

## *Monografia de Graduação*

**Modelagem e Simulação de uma Unidade de Separação dos Componentes Provenientes de um Reator FT (Fischer-Tropsch) Através do Simulador HYSYS<sup>TM</sup>**

**Leonardo Araújo Duarte**

**Natal, agosto de 2006**

Monografia apresentada ao  
Departamento de Engenharia Química  
da UFRN.

Aluno:  
Leonardo Araújo Duarte

Orientador:  
Prof. Dra. Cláudia Ossanai Ourique

Supervisor:  
Eng. M.Sc. Leopoldo Alcazar Rojas

Colaboradores:  
Eng. M.Sc. José Roberto de Souza

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus familiares, a todos meus amigos, a toda equipe do Laboratório de Processamento de Gás – LPG do CTGás, a equipe de professores da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, e principalmente à DEUS.

Agradeço a ANP-PHR14 pelo auxílio financeiro.

## SUMÁRIO

Agradecimentos.....	03
Sumário.....	04
Nomenclatura.....	06
Lista de Figuras.....	08
Lista de Tabelas.....	09
Resumo.....	10
1. Introdução.....	11
2. A Empresa CTGÁS.....	12
3. Fundamentação Teórica.....	17
3.1. Síntese de Fischer-Tropsch.....	17
3.2. Processos.....	18
3.3. Produtos.....	20
3.3.1. Análise.....	20
3.3.2. Composição.....	21
3.3.3. Previsão de Distribuição de Produtos.....	23
3.4. Processos de Separação.....	24
3.4.1. Destilação.....	25
3.4.2. Destilação Multicomponente.....	26
3.4.2.1. Considerações Gerais.....	26
3.4.2.2. Variáveis Independentes.....	26
3.4.2.3. Componentes-Chave.....	27
3.4.2.4. Estágios-Mínimos.....	28
3.4.2.5. Distribuição dos Componentes.....	28
3.4.2.6. Cálculos de Estágio a Estágio.....	29
3.4.2.7. Variáveis de Operação.....	30
3.5. Simulação de Processos.....	30
4. Descrição do simulador HYSYS.....	32
5. Atividades Realizadas.....	35
5.1 – Introdução à Simulação no HYSYS.....	35
5.1.1 – Estudo das operações e procedimentos básicos de projeto de processo em ambiente de simulação estática.....	35
5.1.2 – Utilização de ferramentas do simulador.....	35
5.1.3 – Manipulação de variáveis termodinâmicas pressão e temperatura.....	36
5.1.4 – Vinculação e Incorporação de Objetos a partir do ambiente de simulação.....	36
5.2 – Pesquisa bibliográfica.....	37
5.3 – Levantamento de dados de operação.....	37

5.4 – Estudo do processo da unidade de separação.....	37
5.5 – Simulação da unidade de separação.....	38
5.5.1 – Definição da corrente de entrada.....	38
5.5.2 – Definição das colunas de separação.....	41
5.5.3 – Definição do condensador/trocador de calor.....	51
6. Resultados.....	55
7. Conclusões.....	56
8. Bibliografia.....	57

## NOMENCLATURA

Símbolo	Descrição
$b_i$	Parâmetro por componente da equação PR (Peng-Robinson)
$Fh_F$	Carga térmica
$F_n$	Fluxo de material na alimentação
$h_n$	Entalpia do vapor saturado no estágio n
$H_n$	Entalpia do vapor no estágio n
$H_{n+1}$	Entalpia do vapor no estágio posterior
$H_{n-1}$	Entalpia do vapor no estágio anterior
$I$	Componente i
$J$	Componente j
$K_i$	Valor K de um componente i
$L_{n-1}$	Vazão de líquido no estágio anterior
$n$	Número de estágios da coluna
$N$	Número de estágios
$P$	Pressão
$P_c$	Pressão crítica
$q_n$	Quantidade de calor
$R$	Constante universal dos gases
$S_n$	Fluxo de vapor
$T$	Temperatura
$T_c$	Temperatura crítica
$T_r$	Temperatura reduzida
$V_i$	Volume de um componente i
$V_n$	Volume de uma corrente no estágio n
$V_{n+1}$	Volume do componente no estágio seguinte
$x_{Bi}$	Fração de um componente i no produto de base
$x_{Bj}$	Fração de um componente j no produto de base
$x_{Di}$	Fração de um componente i no produto de topo
$x_{Dj}$	Fração de um componente j no produto de topo
$x_i$	Fração de um componente líquido i
$x_n$	Fração do líquido
$x_{n-1}$	Fração do líquido no estágio anterior
$y_i$	Fração do vapor do componente i
$y_n$	Fração do vapor
$y_{n+1}$	Fração do vapor no estágio seguinte
$Z$	Fator de compressibilidade
$z_n$	Composição da alimentação
$\alpha$	Constante da equação de PR

$\varepsilon$	Constante da equação de PR
$\alpha_i$	Parâmetro por componente na equação de PR
$\delta$	Constante da equação de PR
$\Omega_a$	Constante da equação de PR
$\alpha_{ij}^N$	Número mínimo de estágios pela equação de Fenske

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 01: Organograma estrutural da empresa CTGÁS
- Figura 02: Influência de parâmetros reacionais sobre a seletividade
- Figura 03: *Flowsheet* da unidade de separação na simulação
- Figura 04: Primeiro separador da unidade de separação da planta GTL
- Figura 05: Primeiro separador da unidade de separação da planta GTL
- Figura 06: Propriedades das correntes do primeiro separador
- Figura 07: Segundo separador da unidade de separação da planta GTL
- Figura 08: Segundo separador da unidade de separação da planta GTL
- Figura 09: Propriedades das correntes do segundo separador
- Figura 10: Condensador/Trocador de calor da unidade de separação
- Figura 11: Gráfico do fluxo de calor x temperatura do condensador
- Figura 12: Algumas propriedades do tubo externo do condensador
- Figura 13: Algumas propriedades do tubo interno do condensador
- Figura 14: Unidade de separação da planta GTL



## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 01: Seletividade (%) dos produtos primários para o processo Synthol

Tabela 02: Seletividade (%) dos produtos primários para o processo Lurgi-Ruhrchemie

Tabela 03: Variáveis fixadas para definir uma coluna de destilação

Tabela 04: Constantes da equação de Peng-Robinson

Tabela 05: Condições da corrente de entrada no primeiro separador

Tabela 06: Composição global da corrente de gás que entra no primeiro separador

Tabela 07: Composição global e algumas propriedades das correntes que saem do primeiro separador

Tabela 08: Composição global e algumas propriedades das correntes que saem do segundo separador

## RESUMO

A presente monografia representa o documento relativo à disciplina Estágio Supervisionado do curso de graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. O estágio é disposto como uma disciplina de caráter obrigatório e tem como finalidade proporcionar ao estudante a execução de atividades específicas no âmbito de sua profissão. A monografia é requisito para a especialização no Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo (PRH-ANP 14).

O estágio foi realizado no Centro de Tecnologias do Gás – CTGÁS, no Laboratório de Processamento de Gás – LPG, no período de 12 de Dezembro de 2005 a 12 de Agosto de 2006, tendo como orientadora a Prof. Dra. Cláudia Ossanai Ourique do Departamento de Engenharia Química, e supervisor o Eng. Químico M.Sc. Leopoldo Alcazar Rojas do Centro de Tecnologias do Gás – CTGÁS/LPG.

O presente estágio tem como objetivo simular uma unidade de separação dos componentes provenientes de um reator FT (Fischer-Tropsch), utilizando o simulador HYSYS<sup>TM</sup>. O objetivo específico é separar os hidrocarbonetos leves e pesados, proveniente de uma unidade de Síntese de Fischer-Tropsch dos outros constituintes, principalmente a água e os compostos orgânicos de maiores estruturas moleculares.

As atividades mais importantes desenvolvidas durante o processo são: estudo das operações e procedimentos básicos de projeto de processos no HYSYS (aplicativos, ferramentas, etc.); estudo e manipulação de variáveis termodinâmicas (pressão e temperatura); cálculo da quantidade de calor trocado pelo condensador disposto no sistema através de planilhas; estudo preliminar dos separadores visando o entendimento gradual do modo de operação do simulador; pesquisa bibliográfica.

## 1-INTRODUÇÃO

Atualmente as operações de processamento de gás dispõem de uma grande ferramenta que é a Modelagem e Simulação de Processos Químicos (MSPQ) que se iniciou e se desenvolveu no século passado, sendo hoje uma área extremamente útil ao Engenheiro Químico Projetista.

O trabalho teve como objetivo simular e otimizar uma unidade de separação composta de um separador seguido de um trocador de calor de tubo duplo e de outro separador, para a retirada de umidade e de compostos orgânicos da corrente proveniente do reator de Fischer-Tropsch com o uso do software HYSYS<sup>TM</sup> da HYPROTECH. A característica principal da simulação é a velocidade com que as informações são obtidas e a precisão dos dados do projeto, ou seja, a tendência é que ocorra o mínimo de erros quando comparados ao trabalho feito manualmente.

O relatório começa com um pequeno comentário sobre a síntese de Fischer-Tropsch, como esse método pode revolucionar a área de petróleo e petroquímica, visto que a partir deste pode-se sintetizar diversos produtos oriundos do petróleo. Como o objetivo principal é separar a água e os componentes orgânicos da corrente do gás de síntese, é mostrado um comentário sobre o tema, já que compõe um assunto atual e muito comum diante das operações de processamento de gás, podendo assumir grande relevância econômica.

## **2 – A EMPRESA CTGÁS**

O Centro de Tecnologias do Gás está localizado na cidade do Natal-RN, é fruto de uma parceria entre o SENAI e a Petrobrás.

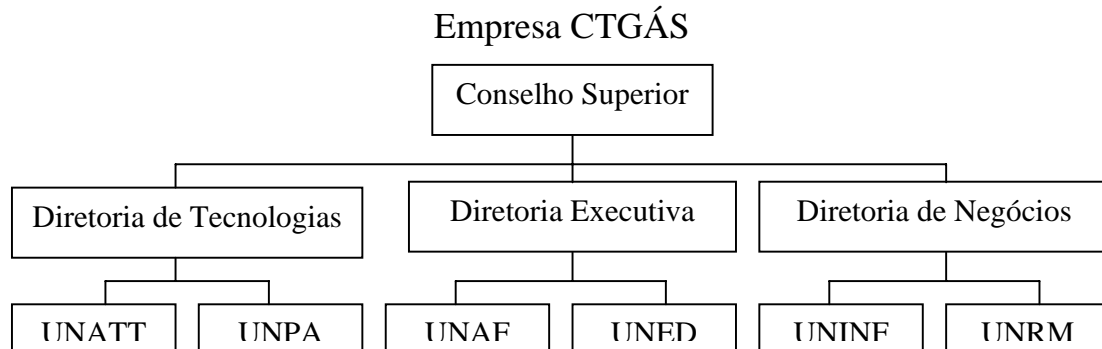
Através de uma rede que integra empresas, universidades e outras entidades do país e do exterior, o CTGÁS contribui para projetar a imagem do Brasil no cenário tecnológico internacional, oferecendo produtos no país e no exterior.

O CTGÁS atende as demandas tecnológicas do mercado de gás natural. Atuando através de suas Unidades de Pesquisa Aplicada e Transferência de Tecnologias de Educação Profissional, Informação Tecnológica e Assessoria Técnica e Tecnológica.

A empresa possui uma estrutura física distribuída em mais de 14.000m<sup>2</sup>, conta com onze laboratórios de serviço, sete laboratórios de ensino, sete oficinas-didáticas (inclusive uma Oficina-Escola – Unidade Convertedora), vinte salas de aula, dois auditórios com capacidade para 70 e 195 pessoas, duas salas de videoconferência e biblioteca. O CTGÁS se propõe a atender o mercado nacional, através da Rede Nacional de Núcleos de Tecnologias do Gás (REGÁS), com os seguintes objetivos:

- Considerar e promover a utilização de energia de gás natural enfatizando aspectos de custo, eficiência e impacto ambiental;
- Aumentar a disponibilidade e a confiabilidade dos sistemas de utilização do Gás Natural e de outros combustíveis gasosos;
- Aumentar ao máximo possível a eficiência energética dos sistemas de consumo para todos os segmentos de aplicação do Gás Natural;
- Contribuir para a melhoria das condições ambientais do país, a partir do incentivo para a utilização da energia do Gás Natural em substituição a outras fontes ou insumos.

A empresa CTGÁS está organizada conforme o organograma abaixo:



*Figura 01: Organograma estrutural da empresa CTGÁS*

Legenda:

- UNATT: Unidade de Assessoria Técnica e Tecnológica;
- UNPA: Unidade de Pesquisa Aplicada e Transferência de Tecnologias;
- UNAF: Unidade Administrativo-Financeira;
- UNED: Unidade de Educação;
- UNINF: Unidade de Informação Tecnológica;
- UNRM: Unidade de Relações com o Mercado.

## **OS LABORATÓRIOS DE SERVIÇO DO CTGÁS**

### Laboratório de Qualidade do Gás

Efetua análises e caracterizações químicas que possibilitem aferir a qualidade do gás natural através do monitoramento de suas propriedades físico-químicas, bem como de sua composição.

