

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 018

P

P

E

Q



TESE DE DOUTORADO

**DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA GTL DE
PRODUÇÃO DE METANOL A PARTIR DO GÁS DE
SÍNTESE**

Deivson Cesar Silva Sales

***Prof. Cesar Augusto Moraes de Abreu
Prof. Nelson Medeiros de Lima Filho***

PPEQ - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química.
Cidade Universitária – Recife – PE
CEP. 50640-901
Telefax: 0-xx-81- 21267289

Recife/PE

Fevereiro/2013

DEIVSON CESAR SILVA SALES

**DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA GTL DE PRODUÇÃO DE METANOL A
PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientador: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu

Co-orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Recife,

2013

Catálogo na fonte
Bibliotecário Marcos Aurélio Soares da Silva, CRB-4 / 1175

S163d	Sales, Deivson Cesar Silva. Desenvolvimento da tecnologia GTL de produção de metanol a partir do gás de síntese / Deivson Cesar Silva Sales. - Recife: O Autor, 2013. 181 folhas, il., gráfs., tabs. Orientador: Profº Drº. Cesar Augusto Moraes de Abreu. Co-orientador: Prof.º Drº Nelson Medeiros de Lima Filho. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013. Inclui Referências, Apêndices e Anexos. 1. Engenharia Química. 2. Gás de Síntese. 3. Metanol. 4. Reator de Mistura. I. Abreu, Cesar Augusto Moraes de (Orientador). II. Título. 660.2 CDD (22. ed.) UFPE BCTG/2013-063
-------	--

Deivson Cesar Silva Sales

**DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA GTL DE PRODUÇÃO DE
METANOL A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE**

Linha de Pesquisa: Tecnologia do Petróleo e Gás Natural

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 26 de fevereiro de 2013 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof.Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu- DEQ/UFPE

Prof.Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho-DEQ/UFPE

Prof.Dr. Mohand Benachour-DEQ/UFPE

Profa.Dra. Sandra Maria Sarmiento– DEQ/UFPE

Prof.Dr.Henrique Macedo Baudel-Biomass Technologies/SP

Profa.Dra. Elizabete Jordão-FEQ/UNICAMP

DEDICATÓRIA

Em memória de Mauro Cabral de Almeida (06/1954 – 11/2012). Amado tio e grande homem. Fique em paz.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e a todos àqueles que contribuíram para a obtenção deste título.

Aos meus pais, por me concederem condições estruturais e emocionais para que fosse possível a realização deste trabalho, além de todos meus familiares que me apoiaram e incentivaram durante toda a jornada acadêmica, até os dias de hoje.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, incluindo professores e funcionários, que me proporcionaram o ambiente e estrutura necessários ao desenvolvimento desse projeto.

A todos que fazem parte do Laboratório de Processos Catalíticos do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, entre professores, alunos e funcionários.

Aos professores Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu e Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho pela ajuda prestada, orientação, confiança e suporte necessários à realização desse estudo, bem como pela paciência, calma e dedicação com as quais conduziram todas as etapas da realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler, pela ajuda e paciência.

Ao Laboratório de Carvão Ativado da Universidade Federal da Paraíba, em nome do professor Dr. Emerson Freitas Jaguaribe a Dra. Luciana de Lucena Medeiros.

Ao Instituto de Tecnologia de Pernambuco – ITEP, em nome do Dr. Osmar Souto Baraúna.

Ao Laboratório de Análises Minerais, Solos e Água – LAMSA, em nome de Marilda Nascimento Carvalho e Lílían Maria Cesar de Araújo.

A todos os amigos presentes na turma de doutorado de 2009, com os quais pude compartilhar ideias, conhecimentos e bons momentos de descontração, sem os quais não seria possível a obtenção deste título.

A CAPES pela concessão da bolsa de pesquisa, sem a qual não seria possível a realização desse trabalho como se encontra disposto.

RESUMO

Tendo em vista o desenvolvimento de uma abordagem diferente da convencional adotada para a síntese do metanol, justificado pelo crescimento do mercado de consumo e produção dessa matéria prima, foi desenvolvido um processo de síntese via gás de síntese em reator de mistura. Nesse processo, o leito catalítico foi posicionado em um cesto no interior do reator, que girava em rotações pré-determinadas, entre 200 – 800 RPM, onde foram conduzidas avaliações cinéticas. Operando-se com um catalisador comercial (KATALCO_{JM} 51-8), nas condições definidas por meio de avaliações termodinâmicas, de equilíbrio líquido-vapor e fluidodinâmica, foi determinada a região de operação do sistema, estabelecida em pressões na faixa de 20,0 – 30,0 atm e temperaturas de 473 – 573 K, com base em um planejamento fatorial 3². Foram conduzidas, nessas condições, avaliações dos efeitos de resistência externa, por influência da velocidade de rotação do cesto catalítico, via quantificação do número de Biot. Avaliações do regime de operação nessas condições também indicaram o estabelecimento do regime químico de operação, com domínio da reação catalítica, via determinação do módulo de Thiele modificado. Em operação descontínua com uso do catalisador comercial, produziu-se metanol com conversão média de CO e H₂, rendimento e seletividade médios a metanol iguais a 86%, 96%, 39% e 70%, respectivamente a 30,0 atm e 523 K. Foram formulados catalisadores baseados em Cu e Zn sobre γ -alumina, preparados pelo método de impregnação úmida e caracterizados via análises de difração de raios-x, espectrofotometria de absorção atômica e propriedades texturais (área superficial, volume de poros, volume de microporos e raio médio de poros). Em operação descontínua, esses catalisadores tiveram suas atividades catalíticas avaliadas, alcançando conversão de CO, rendimento e seletividade médios a metanol iguais a 32,5%, 25% e 85%, respectivamente. Foram desenvolvidos modelos cinéticos para predição do comportamento dos reagentes e produtos no processo, em termos do modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, a partir dos quais foi possível a quantificação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio. Esses modelos foram estendidos à predição do comportamento das operações em regime contínuo, conduzidas para o catalisador comercial e aqueles formulados.

Palavras-chave: Gás de síntese; Metanol; Reator de mistura.

ABSTRACT

In view of the development of an approach different from conventional approach adopted for the synthesis of methanol justified by the market's growth of consumption and production, it was developed a process to produce methanol from syngas using a stirred tank reactor. In this process, the catalyst bed was placed in a basket which rotates between 200 – 800 RPM inside the reactor where kinetic evaluations were performed. Operating with a commercial catalyst (KATALCO_{JM} 51-8) under the conditions defined by thermodynamic evaluations, liquid-vapor equilibrium and fluid dynamics, it was determined the operating region established at pressures in the range from 20.0 atm to 30.0 atm and temperatures from 473 K to 573 K based on a 3² factorial design. Evaluations were performed about the effects of external resistance influenced by the speed of rotation of the catalytic basket by the Biot number. The operating regime under these conditions also indicated the establishment of the chemical regime by the determination of modified Thiele modulus. In batch operation using the commercial catalyst, methanol was produced with average conversion of carbon monoxide and hydrogen, yield and selectivity to methanol of 86%, 96%, 70% and 39%, respectively at 30.0 atm and 523 K. Catalysts Cu/Zn-based on γ -alumina were formulated, prepared by the wet impregnation method and characterized by x-ray diffraction, atomic absorption spectrophotometry and textural properties (surface area, pore volume, micropore volume and average pore radius) analyses. In batch operation these catalysts were evaluated by the average catalytic activities, conversion of carbon monoxide, yield and selectivity to methanol with values of 32.5%, 25% and 85%, respectively. Kinetic models were developed to predict the behavior of reactants and products in the process in terms of Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson model from which it was possible to quantify kinetic and equilibrium parameters. These models have been extended to predict the behavior of continuous operations performed for the commercial catalyst and those formulated.

Keywords: Syngas; Methanol; Stirred tank reactor.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Poder calorífico de alguns combustíveis.	31
Tabela 2.2 – Mecanismos de vias catalíticas para a síntese do metanol via gás de síntese.	48
Tabela 2.3 – Mecanismos de síntese do metanol pelas vias catalíticas I, II e III de formação.	49
Tabela 3.1 – Reações de síntese do metanol e associadas.	54
Tabela 3.2 – Reações componentes da síntese direta do metanol.	55
Tabela 3.3 – Relações de equilíbrio para as reações da síntese direta do metanol.	58
Tabela 3.4 – Correlações entre as frações molares de equilíbrio e as coordenadas de cada reação componente na síntese direta do metanol a partir do gás de síntese.	59
Tabela 3.5 – Quantidades molares disponíveis para cada reação constituinte na síntese direta do metanol a partir do gás de síntese.	59
Tabela 3.6 – Número de Reynolds da partícula em função da região de operação.	62
Tabela 3.7 – Etapas de reação do processo de síntese direta do metanol a partir do gás de síntese.	65
Tabela 3.8 – Taxas de reação para cada etapa da síntese direta do metanol via gás de síntese.	65
Tabela 3.9 – Modelo da taxa global de reação por componente.	66
Tabela 4.1 – Ponto isoelétrico de vários óxidos.	71
Tabela 4.2 – Resumo das várias características típicas de detectores GC comuns.	76
Tabela 4.3 – Especificações da coluna empacotada Porapak Q.	79
Tabela 4.4 – Informações técnicas do controlador de vazão mássica.	80
Tabela 4.5 – Informações técnicas da unidade controladora do controlador de vazão mássica.	81
Tabela 4.6 – Parâmetros de conversão para os gases CO, H ₂ e He.	81
Tabela 4.7 – Informações técnicas do cromatógrafo a gás.	82
Tabela 4.8 – Coeficiente de correlação.	85
Tabela 5.1 – Descrição das reações de síntese do metanol a partir do gás de síntese.	86
Tabela 5.2 – Valores das variáveis de controle usados na análise do equilíbrio químico.	88
Tabela 5.3 – Características texturais do catalisador comercial KATALCO _{JM} 51-8.	94
Tabela 5.4 – Planejamento fatorial de experimentos, em termos da pressão e da temperatura.	95

Tabela 5.5 – Variáveis operacionais de resposta. Efeitos da pressão e da temperatura. Condições: KATALCO _{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico.	96
Tabela 5.6 – Valores médios do número de Biot para o monóxido de carbono.....	108
Tabela 5.7 – Valores médios da densidade do He, viscosidade do He, velocidade tangencial e número de Reynolds da partícula.	109
Tabela 5.8 – Valores do módulo de Thiele modificado.....	110
Tabela 5.9 – Resultados experimentais versus valores calculados de equilíbrio. Conversões do monóxido de carbono e do hidrogênio, rendimento e seletividade do metanol:	111
Tabela 5.10 – Características texturais da γ -alumina utilizada como suporte para os catalisadores de Cu/Zn produzidos.....	112
Tabela 5.11 – Teores dos constituintes dos catalisadores Cu/Zn/Al ₂ O ₃ preparados, utilizados na síntese do metanol a partir do gás de síntese.	114
Tabela 5.12 – Massas dos precursores utilizadas na preparação dos catalisadores Cu/Zn/Al ₂ O ₃	115
Tabela 5.13 – Reações de decomposição dos precursores para os catalisadores Cu/Zn/Al ₂ O ₃	116
Tabela 5.14 – Massas máximas dos óxidos estimadas para os catalisadores Cu/Zn/Al ₂ O ₃ ..	117
Tabela 5.15 – Absorção atômica dos catalisadores de Cu/Zn produzidos via impregnação úmida.	118
Tabela 5.16 – Características texturais dos catalisadores de Cu/Zn produzidos.	119
Tabela 5.17 – Efeitos da temperatura sobre a sensibilidade média da seletividade a metanol.	126
Tabela 5.18 – Valores do módulo de Thiele modificado.....	127
Tabela 5.19 – Coeficiente de correlação. Condições: C4-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 473 – 573 K.....	129
Tabela 5.20 – Teste de aderência. Valores dos parâmetros χ^2 . Condições: C4-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.	129
Tabela 5.21 – Parâmetros cinéticos e adsorptivos. Condições: C4-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.....	130
Tabela 5.22 – Fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias de adsorção. Condições: C4-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 473 – 573 K, temperatura.	131

Tabela 5.23 – Coeficiente de correlação. Condições: C4-2, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.....	132
Tabela 5.24 – Teste de aderência. Valores dos parâmetros χ^2 . Condições: C4-2, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.	133
Tabela 5.25 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio. Condições: C4-2, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.	133
Tabela 5.26 – Fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias de adsorção. Condições: C4-2, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 473 – 573 K, temperatura.	134
Tabela 5.27 – Coeficiente de correlação. Condições: C8-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.....	136
Tabela 5.28 – Teste de aderência. Valores dos parâmetros χ^2 . Condições: C8-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.	136
Tabela 5.29 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio. Condições: C8-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.	137
Tabela 5.30 – Fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias de adsorção. Condições: C8-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 473 – 573 K, temperatura.	138
Tabela 5.31 – Coeficiente de correlação. Condições: 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 523 K, temperatura.	142
Tabela 5.32 – Teste de aderência. Valores dos parâmetros χ^2 . Condições: 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 523 K, temperatura. .	142

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Estrutura de ressonância da molécula de monóxido de carbono.	32
Figura 2.2 – Estrutura molecular do metanol.	33
Figura 2.3 – Mecanismo de síntese do DME a partir do metanol.	34
Figura 2.4 – Estrutura tetraédrica do carbono no metanol.	34
Figura 2.5 – Hibridização sp^3 do carbono.	34
Figura 2.6 – Quimissorção do CO sobre metais de transição. Linhas divisórias separam os metais da esquerda com dissociação do CO, daqueles da direita onde o CO adsorve não-dissociativamente.....	46
Figura 2.7 – Partícula de cobre metálico parcialmente recoberta por ZnO. O catalisador foi preparado por co-precipitação com razão molar de Cu/Zn/Al de 60:30:10.	47
Figura 2.8 – Variações de entalpia (tracejada) e energia livre de Gibbs (cheia) para os intermediários na síntese do metanol: (a) via I; (b) via II e (c) via III.	48
Figura 2.9 – Difusão intrapartícula de reagentes e produtos em um catalisador poroso.....	50
Figura 2.10 – Modelos de adsorção: (a) sítio único; (b) sítio duplo e (c) Eley-Rideal.	51
Figura 4.1 – Representação esquemática da polarização da superfície de uma partícula de óxido em função do pH da solução.	70
Figura 4.2 – Decomposição de um precursor de fase ativa com a formação do óxido metálico.	72
Figura 4.3 – Reação entre os óxidos metálicos e o hidrogênio, com formação de água.	73
Figura 4.4 – Coeficiente de condutividade térmica dos gases componentes da síntese direta do metanol, além do nitrogênio, argônio e hélio à pressão atmosférica.....	78
Figura 4.5 – Esquema da unidade de síntese do metanol a partir do gás de síntese.....	80
Figura 5.1 – Evoluções da constante de equilíbrio químico em função da temperatura para a síntese direta do metanol a partir do gás de síntese. Condições: 30,0 atm, $H_2:CO = 2:1$	87
Figura 5.2 – Evoluções das coordenadas das reações (a) e das frações molares dos componentes (b) em função da temperatura. Condições: 30,0 atm, $H_2:CO = 1:1$	88
Figura 5.3 – Evoluções das coordenadas das reações (a) e das frações molares dos componentes (b) em função da temperatura. Condições: 30,0 atm, $H_2:CO = 2:1$	89
Figura 5.4 – Evoluções das coordenadas das reações (a) e das frações molares dos componentes (b) em função da temperatura, na síntese direta do metanol via gás de síntese. Condições: 20,0 atm, $H_2:CO = 2:1$	90

Figura 5.5 – Evoluções das coordenadas das reações (a) e das frações molares dos componentes (b) em função da temperatura, na síntese direta do metanol via gás de síntese. Condições: 15,0 atm, $H_2:CO = 2:1$.	90
Figura 5.6 – Frações molares na fase líquida do monóxido de carbono. Condições: 71 – T_c (132,9 K); 1 – 30,0 atm.	91
Figura 5.7 – Frações molares na fase líquida do hidrogênio. Condições: 14 – T_c (33,19 K); 1 – 30,0 atm.	91
Figura 5.8 – Fração molar na fase líquida da água. Condições: 350 – T_c (647,1 K); 1 – 30,0 atm.	92
Figura 5.9 – Fração molar na fase líquida do metanol. Condições: 300 – T_c (512,6 K); 1 – 30,0 atm.	92
Figura 5.10 – Fração molar na fase líquida do dióxido de carbono. Condições: 217 – T_c (304,2 K); 1 – 30 atm.	93
Figura 5.11 – Fração molar na fase líquida do metano. Condições: 91 – T_c (190,6 K); 1 – 30 atm.	93
Figura 5.12 – DRX do catalisador comercial: (▲) ZnO; (▲) Cu; (▲) CuO; (▲) Al_2O_3 .	94
Figura 5.13 – Superfícies de avaliação em função da pressão e da temperatura: (a) conversão média de monóxido de carbono, (b) conversão média de hidrogênio, (c) seletividade média a metanol e (d) rendimento médio em metanol. Condições: KATALCO _{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico.	97
Figura 5.14 – Superfície de resposta em função da pressão e da temperatura. Condições: KATALCO _{JM} 51-8, catalisador comercial; 10 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico.	98
Figura 5.15 – Evolução das concentrações dos reagentes e produtos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 20,0 atm, (b) 25,0 atm e (c) 30,0 atm. Condições: KATALCO _{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico; 473 K, temperatura.	99
Figura 5.16 – Evolução das concentrações dos reagentes e produtos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 20,0 atm, (b) 25,0 atm e (c) 30,0 atm. Condições: KATALCO _{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico; 523 K, temperatura.	100
Figura 5.17 – Evolução das concentrações dos reagentes e produtos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 20,0 atm, (b) 25,0 atm e (c) 30,0 atm. Condições:	

KATALCO _{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico; 573 K, temperatura.	101
Figura 5.18 – Evoluções da conversão de monóxido de carbono. Processo de síntese do metanol via gás de síntese. Efeitos da pressão: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: KATALCO _{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico.	102
Figura 5.19 – Evoluções da conversão de hidrogênio. Processo de síntese do metanol via gás de síntese. Efeitos da pressão: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: KATALCO _{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico.....	103
Figura 5.20 – Evoluções da seletividade a metanol. Processo de síntese do metanol via gás de síntese. Efeitos da pressão: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: KATALCO _{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico.....	104
Figura 5.21 – Evoluções do rendimento em metanol. Processo de síntese do metanol via gás de síntese. Efeitos da pressão: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: KATALCO _{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico.....	105
Figura 5.22 – Evolução das concentrações dos reagentes e produtos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 0 RPM, (b) 200 RPM, (c) 400 RPM, (d) 600 RPM e (e) 800 RPM. Condições: KATALCO _{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 473 K, temperatura.....	106
Figura 5.23 – Evoluções de concentração do monóxido de carbono. Efeitos da velocidade de rotação do cesto catalítico. Condições: KATALCO _{JM} 51-8, catalisador comercial; 3,11 mm, diâmetro da partícula; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 473 K, temperatura.	107
Figura 5.24 – Velocidades iniciais em função da velocidade de rotação: (a) consumo do monóxido de carbono e (b) produção de metanol. Condições: KATALCO _{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 473 K, temperatura.	108
Figura 5.25 – Intersecção entre a bissetriz e a curva de pH _{final} versus pH _{inicial} na determinação do ponto isoelétrico da γ -alumina.....	113
Figura 5.26 – Tempo de redução mínimo em função do tempo de contato entre o catalisador e o gás de redução (10% H ₂ /90% He).	117

Figura 5.27 – DRX dos catalisadores produzidos: (▲) ZnO; (▲) Cu; (▲) γ -alumina.	118
Figura 5.28 – Evolução das concentrações de reagentes e produtos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: C4-1, catalisador; 3,11 mm, diâmetro da partícula; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.....	120
Figura 5.29 – Evolução das concentrações de reagentes e produtos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: C4-2, catalisador; 3,11 mm, diâmetro da partícula; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão, 600 RPM, rotação do cesto catalítico.....	121
Figura 5.30 – Evolução das concentrações de reagentes e produtos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: C8-1, catalisador; 3,11 mm, diâmetro da partícula; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.....	122
Figura 5.31 – Evoluções da conversão de monóxido de carbono. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: C4-1, C4-2, C8-1 e comercial, catalisadores; 3,11 mm, diâmetro da partícula; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.	123
Figura 5.32 – Evoluções do rendimento em metanol. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: C4-1, C4-2, C8-1 e comercial, catalisadores; 3,11 mm, diâmetro da partícula; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão. 600 RPM, rotação do cesto catalítico.	124
Figura 5.33 – Evoluções da seletividade a metanol. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: C4-1, C4-2, C8-1 e comercial, catalisadores; 3,11 mm, diâmetro da partícula; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.	125
Figura 5.34 – Ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos fenomenológicos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: C4-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.....	128
Figura 5.35 – Ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos fenomenológicos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: Condições: C4-2, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.	132

Figura 5.36 – Ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos fenomenológicos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: Condições: C8-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.	135
Figura 5.37 – Evoluções das concentrações dos reagentes e produtos. Síntese do metanol via gás de síntese em processo contínuo: (a) C4-1, (b) C4-2, (c) C8-1 e (d) catalisador comercial. Condições: 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 523 K, temperatura.	139
Figura 5.38 – Predição das concentrações de reagentes e produtos ao longo da síntese do metanol via gás de síntese em processo contínuo via modelagem matemática: (a) C4-1, (b) C4-2 e (c) C8-1. Condições: 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 523 K, temperatura.	141

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Sigla	Descrição
ARE	Erro relativo médio
BASF	Badische Anilin und Soda Fabrik
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BTU	British thermal unit (= 1055 Joules)
Cal	Calculado
DME	Dimetil éter
DRX	Difração de raios-x
DTG	Differential thermogravimetry
ELV	Equilíbrio líquido-vapor
Exp	Experimental
FID	Flame ionization detector
GBA	Gás de alto BTU
GBB	Gás de baixo BTU
GC	Gas chromatography
GHSV	Gas hourly space velocity
GMB	Gás de médio BTU
GTL	Gas to liquid
I.E.P.S	Isoelectric point
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
MDI	Metileno difenil diisocianato
RON	Research octane number
RPM	Rotações por minuto (= 1/min)
RWGS	Reverse water gas shift
TCD	Thermal conductivity detector
TPR	Temperatura programada de redução
Z.P.C	Zero point of charge

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Unidade	Descrição
A, C, D	-	Constantes utilizadas na determinação das capacidades caloríficas
$a_0, a_1, a_2,$ a_3	-	Parâmetros de estimação da pressão de vapor pela equação de Wagner
A_p	m^2	Área superficial da partícula
B	-	Constante utilizada na determinação das capacidades caloríficas; Segundo coeficiente do virial
$C_{p,i}$	J/mol.K	Capacidade calorífica de i
$C_{s,i}$	mol/ m^3	Concentração do componente i na superfície
C_{wp}	-	Parâmetro de Weisz-Prater
$D_{e,i}$	m^2/s	Coeficiente de difusão efetivo da espécie i
D_{i-He}	m^2/s	Coeficiente de difusão binário da espécie i
$D_{K,i}$	m^2/s	Coeficiente de difusão de Knudsen da espécie i
d_p	m	Diâmetro da partícula
d_{poro}	m	Diâmetro médio de poros
$E_{a,j}$	J/mol	Energia de ativação da reação j
F	-	Variável de resposta
FM_{H_2}	mol/ $m^2.s$	Fluxo molar de hidrogênio
F_i	mol/s	Taxa molar de saída de i
$F_{i,0}$	mol/s	taxa molar de entrada de i
i	-	Espécie/componente
j	-	Reação
$K_{0,i}$	m^3/mol	Fator pré-exponencial da constante de equilíbrio de adsorção do componente i
$k_{0,j}$	mol/kg.s	Fator pré-exponencial da constante cinética da reação j
$K_{eq,j}$	-	Constante de equilíbrio da reação j
K_i	m^3/mol	Constante equilíbrio de adsorção do componente i
k_i	W/m.K	Condutividade térmica de i
$K_{m,i-He}$	m/s	Coeficiente de transferência de massa externa
K_j	-	Constante de equilíbrio químico da reação j

k_j	mol/kg.s	Constante cinética da reação j
m_{ox}	kg	Massa de óxidos sobre o suporte
m_s	kg	Massa de catalisador
N.C.	-	Número total de componentes
N.C.I.	-	Número de componentes independentes
N.R.	-	Número de reações representativas
$n_{0,j}$	mol	Quantidade total de mols na reação j
$n_{i,j}$	mol	Quantidade de mols da espécie i na reação j
n_{ox}	mol	Número total de mols de óxido presentes no catalisador
P	Pa	Pressão
P_i^{vap}	Pa	Pressão de vapor do componente i
P_0	Pa	Pressão de referência
P_c	Pa	Pressão crítica
PM_{ox}	kg/mol	Peso molecular dos óxidos sobre a superfície do suporte
P_r	-	Pressão reduzida
Q	m ³ /s	Vazão volumétrica de gás
R	J/mol.K	Constante dos gases ideais; Coeficiente de correlação
R_0	m	Raio externo do cesto catalítico
$r_{ap,i}$	mol/m ³ .s	Taxa de reação aparente para a espécie i
$r_{H_2,sup}$	mol/s	Taxa molar de hidrogênio que chega a superfície do catalisador
Re_p	-	Número de Reynolds da partícula
R_{ext}	s/m	Resistência à transferência de massa externa
r_i	mol/kg.s	Taxa de reação para o componente i
R_{int}	s/m	Resistência à transferência de massa interna
$r_{s,i}$	mol/m ³ .s	Taxa de reação na superfície para a espécie i
S_0	-	Concentração total de sítios catalíticos ativos
Sc_{i-He}	-	Número de Schmidt da espécie i
S_i	-	Seletividade de i
$Sh_{p,i-He}$	-	Número de Sherwood da partícula
t	s	Tempo
T_0	K	Temperatura de referência
T_c	K	Temperatura crítica

$T_{\text{calc,max}}$	K	Temperatura máxima de calcinação
$T_{\text{calc,min}}$	K	Temperatura mínima de calcinação
T_r	-	Temperatura reduzida
$t_{R,\text{min}}$	s	Tempo mínimo de redução
u	m/s	Velocidade intersticial do fluido no leito
u_r	1/s	Velocidade radial do cesto catalítico
u_t	m/s	Velocidade tangencial
V_{poro}	m ³ /kg	Volume de poros
V_R	m ³	Volume do reator
$V_{\mu\text{poro}}$	m ³ /kg	Volume de microporos
X_i	-	Conversão de i
Y_i	-	Rendimento de i
$y_{i,j}$	mol/mol	Fração molar de equilíbrio da espécie i; Fração molar da espécie i na fase vapor

LISTA DE SÍMBOLOS GREGOS

Símbolo	Unidade	Descrição
β	-	Porosidade interna da partícula
ε	-	Função de erro relativo médio
ε_j	mol	Coordenada da reação j
η_i	-	Fator de efetividade de i
λ	m	Comprimento característico
μ_i	Pa.s	Viscosidade dinâmica de i
ρ_{He}	kg/m ³	Densidade do hélio
ρ_s	kg/m ³	Densidade aparente do catalisador
ϑ	-	Percentual do gás
$\phi_{i,j}$	-	Coeficiente de fugacidade por espécie pura i na reação j
χ^2	-	Parâmetro do teste de qui-quadrado
χ_E^2	-	Parâmetro do teste de qui-quadrado estabelecido
φ	-	Módulo de Thiele
φ_i^*	-	Módulo de Thiele modificado

σ_i	m	Diâmetro de colisão de i
τ	s	Tempo de contato; fator de tortuosidade (-)
ω	-	Fator acêntrico
ΔC_p°	J/mol.K	Capacidade calorífica global
ΔH_{298}°	J/mol	Entalpia padrão de reação na temperatura de referência
$\Delta H_{ads,i}$	J/mol	Entalpia de adsorção do componente i
ΔH_R°	J/mol	Variação da entalpia padrão de reação
ΔG_{298}°	J/mol	Energia livre de Gibbs padrão na temperatura de referência
ΔG_R°	J/mol	Energia livre de Gibbs padrão de reação
ΔS_R°	J/mol.K	Variação da entropia padrão de reação
Δv_j	-	Coeficiente estequiométrico global na reação j
Ω_μ	-	Integral de colisão para a viscosidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO DA LITERATURA	28
2.1	GÁS DE SÍNTESE	28
2.1.1	Classificação do gás de síntese quanto ao conteúdo energético	29
2.2	PROPRIEDADES DAS PRINCIPAIS ESPÉCIES PRESENTES NA SÍNTESE DO METANOL A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE.....	30
2.2.1	Reagentes e produtos na síntese direta do metanol: hidrogênio, monóxido de carbono, metanol e dimetil éter	30
2.3	HISTÓRICO DE PRODUÇÃO E USO DO METANOL.....	35
2.4	CATALISADOR INDUSTRIAL DE SÍNTESE DO METANOL.....	37
2.5	DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE SÍNTESE DO METANOL	38
2.6	PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E ESTRUTURAIS DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DOS CATALISADORES DE SÍNTESE DO METANOL	43
2.6.1	Alumina ativada	43
2.6.2	Zircônia.....	44
2.6.3	Céria.....	45
2.6.4	Cobre metálico e óxido de cobre.....	45
2.6.5	Zinco metálico e óxido de zinco	46
2.7	ROTAS CATALÍTICAS DE SÍNTESE DO METANOL: CATALISADORES BASEADOS EM ZINCO E COBRE	47
2.8	MODELOS CINÉTICOS PARA REAÇÕES CATALÍTICAS DA SÍNTESE DIRETA DO METANOL	50
3	FUNDAMENTAÇÃO.....	53
3.1	DETERMINAÇÃO DAS PRINCIPAIS REAÇÕES INTEGRANTES DA SÍNTESE DIRETA DO METANOL	53
3.2	SÍNTESE DIRETA DO METANOL A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE	54
3.3	EQUILÍBRIO QUÍMICO NA SÍNTESE DIRETA DO METANOL	55
3.3.1	Determinação das Constantes de Equilíbrio Químico por Reação Componente .	56
3.3.2	Determinação dos Coeficientes de Fugacidade por Espécie Componente.....	57
3.3.3	Determinação das Frações de Equilíbrio na Síntese Direta do Metanol	57

3.4	EFEITOS DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA NA SÍNTESE DIRETA DO METANOL	60
3.5	REGIÃO DE OPERAÇÃO DO SISTEMA REACIONAL DE SÍNTESE DO METANOL VIA GÁS DE SÍNTESE	61
3.6	REGIME DE OPERAÇÃO NA SÍNTESE DIRETA DO METANOL A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE	62
3.7	EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV) PARA OS COMPONENTES DA SÍNTESE DO METANOL VIA GÁS DE SÍNTESE.....	63
3.8	CINÉTICA E MECANISMOS HETEROGÊNEOS DA SÍNTESE DIRETA DO METANOL.....	64
3.9	ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE SÍNTESE DIRETA DO METANOL.....	66
3.9.1	Determinação das Energias de Ativação das Reações e das Entalpias de Adsorção dos Componentes	66
3.10	MODELAGEM MATEMÁTICA FENOMENOLÓGICA DA OPERAÇÃO CONTÍNUA EM REATOR DE MISTURA COM LEITO FIXO DINÂMICO.....	67
4	MATERIAIS E MÉTODOS	68
4.1	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES PARA A SÍNTESE DO METANOL A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE.....	68
4.1.1	Co-precipitação	68
4.1.2	Impregnação úmida e troca iônica	69
4.1.3	Ponto isoelétrico	70
4.2	ESTIMAÇÃO DA FAIXA DE TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS	72
4.3	ESTIMAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE REDUÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS	73
4.4	MÉTODOS ANALÍTICOS DE DETERMINAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DOS MEIOS REACIONAIS DO PROCESSO DE SÍNTESE DO METANOL	74
4.4.1	Cromatografia gasosa – GC	75
4.4.2	Detectores para cromatografia gasosa	75
4.5	EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS PARA AVALIAÇÃO DOS COMPONENTES NA SÍNTESE DIRETA DO METANOL A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE	78
4.5.1	Fases estacionárias em cromatografia gasosa	79

4.5.2	Especificações e estrutura da unidade de síntese do metanol	79
4.5.3	Operação da unidade de síntese do metanol	82
4.6	MÉTODOS MATEMÁTICOS DE DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO	83
4.7	TESTES ESTATÍSTICOS E VALIDAÇÃO DOS MODELOS FENOMENOLÓGICOS DE PREDIÇÃO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE REAGENTES E PRODUTOS NA SÍNTESE DIRETA DO METANOL	84
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	86
5.1	PREDIÇÕES COM BASE NAS AVALIAÇÕES DO EQUILÍBRIO QUÍMICO	86
5.1.1	Evoluções das Constantes de Equilíbrio Químico	86
5.1.2	Frações de Equilíbrio na Síntese Direta do Metanol	87
5.2	AVALIAÇÃO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV) PARA OS COMPONENTES DA SÍNTESE DO METANOL	91
5.3	AVALIAÇÃO CINÉTICA DO PROCESSO DE SÍNTESE DO METANOL EM REATOR DE MISTURA COM LEITO FIXO DINÂMICO	93
5.3.1	Avaliações em Presença do Catalisador Comercial de Síntese do Metanol	93
5.3.2	Planejamento Fatorial dos Experimentos de Síntese do Metanol Segundo as Variáveis Pressão e Temperatura	95
5.3.3	Avaliações da Síntese do Metanol: Efeitos da Transferência de Massa Externa	105
5.3.4	Avaliação Fluidodinâmica e Determinação da Região de Operação do Processo Catalítico de Síntese do Metanol	109
5.3.5	Determinação do Regime de Operação do Processo Catalítico de Síntese Direta do Metanol	110
5.3.6	Estudo termodinâmico da síntese do metanol nas condições operacionais utilizadas via uso do catalisador comercial	111
5.4	SÍNTESE DOS CATALISADORES DE COBRE/ZINCO SUPORTADOS EM γ-ALUMINA ATRAVÉS DE IMPREGNAÇÃO ÚMIDA	112
5.4.1	Características texturais da γ-alumina	112
5.4.2	Determinação do ponto isoelétrico da γ-alumina	113
5.4.3	Determinação dos precursores metálicos dos catalisadores Cu/Zn/Al₂O₃	113
5.4.4	Método de preparação dos catalisadores Cu/Zn/Al₂O₃	114
5.4.5	Ativação dos catalisadores Cu/Zn/Al₂O₃	116
5.4.6	Caracterização dos catalisadores Cu/Zn/Al₂O₃	118

5.5	AVALIAÇÃO CINÉTICO-OPERACIONAL DOS CATALISADORES Cu/ZnO/AlO ₃ EM REATOR DE MISTURA COM LEITO FIXO DINÂMICO.....	119
5.5.1	Avaliações cinético-operacionais do processo de síntese do metanol com os catalisadores Cu/Zn/Al ₂ O ₃ em operação descontínua	120
5.5.2	Determinação dos parâmetros cinéticos e adsortivos via modelagem matemática fenomenológica do processo de síntese do metanol via gás de síntese em operação descontínua	127
5.5.3	Avaliações do processo de síntese do metanol em operação contínua	138
5.5.4	Modelagem matemática do processo contínuo de síntese do metanol via gás de síntese	140
6	CONCLUSÃO	143
7	PERSPECTIVAS.....	146
	REFERÊNCIAS	147
	APÊNDICES	154
	ANEXOS	162

1 INTRODUÇÃO

A pesquisa de novas tecnologias de conversão do gás natural (GN), que incluam novas rotas de processamento e melhoramento daquelas já existentes, alavancadas pela crescente demanda mundial, coloca foco sobre um dos seus principais processos, aquele envolvendo a utilização do intermediário gás de síntese para a produção de metanol. Nesse âmbito, o metanol que inicialmente se posicionou como subproduto, depois como intermediário, se coloca agora como produto final e matéria-prima principal das obtenções de variados produtos de alto valor agregado. Considerando essas finalidades, os processos que visam à produção do metanol via transformação do gás natural abundante ganham destaque e se tornam atrativos do ponto de vista econômico.

A transformação do gás natural até o metanol tem como etapa intermediária a produção do gás de síntese, recorrente às reações de reforma, fornecendo este gás em variadas composições de hidrogênio e monóxido de carbono. As aplicações do gás de síntese direcionadas a produção do metanol e de outros compostos líquidos com características de combustíveis o qualificam como matéria prima dos diversos processos GTL (gas-to-liquid). Em destaque neste contexto os processos que envolvem as sínteses de Fischer-Tropsch, principal rota de produção de combustíveis sintéticos. Entre os anos de 2005 e 2010 houve aumento aproximado de 23% no consumo mundial de metanol, alcançando 67.528 milhões de toneladas métricas. Desse consumo, 39% foram usados na síntese de formaldeído (CH_2O , 22%), metil t-butil éter (MTBE: $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$, 10%), além de ácido acético (CH_3COOH , 7%).

Ênfase particular dirige-se ao gás de síntese do gás natural para a produção de metanol. Neste caso, considerando os diferentes desenvolvimentos e os resultados da prática industrial, diversos efeitos inerentes às operações do processo devem ser levados em consideração. Efeitos da pressão, da composição e térmicos se destacam como os principais, além daqueles relativos aos materiais catalíticos que ativam o processo de síntese.

Atualmente, a produção industrial de metanol ocorre basicamente a partir do gás de síntese produzido do gás natural. O processo é operado em temperatura de 523 K ou acima, com uma pressão de reação maior que 50 atm. Embora estas condições resultem em baixas conversões, o processo pode ocorrer em etapa única em condições economicamente viáveis.

Os efeitos de pressão e de composição estão relacionados com a disponibilidade de reagentes e produtos nas etapas catalíticas, tendo fundamental influência sobre as produções do metanol e de outros produtos secundários. De forma quantitativa, as diferentes etapas envolvidas no processo ocorrem com velocidades influenciadas pelo ambiente térmico da operação. Neste domínio, a pressão, a temperatura e a composição do gás se apresentam como os principais parâmetros para o desenvolvimento operacional do processo. Formulam-se predições termodinâmicas das condições de síntese, estabelecendo-se os limites para os valores das citadas variáveis, entre os quais se torna possível a produção de metanol.

A síntese do metanol a partir do gás de síntese, praticada tradicionalmente em reator de leito fixo tubular, pode ser abordada através do desenvolvimento do processo catalítico operando-se em um reator de mistura. No processo em reator de mistura, o leito catalítico assume posição em um cesto catalítico rotativo, imerso no meio gasoso reacional. Essa modificação considera proposta de aumento do desempenho do processo agindo sobre a transferência de massa externa às partículas do catalisador e sobre os efeitos térmicos.

Considerações de efetivo desempenho do processo admitem sua avaliação utilizando como referência um catalisador industrial, garantindo-se eficiência inicial na síntese do metanol via gás de síntese. Catalisadores de Cu e ZnO são conhecidos como muito ativos para a síntese do metanol, tendo-se como catalisador industrial o sistema $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. A introdução de possíveis atividades superiores ocorre no âmbito da aplicação de novos catalisadores de cobre e zinco na mesma sequência experimental.

Firmados os domínios operacionais do processo de síntese do metanol, aspectos relativos aos seus desempenhos tratam de viabilidades operacionais, inerentes às suas velocidades (cinéticas químicas e físicas) e estabilidades (catalisador). As diferentes etapas reacionais decorrem das atividades dos catalisadores utilizados, e repercutem diretamente sobre rendimentos e seletividades dos produtos.

Estabelecido o cenário que admite possibilidades de incrementos de desempenhos do processo catalítico de síntese do metanol, e tendo-se situado o conjunto de variáveis sobre as quais é possível avaliar a sua evolução operacional, coloca-se na presente Tese, como proposta de um novo processo, utilizar novos sistemas catalíticos e introduzir novas modalidades operacionais em reator de leito fixo dinâmico rotativo caracterizadas em escalas descontínua e contínua.

Fazendo face às proposições assumidas, apresentam-se inicialmente os resultados da execução de um planejamento experimental que de forma quantificada promove o

estabelecimento das melhores condições de pressão, temperatura e composição do gás em operação descontínua do processo com um catalisador industrial de referência. Avaliações da conversão de monóxido de carbono e hidrogênio, e seletividade e rendimento em metanol colocam-se como indicadores de desempenho do processo e servem às comparações entre as operações descontínua e contínua do processo.

Estabelecidas as condições de operação do sistema, consideradas as escalas descontínua e contínua, três catalisadores sintetizados em laboratório são submetidos a avaliações como novas alternativas ao processo. Possibilidades de funcionamentos em regimes cinéticos químicos de operação, isentos das resistências às transferências de massa, são inerentes ao modo fluidodinâmico aplicado, bem como às características texturais dos materiais catalíticos.

Compondo a metodologia da engenharia de processos químicos, modelos concebidos que descrevem os comportamentos evolutivos dos reagentes e produtos são objetos de aplicação. Formulações desenvolvidas segundo a conceituação denominada Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson dão origem às taxas de reação. A introdução dos modelos cinéticos propostos serve às predições do comportamento de reagentes e produtos para operações em escalas contínuas.

Projeta-se, em consequência dos resultados advindos da execução do presente programa de pesquisa, a disponibilização de incremento tecnológico ao processo de síntese do metanol, incluindo novos materiais catalíticos, modo operacional inovador e controle seletivo da produção do metanol.

2 REVISÃO DA LITERATURA

O atual estágio de processamento do metanol ao nível global, contexto histórico de produção, uso e desenvolvimento da tecnologia de conversão do gás de síntese, através de novos materiais e métodos são abordados no presente capítulo. As principais características do gás de síntese são expressas em termos da sua composição e classificação quanto ao conteúdo energético. As propriedades físico-químicas dos principais componentes presentes na síntese direta do metanol a partir do gás de síntese são apresentadas, bem como suas características estruturais. Com base nos desenvolvimentos realizados ou em curso para o processo, estão indicadas as principais características presentes nos catalisadores industriais de síntese, servindo como base para o desenvolvimento de novas formulações, enquanto promotores da viabilidade industrial das produções do metanol.

2.1 GÁS DE SÍNTESE

O gás de síntese é uma mistura gasosa formada por quantidades variáveis dos gases componentes hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO), traços de dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2) e metano (CH_4). Origina-se dos processos de reforma do gás natural, gaseificação ou oxidação parcial do carvão, gaseificação da biomassa, gaseificação dos rejeitos sólidos municipais, gás do coque, etc. (LEE *et al.*, 2007).

Embora possa ser utilizado como combustível, a sua densidade energética é cerca de 50% daquela obtida para o gás natural, portanto, mostra-se mais adequado para a síntese de outros combustíveis e diversos produtos químicos. É principalmente usado como um intermediário na produção de óleos sintético para uso como combustível ou lubrificante via síntese de Fischer-Tropsch.

O gás de síntese é um precursor de grande importância para a síntese de metanol, amônia e outros produtos. Em particular, o metano pode ser convertido em gás de síntese e gasolina, produzidos a partir desta mistura pelo processo de Fischer-Tropsch. Usando esta tecnologia, gasolina é produzida atualmente pela Sasol, África do Sul e Malásia (LEE *et al.*, 2007).

A reforma a vapor do metano é um processo catalítico contínuo que tem sido utilizado para a produção de gás de síntese, e em algumas refinarias para a produção de hidrogênio. A

principal reação da reforma a vapor é a formação de monóxido de carbono e hidrogênio a partir do metano e o vapor de água:



Outras matérias-primas de maior massa molecular (tal como propano e outros hidrocarbonetos constituintes do gás natural) também podem produzir monóxido de carbono e hidrogênio, que podem ser ajustados de acordo com a proporção exigida para o gás de síntese (LEE *et al.* 2007):



Uma rota via processo não-catalítico contínuo de geração de gás de síntese produz monóxido de carbono e hidrogênio pela oxidação parcial de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos. Uma mistura controlada de matérias-primas pré-aquecidas e oxigênio é alimentada na parte superior do reator, onde o dióxido de carbono e vapor de água são os produtos primários. As reações secundárias entre a matéria-prima e os gases formam monóxido de carbono e hidrogênio (LEE *et al.*, 2007).

2.1.1 Classificação do gás de síntese quanto ao conteúdo energético

O gás de síntese, considerando o seu conteúdo energético, pode ser classificado em três categorias: gás de baixo BTU (GBB: mistura contendo CO, H₂ e alguns outros gases, com valor de aquecimento típico menor que 300 BTU/scf), gás de médio BTU (GMB: mistura composta de CH₄, CO, H₂ e outros gases, com valor de aquecimento entre 300 e 700 BTU/scf) e gás de alto BTU (GAB: constituído predominantemente de CH₄, com valor de aquecimento próximo a 1000 BTU/scf, tipicamente chamado gás natural sintético – GNS) (LEE *et al.*, 2007).

- GBB: é um gás composto basicamente por N_2 , H_2 , CO (combustível), CO_2 e traços de CH_4 , na qual a produção é devida à gaseificação do carvão utilizando ar. Contém alta concentração de N_2 (50 V/V).
- GMB: em sua composição, apresenta basicamente CO, H_2 e alguns traços de CH_4 e CO_2 , tendo sua origem devida à gaseificação do carvão utilizando ar puro (LEE *et al.*, 2007), ou a extração. Devido a sua composição, o GMB é utilizado basicamente na síntese do metanol, na síntese de Fischer-Tropsch e na produção de outros derivados químicos. Pode ser utilizado como combustível para gerar vapor ou para mover uma turbina. Em sua composição, pode ser rico em CO ($H_2:CO = 2:3$) ou, rico em H_2 ($H_2:CO = 3:1$).
- GAB: composto basicamente de metano puro ($> 95\%$), é compatível com o gás natural e pode ser usado como sintético ou substituto. Esse tipo de gás de síntese é tipicamente produzido a partir do CO e H_2 , através de uma reação chamada metanação.

2.2 PROPRIEDADES DAS PRINCIPAIS ESPÉCIES PRESENTES NA SÍNTESE DO METANOL A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE

As propriedades físicas, químicas e estruturais das principais espécies componentes na síntese direta do metanol, relacionam-se com as características reacionais de cada espécie. Comprimentos de ligação, energias de dissociação, polaridades, solubilidades, etc., caracterizam as modificações de reatividade e seletividade frente às variações de pressão e temperatura, influenciando sobre o comportamento das espécies nas reações.

2.2.1 Reagentes e produtos na síntese direta do metanol: hidrogênio, monóxido de carbono, metanol e dimetil éter

O hidrogênio é um dos elementos mais abundantes da terra, contudo, devido sua reatividade, geralmente se encontra combinado com outros elementos (OLAH *et al.*, 2006). Sendo o elemento com menor massa molar da tabela periódica, o que lhe confere a menor densidade entre os gases, o hidrogênio é inflamável, atóxico, incolor, inodoro, insípido e insolúvel em água. As suas propriedades distintas fazem com que ele não se enquadre em nenhum grupo da tabela periódica.

Devido ao pequeno tamanho de sua molécula, o hidrogênio difunde através da maioria dos metais, dificultando seu armazenamento, especialmente em altas temperaturas e/ou pressões. Em contato com o ar, pode gerar uma ignição ou explosão, devendo ser manuseado com cuidado (OLAH *et al.*, 2006). No ANEXO E estão as propriedades físico-químicas do hidrogênio.

O hidrogênio molecular (H-H) é formado por uma ligação covalente entre dois átomos de hidrogênio. Possui um comprimento de ligação de 74 pm, o que lhe confere uma energia média de dissociação de 436 kJ/mol, intermediária se comparada a outras ligações atômicas de gases (O-O: 121,0 pm, 499 kJ/mol; N-N: 109,0 pm, 947 kJ/mol; Cl-Cl: 199,0 pm, 247 kJ/mol) (MAHAN, 1972). Por ser uma molécula pequena e sucessível ao ataque nucleofílico, os átomos se ligam facilmente a átomos eletronegativos desenvolvendo uma carga parcial positiva, contudo, a uma baixa taxa quando em temperatura ambiente. A maioria das suas ligações com outros átomos/moléculas tem caráter exotérmico.

Devido à sua densidade energética e seu alto coeficiente de difusão no ar (1,228 cm²/s a 373,15 K e 101,325 kPa; mistura equimolar) (LIDE, 2000) – maior que o do metano no ar: 0,306 cm²/s a 373,15 K e 101,325 kPa; mistura equimolar (LIDE, 2000) – o hidrogênio tem maior potencial para ser utilizado como combustível, contudo sua dificuldade de armazenamento e os riscos decorrentes do seu manuseio tornam difícil essa possibilidade. É um gás com alto poder calorífico, quando comparado às demais formas de combustíveis, como observado na Tabela 2.1 (U. S. DEPARTMENT OF ENERGY, 2012).

