v. 186, p. 91-107, 1999.
- WALAS, S. M., *Phase Equilibria in Chemical Engineering*, Butterworth Publishers, 1985.
- WANG, Y.-N., LI, Y.-W., BAI, L., ZHAO, Y.-L., ZHANG, B.-J., Correlation for gas liquid equilibrium prediction in Fischer-Tropsch synthesis, *Fuel*, v.78, p. 911-917, 1999.