### Laboratório de Combustão

Realiza ensaios para certificação e homologação e de queimadores e/ou sistemas de combustão industrial a gás natural.

### Laboratório de Ensaios Materiais

É destinado à prestação de serviços para os mais diferentes tipos de indústrias, estando capacitado a realizar diversas atividades acerca de caracterização de materiais.

### Laboratório de Medição da Vazão de Gás

Destina-se a atender a demanda de calibrações de medidores de vazão de gás natural atualmente existentes no país.

### Laboratório de Meio Ambiente

Pretende atender às demandas regionais e nacionais de controle e monitoramento ambiental relativas à produção, transporte e utilização do gás natural, petróleo e seus derivados.

### Laboratório de Pressão

Tem por finalidade prestar serviços de calibração de manômetros analógicos e digitais, garantindo rastreabilidade e confiabilidade das informações geradas.

### Laboratório de Simulação Numérica

Realização de trabalhos de simulação numérica computacional de processos de escoamento de gás natural aplicados para modelar sistemas de transporte e distribuição e para processos de combustão do gás natural.

### Laboratório de Temperatura

Tem por finalidade prestar serviços de calibração de medidores de temperatura, garantindo rastreabilidade e confiabilidade das informações geradas.

### Laboratório de Testes de Cilindros

Destina-se a realizar requalificação de cilindros para gás natural; e ensaio hidrostático pelo método da camisa d'água em cilindros de aço, para gases comprimidos.

## Laboratório de Testes de Equipamentos

Objetiva realizar ensaios em equipamentos domésticos que utilizam o GN e o GLP como combustível, segundo as normas técnicas e especificações vigentes.

## **O LABORATÓRIO DE PROCESSAMENTO DE GÁS – LPG**

O CTGÁS, visando ampliar suas áreas de atuação frente ao gás natural, implementou em parceria com o CTPETRO/FINEP o Laboratório de Processamento de Gás – LPG. O LPG tem por finalidade prestar serviços e desenvolver pesquisa na área de processamento de gás. Destaca-se a busca do domínio da tecnologia GTL (Gás to Liquid), a manufatura de catalisadores e adsorventes empregados nas transformações físicas e químicas do gás natural, assim como o levantamento de dados que possibilitem pôr em funcionamento unidades de conversão do gás natural em escala natural.

Os principais objetivos do LPG são:

- Desenvolver catalisadores/adsorventes a serem empregados nas transformações físico-químicas do gás natural;
- Obter o domínio da Tecnologia GTL;
- Realizar ensaios de validação de catalisadores/adsorventes, de modo a permitir sua produção em escala comercial;
- Integrar grupos de pesquisadores que atuem no desenvolvimento/estudo de tecnologias relacionadas ao processamento de gás natural;
- Desenvolver/implementar metodologias para a caracterização dos produtos obtidos através das reações de Fischer-Tropsch.

Atualmente o LPG vem desenvolvendo dois projetos: o projeto GTL, que dispõe de uma planta em escala semipiloto para a transformação de gás em produtos líquidos (gasolina, diesel). A unidade gera gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>) para posteriormente, através da reação de Fischer-Tropsch, converter tal mistura em Hidrogênio, gasolina sintética e diesel.

O laboratório também trabalha com a prestação dos seguintes serviços:

- Projeto de unidades de testes catalíticos diferenciais;

- Avaliação de desempenho de catalisadores usados nas transformações físico-químicas do gás natural;
- Avaliação de materiais adsorventes para remoção de compostos sulfurosos por adsorção;
- Desenvolvimento de processos de adsorção;
- Desenvolvimento de processos relacionados ao tratamento e conversão do gás natural.



### 3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 – Síntese de Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch é baseada na transformação catalítica do monóxido de carbono e de hidrogênio em hidrocarbonetos e produtos oxigenados, primeiramente chamada de síntese do óleo mineral.

A síntese clássica de Fischer-Tropsch fornece principalmente hidrocarbonetos saturados e insaturados, numa vasta gama de pesos moleculares, alcançando aqueles com alto ponto de ebulição. As seguintes equações são válidas:

Metanação:



Parafinas:



Olefinas:



As reações secundárias que podem ocorrer são:

Reação de água-à-gás:



Reação de Boudouard:

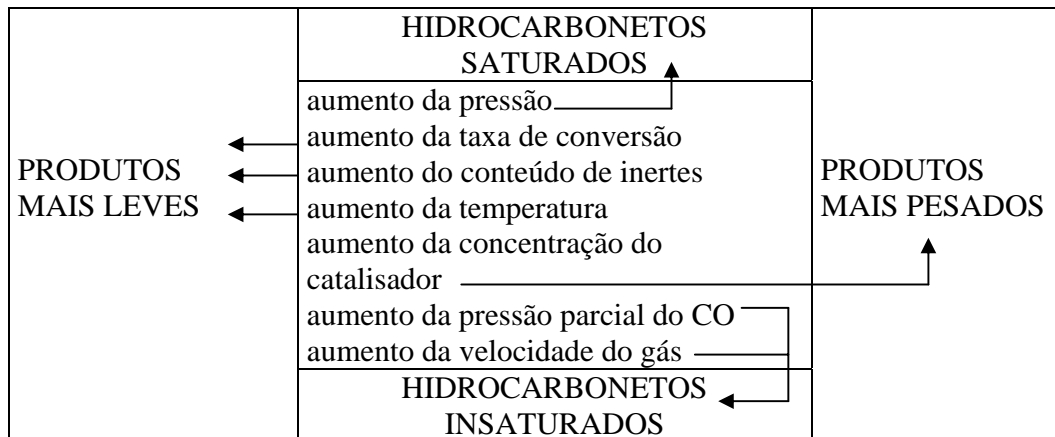


Deposição de coque:



Um ajuste do equilíbrio termodinâmico entre o CO e o H<sub>2</sub> poderia significar que a formação de metano e a decomposição do CO fossem favorecidas. O fato dos hidrocarbonetos formados durante a síntese serem principalmente normais ou  $\alpha$ -olefinas, indica que o processo não passa por um

estado de energia mínima, mas é controlado diretamente pela cinética. Uma vez que o equilíbrio termodinâmico não é atingido durante a síntese, a ação de catalisadores deve permitir a orientação da reação em direção à produção de compostos saturados ou insaturados, de baixo ou alto peso molecular. O quadro 01 indica a orientação da seletividade em função da variação de parâmetros reacionais.



*Figura 02 –Influência de parâmetros reacionais sobre a seletividade*  
*Fonte: Estudo seletivo de catalisadores suportados aplicados na síntese de Fischer-Tropsch (Rio de Janeiro-RJ, Brasil – Setembro de 1984)*

### 3.2 – Processos

Antigamente, várias tecnologias para hidrogenação do monóxido de carbono foram desenvolvidas para se encontrarem os requisitos básicos da clássica “síntese do óleo mineral”. Além da pressão, temperatura, composição do gás de síntese e do catalisador utilizado, as principais características dos processos tecnológicos são os diferentes métodos de engenharia química aplicada na dissipação de calor de reação. Os meios reacionais são:

- Reatores de leito fixo com uma massa catalítica estacionária, por onde flui o gás de síntese (1);
- Reatores de leito fluidizado com arraste (“entrained fluid bed”) e de leito fluidizado com a massa catalítica movimentada pela passagem do gás de síntese (2, 3);
- Reatores de fase líquida com massas catalíticas fixas ou em movimento (4).

Como a síntese de Fischer-Tropsch é conduzida nesses reatores sob condições de reação e processos muito distintos – podendo ser usado catalisadores igualmente diferentes – não se pode fazer uma previsão acerca do caminho mais promissor a ser seguido para favorecer a formação do óleo diesel.

Em conseqüência, cuidados adicionais devem ser tomados para correlacionar os parâmetros reacionais válidos para a síntese de Fischer-Tropsch modificada, baseados em cálculos termodinâmicos e cinéticos. Em particular, temperatura da reação, composição do gás de síntese, velocidade espacial e distribuição do tempo de residência devem ser correlacionados as características dos diferentes tipos do reator, com vistas aos processos e as operações unitárias.

Os reatores de leito fixo mostram desvantagens quando comparados com outros tipos de reatores no tocante à dissipação de calor e à condutividade térmica no interior do leito catalítico. Uma vez que a reação de Fischer-Tropsch é bastante exotérmica, esses problemas de transferência térmica acarretam a formação de gradiente axial e radial de temperatura, dentro do reator, e podem causar superaquecimento local, com conseqüências danosas, decorrentes de uma reação não-isotérmica, como deposição de carvão e recristalização, combinadas com o favorecimento da metanação e uma desativação precoce do catalisador. Entretanto, durante uma operação de longa escala, essas desvantagens podem ser compensadas por um maior reciclo de gás de síntese.

A perda de carga como conseqüência do fluxo do gás de síntese através dos reatores, especialmente para velocidades espaciais elevadas, é menor quando são usados reatores de leito fixo.

De importância decisiva na seletividade da complexa síntese de hidrocarbonetos – com conseqüências de iniciação e crescimento de cadeias carbônicas – é a mistura dos reagentes com os produtos já formados. Desta forma, todos os processos com reciclo deveriam fazê-lo com gases purificados de produtos, uma vez que estes podem incluir os compostos finais desejados.

Forças mecânicas agindo sobre os catalisadores e causando importantes perdas catalíticas são minorizadas em reatores de leito fixo. Este tipo de reator deve ser mais propício para uma síntese de Fischer-Tropsch modificada, desde que seja assumida uma remoção calorífica suficiente (por reciclo de gás ou com o uso de multiestágios).

Desvantagens da síntese realizada em fase líquida é a maior transferência de massa que pode baixar a seletividade, e a menor solubilidade dos reagentes a temperaturas mais elevadas. Além disso, a alta temperatura de processamento favorece a formação de produtos com baixo peso molecular.

Esse detalhe também é concernente aos reatores de leito fluidizado. Em contrapartida, a excelente transferência de calor evita o superaquecimento local e o gradiente de temperatura no reator é menor que 1°C.

Comparando-se se as principais vantagens e desvantagens dos processos avaliados, parece aconselhável prevê um melhor desempenho dos reatores de leito fixo para a realização da síntese de Fischer-Tropsch, principalmente quando se almeja alta seletividade para determinada faixa de produtos (5).

### **3.3 – Produtos**

#### **3.3.1 – Análise**

A composição de combustíveis líquidos sintéticos, tal como é obtida no processo Fischer-Tropsch, é de interesse tanto para o estudo dos mecanismos da reação como para a determinação de sua aplicabilidade como combustível. No entanto, poucos foram os pesquisadores que realizaram uma separação quantitativa completa dos produtos da reação, ou por sua dificuldade intrínseca ou por se afastar do escopo primordial do estudo.

A primeira informação da composição isomérica dos hidrocarbonetos produzidos pela hidrocondensação do monóxido de carbono foi publicada, em 1939, por Von Weber (6). Determinando o ponto de ebulição e o peso molecular das frações, Von Weber estimou a fração molar dos hidrocarbonetos ramificados para as faixas C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub> e C<sub>10</sub>.

Posteriormente, Koch e Hilderath (7, 8) determinaram o conteúdo em isobutano e mostraram, qualitativamente, a presença de vários isômeros parafínicos monometilados, na fração C<sub>5</sub> – C<sub>7</sub>.

Underwood (9), que realizou estudos quantitativos para a distribuição de produtos na faixa de C<sub>1</sub> a C<sub>32</sub>, e Herington (10), na faixa de C<sub>5</sub> a C<sub>11</sub>, verificaram que a fração mássica decrescia continuamente com o aumento do comprimento da cadeia, para um composto com mais de cinco átomos de carbono.

Porém, essa observação diferiu consideravelmente dos resultados obtidos por Craxford (11), para a fração C<sub>1</sub> a C<sub>13</sub>, e por Friedel e Anderson (12) para a fração C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>. Eles obtiveram um máximo relativo, para os hidrocarbonetos de 5 a 11 átomos de carbono e, a partir daí, um gradual decréscimo. Ademais, estes últimos, ainda, realizaram uma análise quantitativa dos isômeros parafínicos de moléculas com 5 a 8 átomos de carbono, utilizando, para tanto, uma coluna de fracionamento de 6 pés de

comprimento e 25mm de diâmetro, além de um espectrômetro de massa. Puderam observar hidrocarbonetos mono e dimetilados e, ainda, etilados.

Com o advento das técnicas cromatográficas modernas e o desenvolvimento de colunas capilares, o trabalho de separação e reconhecimento de cada produto reacional torna-se menos árduo, porém mantém sua característica exaustiva.

Recentemente, os trabalhos de Pichler e Schulz (13, 14) promoveram uma completa separação dos compostos orgânicos homólogos, inclusive oxigenados, a partir do metano até o eicosano, fazendo uso de uma coluna capilar de polipropilenoglicol e, posteriormente, de uma de metilsilicone. Conseguiram identificar 178 picos distintos, compostos por substâncias isoladas ou por grupos de duas ou mais, pertencentes à mesma função.