Tabela 2.1 – Poder calorífico de alguns combustíveis.

Combustível	Poder calorífico inferior (BTU/lb)	Poder calorífico superior (BTU/lb)
Gasolina	18,676	20,004
Diesel	18,394	19,673
Metanol	8,637	9,837
Etanol	11,585	12,830
MTBE	15,091	16,316
Propano	19,900	21,594
Gás natural comprimido	20,263	22,449
Hidrogênio	52,217	59,806
Biodiesel	16,131	17,266

Os efeitos potenciais à saúde no manuseio do hidrogênio estão relacionados à sua explosividade e seu caráter asfixiante. Seus manuseio e tratamento quando submetido à exposição estão apresentados em sua ficha de informações de segurança (CAS-1333-74-0), ANEXO J.

O monóxido de carbono, também conhecido como óxido carbônico, é um gás incolor, insípido, inodoro, inflamável com chama azul (produzindo dióxido de carbono), mas muito tóxico. É de difícil detecção e a partir de níveis de concentração mais elevados os seus efeitos nocivos podem se manifestar rapidamente. Formado principalmente de uma combustão incompleta de compostos de carbono, tem sua estrutura formada por uma ligação covalente dupla e uma ligação dativa, contudo, ocorre ressonância de carga na molécula.

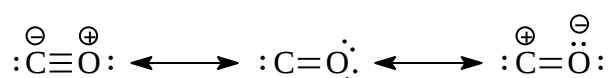


Figura 2.1 – Estrutura de ressonância da molécula de monóxido de carbono.

É o mais simples dos carbonos oxigenados, apresentando um comprimento de ligação de 113 pm, com energia de dissociação da molécula diatômica de 1073 kJ/mol (MAHAN, 1972), um alto valor se comparado aquelas necessárias por outras moléculas diatômicas. A distribuição de carga na molécula cria um momento dipolar de 0,112 D; com uma carga parcial negativa atribuída ao átomo de carbono, devido à energia do mais alto orbital molecular ocupado ser semelhante àquelas do orbital *p* de um átomo de carbono. No ANEXO F se encontram as propriedades físico-químicas do monóxido de carbono.

O monóxido de carbono tem um caráter asfixiante acentuado, por se combinar à hemoglobina do sangue formando carboxi-hemoglobina, visto que a afinidade desta pelo monóxido de carbono é 200 a 300 vezes maior que pelo oxigênio. As precauções tomadas relativas à exposição animal ao monóxido de carbono se encontram na sua ficha de informações de segurança (CAS-630-08-0), ANEXO J, cujo número de resíduo é UN1016.

O metanol (denominação da IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry), também conhecido como álcool metílico, carbinol, hidróxido metílico, mono-hidroxi-metano, “álcool da madeira”, “espírito colonial”, “espírito columbiano”, hidroxi-metano ou nafta da madeira (LEE *et al.*, 2007) é o mais simples dos álcoois primários. Basicamente é produzido da destilação de alguns tipos de madeira, gases vulcânicos e da

degradação de materiais de origem orgânica. Atualmente, a sua obtenção também se dá com a reação de formação a partir do gás de síntese, em uma reação catalítica do processo GTL.

O metanol (CH_3OH) é uma substância incolor, volátil, solúvel em água, inflamável apresentando chama incolor e possui odor alcoólico suave. Sua estrutura é formada por moléculas de carbono, hidrogênio e oxigênio, apresentando todas as ligações como ligações covalentes simples. Na sua estrutura molecular, apresenta um carbono terciário (radical metila, CH_3 -) ligado a um grupo hidroxila ($-\text{OH}$), o que confere à molécula um caráter polar.

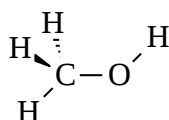


Figura 2.2 – Estrutura molecular do metanol.

Devido ao radical hidroxila presente em sua molécula, o metanol tem uma forte tendência a formar pontes de hidrogênio, forma particularmente forte de interação dipolo-dipolo. Esse caráter influi no aumento do ponto de fusão, quando comparado a outras moléculas formadas dos mesmos átomos. As ligações presentes no radical hidroxila são fortemente polarizadas deixando o átomo de hidrogênio com uma carga parcial positiva sendo, portanto, um hidrogênio eletrofílico. Esse hidrogênio tem uma forte afinidade por elétrons não ligados, como os pertencentes aos átomos de oxigênio de outras moléculas presentes na reação. O comprimento da ligação covalente no radical hidroxila é de 96 pm, menor que as demais ligações presentes na molécula do metanol (C-H: 107 pm, C-O: 143 pm), o que lhe impõe uma maior energia média de ligação (O-H: 463 kJ/mol, C-H: 414 kJ/mol, C-O: 356 kJ/mol) (MAHAN, 1972).

Por necessitar de menor energia para romper a ligação C-O, o metanol é suscetível à desidratação pela perda do grupo funcional hidroxila, contudo, com menor intensidade do que álcoois secundários e terciários. A menor tendência de perda desse grupo por desidratação lhe confere uma maior reatividade, quando comparado aos álcoois secundário e terciário, preferencialmente na ligação C-O. Portanto, a quebra dessa ligação associada ao ataque eletrofílico do hidrogênio presente na hidroxila de outra molécula de metanol, e ao ataque nucleofílico do oxigênio ao carbono terciário formado, é responsável pela conversão do metanol produzido em DME (dimetil éter, CH_3OCH_3).

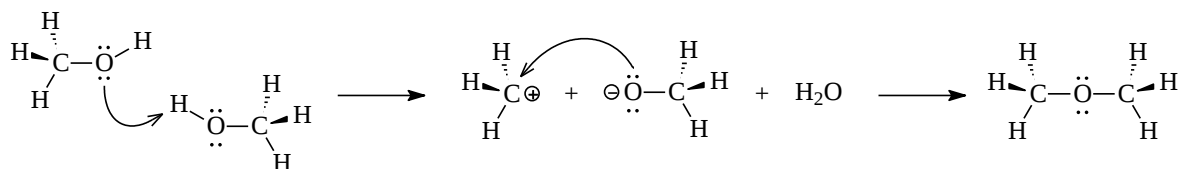


Figura 2.3 – Mecanismo de síntese do DME a partir do metanol.

O radical metila presente no metanol confere a sua estrutura do carbono um arranjo tetraédrico, devido à proximidade de todos os ângulos de ligação dos átomos componentes (C-H: 109,3°; C-O-H: 109°) conforme pode ser observado na Figura 2.4. Esse tipo de arranjo estrutural da molécula se deve a hibridização sp^3 do carbono.

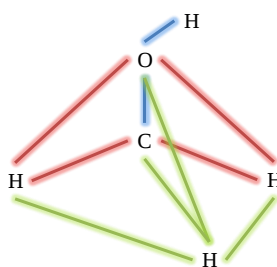


Figura 2.4 – Estrutura tetraédrica do carbono no metanol.

O carbono com estrutura sp^3 apresenta uma maior estabilidade, proporcionada pela fusão de um orbital s com três orbitais p , através de ligações sigma (σ). Levando-se em consideração que um dos vértices do tetraedro é ocupado pela hidroxila, ocorre o surgimento de cargas parciais entre o átomo de carbono (δ^+) e o oxigênio (δ^-), criando um momento dipolar de 1,70 D. Na Figura 2.5, pode-se observar a formação dos orbitais híbridos sp^3 em um átomo de carbono.

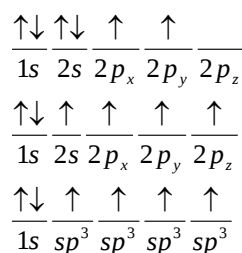


Figura 2.5 – Hibridização sp^3 do carbono.

O comportamento termodinâmico do metanol – modificações frente a variações de pressão e temperatura – está relacionado com suas propriedades físico-químicas. Os valores

das propriedades físico-químicas do metanol no estado puro se encontram apresentadas no ANEXO G.

A presença do grupo metila na molécula prevê a solubilidade do metanol em hidrocarbonetos, portanto, o que lhe confere uma ótima solubilidade em uma série de compostos orgânicos. Além do que, a presença do grupo funcional hidroxila também promove sua excelente miscibilidade em água (LEE *et al.*, 2007). Essa dualidade na sua natureza o faz indicado para ser usado como combustível oxigenado, devido sua alta fração de oxigênio estrutural (50%), bem como removedor de água presente na gasolina, através de extração.

A exposição animal ao metanol resulta em efeitos potenciais a saúde, portanto, seus manuseio e tratamentos quando submetidos à exposição estão associados às medidas de segurança, tais como as apresentadas na ficha de informação de segurança (CAS-67-56-1), ANEXO J, cujo número de resíduo é U154 e UN1230.

2.3 HISTÓRICO DE PRODUÇÃO E USO DO METANOL

Na sua forma relativamente pura, o metanol foi primeiramente isolado em 1661, por Robert Boyle. Sua identidade química ou composição elementar foi descrita em 1834 por Jean-Baptiste Dumas e Eugene Peligot, sendo estes também os responsáveis pela introdução da palavra metileno na química orgânica, a partir das palavras gregas “methu” e “hyle”, significando respectivamente vinho e madeira. O termo metil, derivado desta palavra foi então aplicado para descrever o álcool metílico, ao qual mais tarde foi dado o nome sistemático de metanol (OLAH *et al.*, 2006).

Entre os anos de 1830 até meados de 1920, a madeira era a única fonte para a sua produção, que era necessário em quantidades cada vez maiores na indústria química. Uma rota química de produção de forma sintética pela reação entre o monóxido de carbono e hidrogênio foi primeiramente sugerida em 1905, pelo químico francês Paul Sabatier (CHENG e KUNG, 1994 *apud* OLAH *et al.*, 2006).

Baseada nas investigações de A. Mittasch e C. Schneider em 1913, a Badische Anilin und Soda Fabrik (BASF) desenvolveu e patenteou um processo para sintetizar o metanol a partir do gás de síntese, produzido do carvão, sobre um catalisador $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$, entre 573 – 673 K e 250 – 350 atm (CHENG e KUNG, 1994; FIEDLER *et al.*, 2003 *apud* OLAH *et al.*, 2006). Após a primeira guerra mundial, a BASF retornou as pesquisas e instalou a primeira planta de produção a alta pressão, em Leuna, Alemanha (OLAH *et al.*, 2006).

Entre 1923 e 1926, F. Fischer e H. Tropsch durante seus estudos da tecnologia de produção de hidrocarbonetos relataram a possibilidade de produção de metanol pela síntese de Fischer-Tropsch, a partir do gás de síntese (FISCHER e TROPSCH, 1923; FISCHER e TROPSCH, 1926 *apud* OLAH *et al.*, 2006). Vários processos de produção do metanol foram desenvolvidos, com base na matéria-prima utilizada. Se o gás de síntese utilizado como reagente era produzido do carvão, tecnologias como o processo de Lurgi, Texaco, Shell e Koppers-Totzek, eram empregados na gaseificação (LEE *et al.*, 2007).

Devido à pureza elevada do gás de síntese proporcionada pela reforma a vapor do metano, foi possível o desenvolvimento da tecnologia de produção do metanol a baixa pressão, introduzida comercialmente em 1966 pela Imperial Chemical Industries (ICI) utilizando o catalisador de Cu/ZnO/Al₂O₃ (OLAH *et al.*, 2006), considerada a maior entre as melhorias e modificação importantes no processo de síntese do metanol. O processo a baixa pressão utilizando um catalisador mais ativo de cobre e zinco, operando em temperaturas entre 498 – 548 K e 5,0 – 10,0 MPa, colocou fim no processo de produção em altas pressões.

O processo de produção do metanol em baixas pressões foi utilizado com sucesso em 1972, pela ICI, com a utilização do Cu/ZnO/Al₂O₃, que viria substituir o anterior, limitado pelas dimensões do equipamento e pela velocidade de reação.

Atualmente, a produção industrial de metanol é basicamente a partir do gás de síntese produzido do metano componente do gás natural. O processo é operado em temperatura de 523 K ou acima, com uma pressão de reação maior que 50 atm, para haver a produção em uma taxa econômica, embora estas circunstâncias resultem em uma baixa conversão, em único passe, por causa da desvantagem no equilíbrio.

A utilização do metanol como fonte energética teve início em meados da primeira metade do século XIX, com o aumento do consumo energético relativo ao desenvolvimento das metrópoles. Foi nesse período que o metanol foi referenciado como “álcool da madeira”, o que se deve ao fato de o mesmo ter sido produzido pela primeira vez como um menor subproduto da fabricação do carvão, através de destilação destrutiva da madeira. Neste processo, uma tonelada de madeira produzia além de outros produtos, cerca de 10 L a 20 L desse álcool. O metanol produzido dessa forma foi utilizado para iluminação e uso doméstico (cozinhar e aquecimento), contudo, mais tarde foi substituído nessa utilização por combustíveis mais baratos, principalmente o querosene (OLAH *et al.*, 2006).

Atualmente, o metanol é matéria-prima elementar na indústria química, sendo produzido em grandes quantidades, como intermediário para a produção de uma série de

produtos. Esses intermediários químicos são então processados para produzir diversos produtos de uso diário, tais como tintas, resinas, silicones, adesivos, anticongelantes e plásticos.

Entre os anos de 2005 e 2010 houve aumento aproximado de 23% no consumo mundial de metanol, alcançando 67.528 milhões de toneladas métricas. Desse consumo, 39% foram usados na síntese de formaldeído (CH_2O , 22%), metil t-butil éter (MTBE: $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3$, 10%), além de ácido acético (CH_3COOH , 7%). O formaldeído, principal consumidor do metanol, é matéria-prima na produção de compostos como resinas, butanodiol e MDI (OLAH *et al.*, 2006), além de álcoois multifuncionais como o pentaeritritol, utilizado na produção de tintas e explosivos. O MTBE é geralmente utilizado como aditivo em gasolinas, devido a sua alta octanagem (≈ 150 , Research Octane Number, RON). O ácido acético pode ser utilizado como condimento, solvente, na síntese de perfumes e corantes, obtenção de sais metálicos para produção de tintas e inseticidas, produção de aspirina, etc.

No ANEXO K se encontram os dados globais de fornecimento e demanda de metanol entre os anos de 2005 e 2010 (AMERICAN METHANOL INSTITUTE, 2012).

2.4 CATALISADOR INDUSTRIAL DE SÍNTESE DO METANOL

O catalisador industrial de síntese do metanol é preparado pelo método da co-precipitação do CuO e do ZnO sobre uma estrutura porosa, tipicamente Al_2O_3 , fornecendo o catalisador CuO/ZnO/ Al_2O_3 . Essa forma oxidada é a mais estável para o catalisador, quando submetido ao ar ou outra forma de oxidante, servindo ao seu armazenamento. Antes do uso o mesmo deve ser reduzido, ou de outro modo o meio utilizado na reação pode ser aplicado na redução. Atenção deve ser tomada, pois durante o processo, altamente exotérmico, pode ocorrer a sinterização do catalisador (LEE *et al.*, 2007).

Catalisadores compostos de Cu e ZnO são conhecidos como muito ativos para a síntese do metanol, contudo, cada constituinte separadamente é pouco ativo como fase catalítica. Na presença de Cu, a hidrogenação do CO pelo ZnO ocorre devagar, e pode ser negligenciada. O efeito sinérgico é maior para uma composição de 70% de Cu em mol, quando o máximo de atividade para a síntese do metanol é alcançada. A área de contato entre Cu e ZnO é fortemente influenciada pela composição da fase gasosa (DE JONG, 2009). Estudos têm sido conduzidos de forma a definir qual a forma da fase ativa desse tipo de catalisador CuO ou Cu^+ , ou seja, CuO/ZnO/ Al_2O_3 ou Cu_2O /ZnO/ Al_2O_3 .

A desativação dos catalisadores de síntese do metanol é atribuída ao envenenamento por enxofre e carbonílicos; também devido à sinterização, desativação térmica ou ao anelamento (têmpera, diminuição da cristalinidade e aumento da rigidez); outros efeitos incluem o aumento no tamanho dos cristalitos de cobre e encrustamento do catalisador por deposição de carbono. Avanços têm sido feitos na regeneração dos catalisadores desativados, como oxidações e reduções alternadas, de forma a promover a renucleação e a redispersão dos cristalitos (LEE *et al.*, 2007).

2.5 DESENVOLVIMENTO DO PROCESSO DE SÍNTESE DO METANOL

Vários estudos foram e vêm sendo realizados no desenvolvimento do processo de síntese do metanol a partir do gás de síntese, ocorrendo em variadas condições operacionais, utilizando diversos catalisadores e promotores. Suh *et al.* (2000) operando a reação de produção do metanol a partir do monóxido de carbono e hidrogênio, em leito fixo, com catalisadores a base de cobre, zinco e óxido de zircônia (523 K; 3,45 MPa; $H_2:CO = 4:1$), observaram que a adição de ZrO_2 teve uma influência maior na conversão de CO, do que na seletividade para metanol. No processo se verificou aumento da dispersão do Cu sobre a superfície do catalisador.

Shen *et al.* (2001a), estudando a hidrogenação catalítica do monóxido de carbono sobre Pd suportado em Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 e ZrO_2 , avaliaram que a atividade e a seletividade dos catalisadores foram fortemente influenciadas pela natureza do suporte. Como maior produto, Pd/ Al_2O_3 produziu DME, Pd/ SiO_2 favoreceu a formação de metanol, Pd/ TiO_2 produziu CH_4 e Pd/ ZrO_2 possibilitou rendimentos em metanol. Altas conversões de CO sobre Pd/ ZrO_2 e Pd/ TiO_2 foram atribuídas às espécies catiônicas de paládio formadas através da interação metal-suporte. A significativa formação de DME sobre Pd/ Al_2O_3 foi atribuída à acidez do suporte óxido. Na sequência, Shen *et al.* (2001b) estudaram o impacto dos precursores de paládio sobre o comportamento catalítico do catalisador Pd/ CeO_2 para síntese do metanol a partir da hidrogenação do CO. Constataram que catalisadores preparados a partir de cloreto de paládio e acetato de paládio mostraram maior atividade de conversão do CO, comparados àqueles preparados usando nitrato de paládio. Por outro lado, os precursores de paládio não tiveram influência significativa sobre a distribuição de produtos e, seletividades muito similares de metanol e metano foram obtidas. O precursor de paládio, ou mais

especificamente o seu ânion, teve um efeito sobre as partículas finais de paládio e, portanto, afetaram a interação entre o Pd e a céria, o que poderia causar diferentes resultados na reação.

Wu *et al.* (2001) utilizando catalisadores do tipo $\text{Cu/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (40/30/25/5) preparados pelo método da co-precipitação e com introdução posterior de sílica, previamente reduzidos nas condições de 10% H_2 /90% He sob 5,0 MPa por 2 h a 523 K, operaram um reator de leito fixo (523 K; 5,0 MPa; 167 mL/min) obtendo metanol a partir de correntes de alimentação ricas em CO e em CO_2 . Concluíram que a alimentação rica em CO_2 acelerou o processo de cristalização do Cu e ZnO devido à produção de água, levando a desativação. Observaram ainda que catalisadores com ou sem presença de sílica foram ligeiramente desativados quando a corrente de alimentação era rica em CO, devido à pequena quantidade de água produzida.

Shen *et al.* (2002) operando a hidrogenação do monóxido de carbono para produção de metanol (leito fixo, $\text{CO:H}_2 = 1:2$ em base molar; 473 K; 2,0 MPa; 7,2 $\text{dm}^3/\text{h.g}$), com catalisadores suportados em óxido de cério, baseados em cobre e paládio, preparados por deposição-precipitação, concluíram que a atividade catalítica do material preparado com cobre é semelhante àquele preparado com paládio.

Bradford *et al.* (2003) prepararam catalisadores do tipo $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ por co-precipitação com K_2CO_3 ou $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, avaliando a atividade para síntese do metanol a partir do CO e H_2 a 593 K, operando em reator de leito fixo. Os catalisadores precipitados do $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ exibiram uma atividade máxima específica para a síntese do metanol perto de $\text{Cr/Zn} = 0,39$. As áreas superficiais, atividades específicas e as taxas de área de todos catalisadores precipitados via aplicação do K_2CO_3 , para as quais a razão $\text{Cr/Zn} < 2$, foram inferiores aos de todos os correspondentes precipitados de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Shen *et al.* (2005) constataram que catalisadores de cobre suportados em óxido de cério, produzidos por co-precipitação, são ativos na síntese de metanol em temperaturas mais baixas que 473 K. Observaram que as partículas de cobre metálico produzidas no pré-tratamento foram menos ativas que as novas espécies produzidas durante a reação, devido a uma maior dispersão dos cristalitos sobre a superfície do óxido de cério.

Rhodes e Bell (2005) estudaram os efeitos da morfologia da zircônia (tetragonal e monoclinica) nos catalisadores Cu/ZrO_2 preparados por impregnação úmida incipiente ou precipitação-deposição, frente à síntese do metanol a partir do monóxido de carbono e hidrogênio, nas condições de $\text{CO:H}_2 = 1:3$, sob pressão de 3,0 MPa a 473 – 573 K. Evidenciaram que para uma superfície fixa de Cu, a forma m- ZrO_2 se apresentou 10 vezes

mais ativa na síntese do metanol que a forma t-ZrO₂. Indicaram que a diferença de atividade poderia ser atribuída a uma maior capacidade de adsorver CO da forma m-ZrO₂, atribuída a uma presença de alta concentração de vacâncias aniônicas na sua superfície, nas quais o CO adsorveria como grupos HCOO-Zr, que são os precursores iniciais do metanol. Adicionalmente, verificaram que o aumento da superfície de Cu melhora a atividade sem alterar muito a seletividade.

Pokrovski e Bell (2006a) investigaram e identificaram os efeitos da incorporação de Ce na zircônia, sobre a atividade catalítica e seletividade para hidrogenação do CO à metanol usando o sistema Cu/Zr_{1-x}O₂ (preparados por hidrólise forçada a baixo pH). Observaram que a atividade de síntese de metanol tem um máximo em $x = 0,5$; sendo nessas condições a 3% em massa, quatro vezes maior que aquela 3% em massa de Cu/ZrO₂, praticadas nas condições: 3,0 MPa; 473 – 523 K; H₂:CO = 3:1. Verificaram ainda que a atividade máxima foi acompanhada por um máximo de adsorção de hidrogênio, atribuída a formação das espécies Ce⁺³-O(H)-Zr⁺⁴ por adsorção dissociativa do H₂ sobre as partículas do Cu suportado. Em trabalho posterior, Pokrovski e Bell (2006b) investigaram se substituintes ao Ce e Zr, como Mn e Pr, também podem aumentar a atividade catalítica do Cu/ZrO₂. Realizaram avaliações catalíticas em um reator de leito fixo com catalisador previamente calcinado e reduzido, nas condições de reação: 0,15 g; 3,0 MPa; 60 cm³/min; H₂:CO = 3:1. Constataram que a atividade catalítica estava relacionada com a capacidade de adsorção de H₂ e a proporção de pontes de ligação dos grupos hidroxil, sendo a importância deste atribuída a acidez de Brønsted. Ficou indicado que cátions dopantes que podem participar em ciclos redox (ex: Ce e Mn) são desejáveis, pois eles podem aumentar a atividade de síntese de metanol do catalisador Cu/M_{0,3}Zr_{0,7}O₂ em um maior grau, do que cátions que não participam em ciclos redox (ex: Pr).

Yang *et al.* (2006) operando um reator de leito fixo, usando monóxido de carbono e/ou dióxido de carbono, juntamente com hidrogênio como reagentes, na presença de catalisadores de Cu/ZnO e Zr-Cu/ZnO, observaram que maiores conversões a 523 K e 5,0 MPa foram alcançadas via uso do CO (55%), enquanto que via uso do CO₂ atingiu somente 28%. Observaram ainda que em baixas temperaturas, o catalisador Cu/ZnO foi mais ativo que o Zr-Cu/ZnO.

GUO *et al.* (2007), evidenciaram que na preparação de catalisadores do tipo CuO/ZnO/Al₂O₃, através do método da mistura paralela em suspensão (parallel-slurry-mixing), para a síntese do metanol, a quantidade ótima de Al no catalisador ternário é de 10%

(mol) independente do método de preparação, bem como, o aumento no teor de Al beneficia a atividade catalítica do Cu/ZnO/ γ -Al₂O₃.

Baltes *et al.* (2008) prepararam catalisadores ternários do tipo Cu/ZnO/Al₂O₃, via co-precipitação sob estrito controle de pH, temperatura de precipitação e temperatura de calcinação, para produção de metanol usando CO, CO₂ e H₂. Observaram que o melhor desempenho catalítico foi obtido para os catalisadores produzidos dos precursores de precipitação no intervalo de pH 6 – 8 a 343 K. A maior atividade de síntese de metanol foi observada para os catalisadores envelhecidos por 20 – 60 min após um tempo inicial de formação da fase hidróxi-carbonato. A temperatura ideal de calcinação foi encontrada entre 523 – 573 K. Uma maior produtividade do metanol sobre os catalisadores Cu/ZnO/Al₂O₃ foi observada para as concentrações de gás: 50 – 60% de H₂, 30 – 40% de CO e 5 – 10% de CO₂, nas condições 4,5 MPa e 518 K.

Strunk *et al.* (2009) utilizando catalisadores do tipo Au/ZnO, preparados com diferentes teores de Au pelo método da deposição coloidal, evidenciaram a promoção da reação de síntese do metanol com e sem presença de CO₂. Os autores indicaram que o aumento na quantidade de Au sugere uma maior formação de vacâncias de oxigênio na interface Au/ZnO, ou seja, as vacâncias de oxigênio no ZnO eram também sítios ativos para produção de metanol. A utilização do Au/ZnO apresentou melhor atividade catalítica do que se aplicar ZnO puro, o que ocorreu com significativa atividade na ausência de CO₂.

Kang *et al.* (2009) estudaram a síntese de metanol em reator de leito fixo (operação: CO:H₂ = 1:2; 523 K; 5,0 MPa; 4000 mL/g_{cat}.h), verificando os efeitos da adição de gálio à catalisadores de Cu/Zn com/sem a presença de alumina, preparados por co-precipitação. A atividade pela via ácida do catalisador formulado com gálio e alumina diminuiu em comparação a atividade daqueles preparados puramente com alumina ou com gálio. A adição de gálio melhorou as propriedades texturais diminuindo a aglomeração de cobre e apresentando maior estabilidade e atividade na síntese do metanol.

Meshkini *et al.* (2010) estudaram a adição dos promotores óxidos de Mn, Zr, Mg, Cr, W, Ce e Ba, a catalisadores de Cu/ZnO/Al₂O₃ preparados por co-precipitação utilizando planejamento fatorial, na produção de metanol a partir da hidrogenação do CO/CO₂ (leito fixo, 513 K, 5,0 MPa). Constataram que os aditivos influenciam a atividade catalítica, dispersão de Cu, envolvendo os tamanhos dos cristalitos de Cu, composição da superfície e estabilidade dos catalisadores.

Bai *et al.* (2010) avaliaram os efeitos da preparação do suporte sobre a produção de metanol, utilizando ZrO_2 como suporte, preparada por dois métodos (CP: co-precipitação convencional; AN: alcogel/tratamento térmico com nitrogênio), para catalisadores Cu/ZrO_2 preparados por impregnação. Observaram que os sistemas ZrO_2 -CP tiveram maior área superficial específica BET, volume cumulativo de poros e tamanho médio dos poros que o catalisador ZrO_2 -AN. Destacaram que os catalisadores Cu/ZrO_2 -AN apresentaram maior atividade de hidrogenação de CO e melhores seletividade a oxigenados (álcoois entre C_1 - C_4 e DME) do que os catalisadores Cu/ZrO_2 -CP.

Zhang *et al.* (2010) operaram a síntese do metanol em fase líquida a partir da mistura $\text{CO/H}_2/\text{CO}_2$ (68%/24%/5%). Utilizando um reator de leito de lama avaliaram a influência da calcinação dos sistemas $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ (60/35/5 em peso) sobre a atividade e estabilidade. Os resultados de análises de DTG, DRX e TRP- H_2 mostraram que o catalisador CuO com um tamanho de cristalito de 3,23 nm foi altamente ativo e estável.

Wang *et al.* (2011) estudaram a síntese do metanol a partir de uma mistura reacional de monóxido de carbono (26,3% volume), dióxido de carbono (5,3% volume) e hidrogênio (68,4% volume), em reator de leito fixo (4 MPa, 503 – 543 K). Nesse sistema foi avaliado um catalisador Cu-Zr-Zn a ser utilizado em um reator de leito fluidizado. Os autores observaram que a atividade de síntese do metanol inicialmente aumentou e depois diminuiu em função da razão Cu/Zn. De outro modo, esta atividade decresceu monotonicamente com o decréscimo da razão (Cu+Zn)/Zr.

Samei *et al.* (2012) avaliaram a estabilidade e atividade de catalisadores do tipo $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, usando na preparação adição de sílica coloidal e óxidos de Mn, Ga e Zr. Operaram um reator de leito fixo nas condições: 4,5 MPa; 513 K; $\text{CO/CO}_2/\text{H}_2 = 1/1,38/16,5$ e GHSV de 15000 h^{-1} . Observaram que uma pequena quantidade de sílica e dos aditivos óxidos já resultou em um melhoramento na estabilidade e atividade catalítica.

Chu *et al.* (2012) prepararam catalisadores de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ na presença de surfactantes, para serem usados na síntese do metanol via gás de síntese. Usaram os surfactantes hidróxido de tetraetilamonio e polietileno glicol. Avaliações cinéticas foram realizadas nas condições: 5,0 MPa; 603 K; GSVH de 10000 h^{-1} ; $\text{CO/CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2 = 15:5:70:10$. Observaram que catalisadores preparados com surfactantes apresentaram 1,26 vezes mais rendimento em metanol do que um catalisador comercial.

2.6 PROPRIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS E ESTRUTURAIS DOS PRINCIPAIS COMPONENTES DOS CATALISADORES DE SÍNTESE DO METANOL

As propriedades físicas, químicas e estruturais dos principais componentes dos catalisadores, usados na síntese do metanol definem o comportamento em termos do rendimento e seletividade, com base nas variações das condições operacionais do processo. A interação entre os componentes do gás de síntese com as fases ativas e suportes presentes nos catalisadores possibilitam diferentes mecanismos de reação, com envolvimento ou não de reações intermediárias e formação de componentes indesejados. Como principais componentes da fase sólida catalítica, destacam-se a alumina ativada, a zircônia, a céria, além do cobre e zinco, com seus respectivos óxidos.

2.6.1 Alumina ativada

A produção comercial de alumina ativada é realizada exclusivamente pela desidratação térmica ou ativação do tri-hidrato de alumínio, $\text{Al}(\text{OH})_3$, ou gibbsita. A forma mais antiga, que ainda é amplamente utilizada, é feita a partir do α -tri-hidrato Bayer, que é um subproduto do processo Bayer para extração cáustica aquosa de alumina da bauxita. O tri-hidrato, na forma de gibbsita, é aquecido ou ativado com ar a aproximadamente 673 K para produzir a forma cristalina γ/η -alumina, com uma menor quantidade de boemita, tendo uma superfície de aproximadamente 250 m^2/g . Alternativamente, o tri-hidrato é aquecido rapidamente a 673 – 1073 K para formar uma alumina amorfa com maior área superficial, 300 – 350 m^2/g . A impureza importante nesses produtos, além de água (geralmente 6%) é Na_2O próximo a 1% (YANG, 2003).

Após tratamento térmico, as formas de hidróxido transformam-se nos diferentes tipos de alumina. Entre as aluminas, a γ -alumina é a forma mais comumente usada, tanto para a adsorção quanto para a catálise. A estrutura de poros da alumina ativada depende fortemente das condições do tratamento térmico. Os processos envolvidos no tratamento térmico são muito complexos. Desidratação, transformação do cristal, evolução do gás e sinterização, estão todos envolvidos. O teor de umidade na atmosfera também é importante.

A acidez superficial da alumina ativada é a propriedade mais importante para adsorção quanto para catálise. Ao contrário das sílicas, os sítios ácidos de Lewis (isto é, os sítios que

podem aceitar elétrons) são geralmente abundantes em aluminas. Esses são os sítios Al^{3+} sobre a superfície. Existem sítios de Al^{3+} tanto tetraédricos quanto octaédricos. Superfícies totalmente hidratadas de alumina também têm sítios ácidos de Brønsted (isto é, grupos $-\text{OH}$ que podem doar prótons). As formas de alumina à alta temperatura, por exemplo, θ -alumina e δ -alumina, contêm apenas sítios ácidos de Lewis. Sobre γ -alumina e η -alumina, no entanto, os dois tipos de acidez podem existir, dependendo do grau de hidratação (YANG, 2003).

2.6.2 Zircônia

A zircônia é um óxido muito resistente a ácidos e bases, mas lentamente se dissolve em ácido fluorídrico concentrado e ácido sulfúrico concentrado a quente. Por causa de sua alta temperatura de fusão (3037 K), a zircônia pode ser usada para aplicações estruturais em temperaturas superiores a permitida com alumina. O óxido de zircônio é extraído de dois minérios comerciais: baddeleyita (ZrO_2 , forma natural de zircônia contendo $\text{HfO}_2 \sim 2\%$ e outras impurezas) e zircão ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, silicato de zircônio) (RODRÍGUEZ e FERNÁNDEZ-GARCÍA, 2007). Possui três polimorfos estáveis à pressão atmosférica: uma fase cúbica acima de 2643 K, uma fase tetragonal acima de 1443 K e uma fase monoclinica abaixo de 1273 K. A forma cúbica tem estrutura semelhante a da fluorita. Outras estruturas, tetragonal e monoclinica, também são conhecidas (RODRÍGUEZ e FERNÁNDEZ-GARCÍA, 2007).

A zircônia tem propriedades muito interessantes como catalisador ácido-base, promotor para outros catalisadores e material de suporte inerte. Tem sido amplamente empregados em diversas reações de catálise heterogênea e na produção de cerâmica. ZrO_2 sulfatado é de grande interesse devido à sua alta atividade na alquilação como um catalisador ácido sólido. Tradicionalmente, a zircônia tem sido limitada como suporte para catálise heterogênea, devido à sua estabilidade térmica. Zircônia amorfa sofre cristalização em torno de 723 K e, portanto, sua superfície diminui drasticamente a essa temperatura. Para diversas aplicações, é desejável ter a fase tetragonal com uma superfície elevada. No entanto, protocolos de preparação são necessários para obter a fase tetragonal a temperaturas mais baixas. Habitualmente o ZrO_2 é misturado com CaO , MgO , Y_2O_3 , Cr_2O_3 ou La_2O_3 para a estabilização da fase tetragonal à temperatura baixa (RODRÍGUEZ e FERNÁNDEZ-GARCÍA, 2007).

2.6.3 Céria

Conhecida também como óxido de cério IV, o CeO_2 é um óxido formado pela calcinação do oxalato de cério ou hidróxido de cério. É um sólido altamente higroscópico, adsorvendo grande quantidade de umidade, e até certa quantidade de CO_2 . O cério também forma o óxido de cério III, Ce_2O_3 , mas o CeO_2 é mais estável a temperatura ambiente. Suas propriedades catalíticas sofrem grande influência térmica. A cérria tem estrutura semelhante a da fluorita CaF_2 , tendo uma cela unitária do tipo cúbica de face centrada (f.c.c.) com grupo espacial $Fm3m$ (TROVARELLI, 2002).

Como propriedades catalíticas, o óxido de cério pode ceder oxigênio sem decomposição da sua estrutura, ficando com uma composição não estequiométrica. Dessa forma, em associação com outros catalisadores, CeO_2 pode converter CO em CO_2 . A adição de cérria é interessante em reações que se utilizam Pt, proporcionando uma significativa redução nos custos de operação. Pode ser usado como co-catalisador em uma série de reações, entre elas a reação de water gas shift, a reforma a vapor, Fischer-Tropsch e oxidações seletivas.

2.6.4 Cobre metálico e óxido de cobre

O cobre é um metal de transição avermelhado (devido as energias dos níveis *s* e *d* estarem muito próximas, possui um subnível 3*d* incompleto, podendo formar cátions com tais características) com alta condutividade térmica e elétrica, apresentando comumente estados de oxidação +2 e +1. É atacado com facilidade por halogênios em presença de umidade, além de oxiácidos. Possui caráter passivante, recobrindo sua superfície com óxido de cobre, formado da reação entre o cobre metálico e o oxigênio. No ANEXO H se encontram as propriedades físico-químicas do cobre metálico.

O cobre, quando utilizado separado de outros óxidos, produz catalisadores com relativamente baixa atividade catalítica na síntese do metanol a partir da hidrogenação do monóxido de carbono. Quando em mistura com zinco/óxido de zinco, aumenta consideravelmente a conversão do monóxido de carbono. A forma de preparação do catalisador suportado baseado em cobre também apresenta efeito sobre a atividade catalítica para a síntese do metanol.

A interação entre o cobre metálico e o monóxido de carbono presente na reação pode ser analisada por via das possíveis interações de superfície (dissociativas e não-dissociativas). Na Figura 2.6 está apresentada a distribuição de quimissorção do CO sobre os metais de transição. No caso dos metais que se encontram a direita da linha divisória que vai do cobre até o irídio, em temperaturas de reação de síntese direta do metanol (entre 523 K e 573 K), a adsorção ocorre sem dissociação do monóxido de carbono. Em temperaturas mais altas, mesmo o cobre e o paládio adsorvem e dissociam o CO. Deve ser enfatizado que a quimissorção não-dissociativa de monóxido de carbono, que parece ser uma condição necessária para sua hidrogenação até metanol, não é um pré-requisito suficiente (ELEY *et al.*, 1982).

VI A	VII A	VIII			IB
Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Temperatura ambiente
Temperatura de síntese 473 – 573 K

Figura 2.6 – Quimissorção do CO sobre metais de transição. Linhas divisórias separam os metais da esquerda com dissociação do CO, daqueles da direita onde o CO adsorve não-dissociativamente.

2.6.5 Zinco metálico e óxido de zinco

O zinco é um metal classificado como de transição, contudo, apresenta semelhanças com os metais do grupo dos alcalino-terrosos. Possui coloração azulada, com chama azulada. É um metal com caráter passivante, contudo, só é atacado diretamente pelo oxigênio em presença de umidade. Possui o estado típico de oxidação +2, podendo reagir com ácidos não oxidantes (produzindo hidrogênio), dissolvendo-se em bases e ácido acético. No ANEXO I se encontram as propriedades físico-químicas do zinco metálico.

Assim como o cobre metálico, isoladamente o zinco metálico também não tem caráter acentuado na hidrogenação do monóxido de carbono. A utilização do zinco na síntese direta a metanol se baseia no uso do seu óxido, enquanto promotor da atividade do cobre e/ou óxido

de cobre, agindo de forma a aumentar a dispersão do cobre sobre a superfície do catalisador (Figura 2.7) (KASATKIN *et al.*, 2007 *apud* DE JONG, 2009).

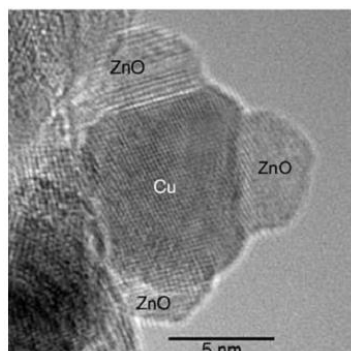


Figura 2.7 – Partícula de cobre metálico parcialmente recoberta por ZnO. O catalisador foi preparado por co-precipitação com razão molar de Cu/Zn/Al de 60:30:10.

A deposição de Zn sobre Cu (111) aumenta a produção de metanol por uma ordem de grandeza, destacando a necessidade de maximizar o número de átomos vizinhos Cu e Zn. A interação estrutural mútua entre os dois componentes Cu e o ZnO, contribui para tensão das partículas de cobre, estabilizadas pelo estado não-tensionado dos micro-cristalitos de ZnO. Essa tensão introduzida na microestrutura influencia a atividade catalítica sob as altas reduções nas condições de síntese do metanol, e essas mudanças micro-estruturais do cobre podem ser traçadas para a composição de fase do hidróxi-carbonato correspondente. Em resumo, o ZnO desempenha uma dupla função: é um promotor estrutural servindo como espaçador entre as partículas de Cu, mantendo uma elevada dispersão dos seus cristalitos; é um promotor eletrônico, fornecendo interação entre as espécies Zn+O adsorvidas (*adspecies*) (NAUMANN D'ALNONCOURT *et al.*, 2006; GREELEY *et al.*, 2003; WILMER e HINRICHSSEN, 2002; WAGNER *et al.*, 2003 *apud* DE JONG, 2009).

2.7 ROTAS CATALÍTICAS DE SÍNTESE DO METANOL: CATALISADORES BASEADOS EM ZINCO E COBRE

Na sequência das etapas reacionais para a síntese do metanol segundo a via catalítica, englobando os mecanismos correspondentes, constituem-se as diferentes rotas químicas de formação do processo. Na Tabela 2.2 são apresentadas as etapas, com destaques para suas descrições (ELEY *et al.*, 1982).

Tabela 2.2 – Mecanismos de vias catalíticas para a síntese do metanol via gás de síntese.

Via	Descrição	Mecanismo
I	Carbono para baixo	$\begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{M} \end{array} \xrightarrow{\text{H}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{O}^\bullet \\ \\ \text{M} \end{array} \xrightarrow{\text{H}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{M} \end{array} \xrightarrow{\text{H}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{M} \end{array} \xrightarrow{\text{H}} \text{M} + \text{CH}_3\text{OH}$
II	Oxigênio para baixo	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{M} \end{array} \xrightarrow{\text{CO}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O}=\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{M} \quad \text{O} \end{array} \xrightarrow{4\text{H}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{M} \end{array} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{M} \end{array} + \text{CH}_3\text{OH}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{M} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{M} \end{array} + \text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{O}^- \\ \\ \text{M} \end{array} + \text{CH}_3\text{OH}$
III	Hidrogenação lateral	$\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{O} \\ \\ \text{M} \end{array} \text{ ou } \begin{array}{c} \ddot{\text{O}} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{M} \end{array} \xrightarrow{2\text{H}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}=\text{O}: \\ \\ \text{M} \end{array} \xrightarrow{2\text{H}} \text{M} + \text{CH}_3\text{OH}$

* M representa um sítio envolvido na ativação do monóxido de carbono

Na Figura 2.8 são apresentadas as energias envolvidas nos processos, segundo os mecanismos de vias catalíticas, destacando os diferentes intermediários nas rotas de I a III.

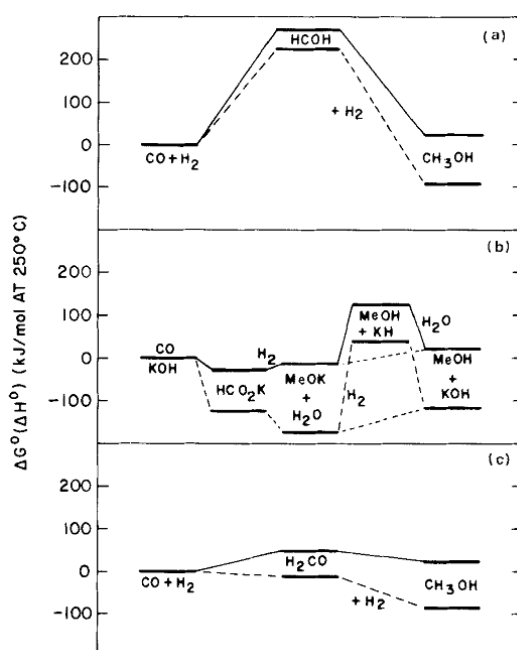


Figura 2.8 – Variações de entalpia (tracejada) e energia livre de Gibbs (cheia) para os intermediários na síntese do metanol: (a) via I; (b) via II e (c) via III.

Os diagramas apresentam as entalpias e energias livres de Gibbs a 523 K para as reações não-catalíticas, que envolvem um determinado conjunto de intermediários. A via II é apresentada para o hidróxido de potássio, formato, metóxido e hidreto, por causa da falta de dados termodinâmicos disponíveis para os compostos correspondentes sobre zinco e cobre. A função do catalisador para o esquema I seria baixar a barreira termodinâmica de 200 kJ/mol, através de uma ligação adequada do hidroxycarbeneo HCOH, enquanto que a via II exigiria desestabilização do formato e metóxido da superfície. Observa-se também que a remoção do metóxido da superfície, por hidrólise, iria avançar com uma menor barreira termodinâmica, comparando-a com a hidrogenação (ELEY *et al.*, 1982).

A via III parece ser uma opção viável porque a energia livre de formaldeído fica a apenas 17 kJ/mol acima daquela do metanol. No entanto, o formaldeído nunca foi observado como intermediário na síntese de metanol sobre catalisadores discutidos. Por outro lado, frequentemente, o formaldeído foi encontrado como um produto da decomposição do metanol (KOSTELITZ e HÜTTIG, 1934; WACKS e MADIX, 1978; BOWKER e MADIX, 1980; MADIX, 1980 *apud* ELEY *et al.*, 1982).

Por conseguinte, é provável que existam grandes barreiras cinéticas para a síntese de formaldeído que compensaram a viabilidade termodinâmica da via III. É evidente que exigências totalmente diferentes seriam impostas sobre os catalisadores pelas vias I, II ou III, a saber: via I exigiria estabilização do hidroxycarbeneo, a via II a desestabilização do formato e metóxido e a via III a redução da barreira cinética para a síntese de formaldeído (ELEY *et al.*, 1982). Na Tabela 2.3 estão equacionadas as possibilidades de mecanismo pelas vias I, II e III.

Tabela 2.3 – Mecanismos de síntese do metanol pelas vias catalíticas I, II e III de formação.

Via	Descrição	Mecanismo
I	Rota do hidroxycarbeneo	$\text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{HCOH}_{(g)}$
		$\text{HCOH}_{(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$
		$\text{CO}_{(g)} + \text{KOH}_{(s)} \rightarrow \text{HCOOK}_{(s)}$
II	Rota do formato-metóxido	$\text{HCOOK}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OK}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$
		$\text{CH}_3\text{OK}_{(s)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(g)} + \text{KH}_{(s)}$
		$\text{CH}_3\text{OK}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(g)} + \text{KOH}_{(s)}$
III	Rota do formaldeído	$\text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_{(g)}$
		$\text{H}_2\text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$

2.8 MODELOS CINÉTICOS PARA REAÇÕES CATALÍTICAS DA SÍNTESE DIRETA DO METANOL

O comportamento cinético de um processo está sujeito aos efeitos difusivos e as reações catalíticas. As etapas que compõem as reações catalíticas, introduzidas nos modelos cinéticos, são: a transferência de massa dos reagentes para a superfície da partícula, a difusão para dentro do poro, a adsorção dos reagentes, reação, a dessorção dos produtos, a difusão para fora do poro e a transferência de massa dos reagentes da superfície da partícula.

Comprovada a eliminação das resistências às transferências de massa externas à partícula, os modelos cinéticos passam a ser compostos pelas etapas de difusão intrapartícula e reação. A difusão intrapartícula é afetada principalmente pela temperatura, pressão e a geometria dos poros do catalisador. Entre os tipos de difusão intrapartícula mais importantes, destacam-se a difusão binária, difusão de Knudsen e difusão de superfície (DO, 1998).

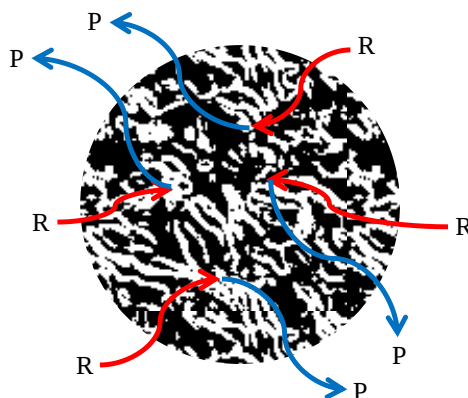


Figura 2.9 – Difusão intrapartícula de reagentes e produtos em um catalisador poroso.

Compondo os mecanismos de reação na superfície, ocorrendo nos sítios ativos, podem se destacar os modelos que consideram adsorção em sítio único, em sítio duplo e Eley-Rideal (Figura 2.10) (FOGLER, 2006). Nos modelos que consideram sítio único, os reagentes e produtos são formados no mesmo sítio, ocorrendo eventualmente concorrência por adsorção. Nos modelos que ocorrem em sítio duplo, os reagentes são adsorvidos em sítios distintos, com formação de produtos. Esses dois modelos de reação, são descritos pela cinética de Langmuir-Hinshelwood (FOGLER, 2006).

