

Modelo preditivo da produção de olefinas em reatores de hidrogenação de CO₂: uma abordagem via distribuição geométrica

Iago S. Mesquita¹, Simone C. Miyoshi¹, Maria A. S. Baldanza¹, Douglas S. Santos², André S. Fonseca³, Fabio S. Toniolo^{1*}, Argimiro R. Secchi^{1*}

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro - NUCAT/COPPE/UFRJ, Brasil.

² Petrogal Brasil, Brasil.

³ GALP, Portugal.

* E-mail para correspondência: toniolo@peq.coppe.ufrj.br, arge@peq.coppe.ufrj.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho propõe uma abordagem estatística para prever a produção de olefinas em reatores de hidrogenação de CO₂, contribuindo para rotas sustentáveis de obtenção de combustíveis líquidos a partir da captura de carbono. O modelo utiliza uma distribuição geométrica para representar o percentual de olefinas ao longo das diferentes frações de produtos formados, condensando a complexidade do mecanismo Fischer-Tropsch em um único parâmetro com significado físico-químico: a probabilidade de formação de insaturações com o acréscimo de um carbono. Os experimentos foram realizados em fluxo contínuo sob alta pressão, com catalisadores à base de Fe₂O₃. O ajuste do parâmetro foi realizado por meio de um algoritmo híbrido (enxame de partículas com refinamento local via programação sequencial quadrática), apresentando erros inferiores a 5% na maioria das frações analisadas. A metodologia proposta evita a hiper parametrização comumente observada em modelos cinéticos de crescimento de cadeia e propicia uma interpretação objetiva e direta do desempenho de diferentes catalisadores.

Palavras-chave: Fischer-Tropsch, Captura de carbono, Modelo estatístico, Hidrogenação catalítica.

ABSTRACT - This work proposes a statistical approach to predict the olefin production in CO₂ hydrogenation reactors, contributing to sustainable routes for producing liquid fuels from carbon capture. The model employs a geometric distribution to represent the olefins percentage across different product fractions, condensing the complexity of the Fischer-Tropsch mechanism into a single parameter with physicochemical meaning: the probability of unsaturation formation with the addition of a carbon atom. Experiments were conducted under continuous flow and high pressure, using Fe₂O₃-based catalysts. Parameter fitting was performed using a hybrid algorithm (particle swarm optimization combined with local refinement via sequential quadratic programming), yielding errors below 5% for most analyzed fractions. The proposed methodology avoids the hyper parameterization commonly observed in chain growth kinetic models and enables an objective and direct interpretation of the performance of different catalysts.

Keywords: Fischer-Tropsch, Carbon capture, Statistical model, Catalytic hydrogenation.

Introdução

A hidrogenação do CO₂ tem se consolidado como uma rota promissora para a produção de hidrocarbonetos líquidos e compostos oxigenados, integrando estratégias de captura de carbono a processos de conversão em combustíveis sustentáveis. Nesse contexto, destaca-se a produção de olefinas, intermediários que viabilizam a síntese de frações mais pesadas, como o querosene de aviação, por meio de reatores de oligomerização (1).

A seletividade para olefinas pode ser otimizada por meio de modelagem e simulação, ferramentas que permitem investigar de forma sistemática os efeitos de variáveis operacionais sobre a distribuição de produtos. No entanto, o desenvolvimento de modelos para esse processo constitui-se como um desafio, dada a complexidade do mecanismo Fischer-Tropsch (FT), caracterizado por um extenso conjunto de reações paralelas e sequências (2).

Este trabalho propõe uma abordagem alternativa aos modelos cinéticos de taxa de reação, utilizando uma

formulação estatística baseada em uma distribuição geométrica acumulada para descrever a produção de olefinas. Os experimentos foram conduzidos em uma unidade de alta pressão em fluxo contínuo com catalisador à base de Fe₂O₃. Desse modo, aliados à metodologia de otimização empregada, os modelos propostos permitiram descrever a distribuição de olefinas ao longo das frações de produtos por meio de um único parâmetro com significado físico, evitando a hiper parametrização sem comprometer a aderência aos dados experimentais.

Experimental

Os catalisadores tiveram seus suportes de Fe₂O₃ preparados por meio do método de coprecipitação convencional descrito por (3). Esse suporte foi impregnado com 1% em massa de Na via impregnação ao ponto úmido. As amostras foram secas a 60 °C por 12 h e, em seguida, calcinadas em mufla a 400 °C (10 °C/min de aquecimento) por 3 h. Os catalisadores preparados foram caracterizados

por análises de DRX e FRX, além de análise textural por fisssorção de N₂.