Outro trabalho, que deve ser mencionado, foi realizado por Cressely et Alii (15) que propicia uma análise quantitativa para os produtos da reação de Fischer-Tropsch com até 25 átomos de carbono.

O mais recente estudo, entretanto, apresentado na literatura, sobre técnicas que podem ser empregadas para essa separação, surgiu em 1983. Huff e Satterfield (16) notavelmente apresentaram uma sistemática, que, se seguida, permite uma análise quantitativa de produtos oxigenados e hidrocarbonetos, além da determinação simultânea da água e do hidrogênio, permitindo, assim, um balanço de massa completo para todos os elementos.

### **3.3.2 – Composição**

Uma das plantas Fischer-Tropsch está instalada em Sasolburg, na África do Sul, e entrou em funcionamento em 1955 (17) e, dois anos mais tarde, já produzia 233.000 toneladas de produtos primários por ano (18). Sasol utiliza os processos Lurgi-Ruhrchemie (reator de leito fixo) e Synthol (reator de leito fluidizado com arraste).

A composição dos produtos de Sasol-Synthol é ajustada para fornecer um máximo de gasolina. Esta distribuição de produtos pode ser vista na tabela 01 (19). Observa-se que 43% da seletividade é obtida para os óleos leves (gasolina) e, cerca de 20%, para a fração C<sub>3</sub> a C<sub>4</sub>. Esta fração é principalmente composta por olefinas e pode ser convertida em gasolina, com excelente rendimento, por meio de polimerização. As frações C<sub>2</sub> e metano contêm, cada, cerca de 10% do carbono reagido a hidrocarbonetos. Com o prolongamento da corrida (de aproximadamente seis semanas), a composição do efluente transforma-se, passando, pouco a pouco, a produzir hidrocarbonetos mais leves e saturados.

Já o processo com reator de leito fixo foi planejado para uma máxima produção de ceras parafínicas (17). Elas são compostas, na maior parte, por moléculas lineares e correspondem a uma seletividade de 35%, como pode ser observado na Tabela 02 (19). A fração de óleo diesel é de cerca de 15% e a fração intermediária, C<sub>19</sub> – C<sub>21</sub> (6%), pode ser usada como reagente para o craqueamento térmico. O conteúdo em olefinas dos produtos é de aproximadamente 45% na fração correspondente à gasolina, e decresce suavemente para produtos mais pesados. O teor em hidrocarbonetos ramificados é muito baixo, existindo cerca de 4 átomos de carbono terciário para 1000 átomos de carbono, na faixa acima de C<sub>22</sub>.

*Tabela 01 – Seletividade (%) dos produtos primários para o processo Synthol  
Fonte: Estudo seletivo de catalisadores suportados aplicados na síntese de Fischer-Tropsch (Rio de Janeiro-RJ, Brasil – Setembro de 1984)*

Compostos	Início da Corrida	Final da Corrida
CH <sub>4</sub>	7	13
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4	3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3	9
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	10	13
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1	3
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	7	9
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1	2
óleo leve	46	39
óleo pesado	14	2
oxigenados	6	6
ácidos	1	1

*Tabela 02 – Seletividade (%) dos produtos primários para o processo Lurgi-Ruhrchemie*

*Fonte: Estudo seletivo de catalisadores suportados aplicados na síntese de Fischer-Tropsch (Rio de Janeiro-RJ, Brasil – Setembro de 1984)*

Compostos	Parafinas	Olefinas
C <sub>1</sub>	5	-
C <sub>2</sub>	3	8
C <sub>3</sub>	5	42
C <sub>4</sub>	5	58
C <sub>5</sub> - C <sub>12</sub>	23	45
C <sub>13</sub> - C <sub>18</sub>	15	35
C <sub>19</sub> - C <sub>21</sub>	6	-
C <sub>22</sub> - C <sub>30</sub>	17	-
C <sub>31</sub> <sup>+</sup>	18	-

### **3.3.3 – Previsão de Distribuição de Produtos**

Ultimamente, os estudos que vêm sendo realizados no campo da síntese de Fischer-Tropsch enfocam, principalmente, o desenvolvimento da seletividade catalítica. Com poucas exceções, estes recentes trabalhos apresentam uma distribuição de produtos que pode ser descrita pelo formalismo de Anderson (20, 21) ou pela equação cinética de Schulz-Flory (22). Inclusive Madon (23), recentemente, mostrou que matematicamente ambos os tratamentos são idênticos.

Quimicamente, estes esquemas representam um simples modelo de crescimento da cadeia no qual uma espécie carbônica é adicionada ao final da cadeia em crescimento. Os formalismos assumem, então, que a constante de crescimento é independente do tamanho da cadeia. Aquele proposto por Anderson (20), ainda prediz a distribuição de isômeros, com a introdução de uma segunda constante. Mais recentemente, um outro esquema, que engloba três constantes, foi desenvolvido e também é capaz de prever a produção de isômeros formados com grupamentos etila (21).

Se a equação de Schulz-Flory for testada para produtos de reação com uma faixa de hidrocarbonetos com amplo espectro de pesos moleculares, desvios marcantes sempre existirão na faixa C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>. Por isso, modificações puramente empíricas da equação de Schulz-Flory foram propostas para considerarem tais desvios (24). Essas modificações passaram a computar o

craqueamento secundário de produtos, a formação de compostos ramificados e a re-incorporação de pequenas olefinas na iniciação da cadeia e em sua propagação. Contudo, se a síntese fornecer uma distribuição mais estreita de produtos, a lei Schulz-Flory acostar-se-á melhor à faixa  $C_3 - C_4$  (25, 26), mas desviar-se-á fortemente para o  $C_1$  e o  $C_2$ .

Conseqüentemente, a produção de compostos com catalisadores seletivos levou ao desenvolvimento de uma nova teoria, mais exata na previsão dos produtos da síntese. Para as reações altamente seletivas, o crescimento da cadeia é dependente de seu tamanho. Além disso, para o caso de catalisadores bimetálicos ou promovidos, a seletividade que se obtém é inteiramente devido a reações secundárias de craqueamento e, ainda, podem ocorrer efeitos difusivos (27, 28).

O novo modelo de Nijs e Jacobs (29) é, então, desenvolvido usando-se uma única asserção: o tamanho das partículas metálicas governa a seletividade, ou seja, para partículas de dado tamanho, só se pode formar hidrocarbonetos com um número máximo e definido de átomos de carbono. Na realidade uma vasta gama de resultados que apresentam faixas estreitas de grandes seletividades, se ajustou perfeitamente ao modelo proposto, certificando a validade da hipótese lançada pelos autores.

### **3.4 – Processos de Separação**

Quando o Engenheiro Químico enfrenta o problema de separar certos componentes contidos numa mistura homogênea, utiliza as diferenças de propriedades dos constituintes da mistura para conseguir o seu objetivo. Examina as diversas propriedades químicas e físicas dos constituintes da mistura para determinar qual delas oferece a maior diferença entre os componentes, pois uma diferença maior possibilitará, em geral, uma separação mais fácil e mais econômica. Como é natural, o Engenheiro Químico deve considerar diversos outros fatores para chegar à escolha final do processo separativo. As exigências de energia, o custo e a disponibilidade dos materiais de processo e de construção, a integração das etapas no processo químico global, são fatores que contribuem para determinar o processo de separação que é economicamente mais atrativo.

As operações unitárias são pertinentes aos processos separativos que dependem apenas das diferenças das propriedades físicas e não do comportamento químico. Estes processos ou se fundamentam sobre uma diferença na composição das fases em equilíbrio ou sobre uma diferença na taxa de transferência de massa dos constituintes da mistura.



### 3.4.1 – Destilação

O processo de separação mais amplamente usado na indústria química é a destilação. Esta operação unitária é também denominada de fracionamento ou destilação fracionada. A separação dos constituintes está baseada nas diferenças de volatilidade. Na destilação, uma fase vapor entra em contato com uma fase líquida, e há transferência de massa do líquido para o vapor e deste para aquele. O líquido e o vapor contêm, em geral, os mesmos componentes, mas em quantidades relativas diferentes. O líquido está no seu ponto de bolha (quando qualquer aumento de temperatura leva-o à vaporização) e o vapor em equilíbrio, no seu ponto de orvalho (quando qualquer decréscimo de temperatura leva-o à condensação). Há a transferência simultânea de massa do líquido pela vaporização, e do vapor pela condensação. O efeito final é o aumento da concentração do componente mais volátil no vapor e do componente menos volátil no líquido. A vaporização e a condensação envolvem os calores latentes de vaporização dos componentes, e os efeitos térmicos devem, por isso, entrar nos cálculos da destilação. Numa solução ideal, a volatilidade pode ser relacionada diretamente à pressão de vapor dos componentes puros. Nas soluções não-ideais, não existe uma relação simples. A destilação é amplamente usada para separar misturas líquidas em componentes mais ou menos puros. Em virtude de a destilação envolver a vaporização e a condensação da mistura, são necessárias grandes quantidades de energia.

Uma grande vantagem da destilação está em que não se precisa adicionar nenhuma substância para efetivar a separação. Muitos outros processos de separação requerem a adição de outro componente que deverá ser removido, numa etapa posterior ao processo separativo. A temperatura e o volume dos materiais em ebulição dependem da pressão. As pressões elevadas podem ser usadas para diminuir os volumes ou aumentar as temperaturas a fim de facilitar a condensação; pode ser que precisem de pressões baixas para abaixar o ponto de ebulição além do ponto de decomposição térmica.

As aplicações da destilação têm a mais ampla diversidade. O petróleo cru é separado inicialmente em diversas frações (como os gases leves, a nafta, a gasolina, o querosene, os óleos combustíveis, os óleos lubrificantes e o asfalto) em grandes colunas de destilação. Estas frações são processadas posteriormente em produtos acabados e a destilação é freqüentemente utilizada nas etapas intermediárias da obtenção destes produtos finais.

A destilação, muitas vezes, é realizada em equipamento multiestágio; também se utiliza a contato contínuo (30).

## 3.4.2 – Destilação Multicomponente

### 3.4.2.1 – Considerações

A destilação multicomponente está baseada nos mesmos princípios do equilíbrio de fase que uma destilação binária. O projeto ou análise de uma torre de destilação multicomponente utiliza relações de equilíbrio e balanços de massas e de entalpia. Faz-se frequentemente a hipótese de ser constante a vazão molar interna, de modo que se podem desprezar os balanços de entalpia. Esta hipótese é suficientemente correta em grande número de aplicações da teoria à destilação do petróleo.

Na destilação multicomponente é mais complicado definir o equilíbrio das fases, na qual  $F = C$ , de modo que devem fixar-se  $C$  variáveis para definir o equilíbrio do sistema.

$$F = C + 2 - P$$

A concentração de equilíbrio do vapor de um componente depende não apenas da sua concentração no líquido e na pressão, mas também da concentração de todos os outros componentes no líquido. Por isso, é necessário dispor de dados sobre as relações de equilíbrio de um componente em função das variáveis de composição de todos os outros componentes. Em virtude desta exigência acarretar uma enorme quantidade de dados, fazem-se, sempre que possível, hipóteses simplificadoras. Quando os componentes têm uma estrutura química semelhante (como as dos hidrocarbonetos no petróleo), é possível admitir uma relação como a da lei de Raoult ou de Henry. Esta hipótese relaciona a composição do vapor de um dado componente à sua concentração na fase líquida, mediante uma constante que não depende das espécies ou das quantidades dos outros componentes presentes.

### 3.4.2.2 – Variáveis Independentes

Das  $2(M + N) + C + 12$  variáveis que devem ser fixadas para definir uma coluna de destilação, escolhem-se em geral as seguintes dispostas na tabela 03:

*Tabela 03 – Variáveis fixadas para definir uma coluna de destilação*

Estágio de carga (pressão e adição de calor no “misturador” e no estágio de equilíbrio)	4
Estágios (pressão e adição de calor em cada um)	$2(M + N)$
Condensador (pressão)	1
Refrervedor (pressão)	1
Carga (composição, pressão, temperatura)	$C + 2$
Total	$2(M + N) + C + 8$

Restam quatro variáveis para serem fixadas, independentemente do número de componentes presentes. A especificação da composição e da recuperação de um componente numa extremidade de uma coluna, a razão de refluxo e a localização do estágio de carga definem completamente o sistema, só que as composições completas, em cada extremidade da coluna, não são conhecidas. Para que se façam os cálculos estágio a estágio, a fim de determinar o número necessário de estágios, para uma dada recuperação, é necessário admitir uma hipótese sobre as composições completas do destilado e do produto de cauda e depois fazer os cálculos, estágio a estágio, no sentido da carga. Quando as composições determinadas pelos cálculos no estágio da carga, a partir de cada extremidade, não coincidem, então é preciso fazer nova hipótese sobre as composições de cauda e do destilado e repetir todo o cálculo.

Se uma coluna de destilação existente deve ser usada para separar uma nova carga, quatro entre as variáveis especificadas são diferentes das anteriores. O número de estágios, porém, é especificado. A determinação da razão de refluxo, da localização da carga e da concentração de um só componente em qualquer das extremidades, define o sistema. O procedimento de cálculo é, porém, o de tentativas. As composições não podem ser conhecidas enquanto as temperaturas dos estágios não forem conhecidas. No entanto, a temperatura de cada estágio depende das composições das fases no estágio. As composições dos produtos de topo e de cauda são estimados, mediante métodos aproximados, e os cálculos de estágio a estágio são feitos a partir de cada extremidade, no sentido do estágio de carga.