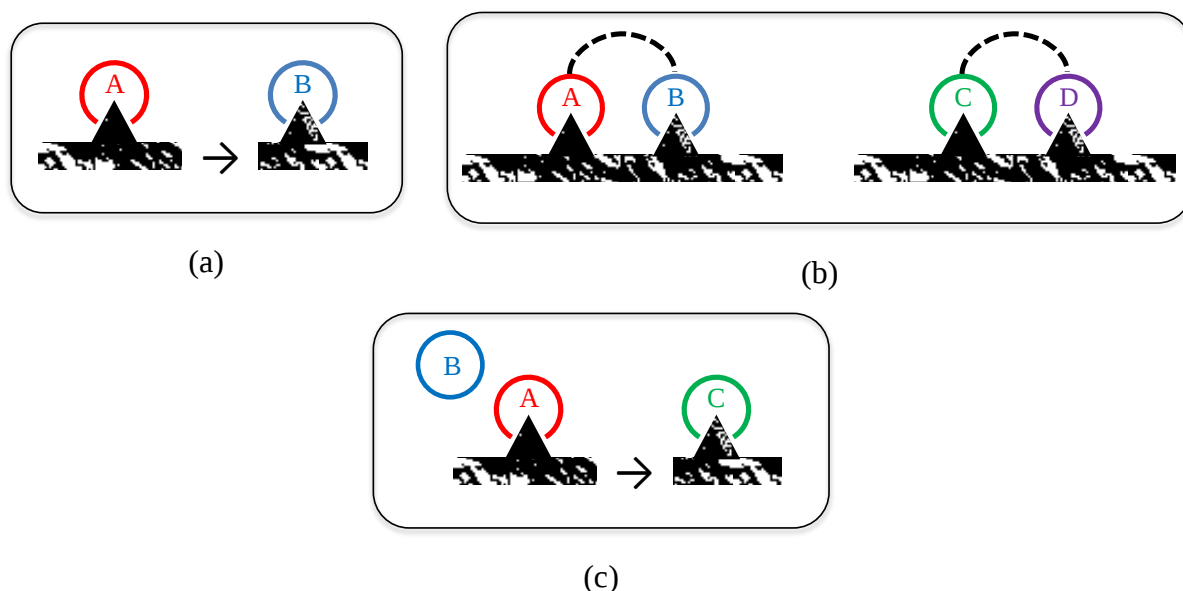


Figura 2.10 – Modelos de adsorção: (a) sítio único; (b) sítio duplo e (c) Eley-Rideal.

O modelo de Eley-Rideal considera que apenas um dos reagentes é adsorvido, enquanto que o outro se encontra disponível da fase fluida (FOGLER, 2006). Antes de cada reação, podem ocorrer etapas de dissociação molecular, comum, por exemplo, no caso do hidrogênio. Ainda, etapas consideradas intermediárias podem se processar tão rapidamente que não são verificadas experimentalmente.

Os modelos cinéticos investigados para a síntese direta do metanol são constituídos, em sua maioria, pela consideração da reação ocorrendo em catalisadores co-precipitados do tipo Cu/ZnO/Al₂O₃. Chiavassa *et al.* (2009) realizaram modelagem cinética da síntese do metanol a partir do gás de síntese, sob catalisadores baseados em sílica. Fizeram uso de modelos cinéticos baseados na metodologia desenvolvida por Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).

Manenti *et al.* (2011) estudaram considerações sobre a modelagem do estado estacionário da síntese do metanol em leito fixo a 523 K. Adotam cinéticas baseadas nos trabalhos de Graaf e colaboradores (GRAAF *et al.*, 1986; GRAAF *et al.*, 1988; LOMMERTS *et al.*, 2000 *apud* MANENTI *et al.*, 2011), que levam em consideração os modelos de Langmuir-Hinshelwood, além de difusão intrapartícula.

Abrol e Hilton (2012) estudaram a modelagem e simulação da produção de metanol para diferentes correntes de alimentação de gás de síntese em reator com reciclo, nas condições: 473 – 553 K; 15,0 – 81,0 atm; catalisador IC 51-2 Cu/ZnO/Al₂O₃, baseando seus

modelos na cinética de LHHW e considerando difusão intrapartícula por um modelo combinado de Knudsen e difusão molecular.

Peter *et al.* (2012), desenvolveram com detalhes um modelo cinético para a síntese do metanol operada sobre um catalisador ternário de cobre, recorrendo também à formulação de LHHW.

Dessa forma, a formulação de LHHW, que usa como base o detalhamento de Langmuir-Hinshelwood, ambas baseadas no conceito de concentração de superfície das espécies adsorvidas, apresenta-se como àquela indicada para o desenvolvimento síntese do metanol no presente estudo. Seguindo essa indicação, foram desenvolvidos modelos com base nesta formulação, conforme apresentados no APÊNDICE A.

3 FUNDAMENTAÇÃO

Os fundamentos necessários ao desenvolvimento do processo de síntese direta do metanol a partir do gás de síntese são explicados no presente capítulo. Avaliações termodinâmicas e do regime operacional são usadas como forma de determinação das condições operacionais do processo, em termos da vazão de alimentação dos gases, rotação do cesto catalítico, pressão e temperatura. Para fins de descrição do comportamento cinético do processo, baseando-se em balanços de massa e perfis reacionais, discute-se um modelo fenomenológico e seus parâmetros. As predições a partir do modelo servem ao ajuste dos resultados experimentais, possibilitando a quantificação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção.

3.1 DETERMINAÇÃO DAS PRINCIPAIS REAÇÕES INTEGRANTES DA SÍNTESE DIRETA DO METANOL

O número de reações representativas da síntese direta do metanol ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$) pode ser estimado com base nos reagentes empregados e produtos esperados. Adotando-se os componentes reagentes como CO e H_2 , as suas concentrações são consideradas as variáveis de controle. Assim, o número de componentes independentes assume o valor de 2 (dois). Os produtos esperados para a síntese direta do metanol a partir do gás de síntese são: CH_4 , CO_2 , H_2O , C e CH_3OH ; com base nos resultados observados na literatura.

Em condições operacionais controladas e, empregando-se materiais com suficientes seletividades, pode-se minimizar a produção de DME de forma que essa não seja significativa, frente aos demais produtos sintetizados. É possível se determinar o número de reações representativas, com as quais se podem desenvolver a análise do processo de síntese direta, usando-se a seguinte equação:

$$\text{N.R.} = \text{N.C.} - \text{N.C.I.} \quad (3.1)$$

na qual N.R. é o número de reações representativas, N.C. o número total de componentes e N.C.I. o número de componentes independentes para o processo reacional. O N.C. para o

processo em questão assume o valor 7 (sete), portanto, N.R. assume um valor igual a 5 (cinco), de reações independentes. Na Tabela 3.1 se encontram apresentadas reações de síntese do metanol, e aquelas associadas e documentadas para o processo.

Tabela 3.1 – Reações de síntese do metanol e associadas.

Reação	Descrição
$\text{CO}_{(\text{g})} + 2\text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{g})}$	Síntese direta do metanol via gás de síntese
$\text{CO}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	Síntese direta do metanol a partir do CO_2 e H_2
$2\text{CO}_{(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{C}_{(\text{s})}$	Reação reversa de Boudouard
$\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	Reação reversa de troca de gás de água (RGWS, Reverse Water Gas Shift)
$\text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CH}_{4(\text{g})}$	Gaseificação do carbono

Com a admissão da alimentação exclusiva de CO e H_2 , a reação de síntese direta do metanol não segue a rota a partir do CO_2 e H_2 . Além do que, a reação de síntese direta do metanol a partir do CO_2 e H_2 pode ser determinada da combinação entre as reações de síntese direta do metanol a partir do gás de síntese e da RWGS. As 4 (quatro) reações restantes, por serem independentes e não compostas por combinações das demais, podem ser utilizadas como representativas para o processo de síntese. A quinta identidade necessária, utilizada na determinação das concentrações das espécies componentes da reação e associada às reações representativas, é vinda da lei da conservação das massas.

3.2 SÍNTESE DIRETA DO METANOL A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE

O metanol é produzido de forma sintética a partir do gás de síntese, sendo geralmente conduzida em presença de sistemas catalíticos do tipo co-precipitado de $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$. As reações representativas envolvidas na síntese direta do metanol se encontram relacionadas na Tabela 3.2 (SMITH *et al.*, 2000).

Quando a síntese direta é principalmente realizada a partir da hidrogenação do CO, o gás de síntese é levado à direta formação do metanol sem a produção de intermediários

químicos. O metanol produzido, por sua vez, pode vir a reagir novamente para formação do DME.

A deposição de carbono, o principal responsável pela desativação catalítica, ocorre através da reação reversa de Boudouard. Essa reação é termodinamicamente favorecida em temperaturas mais amenas (< 500 K), onde a deposição de carbono e a produção de CO_2 se tornam bastante acentuadas. O dióxido de carbono produzido dessa reação pode reagir novamente com hidrogênio e produzir metanol ou, através da reação RWGS, produzir água.

Tabela 3.2 – Reações independentes da síntese direta do metanol.

Reação	ΔH_{298}° (kJ/mol)	ΔG_{298}° (kJ/mol)
$\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	-90,135	-24,791
$2\text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)}$	-172,459	-120,021
$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	41,166	28,618
$\text{C}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_{4(g)}$	-74,520	-50,460

A água produzida através da RWGS reduz a vida útil dos catalisadores, tendo sua produção favorecida com o aumento da temperatura. O carbono produzido pela reação reversa de Boudouard pode reagir com o hidrogênio alimentado produzindo metano, através de uma reação de gaseificação, resultando na regeneração catalítica.

3.3 EQUILÍBRIO QUÍMICO NA SÍNTESE DIRETA DO METANOL

As fronteiras operacionais do processo de síntese do metanol são delimitadas pelo equilíbrio químico. Seu estabelecimento permite o conhecimento da região de operação do processo, segundo os domínios de pressão e temperatura do sistema. Os efeitos térmicos e de pressão exercem influência sobre as composições dos componentes do processo permitidas no equilíbrio. Nesse contexto, patamares máximos de quantidades produzidas com bases termodinâmicas são estabelecidos e relacionados com as constantes de equilíbrio químico e fugacidade de cada componente.

3.3.1 Determinação das Constantes de Equilíbrio Químico por Reação Componente

O acompanhamento das evoluções das etapas reacionais envolvidas na síntese direta do metanol a partir do gás de síntese está sujeito aos equilíbrios químicos estabelecidos para os componentes, no domínio das variações térmicas e de pressão. A Equação (3.2) apresenta a relação que descreve o equilíbrio químico dos diversos componentes presentes no processo de síntese do metanol.

$$\prod_i (y_{i,j} \phi_{i,j})^{v_{i,j}} = \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-\Delta v_j} K_j \quad (3.2)$$

na qual $y_{i,j}$ é a fração molar de equilíbrio da espécie i na reação j , $v_{i,j}$ o coeficiente estequiométrico da espécie i na reação j , Δv_j o coeficiente estequiométrico global na reação j , $\phi_{i,j}$ o coeficiente de fugacidade por espécie pura i na reação j , admitindo-se não haver interação significativa entre os componentes; P (Pa) a pressão total, P_0 (Pa) a pressão de referência (1,0 atm) e K_j a constante de equilíbrio químico da reação j , que pode ser determinada para cada reação pela seguinte relação (SMITH *et al.*, 2000):

$$\begin{aligned} -\ln K_j &= \frac{\Delta G_{298}^o - \Delta H_{298}^o}{RT_0} + \frac{\Delta H_{298}^o}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} \frac{dT}{T} \\ \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} \frac{dT}{T} &= \Delta A \ln \psi + \left[\Delta B T_0 + \left(\Delta C T_0^2 + \frac{\Delta D}{\psi^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\psi + 1}{2} \right) \right] (\psi - 1) \\ \psi &\equiv \frac{T}{T_0} \end{aligned} \quad (3.3)$$

na qual ΔC_p^o (J/mol.K) é a capacidade calorífica global (mistura ideal), ΔG_{298}^o (J/mol) é a energia livre de Gibbs padrão na temperatura de referência, ΔH_{298}^o (J/mol) a entalpia padrão de reação na temperatura de referência, T_0 (K) a temperatura de referência (298 K) e A , B , C e D são constantes utilizadas na determinação das capacidades caloríficas, conforme apresentado no ANEXO L.

3.3.2 Determinação dos Coeficientes de Fugacidade por Espécie Componente

O coeficiente de fugacidade (ϕ) de cada espécie presente na síntese do metanol é determinado desconsiderando haver significativas interações espécie-espécie, com a mistura gasosa sendo tratada como um gás ideal. A determinação dos coeficientes de fugacidade para cada espécie pura se relaciona com o segundo coeficiente do virial (B), a partir da Equação (3.4).

$$\ln \phi = \frac{BP}{RT} = \frac{BP_c}{RT_c} \left(\frac{P_r}{T_r} \right) \quad (3.4)$$

na qual P_c (Pa) é a pressão crítica, T_c (K) a temperatura crítica, $P_r = P/P_c$ a pressão reduzida e $T_r = T/T_c$ a temperatura reduzida. Os parâmetros críticos dos componentes se encontram presentes no ANEXO M. O segundo coeficiente do virial tem seu comportamento relacionado com a polaridade de cada espécie constituinte, segundo a correlação expressa a seguir (TSONOPOULOS *et al.*, 1989):

$$\begin{aligned} \frac{BP_c}{RT_c} &= B_0 + \omega B_1 + B_2 \\ B_0 &= 0,1445 - \frac{0,330}{T_r} - \frac{0,1385}{T_r^2} - \frac{0,0121}{T_r^3} - \frac{0,000607}{T_r^8} \\ B_1 &= 0,0637 + \frac{0,331}{T_r^2} - \frac{0,423}{T_r^3} - \frac{0,008}{T_r^8}; \quad B_2 = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \end{aligned} \quad (3.5)$$

em que ω é o fator acêntrico (ANEXO M); a e b são parâmetros que podem assumir valores não nulos para substâncias polares (ANEXO N).

3.3.3 Determinação das Frações de Equilíbrio na Síntese Direta do Metanol

O equilíbrio químico, ao longo da evolução do processamento da síntese direta do metanol a partir do gás de síntese, está sujeito às possíveis modificações térmicas e de pressão. O estabelecimento dos limites entre os quais o processo se torna viável pode ser

elaborado pela determinação das frações de equilíbrio para as reações componentes. Na Equação (3.6) é apresentada a relação que determina o valor das frações no equilíbrio.

$$\prod_i y_i^{v_{i,j}} = \prod_i \phi_{i,j}^{-v_{i,j}} \left(\frac{P}{P_0} \right)^{-\Delta v_j} K_j \quad (3.6)$$

As frações molares de equilíbrio podem ser determinadas com base nas coordenadas das reações segundo a relação:

$$y_i = \frac{n_{i,j} + v_{i,j} \varepsilon_j}{n_{0,j} + \Delta v_j \varepsilon_j} \quad (3.7)$$

em que $n_{i,j}$ (mol) é a quantidade de mols da espécie i na reação j , $n_{0,j}$ (mol) a quantidade total de mols na reação j e ε_j (mol) a coordenada da reação j . Na Tabela 3.3 se encontram apresentadas as reações componentes com suas respectivas relações de equilíbrio.

Tabela 3.3 – Relações de equilíbrio para as reações da síntese direta do metanol.

Nº	Reação	Relação de equilíbrio
1	$\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	$\frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^2} = \left(\frac{\phi_{\text{CO}} \phi_{\text{H}_2}^2}{\phi_{\text{CH}_3\text{OH}}} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right)^2 K_1$
2	$2\text{CO}_{(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)}$	$\frac{y_{\text{CO}_2}}{y_{\text{CO}}^2} = \left(\frac{\phi_{\text{CO}}^2}{\phi_{\text{CO}_2}} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) K_2$
3	$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\frac{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2\text{O}}}{y_{\text{CO}_2} y_{\text{H}_2}} = \left(\frac{\phi_{\text{CO}_2} \phi_{\text{H}_2}}{\phi_{\text{CO}} \phi_{\text{H}_2\text{O}}} \right) K_3$
4	$\text{C}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_{4(g)}$	$\frac{y_{\text{CH}_4}}{y_{\text{H}_2}^2} = \left(\frac{\phi_{\text{H}_2}^2}{\phi_{\text{CH}_4}} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) K_4$

Na Tabela 3.4 estão apresentadas as correlações entre as frações molares de equilíbrio e as coordenadas de cada reação componente. Na Tabela 3.5 estão expressas as quantidades molares das espécies, disponíveis para cada reação.

Admite-se que não existe competição entre as reações por moléculas dos reagentes, ou seja, se uma reação precisa de certa quantidade de mols, as outras só dispõem do restante desses mols para a sua reação. Produtos sintetizados em algumas reações podem ser consumidos por outras como reagentes, dessa forma, a quantidade molar total do sistema varia ao longo das reações constituintes.

Tabela 3.4 – Correlações entre as frações molares de equilíbrio e as coordenadas de cada reação componente na síntese direta do metanol a partir do gás de síntese.

Reações			
Síntese direta via gás de síntese	Reversa de Boudouard	RWGS	Gaseificação do carbono
$y_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO},1} - \varepsilon_1}{n_{0,1} - 2\varepsilon_1}$	$y_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO},2} - 2\varepsilon_2}{n_{0,2} - \varepsilon_2}$	$y_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO},3} + \varepsilon_3}{n_{0,3}}$	$y_{\text{CH}_4} = \frac{\varepsilon_4}{n_{0,4} - \varepsilon_4}$
$y_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2,1} - 2\varepsilon_1}{n_{0,1} - 2\varepsilon_1}$	$y_{\text{CO}_2} = \frac{\varepsilon_2}{n_{0,2} - \varepsilon_2}$	$y_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2,3} - \varepsilon_3}{n_{0,3}}$	$y_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2,4} - 2\varepsilon_4}{n_{0,4} - \varepsilon_4}$
$y_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\varepsilon_1}{n_{0,1} - 2\varepsilon_1}$		$y_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\varepsilon_3}{n_{0,3}}$	
		$y_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2,3} - \varepsilon_3}{n_{0,3}}$	

Tabela 3.5 – Quantidades molares disponíveis para cada reação constituinte na síntese direta do metanol a partir do gás de síntese.

Reações			
Síntese direta via gás de síntese	Reversa de Boudouard	RWGS	Gaseificação do carbono
$n_{\text{CO},1}$	$n_{\text{CO},2} = n_{\text{CO},1} - \varepsilon_1$	$n_{\text{CO},3} = n_{\text{CO},2} - 2\varepsilon_2$	$n_{\text{CO},4} = n_{\text{CO},3} + \varepsilon_3$
$n_{\text{H}_2,1}$	$n_{\text{H}_2,2} = n_{\text{H}_2,1} - 2\varepsilon_1$	$n_{\text{H}_2,3} = n_{\text{H}_2,2}$	$n_{\text{H}_2,4} = n_{\text{H}_2,3} - \varepsilon_3$
$n_{\text{CO}_2,1} = 0$	$n_{\text{CO}_2,2} = n_{\text{CO}_2,1}$	$n_{\text{CO}_2,3} = n_{\text{CO}_2,2} + \varepsilon_2$	$n_{\text{CO}_2,4} = n_{\text{CO}_2,3} - \varepsilon_3$
$n_{\text{H}_2\text{O},1} = 0$	$n_{\text{H}_2\text{O},2} = n_{\text{H}_2\text{O},1}$	$n_{\text{H}_2\text{O},3} = n_{\text{H}_2\text{O},2}$	$n_{\text{H}_2\text{O},4} = n_{\text{H}_2\text{O},3} + \varepsilon_3$
$n_{\text{CH}_3\text{OH},1} = 0$	$n_{\text{CH}_3\text{OH},2} = n_{\text{CH}_3\text{OH},1} + \varepsilon_1$	$n_{\text{CH}_3\text{OH},3} = n_{\text{CH}_3\text{OH},2}$	$n_{\text{CH}_3\text{OH},4} = n_{\text{CH}_3\text{OH},3}$
$n_{\text{CH}_4,1} = 0$	$n_{\text{CH}_4,2} = n_{\text{CH}_4,1}$	$n_{\text{CH}_4,3} = n_{\text{CH}_4,2}$	$n_{\text{CH}_4,4} = n_{\text{CH}_4,3}$
$n_{0,1} = n_{\text{CO},1} + n_{\text{H}_2,1}$	$n_{0,2} = n_{0,1} - 2\varepsilon_1$	$n_{0,3} = n_{0,2} - \varepsilon_2$	$n_{0,4} = n_{0,3}$

3.4 EFEITOS DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA NA SÍNTESE DIRETA DO METANOL

As etapas que compõem o controle do processo reacional de síntese do metanol, tais como as transferências de massa externa e interna, além da própria reação química, limitam a produção dos componentes desejados por meio de restrições. Avaliações quanto às considerações desses efeitos se fazem necessárias para o seu efetivo controle. A ser avaliado, como representativo desse efeito sobre o processo, quantifica-se o número de Biot (ANEXO C) como a razão entre os efeitos de resistência internos ($R_{int,i} = \lambda/D_{e,i}$) (s/m) e externos ($R_{ext,i} = 1/K_{m,i}$) (s/m), representado segundo:

$$Bi_i = \frac{R_{int,i}}{R_{ext,i}} \quad (3.8)$$

O coeficiente de transferência de massa externa ($K_{m,i-He}$) (m/s) (WAKAO e KAGUEI, 1982 *apud* DO, 1998) pode ser determinado segundo:

$$K_{m,i-He} = \frac{Sh_{p,i-He} D_{i-He}}{d_p} \quad (3.9)$$

onde d_p (m) é o diâmetro da partícula e $Sh_{p,i-He}$ é o número de Sherwood da partícula, que pode ser determinado pela relação proposta por Wakao e Kaguei (WAKAO e KAGUEI, 1982 *apud* DO, 1998):

$$Sh_{p,i-He} = 2,0 + 1,1 Re_p^{0,6} Sc_{i-He}^{0,33} \quad (3.10)$$

na qual Re_p é o número de Reynolds da partícula e Sc_{i-He} é o número de Schmidt da espécie i, determinado pela equação:

$$Sc_{i-He} = \frac{\mu_{He}}{\rho_{He} D_{i-He}} \quad (3.11)$$

onde D_{i-He} (m²/s) é a coeficiente de difusão binário da espécie i , μ_{He} (Pa.s) é a viscosidade dinâmica do He e ρ_{He} (kg/m³) é a densidade do He. O coeficiente de difusão binário pode ser determinado pela Equação (3.12) (BIRD *et al.*, 2002). Os parâmetros críticos necessários à Equação (3.12) estão disponíveis no ANEXO M.

$$D_{i-He} = 1,86 \times 10^{-4} \sqrt{10^{-3} T^3 \left(\frac{1}{PM_i} + \frac{1}{PM_{He}} \right)} \frac{10^5}{P \sigma_{i-He}^2 \Omega_{i-He}} \quad (3.12)$$

$$\Omega_{i-He} = \frac{1,06036}{T^{*0,15610}} + \frac{0,19300}{\exp(0,47635T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411T^*)}; T^* = T \left(\frac{k}{\varepsilon} \right)_{i-He} \quad (3.13)$$

3.5 REGIÃO DE OPERAÇÃO DO SISTEMA REACIONAL DE SÍNTESE DO METANOL VIA GÁS DE SÍNTESE

A determinação da região de operação do sistema operacional é delimitada pelos valores das propriedades de controle do sistema, que influenciam o comportamento da taxa de reação. Os parâmetros mais importantes nesse sentido são: pressão total do sistema, temperatura e vazão de reagentes. Contudo, a variação de outros parâmetros (extensivos) como: massa do catalisador, diâmetro da partícula, etc., também exercem influências. O estudo do comportamento fluidodinâmico do sistema reacional de síntese fornece detalhes principalmente sobre a transferência de massa externa. As propriedades de superfície dos materiais utilizados são fundamentais nesse sentido.

Considerando-se a operação da síntese de metanol em meio inerte de He, batelada e/ou contínua, o efeito da velocidade é relativo ao movimento de rotação do leito e/ou fluxo de gases através das partículas de sólido. Operando-se com o cesto rotativo de modo descontínuo, essa velocidade assume o valor da velocidade tangencial em relação às partículas, definida com base na velocidade angular especificada para a operação. O valor para o número de Reynolds da partícula (Re_p), nessas condições, é determinado pela Equação (3.14) (FOGLER, 2006).

$$Re_p = \frac{d_p \cdot u_t \cdot \rho_{He}}{\mu_{He}} \quad (3.14)$$

na qual ρ_{He} (kg/m³) é a densidade do He, por ser o diluente em excesso; d_p (m) o diâmetro da partícula, u_t (m/s) a velocidade tangencial e μ_{He} (Pa.s) a viscosidade dinâmica do He; determinadas segundo as Equações (3.15) e (3.16), respectivamente.

$$\mu_{\text{He}} = 2,6693 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{1,0 \times 10^3 P M_{\text{He}} \cdot T}}{\sigma_{\text{He}}^2 \Omega_{\mu}} \quad (3.15)$$

$$\Omega_{\mu} = \frac{1,16145}{T^{*0,14874}} + \frac{0,52487}{\exp(0,77320T^*)} + \frac{2,16178}{\exp(2,43787T^*)}; \quad T^* = T \left(\frac{k}{\varepsilon} \right)_{\text{He}} \quad (3.16)$$

nas quais σ_{He} (Å) é o diâmetro de colisão para o He (ANEXO M) e Ω_{μ} é a integral de colisão para a viscosidade. A velocidade tangencial é definida por:

$$u_t = \frac{u_r}{60} R_0 \quad (3.17)$$

em que u_r (RPM) é a velocidade radial do cesto catalítico e R_0 (m) é o raio externo do cesto catalítico. Valores do número de Reynolds da partícula em termos da região de operação são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Número de Reynolds da partícula em função da região de operação.

Faixa de operação	Regime de escoamento
$\text{Re}_p < 2$	Regime laminar
$2 < \text{Re}_p < 500$	Regime transitório
$\text{Re}_p > 500$	Regime turbulento

3.6 REGIME DE OPERAÇÃO NA SÍNTESE DIRETA DO METANOL A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE

O regime operacional exerce influência sobre o comportamento da reação e suas possíveis limitações, podendo ser classificado como químico ou difusivo. O regime químico de operação garante que os valores de composição obtidos são exclusivamente devido à

reação química, excluindo-se os efeitos de transferência de massa externa e de difusão intrapartícula. O regime químico de operação pode ser determinado em função do módulo de Thiele (ϕ) (ANEXO A), segundo a equação:

$$\phi_i = \left(\frac{r_{s,i} \lambda^2}{D_{e,i} C_{s,i}} \right)^{1/2} \quad (3.18)$$

na qual $r_{s,i}$ (mol/m³.s) é taxa de reação na superfície para a espécie i , λ (m) o comprimento característico, $D_{e,i}$ (m²/s) é o coeficiente de difusão efetivo da espécie i e $C_{s,i}$ (mol/m³) é a concentração do componente i na superfície. De forma mais simplificada, recorre-se ao cálculo do módulo de Thiele modificado (ϕ^*_i) (ANEXO B), segundo a Equação (3.19).

$$\phi^*_i = \frac{r_{ap,i} \lambda^2}{D_{e,i} C_{s,i}} \quad (3.19)$$

na qual $r_{ap,i}$ (mol/m³.s) é a taxa de reação aparente para a espécie i . A garantia do estabelecimento do regime químico é obtida nas condições em que: o módulo de Thiele tem valor muito menor que a unidade ($\phi \ll 1$), eliminando-se os efeitos da difusão intrapartícula, e o número de Biot é suficientemente grande ($Bi \geq 20$) (DO, 1998), garantindo que os efeitos de transferência de massa externa sejam desprezíveis.

3.7 EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV) PARA OS COMPONENTES DA SÍNTESE DO METANOL VIA GÁS DE SÍNTESE

O processo de síntese em fase gasosa se encontra sujeito às variações de pressão e temperatura, referentes às condições de operação do sistema. Nessas condições, a síntese do metanol a partir do gás de síntese, requisita que os componentes, pelo menos os reagentes, encontrem-se na fase gasosa. Portanto, é necessária a verificação dessa condição para os componentes presentes, de forma a se estimar quanto dos reagentes se encontram disponíveis para a reação.

Admitindo se tratarem de gases ideais (coeficientes de fugacidade e atividade iguais à unidade) e desconsiderando haver interação entre os componentes, com fins de aproximação e

simplificação para uma avaliação preliminar, a relação de equilíbrio líquido-vapor é dada pela Lei de Raoult, Equação (3.20).

$$y_i P = x_i P_i^{\text{vap}} \quad (3.20)$$

na qual i é o componente ($i = \text{CO}, \text{H}_2, \dots$), y_i a fração molar na fase vapor do componente i , P (Pa) é a pressão, x_i é a fração molar na fase líquida do componente i e P_i^{vap} (Pa) é pressão de vapor do componente i , calculada segundo a equação de Wagner (REID *et al.*, 1987), Equação (3.21).

$$\ln\left(\frac{P_i^{\text{vap}}}{P_{c,i}}\right) = \frac{a_0\psi + a_1\psi^{1,5} + a_2\psi^3 + a_3\psi^6}{T_r}; \quad \psi = 1 - T_r; \quad T_r = \frac{T}{T_{c,i}} \quad (3.21)$$

na qual $P_{c,i}$ (Pa) é a pressão crítica do componente i , $T_{c,i}$ (K) a temperatura crítica do componente i , apresentados no ANEXO M; a_0 , a_1 , a_2 e a_3 são os parâmetros de estimação da pressão de vapor pela equação de Wagner, apresentados no ANEXO O.

3.8 CINÉTICA E MECANISMOS HETEROGÊNEOS DA SÍNTESE DIRETA DO METANOL

O comportamento cinético de um processo é descrito pelas equações de balanço dos componentes presentes no meio reacional, incluindo as taxas de reações correspondentes. As taxas das reações catalíticas em superfícies sólidas, expressas por unidade de massa do catalisador, inseridas nas citadas equações de balanço, representam o termo fonte específico de cada componente (WALAS, 1959). Para um componente do processo que opera em um reator descontínuo, tem-se o seguinte balanço de massa (ANEXO D):

$$V_R \frac{dC_i}{dt} \pm m_s \eta_i r_i = 0 \quad (3.22)$$

onde qual V_R (m^3) é o volume do reator, m_s (kg) é a massa de catalisador, C_i (mol/m^3) é a concentração do componente i , η_i é o fator de efetividade de i , t (s) é o tempo e r_i ($\text{mol}/\text{kg.s}$) é

a taxa de reação para o componente i. Na Tabela 3.7 estão apresentadas as principais etapas de reação que compõem a síntese direta do metanol via gás de síntese, compatíveis com os componentes presentes nos meios reacionais.

Tabela 3.7 – Etapas de reação do processo de síntese direta do metanol a partir do gás de síntese.

Nº	Reação
1	$\text{CO}_{(\text{g})} + 2\text{H}_{2(\text{g})} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{g})}$
2	$2\text{CO}_{(\text{g})} \leftrightarrow \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{C}_{(\text{s})}$
3	$\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})} \leftrightarrow \text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$
4	$\text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CH}_{4(\text{g})}$

As taxas de reação para cada etapa da síntese do metanol estão apresentadas na Tabela 3.8. As etapas catalíticas foram desenvolvidas com base na formulação de LHHW (CARBERRY, 2001), conforme o APÊNDICE A. A reação de gaseificação do carbono (Nº 4) não se apresenta como catalítica, estando definida conforme formulação apresentada na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Taxas de reação para cada etapa da síntese direta do metanol via gás de síntese.

Nº.	Taxas de reação
1	$r_1 = k'_1 \frac{K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}^2 \left(C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2}^2 - \frac{K_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_{\text{eq},1} K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2}^2} C_{\text{CH}_3\text{OH}} \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}} C_{\text{CO}} + 4\sqrt{K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2}} + K_{\text{CH}_3\text{OH}} C_{\text{CH}_3\text{OH}} \right)^5}; K_{\text{eq},1} = \frac{k_1}{k_{-1}}; k'_1 = k_1 \cdot s_0^5$
2	$r_2 = k'_2 \frac{K_{\text{CO}}^2 \left(C_{\text{CO}}^2 - \frac{K_{\text{CO}_2}}{K_{\text{eq},2} K_{\text{CO}}^2} C_{\text{CO}_2} \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}} C_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2} \right)^2}; K_{\text{eq},2} = \frac{k_2}{k_{-2}}; k'_2 = k_2 \cdot s_0^2$
3	$r_3 = k'_3 \frac{K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2} \left(C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{H}_2} - \frac{K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{eq},3} K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2}} C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2} + 2\sqrt{K_{\text{H}_2} C_{\text{H}_2}} + K_{\text{CO}} C_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{H}_2\text{O}} \right)^2}; K_{\text{eq},3} = \frac{k_3}{k_{-3}}; k'_3 = k_3 \cdot s_0^2$
4	$r_4 = k_4 C_{\text{H}_2}^2$

sendo k_j ($j = 1, \dots, 4$) (mol/kg.s) a constante cinética da reação j , K_i ($i = \text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_3\text{OH}, \text{CO}_2$ e H_2O) a constante equilíbrio de adsorção do componente i , C_i (mol/m³) é a concentração do componente i , s_0 é concentração total de sítios catalíticos ativos e $K_{eq,j}$ ($j = 1, \dots, 3$) a constante de equilíbrio da reação j . As expressões globais referentes à taxa de reação de cada componente são formuladas segundo sua taxa líquida (Tabela 3.9). Essas expressões globais envolvem as taxas por etapa de reação, com base nos modelos propostos (Tabela 3.8).

Tabela 3.9 – Modelo da taxa global de reação por componente.

Componente	Taxa (mol/kg.s)
CO	$r_{\text{CO}} = -r_1 - 2r_2 + r_3$
H ₂	$r_{\text{H}_2} = -2r_1 - r_3 - 2r_4$
CH ₃ OH	$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = r_1$
CO ₂	$r_{\text{CO}_2} = r_2 - r_3$
H ₂ O	$r_{\text{H}_2\text{O}} = r_3$
CH ₄	$r_{\text{CH}_4} = r_4$

3.9 ESTIMAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE SÍNTESE DIRETA DO METANOL

Os resultados obtidos das avaliações cinéticas, expressos em termos da temperatura e das concentrações, permitem a determinação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio. Esses são identificados como constantes de velocidade e de equilíbrio de adsorção, energia de ativação por reação, entalpia de adsorção por componente e fatores pré-exponenciais.

3.9.1 Determinação das Energias de Ativação das Reações e das Entalpias de Adsorção dos Componentes

A partir da determinação das constantes de velocidade das reações, obtidas dos ajustes das equações de balanço de massa aos dados experimentais, quantificam-se as energias de ativação por reação e os fatores pré-exponenciais, segundo a equação de Arrhenius:

$$k_j = k_{0,j} \cdot e^{\left(\frac{E_{a,j}}{RT} \right)} \quad (3.23)$$

na qual k_j é a constante cinética da reação j , $k_{0,j}$ o fator pré-exponencial da constante cinética da reação j e $E_{a,j}$ (J/mol) a energia de ativação da reação j . A partir dos valores das constantes de equilíbrio de adsorção por componente, determinam-se os valores da entalpia de adsorção segundo (DO, 1998):

$$K_i = K_{0,i} \cdot e^{\left(\frac{\Delta H_{ads,i}}{RT} \right)} \quad (3.24)$$

onde K_i é a constante de equilíbrio de adsorção do componente i , $K_{0,i}$ o fator pré-exponencial da constante de equilíbrio de adsorção do componente i e $\Delta H_{ads,i}$ (J/mol) a entalpia de adsorção do componente i .

3.10 MODELAGEM MATEMÁTICA FENOMENOLÓGICA DA OPERAÇÃO CONTÍNUA EM REATOR DE MISTURA COM LEITO FIXO DINÂMICO

Os balanços materiais isotérmicos referenciados aos diferentes componentes do processo de síntese do metanol, submetido às operações contínuas em regime transiente, em reator de mistura, são representados pela Equação (3.25).

$$F_{i,0} - F_i \pm m_s \eta_i r_i = V_R \frac{dC_i}{dt} \quad (3.25)$$

na qual $F_{i,0}$ (mol/s) é a taxa molar de entrada de i , F_i (mol/s) a taxa molar de saída de i , V_R (m³) o volume do reator, C_i (mol/m³) a concentração molar do componente i , m_s (kg) a massa do sólido, η_i o fator de efetividade do componente i e r_i (mol/kg.s) é a taxa de reação para o componente i .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais e métodos relacionados à síntese direta do metanol e utilizados na presente pesquisa estão apresentados neste capítulo, incluindo os métodos de preparação e caracterização dos catalisadores, aqueles referentes às análises dos meios de reação e os procedimentos operacionais do processamento catalítico. As condições das formulações dos catalisadores segundo os métodos de co-precipitação, impregnação úmida e troca iônica foram relacionadas e discutidas, com orientação de seleção daquele mais apropriado para a preparação dos materiais usados no processo. Para a caracterização dos meios reacionais, procedeu-se uma análise dos métodos cromatográficos disponíveis, escolhendo-se o mais indicado para a avaliação dos componentes presentes no processo de síntese. Materiais associados a essas análises e dispositivos incluídos nos equipamentos tiveram suas escolhas justificadas, particularmente, detectores e colunas cromatográficas. A execução operacional do processo teve seus detalhes representados pelo esquema de montagem da unidade catalítica de síntese, no qual se encontram detalhadas as especificações dos equipamentos associados ao processo.

4.1 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE CATALISADORES PARA A SÍNTESE DO METANOL A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE

O método de preparação dos catalisadores está relacionado com a reação a ser processada, envolvendo a necessidade de maior ou menor quantidade de fase ativa. Opta-se pela co-precipitação quando há a necessidade de maiores frações de fase ativa com alta dispersão, distribuída através dos cristalitos. Utilizam-se métodos de impregnação úmida e a troca iônica quando menores frações são requeridas (inferiores a 10%). A impregnação úmida, na incorporação de frações mais baixas de fase ativa, fornece maior dispersão dos cristalitos que a troca iônica.

4.1.1 Co-precipitação

A co-precipitação é um dos métodos de preparação que tem sido mais indicado em materiais de síntese do metanol, especialmente quando altas cargas de metal são necessárias.

Uma alta dispersão homogênea dos componentes ativos é alcançada, e os componentes podem ser mesclados em proporções estequiométricas no material precursor. Catalisadores comerciais Cu/ZnO/Al₂O₃ são produzidos exclusivamente por co-precipitação (DE JONG, 2009).

O método é basicamente descrito como co-precipitação de sais, especialmente nitratos de Cu, Zn, Al, através de uma base de agentes precipitantes, tais como carbonatos, hidroxicarbonatos ou hidróxidos de metais alcalinos. A ordem cronológica de adição pode ser diferente: a base pode ser adicionada para os sais metálicos ou vice-versa (precipitação inversa), ou as duas soluções podem ser adicionadas ao recipiente de preparação simultaneamente. Geralmente, uma solução aquosa de Na₂CO₃ é empregada como agente precipitante sob controle de pH, em uma solução aquosa de Cu(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂ e Al(NO₃)₃ em temperaturas elevadas (323 – 363 K) (HANSEN, 1997; WALLER *et al.*, 1989 *apud* DE JONG, 2009).

4.1.2 Impregnação úmida e troca iônica

Opta-se pelos métodos da impregnação úmida ou troca iônica quando se necessita da adição de menor quantidade de fase ativa sobre o suporte. Nesses métodos, o suporte previamente preparado – amorfo, cristalino, inerte, ácido, básico ou preparado com propriedades geométricas próprias para a reação a ser realizada – é adicionado ao sistema, e os metais constituintes da fase ativa são posteriormente adicionados. A impregnação úmida possibilita uma baixa incorporação de metal sobre a superfície do suporte, porém com possibilidade de maior fração depositada e dispersão do que a troca iônica, na qual pode haver localizada concentração de íons. Na troca iônica, a incorporação da fase ativa depende da capacidade de troca do suporte.

A técnica de impregnação úmida consiste em introduzir, nos espaços dos poros de um suporte, uma solução de um precursor inerte, isto é, que não interage com a superfície sólida. Em princípio, o precursor permanece no estado dissolvido na solução e não se fixa na superfície, nesta fase de preparação. Dois casos podem ser diferenciados, dependendo se o espaço poroso do suporte só contém ar ambiente no início, ou se ele já está preenchido pelo solvente da solução de impregnação (normalmente água) ou por qualquer outro líquido. Impregnação é dita ser capilar no primeiro caso, e difusiva no segundo (ERTL *et al.*, 1999).

A troca iônica consiste na substituição de um íon em uma interação eletrostática com a superfície de um suporte por outra espécie de íons. Os íons B gradualmente penetram no espaço poroso do suporte e procede a uma troca com os íons A, que passam para a solução, até que um equilíbrio seja estabelecido, correspondendo a uma dada distribuição dos dois íons entre o sólido e a solução (ERTL *et al.*, 1999).

Optou-se, no presente trabalho, pela impregnação úmida como método de preparação dos catalisadores de síntese, devido à sua simplicidade, sob os qual foram produzidos catalisadores e quantificadas as respectivas atividades.

4.1.3 Ponto isoelétrico

A utilidade do fenômeno da adsorção de complexos metálicos sobre óxidos, com a finalidade de preparação de catalisados metálicos suportados satisfatoriamente dispersos, tem levado à análise dos fenômenos que ocorrem na interface óxido-solução. Essa análise é baseada na polarização da superfície dos óxidos, pH da solução aquosa e adsorção dos íons por atração eletrostática (Figura 4.1) (BRUNELLE *et al.*, 1978).

Os três parâmetros mais importantes que parecem regular estes fenômenos adsorptivos são: o ponto isoelétrico do óxido, o pH da solução aquosa e a natureza do complexo metálico. Em meios básicos, a partícula do óxido fica positivamente carregada, ocorrendo o inverso em meios ácidos. Entre essas duas situações, existe um valor de pH da solução na qual a partícula está eletricamente neutra. Esse valor, característico de cada óxido, é denominado ponto de carga zero (Z.P.C) ou ponto isoelétrico (I.E.P.S) (BRUNELLE *et al.*, 1978).

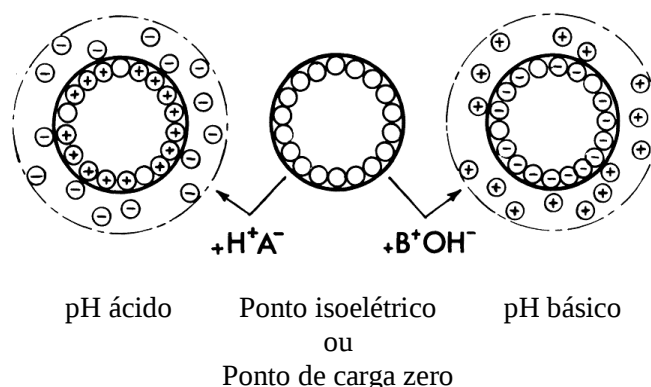


Figura 4.1 – Representação esquemática da polarização da superfície de uma partícula de óxido em função do pH da solução.

A adsorção de íons específicos fica então condicionada ao ponto isoelétrico do suporte óxido e ao pH da solução. Na Tabela 4.1 são apresentados pontos isoelétricos de vários óxidos, e os possíveis íons que podem ser adsorvidos nesses suportes. A sílica tem a tendência de adsorver apenas cátions, devido seu baixo ponto isoelétrico, enquanto que a γ -alumina tem caráter anfotérico. Para valores de pH abaixo do I.E.P.S do suporte, ocorre a adsorção de ânions, e o contrário é observado para pH acima do I.E.P.S.

Tabela 4.1 – Ponto isoelétrico de vários óxidos.

Óxidos	I.E.P.S.	Adsorção
Sb ₂ O ₅	< 0,4	CÁTIONS
WO ₃ (hidratado)	< 0,5	
SiO ₂ (hidratado)	1,0 – 2,0	
U ₃ O ₈	~ 4	ÂNIONS
MnO ₂	3,9 – 4,5	
SnO ₂	~ 5,5	
TiO ₂ (rutilo, anatase)	~ 6	
UO ₂	5,7 – 6,7	OU
γ -FeO ₃	6,5 – 6,9	
ZrO ₂ (hidratado)	~ 6,7	CÁTIONS
CeO ₂ (hidratado)	~ 6,75	
Cr ₂ O ₃ (hidratado)	6,5 – 7,5	
α,γ -Al ₂ O ₃	7,0 – 9,0	ÂNIONS
Y ₂ O ₃ (hidratado)	~ 8,9	
α -FeO ₃	8,4 – 9,0	
ZnO	8,7 – 9,7	
La ₂ O ₃ (hidratado)	~ 10,4	
MgO	12,1 – 12,7	

Adotou-se o método de deslocamento de pH para determinação do ponto isoelétrico dos materiais utilizados, segundo a metodologia desenvolvida por Khan e Wahab (2007). Soluções de NaCl 0,10 M com valores de pH ajustados na faixa de 2 – 10, com HCl 0,10 M e NaOH 0,10 M, são preparadas usando água deionizada. Adicionam-se 0,1 g do sólido a erlemeyers com 20,0 mL das soluções de NaOH 0,1 M de diferentes valores de pH inicial,

posteriormente lacrados com filme plástico. Os erlenmeyers são agitados por 24 h a temperatura ambiente. O pH final é medido e o gráfico pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ é construído, de forma que, a intersecção da bissetriz com o mesmo indica o ponto isoelétrico do material.

4.2 ESTIMAÇÃO DA FAIXA DE TEMPERATURA DE CALCINAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS

Tratando-se de catalisadores suportados, preparados de soluções aquosas de sais, tais como nitratos e cloretos, necessita-se fixar a fase ativa sobre a superfície do adsorvente. A primeira etapa para tal consiste na calcinação do material preparado, ou seja, aquecimento até a formação do óxido do metal dado como fase ativa. Esse aquecimento propicia a evaporação de água e outros componentes voláteis, presentes na estrutura do material, além da decomposição do precursor metálico aquoso, restando apenas os diversos óxidos. A reação de decomposição do precursor é acompanhada da formação dos óxidos e liberação dos voláteis, conforme a Figura 4.2.

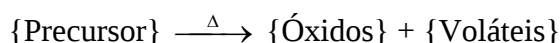


Figura 4.2 – Decomposição de um precursor de fase ativa com a formação do óxido metálico.

A temperatura máxima de calcinação ($T_{\text{calc,max}}$) (K) é restrita pelas temperaturas de fusão dos diversos componentes presentes no catalisador, sendo, portanto, especificada como inferior a menor temperatura de fusão entre os óxidos e fases ativas presentes nos óxidos a serem formados. A temperatura mínima de calcinação ($T_{\text{calc,min}}$) (K) é indicada como a temperatura a partir da qual existe o favorecimento na formação dos óxidos.

Admitindo a reação de decomposição no equilíbrio, a variação da energia livre de Gibbs padrão de reação (ΔG_R°) (J/mol) (FOGLER, 2006) é nula. Assim, obtém-se a temperatura mínima de calcinação, segundo:

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - T\Delta S_R^\circ = 0; T_{\text{calc,min}} = \frac{\Delta H_R^\circ}{\Delta S_R^\circ} \quad (4.1)$$

na qual ΔH_R° (J/mol) é a variação da entalpia padrão de reação e ΔS_R° (J/mol.K) é a variação da entropia padrão de reação.

4.3 ESTIMAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DE REDUÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS

Apresentando suas fases ativas na forma de óxidos, o catalisador preparado deve ser, caso haja necessidade da obtenção do metal unicamente, submetido a um processo de redução. Na redução, os diversos óxidos reagem com o hidrogênio, liberando água e expondo na superfície do suporte as fases metálicas ativas. Esta reação é geralmente exotérmica, sendo inibida pelo aumento da temperatura (Figura 4.3).

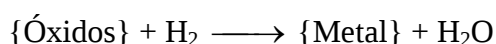


Figura 4.3 – Reação entre os óxidos metálicos e o hidrogênio, com formação de água.