Os experimentos de hidrogenação de CO₂ foram realizados em uma unidade reacional de alta pressão, alimentando uma mistura H₂/CO₂ de 3/1, como velocidade espacial de 50 mL/(g_{catalisador} min). Demais condições operacionais descrita na Tabela 1. A unidade contava com: i) controlador de vazão mássica de 5 canais (Controlador *Unitronics* e válvulas *Bronkhorst*); ii) reator de leito fixo vertical; iii) forno com programador de temperatura; iv) linhas aquecidas e monitoradas por termopares e v) cromatógrafo a gás de detectores BID e FID para análise dos produtos de reação em linha. Antes de iniciar a reação, o catalisador foi reduzido a 350 °C (10 °C/min) durante 12 h sob atmosfera de H₂ a 30 mL/min. Após redução, a temperatura do reator foi resfriada até a temperatura de operação com 30 mL/min de He.

Tabela 1. Condições experimentais do reator de hidrogenação de CO₂, identificação dos experimentos (*EXP*) e valores de β obtidos na rotina de estimação de parâmetro.

EXP	T (°C)	P (atm)	% CO ₂	% CO	β
1	320	20	22,5	0	0,3179
2	320	30	22,5	0	0,2968
3	300	20	17,5	5	0,3108
4	300	20	17,5	5	0,3221

Resultados e Discussão

A modelagem de um processo de crescimento de cadeia carbônica via modelos de taxa de reação transforma-se em um problema de hiper parametrização a depender do número de produtos analisados. Na unidade desse estudo, foram analisados mais de 20 frações de hidrocarbonetos produzidos. Nesse sentido, a abordagem por modelos de distribuição estatística é uma alternativa relevante, uma vez que condensa a descrição do fenômeno em um parâmetro probabilístico ao qual é possível atribuir significado físico.

Desse modo, a distribuição de olefinas foi modelada por uma distribuição geométrica (Eq. 1), na qual o percentual mássico b_i de olefinas em cada fração de produtos com i carbonos depende de um parâmetro probabilístico β , relacionado com o potencial de formação de olefinas. Essa formulação considera que o crescimento da cadeia ocorre como um processo aleatório, composto por processos independentes com probabilidade constante de sucesso, sendo o sucesso definido como a formação de uma olefina com o acréscimo de um carbono à cadeia.

$$b_i = 1 - (1 - \beta)^i \quad \text{Eq. (1)}$$

Para cada experimento, o parâmetro β foi ajustado pela minimização do erro quadrático entre os dados experimentais e o modelo, utilizando um algoritmo híbrido (PSO e SQP) implementado em MATLAB. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 1. A comparação entre os dados experimentais e simulados (Figura 1) também evidencia a qualidade do ajuste do modelo para a maior parte das frações analisadas.

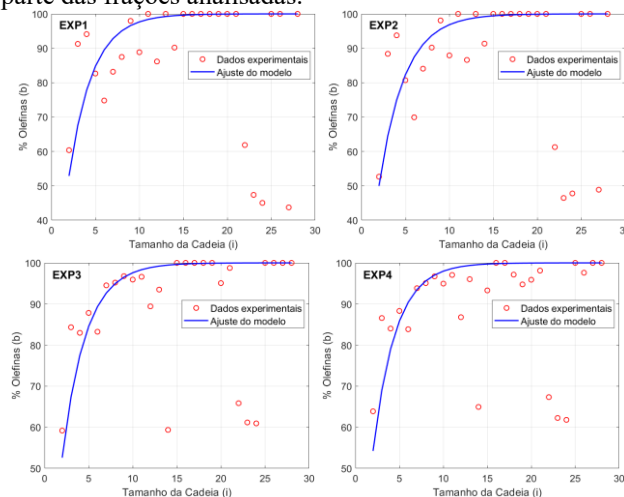


Figura 1. Comparação do percentual de olefinas (b_i) para cada fração de produtos (i) entre dados experimentais e simulados.

Conclusões

A produção de olefinas ao longo das distintas frações de produtos gerados em um reator de hidrogenação de CO₂ pôde ser descrita por um modelo estatístico próprio. A adoção de uma distribuição geométrica ofereceu uma nova perspectiva para representar o complexo mecanismo Fischer-Tropsch – composto por dezenas de reações paralelas e consecutivas – por meio de um único parâmetro associado à probabilidade de formação de insaturações com o crescimento da cadeia carbônica.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Petrogal Brasil (*Joint Venture Galp | Sinopec*) e à EMBRAPAII-COPPE pelo financiamento e apoio técnico neste projeto, e à ANP pela promoção da pesquisa, do desenvolvimento e da inovação no Brasil.

Referências

- Brübach, L.; Hodonj, D.; Pfeifer, P. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2022**, 61, 1644–1654.
- Pinheiro, C.H. et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2024**, 63, 2980–2990.
- Liang, B.; et al. *Catal. Sci. Technol.* **2019**, 9, 456–464.