### **3.4.2.3 – Componentes-Chave**

Numa coluna, com uma única corrente de carga, uma corrente de produto destilado e outra de produto de cauda, uma mistura multicomponente é fracionada em duas frações. O produto de cauda contém os constituintes

mais “pesados”, menos voláteis, contidos na carga; o produto de topo contém os componentes mais “leves”, mais voláteis. Os componentes com volatilidade intermediária aparecem no topo e na cauda, em frações não desprezíveis.

Os dois componentes entre os quais se define a separação são os *componentes-chave*, ou simplesmente a chave da destilação. O componente mais volátil dos dois é a chave leve, enquanto que o menos volátil é a chave pesada. Os componentes muito voláteis têm concentração extremamente baixa no produto de cauda, e os componentes muito pouco voláteis têm concentração extremamente reduzida no destilado. Estes dois componentes são caracterizados como *componentes não distribuídos*. Por outro lado, as chaves e outros componentes de volatilidade intermediária estão “distribuídos” em proporção significativa entre o destilado e o produto de cauda.

#### 3.4.2.4 – Estágios Mínimos

O número mínimo de estágios a refluxo total pode ser estimado pela equação de Fenske (Eq. 01).

$$\alpha_{ij}^N = (x_{Di}/x_{Dj}) (x_{Bj}/x_{Bi}) \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde  $i$  e  $j$  são quaisquer dois componentes;  $i$  pode ser a chave leve e  $j$  pode ser a chave pesada. O parâmetro  $\alpha_{ij}$  é um valor médio de  $\alpha$  determinado na média das temperaturas do topo e da base da coluna.

#### 3.4.2.5 – Distribuição dos Componentes

A distribuição exata dos componentes entre o produto destilado e o produto de cauda só pode ser determinado mediante cálculos rigorosos de estágio a estágio.

Um método para estimar a distribuição dos componentes está baseado na equação de Fenske. A equação é exata somente quando a volatilidade relativa é constante e o refluxo é total. Na prática  $\alpha$  varia com a temperatura ao longo da coluna, mas a variação frequentemente é pequena e, quando é necessário, não há inconveniente em se usar um valor médio.

Para qualquer componente  $i$ , a Eq. 01 pode ser escrita tomando como base qualquer outro componente  $j$ :

$$\text{Log} (x_{Di}/x_{Bi}) = N \log \alpha_{ij} + \log (x_{Dj}/x_{Bj}) \quad (\text{Eq. 2})$$

### 3.4.2.6 – Cálculos de Estágio a Estágio

Os cálculos de estágio a estágio estão baseados nos cálculos de ponto de bolha e de ponto de orvalho desenvolvidos, acoplados aos balanços de massa em cada estágio.

Para se calcular a composição de equilíbrio do vapor e do líquido num único estágio, é preciso conhecer os valores  $K$ , mas estes valores não podem ser determinados até que a temperatura do estágio esteja determinada. A temperatura do estágio é função da composição e por isso é necessário um procedimento de tentativas. Boa parte das tentativas pode ser eliminada se a volatilidade relativa for usada em lugar de  $K$ , pois a volatilidade relativa varia pouco com a temperatura. Usa-se, para exprimir essa volatilidade, um dos componentes-chave. Para qualquer componente  $i$ ,

$$y_i = K_i x_i \quad (\text{Eq. 3})$$

e para o componente de referência

$$y_r = K_r x_r \quad (\text{Eq. 4})$$

de modo que

$$\alpha_{ir} = K_i / K_r \quad (\text{Eq. 5})$$

Para determinar a composição de um líquido em equilíbrio com um dado vapor, uma análise simplificada da análise anterior leva a

$$x_i = (y_i / \alpha_{ir}) / (\sum y_i / \alpha_{ir}) \quad (\text{Eq. 6})$$

Um balanço de massa entre qualquer estágio e uma extremidade da coluna é usado para fazer os cálculos de estágio a estágio. O resultado é a equação de uma reta de operação idêntica à que foi deduzida para uma destilação binária. Para qualquer componente  $i$  na seção de retificação

$$y_{n+1, i} = (L/V) x_{ni} + (D/V) x_{Di} \quad (\text{Eq. 7})$$

Para a seção de esgotamento

$$y_{mi} = (L/V) x_{m-1, i} + (B/V) x_{Bi} \quad (\text{Eq. 8})$$

Os valores de D e B são determinados por um balanço de massa global dos componentes-chave.

### 3.4.2.7 - Variáveis de Operação

Conforme se discutiu antes, o número mínimo de estágios pode ser estimado pela equação de Fenske, escrita para a chave pesada e para chave leve:

$$\alpha_{IK-hk}^N = (x_{D Ik} / x_{D hk}) (x_{B hk} / x_{B Ik}) \quad (\text{Eq. 9})$$

Também para se determinar o número mínimo de estágios, usam-se razões de refluxo muito grandes (100 ou 1.000), sendo uma das principais variáveis de operação.

## 3.5 – Simulação de Processos

A simulação de processos consiste em notificar através de suporte computacional a viabilidade técnica de um processo, uma vez modelado, a solução do modelo é o mesmo que simular o processo, obtendo assim um prévio comportamento de como o processo responde a certos estímulos, se é possível implementá-lo com eficácia e o mais importante que é saber em que condições o processo ocorre com segurança e produz os resultados desejados.

O HYSYS é um simulador que oferece ao Engenheiro Químico Projetista ferramentas para que este tenha maneiras de representar sua operação (ou operações) no computador, de forma segura. O simulador dispõe de grande flexibilidade nas suas operações, oferecendo uma base forte para simulação que envolva principalmente Termodinâmica, Operações Unitárias Industriais e Reatores Químicos (catalítico ou não).

O projeto de plantas de processamento de gás requer muitos cálculos, que se repetem muitas e muitas vezes. No passado, os cálculos de projeto eram feitos todos à mão, então, gráficos e tabelas termodinâmicas eram ferramentas indispensáveis. Por volta de 1960, muitos dos cálculos foram automatizados pelos *Mainframes*, que aumentou grandiosamente a capacidade

e a habilidade dos projetistas para fazerem seu trabalho com eficiência e precisão. Naquela época, o computador era quase que exclusivamente destinado ao uso dos softwares que permitiam o projeto mais fácil e preciso. Atualmente existem softwares que ocupam pouco mais de 300 MB (Megabytes) de memória em um computador que suporta 80 GB (Gigabytes). Estes softwares (simuladores) trazem consigo uma enorme caixa de ferramentas que permite o acesso a uma grande quantidade de informações num espaço muito curto de tempo, é o exemplo que trata as relações de pressão-volume-temperatura e outras propriedades termodinâmicas que conduzem ao cálculo de muitas outras propriedades (através de equações de estado) e seu imediato resultado.

Pesquisadores-investigadores cujos nomes são Peng e Robinson (1976) nortearam a adaptação de uma equação de estado ideal a uma equação cúbica que melhor pudesse representar uma mistura em seu estado real. Logicamente a abrangência dessa representação não poderia se estender a todos os componentes devido suas inúmeras e distintas naturezas, então, os pesquisadores verificaram que sua equação representaria bem os hidrocarbonetos de forma geral.

As equações de estados são usadas, por exemplo, para avaliar a entalpia e a entropia a partir do comportamento do gás ideal para os gases reais como os líquidos reais também, assim como os valores  $K$  no equilíbrio líquido-vapor. Por sua vez, os valores  $K$  são usados para avaliar o número e a composição das fases dos cálculos de uma destilação flash. No entanto, estes cálculos são bastantes complexos e seria impraticável sua resolução sem a ajuda de um software simulador. Com o surgimento destes softwares, os resultados tornam-se simples e práticos para qualquer que se interessar.

## 4 – DESCRIÇÃO DO SIMULADOR HYSYS

A crescente demanda por produtos com qualidades cada vez mais rigorosas tem levado as unidades industriais a operarem seus processos cada vez mais próximos de suas restrições. Isso faz com que a engenharia necessite cada vez mais de modelos em estado estacionário e dinâmico mais realistas para analisar melhor estabilidade, robustez e performance dos processos químicos.

Diante desse quadro, a utilização de um simulador de processo se torna fundamental, sendo o HYSYS<sup>TM</sup> (Hyprotec Ltd) um simulador de processos que combina a operação em estado estacionário e dinâmico em um mesmo ambiente. Ele possibilita passar facilmente de um regime para outro e em ambos os sentidos.

O simulador foi desenvolvido em ambiente Windows e orientados a objetos e eventos, com compatibilidade OLE (Object Link Embedding) onde se permite que o simulador execute funções de outros programas, como o MatLab<sup>TM</sup>, e no sentido inverso.

Isso permite que o engenheiro possa criar aplicações personalizadas que façam parte do HYSYS, ou construir interfaces também personalizadas.

O HYSYS possui três grandes áreas de atuação:

- Processamento de gás;
- Operações de refino;
- Produção de produtos químicos.

Além dessas características, o HYSYS possui pacotes como:

- Cinética de reações;
- Colunas extratoras, filtro e etc;
- Pacotes de propriedades;
- Outros.

Essas customizações podem ser criadas a partir de programas escritos em linguagem C/C++, e utilizando o Visual Basic como interface.

As operações unitárias são modulares e utilizam modelos rigorosos, onde são combinadas com algoritmos de solução não-sequencial. Nestes algoritmos as informações são processadas e os resultados de alguns cálculos são automaticamente propagados no fluxograma de frente para trás.

O simulador de processos é um ambiente de engenharia que se destina às seguintes aplicações:

- Projeto conceitual de processos químicos;



- Projeto básico de processos;
- Projeto detalhado de plantas;
- Projeto de sistemas de controle;
- Otimização de processos;
- Treinamento de operadores;
- Análise de processos;
- Monitoramento de desempenho do processo.

O HYSYS permite a criação de rigorosos modelos em estados estacionário e dinâmico no projeto de plantas. Possui interface interativa, o usuário tem a habilidade de manipular facilmente as variáveis de processo e a topologia das operações unitárias, bem como a habilidade para customizar completamente a simulação usando OLE.

O ambiente de simulação do HYSYS é integrado, possuindo como ferramentas principais da modelagem a topologia do modelo, a interface e a termodinâmica.

O simulador possui dois pacotes principais de simulação, que são:

- HYSYS.Process (design)* – dispõe de precisão, velocidade e eficiência necessária para as atividades de projeto. O nível de detalhes e atividades integradas disponíveis permite uma rigorosa avaliação de alternativas para a realização do projeto.

- HYSYS.Plant* – dispõe de uma integrada capacidade de simulação estática e dinâmica, oferece resultados rigorosos e de alta confiança com um alto nível de riqueza em detalhes à performance e geometria de equipamentos.

A simulação interativa do HYSYS é de grande alcance: os cálculos começam automaticamente enquanto se fornece novas informações; os critérios de convergência possuem memória, ou seja, para um dado processo, existem valores ótimos que devem ser alcançados, quanto mais próximos estiverem os dados destes valores, mais rápida será a convergência, no caso dos dados divergirem, o simulador pára e informa um possível erro (de incoerência, geralmente) na inserção dos últimos dados; todas as informações (dados calculados e inseridos) estão disponíveis sem nenhuma restrição.

O uso do HYSYS na simulação nas Operações de Processamento de Gás é justificado (exceto pelas informações) pelas seguintes vantagens:

- Todas as aplicações usam modelos termodinâmicos simples;
- Todas as aplicações usam topologia de flowsheet simples;
- O usuário só precisa aprender uma interface;

- O usuário pode escolher entre aplicações de modelagem a qualquer hora, ganhando o mais completo entendimento do processo.

Em nosso trabalho, utilizamos a versão 3.1 do HYSYS.

## **5 – ATIVIDADES REALIZADAS**

Neste trabalho, o processamento de gás é de uso exclusivo para separação dos compostos orgânicos e da água, dos hidrocarbonetos leves e pesados. Para isso, se utiliza um separador seguido de um resfriador de tubo duplo conectado a outro separador operando continuamente.

### **5.1 – Introdução à Simulação no HYSYS**

#### **5.1.1 – Estudo das operações e procedimentos básicos de projeto de processo em ambiente de simulação estática:**

Dentre os procedimentos básicos destacam-se a inserção e edição de correntes e seus respectivos processos, aos quais estão vinculados os equipamentos e acessórios, todos customizáveis, o HYSYS possui uma caixa de ferramentas com os equipamentos mais utilizados na Engenharia de Processos, contando com outra ferramenta que é a criação personalizada de outro equipamento que atenda melhor as especificações do projeto. A otimização é uma prioridade na resolução das equações (de qualquer origem) que regem os processos, ou seja, todos os resultados apresentados compreendem seus valores ótimos.