A diluição do hidrogênio em um inerte (Hélio) em torno da razão 10% H₂/90% He é necessária para evitar pontos quentes no interior do catalisador e, com isso, possíveis sinterizações, que provocariam redução da dispersão da fase metálica sobre a superfície. Definidos os valores de pressão e vazão parciais de hidrogênio, pode-se determinar o tempo mínimo de redução ($t_{R,\min}$) (s) do óxido metálico sobre o suporte, segundo:

$$t_{R,\min} = \frac{n_{\text{ox}}}{r_{\text{H}_2,\text{sup}}} \quad (4.2)$$

Sendo n_{ox} (mol) o número total de mols de óxido presentes no catalisador e $r_{\text{H}_2,\text{sup}}$ (mol/s) a taxa molar de hidrogênio que chega à superfície do catalisador. O número total de mols de óxido presente no catalisador é determinado pela Equação (4.3).

$$n_{\text{ox}} = \frac{m_{\text{ox}}}{PM_{\text{ox}}} \quad (4.3)$$

na qual m_{ox} (kg) é a massa de óxidos sobre o suporte e PM_{ox} (kg/mol) é a massa molar dos óxidos sobre a superfície do suporte. A taxa molar de hidrogênio que chega à superfície do catalisador é expressa por:

$$r_{H_2, \text{sup}} = FM_{H_2} A_p \quad (4.4)$$

sendo FM_{H_2} (mol/m².s) o fluxo molar de hidrogênio e A_p (m²) a área superficial da partícula que, considerando-se uma geometria esférica, assume o valor de $\pi.d_p^2$. O fluxo molar de hidrogênio é estimado segundo:

$$FM_{H_2} = uC_{H_2} + K_{m, H_2-He} C_{H_2} \quad (4.5)$$

na qual u (m/s) é a velocidade intersticial do fluido no leito, K_{m, H_2-He} (m/s) a constante de transferência de massa entre o hidrogênio e o hélio e C_{H_2} (mol/m³) a concentração de hidrogênio. Admite-se que a reação entre o hidrogênio e o óxido seja instantânea. A concentração inicial de hidrogênio é determinada por:

$$C_{H_2} = y_{H_2} \frac{P}{RT} \quad (4.6)$$

Fazendo-se y_{H_2} a fração molar de hidrogênio, P (Pa) a pressão total e T (K) a temperatura de reação. A temperatura de redução não pode exceder as temperaturas de fusão dos diversos metais e óxidos componentes.

4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS DE DETERMINAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES DOS MEIOS REACIONAIS DO PROCESSO DE SÍNTESE DO METANOL

A avaliação dos resultados provenientes do processo reacional está condicionada aos tipos de reagentes e a formação dos produtos. Quando todos os componentes (reagentes e produtos) se encontram presentes na fase gasosa, opta-se pela cromatografia gasosa. O aquecimento na saída do reator acima do ponto de ebulição do possível produto menos volátil garante essa condição.

O uso dos detectores na cromatografia, além de associado ao limite de detecção, relaciona-se com os componentes. O detector de condutividade térmica é usado de forma universal para análise de diversos componentes, restringindo seus resultados apenas nos casos

em que estes possuam condutividades demasiadas próximas. O detector de ionização de chama é usado restritivamente para quantificação de componentes orgânicos.

4.4.1 Cromatografia gasosa – GC

Cromatografia é um método físico de separação em que os componentes a serem separados são distribuídos entre duas fases, uma das quais é estacionária, enquanto a outra se move em uma direção definida (IUPAC, 1993 *apud* BRAITHWAITE e SMITH, 1999). A cromatografia gasosa (GC) é composta pelo sistema em que os componentes são particionados entre uma fase estacionária e uma fase móvel gasosa. Os componentes a serem analisados devem ser suficientemente voláteis para estarem presentes na fase gasosa nas condições experimentais, a fim de que eles possam ser transportados através da coluna de separação. O princípio básico da cromatografia gasosa é que quanto maior afinidade do componente pela fase estacionária, mais o componente será retido pela coluna levando mais tempo para ser eluído e detectado (FOWLIS, 1995).

Optou-se, neste trabalho, pelo método da cromatografia gasosa, devido ao fato de que nas condições experimentais, a maioria dos componentes se encontrarem na fase gasosa. Os produtos formados passam previamente por um condensador imediatamente após a saída do reator, o que garante que nenhum líquido seja transportado para o sistema de análise.

4.4.2 Detectores para cromatografia gasosa

O sistema de detecção em cromatografia gasosa fornece o sinal de resposta para os compostos químicos separados pela coluna cromatográfica contendo a fase estacionária. O sinal de resposta é característico de uma propriedade física ou química dos compostos químicos que está sendo monitorado pelo detector. Há uma variedade de sistemas de detecção por GC (Tabela 4.2) e se deve selecionar o mais adequado para a aplicação específica (GROB e BARRY, 2004).

O detector de ionização de chama (FID) foi introduzido em 1958 por Harley *et al.* (HARLEY *et al.*, 1958 *apud* BARRY e GROB, 2007) e por McWilliam e Dewar (MCWILLIAM e DEWAR, 1958 *apud* BARRY e GROB, 2007). Desde então, o FID tornou-se o detector mais utilizado para GC. Vários fatores contribuem para a popularidade do FID.

Ele responde a praticamente todos os compostos orgânicos com sensibilidade favorável e a resposta do detector não é afetada por pequenas mudanças no fluxo, pressão ou temperatura. Ele não responde às impurezas do gás transportador comum, como o CO₂ e água em operação normal, apesar de que vestígios de hidrocarbonetos nos gases de detecção irão afetar a estabilidade da linha de base. A faixa linear se estende a cerca de 10⁷ ordens de magnitude (GROB e BARRY, 2004). Porém, o método se restringe a análise de compostos orgânicos, podendo ser empregado como aliado a análise por TCD, para uma melhor resolução dos componentes orgânicos produzidos durante uma reação.

Tabela 4.2 – Resumo das várias características típicas de detectores GC comuns.

Detector	Seletividade	LOD*	Faixa linear
Detector de condutividade térmica (TCD)	Responde se a condutividade térmica é diferente daquela do gás de arraste (universal)	1 ng/ml	10 ⁵
Detector de ionização de chama (FID)	Componentes orgânicos	1 pg(C)/s	10 ⁷
Detector de captura de elétrons (ECD)	Componentes com captura de elétrons, tal como os halogênios	10 fg/s (lindano)	10 ⁴
Detector nitrogênio-fósforo (NPD) ou detector termiônico	Componentes contendo N e P	1 pg N/s 0,5 pg P/s	10 ⁴
Detector fotométrico de chama (FPD)	Componentes contendo P e S	50 pg S/s 2 pg P/s	10 ³ 10 ⁴
Detector de fotoionização (PID)	Aromáticos	5 pg C/s	10 ⁷
Detector de condutividade eletrolítico (ELCD)	Halogênios e S	1 pg Cl/s 5 pg S/s	10 ⁶ 10 ⁴
Detector de emissão atômica (AED)	Seletivo de elementos	0,1 – 50pg/s dependendo do elemento	10 ⁷

* Limite de detecção

O detector de condutividade térmica (TCD) é um sistema de detecção universal não destrutivo. Uma vez que a condutividade térmica é uma propriedade física intensiva, o TCD é também identificado como um detector de propriedade intensiva, pois ele responde a algumas diferenças na condutividade térmica do gás de arrasto causadas pela presença de componentes eluídos (GROB e BARRY, 2004).

O ponto principal da utilização do método é a garantia da diferença de condutividade entre as espécies componentes da reação, pois, caso haja muita proximidade de valores entre a condutividade destas, o risco de não haver a separação e, portanto, falsos resultados. Modelos de condutividade térmica, em função da temperatura, para gases a baixa densidade, são representados pela Equação (4.7), utilizada para gases monoatômicos puros e, pela Equação (4.8) para gases poliatômicos puros. É desconsiderado haver interação significativa entre as moléculas dos gases componentes, tratando-se de gases ideais (BIRD *et al.*, 2002).

$$k_i = \left(\frac{15}{4} R \right) \frac{\mu_i}{PM_i} \quad (4.7)$$

$$k_i = \left(\frac{C_{p,i}}{PM_i} + \frac{5}{4} \frac{R}{PM_i} \right) \mu_i \quad (4.8)$$

$$\mu_i = 2,6693 \times 10^{-6} \frac{\sqrt{1,0 \times 10^3 PM_i \cdot T}}{\sigma_i^2 \Omega_{\mu}} \quad (4.9)$$

$$\Omega_{\mu,i} = \frac{1,16145}{T^{*0,14874}} + \frac{0,52487}{\exp(0,77320T^*)} + \frac{2,16178}{\exp(2,43787T^*)}; T^* = T \left(\frac{K}{\epsilon} \right)_i \quad (4.10)$$

nas quais i é o componente ($i = \text{CO}, \text{H}_2, \text{CH}_3\text{OH}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4, \text{Ar}, \text{He}$ e N_2), k_i (W/m.K) é a condutividade térmica de i , $C_{p,i}$ (J/mol.K) é a capacidade calorífica de i , PM_i (kg/mol) é a massa molecular de i , T (K) é a temperatura, σ_i (Å) é o diâmetro de colisão de i , R (J/mol.K) é a constante dos gases ideais, μ_i (Pa.s) é a viscosidade dinâmica de i (BIRD *et al.*, 2002), $\Omega_{\mu,i}$ é a integral de colisão para a viscosidade de i (BIRD *et al.*, 2002) e $(K/\epsilon)_i$ (K) é um dos parâmetros de Lennard-Jones de i (ϵ é a energia característica) (BIRD *et al.*, 2002).

Na Figura 4.4 são apresentadas as evoluções de condutividade térmica em função da temperatura, para as espécies componentes da síntese direta do metanol a partir e do gás de

síntese. Também, são apresentadas as evoluções do coeficiente de condutividade térmica para os gases nitrogênio, argônio e hélio, por serem utilizados como possíveis fases móveis na separação das demais espécies.

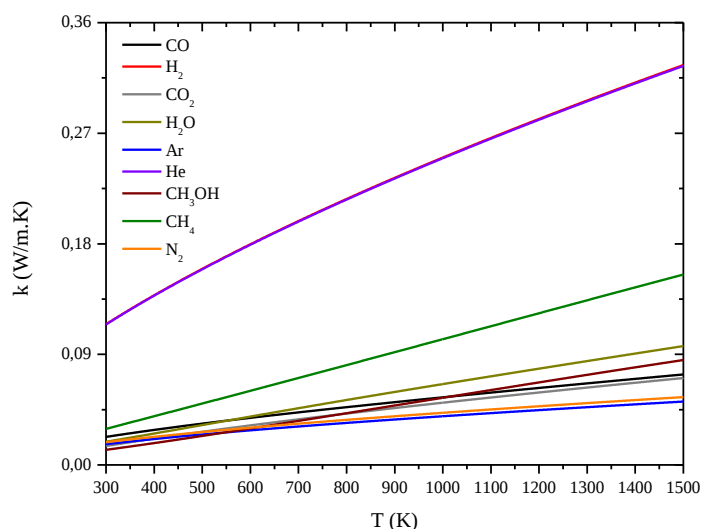


Figura 4.4 – Coeficiente de condutividade térmica dos gases componentes da síntese direta do metanol, além do nitrogênio, argônio e hélio à pressão atmosférica.

Os gases componentes apresentaram diferenças para os valores de condutividade com aqueles das possíveis fases móveis a serem utilizadas nas análises, excetuando-se o caso do hidrogênio, que mostrou condutividade semelhante à do hélio. O hélio foi o gás de arraste com mais alta condutividade, entre os outros. O argônio apresentou baixa condutividade térmica, assim como o nitrogênio, com pouca sensibilidade a variação de temperatura, o que resultaria num alto fator de resposta. Portanto, opta-se pelo detector TCD e, indica-se o hélio como fase móvel para a análise dos componentes da síntese via GC-TCD devido a melhor resposta, contudo, com problemas na quantificação do hidrogênio, que deve ser feita de forma indireta.

4.5 EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS PARA AVALIAÇÃO DOS COMPONENTES NA SÍNTESE DIRETA DO METANOL A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE

Como garantia de realização do processo reacional de síntese do metanol e obtenção dos produtos desejados, foram especificados os equipamentos e acessórios necessários para que as operações fossem executadas. Para fins de análise e quantificação dos componentes presentes

nos meios reacionais, recorrendo-se aos métodos de GC, fez-se necessária a escolha da fase estacionária (coluna) que proporcionaria melhor separação por componente em relação ao detector TCD. Os produtos avaliados foram obtidos na unidade de síntese do metanol projetada para ser operada em conjunto com o GC-TCD, e alimentada pela mistura reacional.

4.5.1 Fases estacionárias em cromatografia gasosa

Considerando todos os constituintes como se apresentando na fase gasosa, por meio de interação com a fase estacionária presente na coluna, diferentes tempos de retenção são obtidos para cada espécie separada. As características desses materiais em termos de sua composição estão apresentadas no ANEXO P. A separação de espécies devido à interação com o adsorvente se caracteriza pelo seu material constituinte. Com base na literatura, pode-se optar pela escolha do material para análise dos resultados via GC, conforme apresentado no ANEXO Q.

Para análise dos componentes constituintes da síntese direta do metanol, optou-se pelo uso da coluna empacotada Porapak Q. A opção pelo uso da coluna empacotada, ao invés de uma coluna capilar, deve-se a simplicidade da análise das possíveis espécies separadas: metanol, monóxido de carbono, hidrogênio, dióxido de carbono, água e metano. Na Tabela 4.3 se encontram as especificações da coluna empacotada Porapak Q utilizada.

Tabela 4.3 – Especificações da coluna empacotada Porapak Q.

Porapak Q 100 – 120 Mesh – Varian	
NR. ORD.	318726371/1
Dimensões	3 m x 1/8" x 2 mm SS
Lote	1189
NR. COL.	ML 3321
T. MAX	523 K

4.5.2 Especificações e estrutura da unidade de síntese do metanol

As avaliações cinético-operacionais foram realizadas na unidade de síntese, cujo esquema se encontra apresentado na Figura 4.5.

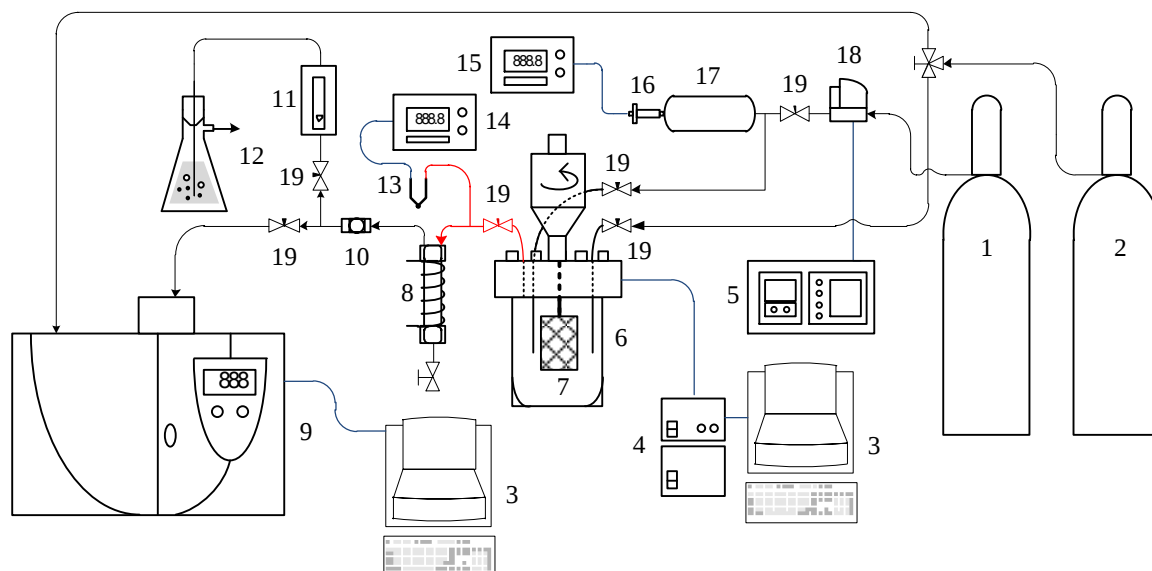


Figura 4.5 – Esquema da unidade de síntese do metanol a partir do gás de síntese.

na qual (1) mistura reacional ($\text{CO} + \text{H}_2 + \text{He}$); (2) gás hélio; (3) computador; (4) unidade controladora do reator; (5) unidade de controle do controlador de vazão mássica; (6) reator (volume: 1,0 L); (7) cesto catalítico (diâmetro: 10,0 cm; comprimento: 15,0 cm); (8) condensador; (9) cromatógrafo gasoso; (10) filtro de partículas (7 μm); (11) rotâmetro; (12) lavagem dos gases para atmosfera; (13) termopar; (14) indicador de temperatura; (15) indicador de pressão; (16) transdutor de pressão; (17) reservatório pulmão; (18) controlador de vazão mássica; (19) válvula agulha.

As características pertinentes às condições de operação do controlador de vazão mássica encontram-se detalhadas na Tabela 4.4. Na Tabela 4.5 estão as informações técnicas da unidade controladora do controlador de vazão mássica.

Tabela 4.4 – Informações técnicas do controlador de vazão mássica.

Descrição	Especificação
Modelo	5850 S – Brooks Instrument
Faixa de vazão de gás (nL/min)*	0,003 – 30
Pressão máxima de trabalho (bar)	100
Temperatura (K)	273 – 343

* Refere-se às condições normais, ou seja, 273 K e 1013,25 mbar.

Tabela 4.5 – Informações técnicas da unidade controladora do controlador de vazão mássica.

Descrição	Especificação
Modelo	0152/C – Brooks Instrument
Umidade relativa máxima (%)	80
Temperatura (K)	273 – 323

O controlador de vazão mássica foi previamente calibrado com nitrogênio a 293 K. Para o uso como controlador de vazão mássica da mistura reacional $H_2/CO/He$ é necessária uma correção através do fator de conversão apresentado na Equação (4.11).

$$\mathcal{G}_{\text{mistura}} = \frac{100}{\frac{\xi_{CO}}{\mathcal{G}_{CO}} + \frac{\xi_{H_2}}{\mathcal{G}_{H_2}} + \frac{\xi_{He}}{\mathcal{G}_{He}}} \quad (4.11)$$

na qual $\mathcal{G}$ é o fator de conversão do gás e ξ é o percentual do gás. Na Tabela 4.6 se encontram os valores dos parâmetros de conversão dos gases componentes.

Tabela 4.6 – Parâmetros de conversão para os gases CO, H_2 e He.

Gás	$\mathcal{G}$
CO	0,995
H_2	1,008
He	1,386

* Fonte: manual do equipamento.

A vazão volumétrica real de gás (equivalente de nitrogênio) se relaciona com a vazão volumétrica desejada a partir da relação apresentada na Equação (4.12).

$$Q_{\text{real}} = \frac{Q_{\text{desejada}}}{\mathcal{G}_{\text{mistura}}} \quad (4.12)$$

na qual Q (m^3/s) é a vazão volumétrica de gás. Na Tabela 4.7 estão apresentadas as informações técnicas do cromatógrafo a gás utilizado nas análises durante a operação do processo de síntese do metanol.

Tabela 4.7 – Informações técnicas do cromatógrafo a gás.

Descrição	Especificação	
Modelo	Thermo Scientific Finnigan Trace GC Ultra GC	
Forno da coluna		
Programabilidade	7 rampas/ 8 patamares	
Faixa de temperatura (K)	amb – 723	
Aquecimento	323 – 723 K em 420 s	
Resfriamento	723 – 323 K em 250 s	
Sub ambiente N ₂ (K)	174	
Sub ambiente CO ₂ (K)	218	
Injetores de vaporização		
SSL, Empacotada, Empacotado livre	Faixa de temperatura 323 – 673 K	
B.E.S.T PTV aquecimento	Taxa de aquecimento de 14,5 K/s	
B.E.S.T PTV programabilidade	3 rampas 4 patamares	
Resfriamento	723 – 323 K em 250 s	
Dimensões		
Comprimento	26 pol	66 cm
Largura	24 pol	61 cm
Altura	20 pol	51 cm
Peso	105 lbs	48 kg

O cromatógrafo a gás equipado com a coluna Porapak Q foi aquecido sob uma vazão de alimentação constante de He (15 mL/min) nas seguintes condições: 393 K (5 K/min), temperatura da coluna; 403 K (5 K/min), temperatura do injetor; 423 K (5 K/min), temperatura do detector. A temperatura então foi mantida constante durante todos os experimentos.

4.5.3 Operação da unidade de síntese do metanol

Operou-se inicialmente o processo de síntese do metanol em sistema descontínuo constituído por um reator autoclave tipo Parr com cesto catalítico. Este sistema foi preenchido com 10,0 g do catalisador em pellets e aquecido até a temperatura de reação (10 K/min) e

mantido nessas condições. O reagente foi então alimentado ao sistema sob uma vazão constante de 20 mL/min, até que a pressão final de operação fosse atingida. Durante o carregamento, uma redução máxima na temperatura da ordem de 10 K foi observada, porém logo reestabelecida. A saída do reator correspondente ao ponto de tomada de amostras para análise em cromatógrafo a gás permaneceu aberta sob vazão constante de 5 mL/min. Essa vazão não representou efeitos significativos sobre a pressão ao longo dos experimentos. Previamente à conexão com o cromatógrafo, a corrente efluente passou por resfriamento, promovendo condensações. As tomadas de amostras foram realizadas em intervalos de 20 minutos. As quantificações das fases gasosa e condensada foram realizadas separadamente.

Como um segundo modo de operação, utilizou-se o reator Parr em sistema contínuo. Assim, o reator foi preenchido com 10,0 g do catalisador em pellets (3,0 mm) e aquecido até a temperatura de reação (10 K/min) e mantido nessas condições. O reagente foi então alimentado ao sistema com taxa medida através do controlador de vazão mássica, e vazão de saída controlada pelo rotâmetro de gás. O sistema foi ajustado até que a pressão final de operação fosse atingida, corrigindo-se a vazão final de saída para o valor desejado. A saída do reator correspondente às tomadas de amostras para análise via cromatógrafo permaneceu aberta sob vazão constante de 5 mL/min. As análises cromatográficas foram realizadas em intervalos de 1 h, até o estabelecimento do regime estacionário. Nestas condições, as vazões de entrada e saída; pressão, temperatura e concentração dos reagentes não sofriam mais modificações ao longo do tempo. As quantificações das fases gasosa e condensada foram realizadas separadamente.

4.6 MÉTODOS MATEMÁTICOS DE DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO

Os parâmetros cinéticos representativos das etapas envolvidas na síntese do metanol a partir do gás de síntese foram obtidos via resolução das equações dos modelos matemáticos, segundo ajustes aos resultados experimentais, usando o MATLAB R2009a, MathWorks. O método de Runge-Kutta de 4ª ordem foi aplicado para resolução das EDO's, associado à função de erro relativo médio (average relative error, ARE), Equação (4.13), enquanto procedimento de otimização numérica (FOO e HAMEED, 2010).

$$\varepsilon = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{C_{i,Exp} - C_{i,Cal}}{C_{i,Exp}} \right| \quad (4.13)$$

na qual ε é a função de erro relativo médio, n o número de pontos experimentais medidos, $C_{i,Exp}$ (mol/m³) a concentração experimental medida do componente i e $C_{i,Cal}$ (mol/m³) a concentração de i calculada a partir do modelo.

4.7 TESTES ESTATÍSTICOS E VALIDAÇÃO DOS MODELOS FENOMENOLÓGICOS DE PREDIÇÃO DO COMPORTAMENTO CINÉTICO DE REAGENTES E PRODUTOS NA SÍNTESE DIRETA DO METANOL

O comportamento cinético do processo pode ser predito via ajustes numéricos dos modelos fenomenológicos propostos aos dados experimentais, segundo a verificação de confiabilidade com base em testes estatísticos. Os testes estatísticos aplicados para tais verificações seguiram a determinação do coeficiente de correlação e aplicação do teste de aderência para verificação da representatividade dos dados experimentais pelos modelos propostos.

O coeficiente de correlação (R) é um parâmetro usado para medir a correlação de dois conjuntos de dados, cujas variáveis aleatórias estão relacionadas de forma linear (MORETTIN, 2010), sendo representado pela Equação (4.14).

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{i,Exp} - \bar{C}_{Exp}) \cdot (C_{i,Cal} - \bar{C}_{Cal})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (C_{i,Exp} - \bar{C}_{Exp})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (C_{i,Cal} - \bar{C}_{Cal})^2}} \quad (4.14)$$

na qual $\bar{C}_{Exp}$ (mol/m³) é o valor médio das concentrações experimentais e $\bar{C}_{Cal}$ é o valor médio das concentrações calculadas a partir do modelo. Segundo o valor quantificado por R^2 , define-se um grau de correlação entre as variáveis aleatórias conforme apresentado na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Coeficiente de correlação.

Faixa	Especificação
0,0	Nula
0,1 – 0,5	Fraca
0,5 – 0,8	Moderada
0,8 – 1,0	Forte
1,0	Perfeita

O teste aderência, sujeito a hipótese de que o parâmetro do teste de qui-quadrado (χ^2), Equação (4.15), calculado a partir dos dados experimentais e teóricos é menor do que aquele parâmetro do teste de qui-quadrado estabelecido (χ_E^2), considerando-se um nível de significância (α), serve a aceitação de que os modelos representam os dados experimentais (MORETTIN, 2010). O nível de significância representa a desconfiança percentual máxima aceita no teste de hipóteses. O parâmetro do teste de qui-quadrado, aplicado presente caso, pode ser determinado segundo:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(C_{i,Cal} - C_{i,Exp})^2}{C_{i,Exp}} \quad (4.15)$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados são apresentados, referentes às avaliações do processo reacional, operando-se previamente com um catalisador comercial e, posteriormente, com catalisadores produzidos do tipo Cu/ZnO/Al₂O₃. Avaliações termodinâmicas, de equilíbrio líquido-vapor, fluidodinâmicas e cinéticas são discutidas, a partir das quais se determinam as regiões e o regime de operação do sistema via determinação do número de Biot e do módulo de Thiele modificado.

5.1 PREDIÇÕES COM BASE NAS AVALIAÇÕES DO EQUILÍBRIO QUÍMICO

Avaliaram-se os efeitos de modificações na pressão e temperatura do sistema, frente às frações molares máximas dos produtos e reagentes presentes no meio reacional da síntese direta do metanol. As avaliações permitiram se estabelecer a região de operação do processo reacional. Na Tabela 5.1, para fins de identificação, incluindo reagentes e produtos, estão apresentadas as etapas reacionais e suas denominações.

Tabela 5.1 – Descrição das reações de síntese do metanol a partir do gás de síntese.

Reação	Descrição
$\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	Síntese direta do metanol via gás de síntese
$2\text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{C}_{(s)}$	Reação reversa de Boudouard
$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	RGWS
$\text{C}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_{4(g)}$	Gaseificação do carbono

5.1.1 Evoluções das Constantes de Equilíbrio Químico

Na Figura 5.1, recorrendo-se à expressão da constante de equilíbrio do processo de síntese direta do metanol, Equação (3.6), estão representadas as evoluções dos valores da constante de equilíbrio químico em função da temperatura, para as reações componentes do processo de síntese direta do metanol.

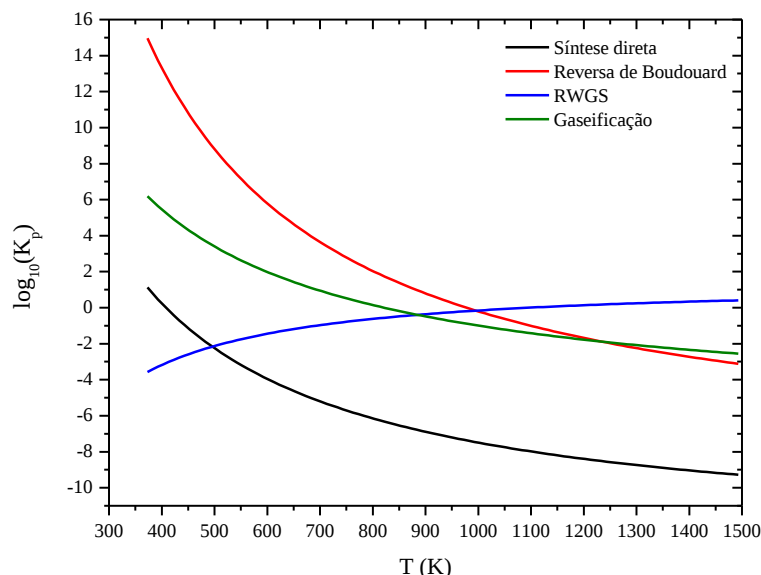


Figura 5.1 – Evoluções da constante de equilíbrio químico em função da temperatura para a síntese direta do metanol a partir do gás de síntese. Condições: 30,0 atm, $H_2:CO = 2:1$.

As evoluções dos valores das constantes de equilíbrio exibem o desfavorecimento na produção do metanol com o incremento da temperatura. De forma específica, a reação reversa de Boudouard se mostrou fortemente favorecida em temperaturas mais baixas, e com valores da constante de equilíbrio maiores do que aqueles da reação de síntese, evidenciando que a deposição de carbono deverá ocorrer sempre. O consumo desse carbono através da reação de gaseificação aparece como mais acentuado em baixas temperaturas, contudo insuficiente para a regeneração completa do catalisador. A produção de água, outro fator que diminuiria a produção do metanol, poderia aumentar com o incremento térmico, consumindo também o CO, para formação de CO_2 e H_2 .

5.1.2 Frações de Equilíbrio na Síntese Direta do Metanol

As composições do meio reacional da síntese do metanol, sujeitos às condições de equilíbrio delimitadas pela termodinâmica, foram quantificadas em termos das frações molares dos componentes. Os valores das constantes presentes nas equações termodinâmicas se relacionam com os coeficientes de fugacidade das espécies identificadas no processo. Predições de comportamento do processo podem ser realizadas via evoluções dos coeficientes de fugacidade.

Os coeficientes de fugacidade de cada espécie presente na síntese do metanol foram determinados pela Equação 3.4. No APÊNDICE B estão apresentadas as evoluções dos coeficientes de fugacidade em função da temperatura (373 – 1500 K) para cada componente, nas pressões 1,0 atm, 15,0 atm, 20,0 atm e 30,0 atm. Destas evoluções, pôde-se observar que:

- Os coeficientes de fugacidade apresentaram a tendência de se aproximar da unidade em baixas pressões e em altas temperaturas. Valores de coeficientes próximos da unidade indicam comportamentos dos gases componentes semelhantes daquele de um gás ideal;
- O metanol e a água são as espécies mais sensíveis às variações de pressão e temperatura, devido aos seus mais baixos pontos de ebulição, quando comparados às demais espécies.

As condições avaliadas permitiram a aplicação dos coeficientes de fugacidade na predição das frações molares, cujos valores representaram os reais comportamentos impostos pelas condições de equilíbrio termodinâmico. As especificações dos valores avaliados das variáveis de controle do processo estão apresentadas na Tabela 5.2. A influência da razão molar dos reagentes, sobre as coordenadas das reações e frações molares, foi avaliada em termos da temperatura a 30,0 atm, como apresentado na Figura 5.2 e Figura 5.3.

Tabela 5.2 – Valores das variáveis de controle usados na análise do equilíbrio químico.

Propriedades	Especificações
Pressão (atm)	15,0; 20,0; 30,0
Temperatura (K)	373 – 1500
Razão molar $H_2:CO$	1:1; 2:1

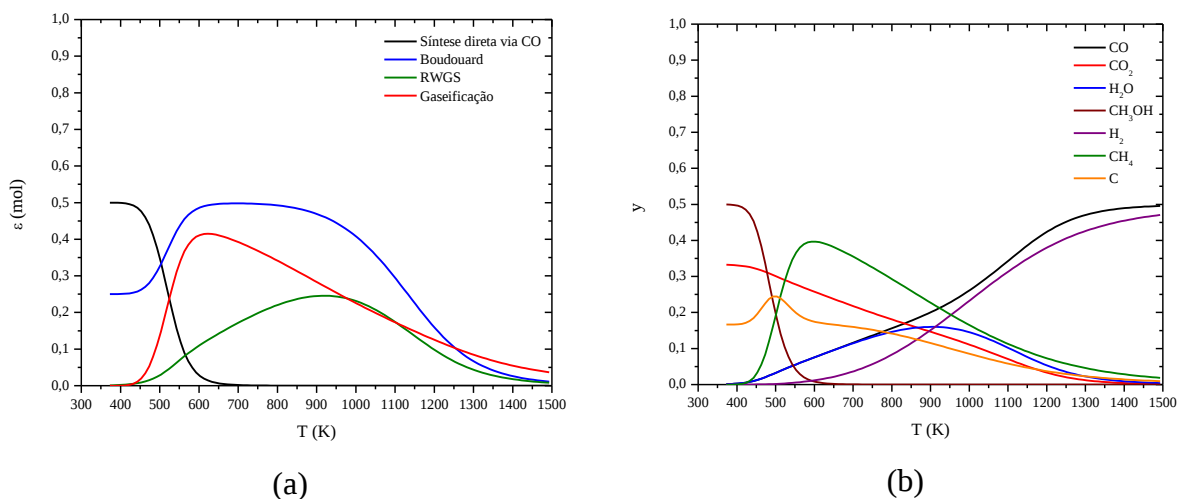


Figura 5.2 – Evoluções das coordenadas das reações (a) e das frações molares dos componentes (b) em função da temperatura. Condições: 30,0 atm, $H_2:CO = 1:1$.

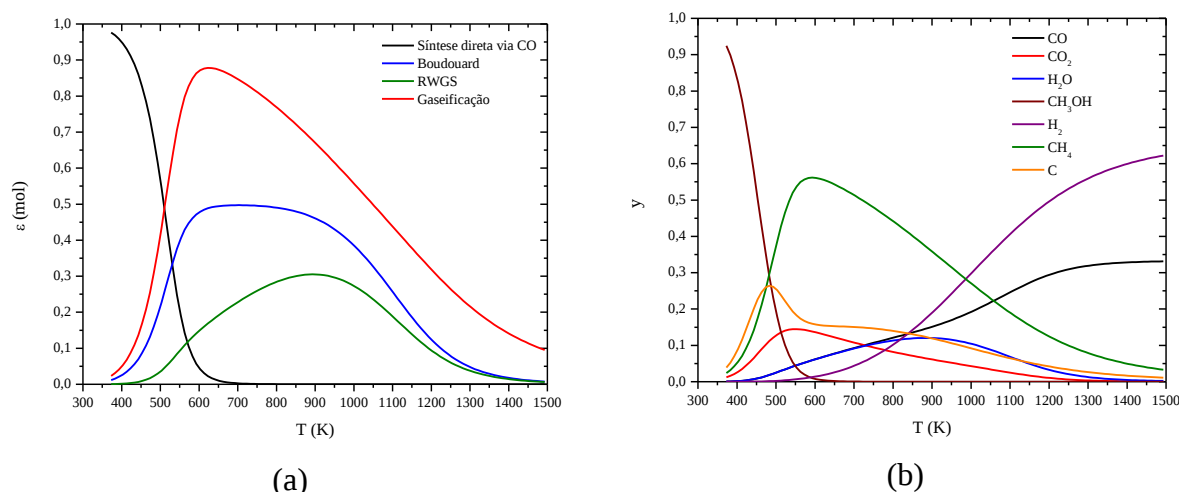


Figura 5.3 – Evoluções das coordenadas das reações (a) e das frações molares dos componentes (b) em função da temperatura. Condições: 30,0 atm, $H_2:CO = 2:1$.

Considerando-se o sistema alimentado nas proporções $H_2:CO = 1:1$ e $2:1$, operado sob pressão de 30,0 atm, foram obtidas previsões de níveis mais significativos de produção de metanol em baixas temperaturas. Nessas condições, os valores das coordenadas das reações para síntese direta convergem para 0,5 e 0,9; respectivamente, próximo a 400 K. A partir dessa temperatura, observa-se redução na produção de metanol, tornando-se insignificante em temperaturas acima de 700 K. Essa redução está associada à evolução da reação reversa de Boudouard e gaseificação do carbono, que apresentam crescimento acentuado em temperaturas abaixo de 600 K, e tendência decrescente lenta em temperaturas acima desse valor. A RWGS evoluiu de forma crescente até próximo de 900 K, apresentando a partir dessa temperatura a mesma tendência das demais reações.

O aumento em dobro na proporção de H_2 alimentado no sistema, em relação à quantidade de CO, resultou em um incremento na fração molar de equilíbrio químico do metanol em baixas temperaturas. Nessas condições, foi prevista a duplicação dessa fração molar, que deve vir associada ao aumento na produção de CH_4 e à diminuição na formação de depósitos de carbono.

Avaliou-se também a influência da variação de pressão de 20,0 atm e 15,0 atm, com proporção constante de alimentação $H_2:CO = 2:1$, sobre o equilíbrio químico. Nessas condições, foram feitas previsões das evoluções em termos das coordenadas das etapas de reação e das frações molares das espécies, como apresentado na Figura 5.4 e Figura 5.5, respectivamente.

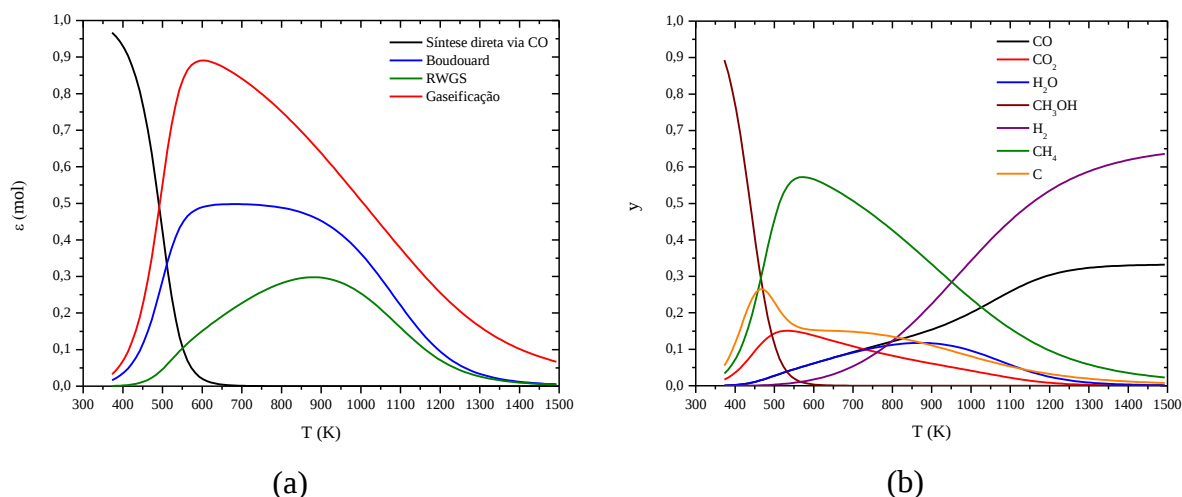


Figura 5.4 – Evoluções das coordenadas das reações (a) e das frações molares dos componentes (b) em função da temperatura, na síntese direta do metanol via gás de síntese. Condições: 20,0 atm, $H_2:CO = 2:1$.

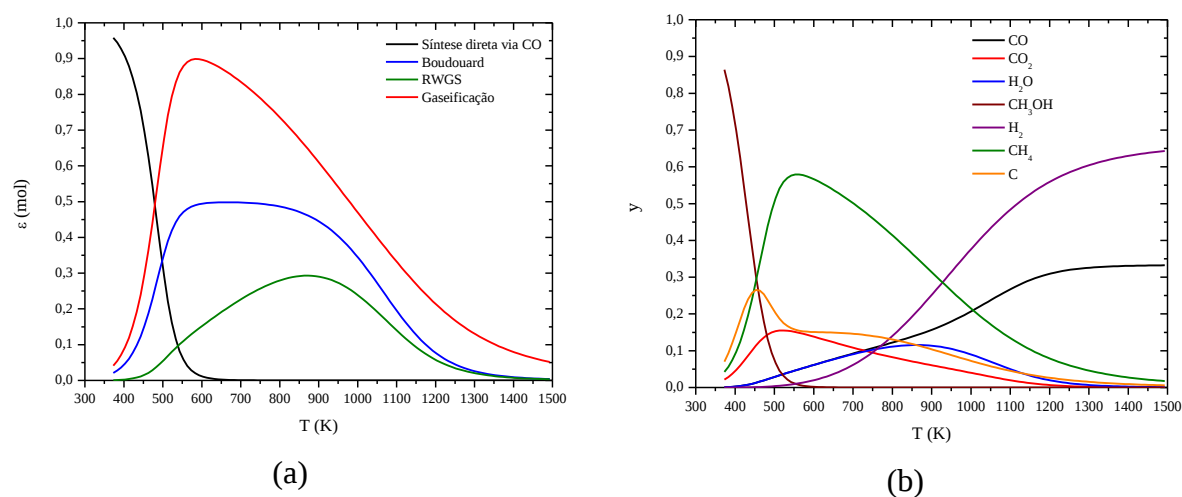


Figura 5.5 – Evoluções das coordenadas das reações (a) e das frações molares dos componentes (b) em função da temperatura, na síntese direta do metanol via gás de síntese. Condições: 15,0 atm, $H_2:CO = 2:1$.

As evoluções das reações a partir das coordenadas de reação não sofreram modificações significativas, mostrando que as mesmas estão mais diretamente associadas às variações impostas pela proporção de alimentação $H_2:CO$. A redução na pressão total de alimentação resultou em um deslocamento da faixa de temperatura na qual se pode produzir metanol, com uma variação aproximada de 50 K, que segue acompanhando o comportamento da pressão. Foi verificado que houve uma pequena redução na fração molar máxima de metanol, e um pequeno incremento na produção de CO_2 .

Com base nas observações sobre os comportamentos termodinâmicos representados pelas evoluções de frações molares das espécies componentes, presentes nas reações que compõem a síntese direta do metanol, optou-se pela composição dos reagentes segundo a razão molar de $\text{H}_2:\text{CO} = 2:1$, na faixa de temperatura entre 473 K e 573 K. As pressões escolhidas, concordantes com os valores utilizados por outros autores, situaram-se entre 20,0 atm (SHEN *et al.*, 2002) e 30,0 atm (YANG *et al.*, 2006; KANG *et al.*, 2009; MESHKINI *et al.* 2010).

5.2 AVALIAÇÃO DO EQUÍLÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR (ELV) PARA OS COMPONENTES DA SÍNTESE DO METANOL

Tendo em vista o estabelecimento de condições em que os componentes dos meios reacionais de síntese do metanol devem permanecer sempre disponíveis para a reação em fase gasosa, foi feita uma avaliação segundo o equilíbrio líquido-vapor. Assim, sob qualquer pressão dentro da faixa de trabalho (20,0 atm - 30,0 atm), as predições são conduzidas de modo que os componentes não condensem. Na Figura 5.6 e Figura 5.7 são apresentadas as evoluções das frações molares na fase líquida, para o monóxido de carbono e o hidrogênio, respectivamente, usados como reagentes principais na síntese do metanol em fase gasosa. A faixa de temperatura na operação do sistema, determinada previamente, está delimitada entre 473 – 573 K.

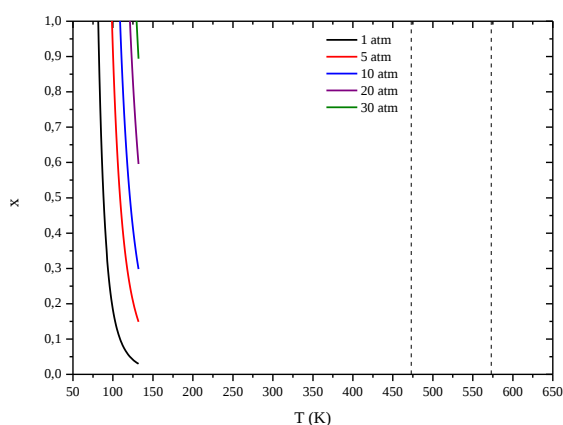


Figura 5.6 – Frações molares na fase líquida do monóxido de carbono. Condições: $71 - T_c$ (132,9 K); 1 – 30,0 atm.

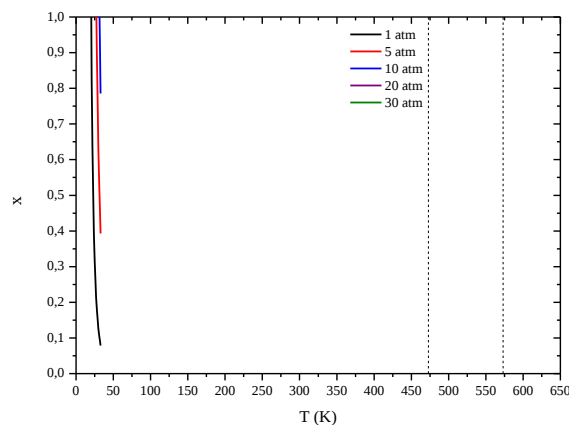


Figura 5.7 – Frações molares na fase líquida do hidrogênio. Condições: $14 - T_c$ (33,19 K); 1 – 30,0 atm.

Com base nas evoluções apresentadas, observa-se que a região de operação do sistema se encontra além do ponto crítico para os gases componentes do gás de síntese, usados como reagentes principais. Portanto, a quantificação desses componentes sempre resultará em valores com grande exatidão. Na Figura 5.8 e Figura 5.9 são apresentadas as evoluções das frações molares na fase líquida da água e metanol, respectivamente.

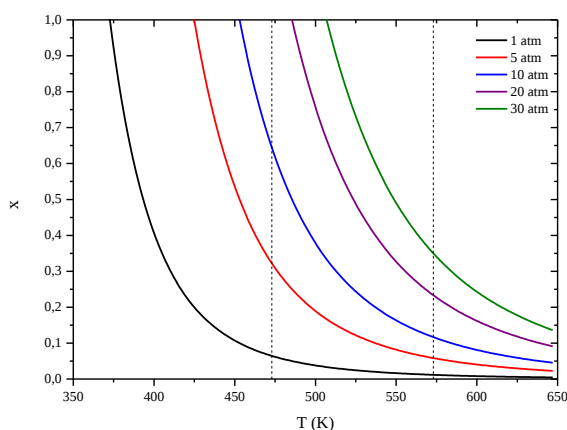


Figura 5.8 – Fração molar na fase líquida da água. Condições: 350 – T_c (647,1 K); 1 – 30,0 atm.

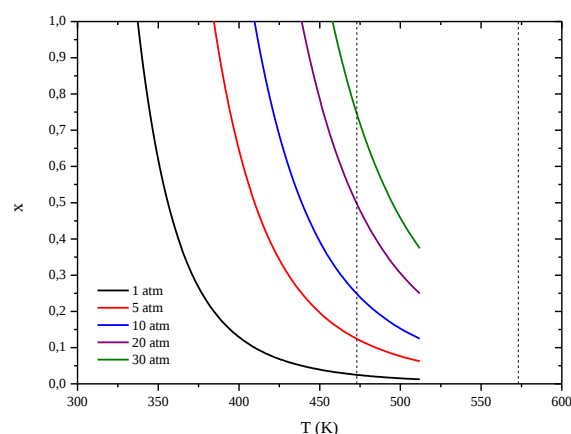


Figura 5.9 – Fração molar na fase líquida do metanol. Condições: 300 – T_c (512,6 K); 1 – 30,0 atm.

Dentro da região de operação avaliada, considerando-se os efeitos térmicos e de pressão, as evoluções indicaram que parte da água produzida durante o processo não estaria disponível como vapor, diminuindo o seu efeito sobre o deslocamento do equilíbrio na reação. Esses efeitos seriam mais significativos no sentido do aumento da pressão e diminuição da temperatura. Comportamento semelhante é observado nas evoluções do metanol, contudo, deve-se considerar seu mais baixo ponto de ebulição. Esses fenômenos podem ter influência significativa na quantificação do metanol e água, através dos seus vapores.

Na Figura 5.10 e Figura 5.11 são apresentadas as evoluções das frações de vapores de dióxido de carbono e metano, respectivamente. Considerando-se as evoluções para o dióxido de carbono e metano, observou-se que a região de operação se encontra deslocada acima dos respectivos pontos críticos. Nessas condições, os componentes se encontram disponíveis na fase gasosa participando da reação.

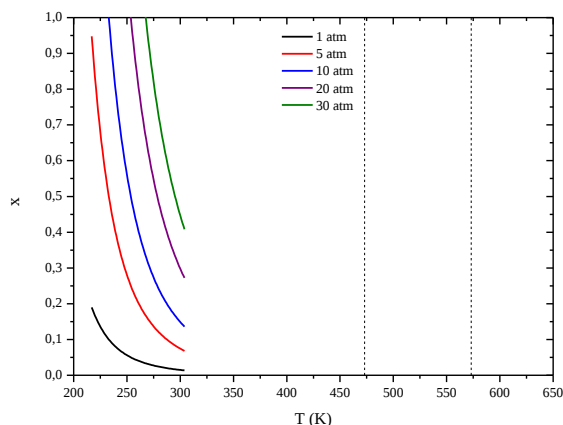


Figura 5.10 – Fração molar na fase líquida do dióxido de carbono. Condições: 217 – T_c (304,2 K); 1 – 30 atm.

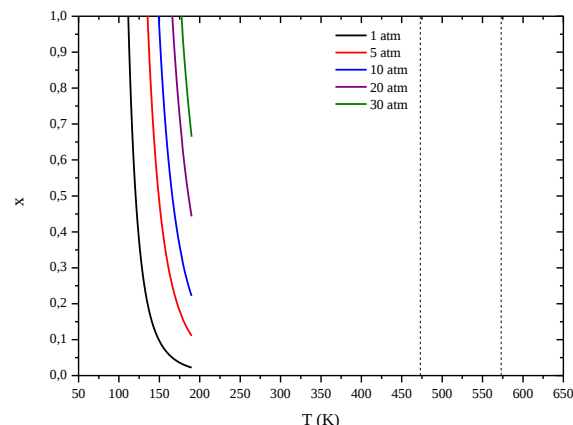


Figura 5.11 – Fração molar na fase líquida do metano. Condições: 91 – T_c (190,6 K); 1 – 30 atm.

5.3 AVALIAÇÃO CINÉTICA DO PROCESSO DE SÍNTESE DO METANOL EM REATOR DE MISTURA COM LEITO FIXO DINÂMICO

Procederam-se operações do processo de síntese do metanol em reator de mistura com leito fixo dinâmico, de formas descontínua e contínua, utilizando um catalisador comercial. Um planejamento fatorial de experimentos considerou os efeitos relativos à pressão, temperatura e velocidade de rotação do cesto catalítico, permitindo a determinação das condições de operação do processo. A conversão do monóxido de carbono, a seletividade e o rendimento em metanol foram quantificados e associados à pressão e a temperatura.

Efeitos de transferências de massa interna e externa às partículas de catalisador foram relacionados aos regimes de funcionamento do sistema. O consumo de monóxido de carbono foi determinado em termos da vazão da fase gasosa em operações contínuas. Catalisadores baseados em cobre e zinco foram produzidos por impregnação úmida e tiveram sua conversão de monóxido, seletividade e rendimento em metanol comparado ao catalisador comercial.

5.3.1 Avaliações em Presença do Catalisador Comercial de Síntese do Metanol

Tratando-se de uma etapa inicial das avaliações do processo de síntese do metanol, foram conduzidas operações com o catalisador comercial KATALCO_{JM} 51-8 (Johnson Matthey), cedido pela empresa METANOR S. A. – Bahia – Brasil. Avaliações do processo

usando catalisador comercial foram relacionadas à necessidade do domínio das operações e estabelecimento de um conjunto de dados de referência, tendo em vista a investigação do comportamento dos novos processos na presença de catalisadores formulados no laboratório. Procederam-se caracterizações do catalisador comercial em termos de análises de absorção atômica, difrações de raios-x e características texturais, com a finalidade de se garantir as propriedades necessárias ao material para uso em operação.

A identificação das fases presentes no catalisador comercial foi conduzida via análise de difrações de raios-x em um Diffractometer Rigaku Ultima, operando com tensão de 40 kV e corrente de 20 mA, utilizando a radiação K_{α} do cobre. Na Figura 5.12 se encontra apresentado o difratograma, onde foi possível a verificação da presença do óxido de zinco, do cobre nas suas formas metálica e óxido, além da alumina.

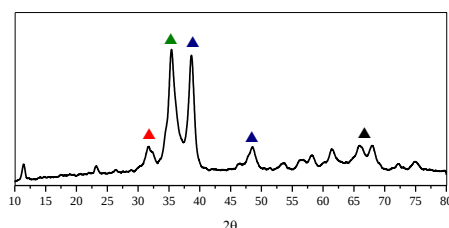


Figura 5.12 – DRX do catalisador comercial: (▲) ZnO; (▲) Cu; (▲) CuO; (▲) Al₂O₃.

Na sequência, realizou-se quantificação das fases ativas via análise por espectrofotometria de absorção atômica, conduzidas em um Atomic Absorption Spectrophotometer (Shimadzu AA-6300). Na análise foram determinados apenas os teores de cobre e zinco, resultando na porcentagem em massa de 47,18% e 10,25%, respectivamente. As características texturais do catalisador comercial estão apresentadas na Tabela 5.3, determinadas via fisissorção de N₂ a 77 K (Micromeritics ASAP 2020). Os valores observados indicam maior predominância de meso/macroporos, relativo ao baixo volume de microporos e elevado diâmetro médio de poros.

Tabela 5.3 – Características texturais do catalisador comercial KATALCO_{JM} 51-8.

Descrição	Especificação
A_p (m ² /g)	215,11
V_{poro} (cm ³ /g)	0,38
$V_{\mu\text{poro}}$ (cm ³ /g)	0,17
d_{poro} (Å)	72,11

5.3.2 Planejamento Fatorial dos Experimentos de Síntese do Metanol Segundo as Variáveis Pressão e Temperatura

Um planejamento fatorial 3^2 (3 níveis, 2 fatores) de experimentos, levando-se em consideração os efeitos da pressão e temperatura sob constante rotação do cesto catalítico (200 RPM), foi adotado segundo metodologia utilizada por Neves *et al.* (2002). Os intervalos de pressão e temperatura, previamente determinados, foram divididos em três níveis a partir dos quais foram conduzidos os experimentos de avaliação da síntese do metanol (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 – Planejamento fatorial de experimentos, em termos da pressão e da temperatura.

Nível	P (atm)	T (K)
-	20,0	473
0	25,0	523
+	30,0	573

Os efeitos relativos às variáveis de controle, em termos da pressão e temperatura, foram avaliados a partir de uma variável de resposta F (%). A variável de resposta F é composta pelos valores de conversão média de monóxido de carbono (X_{CO}), conversão média de hidrogênio (X_{H_2}), seletividade média a metanol (S_{CH_3OH}) e rendimento médio em metanol (Y_{CH_3OH}). A conversão, seletividade e rendimento foram calculados segundo as Equações (5.1), (5.2) e (5.3), respectivamente.

$$X_i = \frac{C_i^0 - C_i}{C_i^0} \quad (5.1)$$

$$S_i = \frac{C_i}{C_j^0 - C_j} \quad (5.2)$$

$$Y_i = \frac{C_i}{C_j} \quad (5.3)$$

nas quais i representa o componente e j representa o reagente limitante (no caso, o monóxido de carbono). Foram introduzidos no modelo da variável F pesos referentes ao grau de importância de cada variável, em termos de produção de metanol. Considerou-se o parâmetro ‘seletividade a metanol’ como o mais importante no processo de síntese e, portanto, o mesmo apresentou o dobro do peso de cada variável. A equação que determina os valores da variável de resposta é expressa segundo:

$$F = 0,2X_{\text{CO}} + 0,2X_{\text{H}_2} + 0,4S_{\text{CH}_3\text{OH}} + 0,2Y_{\text{CH}_3\text{OH}} \quad (5.4)$$

Os valores médios da conversão de monóxido de carbono, conversão de hidrogênio, seletividade a metanol, rendimento em metanol e da variável de resposta são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Variáveis operacionais de resposta. Efeitos da pressão e da temperatura. Condições: KATALCO_{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico.

P (atm)	T (K)	X _{CO} (%)	X _{H₂} (%)	S _{CH₃OH} (%)	Y _{CH₃OH} (%)	F (%)
30,0	473	31,01	34,46	87,98	35,13	55,31
30,0	523	86,25	95,54	70,03	38,98	72,17
30,0	573	96,99	99,96	59,36	42,21	71,58
25,0	473	22,87	26,73	100,00	7,95	51,51
25,0	523	53,32	55,65	76,18	17,02	55,67
25,0	573	58,17	59,22	84,96	20,37	61,54
20,0	473	24,76	28,52	86,3	10,63	47,30
20,0	523	33,49	36,81	91,83	22,09	55,21
20,0	573	68,35	64,94	83,42	23,03	64,63

Na Figura 5.13 são apresentadas as superfícies referentes ao comportamento médio das variáveis: conversão de monóxido de carbono, conversão de hidrogênio, seletividade e rendimento em metanol, em termos da pressão e da temperatura.

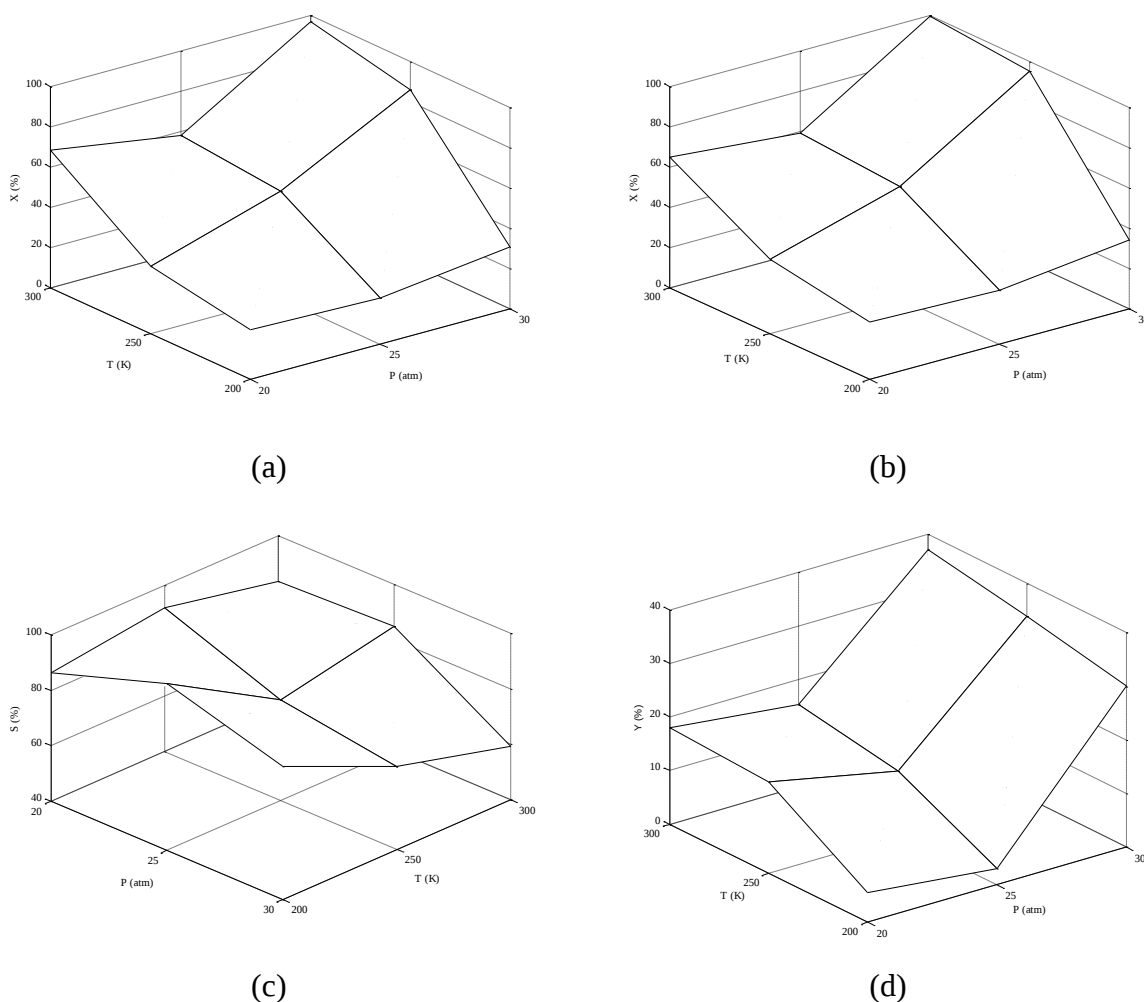


Figura 5.13 – Superfícies de avaliação em função da pressão e da temperatura: (a) conversão média de monóxido de carbono, (b) conversão média de hidrogênio, (c) seletividade média a metanol e (d) rendimento médio em metanol. Condições: KATALCO_{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico.

As conversões médias de monóxido de carbono e de hidrogênio apresentaram comportamentos semelhantes quanto às variações de pressão e temperatura. O comportamento da seletividade média apresentou tendência de crescimento inversa ao que ocorre com o rendimento médio.

Na Figura 5.14 é apresentada a superfície da variável de resposta, em termos dos valores apresentados na Tabela 5.5. Dentro das condições de avaliação especificadas, os maiores valores para a variável de resposta foram obtidos a 30,0 atm; nas temperaturas de 523 K e 573 K, apresentando valores próximos a 75%. Desta forma, os resultados indicaram que já a 523 K condições ótimas de operação foram conseguidas, portanto, não sendo necessário o aumento da temperatura acima deste valor. Aumentos de temperatura correspondem a

aumentos no consumo energético do processo. Assim, optou-se pela pressão de 30,0 atm e temperatura de 573 K para avaliação de novos materiais no reator de leito fixo com cesto catalítico dinâmico. Operações em outras temperaturas servem à determinação dos parâmetros cinéticos e adsortivos.

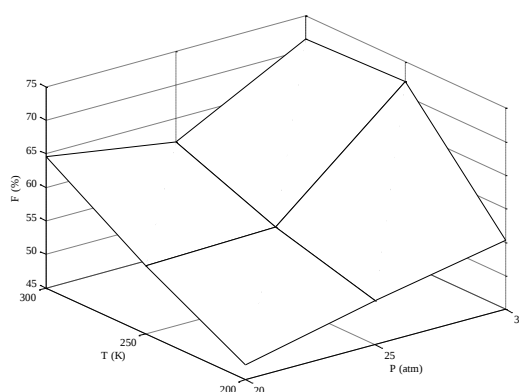


Figura 5.14 – Superfície de resposta em função da pressão e da temperatura. Condições: KATALCO_{JM} 51-8, catalisador comercial; 10 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico.

Na Figura 5.15 estão apresentadas as evoluções dos reagentes e produtos obtidas nas operações sob as pressões iniciais de 20,0 atm; 25,0 atm e 30,0 atm (mistura reacional: CO/H₂/He = 10/20/70 % mol) a 473 K. A partir das evoluções de concentração, constatou-se o aumento no consumo do monóxido de carbono e do hidrogênio relativo ao aumento na pressão total do sistema. Neste caso, maiores valores de pressão representaram maior disponibilidade dos reagentes no processo, resultando em maiores produções de metanol de forma mais seletiva.

Observou-se ainda a formação de dióxido de carbono, relacionada com a deposição de carbono através da reação reversa de Boudouard ($\text{CO} + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2$). Não foi verificada produção de metano nas condições apresentadas de operação, portanto, indicando que o consumo de hidrogênio foi relativo apenas à produção de metanol e não à gaseificação do carbono ($\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$). Também, não foi constatada a formação de água como produto de reação, associada à RWGS ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$).

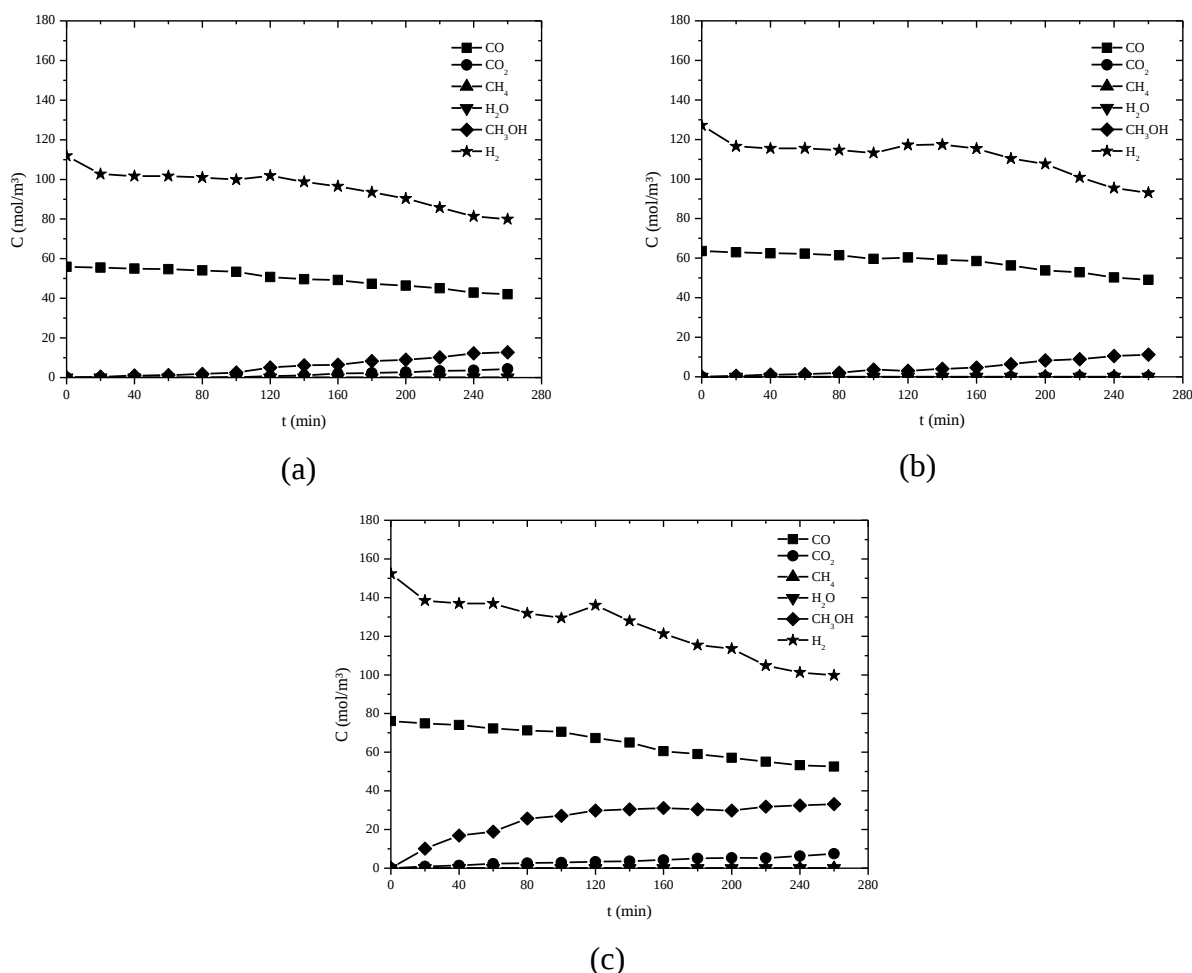


Figura 5.15 – Evolução das concentrações dos reagentes e produtos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 20,0 atm, (b) 25,0 atm e (c) 30,0 atm. Condições: KATALCO_{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico; 473 K, temperatura.

Operando-se o processo em temperatura superior de 523 K, nas pressões iniciais de 20,0 atm; 25,0 atm e 30,0 atm (mistura reacional: CO/H₂/He = 10/20/70 % mol), foram obtidas as evoluções de concentração dos diversos componentes presentes no meio reacional da síntese do metanol (Figura 5.16). Os perfis de consumo do monóxido de carbono se mantiveram crescentes no sentido do aumento da pressão também a 523 K, onde maiores consumos foram constatados relativos à maior velocidade de reação proporcionada pelo aumento da temperatura. Na menor pressão, observou-se um estabelecimento de equilíbrio a partir de 40 min decorridos do início da reação. O aumento da pressão de 20,0 atm para 30,0 atm promoveu acréscimos nas produções de metanol e, de forma muito mais significativa, na elevação da produção do dióxido de carbono com deposição de carbono (reação reversa de

Boudouard). Não se constatou formação significativa de metano, associado à regeneração do catalisador via gaseificação, nem produção de água a partir da reação RWGS. Esse comportamento indicou que o hidrogênio foi exclusivamente consumido para produção direta de metanol.

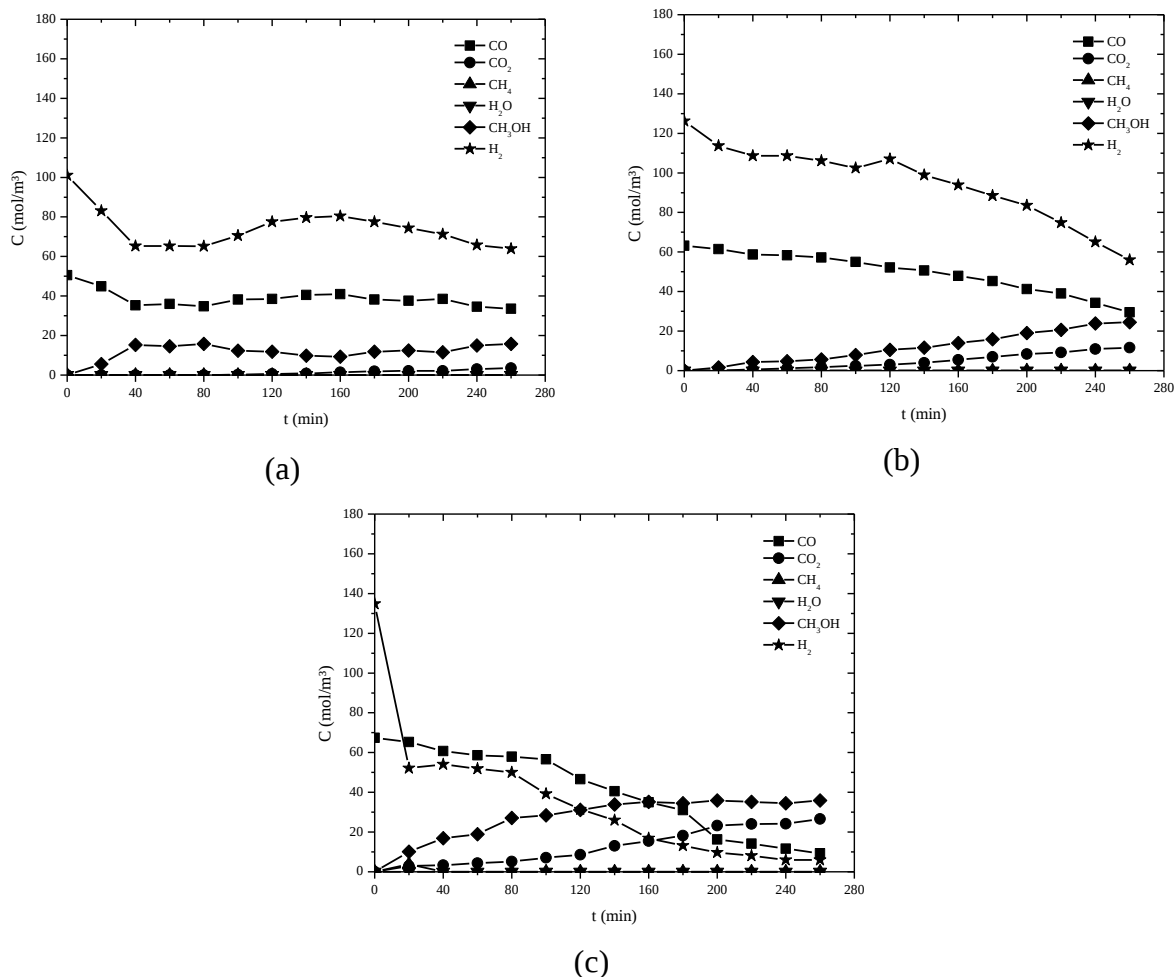


Figura 5.16 – Evolução das concentrações dos reagentes e produtos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 20,0 atm, (b) 25,0 atm e (c) 30,0 atm. Condições: KATALCO_{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico; 523 K, temperatura.

Seguindo na direção de crescimento da temperatura de operação adotada, as evoluções das concentrações dos reagentes e produtos da síntese do metanol a 573 K, sendo mantidas as condições das operações precedentes, apresentaram os comportamentos indicados na Figura 5.17.

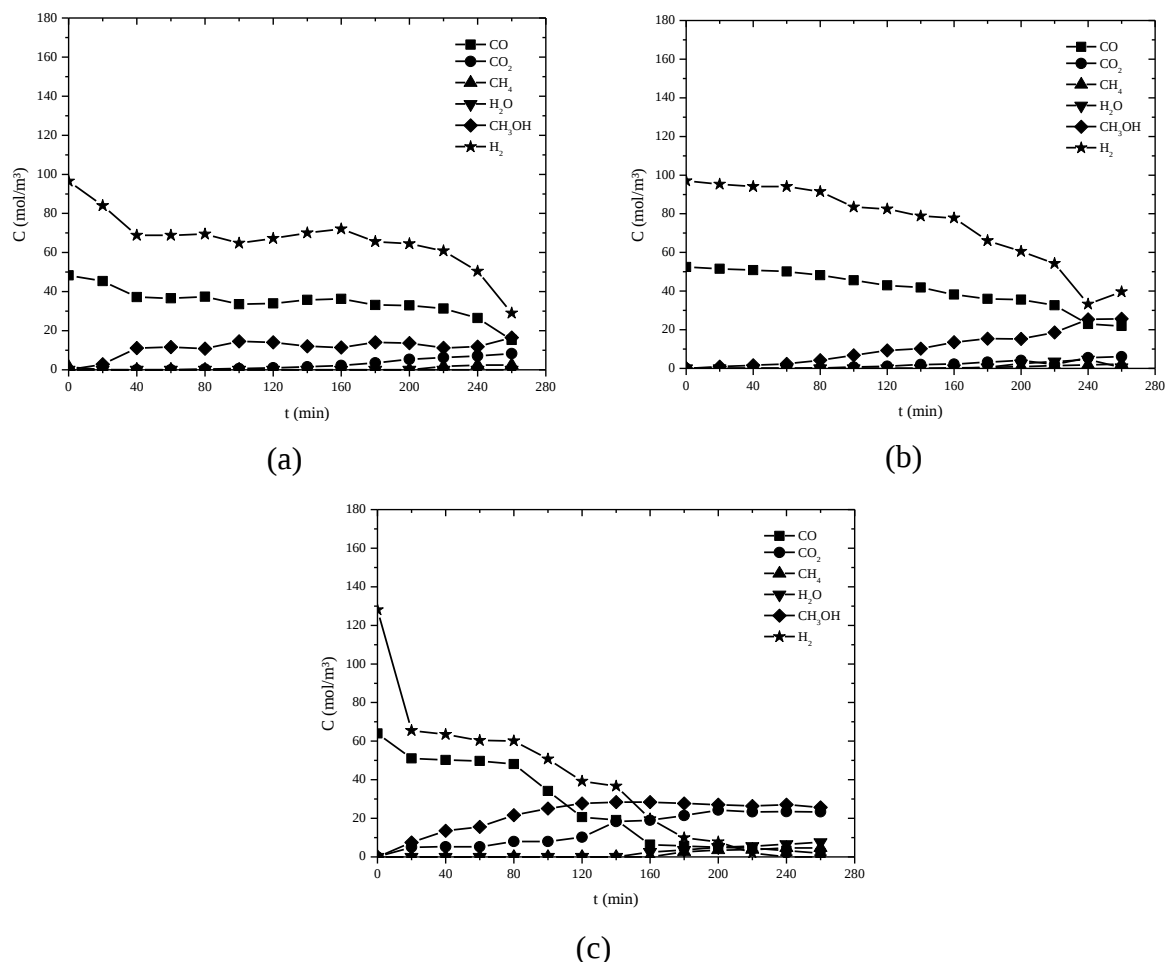


Figura 5.17 – Evolução das concentrações dos reagentes e produtos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 20,0 atm, (b) 25,0 atm e (c) 30,0 atm. Condições: KATALCO_{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico; 573 K, temperatura.

Nas operações em temperatura mais elevada de 573 K, maiores conversões de metanol foram obtidas nas maiores pressões iniciais. O comportamento do processo nessa temperatura, comparado aos outros experimentos realizados, resultou em acréscimos no consumo de monóxido de carbono, contudo, com redução na seletividade do metanol. Observou-se a formação de produtos indesejados como água e metano, relativo ao consumo do hidrogênio alimentado, através de reações secundárias. A menor produção de metanol esteve relacionada à gaseificação para metano do carbono formado sobre o catalisador, enquanto que a formação de água possivelmente impediu o melhor desempenho do catalisador, sendo causa da desativação não regenerativa.

Definidos os comportamentos da concentração de reagentes e produtos frente às variações térmicas e de pressão, procedeu-se o cálculo da conversão dos reagentes,

seletividade e rendimento em metanol, para fins de determinação das melhores condições operacionais do processo.

As evoluções das conversões de monóxido de carbono e hidrogênio, avaliadas em termos dos efeitos da pressão nas temperaturas de 473 K, 523 K e 573 K a 200 RPM, estão apresentadas na Figura 5.18 e Figura 5.19, respectivamente.

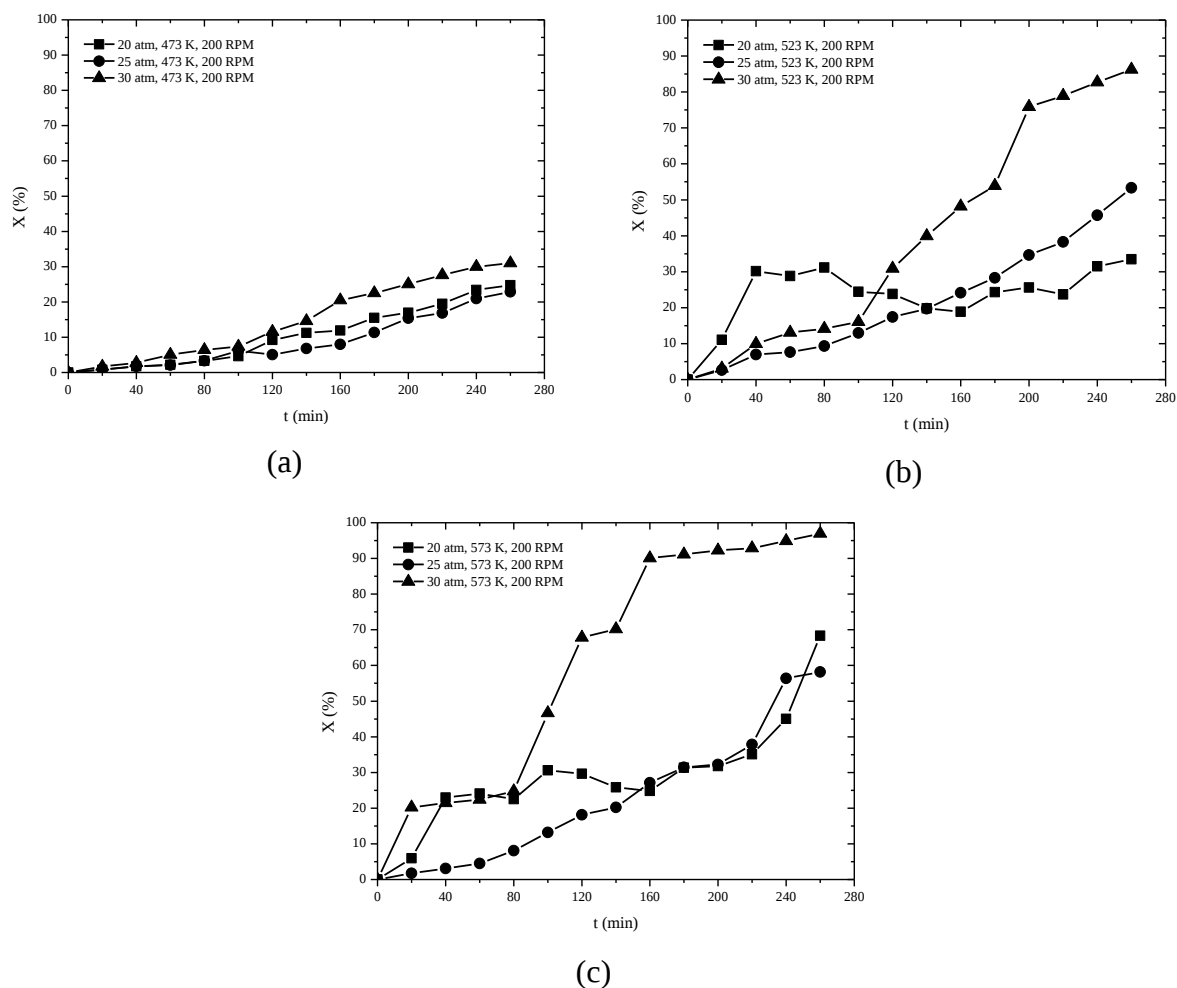


Figura 5.18 – Evoluções da conversão de monóxido de carbono. Processo de síntese do metanol via gás de síntese. Efeitos da pressão: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: KATALCO_{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico.

Valores mais altos de conversão do monóxido de carbono foram obtidos no sentido do aumento da temperatura e da pressão, alcançando 99% a 30 atm e 573 K, dentro do intervalo de avaliação da reação (4 h). Assim como observado para o monóxido de carbono, a tendência de aumento da conversão de hidrogênio se deu no sentido do aumento da pressão e da

temperatura, no tempo avaliado de operação (4 h). A conversão completa do hidrogênio foi obtida na pressão e temperaturas máximas: 30,0 atm e 573 K, por outro lado, conversões inferiores a 40% foram observadas nas reações ocorrendo na temperatura mais baixa de avaliação (473 K).

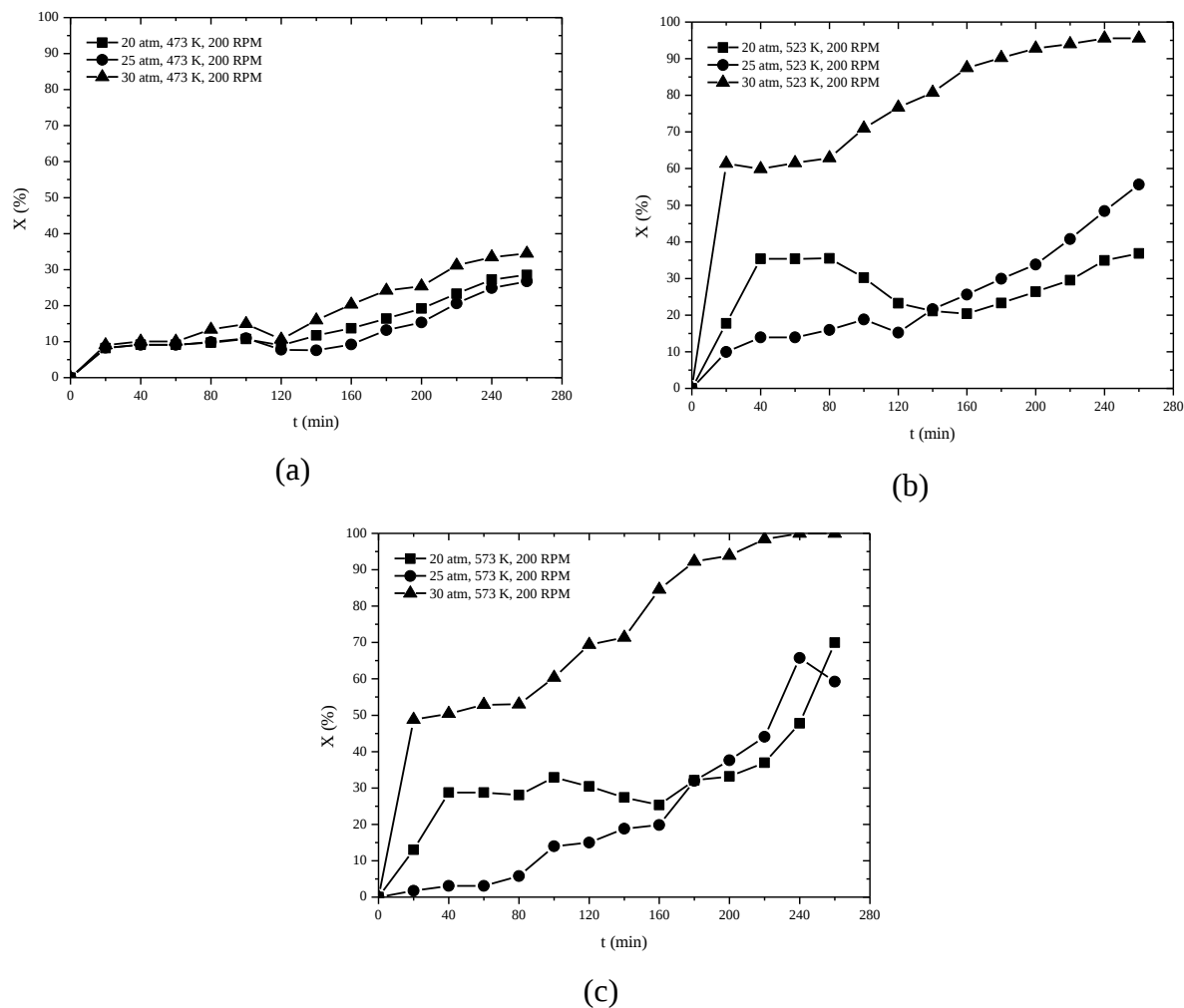


Figura 5.19 – Evoluções da conversão de hidrogênio. Processo de síntese do metanol via gás de síntese. Efeitos da pressão: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: KATALCO_{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico.

De acordo com os objetivos do desenvolvimento do processo, em termos da produção de metanol, foram representadas as evoluções da seletividade a metanol na Figura 5.20, em que foram avaliados os efeitos da pressão nas temperaturas de 473 K, 523 K e 573 K a 200 RPM.

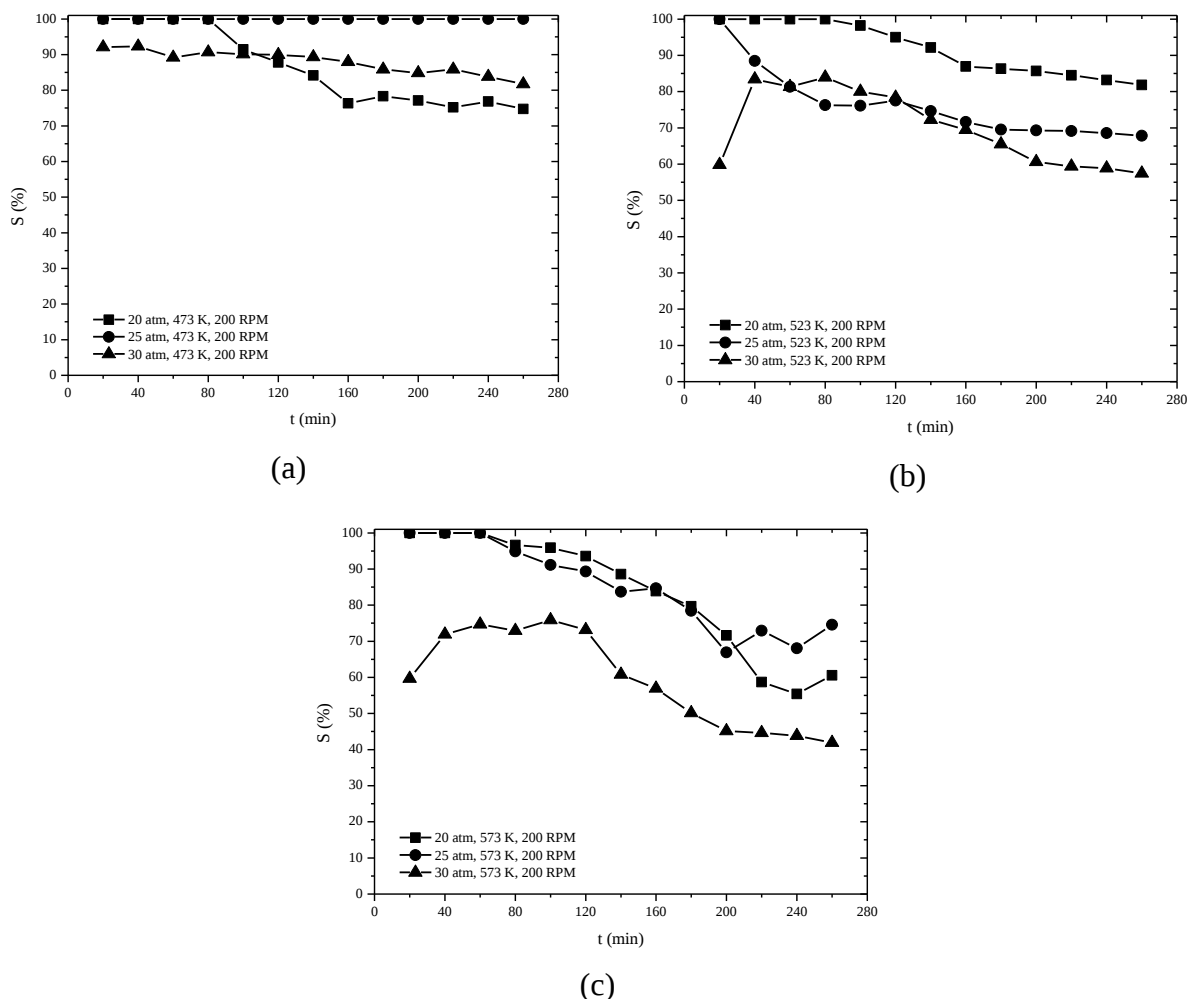


Figura 5.20 – Evoluções da seletividade a metanol. Processo de síntese do metanol via gás de síntese. Efeitos da pressão: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: KATALCO_{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico.

Observações das evoluções da seletividade a metanol permitiriam a constatação de sua redução com o avanço da operação do processo. Seletividades máximas ($\approx 100\%$) foram observadas no início das reações. A seletividade se mostrou mais baixa na maior pressão avaliada (30,0 atm), apresentando seus maiores valores para 25,0 atm. Na pressão mais baixa, observaram-se variações de tendência ao longo do processo. A diminuição de seletividade na maior temperatura avaliada (573 K) está relacionada à ocorrência de reações secundárias. Na Figura 5.21 são apresentadas as evoluções do rendimento em metanol, sobre os quais foram avaliados os efeitos da pressão nas temperaturas de 473 K, 523 K e 573 K a 200 RPM.

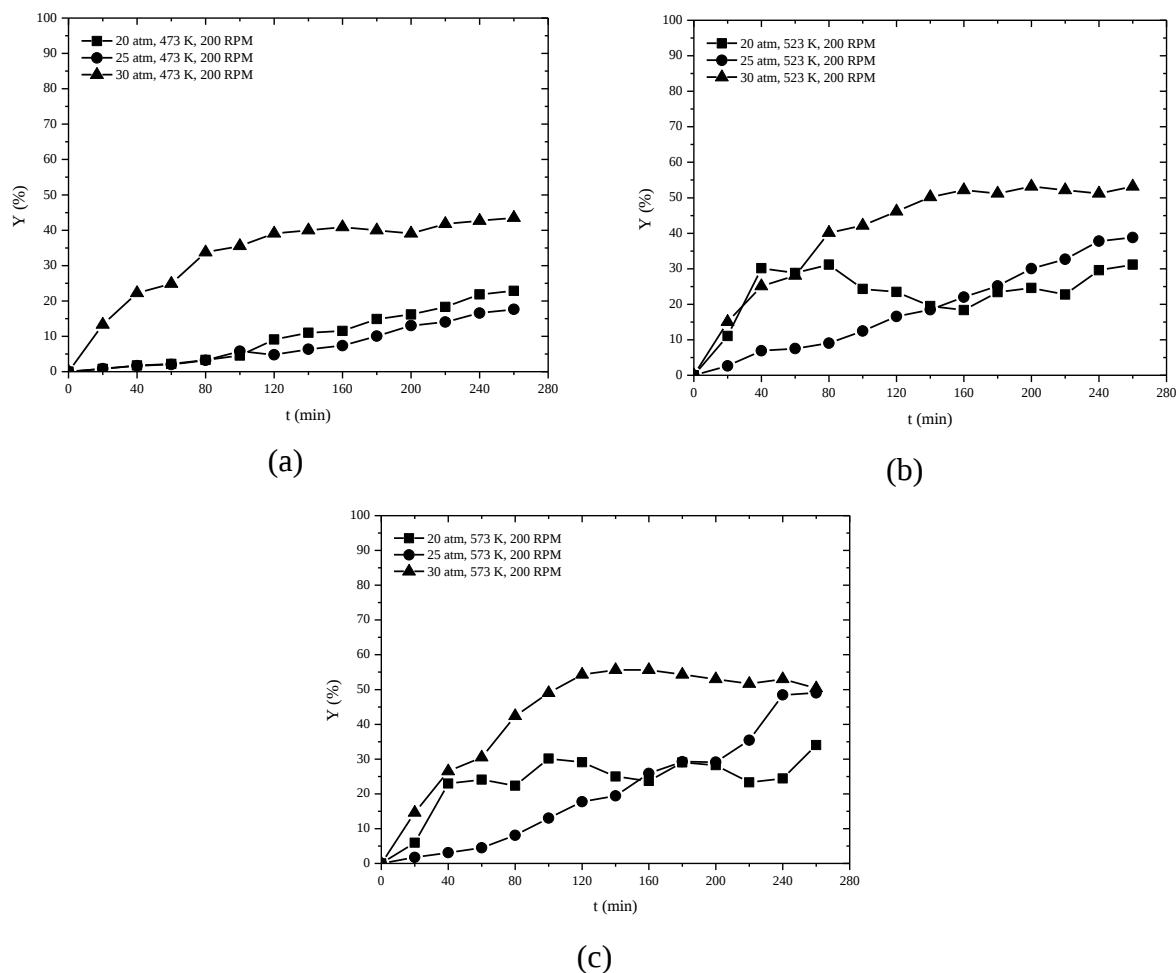


Figura 5.21 – Evoluções do rendimento em metanol. Processo de síntese do metanol via gás de síntese. Efeitos da pressão: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: KATALCO_{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 200 RPM, rotação do cesto catalítico.

As evoluções dos rendimentos em metanol se mostraram crescentes ao longo da operação de síntese do metanol. Maiores valores de rendimento foram observados no sentido do aumento da pressão e da temperatura do processo. Rendimentos próximos a 60% foram obtidos nas condições avaliadas de 30,0 atm e 573 K.

5.3.3 Avaliações da Síntese do Metanol: Efeitos da Transferência de Massa Externa

Os efeitos de transferência de massa externa à partícula de catalisador foram quantificados através do comportamento fluidodinâmico do processo. Avaliações foram conduzidas a pressão e temperatura constantes (30,0 atm e 473 K), sob velocidades de rotação

do cesto catalítico de 0 RPM, 400 RPM, 600 RPM e 800 RPM, como apresentadas na Figura 5.22.