#### **5.1.2 – Utilização de ferramentas do simulador**

Criação de diagrama de fases, projeto de tubos de transporte, diagramas de formação de hidratos e etc. O simulador também dispõe de uma linguagem de programação com suporte no VISUAL BASIC, onde se pode criar e editar macros, que poupam muito tempo durante o projeto do processo uma vez que automatizam as tarefas rotineiras dando a vantagem da economia de tempo, permitindo ainda uma abordagem visual, onde se podem inserir janelas com botões de controles (estilo activex e comuns) que permite uma maior organização das tarefas a serem executadas. Apesar da vantagem em sua utilização, esta ferramenta foi apenas estudada, e descartada a sua aplicação devido a pouca familiaridade adquirida com a ferramenta.

### **5.1.3 – Manipulação de variáveis termodinâmicas pressão e temperatura:**

A termodinâmica é a principal ferramenta que dá assistência ao ambiente de simulação (estática e dinâmica) do HYSYS, então, foram realizadas diversas operações com o mesmo objetivo de separar os compostos orgânicos e a água, dos hidrocarbonetos leves e pesados. Foram montados flowsheets representando cada processo utilizando equipamentos de simples utilização como expansores, compressores, vasos separadores, distribuidores, controladores de nível, aquecedores, resfriadores e ferramentas lógicas.

### **5.1.4 – Vinculação e Incorporação de Objetos a partir do ambiente de simulação:**

Como já foi mencionado, o software HYSYS possui uma ferramenta de grande utilidade prática que é a OLE (Object Linking and Embedding – Vinculação e Incorporação de Objetos), esta ferramenta permite a união de partes de documentos (os objetos) de aplicativos diferentes em uma única combinação de documentos. E essa união (chamada vinculação) mantém os documentos conectados, de forma que a alteração de qualquer um deles influenciará automaticamente nos outros que estejam vinculados ao grupo. Sendo assim, informações de outras simulações (desde que estivessem prontas) podem ser compartilhadas instantaneamente. Com essa finalidade, foi feita uma vinculação de um documento do banco de dados “*samples*” do HYSYS, esse *sample* simulava o tratamento de uma corrente de gás de síntese com composição semelhante à que foi fornecida para a realização do estágio, então, alterações (chamamos de *estímulo*) que fossem feitas no primeiro documento forneceriam informações (chamamos *resposta*) que seriam usadas nas estimativas de temperatura do segundo caso (as colunas de separação e o trocador de calor).

## **5.2 – Pesquisa bibliográfica**

A pesquisa bibliográfica teve utilidade do começo ao fim do estágio, tendo uma grande importância devido ao caráter teórico do presente estágio, tendo sido consultados livros, apostilas, periódicos, artigos, internet e etc. A consulta deu suporte aos objetivos da simulação (separação dos componentes provenientes de um reator FT) quanto à fundamentação teórica, que compreende as definições da síntese de Fischer-Tropsch até as unidades de separação.

## **5.3 – Levantamento de dados de operação**

Os dados de operação são indispensáveis ao funcionamento mínimo (ou básico) de qualquer equipamento que venha a ser inserido no ambiente de simulação, no caso da etapa de treinamento (etapa inicial), foram estimadas dados como a variação de pressão para o funcionamento das colunas de separação e para o trocador de calor.

Para o sistema separador-trocador-separador, os dados básicos de funcionamento forma obtidos pelo método de tentativa-e-erro. Vez que sistemas gasosos são fortemente influenciados pela pressão do sistema, as pressões encontradas se aproximam de seus valores ótimos, proporcionando um melhor rendimento na separação dos componentes provenientes de um reator FT.

## **5.4 – Estudo do processo da unidade de separação**

O HYSYS dispõe de uma coluna de separação de simples operação, o estudo em coluna de separação contribuiu fortemente para o levantamento de dados que seriam empregados para o projeto da coluna de separação propriamente dita. Sendo menos complexa, exigiu uma quantidade menor de informações para o seu ótimo desempenho, servindo de base para o entendimento da simulação.

No começo da operação de separação, as composições e as vazões variam muito com o tempo. O intervalo de tempo, contado depois do instante de partida, necessário para o sistema separador-trocador-separador atingir o regime permanente, constitui um importante parâmetro do processo. Esse intervalo de tempo depende da taxa de passagem das duas fases através da coluna e a taxa de

transferência de massa. A taxa de passagem depende do volume do material que fica retido no equipamento e também das vazões. Na partida da coluna, a carga é injetada para dentro dela onde ocorre o processo de separação.

## 5.5 – Simulação da unidade de separação

O procedimento a seguir descreve todas as etapas para se realizar a simulação da unidade de separação no simulador HYSYS.

### 5.5.1 – Definição da corrente de entrada

No caso de operações de processamento de gás, é necessário definir três parâmetros (temperatura, vazão e pressão), o HYSYS calcula automaticamente todos os outros, e também definir uma equação que melhor represente o sistema numa dada operação, neste caso, uma simulação. Por se tratar de uma mistura predominantemente de hidrocarbonetos, foi escolhida a equação de Peng-Robinson modificada/atualizada, que é mostrada a seguir:

$$Z_i = \frac{P V_i}{RT} = \frac{V_i}{V_i - b_i} - \frac{a_i(T) V_i}{RT(V_i + \epsilon b_i)(V_i + \sigma b_i)} \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde

$$a_i = \Omega_a \alpha(T_{r_i}; \omega_i) R^2 T^2 / P c_i \quad (\text{Eq. 11})$$

$$b_i = \Omega_b R T c_i / P c_i \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\alpha(T_{r_i}; \omega_i) = [1 + (0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2)(1 - T_{r_i}^{1/2})]^2 \quad (\text{Eq. 13})$$

e  $\epsilon$ ,  $\delta$ ,  $\Omega_a$  e  $\Omega_b$  são constantes específicas da equação, conforme a tabela 04.

O HYSYS possui uma equação de Peng-Robinson apropriada para sistemas mais complexos como é o caso do gás de síntese que possui mais de dez componentes na mistura total.

A tabela 04 a seguir mostra os parâmetros da equação de Peng-Robinson tradicional:

*Tabela 04 – Constantes da equação de Peng-Robinson*

Equação de PR	
$\epsilon$	-0,414214
$\delta$	2,414214
$\Omega_a$	0,457235
$\Omega_b$	0,077796

Em se tratando de misturas, é necessário definir além dos três parâmetros anteriores comentados, a composição de cada componente envolvido. Para melhor identificação e entendimento do flowsheet, é atribuído a cada corrente (material ou de energia) um nome, seja ela de entrada (fornecida) ou de saída (calculada). Uma vez definida e validada, o Engenheiro Projetista pode contar com uma série de ferramentas disponíveis.

O HYSYS fornece duas opções de resolução da equação de Peng-Robinson, o estilo HYSYS e o estilo padrão, o modo escolhido é o modo HYSYS, apesar de ser um pouco diferente da usual, representa melhor o equilíbrio líquido-vapor de sistemas mais complexos.

No caso em estudo, foi utilizado o monóxido de carbono como reagente limitante, e as condições da corrente que entra na unidade de separação, bem como sua composição, encontram-se nas tabelas abaixo:

*Tabela 05 – Condições da corrente de entrada no primeiro separador*

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
Pressão	6	Bar
Temperatura	249,7	°C
Vazão	103	mL/min

*Tabela 06 – Composição global da corrente de gás que entra no primeiro separador*

V		
Temperature	249.7	C
Pressure	6.000	bar
Molar Flow	0.1353	kgmole/h
Liquid Volume Flow	103.0	mL/min
Comp Mole Frac (Methane)	0.0091	
Comp Mole Frac (Ethane)	0.0058	
Comp Mole Frac (Propane)	0.0043	
Comp Mole Frac (i-Butane)	0.0000	
Comp Mole Frac (n-Butane)	0.0034	
Comp Mole Frac (i-Pentane)	0.0000	
Comp Mole Frac (n-Pentane)	0.0028	
Comp Mole Frac (n-Hexane)	0.0024	
Comp Mole Frac (n-Heptane)	0.0021	
Comp Mole Frac (n-Octane)	0.0019	
Comp Mole Frac (n-Nonane)	0.0017	
Comp Mole Frac (n-Decane)	0.0015	
Comp Mole Frac (n-C11)	0.0014	
Comp Mole Frac (n-C12)	0.0013	
Comp Mole Frac (n-C13)	0.0012	
Comp Mole Frac (n-C14)	0.0011	
Comp Mole Frac (n-C15)	0.0010	
Comp Mole Frac (n-C16)	0.0010	
Comp Mole Frac (n-C17)	0.0009	
Comp Mole Frac (n-C18)	0.0009	
Comp Mole Frac (n-C19)	0.0008	
Comp Mole Frac (Ethylene)	0.0082	
Comp Mole Frac (Propene)	0.0055	
Comp Mole Frac (1-Butene)	0.0041	
Comp Mole Frac (1-Pentene)	0.0033	
Comp Mole Frac (1-Hexene)	0.0027	
Comp Mole Frac (1-Heptene)	0.0024	
Comp Mole Frac (1-Octene)	0.0021	
Comp Mole Frac (1-Nonene)	0.0018	
Comp Mole Frac (1-Decene)	0.0016	
Comp Mole Frac (1-Undecene)	0.0015	
Comp Mole Frac (1-Dodecene)	0.0014	
Comp Mole Frac (1-Tridecene)	0.0013	
Comp Mole Frac (1-Tetradecen)	0.0012	
Comp Mole Frac (1-Pentadecen)	0.0011	
Comp Mole Frac (1-Hexadecene)	0.0010	
Comp Mole Frac (1-Heptadecen)	0.0010	
Comp Mole Frac (1-Octadecene)	0.0009	
Comp Mole Frac (1-Nonadecene)	0.0009	
Comp Mole Frac (Hydrogen)	0.3412	
Comp Mole Frac (CO)	0.0000	
Comp Mole Frac (CO2)	0.3773	
Comp Mole Frac (Nitrogen)	0.0000	
Comp Mole Frac (H2O)	0.1948	



### 5.5.2 – Definição das colunas de separação

No ambiente da simulação, encontra-se disponível todo o aparato de equipamentos existentes no simulador. Estes que se encontram no modo não-resolvido (*not solved*), cabendo ao projetista informar os dados necessários para que o equipamento mude para o modo resolvido (*converged*).

No caso citado em que se deseja separar alguns componentes dos outros, é utilizado duas colunas de separação. Alguns equipamentos possuem parâmetros pré-definidos (valores default), dependendo da utilidade do equipamento, muitos dos parâmetros são previamente definidos. Como também o caso das colunas de separação, que vêm com alguns valores padrões como o nível de líquido em seu interior.

Os primeiros dados a serem colocados nas colunas são as variações de pressão e as correntes de entrada e de saída, posteriormente, para tornar o processo mais específico, se colocam os diâmetros e os comprimentos das colunas. Depois de inseridos os dados básicos, o HYSYS gera um conjunto de dados de caráter primário e estimativo, que podem se tornar os dados reais a serem implantados no projeto.