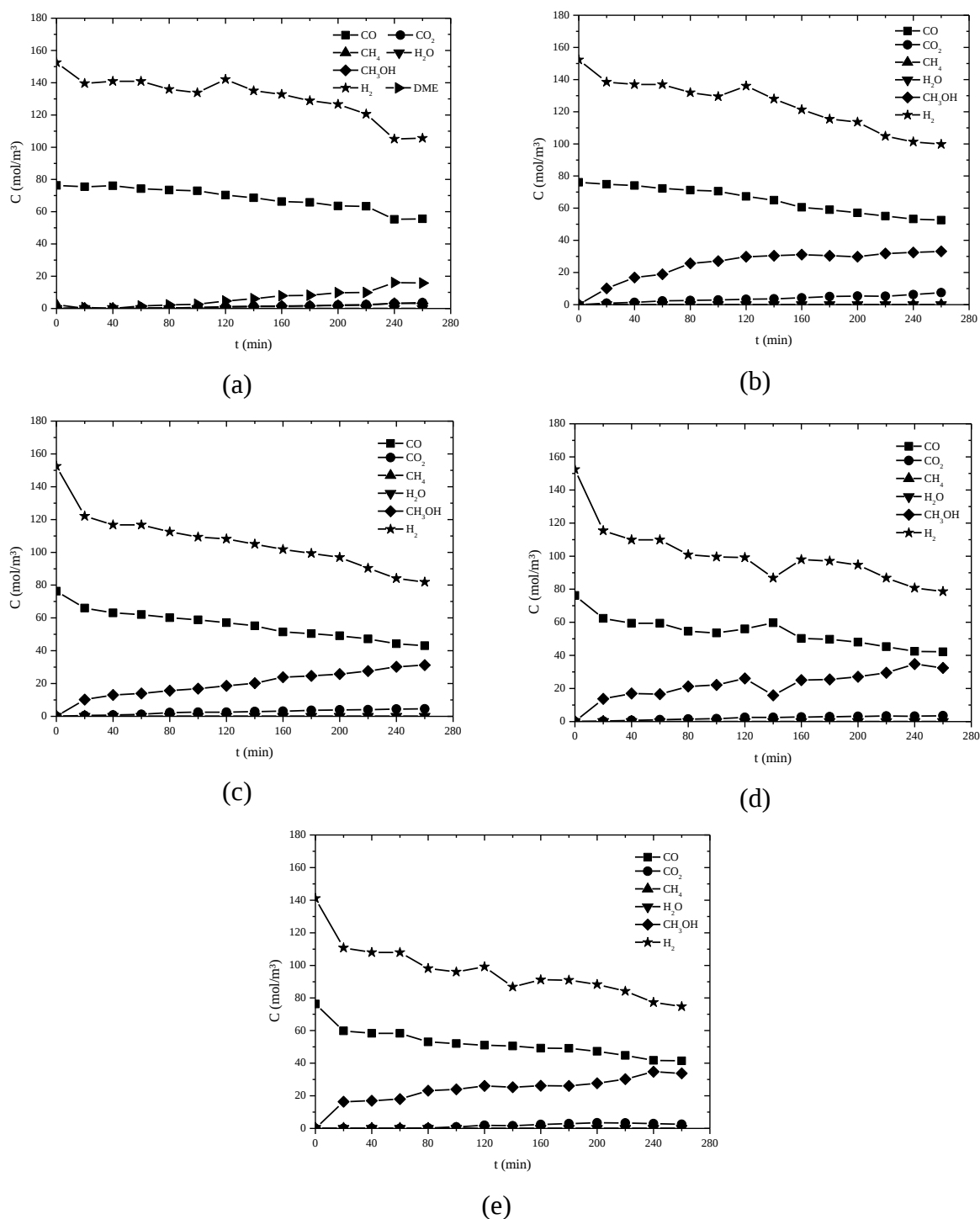


Figura 5.22 – Evolução das concentrações dos reagentes e produtos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 0 RPM, (b) 200 RPM, (c) 400 RPM, (d) 600 RPM e (e) 800 RPM. Condições: KATALCOJM 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 473 K, temperatura.

Com base nos resultados apresentados foi possível se observar a tendência de aumento de consumo do monóxido de carbono com o aumento da rotação do cesto catalítico. Aumentos da rotação do leito resultaram em diminuições das resistências na camada limite externa à partícula, permitindo maior acesso dos reagentes e retiradas dos produtos da superfície externa do catalisador. Esse comportamento tem influência significativa sobre a distribuição dos produtos. Com rotação nula do leito, observou-se formação de DME. Essa formação pode estar relacionada com a dificuldade do metanol se transferir para o meio fluido, depois de formado na superfície do catalisador, impedido parcialmente pela resistência à transferência de massa externa. Essa dificuldade proporciona contato prolongado entre o metanol e as fases ativas do catalisador, fazendo com que haja, portanto, formação de DME. Por outro lado, o aumento na rotação também implicou na redução da produção de dióxido de carbono.

De modo a complementar às determinações experimentais em termos de transferência de massa externa em função da rotação do leito catalítico, foram quantificados os efeitos de resistência através do número de Biot (ANEXO C). Para tal, investigou-se o consumo do monóxido de carbono, reagente limitante, ao longo do tempo, em diferentes velocidades de rotação do cesto catalítico. Na Figura 5.23 estão representadas as evoluções de concentração do monóxido de carbono nas diferentes velocidades de rotação operadas.

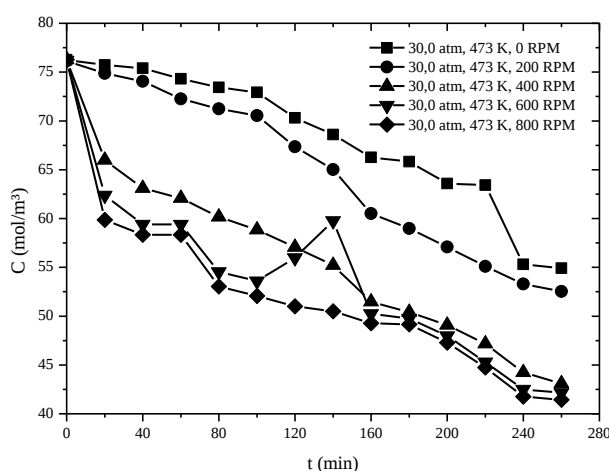


Figura 5.23 – Evoluções de concentração do monóxido de carbono. Efeitos da velocidade de rotação do cesto catalítico. Condições: KATALCOJM 51-8, catalisador comercial; 3,11 mm, diâmetro da partícula; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 473 K, temperatura.

Segundo o conjunto de dados apresentados na Figura 5.23, constatou-se o aumento do consumo de monóxido de carbono devido à elevação da velocidade de rotação do cesto

catalítico. Os resultados indicaram que o aumento do consumo se dá de forma mais significativa até 600 RPM, a partir da qual esse passa a ser insignificante. As velocidades iniciais em de consumo do monóxido de carbono e produção de metanol, em função da velocidade de rotação, estão apresentadas na Figura 5.24.

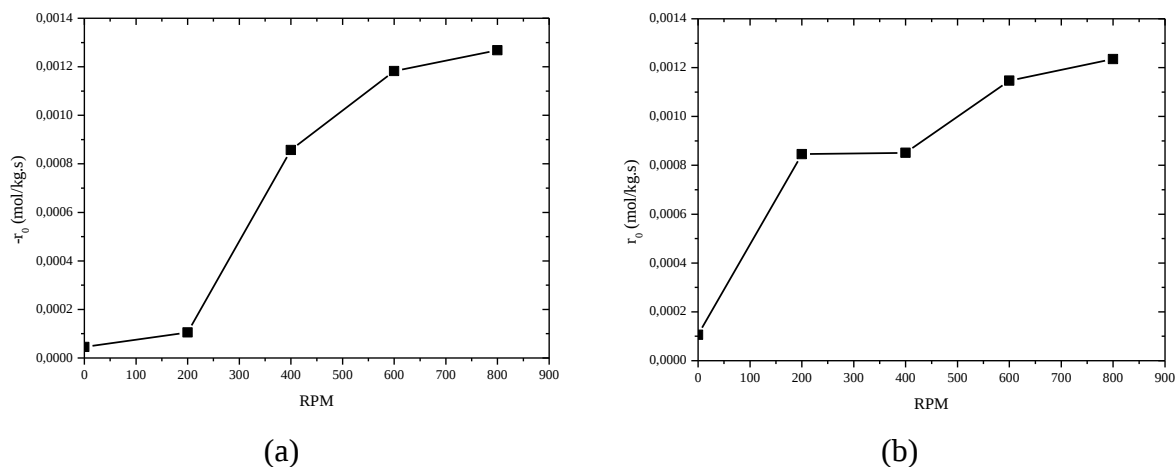


Figura 5.24 – Velocidades iniciais em função da velocidade de rotação: (a) consumo do monóxido de carbono e (b) produção de metanol. Condições: KATALCOJM 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 473 K, temperatura.

As evoluções das velocidades iniciais de consumo do monóxido de carbono e produção do metanol, em função da velocidade de rotação do leito catalítico, confirmaram que as variações observadas não são mais significativas a partir de 600 RPM. Na sequência, visando à quantificação dos efeitos de transferência de massa nas operações, foram calculados para o monóxido de carbono (Tabela 5.6) os valores médios da difusividade binária, do coeficiente de transferência de massa externo, das resistências às transferências de massa externa e interna à partícula de catalisador e do número de Biot.

Tabela 5.6 – Valores médios do número de Biot para o monóxido de carbono.

u_r (RPM)	$D_{e,CO} \times 10^5$ (m ² /s)	$K_{m,CO-He}$ (m/s)	R_{int} (s/m)	R_{ext} (s/m)	Bi
0	6,19	0,04	8,46	25,38	0,33
200	6,55	1,59	8,05	0,63	12,69
400	7,65	2,47	6,94	0,41	16,69
600	7,91	3,14	6,72	0,32	20,49
800	8,19	3,75	6,48	0,27	23,63

Observaram-se pequenas variações nos valores da difusividade binária, ocorrendo na faixa de baixas ordens de grandeza ($10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$), o que se justifica que os fenômenos internos à estrutura porosa do catalisador, não estão sujeitos aos efeitos devidos à agitação. Estes efeitos seguiram a direção de aumento do coeficiente de transferência de massa externa à partícula com aumento na velocidade de rotação do leito. Os valores do número de Biot apresentaram significativo aumento com uso de rotação do cesto catalítico, passando do valor nulo sem rotação para 23,63 a 800 RPM. Nas operações com velocidades de rotação superiores a 600 RPM (Figura 5.23) os efeitos de redução das resistências à transferência externa se mantiveram, visto que estas já haviam sido eliminadas. Assim, adotou-se o correspondente valor do número de Biot ($Bi = 20$) como limite inferior, a partir do qual a resistência envolvida pode ser desprezada. Nessas condições, definiu-se a condição satisfatória de velocidade de rotação para o sistema como sendo igual a 600 RPM.

5.3.4 Avaliação Fluidodinâmica e Determinação da Região de Operação do Processo Catalítico de Síntese do Metanol

Avaliações fluidodinâmicas foram conduzidas para determinação da região operacional do processamento da síntese do metanol. Para tal, foram estimados os valores médios da densidade do He, viscosidade do He, velocidade tangencial e número de Reynolds da partícula em função da velocidade de rotação do cesto catalítico. As grandezas relacionadas ao hélio se devem à sua utilização como meio inerte em excesso contendo os gases de reação. Os valores das grandezas estimadas se encontram apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Valores médios da densidade do He, viscosidade do He, velocidade tangencial e número de Reynolds da partícula.

u_r (RPM)	u_t (m/s)	ρ_{He} (kg/m ³)	$\mu_{\text{He}} \times 10^5$ (Pa.s)	Re_p	Regime
0	0,00	2,04	1,23	0	-
200	0,33	2,92	1,97	153	Transitório
400	0,67	2,54	1,97	268	Transitório
600	1,00	2,54	1,97	402	Transitório
800	1,33	2,52	1,97	529	Turbulento

Os resultados observados indicaram que a região de regime turbulento foi atingida para a velocidade de rotação do leito de 800 RPM. Velocidades de rotação entre 200 RPM e 600 RPM situaram o sistema na região de operação em regime transitório. A criação de turbulência é necessária à redução da camada limite externa à partícula, contudo, não se faz obrigatória que uma redução satisfatória dessa camada necessite de operação em regime turbulento, como observado em avaliações anteriores.

5.3.5 Determinação do Regime de Operação do Processo Catalítico de Síntese Direta do Metanol

Os valores do módulo de Thiele modificado, Equação (3.19), quantificados para o monóxido de carbono, reagente limitante, nas condições: 30,0 atm, pressão; 473 – 573 K, temperatura; 10,0 g, catalisador comercial; 3,11 mm, diâmetro da partícula; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 1,45 cm³/g, densidade do catalisador (alumina pura); 0,55, porosidade interna; 1,22, tortuosidade, encontram-se apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Valores do módulo de Thiele modificado.

T (K)	C _{CO} (mol/m ³)	-r _{ap,CO} (mol/m ³ .s)	D _{CO-He} × 10 ⁵ (m ² /s)	D _{K,CO} × 10 ⁶ (m ² /s)	D _{e,CO} × 10 ⁷ (m ² /s)	φ* × 10 ⁶
473	62,38	0,0115	7,91	1,50	6,61	1,30
523	51,56	0,0213	8,82	1,57	6,96	2,60
573	42,34	0,0297	9,52	1,65	7,29	4,09

Os resultados indicam domínio dos efeitos intrapartícula na síntese direta do metanol via gás de síntese pela reação química, devido aos baixos valores do módulo de Thiele modificado. Dessa forma, dentro das condições adotadas de rotação do cesto catalítico, pressão e temperatura, excluídos os efeitos de transferência de massa interna e externa, pode-se relacionar o tempo de reação diretamente com a velocidade de reação na superfície.

5.3.6 Estudo termodinâmico da síntese do metanol nas condições operacionais utilizadas via uso do catalisador comercial

Recorrendo-se às avaliações termodinâmicas segundo os valores das constantes de equilíbrio das etapas reacionais envolvidas no processo de síntese do metanol, foram determinadas condições de operação limitantes de temperatura e pressão. Na Tabela 5.9 se encontram confrontados os resultados experimentais e os valores calculados segundo as predições obtidas a partir das condições de equilíbrio termodinâmico. As conversões do monóxido de carbono e do hidrogênio, a seletividade e o rendimento em metanol foram comparados nas condições: KATALCO_{JM} 51-8, catalisador comercial; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 523 K, temperatura; 200 RPM, rotação do leito catalítico.

Tabela 5.9 – Resultados experimentais versus valores calculados de equilíbrio. Conversões do monóxido de carbono e do hidrogênio, rendimento e seletividade do metanol.

Variável	Valores (%)		
	Calculado		Experimental*
	Mínimo	Máximo	
X_{CO}	0	89	86,25
X_{H_2}	0	99	95,54
S_{CH_3OH}	29	100	70,03
Y_{CH_3OH}	25	100	38,98

* Valor médio

Os valores apresentados indicam as limitações termodinâmicas do processo impostas pelas condições de equilíbrio, nos limites das quais ficaram situados os resultados experimentais. Contudo, deve-se ressaltar que o estudo termodinâmico executado se caracteriza como simplificado para a abordagem do problema no nível global das possibilidades das etapas reacionais, sendo rígido na concepção das faixas avaliadas. De forma prática, as interações entre os diversos componentes, considerando-se que a mistura não é perfeita como adotada, ampliariam a faixa de possibilidades de obtenção dos componentes.

5.4 SÍNTESE DOS CATALISADORES DE COBRE/ZINCO SUPORTADOS EM γ -ALUMINA ATRAVÉS DE IMPREGNAÇÃO ÚMIDA

A síntese dos catalisadores de cobre/zinco suportados em γ -alumina foi realizada levando-se em consideração as características do suporte. O ponto isoelétrico e as propriedades texturais da γ -alumina foram determinados, pois exercem influência sobre a quantidade de fase ativa depositada, sendo um parâmetro importante na preparação dos catalisadores. Análise de difração de raios-x identificaram as fases presentes nos catalisadores preparados. Análise de absorção atômica quantificaram as fases ativas sobre o suporte catalítico, enquanto que uma análise textural determinou as características de superfície do catalisador produzido.

5.4.1 Características texturais da γ -alumina

Na síntese dos catalisadores de Cu/Zn se utilizou uma γ -alumina em pellets (Degussa-Evonik, diâmetro médio: 3,0 mm), devido à necessidade de partículas de catalisador maiores do que a abertura do cesto catalítico (2,5 mm). As características texturais da γ -alumina usada foram determinadas via método de Brunauer-Emmett-Teller – BET (área superficial), método de Barrett-Joyner-Halenda – BJH (volume de poros e distribuição de tamanho de poros) e método t-plot (volume de microporos), fazendo-se uso do porosímetro ASAP 2020 – Micromeritics (N₂ a 77 K), tendo seus valores apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Características texturais da γ -alumina utilizada como suporte para os catalisadores de Cu/Zn produzidos.

Descrição	Valor
A_p (m ² /g)	220,16
V_{poro} (cm ³ /g)	0,40
$V_{\mu\text{poro}}$ (cm ³ /g)	0,18
d_{poro} (Å)	78,65

Os resultados indicaram que a γ -alumina utilizada apresentou área superficial semelhante àquelas observadas na literatura (DO, 1998). O domínio do volume de poros foi

estabelecido na região que abrange os mesoporos e os macroporos, verificado pelos valores do diâmetro médio de poros (72,80 Å).

5.4.2 Determinação do ponto isoelétrico da γ -alumina

A Figura 5.25 apresenta a intersecção entre a bissetriz e a curva de pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ para a γ -alumina utilizada na preparação dos catalisadores $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ produzidos nas condições: 0,1 g, massa de γ -alumina; 20,0 mL, volume de NaCl 0,1 M; pH 2 – 10.

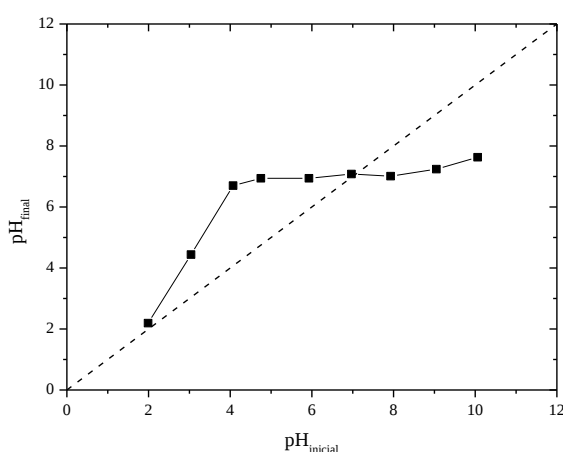
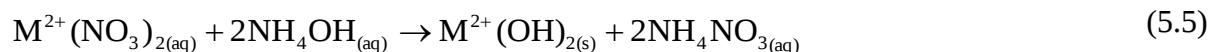


Figura 5.25 – Intersecção entre a bissetriz e a curva de pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ na determinação do ponto isoelétrico da γ -alumina.

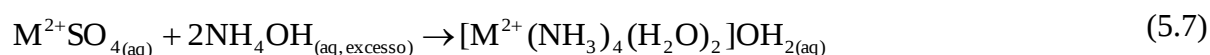
A intersecção entre as curvas indica que o valor do ponto isoelétrico para a γ -alumina se encontra na faixa de pH 7, representando que em pH da solução acima desse valor, a mesma deverá adsorver cátions. O pH da solução acima do ponto isoelétrico da γ -alumina é um dos parâmetros necessários para incorporação de cátions sobre a superfície do sólido.

5.4.3 Determinação dos precursores metálicos dos catalisadores $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$

A síntese dos catalisadores de cobre/zinco suportados em alumina se deu em estrito controle de pH. Determinado o valor do ponto isoelétrico da γ -alumina igual a 7 (sete), foi necessária a preparação de soluções dos metais precursores com pH superior a esse valor. Usando-se precursores de cobre e zinco constituídos em nitratos e cloretos, foi observada deposição de hidróxidos insolúveis quando ajustado o pH acima de 7,0 com hidróxido de amônio. As reações de formação do hidróxido precipitado são representadas segundo:



A precipitação de parte do metal precursor na forma de hidróxido limitaria a quantidade de metal depositada sobre a superfície do suporte. Houve então a necessidade da preparação de soluções de complexos. Considerando-se o uso de sulfatos de cobre e zinco, em detrimento de cloretos e nitratos, o excesso de hidróxido de amônio implicou em nova solubilização do precipitado de metal precursor. O resultado dessa adição é um complexo de cobre e zinco, com pH suficientemente alto capaz de superar o ponto isoelétrico do suporte. A reação de formação dos complexos está representada pela seguinte equação:



Dessa forma, foram adotados os precursores os sulfatos de cobre e zinco, para preparação dos catalisadores Cu/Zn/Al₂O₃. O pH das soluções foi ajustado acima do ponto isoelétrico da γ -alumina com hidróxido de amônio.

5.4.4 Método de preparação dos catalisadores Cu/Zn/Al₂O₃

Com a finalidade de se investigar a influência do método de preparação sobre a atividade dos catalisadores produzidos, diferentes teores (em massa) dos metais precursores foram escolhidos, conforme a Tabela 5.11.

Tabela 5.11 – Teores dos constituintes dos catalisadores Cu/Zn/Al₂O₃ preparados, utilizados na síntese do metanol a partir do gás de síntese.

Nomenclatura	% Cu	% Zn	% Al ₂ O ₃
C4-1	4,0	1,0	95,0
C4-2	4,0	2,0	94,0
C8-1	8,0	1,0	91,0

Os teores dos metais precursores adotados foram inferiores àqueles comumente praticados por outros autores (preparação via co-precipitação), na preparação de catalisadores semelhantes. Essa escolha se deve ao uso do método de preparação (teores máximos possíveis via impregnação úmida de 10% em peso), relativo à sua simplicidade. As respectivas quantidades dos precursores, em massa, utilizadas na preparação dos catalisadores estão apresentadas na Tabela 5.12. Foram preparados 15,0 g de cada catalisador, considerando-se um acréscimo de 10% em peso dos precursores metálicos, com a finalidade de compensar as perdas devido ao estabelecimento do equilíbrio.

Tabela 5.12 – Massas dos precursores utilizadas na preparação dos catalisadores Cu/Zn/Al₂O₃.

Nomenclatura	m _{CuSO₄} (g)	m _{ZnSO₄} (g)	m _{Al₂O₃} (g)
C4-1	1,71	0,43	12,25
C4-2	1,71	0,85	14,10
C8-1	3,42	0,43	13,65

Na preparação, as massas do sulfato de cobre e zinco foram adicionadas à erlenmeyers de 250 mL com 100 mL de água. A solução foi agitada até total solubilização dos sólidos. O pH foi verificado e constatado valor médio de 3,5 para as soluções. Hidróxido de amônio concentrado foi adicionado em gotas sob agitação constante da solução, quando foi verificada a precipitação dos hidróxidos insolúveis. A continuidade da adição do hidróxido implicou na completa solubilização do precipitado, e nova verificação constatou valor de pH igual a 11 (valor acima do ponto isoelétrico da γ -alumina). Adicionando-se, em seguida, a γ -alumina em pellets, verificou-se que o pH não se modificou. Os erlenmeyers foram posteriormente lacrados com filme plástico e mantidos sob constante agitação. Após 24 h, observou-se dissolução da γ -alumina.

Com o intuito de investigar a dissolução da γ -alumina, testes foram conduzidos para verificar se sua ocorrência foi exclusivamente devida ao atrito entre as partículas do suporte durante a agitação, ou também relacionada com o pH básico da solução. Grãos de alumina foram mantidos imersos em 50 mL de hidróxido de amônio concentrado, em repouso, durante 72 h, onde não se observou dissolução do suporte. Em nova preparação, as soluções foram deixadas em repouso por 1 semana, tempo adotado como suficiente para o estabelecimento do

equilíbrio de adsorção entre o adsorbato e o adsorvente. As soluções foram filtradas e os catalisadores preparados foram mantidos em estufa por 24 h a 333 K.

5.4.5 Ativação dos catalisadores Cu/Zn/Al₂O₃

Na sequência da preparação dos catalisadores, estimaram-se as condições de calcinação e redução necessárias às suas ativações. Na Tabela 5.13 se encontram representadas as possíveis reações de decomposição dos precursores e as respectivas entalpias e entropias de reação (LIDE, 2000).

Tabela 5.13 – Reações de decomposição dos precursores para os catalisadores Cu/Zn/Al₂O₃.

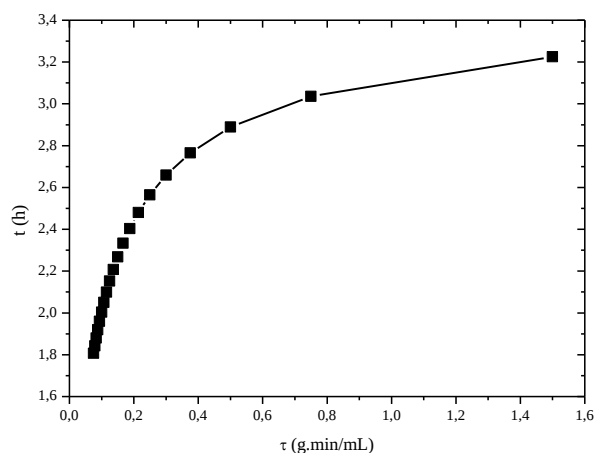
Reação	ΔH_R° (kJ/mol)	ΔS_R° (J/mol.K)	$T_{\text{calc,min}}$ (K)	$T_{\text{calc,máx}}$ (K)
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	104,55	190,17	549,77	1599,05
$\text{ZnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZnO} + \text{SO}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$	108,36	195,88	553,20	2248,11

Os resultados indicaram uma faixa de calcinação para os catalisadores preparados entre 549,77 K e 1599,05 K. Nessa região, a decomposição dos precursores para a formação dos óxidos é possível. Os valores estimados para faixa de calcinação pela metodologia adotada servem a uma indicação da região possível de calcinação, contudo, deve-se ressaltar que a abordagem se apresenta com simplificada para o processo, por desconsiderar reações secundárias, constando apenas da formação de uma fase de cada óxido e possíveis decomposições sucessivas dos produtos.

Foram estimadas as massas de óxidos conforme a metodologia de preparação adotada, sendo estas as máximas, visto que ocorrem perdas ao longo do processo de preparação, segundo os valores apresentados na Tabela 5.14. Na preparação de 15,0 g de cada catalisador, foram considerados acréscimos de 10% em massa dos precursores metálicos, com a finalidade de compensar as perdas devido ao estabelecimento do equilíbrio. As evoluções de tempo de redução mínimo do tempo de contato ($\tau = m_{\text{cat}}/Q$) estão apresentadas na Figura 5.26, nas condições: 15,0 g, massa do catalisador; 573 K, temperatura de redução; 1,0 atm, pressão.

Tabela 5.14 – Massas máximas dos óxidos estimadas para os catalisadores Cu/Zn/Al₂O₃.

Nomenclatura	m_{CuO} (g)	m_{ZnO} (g)
C4-1	0,60	0,15
C4-2	0,60	0,30
C8-1	1,20	0,30

**Figura 5.26** – Tempo de redução mínimo em função do tempo de contato entre o catalisador e o gás de redução (10% H₂/90% He).

O comportamento do tempo de redução apresentou tendência de crescimento com o aumento no tempo de contato. Admitindo vazão dos gases de redução inferiores a 200 mL/min, os valores dos tempos de contatos para os catalisadores produzidos se encontram compreendidos entre 0,015 g.min/mL e 0,008 g.min/mL, para os quais um tempo previsto de 3,2 h já seria suficiente.

A calcinação e a redução dos catalisadores foram realizadas *in situ*, com a massa de sólido mantida no cesto do reator. A massa de 10,0 g de catalisador foi calcinada sob corrente constante de 40 mL/min de hélio puro a 573 K e 600 RPM durante 6 horas, observando-se produção de água durante 4 h de operação. Durante o tempo restante de operação não se observou produção de água. Alguns autores realizaram calcinações de seus materiais na mesma condição praticada (BALTES *et al.*, 2008; KANG *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2010).

Operou-se então a redução (10% H₂/ 90% He), sob as mesmas condições de operação praticadas na calcinação. Foi observada formação de produtos (água e gases) apenas durante 2h decorridas do início da operação. Depois da calcinação e da redução, o sistema foi purgado com hélio, e finalmente mantido sob 10,0 atm de hélio entre operações cinéticas. Condições semelhantes de redução foram praticas por Zhang *et al.* (2010).

5.4.6 Caracterização dos catalisadores Cu/Zn/Al₂O₃

Assim como de forma prévia foi realizada para o catalisador comercial, procedeu-se com a caracterização dos catalisadores produzidos, com finalidade de se especificar as suas propriedades de importância catalítica. Análises de difrações de raios-x foram conduzidas no Diffractometer Rigaku Ultima, operando nas mesmas condições praticadas para o catalisador comercial, resultando do difratograma apresentado na Figura 5.27.

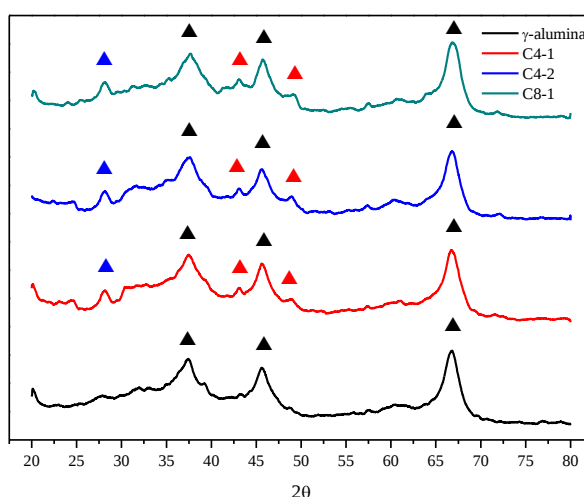


Figura 5.27 – DRX dos catalisadores produzidos: (▲) ZnO; (▲) Cu; (▲) γ -alumina.

Foram observadas via análise, em comparação com o difratograma da γ -alumina, a presença do Cu, ZnO e da própria γ -alumina, nos catalisadores produzidos. Possivelmente, outras fases do cobre podem ter sido produzidas, contudo estas não foram observadas para possível identificação. Em seguida, com a finalidade da quantificação das fases ativas observadas, foram realizadas análises por espectrofotometria de absorção atômica, conduzidas no Atomic Absorption Spectrophotometer (Shimadzu AA-6300), resultando nas porcentagens (em massa) apresentadas na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Absorção atômica dos catalisadores de Cu/Zn produzidos via impregnação úmida.

Catalisador	Cu (%)	Zn (%)
C4-1	2,27	0,74
C4-2	2,23	1,21
C8-1	3,94	0,68

Os resultados indicaram, para todos os casos observados, incorporações das fases ativas inferiores àquelas estabelecidas para os catalisadores preparados. Os percentuais observados de incorporação de Cu foram de 57%, 56% e 49% do valor desejado, para os catalisadores C4-1, C4-2 e C8-1, respectivamente. Esses valores intermediários podem estar associados aos efeitos difusivos devido ao uso de partículas em forma de pellets. Os percentuais de incorporação do Zn foram maiores do que os apresentados para o Cu, com valores de 74%, 61% e 68% para os catalisadores C4-1, C4-2 e C8-1, respectivamente. Esses valores representam uma maior afinidade entre o Zn e a γ -alumina, comparada ao Cu, considerando-se uma adsorção ocorrendo com possível competição entre sítios ativos. As características texturais dos catalisadores produzidos encontram seus valores apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 – Características texturais dos catalisadores de Cu/Zn produzidos.

Catalisador	A_p (m ² /g)	V_{poro} (cm ³ /g)	$V_{\mu\text{poro}}$ (cm ³ /g)	d_{poro} (Å)
C4-1	207,51	0,38	0,17	76,65
C4-2	203,60	0,38	0,17	75,58
C8-1	199,48	0,37	0,16	75,41

Os resultados indicaram a diminuição da área superficial com o aumento da incorporação de metais, relativa ao valor observado para a γ -alumina (220,16 m²/g). O volume de poros não sofreu significativa alteração dos seus valores, enquanto que, os valores do diâmetro médio de poros sofreu pequena redução, relativa à obstrução que as partículas de metais, agora depositadas sobre a superfície, oferecem a passagem das moléculas de N₂.

5.5 AVALIAÇÃO CINÉTICO-OPERACIONAL DOS CATALISADORES Cu/ZnO/AlO₃ EM REATOR DE MISTURA COM LEITO FIXO DINÂMICO

A avaliação cinética dos catalisadores Cu/Zn/Al₂O₃ preparados foi conduzida nas melhores condições de operação observadas com uso do catalisador comercial. Foram realizadas investigações sobre a atividade dos catalisadores em termos da influência do teor de cobre e zinco, bem como sobre a conversão de monóxido de carbono, rendimento e seletividade a metanol. Modificações na temperatura permitiram a determinação dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio, pelos ajustes dos dados experimentais aos modelos cinéticos segundo a formulação de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, com validação estatística via determinação do coeficiente de correlação e aplicação do teste de aderência.

5.5.1 Avaliações cinético-operacionais do processo de síntese do metanol com os catalisadores Cu/Zn/Al₂O₃ em operação descontínua

As avaliações cinético-operacionais do processo de síntese do metanol com os catalisadores preparados foram conduzidas a 30,0 atm e 600 RPM, em operações descontínuas. Os efeitos da modificação na temperatura, dentro da faixa de operação previamente estabelecida com o uso do catalisador comercial (473 – 573 K), foram avaliados para as operações com o catalisador C4-1 (2,27% Cu/0,74% Zn/ γ -Al₂O₃) e estão apresentados na Figura 5.28, segundo as evoluções das concentrações dos componentes no meio reacional.

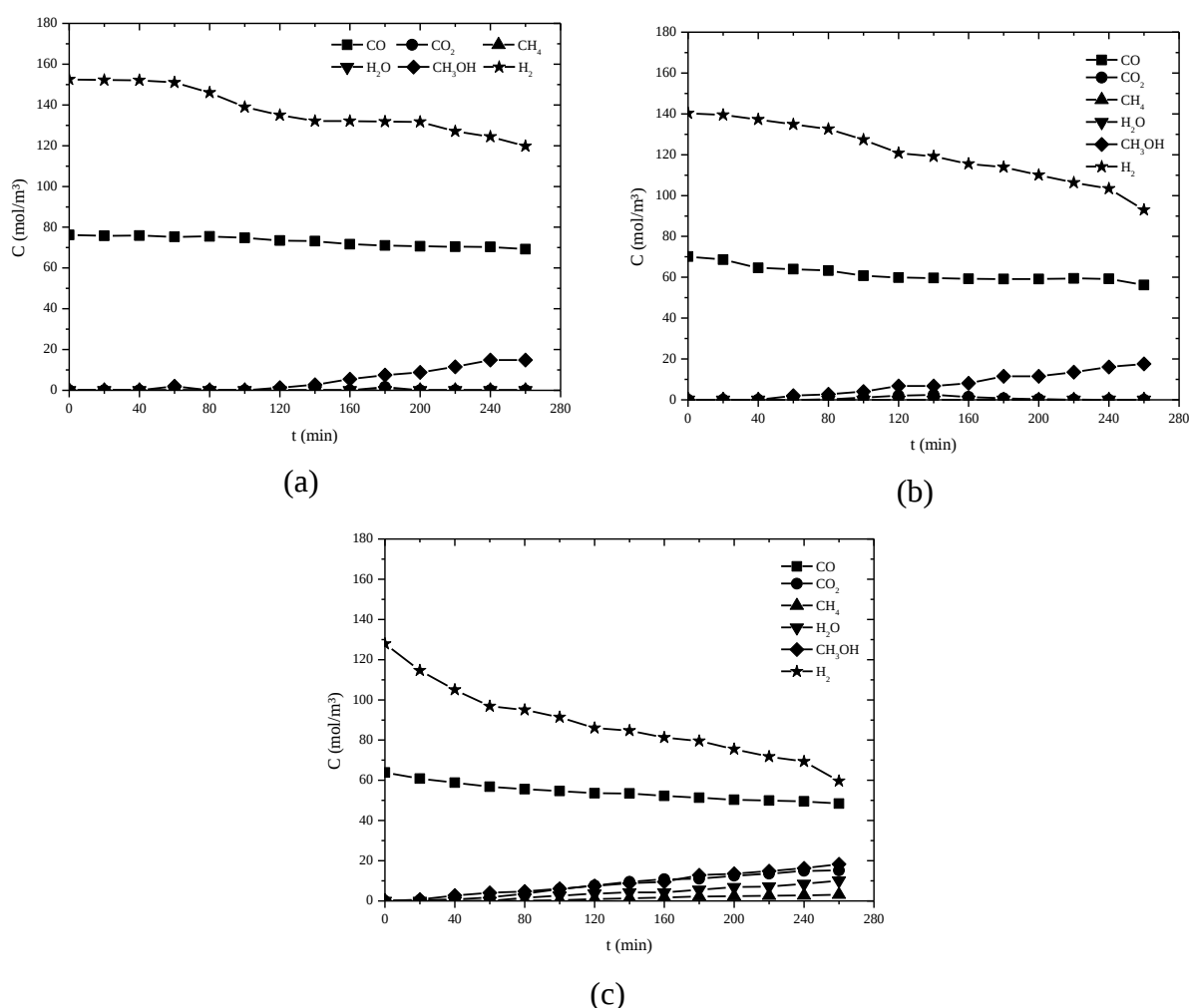


Figura 5.28 – Evolução das concentrações de reagentes e produtos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: C4-1, catalisador; 3,11 mm, diâmetro da partícula; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

Observou-se atividade catalítica no catalisador C4-1 (2,27% Cu/0,74% Zn/ γ -Al₂O₃) na síntese do metanol, mesmo com pequena quantidade de fase ativa sobre a γ -alumina. O aumento da temperatura implicou em aumento no consumo de monóxido de carbono e na formação de produtos. Contudo, houve também diminuição na seletividade a metanol, com formação de produtos indesejados (CO₂, CH₄, H₂O) conforme observado a 573 K. A desativação catalítica esteve relacionada também à produção de CO₂ via reação reversa de Boudouard. Esse comportamento se apresentou como insignificante nas temperaturas inferiores a 573 K, indicando boa estabilidade catalítica nessas condições.

Tendo-se formulado um segundo catalisador com mais elevada composição em zinco C4-2 (2,23% Cu/1,21% Zn/ γ -Al₂O₃), foram realizadas avaliações para a síntese do metanol na faixa de temperatura (473 – 573 K), cujos resultados estão apresentados na Figura 5.29.

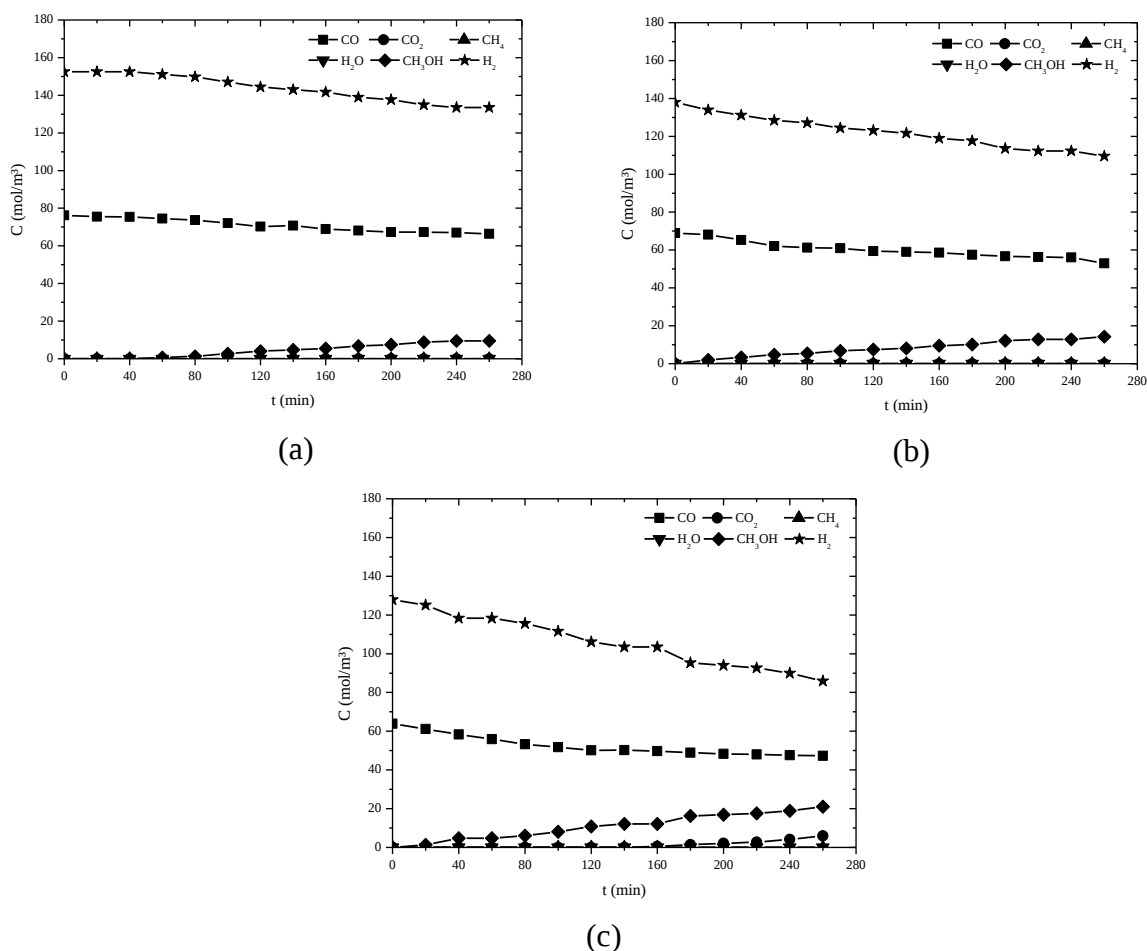


Figura 5.29 – Evolução das concentrações de reagentes e produtos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: C4-2, catalisador; 3,11 mm, diâmetro da partícula; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão, 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

Segundo a atividade catalítica observada com o uso do catalisador C4-2, comparada ao catalisador C4-1, o sistema com aproximadamente o dobro do teor de zinco se mostrou mais estável, representado pela menor produção de dióxido de carbono e a uma reduzida formação de carbono. Pequenas produções de outros produtos foram observadas, compondo 22% do total produzido, indicando que o aumento no teor de zinco proporcionou melhor seletividade a metanol, visto que, para o catalisador C4-1, os produtos indesejados de reação foram 61% do total produzido. Não foram observadas significativas produções de metano e água.

Verificando-se os efeitos de maiores teores de cobre no catalisador Cu-Zn, foi formulado um catalisador C8-1 (3,94% Cu/0,68% Zn em massa/ γ - Al_2O_3). Na presença deste catalisador foi feita a avaliação do processo de síntese do metanol na faixa de temperatura 473 – 573 K, cujas evoluções de concentração estão apresentadas na Figura 5.30.

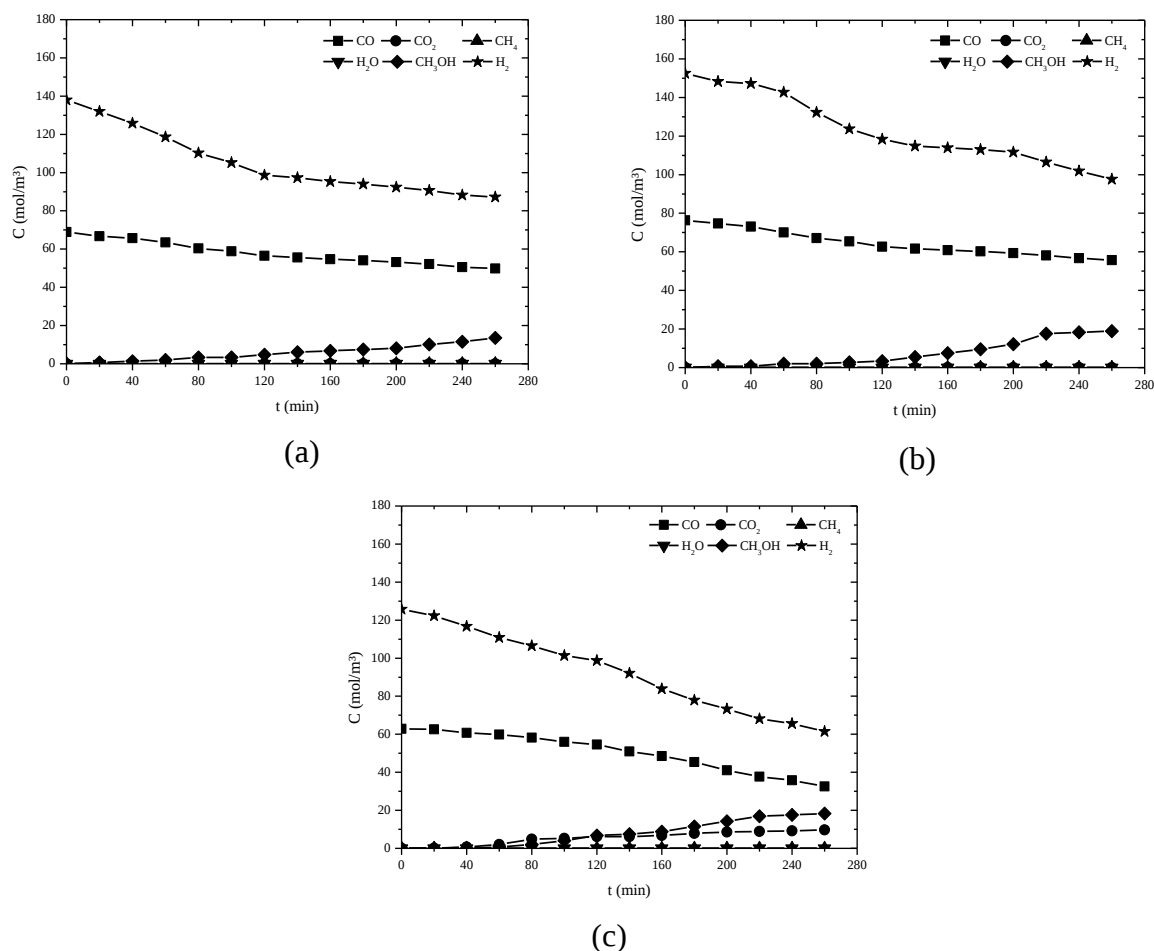


Figura 5.30 – Evolução das concentrações de reagentes e produtos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: C8-1, catalisador; 3,11 mm, diâmetro da partícula; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

Constatada a atividade catalítica para o catalisador C8-1, de forma comparativa com os outros sistemas, verificou-se que ele apresentou o maior consumo de monóxido de carbono. Como para os demais catalisadores, observaram-se via formação de dióxido de carbono, efeitos de desativação, particularmente na temperatura de 573 K. Esse comportamento indica que nessa condição a estabilidade catalítica de todos os materiais produzidos esteve comprometida, incluindo aquela do catalisador comercial. Também, as formações de metano e água se mostraram insignificantes, comparadas à produção direta de metanol e monóxido de carbono via reação reversa de Boudouard.

Um comparativo, em termos da conversão do monóxido de carbono, está representado na Figura 5.31, obtido das avaliações da síntese do metanol com os catalisadores C4-1, C4-2, C8-1 e comercial (KATALCO_{JM} 51-8) nas condições de 30,0 atm, 473 – 573 K e 600 RPM.

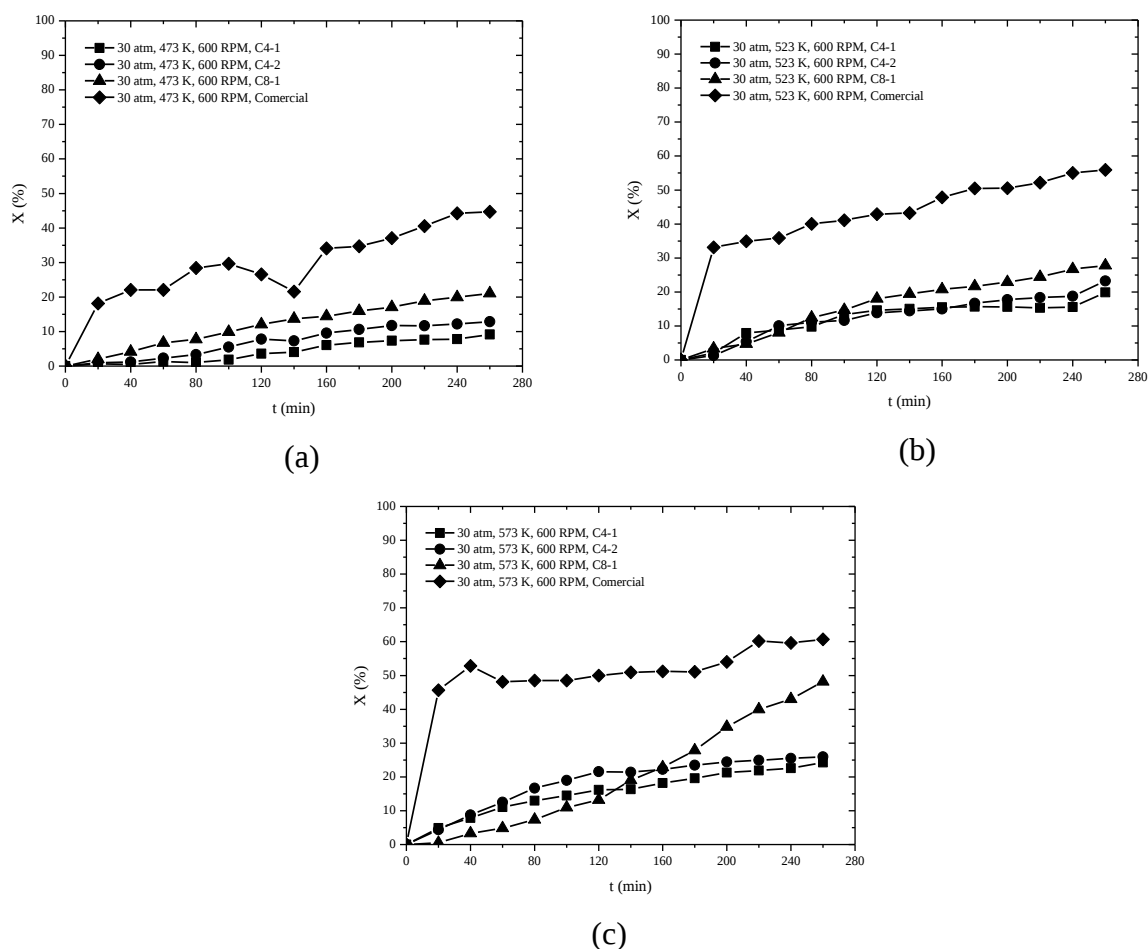


Figura 5.31 – Evoluções da conversão de monóxido de carbono. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: C4-1, C4-2, C8-1 e comercial, catalisadores; 3,11 mm, diâmetro da partícula; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

Os resultados indicaram aumento da conversão de monóxido de carbono com o incremento da temperatura. Aumentos nos teores de cobre e zinco nos catalisadores também resultaram em aumentos no consumo do monóxido de carbono. O catalisador comercial apresentou maior conversão de monóxido de carbono em todas as temperaturas, comparado aos catalisadores produzidos. No seu caso, a atividade catalítica já foi significativa desde o início da reação. Na temperatura de 573 K, destacou-se o comportamento do catalisador C8-1, que apresentou aumento significativo de consumo do monóxido de carbono (alcançando 50% no final da reação), com tendência a se igualar ao do catalisador comercial (60% no final da reação) em maiores tempos de reação. Na Figura 5.32, evoluções de rendimento em metanol são apresentadas para os catalisadores C4-1, C4-2, C8-1 e comercial nas condições de síntese praticadas de 30,0 atm, 473 – 573 K e 600 RPM.