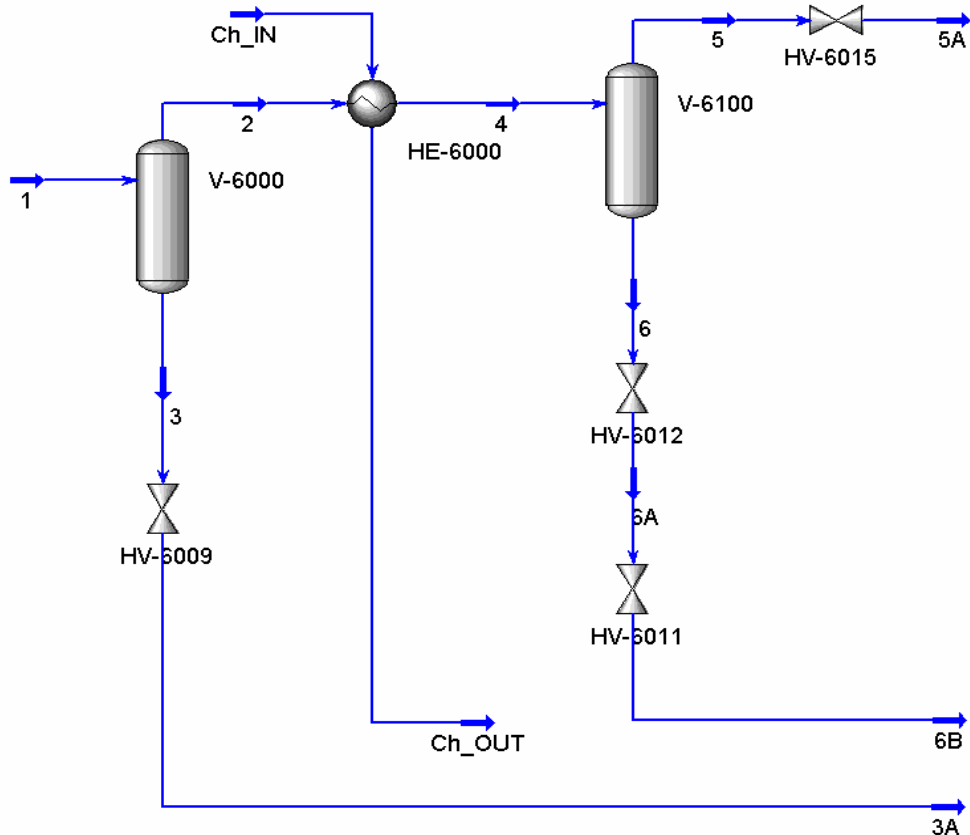


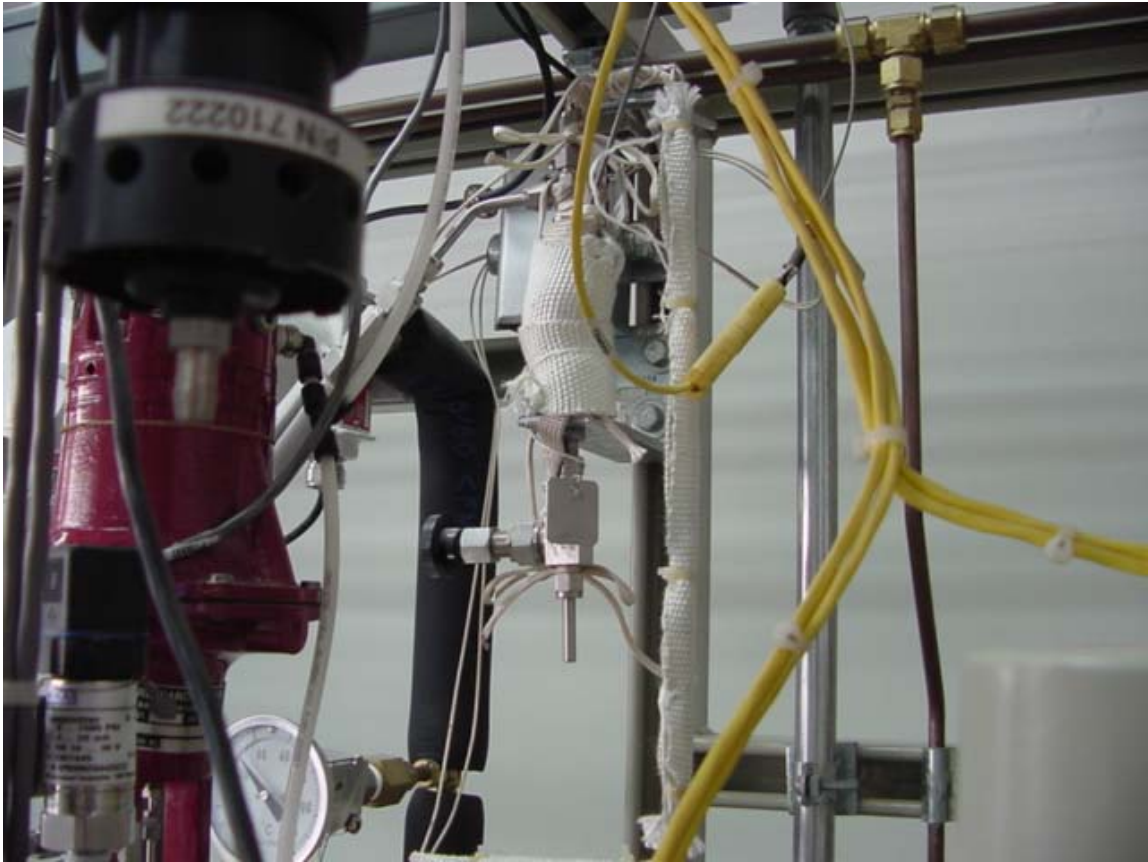
Figura 03 – Flowsheet da unidade de separação na simulação

Legenda:

- 1: Corrente do gás de entrada, proveniente do reator GTL;
- 2: Corrente da fase vapor saindo do primeiro separador, V-6000;
- 3: Corrente da fase líquida saindo do primeiro separador, V-6000;
- 3A: Corrente da fase líquida saindo da válvula HV-6009;
- 4: Corrente saindo do condensador, HE-6000;
- 5: Corrente da fase vapor saindo do segundo separador, V-6100;
- 5A: Corrente da fase vapor saindo da válvula HV-6015;
- 6: Corrente da fase líquida saindo do segundo separador, V-6100;
- 6A: Corrente da fase líquida saindo da válvula HV-6012;
- 6B: Corrente da fase líquida saindo da válvula HV-6011;
- Ch\_IN: Corrente de entrada água no condensador proveniente do chiller;
- Ch\_OUT: Corrente de saída de água do condensador em direção ao chiller;
- V-6000: Primeiro separador;
- HE-6000: Condensador;
- V-6100: Segundo separador;
- HV-6009: Válvula;
- HV-6015: Válvula;
- HV-6012: Válvula;
- HV-6011: Válvula.



*Figura 04 – Primeiro separador da unidade de separação da planta GTL*



*Figura 05 – Primeiro separador da unidade de separação da planta GTL*

Worksheet		V 1	3	2
Conditions	Vapour Fraction	0.81635	0.00000	1.00000
	Temperature [C]	68.807	68.807	68.807
Properties	Pressure [bar]	6.0000	6.0000	6.0000
	Actual Vol. Flow [m3/h]	0.51964	1.3696e-003	0.51827
Composition	Mass Enthalpy [kJ/kg]	-7335.8	-6452.9	-7674.7
	Mass Entropy [kJ/kg-C]	5.0642	2.7902	5.9370
PF Specs	Molecular Weight	28.919	43.677	25.599
	Molar Density [kgmole/m3]	0.26029	18.137	0.21305
	Mass Density [kg/m3]	7.5274	792.16	5.4539
	Std. Liquid Mass Density [k	<empty>	834.04	<empty>
	Molar Heat Capacity [kJ/kg	55.547	129.45	38.921
	Mass Heat Capacity [kJ/kg	1.9208	2.9639	1.5204
	Thermal Conductivity [W/m	<empty>	0.19794	5.7195e-002
	Viscosity [cP]	<empty>	2.1021	1.6660e-002
	Surface Tension [dyne/cm]	<empty>	<empty>	<empty>
	Specific Heat [kJ/kgmole-C	55.547	129.45	38.921
	Z Factor	<empty>	<empty>	0.99054
	Vap. Frac. (molar basis)	0.81635	0.00000	1.0000
	Vap. Frac. (mass basis)	0.72262	0.00000	1.0000
	Vap. Frac. (Volume Basis)	0.78757	0.00000	1.0000
	Molar Volume [m3/kgmole]	3.8418	5.5137e-002	4.6937
	Act. Gas Flow [ACT_m3/h]	<empty>	<empty>	0.51827
	Act. Liq. Flow [m3/s]	<empty>	3.8045e-007	<empty>
	Std. Liq. Vol. Flow [m3/h]	<empty>	1.3008e-003	<empty>
	Std. Gas Flow [STD_m3/h]	3.1981	0.58734	2.6107
	Watson K	10.724	12.613	10.587
	Kinematic Viscosity [cSt]	<empty>	2.6536	3.0546
	Cp/Cv	1.1760	1.0686	1.2902
	Lower Heating Value [kJ/k	<empty>	<empty>	<empty>
	Mass Lower Heating Value	<empty>	<empty>	<empty>
	Liquid Fraction	0.18365	1.0000	0.00000
	Partial Pressure of CO2 [ba	2.7669	0.00000	2.7669
	Avg. Liq. Density [kgmole/n	21.881	18.917	22.680
	Heat Of Vap. [kJ/kgmole]	46549	61726	27855
	Mass Heat Of Vap. [kJ/kg]	1609.6	1413.2	1088.1

Design Reactions Rating **Worksheet** Dynamics

Delete  OK  Ignored

Figura 06 – Propriedades das correntes do primeiro separador



*Figura 07 – Segundo separador da unidade de separação da planta GTL*





*Figura 08 – Segundo separador da unidade de separação da planta GTL*

V-6100				
Worksheet	Name	4	6	5
Conditions	Vapour Fraction	0.94163	0.00000	1.00000
	Temperature [C]	11.002	11.002	11.002
Properties	Pressure [bar]	6.0000	6.0000	6.0000
	Actual Vol. Flow [m3/h]	0.40398	2.3533e-004	0.40375
Composition	Mass Enthalpy [kJ/kg]	-7859.1	-8811.2	-7787.4
	Mass Entropy [kJ/kg-C]	5.3548	2.0807	5.6010
PF Specs	Molecular Weight	25.599	30.680	25.284
	Molar Density [kgmole/m3]	0.27332	27.389	0.25751
	Mass Density [kg/m3]	6.9967	840.30	6.5110
	Std. Liquid Mass Density [k	<empty>	836.46	<empty>
	Molar Heat Capacity [kJ/kg	39.881	97.045	36.337
	Mass Heat Capacity [kJ/kg	1.5579	3.1631	1.4372
	Thermal Conductivity [W/m	<empty>	0.23846	5.0318e-002
	Viscosity [cP]	<empty>	2.0746	1.4537e-002
	Surface Tension [dyne/cm]	<empty>	<empty>	<empty>
	Specific Heat [kJ/kgmole-C	39.881	97.045	36.337
	Z Factor	<empty>	<empty>	0.98621
	Vap. Frac. (molar basis)	0.94163	0.00000	1.0000
	Vap. Frac. (mass basis)	0.93004	0.00000	1.0000
	Vap. Frac. (Volume Basis)	0.95053	0.00000	1.0000
	Molar Volume [m3/kgmole]	3.6587	3.6510e-002	3.8833
	Act. Gas Flow [ACT_m3/h]	<empty>	<empty>	0.40375
	Act. Liq. Flow [m3/s]	<empty>	6.5369e-008	<empty>
	Std. Liq. Vol. Flow [m3/h]	<empty>	2.3641e-004	<empty>
	Std. Gas Flow [STD_m3/h]	2.6107	0.15240	2.4583
	Watson K	10.587	12.456	10.553
	Kinematic Viscosity [cSt]	<empty>	2.4689	2.2326
	Cp/Cv	1.2634	1.0937	1.3231
	Lower Heating Value [kJ/k	<empty>	<empty>	<empty>
	Mass Lower Heating Value	<empty>	<empty>	<empty>
	Liquid Fraction	5.8375e-002	1.0000	0.00000
	Partial Pressure of CO2 [ba	2.9350	0.00000	2.9350
	Avg. Liq. Density [kgmole/m	22.680	26.761	22.468
	Heat Of Vap. [kJ/kgmole]	27855	51289	22001
	Mass Heat Of Vap. [kJ/kg]	1088.1	1671.8	870.17

Design Reactions Rating **Worksheet** Dynamics

Delete  OK  Ignored

Figura 09 – Propriedades das correntes do segundo separador



Tabela 07 – Composição global e algumas propriedades das correntes que saem do primeiro separador

2			3		
Temperature	68.81	C	Temperature	68.81	C
Pressure	6.000	bar	Pressure	6.000	bar
Molar Flow	0.1104	kgmole/h	Molar Flow	2.484e-002	kgmole/h
Liquid Volume Flow	81.14	mL/min	Liquid Volume Flow	21.89	mL/min
Comp Mole Frac (Methane)	0.0112		Comp Mole Frac (Methane)	0.0000	
Comp Mole Frac (Ethane)	0.0071		Comp Mole Frac (Ethane)	0.0001	
Comp Mole Frac (Propane)	0.0052		Comp Mole Frac (Propane)	0.0002	
Comp Mole Frac (i-Butane)	0.0000		Comp Mole Frac (i-Butane)	0.0000	
Comp Mole Frac (n-Butane)	0.0041		Comp Mole Frac (n-Butane)	0.0005	
Comp Mole Frac (i-Pentane)	0.0000		Comp Mole Frac (i-Pentane)	0.0000	
Comp Mole Frac (n-Pentane)	0.0032		Comp Mole Frac (n-Pentane)	0.0011	
Comp Mole Frac (n-Hexane)	0.0025		Comp Mole Frac (n-Hexane)	0.0021	
Comp Mole Frac (n-Heptane)	0.0017		Comp Mole Frac (n-Heptane)	0.0038	
Comp Mole Frac (n-Octane)	0.0010		Comp Mole Frac (n-Octane)	0.0056	
Comp Mole Frac (n-Nonane)	0.0005		Comp Mole Frac (n-Nonane)	0.0069	
Comp Mole Frac (n-Decane)	0.0002		Comp Mole Frac (n-Decane)	0.0073	
Comp Mole Frac (n-C11)	0.0001		Comp Mole Frac (n-C11)	0.0072	
Comp Mole Frac (n-C12)	0.0000		Comp Mole Frac (n-C12)	0.0068	
Comp Mole Frac (n-C13)	0.0000		Comp Mole Frac (n-C13)	0.0064	
Comp Mole Frac (n-C14)	0.0000		Comp Mole Frac (n-C14)	0.0060	
Comp Mole Frac (n-C15)	0.0000		Comp Mole Frac (n-C15)	0.0056	
Comp Mole Frac (n-C16)	0.0000		Comp Mole Frac (n-C16)	0.0053	
Comp Mole Frac (n-C17)	0.0000		Comp Mole Frac (n-C17)	0.0050	
Comp Mole Frac (n-C18)	0.0000		Comp Mole Frac (n-C18)	0.0048	
Comp Mole Frac (n-C19)	0.0000		Comp Mole Frac (n-C19)	0.0045	
Comp Mole Frac (Ethylene)	0.0101		Comp Mole Frac (Ethylene)	0.0001	
Comp Mole Frac (Propene)	0.0067		Comp Mole Frac (Propene)	0.0003	
Comp Mole Frac (1-Butene)	0.0049		Comp Mole Frac (1-Butene)	0.0005	
Comp Mole Frac (1-Pentene)	0.0038		Comp Mole Frac (1-Pentene)	0.0011	
Comp Mole Frac (1-Hexene)	0.0029		Comp Mole Frac (1-Hexene)	0.0020	
Comp Mole Frac (1-Heptene)	0.0020		Comp Mole Frac (1-Heptene)	0.0040	
Comp Mole Frac (1-Octene)	0.0012		Comp Mole Frac (1-Octene)	0.0058	
Comp Mole Frac (1-Nonene)	0.0006		Comp Mole Frac (1-Nonene)	0.0072	
Comp Mole Frac (1-Decene)	0.0003		Comp Mole Frac (1-Decene)	0.0078	
Comp Mole Frac (1-Undecene)	0.0001		Comp Mole Frac (1-Undecene)	0.0077	
Comp Mole Frac (1-Dodecene)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Dodecene)	0.0073	
Comp Mole Frac (1-Tridecene)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Tridecene)	0.0068	
Comp Mole Frac (1-Tetradecen)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Tetradecen)	0.0064	
Comp Mole Frac (1-Pentadecen)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Pentadecen)	0.0060	
Comp Mole Frac (1-Hexadecene)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Hexadecene)	0.0056	
Comp Mole Frac (1-Heptadecen)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Heptadecen)	0.0053	
Comp Mole Frac (1-Octadecene)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Octadecene)	0.0050	
Comp Mole Frac (1-Nonadecene)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Nonadecene)	0.0047	
Comp Mole Frac (Hydrogen)	0.4179		Comp Mole Frac (Hydrogen)	0.0004	
Comp Mole Frac (CO)	0.0000		Comp Mole Frac (CO)	0.0000	
Comp Mole Frac (CO2)	0.4612		Comp Mole Frac (CO2)	0.0048	
Comp Mole Frac (Nitrogen)	0.0000		Comp Mole Frac (Nitrogen)	0.0000	
Comp Mole Frac (H2O)	0.0515		Comp Mole Frac (H2O)	0.8319	