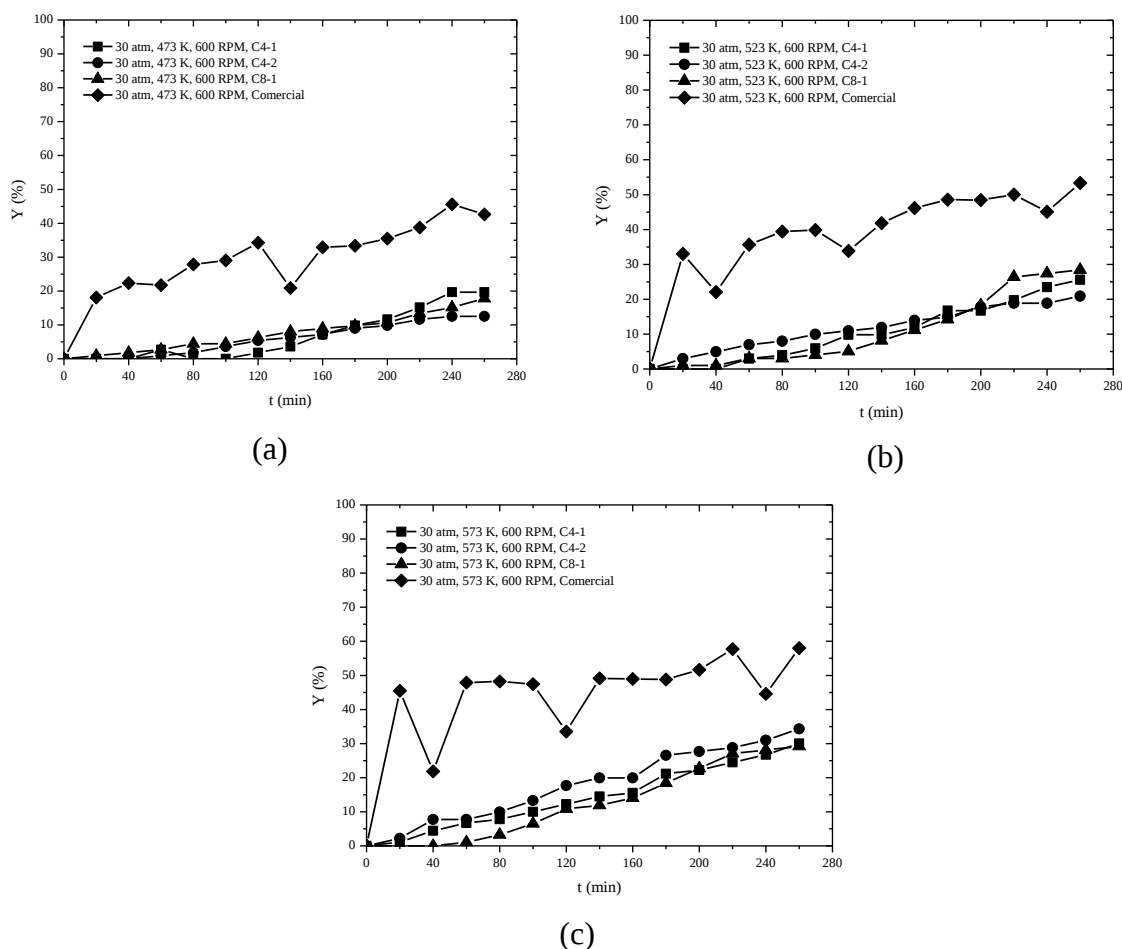


Figura 5.32 – Evoluções do rendimento em metanol. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: C4-1, C4-2, C8-1 e comercial, catalisadores; 3,11 mm, diâmetro da partícula; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão. 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

Observou-se que o rendimento em metanol aumentou com a elevação da temperatura de operação. O catalisador comercial (KATALCO_{JM} 51-8) apresentou maior rendimento em metanol relativo ao uso dos catalisadores produzidos, com valores compreendidos entre 42% e 59%. Entre os catalisadores produzidos, os comportamentos em termos de rendimento foram semelhantes, com valores que variaram entre 13% e 35%.

No processamento da síntese do metanol com os catalisadores C4-1, C4-2, C8-1 e comercial (KATALCO_{JM} 51-8), as evoluções do consumo do monóxido de carbono significaram produções do metanol e de outros produtos, indicadores de reações laterais. Na mistura produto, a presença do metanol se justificou pela sua seletividade, influenciada pela temperatura de operação do sistema catalítico utilizado. Na Figura 5.33, estão apresentadas as evoluções da seletividade a metanol, obtidas a 30,0 atm, 473 – 573 K e 600 RPM.

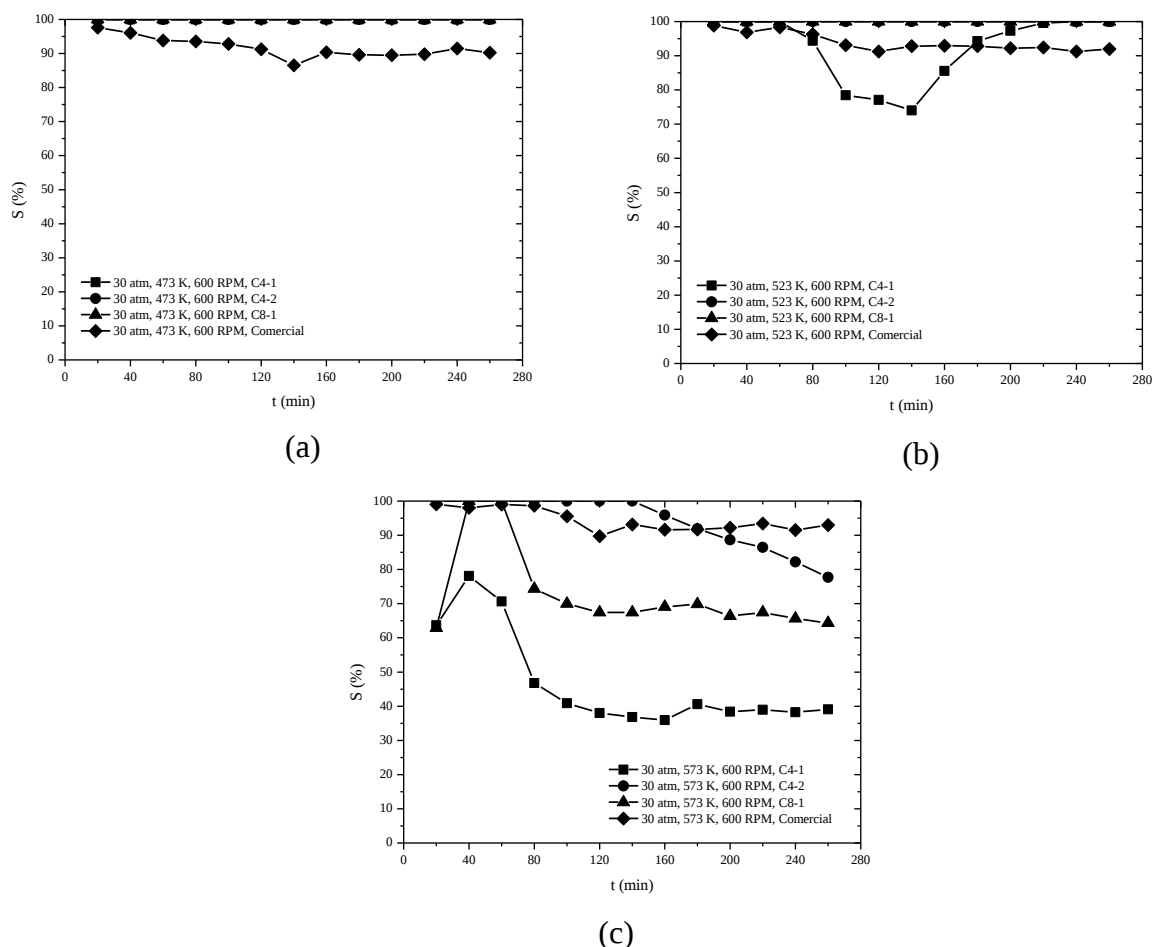


Figura 5.33 – Evoluções da seletividade a metanol. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: C4-1, C4-2, C8-1 e comercial, catalisadores; 3,11 mm, diâmetro da partícula; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

Os resultados mostraram que a seletividade a metanol foi fortemente influenciada pela temperatura de operação, ocorrendo uma diminuição de seus valores com a elevação da temperatura de operação. Nas temperaturas de 473 K e 523 K, todos os catalisadores mantiveram as atividades, com seletividades do metanol superiores a 80%. Na temperatura de 573 K, as seletividades do metanol com os catalisadores C4-2 e C8-1 atingiram valores entre 40% e 80%, mostrando-se mais sensíveis à temperatura do que o catalisador comercial (Tabela 5.17), nas condições: catalisadores C4-1, C4-2, C8-1 e comercial (KATALCO_{JM} 51-8); 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 573 K, temperatura; 600 RPM, rotação do leito catalítico. A faixa de sensibilidade média para reação processada a 573 K foi determinada pela razão entre o desvio padrão e o tempo total de reação.

Tabela 5.17 – Efeitos da temperatura sobre a sensibilidade média da seletividade a metanol.

Catalisador	Faixa de sensibilidade média (%/min)
C4-1	$\pm 0,0006$
C4-2	$\pm 0,0003$
C8-1	$\pm 0,0005$
KATALCO _{JM} 51-8	$\pm 0,0001$

De acordo com o observado, o aumento do teor de zinco teve efeito de reduzir a sensibilidade média da seletividade a metanol pela metade nos catalisadores formulados. O aumento do teor de cobre não proporcionou grandes modificações.

Comparando-se os resultados observados, obtidos com os catalisadores formulados e o catalisador comercial, pôde-se recomendar a temperatura de 523 K para operação da síntese do metanol via gás de síntese em processo descontínuo a 30,0 atm e 600 RPM. Dentre os catalisadores produzidos, ficou indicado o uso do C8-1, possuidor de maior quantidade de cobre. Maiores quantidades de cobre representam mais fase ativa presente sobre a superfície do suporte, enquanto que o papel do zinco é promover a dispersão da fase ativa, conforme representado previamente pela Figura 2.7 (KASATKIN *et al.*, 2007 *apud* DE JONG, 2009). Os resultados indicaram que 1% de zinco já promoveu suficientemente a dispersão do cobre, contudo, o método de preparação também exerce significativa influência sobre o tamanho e a dispersão dos cristalitos. Nesse contexto, os sistemas co-precipitados fornecem materiais com maiores dispersões comparados aos demais métodos de preparação (DE JONG, 2009).

5.5.2 Determinação dos parâmetros cinéticos e adsorptivos via modelagem matemática fenomenológica do processo de síntese do metanol via gás de síntese em operação descontínua

Os valores do módulo de Thiele modificado, quantificados para o monóxido de carbono, nas condições: 30,0 atm, pressão; 473 – 573 K, temperatura; 10,0 g, catalisadores C4-1, C4-2 e C8-1; 3,0 mm, diâmetro da partícula; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 1,45 cm³/g, densidade do catalisador (alumina pura); 0,55, porosidade interna; 1,22, tortuosidade, encontram-se apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.18 – Valores do módulo de Thiele modificado.

Parâmetro	C4-1			C4-2			C8-1		
	473 K	523 K	573 K	473 K	523 K	573 K	473 K	523 K	573 K
$C_{CO} \times 10^{-1}$ (mol/m ³)	7,58	6,87	6,08	7,55	6,81	6,11	7,60	6,67	6,28
$-r_{ap,CO} \times 10^2$ (mol/m ³ .s)	0,38	1,22	2,59	0,59	0,73	2,32	1,30	1,92	2,65
$D_{CO-He} \times 10^5$ (m ² /s)	7,91	8,82	9,52	7,91	8,82	9,52	7,91	8,82	9,52
$D_{K,CO} \times 10^6$ (m ² /s)	1,50	1,57	1,65	1,50	1,57	1,65	1,50	1,57	1,65
$D_{e,CO} \times 10^7$ (m ² /s)	6,61	6,96	7,29	6,61	6,96	7,29	6,61	6,96	7,29
$\phi^* \times 10^6$	0,35	1,12	2,49	5,49	6,75	2,22	1,20	1,81	2,46

Os baixos valores observados para o módulo de Thiele modificado, calculado para os catalisadores produzidos, indicam o estabelecimento do regime químico de operação. Nessas condições, o processo de síntese, assim como previamente avaliado para o catalisador comercial, também é dominado pela etapa de reação, que se processa vagarosamente em relação à difusão.

Visando a quantificação dos parâmetros cinéticos e adsorptivos, fez-se uso da modelagem matemática fenomenológica para ajuste dos dados experimentais aos modelos propostos. Foram avaliados os catalisadores preparados, em operação descontínua, nas condições: 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 473 – 573 K, temperatura. Na Figura 5.34 estão apresentados os perfis resultantes dos ajustes dos dados experimentais obtidos via uso do catalisador C4-1.

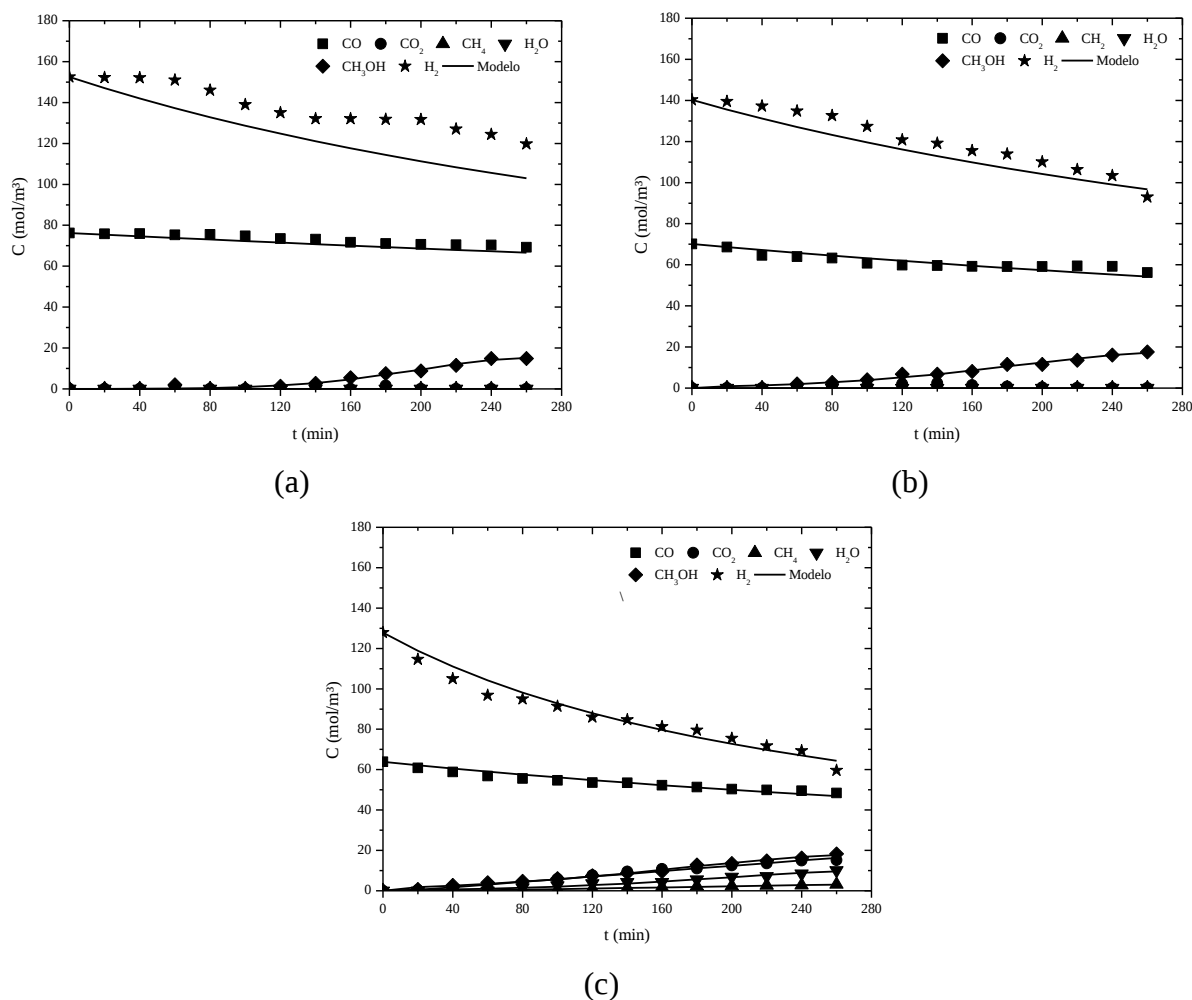


Figura 5.34 – Ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos fenomenológicos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: C4-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

Os perfis de ajuste indicaram boa predição dos dados experimentais a partir dos modelos propostos, com coeficientes de correlação variando entre 0,94 – 0,99; conforme observado na Tabela 5.19. Na temperatura de 473 K, valores mais baixos dos coeficientes de correlação foram obtidos, relativos ao fato do modelo prever um maior consumo de hidrogênio do que aquele obtido experimentalmente. Em todos os casos, foi possível se observar a forte correlação para reprodução dos dados experimentais do metanol.

Tabela 5.19 – Coeficiente de correlação. Condições: C4-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 473 – 573 K.

Componente	473 K	523 K	573 K
CO	0,98	0,98	0,98
CO ₂	0,97	0,98	0,99
CH ₄	0,97	0,98	0,97
H ₂ O	0,98	0,97	0,97
CH ₃ OH	0,99	0,99	0,99
H ₂	0,94	0,98	0,98

O teste de aderência dos modelos propostos aos dados experimentais têm seus resultados apresentados na Tabela 5.20. O número de pontos experimentais (n) foi igual a 14 e o número de parâmetros desconhecidos (P) foi igual a 12, portanto, o número de graus de liberdade ($\kappa = (n - 1) - P$) foi de 1. Sujeito a um nível de significância de 5%, o valor crítico para o teste de qui-quadrado (χ_c^2) assume o valor 3,84; portanto, os valores inferiores a este satisfazem o critério de aderência.

Tabela 5.20 – Teste de aderência. Valores dos parâmetros χ^2 . Condições: C4-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

Componente	473 K	523 K	573 K
CO	0,80	0,91	0,42
CO ₂	0,00	0,00	3,80
CH ₄	0,00	0,00	2,96
H ₂ O	0,00	0,00	0,54
CH ₃ OH	1,99	0,58	1,54
H ₂	20,75	3,82	2,06

Os resultados observados indicaram boa aderência entre os dados experimentais e os modelos propostos, excetuando-se a predição do hidrogênio na temperatura de 473 K, que apresentou valor acima do valor crítico. Dessa forma, ao nível de 5% de significância, admitiu-se que os dados experimentais e àqueles obtidos pelo modelo apresentaram o mesmo comportamento. Configurada a boa representatividade dos dados experimentais obtidos pelo

uso do catalisador C4-1 em operação, a partir dos modelos matemáticos propostos, determinaram-se os parâmetros cinéticos e adsorptivos, conforme a Tabela 5.21.

Tabela 5.21 – Parâmetros cinéticos e adsorptivos. Condições: C4-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

Parâmetro	473 K	523 K	573 K
$k'_1 \times 10^2$ (mol/kg.s)	$2,05 \pm 0,01$	$9,80 \pm 0,01$	$8,05 \pm 0,01$
$k'_2 \times 10^3$ (mol/kg.s)	$3,46 \pm 0,01$	$4,37 \pm 0,01$	$4,42 \pm 0,01$
$k'_3 \times 10^4$ (mol/kg.s)	$1,92 \pm 0,01$	$3,05 \pm 0,01$	$3,53 \pm 0,01$
$k'_4 \times 10^8$ (mol/kg.s)	$1,01 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,01$	$2,45 \pm 0,01$
$K_{CO} \times 10^3$ (m ³ /mol)	$1,14 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,01$	$0,91 \pm 0,01$
$K_{H_2} \times 10^2$ (m ³ /mol)	$0,92 \pm 0,01$	$3,97 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,01$
$K_{CH_3OH} \times 10^2$ (m ³ /mol)	$5,94 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,01$	$1,48 \pm 0,01$
$K_{CO_2} \times 10^2$ (m ³ /mol)	$6,83 \pm 0,01$	$3,01 \pm 0,01$	$3,50 \pm 0,01$
$K_{H_2O} \times 10^2$ (m ³ /mol)	$6,92 \pm 0,01$	$2,85 \pm 0,01$	$2,48 \pm 0,01$
$K_{eq,1} \times 10^2$ (m ³ /mol) ²	$8,17 \pm 0,01$	$2,40 \pm 0,01$	$1,76 \pm 0,01$
$K_{eq,2} \times 10^2$ (m ³ /mol)	$7,00 \pm 0,01$	$2,90 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$
$K_{eq,3} \times 10^2$	$6,92 \pm 0,01$	$3,03 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,01$

A partir da quantificação dos parâmetros cinéticos, foi observado o crescimento das constantes de velocidade com o aumento temperatura, e a diminuição das constantes de equilíbrio de adsorção nesse sentido. Pôde-se observar também que as constantes de velocidade de reação diminuíram na ordem $k_1 > k_2 > k_3 > k_4$, indicando que foi maior a velocidade na qual a reação de síntese (representada por k_1) se processou. A velocidade de processamento da reação reversa de Boudouard (representada por k_2) veio na sequência, indicando considerável velocidade de formação de carbono. A baixa velocidade de processamento da reação de gaseificação do carbono (representada por k_4) indicou a baixa taxa de regeneração catalítica. Seguida a determinação dos parâmetros cinéticos e adsorptivos, quantificaram-se os fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias de adsorção,

referentes às operações de síntese via uso do catalisador C4-1, conforme apresentado na Tabela 5.22.

Tabela 5.22 – Fatores pré-exponenciais aparentes, energias de ativação e entalpias de adsorção. Condições: C4-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 473 – 573 K, temperatura.

Parâmetro	Fator pré-exponencial aparente	E_a (J/mol)	ΔH_{ads} (J/mol)
k'_1 (mol/kg.s)	$(8,91 \pm 0,01) \times 10^1$	$(3,20 \pm 0,01) \times 10^4$	-
k'_2 (mol/kg.s)	$(1,52 \pm 0,01) \times 10^{-2}$	$(5,66 \pm 0,01) \times 10^3$	-
k'_3 (mol/kg.s)	$(6,87 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	$(1,39 \pm 0,01) \times 10^4$	-
k'_4 (mol/kg.s)	$(1,17 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	$(1,93 \pm 0,01) \times 10^4$	-
K_{CO} (m ³ /mol)	$(3,29 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	-	$(-4,97 \pm 0,01) \times 10^3$
K_{H_2} (m ³ /mol)	$(1,63 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	-	$(-6,81 \pm 0,01) \times 10^3$
K_{CH_3OH} (m ³ /mol)	$(2,06 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	-	$(-3,13 \pm 0,01) \times 10^4$
K_{CO_2} (m ³ /mol)	$(1,49 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	-	$(-1,51 \pm 0,01) \times 10^4$
K_{H_2O} (m ³ /mol)	$(1,55 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	-	$(-2,36 \pm 0,01) \times 10^4$
$K_{eq,1}$ (m ³ /mol) ²	$(4,33 \pm 0,01) \times 10^{-10}$	-	$(-1,83 \pm 0,01) \times 10^4$
$K_{eq,2}$ (m ³ /mol)	$(6,66 \pm 0,01) \times 10^{-10}$	-	$(-2,45 \pm 0,01) \times 10^4$
$K_{eq,3}$	$(8,99 \pm 0,01) \times 10^{-10}$	-	$(-7,26 \pm 0,01) \times 10^4$

As energias de ativação para cada reação se apresentaram próximas daquelas observadas na literatura (DONG *et al.*, 2003). As entalpias de adsorção apresentaram valores com ordem de grandeza 10^4 , excetuando-se o monóxido de carbono e o hidrogênio, que apresentaram ordens de grandeza 10^3 , próximas daquelas observadas na literatura (CHIAVASSA *et al.*, 2009), considerando-se as devidas variações dos catalisadores. Na Figura 5.35 estão apresentados os perfis resultantes dos ajustes dos dados experimentais obtidos via uso do catalisador C4-2, nas condições: 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico. Os perfis de ajuste também indicaram boa predição dos dados experimentais a partir dos modelos propostos para o catalisador C4-2, com coeficientes de correlação variando entre 0,97 – 0,99; conforme observado na Tabela 5.23.

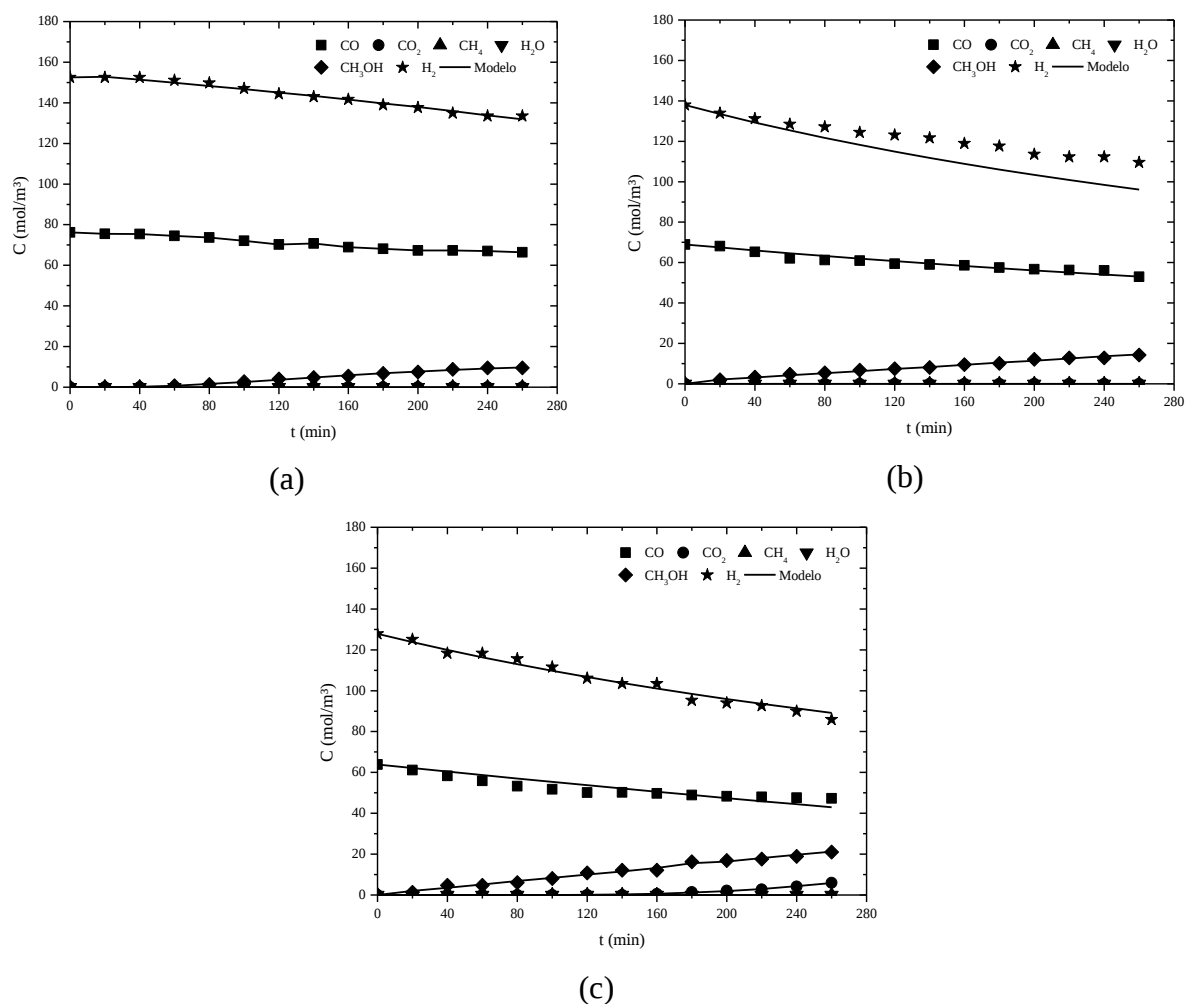


Figura 5.35 – Ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos fenomenológicos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: Condições: C4-2, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

Tabela 5.23 – Coeficiente de correlação. Condições: C4-2, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

Componente	473 K	523 K	573 K
CO	0,98	0,97	0,98
CO ₂	0,97	0,98	0,99
CH ₄	0,97	0,98	0,97
H ₂ O	0,98	0,98	0,98
CH ₃ OH	0,99	0,99	0,99
H ₂	0,98	0,96	0,99

Foi observada boa aderência entre os dados experimentais e os modelos propostos ao nível de 5% de significância, exceto no caso do hidrogênio a 523 K. Na sequência, determinaram-se os parâmetros cinéticos e adsorptivos, como representados na Tabela 5.25.

Tabela 5.24 – Teste de aderência. Valores dos parâmetros χ^2 . Condições: C4-2, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

Componente	473 K	523 K	573 K
CO	0,05	0,34	1,82
CO ₂	0,00	0,00	0,14
CH ₄	0,00	0,00	0,00
H ₂ O	0,00	0,00	0,00
CH ₃ OH	0,17	0,17	1,08
H ₂	0,07	9,42	0,52

Tabela 5.25 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio. Condições: C4-2, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

Parâmetro	473 K	523 K	573 K
$k'_1 \times 10^2$ (mol/kg.s)	$1,58 \pm 0,01$	$5,00 \pm 0,01$	$8,05 \pm 0,01$
$k'_2 \times 10^3$ (mol/kg.s)	$4,10 \pm 0,01$	$4,54 \pm 0,01$	$4,42 \pm 0,01$
$k'_3 \times 10^4$ (mol/kg.s)	$0,43 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,01$	$3,53 \pm 0,01$
$k_4 \times 10^8$ (mol/kg.s)	$1,04 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,01$	$2,45 \pm 0,01$
$K_{CO} \times 10^3$ (m ³ /mol)	$1,46 \pm 0,01$	$1,94 \pm 0,01$	$0,91 \pm 0,01$
$K_{H_2} \times 10^2$ (m ³ /mol)	$3,35 \pm 0,01$	$6,87 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,01$
$K_{CH_3OH} \times 10^2$ (m ³ /mol)	$1,85 \pm 0,01$	$1,34 \pm 0,01$	$1,48 \pm 0,01$
$K_{CO_2} \times 10^2$ (m ³ /mol)	$4,30 \pm 0,01$	$3,01 \pm 0,01$	$3,50 \pm 0,01$
$K_{H_2O} \times 10^2$ (m ³ /mol)	$4,41 \pm 0,01$	$1,15 \pm 0,01$	$2,48 \pm 0,01$
$K_{eq,1} \times 10^2$ (m ³ /mol) ²	$6,58 \pm 0,01$	$1,12 \pm 0,01$	$1,76 \pm 0,01$
$K_{eq,2} \times 10^2$ (m ³ /mol)	$4,51 \pm 0,01$	$1,84 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$
$K_{eq,3} \times 10^2$	$4,42 \pm 0,01$	$1,12 \pm 0,01$	$0,26 \pm 0,01$

Assim como já foi observado para o catalisador C4-1, o crescimento das constantes de velocidade seguiu no sentido do aumento temperatura, com a diminuição das constantes de equilíbrio de adsorção. De forma semelhante à C4-1, as constantes de velocidade de reação também diminuíram na seguinte ordem: $k_1 > k_2 > k_3 > k_4$, indicando que os mesmos efeitos observados para C4-1 também são evidenciados no uso de C4-2. Na sequência, quantificaram-se os fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias de adsorção, referentes às operações de síntese via uso do catalisador C4-2, conforme apresentado na Tabela 5.26.

Tabela 5.26 – Fatores pré-exponenciais aparentes, energias de ativação e entalpias de adsorção. Condições: C4-2, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 473 – 573 K, temperatura.

Parâmetro	Fator pré-exponencial aparente	E_a (J/mol)	ΔH_{ads} (J/mol)
k'_1 (mol/kg.s)	$(2,06 \pm 0,01) \times 10^2$	$(3,69 \pm 0,01) \times 10^4$	-
k'_2 (mol/kg.s)	$(6,28 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	$(1,69 \pm 0,01) \times 10^3$	-
k'_3 (mol/kg.s)	$(6,42 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	$(4,71 \pm 0,01) \times 10^4$	-
k'_4 (mol/kg.s)	$(2,86 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	$(3,71 \pm 0,01) \times 10^4$	-
K_{CO} (m ³ /mol)	$(0,97 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	-	$(-1,97 \pm 0,01) \times 10^4$
K_{H_2} (m ³ /mol)	$(0,04 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	-	$(-3,59 \pm 0,01) \times 10^4$
K_{CH_3OH} (m ³ /mol)	$(5,14 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	-	$(-0,50 \pm 0,01) \times 10^4$
K_{CO_2} (m ³ /mol)	$(0,13 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	-	$(-2,11 \pm 0,01) \times 10^4$
K_{H_2O} (m ³ /mol)	$(1,55 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	-	$(-0,47 \pm 0,01) \times 10^4$
$K_{eq,1}$ (m ³ /mol) ²	$(0,03 \pm 0,01) \times 10^{-10}$	-	$(-2,97 \pm 0,01) \times 10^4$
$K_{eq,2}$ (m ³ /mol)	$(0,45 \pm 0,01) \times 10^{-10}$	-	$(-6,42 \pm 0,01) \times 10^4$
$K_{eq,3}$	$(0,44 \pm 0,01) \times 10^{-10}$	-	$(-6,36 \pm 0,01) \times 10^4$

As energias de ativação para cada reação se apresentaram próximas daquelas observadas para o catalisador C4-2, bem como, os valores das entalpias de adsorção. Na continuidade dos ajustes dos dados experimentais aos modelos matemáticos fenomenológicos, na Figura 5.36 estão apresentados os perfis resultantes dos ajustes dos dados experimentais

obtidos via uso do catalisador C8-1, nas condições: 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

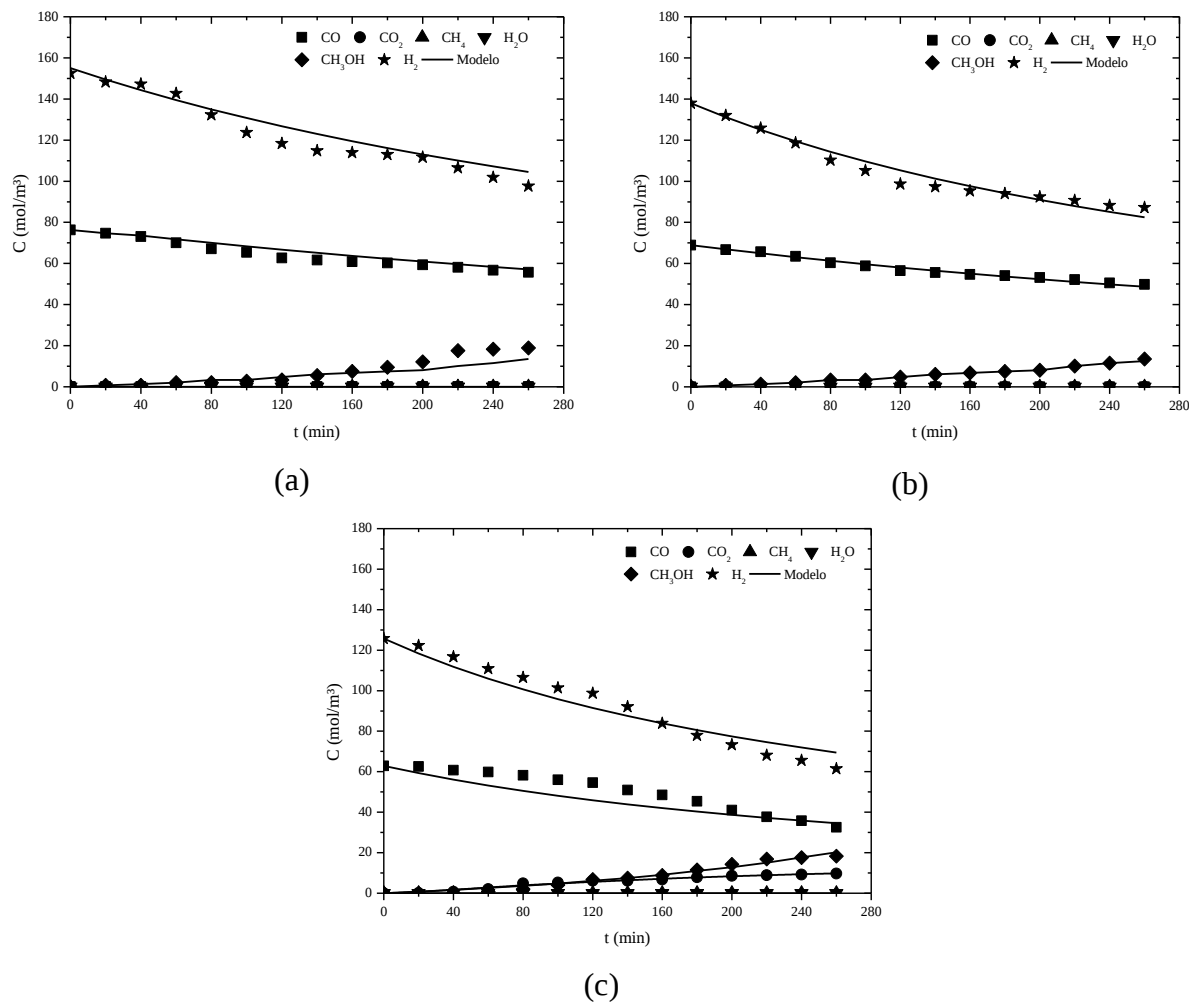


Figura 5.36 – Ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos fenomenológicos. Processo de síntese do metanol via gás de síntese: (a) 473 K, (b) 523 K e (c) 573 K. Condições: Condições: C8-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

Assim como anteriormente para os catalisadores C4-1 e C4-2, os perfis de ajuste também indicaram boa predição dos dados experimentais a partir dos modelos propostos para o catalisador C8-1, com coeficientes de correlação variando entre 0,97 – 0,99; conforme observado na Tabela 5.27.

Tabela 5.27 – Coeficiente de correlação. Condições: C8-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

Componente	473 K	523 K	573 K
CO	0,98	0,99	0,96
CO ₂	0,98	0,98	0,99
CH ₄	0,97	0,97	0,97
H ₂ O	0,97	0,98	0,97
CH ₃ OH	0,96	0,99	0,99
H ₂	0,97	0,98	0,97

Na sequência, também foi aplicado o teste de aderência dos modelos propostos aos dados experimentais para o uso do catalisador C8-1, em operação descontínua, com seus resultados apresentados na Tabela 5.28.

Tabela 5.28 – Teste de aderência. Valores dos parâmetros χ^2 . Condições: C8-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

Componente	473 K	523 K	573 K
CO	1,12	0,17	7,38
CO ₂	0,00	0,00	0,08
CH ₄	0,00	0,00	0,00
H ₂ O	0,00	0,00	0,00
CH ₃ OH	10,79	1,49	3,80
H ₂	3,07	0,07	3,79

Boa aderência entre os dados experimentais e os modelos propostos para o catalisador C8-1 foi observada, excetuando-se a predição do metanol na temperatura de 473 K, que também apresentou valor acima do valor crítico. Dessa forma, ao nível de 5% de significância, admitiu-se que os dados experimentais e àqueles obtidos pelo modelo apresentaram o mesmo comportamento, também para o catalisador C8-1, determinaram-se os parâmetros cinéticos e adsorptivos também para o catalisador C8-1, conforme representados na Tabela 5.29.

Tabela 5.29 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio. Condições: C8-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico.

Parâmetro	473 K	523 K	573 K
$k'_1 \times 10^2$ (mol/kg.s)	$1,28 \pm 0,01$	$7,70 \pm 0,01$	$10,93 \pm 0,01$
$k'_2 \times 10^3$ (mol/kg.s)	$7,29 \pm 0,01$	$5,21 \pm 0,01$	$14,76 \pm 0,01$
$k'_3 \times 10^4$ (mol/kg.s)	$1,09 \pm 0,01$	$3,59 \pm 0,01$	$8,15 \pm 0,01$
$k'_4 \times 10^8$ (mol/kg.s)	$1,02 \pm 0,01$	$1,57 \pm 0,01$	$2,06 \pm 0,01$
$K_{CO} \times 10^3$ (m ³ /mol)	$1,57 \pm 0,01$	$0,21 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$
$K_{H_2} \times 10^2$ (m ³ /mol)	$1,08 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$
$K_{CH_3OH} \times 10^2$ (m ³ /mol)	$1,11 \pm 0,01$	$0,19 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$
$K_{CO_2} \times 10^2$ (m ³ /mol)	$1,09 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$
$K_{H_2O} \times 10^2$ (m ³ /mol)	$1,08 \pm 0,01$	$0,37 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$
$K_{eq,1} \times 10^2$ (m ³ /mol) ²	$1,06 \pm 0,01$	$0,20 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$
$K_{eq,2} \times 10^2$ (m ³ /mol)	$1,12 \pm 0,01$	$0,34 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$
$K_{eq,3} \times 10^2$	$1,09 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$

Também o uso do catalisador C8-1 seguiu o comportamento observado para os demais catalisadores preparados (C4-1 e C4-2), com o crescimento das constantes de velocidade no sentido do aumento temperatura, e a diminuição das constantes de equilíbrio de adsorção no sentido oposto. As constantes de velocidade de reação também diminuíram na ordem $k_1 > k_2 > k_3 > k_4$, indicando que os efeitos observados para C4-1 e C4-2 também são evidenciados no uso de C8-1. Na Tabela 5.30 estão apresentados os valores dos fatores pré-exponenciais, energias de ativação e entalpias de adsorção, referentes às operações de síntese via uso do catalisador C8-1.

As ordens de grandeza das constantes pré-exponenciais, no caso das constantes de equilíbrio de adsorção, apresentaram valores mais baixos do que aqueles observados para os demais catalisadores produzidos. Esses efeitos podem estar relacionados com a maior quantidade de cobre sobre a superfície catalítica, no sentido de aumento da taxa de adsorção ou diminuição da dessorção. As energias de ativação para cada reação se apresentaram

próximas daquelas observadas para os outros catalisadores preparados (C4-1 e C4-2), contudo, os valores das entalpias de adsorção se apresentaram maiores.

Tabela 5.30 – Fatores pré-exponenciais aparentes, energias de ativação e entalpias de adsorção. Condições: C8-1, catalisador; 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 473 – 573 K, temperatura.

Parâmetro	Fator pré-exponencial aparente	E_a (J/mol)	ΔH_{ads} (J/mol)
k'_1 (mol/kg.s)	$(4,19 \pm 0,01) \times 10^3$	$(4,92 \pm 0,01) \times 10^4$	-
k'_2 (mol/kg.s)	$(3,79 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	$(1,59 \pm 0,01) \times 10^3$	-
k'_3 (mol/kg.s)	$(1,17 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	$(4,55 \pm 0,01) \times 10^4$	-
k'_4 (mol/kg.s)	$(0,59 \pm 0,01) \times 10^{-6}$	$(1,59 \pm 0,01) \times 10^4$	-
K_{CO} (m ³ /mol)	$(2,79 \pm 0,01) \times 10^{-14}$	-	$(-9,78 \pm 0,01) \times 10^4$
K_{H_2} (m ³ /mol)	$(7,22 \pm 0,01) \times 10^{-14}$	-	$(-1,03 \pm 0,01) \times 10^5$
K_{CH_3OH} (m ³ /mol)	$(3,66 \pm 0,01) \times 10^{-14}$	-	$(-1,05 \pm 0,01) \times 10^5$
K_{CO_2} (m ³ /mol)	$(6,21 \pm 0,01) \times 10^{-14}$	-	$(-1,04 \pm 0,01) \times 10^5$
K_{H_2O} (m ³ /mol)	$(6,53 \pm 0,01) \times 10^{-14}$	-	$(-1,03 \pm 0,01) \times 10^5$
$K_{eq,1}$ (m ³ /mol) ²	$(0,02 \pm 0,01) \times 10^{-10}$	-	$(-8,87 \pm 0,01) \times 10^4$
$K_{eq,2}$ (m ³ /mol)	$(0,05 \pm 0,01) \times 10^{-10}$	-	$(-1,04 \pm 0,01) \times 10^5$
$K_{eq,3}$	$(0,03 \pm 0,01) \times 10^{-10}$	-	$(-8,86 \pm 0,01) \times 10^4$

5.5.3 Avaliações do processo de síntese do metanol em operação contínua

Avaliações dos processos de síntese do metanol foram em operações contínuas do reator de mistura com cesto catalítico dinâmico com os catalisadores C4-1, C4-2, C8-1 e comercial a 523 K; 30,0 atm e 600 RPM. Vazões da mistura reagente (10% CO/20% H₂/70% He) entre 29,27 e 120,00 mL/min foram usadas, considerando-se tempo de operação de 6 h passados do início da reação, em cada vazão. Na Figura 5.37 são apresentados os perfis de concentração dos diferentes componentes, obtidos na saída do reator em operação contínua, funcionando aberto para a fase gasosa.