*Tabela 08 – Composição global e algumas propriedades das correntes que saem do segundo separador*

5			6		
Temperature	11.00	C	Temperature	11.00	C
Pressure	6.000	bar	Pressure	6.000	bar
Molar Flow	0.1040	kgmole/h	Molar Flow	6.446e-003	kgmole/h
Liquid Volume Flow	77.13	mL/min	Liquid Volume Flow	4.014	mL/min
Comp Mole Frac (Methane)	0.0119		Comp Mole Frac (Methane)	0.0001	
Comp Mole Frac (Ethane)	0.0076		Comp Mole Frac (Ethane)	0.0003	
Comp Mole Frac (Propane)	0.0055		Comp Mole Frac (Propane)	0.0007	
Comp Mole Frac (i-Butane)	0.0000		Comp Mole Frac (i-Butane)	0.0000	
Comp Mole Frac (n-Butane)	0.0042		Comp Mole Frac (n-Butane)	0.0022	
Comp Mole Frac (i-Pentane)	0.0000		Comp Mole Frac (i-Pentane)	0.0000	
Comp Mole Frac (n-Pentane)	0.0030		Comp Mole Frac (n-Pentane)	0.0062	
Comp Mole Frac (n-Hexane)	0.0018		Comp Mole Frac (n-Hexane)	0.0132	
Comp Mole Frac (n-Heptane)	0.0007		Comp Mole Frac (n-Heptane)	0.0180	
Comp Mole Frac (n-Octane)	0.0002		Comp Mole Frac (n-Octane)	0.0146	
Comp Mole Frac (n-Nonane)	0.0000		Comp Mole Frac (n-Nonane)	0.0082	
Comp Mole Frac (n-Decane)	0.0000		Comp Mole Frac (n-Decane)	0.0037	
Comp Mole Frac (n-C11)	0.0000		Comp Mole Frac (n-C11)	0.0015	
Comp Mole Frac (n-C12)	0.0000		Comp Mole Frac (n-C12)	0.0006	
Comp Mole Frac (n-C13)	0.0000		Comp Mole Frac (n-C13)	0.0002	
Comp Mole Frac (n-C14)	0.0000		Comp Mole Frac (n-C14)	0.0001	
Comp Mole Frac (n-C15)	0.0000		Comp Mole Frac (n-C15)	0.0000	
Comp Mole Frac (n-C16)	0.0000		Comp Mole Frac (n-C16)	0.0000	
Comp Mole Frac (n-C17)	0.0000		Comp Mole Frac (n-C17)	0.0000	
Comp Mole Frac (n-C18)	0.0000		Comp Mole Frac (n-C18)	0.0000	
Comp Mole Frac (n-C19)	0.0000		Comp Mole Frac (n-C19)	0.0000	
Comp Mole Frac (Ethylene)	0.0107		Comp Mole Frac (Ethylene)	0.0002	
Comp Mole Frac (Propene)	0.0070		Comp Mole Frac (Propene)	0.0008	
Comp Mole Frac (1-Butene)	0.0051		Comp Mole Frac (1-Butene)	0.0022	
Comp Mole Frac (1-Pentene)	0.0037		Comp Mole Frac (1-Pentene)	0.0059	
Comp Mole Frac (1-Hexene)	0.0023		Comp Mole Frac (1-Hexene)	0.0128	
Comp Mole Frac (1-Heptene)	0.0008		Comp Mole Frac (1-Heptene)	0.0201	
Comp Mole Frac (1-Octene)	0.0002		Comp Mole Frac (1-Octene)	0.0171	
Comp Mole Frac (1-Nonene)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Nonene)	0.0098	
Comp Mole Frac (1-Decene)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Decene)	0.0044	
Comp Mole Frac (1-Undecene)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Undecene)	0.0017	
Comp Mole Frac (1-Dodecene)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Dodecene)	0.0006	
Comp Mole Frac (1-Tridecene)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Tridecene)	0.0002	
Comp Mole Frac (1-Tetradecen)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Tetradecen)	0.0001	
Comp Mole Frac (1-Pentadecen)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Pentadecen)	0.0000	
Comp Mole Frac (1-Hexadecene)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Hexadecene)	0.0000	
Comp Mole Frac (1-Heptadecen)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Heptadecen)	0.0000	
Comp Mole Frac (1-Octadecene)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Octadecene)	0.0000	
Comp Mole Frac (1-Nonadecene)	0.0000		Comp Mole Frac (1-Nonadecene)	0.0000	
Comp Mole Frac (Hydrogen)	0.4438		Comp Mole Frac (Hydrogen)	0.0003	
Comp Mole Frac (CO)	0.0000		Comp Mole Frac (CO)	0.0000	
Comp Mole Frac (CO2)	0.4892		Comp Mole Frac (CO2)	0.0093	
Comp Mole Frac (Nitrogen)	0.0000		Comp Mole Frac (Nitrogen)	0.0000	
Comp Mole Frac (H2O)	0.0023		Comp Mole Frac (H2O)	0.8448	

### 5.5.3 – Definição do condensador/trocador de calor

No trocador de calor são especificadas primeiramente as correntes de entrada e saída do fluido quente, as correntes de entrada e saída do fluido frio, os parâmetros de variação de pressão dos tubos internos e externos, o coeficiente de calor trocado calculado por uma planilha desenvolvida no Microsoft Excel e o modelo de troca térmica. Posteriormente para ficar mais refinada a simulação são inseridos os comprimentos e diâmetros do casco e do tubo, e o número de tubos. Como o trocador em estudo é do tipo tubo duplo, faz-se a simulação utilizando um trocador casco e tubos só que com o número de tubos que circula por dentro do casco igual a um, com apenas um passe no casco, usando as dimensões reais do sistema. Isto tudo porque o HYSYS só oferece um condensador no qual a única corrente que se especifica é a do fluido quente, tornando, assim, a simulação distante dos dados reais do projeto.



*Figura 10 – Condensador/Trocador de calor da unidade de separação*

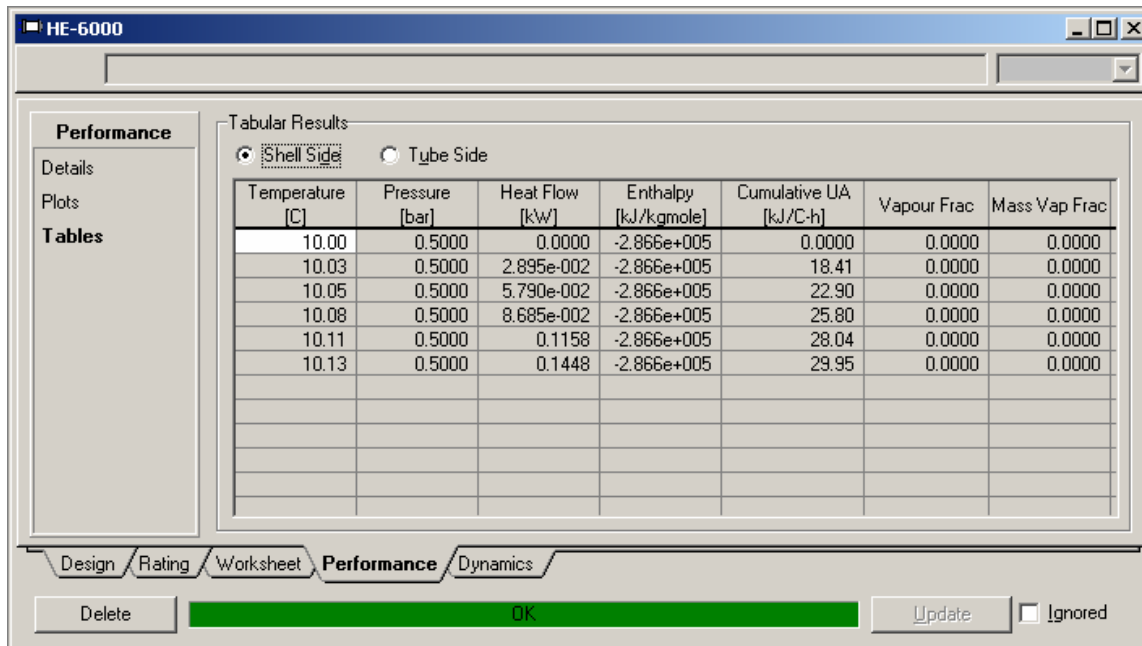


Figura 11 – Algumas propriedades do tubo externo do condensador

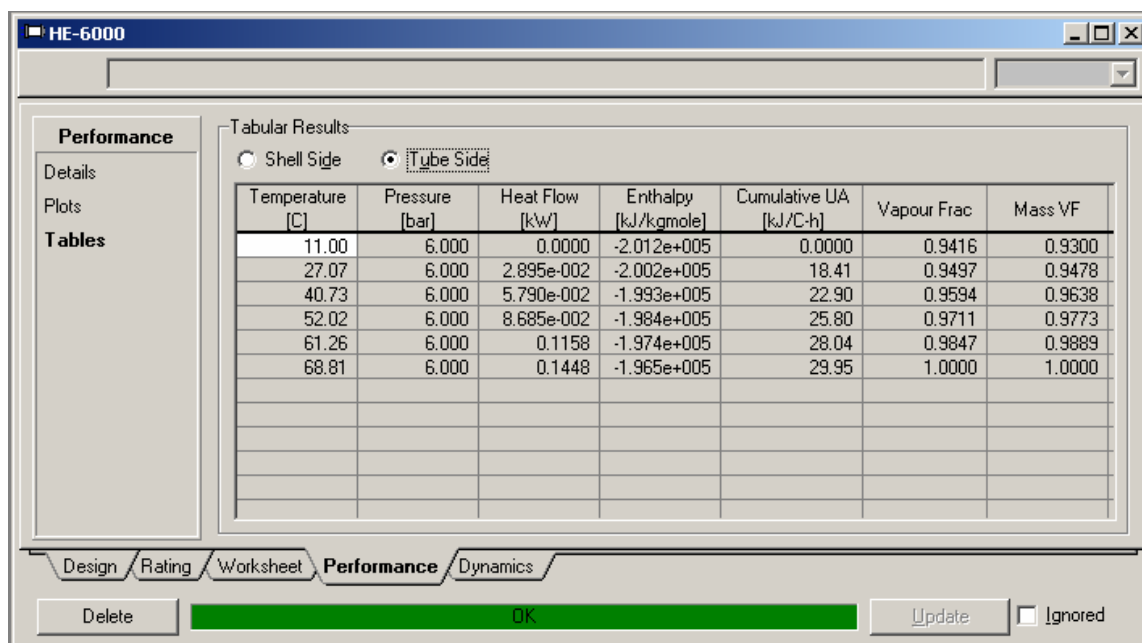


Figura 12 – Algumas propriedades do tubo interno do condensador

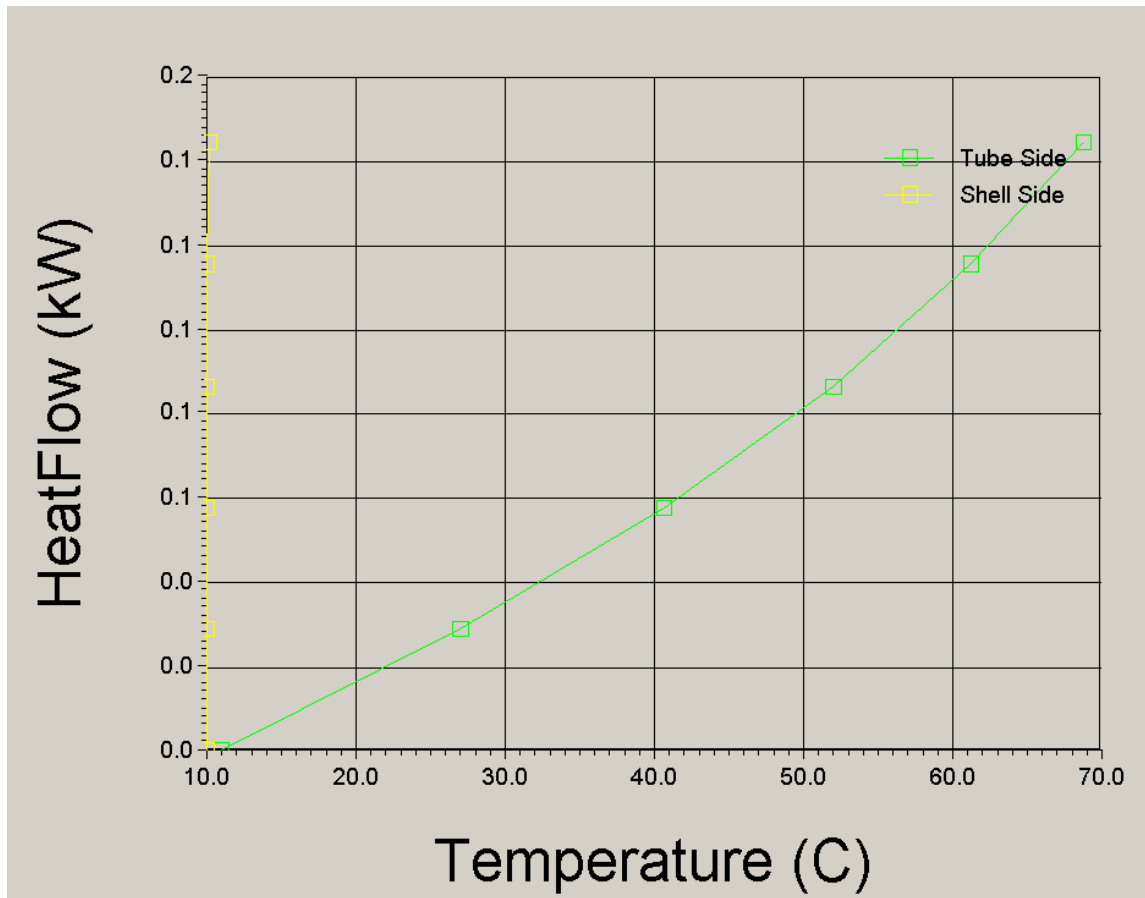


Figura 13 – Gráfico do fluxo de calor x temperatura do condensador



*Figura 14 – Unidade de separação da planta GTL*

## 6 – RESULTADOS

Com a pressão em 30 bar, constatou-se que no primeiro separador a uma temperatura de 89.37°C, o produto de topo (fase vapor) apresentou 43.27% H<sub>2</sub>, 47.36% CO<sub>2</sub>, 2.78% H<sub>2</sub>O e 6.59% de hidrocarbonetos (75.42% de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e 24.58% de C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>), e o produto de fundo (fase líquida) a apresentou 0.26% H<sub>2</sub>, 2.1% CO<sub>2</sub>, 81.32% H<sub>2</sub>O e 16.29% de hidrocarbonetos (3.68% de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e 96.32% de C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>).

O segundo separador, com a temperatura de 10.42°C, apresentou no produto de topo (fase vapor) 45.27% H<sub>2</sub>, 49.12% CO<sub>2</sub>, 0.06% H<sub>2</sub>O e 5.56% de hidrocarbonetos (89.39% de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e 10.61% de C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>), e o produto de fundo (fase líquida) teve 0.4% H<sub>2</sub>, 9.64% CO<sub>2</sub>, 61.04% H<sub>2</sub>O e 28.92% de hidrocarbonetos (18.29% de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e 81.71% de C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>).

Em 15 bar, obteve-se no primeiro separador uma temperatura de 81.08°C, o produto de topo (fase vapor) teve 42.64% H<sub>2</sub>, 46.92% CO<sub>2</sub>, 3.66% H<sub>2</sub>O e 6.79% de hidrocarbonetos (73.34% de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e 26.66% de C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>), e o produto de fundo (fase líquida) obteve 0.12% H<sub>2</sub>, 1.09% CO<sub>2</sub>, 82.61% H<sub>2</sub>O e 16.18% de hidrocarbonetos (2.22% de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e 97.78% de C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>).

Já o segundo separador ficou a uma temperatura de 10.53°C, o produto de topo (fase vapor) ficou com 44.81% H<sub>2</sub>, 49.13% CO<sub>2</sub>, 0.1% H<sub>2</sub>O e 5.97% de hidrocarbonetos (85.59% de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e 14.41% de C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>), e o produto de fundo (fase líquida) com 0.13% H<sub>2</sub>, 3.57% CO<sub>2</sub>, 73.48% H<sub>2</sub>O e 22.83% de hidrocarbonetos (10.47% de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e 89.53% de C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>).

Baixando-se a pressão para 6 bar, a temperatura do primeiro separador ficou em 68.81°C, o produto de topo (fase vapor) teve 41.79% H<sub>2</sub>, 46.12% CO<sub>2</sub>, 5.15% H<sub>2</sub>O e 6.94% de hidrocarbonetos (71.04% de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e 28.96% de C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>), e o produto de fundo ficou com 0.04% H<sub>2</sub>, 0.48% CO<sub>2</sub>, 83.19% H<sub>2</sub>O e 16.28% de hidrocarbonetos (1.04% de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e 98.96% de C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>).

No segundo separador, a temperatura ficou em 11°C, o produto de topo (fase vapor) com 44.38% H<sub>2</sub>, 48.92% CO<sub>2</sub>, 0.23% H<sub>2</sub>O e 6.47% de hidrocarbonetos (80.37% de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e 19.63% de C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>), o produto de fundo com 0.03% H<sub>2</sub>, 0.93% CO<sub>2</sub>, 84.48% H<sub>2</sub>O e 14.55% de hidrocarbonetos (4.47% de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e 95.53% de C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>).

E ainda na pressão em 6 bar, baixou-se a temperatura do segundo separador para 0.88°C, o produto de topo (fase vapor) teve 44.58% H<sub>2</sub>, 49.10% CO<sub>2</sub>, 0.11% H<sub>2</sub>O e 6.21% de hidrocarbonetos (83.41% de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e 16.59% de C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>), e o produto de fundo (fase líquida) com 0.03% H<sub>2</sub>, 1.35% CO<sub>2</sub>, 80.56% H<sub>2</sub>O e 18.05% de hidrocarbonetos (6.09% de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> e 93.01% de C<sub>5</sub>-C<sub>19</sub>).

## 7- CONCLUSÕES

O simulador HYSYS devido a sua grande aplicabilidade, mostrou-se como instrumento extremamente útil, unido praticidade, simplicidade, rapidez e, principalmente, precisão na modelagem e simulação de plantas e processos químicos. Sendo uma ferramenta de grande importância para os Engenheiros Químicos que atuam na área de projetos de processamento de gás, reações, separadores, trocadores de calor, dentre outros equipamentos. O software consegue modelar e simular a grande maioria das operações que envolvem a Engenharia de Processos.

A síntese de Fischer-Tropsch começa a ganhar importância na solução da criação de combustíveis renováveis e mais limpos e, principalmente, na substituição dos derivados do petróleo. Nos últimos anos, as pesquisas nessa área vêm crescendo muito, dando mais ênfase a pesquisa de novos catalisadores que favorecem a reação de Fischer-Tropsch.

Os resultados obtidos foram significativos e foi conseguido um bom rendimento. A unidade de separação mostrou-se satisfatória. Ao diminuir a pressão até 6 bar, houve, conseqüentemente, uma diminuição na concentração do hidrogênio e do dióxido de carbono, e um aumento na concentração de água e de hidrocarbonetos, sendo que na faixa  $C_1-C_4$  houve uma diminuição na concentração, enquanto que na faixa  $C_5-C_{19}$  houve um aumento. Isto tanto para os produtos de topo e para os produtos de fundo no primeiro e no segundo separador. Foi feita também no segundo separador, uma redução de sua temperatura e obteve-se um aumento da concentração de hidrogênio e de dióxido de carbono, e uma diminuição da concentração de água e de hidrocarbonetos, deste que a faixa  $C_1-C_4$  aumentava e a faixa  $C_5-C_{19}$  diminuía, sendo essa hipótese descartada devido ao seu menor rendimento.



## 8- Bibliografia

1. FROHNING, C. D., ROTTIG W. e SCHNUR, F. Chemierohstoffe aus Kohle, Stuttgart, Thieme, pp. 234-257, (1977).
2. HOOGENDORN, J. C. e SALOMON, J. M. Brit. Chem. Eng., pp. 308, (1957).
3. SCHULZ, H. Chemierohstoffe aus Kohle, Stuttgart, Thieme, pp. 272-291, (1977).
4. KÖLBEL, H. e RALEK, M. Chemierohstoffe aus Kohle, Stuttgart, Thieme, pp. 257-272, (1977).
5. BÜSSEMIER, B., FROHNING, C. D. e CORNILS, B. Hydrocarbon Processing, 55(11), 105, (1976).
6. von WEBER, U. Angew. Chem., 62, 607, (1939).
7. KOCH, H. e HILBERATH, F. Brennstoff-Chemie, 22, 135, (1941).
8. KOCH, H. e HILBERATH, F. Brennstoff-Chemie, 23, 67, (1942).
9. UNDERWOOD, A. J. V. Industrial and Engineering Chemistry, 32, 449, (1940).
10. HERINGTON, E. F. G. Chemistry and Industry, 65, 347, (1946).
11. CRAXFORD, S. R. Fuel in Science and Practice, 26, 119, (1947).
12. FRIEDEL, R. A. e ANDERSON, R. B. Journal Amer. Chem. Society, 72, 1212, (1950).
13. PICHLER, H., SCHULZ, H. e KÜHNE, D. Brennstoff-Chemie, 49, 344, (1968).
14. SCHULZ, H. e REITEMEYER, H. O. Chromatographia, 1, 364, (1968).
15. CRESSELY, J., LIBS, S., SCHLEIFFER, E., RIEGERT-KAMEL, S. e DELUSARCHE, A. Journal of Chemical Research (M), 1919, (1981).
16. HUFF, G. A., SATERFIELD, C. N. e WOLF, M. H. Ind. Eng. Chem. Fundam., 22(2), 258, (1983).
17. TRAMM, H. Brennstoff-Chemie, 37, 117, (1956).
18. HOOGENDORN, J. C. 23º Encontro Anual da AIME, (1974).
19. SCHULZ, H. "Chemicals, Feedstocks and Fuels from Fischer-Tropsch and Related Synthesis", CHEMRAWN I, 167, (1978).

20. ANDERSON, R. B. *Catalysis*, New York, Reinhold, vol. 4, p. 299, (1956).
21. ANDERSON, R. B. e CHAIR, Y. *Prepr. Div. Petrol. Chem. ACS*, 23, 578, (1978).
22. HENRICI-OLIVÉ, G. e OLIVÉ, S. *Angew. Chem. Inst. Ed. Engl.* 15, 136, (1936).
23. MADON, R. J. *Journal of Catalysis*, 57(1), 183, (1979).
24. SCHULZ, H. *Erdöl Kohle Erdg. Petrochem. Brennst. Chem.*, 30, 132, (1977).
25. PICHLER, H., SCHULZ, H. e ELSTNER, M. *Erdöl Kohle Erdg. Petrochem. Brennst. Chem.*, 48, 78, (1967).
26. PICHLER, H. e KRUGER, G. *Herstellung Flüssige Kraftstoffe aus Kohle*, Bonn, Metro-Druck, (1973).
27. NIJS, H. H., JACOBS, P. A. e UYTTERHOEVEN, J. B. *J. Chem. Soc.-Chemical Communications*, 4, 180, (1979).
28. NIJS, H. H., JACOBS, P. A. e UYTTERHOEVEN, J. B. *J. Chem. Soc.-Chemical Communications*, 24, 1095, (1979).
29. NIJS, H. H., JACOBS, P. A. *Journal of Catalysis*, 65(2), 328, (1980).
30. FOUST, ALAN S., WENZEL, LEONARD A., CLUMP, CURTIS W., MAUS, LOUIS, ANDERSEN, L. BRYCE *Princípio das Operações Unitárias*, Segunda Edição. Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. Rio de Janeiro, 1982.