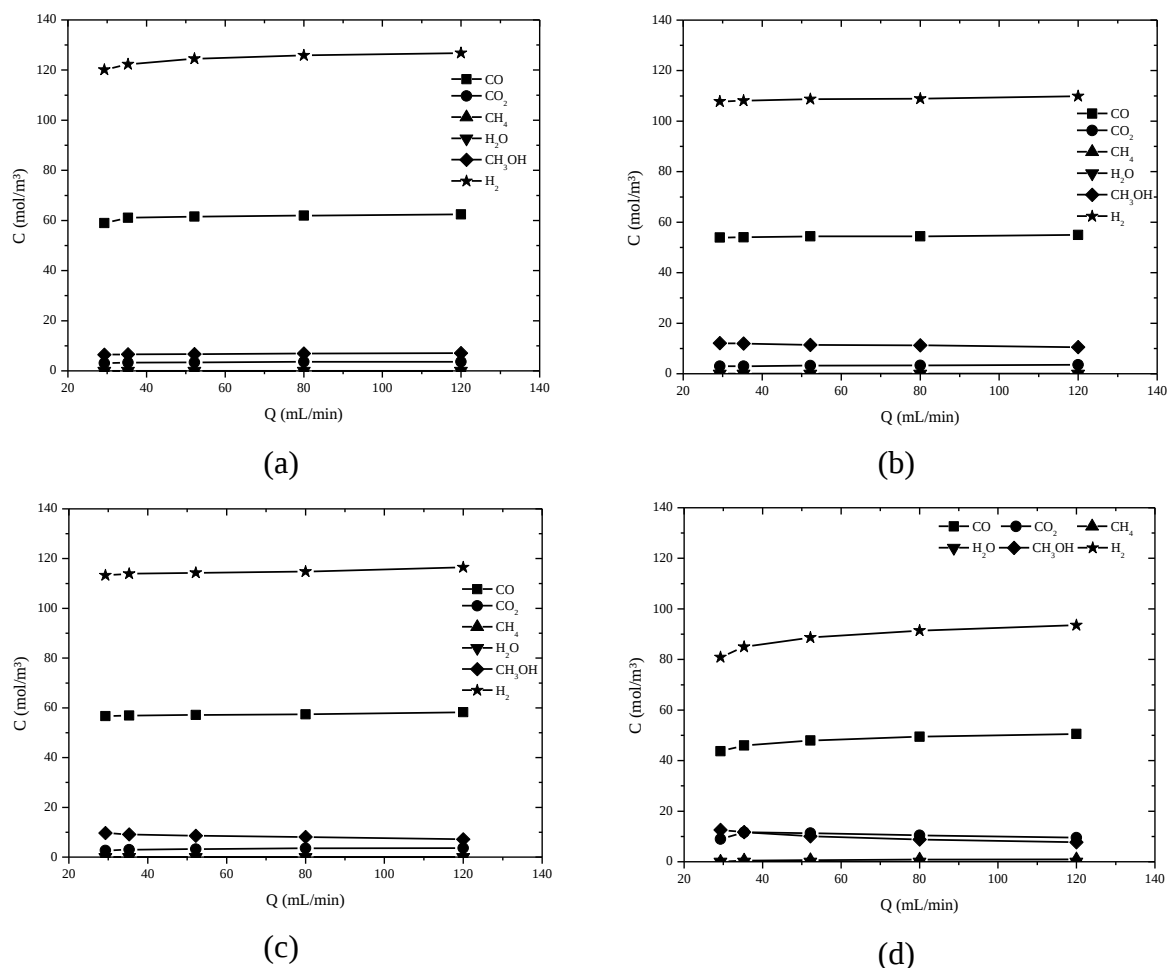


Figura 5.37 – Evoluções das concentrações dos reagentes e produtos. Síntese do metanol via gás de síntese em processo contínuo: (a) C4-1, (b) C4-2, (c) C8-1 e (d) catalisador comercial. Condições: 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 523 K, temperatura.

A vazão não apresentou efeito significativo sobre o desempenho cinético do processo. Esse efeito, que normalmente em um leito estático deveria incidir sobre a redução da camada externa à partícula, ocorreu na presente operação devido à elevada rotação do cesto catalítico, a 600 RPM. Operando-se com catalisador comercial, maior consumo de monóxido de carbono com produção de metanol foi observada, tendência seguida pelos catalisadores C8-1, C4-2 e C4-1, dessa forma ordenados. Os pequenos crescimentos das concentrações dos reagentes monóxido de carbono e hidrogênio, bem como reduzidas diminuições na concentração de metanol se relacionaram com a redução no tempo de residência da mistura gasosa. De um modo geral, constatados os níveis de concentração, observou-se que a velocidade de produção do metanol via gás de síntese se mostrou lenta. Assim, é possível indicar que uma diminuição

no tempo de residência implica diretamente em diminuição adicional da velocidade de produção do metanol. Por outro lado, a redução da camada externa em operações a elevadas rotações do leito, possibilitou a produção de metanol em escalas mais elevadas, operando-se com maiores vazões.

5.5.4 Modelagem matemática do processo contínuo de síntese do metanol via gás de síntese

Tendo em vista a predição do comportamento reacional da síntese direta do metanol via gás de síntese, agora em operação contínua, procedeu-se aplicação da modelagem matemática proposta, representada pela Equação (3.25). Admitindo-se, conforme observado pelas avaliações cinéticas, que o processo já se encontra em regime estacionário de operação, a equação de modelo pode ser reescrita segundo:

$$F_{i,0} - F_i \pm m_s \eta_i r_i = 0 \quad (5.8)$$

na qual ($F_{i,0} = C_{i,0} \cdot Q$) (mol/s) é a taxa molar de entrada de i , $C_{i,0}$ (mol/m³) é a concentração inicial de i , Q (m³/s) é a vazão de gás, ($F_i = C_i \cdot Q$) (mol/s) a taxa molar de saída de i , C_i (mol/m³) a concentração molar do componente i , m_s (kg) a massa do sólido, η_i o fator de efetividade do componente i e r_i (mol/kg.s) é a taxa de reação para o componente i .

Devido à comprovação do estabelecimento do regime químico, o fator de efetividade por componente foi considerado tendo valor igual à unidade. As taxas de reação por componente seguem o desenvolvimento segundo a formulação de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, recorrendo às quantificações realizadas para operação prévia do sistema de forma descontínua. Na Figura 5.38 se encontram apresentadas predições das concentrações de reagentes e produtos na síntese direta do metanol, em operação contínua, nas condições: 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 523 K, temperatura.

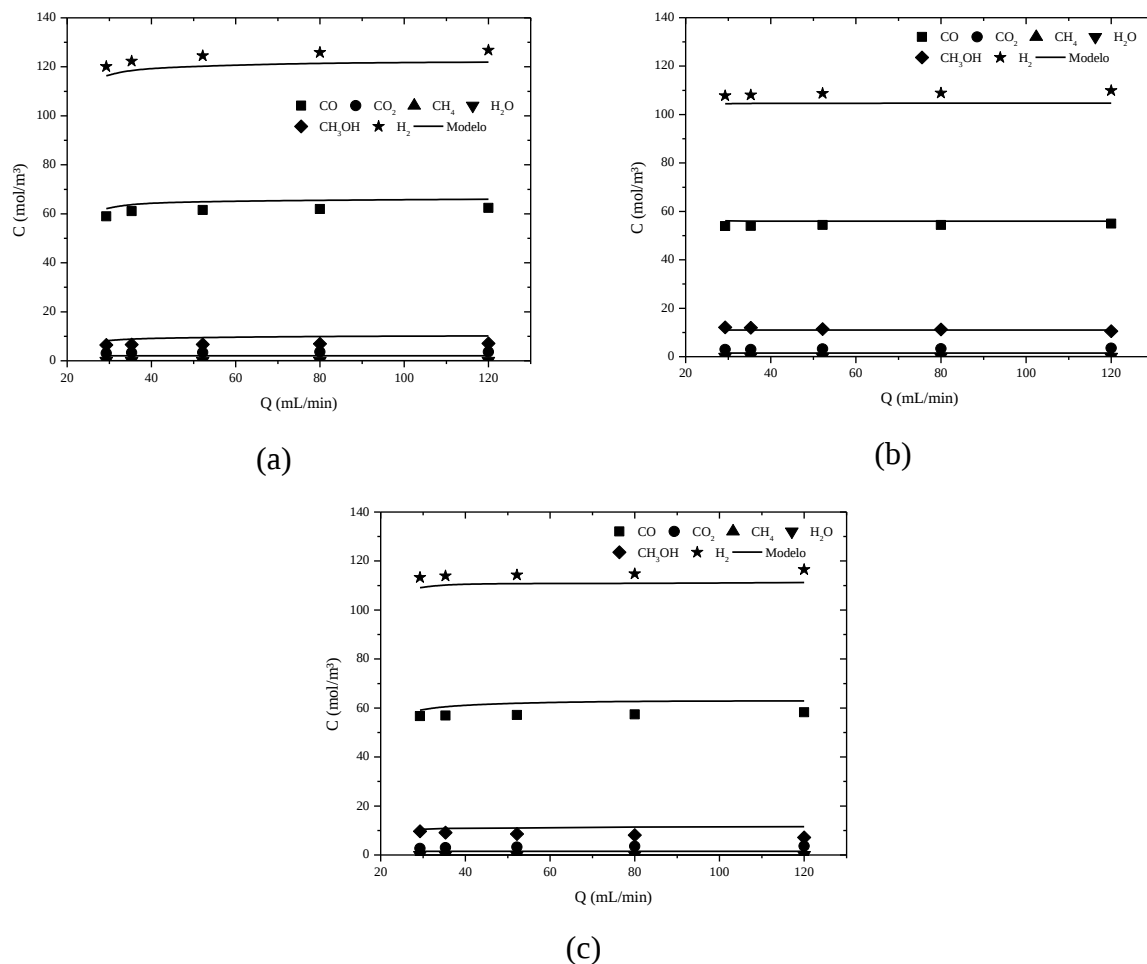


Figura 5.38 – Predição das concentrações de reagentes e produtos ao longo da síntese do metanol via gás de síntese em processo contínuo via modelagem matemática: (a) C4-1, (b) C4-2 e (c) C8-1. Condições: 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 523 K, temperatura.

Segundo os perfis observados, os modelos apresentaram boa representação dos dados experimentais, com valores de coeficiente de correlação variando entre 0,96 – 0,97; conforme os valores apresentados na Tabela 5.31. Na sequência, procedeu-se com o teste de aderência para verificação da representatividade dos modelos propostos, resultando nos valores apresentados na Tabela 5.32. O número de pontos experimentais (n) agora foi igual a 5 e o número de parâmetros desconhecidos (P) foi igual a 0, visto que não foram determinados parâmetros, portanto, o número de graus de liberdade ($\kappa = (n - 1) - P$) foi de 4. Sujeito a um nível de significância de 5%, o valor crítico para o teste de qui-quadrado (χ_c^2) assume o valor 9,49; portanto, os valores inferiores a este satisfazem o critério de aderência.

Tabela 5.31 – Coeficiente de correlação. Condições: 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 523 K, temperatura.

Componente	C4-1	C4-2	C8-1
CO	0,97	0,98	0,96
CO ₂	0,98	0,97	0,96
CH ₄	0,98	0,97	0,98
H ₂ O	0,98	0,97	0,98
CH ₃ OH	0,97	0,99	0,97
H ₂	0,97	0,97	0,97

Tabela 5.32 – Teste de aderência. Valores dos parâmetros χ^2 . Condições: 10,0 g, massa de catalisador; 30,0 atm, pressão; 600 RPM, rotação do cesto catalítico; 523 K, temperatura.

Componente	C4-1	C4-2	C8-1
CO	0,67	0,14	1,33
CO ₂	0,00	0,68	1,15
CH ₄	0,00	0,00	0,84
H ₂ O	0,00	0,00	0,75
CH ₃ OH	0,98	0,01	3,76
H ₂	0,53	0,60	0,57

Os resultados indicaram boa aderência entre os dados experimentais e os modelos propostos, de forma que, ao nível de 5% de significância, tem-se que os dados experimentais e àqueles obtidos pelo modelo apresentaram o mesmo comportamento.

6 CONCLUSÃO

Em vista do desenvolvimento de uma nova abordagem sobre o processo de síntese do metanol a partir do gás natural, com base em seu conteúdo derivado em forma de gás de síntese, atingiu-se no presente trabalho de Tese um incremento tecnológico sobre o processo de produção, destacando-se sua operação em um reator catalítico de mistura e a utilização de novos catalisadores de cobre e zinco.

Avaliações segundo bases da termodinâmica química de equilíbrio conduziram ao estabelecimento da região operacional de investigação do processo. Do gás de síntese como reagente, indicadas as etapas reacionais independentes, formuladas segundo as evidências experimentais, recorreu-se às variáveis: pressão, temperatura, composição dos reagentes e vazão de gases. Avaliado o equilíbrio químico como limitante para o processo foi estabelecida a razão molar do gás de síntese $\text{CO:H}_2 = 1:2$, com operação na faixa de temperatura entre 473 K e 573 K. As condições de produção máxima do metanol situaram entre 20,0 atm e 30,0 atm a região de pressão operacional.

Fixadas as limitações termodinâmicas, foi estabelecido um planejamento experimental (fatorial 2^3), nos níveis de temperatura e pressão, respectivamente de 473 K, 523 K e 573 K e 20,0 atm, 25,0 atm e 30,0 atm. Especificada a ‘seletividade a metanol’ como o parâmetro objetivo do processo de síntese do metanol, foi estabelecida a melhor condição de operação a 30,0 atm e 523 K.

Na linha de pesquisa de sistemas catalíticos com atividade para a síntese do metanol, segundo orientações de seus usos industriais, foram selecionados catalisadores de cobre, zinco suportados em alumina, levando-se em conta suas características e propriedades físico-químicas. Para as avaliações iniciais de condições de processo foi utilizado um catalisador industrial, e para fins de melhoramento do processo foram produzidos e caracterizados os catalisadores do tipo $\text{Cu/ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, nas seguintes formulações: C4-1 (4% Cu/1% Zn), C4-2 (4% Cu/2% Zn) e C8-1 (8% Cu/1% Zn).

A avaliação do processo com o catalisador industrial em operação descontínua, submetido a uma redução prévia (40 mL/min de 10% H_2 /90% He por 6 h a 573 K), fez uso de 10,0 g do catalisador; com tamanho de partícula 3,11 mm; impondo-se velocidade de rotação do cesto catalítico de 200 RPM. Nestas condições o sistema mostrou-se ativo, gerando os produtos metanol, dióxido de carbono, água e metano, tendo-se obtido valores médios de

86,25%; 95,54%; 70,03% e 38,98%, respectivamente, para as conversões de monóxido de carbono e hidrogênio, e seletividade e rendimento em metanol.

A avaliação do processo de síntese do metanol, em operação descontínua, usando os catalisadores formulados nas condições de calcinação (40 mL/min He puro por 6 h a 573 K), seguida de redução (40 mL/min de 10% H₂/90% He por 6 h a 573 K), utilizou 10,0 g de catalisador com partícula de 3,0 mm; operando a 600 RPM de velocidade de rotação do cesto catalítico; a 30,0 atm e 473 – 573 K. Os catalisadores produzidos se mostraram ativos para a síntese do metanol, e além deste produto foram obtidos dióxido de carbono, água e metano. Constatações mostraram os valores de 30%, 30% e 100%, respectivamente, para a conversão de monóxido de carbono, rendimento e seletividade do metanol, na temperatura de 523 K.

Efeitos de transferências de massa foram quantificados para fins de conotação das operações conduzidas no reator de leito fixo rotativo. Foram indicados funcionamentos em regimes cinético-químicos dos catalisadores nas condições praticadas. Estas foram proporcionadas pelos catalisadores preparados e segundo suas características texturais, e pelas condições de vazão e rotação adotadas. Assim, as limitações à transferência massa externa foram eliminadas, sob o critério de um número de Biot – maior do que 20 – igual a 20,49; enquanto o módulo de Thiele modificado quase nulo, caracterizou fracas resistências à difusão intraparticular.

Evidências experimentais, recorrentes às formações dos produtos metanol, dióxido de carbono, metano e água, indicaram as existências das etapas reacionais de síntese direta do metanol, formação catalítica do metano, reação de Boudouard e reação reversa water gas shift. Nestas bases, considerando efeitos de interações na superfície do catalisador foram concebidas as taxas de reação segundo os conceitos de Langmuir-Hinshelwood e Hougen-Watson. Destas concepções resultaram as representações dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção. As equações de balanços de massa dos diferentes componentes presentes nos meios reacionais, incluindo as taxas de reação formuladas, e ajustadas aos resultados experimentais, permitiram destacar os valores dos parâmetros cinéticos. Para a síntese direta do metanol, as quantificações obtidas com os catalisadores preparados forneceram as seguintes ordens de grandeza das energias de ativação e das constantes de velocidade de reação a 573 K:

- Cu/ZnO/ γ -Al₂O₃, C4-1 (4% Cu/1% Zn), $E_a = 3,20 \times 10^4 \text{ J/mol}$, $k'_1 = 8,10 \times 10^{-2} \text{ mol/kg.s}$;
- Cu/ZnO/ γ -Al₂O₃, C4-2 (4% Cu/2% Zn), $E_a = 3,69 \times 10^4 \text{ J/mol}$, $k'_1 = 8,05 \times 10^{-2} \text{ mol/kg.s}$;
- Cu/ZnO/ γ -Al₂O₃, C8-1 (8% Cu/1% Zn), $E_a = 4,92 \times 10^4 \text{ J/mol}$, $k'_1 = 10,93 \times 10^{-2} \text{ mol/kg.s}$.

Em nível de verificação da possibilidade de escalonamento do processo de produção do metanol o reator de mistura foi operado de forma contínua para a fase gasosa, utilizando-se vazões do gás de síntese entre 29,27 mL/min e 120 mL/min. O aumento da vazão da mistura gasosa que alimentou o reator não apresentou efeito significativo sobre o desempenho cinético do processo. Esse efeito, que normalmente em um leito fixo estático deveria incidir sobre a redução da camada externa à partícula, ocorreu na presente operação devido à elevada rotação do cesto catalítico, a 600 RPM. Desta maneira, foi possível conduzir a produção de metanol em escalas mais elevadas, operando-se com maiores vazões.

Na comparação em termos da produção acumulada de metanol no decorrer de 4 h de operação, verificaram-se os valores de 0,060; 0,048; 0,064 e 0,271 $\text{kg}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{kg}_{\text{cat}}$ para C4-1, C4-2, C8-1 e o catalisador comercial, respectivamente, em operação descontínua. Em operação contínua, os valores de 0,458; 0,334; 0,400 e 0,891 $\text{kg}_{\text{CH}_3\text{OH}}/\text{kg}_{\text{cat}}$ para C4-1, C4-2, C8-1 e o catalisador comercial, respectivamente, foram obtidos. O processo operado de forma contínua apresentou produtividade superior ao operado descontínuo, com destaque ao uso do catalisador comercial.

7 PERSPECTIVAS

Na perspectiva de intensificação dos processos envolvendo o gás de síntese oriundo do gás natural em crescente disponibilidade estão incluídos novos materiais catalíticos, concepção de novos equipamentos de reação em sistemas estruturados para mais elevados níveis de produção, e geração de novos produtos situados em patamares superiores de valores agregados, fundamentados em suas características químicas e energéticas. Sugestões indicadoras de novos desenvolvimentos assim se colocam:

- Pesquisar condições do processo direto de síntese direta do metanol a partir da substituição, total ou parcial, do monóxido de carbono pelo dióxido de carbono;
- Avaliar de forma mais efetiva os efeitos de desativação catalítica, associados ao uso de catalisadores baseados em cobre, como sua possível substituição por platina;
- Pesquisar condições para se produzir o DME em escala econômica, devido seu potencial como alternativa energética aos derivados do petróleo;
- Desenvolver a síntese de Fischer-Tropsch, com vistas ao estudo dos efeitos de resistência a transferência de massa e desativação catalítica;
- Promover operação contínua com o gás de síntese concentrado, otimizando-se o tempo de contato $\text{kg}_{\text{cat}}/\text{m}^3\text{s}^{-1}$ de gás, com vistas a maiores níveis de produção;

REFERÊNCIAS

ABROL, S.; HILTON, C. M. Modeling, simulation and advanced control of methanol production from variable synthesis gas feed. **Computers and Chemical Engineering**, v. 40, p. 117 – 131, 2012.

AMERICAN METHANOL INSTITUTE. **MMSA global methanol supply and demand balance**, 2005 – 2010 E. Disponível em: <<http://www.methanol.org/Methanol-Basics/Resources/MMSA-Global-Methanol-Supply-and-Demand.aspx>>. Acesso em: 28 out. 20012.

BAI, Y.; HE, D.; GE, S.; LIU, H.; LIU, J.; HUANG, W. Influences of preparation methods of ZrO₂ support and treatment conditions of Cu/ZrO₂ catalysts on synthesis of methanol via CO hydrogenation. **Catalysis Today**, v. 149, p. 111–116, 2010.

BALTES, C.; VUKOJEVIĆ, S.; SCHÜTH, F.. Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 258, p. 334 – 344, 2008.

BARRY, E. F; GROB, R. L. **Columns for gas chromatography: performance and selection**. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, 2007.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport phenomena**. 2 ed. New York: Wiley, 2002.

BRAITHWAITE, A.; SMITH, F. J. **Chromatographic methods**. 5 ed. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1999.

BRADFORD, M. C. J.; KONDURU, M. V.; FUENTES, D. X. Preparation, characterization and application of Cr₂O₃/ZnO catalysts for methanol synthesis. **Fuel Processing Technology**, v. 83, p. 11 – 25, 2003.

BRUNELLE, J. P. Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides. **Pure & Appl. Chem.**, v. 50, p. 1211 – 1229, 1978.

CHIAVASSA, D. L.; COLLINS, S. E.; BONIVARDI, A. L.; BALTANÁS, M. A. Methanol synthesis from CO_2/H_2 using $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Pd/silica}$ catalysts: kinetic modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 204 – 212, 2009.

CARBERRY, J. J. **Chemical and catalytic reaction engineering**. New York: McGraw-Hill, 2001.

CHU, Z.; CHEN, H.; YU, Y.; WANG, Q.; FANG, D. Surfactant-assisted preparation of $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ catalyst for methanol synthesis from syngas. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, In Press, 2012.

DE JONG, K. P. **Synthesis of solid catalysts**. Weinheim: Wiley-VCH, 2009.

DO, D. D. **Adsorption analysis: equilibria e kinetics**. London: Imperial College Press, 1998.

DONG, S.; SHEN, B.; ZHANG, H.; LIN, G.; YUAN, Y. Study on highly active catalysts and a once-through process for methanol synthesis from syngas. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 12, p. 49 – 55, 2003.

ELEY, D. D.; PINES, H.; WEISZ, P. B. Advances in catalysis, in: **Advances in catalysis, serial publication series**, v. 31. New York: Academic Press, 1982.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Preparation of solid catalysts**. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. 4 ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall PTR, 2006.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling adsorption isotherms systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2 – 10, 2010.

FOWLIS, I. A. **Gas chromatography: analytical chemistry by open learning**. 2 ed. Chichester, England: Wiley, 1995.

GROB, R. L.; BARRY, E. F. **Modern practice of gas chromatography**. 4 ed. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2004.

GUO, X.-J.; LI, L.-M.; LIU, S.-M.; BAO, G.-L.; HOU, W.-H. Preparation of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts for methanol synthesis using parallel-slurry-mixing method. **J. Fuel Chem. Technol.**, v. 35 (3), p. 329–333, 2007.

KANG, S.-H.; BAE, J. W.; PRASAD, P.S. S.; OH, J.-H.; JUN, K.-W; SONG, S.-L; MIN, K-S. Influence of Ga addition on the methanol synthesis activity of Cu/ZnO catalyst in the presence and absence of alumina. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, p. 665–669, 2009.

KHAN, M. N.; WAHAB, M. F. Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, p. 237 – 244, 2007.

LEE, S., SPEIGHT, J. G., LOYALKA, S. K. **Handbook of alternative fuel technologies**. New York: CRC Press, 2007.

LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data**. 82 ed. Boca Raton: CRC, 2000.

MAHAN, B. H. **Química: um curso universitário**. 2 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1972.

MANENTI, F.; CIERI, S.; RETELLI, M. Considerations on the steady-state modeling of methanol synthesis fixed-bed reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 66, p. 152 – 162, 2011.

MESHKINI, F.; TAGHIZADEH, M.; BAHMANI, M. Investigating the effect of metal oxide additives on the properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in methanol synthesis from syngas using factorial experimental design. **Fuel**, v. 89, p. 170–175, 2010.

MORETTIN, L. G. **Estatística básica: probabilidade e inferência**. Volume único. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010.

NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; JORDÃO, E. Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases. **Química Nova**, v. 25 (2), p. 327–329, 2002.

OLAH, G. A., GOEPPERT, A., PRAKASH, G. K. **Beyond oil and gas: the methanol economy**. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Perry's chemical engineers handbook**. 7 ed. New York: McGraw-Hill, 1999.

PETER, M.; FICHTL, M. B.; RULAND, H.; KALUZA, S.; MUHLER, M.; HINRICHSSEN, O. Detailed kinetic modeling of methanol synthesis over a ternary copper catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 1, p. 480–491, 2012.

POKROVSKI, K. A.; BELL, A. T. An investigation of the factors influencing the activity of Cu/Ce_xZr_{1-x}O₂ for methanol synthesis via CO hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 241, p. 276 – 286, 2006a.

POKROVSKI, K. A.; BELL, A. T. Effect of dopants on the activity of Cu/M_{0.3}Zr_{0.7}O₂ (M = Ce, Mn, and Pr) for CO hydrogenation to methanol. **Journal of Catalysis**, v. 244, p. 43–51, 2006b.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E. **The properties of gases & liquids**, 4 ed. New York: McGraw-Hill, 1987.

RHODES, M. D.; BELL, A. T. The effects of zirconia morphology on methanol synthesis from CO and H₂ over Cu/ZrO₂ catalysts, Part I. steady-state studies. **Journal of Catalysis**, v. 233, p. 198–209, 2005.

RODRÍGUEZ, J. A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. **Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials**. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, 2007.

SAMEI, E.; TAGHIZADEH, M.; BAHMANI, M. Enhancement of stability and activity of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts by colloidal silica and metal oxides additives for methanol synthesis from a CO₂-rich feed. **Fuel Processing Technology**, v. 96, p. 128 – 133, 2012.

SCHMIDT, L. D. **The engineering of chemical reactions**. New York: Oxford University Press, 1998.

SHEN, W.-J.; OKUMURA, M.; MATSUMURA, Y.; HARUTA, M. The influence of the support on the activity and selectivity of Pd in CO hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 213, p. 225–232, 2001a.

SHEN, W.-J.; ICHIHASHI, Y.; ANDO, H.; OKOMURA, M.; HARUTA, M.; MATSUMURA, Y. Influence of palladium precursors on methanol synthesis from CO hydrogenation over Pd/CeO₂ catalysts prepared by deposition–precipitation method. **Applied Catalysis A: General**, v. 217, p. 165–172, 2001b.

SHEN, W.-J.; ICHIHASHI, Y.; MATSUMURA, Y. A comparative study of palladium and copper catalysts in methanol synthesis. **Catalysis Letters**, v. 79, p. 1 – 4, 2002.

SHEN, W.-J.; ICHIHASHI, Y.; MATSUMURA, Y. Low temperature methanol synthesis from carbon monoxide and hydrogen over ceria supported copper catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 282, p. 221–226, 2005.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química**. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

STRUNK, J.; KÄHLER, K.; XIA, X.; COMOTTI, M.; SCHÜTH, F.; REINECK, T.; MUHLER, M. Au/ZnO as catalyst for methanol synthesis: the role of oxygen vacancies. **Applied Catalysis A: General**, v. 359, p. 121–128, 2009.

SUH, Y-W.; MOON, S-H.; RHEE, H-K. Active sites in Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts for methanol synthesis from CO/H₂. **Catalysis Today**, v. 63, p. 447–452, 2000.

TSONOPOULOS, C.; DYMOND, J. H. Second virial coefficients of normal alkanes, linear 1-alkanols (and water), alkyl ethers, and their mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 133, p. 11 – 34, 1997.

TSONOPOULOS, C.; DYMOND, J. H.; SZAFRANSKI, A. M. Second virial coefficients of normal alkanes, linear 1-alkanols and their binaries. **Pure and Appl. Chem.**, v. 61 (8), p. 1387–1394, 1989.

TROVARELLI, A. Catalysis by ceria and related materials, in: **Catalytic science series**, v. 2. London: Imperial College Press, 2002.

U. S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Alternative fuels data center**. Disponível em: <<http://www.afdc.energy.gov/afdc/pdfs/fueltable.pdf>>. Acesso em: 28 out. 2012.

WALAS, S. M. **Reaction kinetics for chemical engineers**. New York: McGraw-Hill, 1959.

WANG, G.; ZUO, Y.; HAN, M.; WANG, J. Cu-Zr-Zn catalysts for methanol synthesis in a fluidized bed reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 394, p. 281 – 286, 2011.

WU, J.; SAITO, M.; TAKEUCHI, M.; WATANABE, T. The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO₂-rich feed and from a CO-rich feed. **Applied Catalysis A: General**, v. 218, p. 235–240, 2001.

YANG, C.; MA, Z.; ZHAO, N.; WEI, W.; HU, T.; SUN, Y. Methanol synthesis from CO₂-rich syngas over a ZrO doped CuZnO catalyst. **Catalysis Today**, v. 115, p. 222–227, 2006.

YANG, R. T. **Adsorbents: fundamentals and applications**. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2003.

ZHANG, X.; ZHONG, L.; GUO, Q.; FAN, H.; ZHENG, H.; XIE, K. Influence of the calcination on the activity and stability of the Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst in liquid phase methanol synthesis. **Fuel**, v. 89, p. 1348 – 1352, 2010.

APÊNDICES

APÊNDICE A – FORMULAÇÃO DE LANGMUIR-HINSHELWOOD-HOUGEN-WATSON APLICADA ÀS ETAPAS CATALÍTICAS DA SÍNTESE DO METANOL VIA GÁS DE SÍNTESE

Considerando-se interação das moléculas de reagentes e produtos com os sítios ativos da superfície dos catalisadores de síntese, aplica-se a formulação de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) às etapas catalíticas da síntese direta do metanol. Os mecanismos detalhados de cada etapa constituinte da reação global de síntese são apresentados para a reação de síntese direta via gás de síntese, reação reversa de Boudouard e reação RWGS. Taxas de reação individuais são obtidas para posteriormente compor a taxa de reação global de consumo/produção por componente.

A.1. Reação de síntese direta do metanol via gás de síntese

A reação catalítica de síntese direta do metanol via gás de síntese ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$) se desenvolve segundo a formulação de LHHW (CARBERRY, 2001), conforme os mecanismos apresentados na Tabela A.1.

Tabela A.1 – Mecanismos para a reação de síntese direta do metanol via gás de síntese, segundo a formulação de LHHW.

Etapa	Mecanismo	Constante de equilíbrio de adsorção
1	$[\text{CO}] + s = [\text{CO}] - s$	$K_{\text{CO}} = \frac{[\text{CO}] - s}{[\text{CO}] \cdot s}$
2	$2[\text{H}_2] + 4s = 4[\text{H}] - s$	$K_{\text{H}_2}^2 = \frac{([\text{H}] - s)^4}{[\text{H}_2]^2 \cdot s^4}$
3	$[\text{CO}] - s + 4[\text{H}] - s = [\text{CH}_3\text{OH}] - s + 4s$	-
4	$[\text{CH}_3\text{OH}] - s + 4s = [\text{CH}_3\text{OH}] + 5s$	$K_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}] - s \cdot s^4}{[\text{CH}_3\text{OH}] \cdot s^5}$

na qual s representa o sítio ativo na superfície do catalisador. A taxa de reação correspondente à etapa 3 se encontra representada pela Equação (A.1). A Equação (A.1) é então reescrita pela Equação (A.2), aplicando-se as constantes de equilíbrio apresentadas na Tabela A.1.

$$r_1 = k_1([CO] - s)([H] - s)^4 - k_{-1}([CH_3OH] - s) \cdot s^4 \quad (A.1)$$

$$r_1 = k_1 K_{CO} K_{H_2}^2 \left([CO] \cdot [H_2]^2 - \frac{K_{CH_3OH}}{K_{eq,1} K_{CO} K_{H_2}^2} [CH_3OH] \right) \cdot s^5; K_{eq,1} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (A.2)$$

nas quais k_1 é a constante de velocidade da reação de síntese direta do metanol no sentido direto, k_{-1} a constante de velocidade da reação de síntese direta do metanol no sentido inverso e $K_{eq,1}$ é a constante de equilíbrio da reação de síntese direta do metanol. A concentração total de sítios catalíticos ativos (s_0), composta pelas concentrações de sítios não ocupados (s) e de sítios ocupados (s_{CO} , s_{H_2} e s_{CH_3OH}) é representada segundo a Equação A.3. Na Tabela A.2 se encontram apresentado o balanço dos sítios ocupados.

$$s_0 = s + s_{CO} + s_{H_2} + s_{CH_3OH} \quad (A.3)$$

Tabela A.2 – Concentrações para os sítios catalíticos ocupados na superfície do catalisador.

Sítios	Concentrações
s_{CO}	$[CO] - s = K_{CO} \cdot [CO] \cdot s$
s_{H_2}	$4([H] - s) = 4\sqrt{K_{H_2} [H_2]} \cdot s$
s_{CH_3OH}	$CH_3OH - s = K_{CH_3OH} \cdot [CH_3OH] \cdot s$

Dessa forma, é possível reescrever a Equação A.3), segundo as formulações apresentadas na Tabela A.2:

$$s = \frac{s_0}{G_1}; G_1 = 1 + K_{CO}[CO] + 4\sqrt{K_{H_2} [H_2]} + K_{CH_3OH} [CH_3OH] \quad (A.4)$$

A equação final para taxa de reação catalítica de síntese direta do metanol via gás de síntese, Equação (A.2), é agora representada pela equação a seguir:

$$r_1 = k'_1 \frac{K_{CO} K_{H_2}^2 \left([CO] \cdot [H_2]^2 - \frac{K_{CH_3OH}}{K_{eq,1} K_{CO} K_{H_2}^2} [CH_3OH] \right)}{\left(1 + K_{CO} [CO] + 4\sqrt{K_{H_2} [H_2]} + K_{CH_3OH} [CH_3OH] \right)^5}; K_{eq,1} = \frac{k_1}{k_{-1}}; k'_1 = k_1 \cdot s_0^5 \quad (A.5)$$

A.2. Reação reversa de Boudouard

Na sequência, a formulação de LHHW é agora aplicada à reação reversa de Boudouard ($2CO \leftrightarrow CO_2 + C$), conforme os mecanismos apresentados na Tabela A.4.

Tabela A.4 – Mecanismos para a reação reversa de Boudouard, segundo a formulação de LHHW.

Etapas	Mecanismo	Constante de equilíbrio de adsorção
1	$2[CO] + 2s = 2[CO] - s$	$K_{CO}^2 = \frac{([CO] - s)^2}{[CO]^2 \cdot s^2}$
2	$2[CO] - s = [CO] - s + C + s$	-
3	$[CO_2] - s + s = [CO_2] + 2s$	$K_{CO_2} = \frac{[CO] - s}{[CO_2] \cdot s^2}$

A taxa de reação que correspondente à etapa 2 se encontra representada pela Equação (A.6). A Equação (A.6) é então reescrita pela Equação (A.7), aplicando-se as constantes de equilíbrio apresentadas na Tabela A.4.

$$r_2 = k_2 ([CO] - s)^2 - k_{-2} ([CO_2] - s) \cdot s \quad (A.6)$$

$$r_2 = k_2 K_{CO}^2 \left([CO]^2 - \frac{K_{CO_2}}{K_{eq,2} K_{CO}^2} [CO_2] \right) \cdot s^2; K_{eq,2} = \frac{k_2}{k_{-2}} \quad (A.7)$$

nas quais k_2 é a constante de velocidade da reação reversa de Boudouard no sentido direto, k_{-2} a constante de velocidade da reação reversa de Boudouard no sentido inverso e $K_{eq,2}$ é a constante de equilíbrio da reação reversa de Boudouard. A concentração total de sítios

catalíticos ativos (s_0), composta pelas concentrações de sítios não ocupados (s) e de sítios ocupados (s_{CO} e s_{CO_2}) é então representada segundo a Equação A.8.

$$s_0 = s + s_{CO} + s_{CO_2} \quad (A.8)$$

Na Tabela A.5 se encontram apresentados às formulações das concentrações para os sítios ocupados. Dessa forma, é possível reescrever a Equação (A.8), pela Equação (A.9), segundo as formulações apresentadas na Tabela A.5.

Tabela A.5 – Concentrações para os sítios catalíticos ocupados na superfície do catalisador.

Sítios	Concentrações
s_{CO}	$[CO] - s = K_{CO} \cdot [CO] \cdot s$
s_{CO_2}	$[CO_2] - s = K_{CO_2} \cdot [CO_2] \cdot s$

$$s = \frac{s_0}{G_2}; G_2 = 1 + K_{CO}[CO] + K_{CO_2}[CO_2] \quad (A.9)$$

A equação final para taxa de reação catalítica reversa de Boudouard, Equação (A.6), segue representada pela equação a seguir:

$$r_2 = k'_2 \frac{K_{CO}^2 \left([CO]^2 - \frac{K_{CO_2}}{K_{eq,2} K_{CO}^2} [CO_2] \right)}{\left(1 + K_{CO}[CO] + K_{CO_2}[CO_2] \right)^2}; K_{eq,2} = \frac{k_2}{k_{-2}}; k'_2 = k_2 \cdot s_0^2 \quad (A.10)$$

A.3. Reação reversa de water gas shift (RWGS)

Aplicando agora a formulação de LHHW à reação RWGS ($CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$), são obtidos os mecanismos apresentados na Tabela A.7.

Tabela A.7 – Mecanismos para a RWGS catalítica, segundo a formulação de LHHW.

Etapa	Mecanismo	Constante de equilíbrio de adsorção
1	$[\text{CO}_2] + s = [\text{CO}_2] - s$	$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2] - s}{[\text{CO}_2] \cdot s}$
2	$[\text{H}_2] + 2s = 2[\text{H}] - s$	$K_{\text{H}_2} = \frac{([\text{H}] - s)^2}{[\text{H}_2] \cdot s^2}$
3	$[\text{CO}_2] - s + 2[\text{H}] - s = [\text{CO}] - s + [\text{H}_2\text{O}] - s$	-
4	$[\text{CO}] - s = [\text{CO}] + s$	$K_{\text{CO}} = \frac{[\text{CO}] - s}{[\text{CO}] \cdot s}$
5	$[\text{H}_2\text{O}] - s = [\text{H}_2\text{O}] + s$	$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}] - s}{[\text{H}_2\text{O}] \cdot s}$

A taxa de reação está representada pela Equação (A.11). A Equação (A.11) é reescrita pela Equação (A.12), com base nas constantes de equilíbrio apresentadas na Tabela A.7.

$$r_3 = k_3([\text{CO}_2] - s)([\text{H}] - s)^2 - k_{-3}([\text{CO}] - s)([\text{H}_2\text{O}] - s) \quad (\text{A.11})$$

$$r_3 = k_3 K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2} \left([\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2] - \frac{K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{eq},3} K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2}} [\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \right) \cdot s^2; \quad K_{\text{eq},3} = \frac{k_3}{k_{-3}} \quad (\text{A.12})$$

nas quais k_3 é a constante de velocidade da reação RWGS no sentido direto, k_{-3} a constante de velocidade da reação RWGS no sentido inverso e $K_{\text{eq},3}$ é a constante de equilíbrio da reação RWGS. A concentração total de sítios catalíticos ativos (s_0), composta pelas concentrações de sítios não ocupados (s) e de sítios ocupados (s_{CO_2} , s_{H_2} , s_{CO} e $s_{\text{H}_2\text{O}}$) é representada segundo a Equação A.13. Na Tabela A.8 se encontram apresentados às formulações das concentrações para os sítios ocupados.

$$s_0 = s + s_{\text{CO}_2} + s_{\text{H}_2} + s_{\text{CO}} + s_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{A.13})$$

Tabela A.8 – Representação das concentrações para os sítios ocupados.

Concentrações	Representação
s_{CO_2}	$[\text{CO}_2] - s = K_{\text{CO}_2} \cdot [\text{CO}_2] \cdot s$
s_{H_2}	$2([\text{H}] - s) = 2\sqrt{K_{\text{H}_2} [\text{H}_2]} \cdot s$
s_{CO}	$[\text{CO}] - s = K_{\text{CO}} \cdot [\text{CO}] \cdot s$
$s_{\text{H}_2\text{O}}$	$[\text{H}_2\text{O}] - s = K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] \cdot s$

Dessa forma, é possível reescrever a Equação (A.14), segundo as formulações apresentadas na Tabela A.8, pela Equação (A.15).

$$s = \frac{s_0}{G_3}; G_3 = 1 + K_{\text{CO}_2} [\text{CO}_2] + 2\sqrt{K_{\text{H}_2} [\text{H}_2]} + K_{\text{CO}} [\text{CO}] + K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] \quad (\text{A.14})$$

$$1 - \theta_{\text{total}} = \frac{1}{G_3}; s^2 = \frac{s_0^2}{G_3^2} \quad (\text{A.15})$$

A equação final da taxa de reação para a RWGS, Equação (A.12), é agora representada pela equação a seguir:

$$r_3 = k'_3 \frac{K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2} \left([\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2] - \frac{K_{\text{CO}} K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{eq},3} K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2}} [\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \right)}{\left(1 + K_{\text{CO}_2} [\text{CO}_2] + 2\sqrt{K_{\text{H}_2} [\text{H}_2]} + K_{\text{CO}} [\text{CO}] + K_{\text{H}_2\text{O}} [\text{H}_2\text{O}] \right)^2}; K_{\text{eq},3} = \frac{k_3}{k_{-3}}; \quad (\text{A.16})$$

$$k'_3 = k_3 \cdot s_0^2$$

APÊNDICE B – Coeficientes de fugacidade dos componentes da síntese direta do metanol.

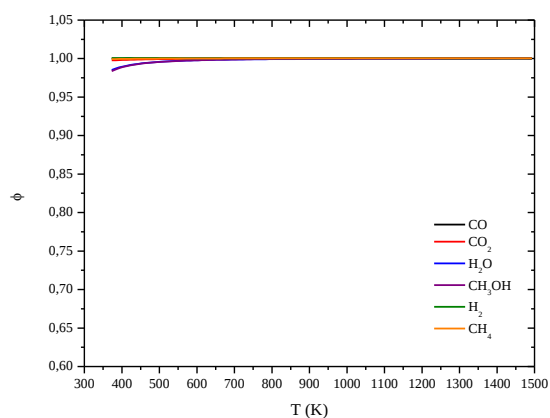


Figura N.1 – Coeficientes de fugacidade das espécies componentes na síntese direta do metanol a partir do gás de síntese: 1,0 atm.

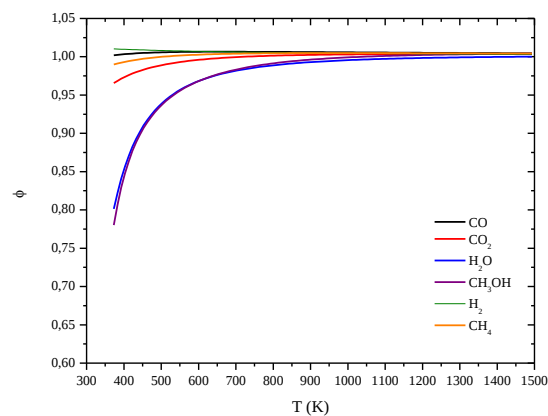


Figura N.2 – Coeficientes de fugacidade das espécies componentes na síntese direta do metanol a partir do gás de síntese: 15,0 atm.

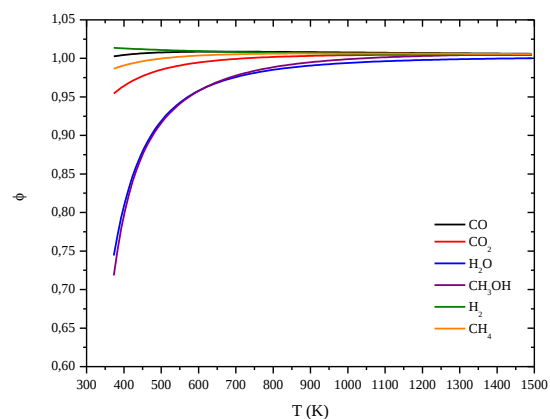


Figura N.3 – Coeficientes de fugacidade das espécies componentes na síntese direta do metanol a partir do gás de síntese: 20,0 atm.

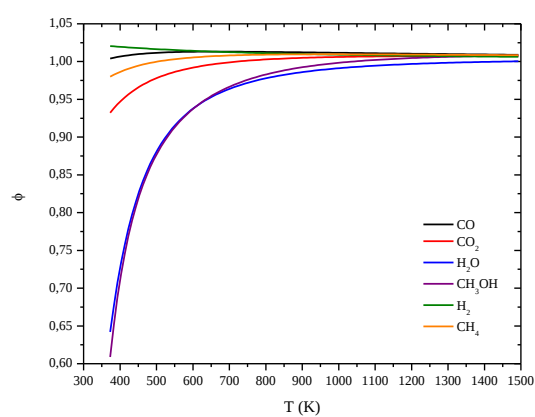


Figura N.4 – Coeficientes de fugacidade das espécies componentes na síntese direta do metanol a partir do gás de síntese: 30,0 atm.

ANEXOS

ANEXO A – O MÓDULO DE THIELE

Em algumas reações, a difusão interna à partícula é a etapa limitante do processo. Nesses casos, toda molécula que difunde nos poros chegando à superfície reage, contudo, a concentração do reagente no sítio ativo é bem menor do que àquela na entrada do poro. Na Figura A.1 é observado o esquematiza uma partícula esférica de catalisador, para as situações onde a reação na superfície controla e onde a difusão nos poros controla a reação (SCHMIDT *et al.*, 1998).

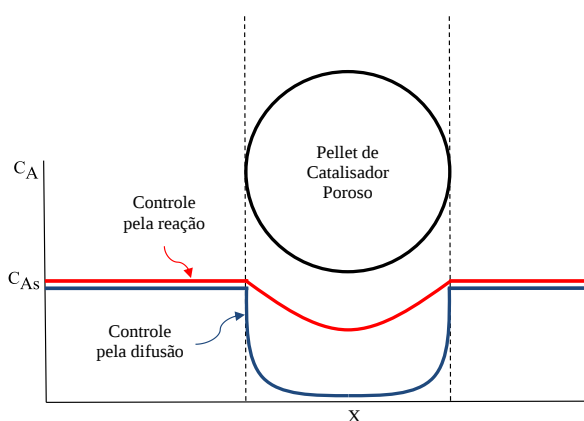


Figura A.1 – Perfis de concentração do reagente dentro de uma partícula esférica de catalisador poroso.

Realizando-se um balanço material, posicionado no interior de um poro, e aplicado em coordenadas esféricas para um componente do meio reacional, obtém-se:

$$D_{e,i} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_i}{dr} \right) = r_{s,i} \quad (A.1)$$

onde $D_{e,i}$ (m^2/s) é o coeficiente de difusão efetivo de i , r (m) é a distância ao longo da partícula, C_i (mol/m^3) é a concentração de i no poro e $r_{s,i}$ ($mol/m^3.s$) é a taxa de reação na superfície.

A Equação A.2 reescreve a Equação A.1 de forma adimensional, considerando: $R = r/\lambda$ e $C = C_i/C_{s,i}$, sendo λ (m) o comprimento característico (razão entre o volume e a área da superfície externa, Equação A.4) e $C_{s,i}$ (mol/m^3) a concentração de i na superfície.

$$\frac{1}{R^2} \frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dC}{dR} \right) = \left(\frac{r_{s,i} \lambda^2}{D_{e,i} C_{s,i}} \right) \quad (A.2)$$

$$\phi = \lambda \sqrt{\frac{r_{s,i}}{D_{e,i} C_{s,i}}} \quad (A.3)$$

$$\lambda = \frac{\frac{4}{3} \pi r_p^3}{4 \pi r_p^2} = \frac{r_p}{3} = \frac{d_p}{6} \quad (A.4)$$

Em razão da adimensionalização, define-se o módulo de Thiele com base em um componente do meio reacional (ϕ_i) (Equação A.3), como o número adimensional que avalia a razão entre a taxa de reação na superfície e a difusão efetiva intraparticular.

ANEXO B – CRITÉRIOS PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA INTERNA À PARTÍCULA

As importâncias dos efeitos difusivos e limitações na reação química catalítica são avaliadas por meio do fator de efetividade. O fator de efetividade (η) é definido segundo (FOGLER, 2006):

$$\eta = r_{ap,i} / r_{s,i} \quad (B.1)$$

onde $r_{ap,i}$ (mol/m³.s) é a taxa de reação aparente para o componente i e, $r_{s,i}$ (mol/m³.s) é a taxa de reação do componente i na superfície do catalisador. Considerando uma partícula esférica, o fator de efetividade é determinado em termos do módulo de Thiele (ϕ), segundo:

$$\eta = \frac{(\phi \cdot \coth \phi - 1)}{\phi^2} \quad (B.2)$$

Para a determinação da influência da difusão interna como limitante no processo reacional, emprega-se o critério desenvolvido por Weisz-Prater para difusão interna (FOGLER, 2006):

$$C_{wp} = \varphi^2 \eta = (\varphi \cdot \coth \varphi - 1) \quad (B.3)$$

onde C_{wp} é o parâmetro de Weisz-Prater. A substituição das respectivas equações previamente apresentadas para o módulo de Thiele e fator de efetividade fornecem a expressão para C_{wp} , Equação B.4:

$$C_{wp} = \frac{r_{ap,i} \lambda^2}{D_{e,i} C_{s,i}} \quad (B.4)$$

na qual $r_{ap,i}$ (mol/m³.s) é a taxa de reação aparente do componente i, λ (m) é o comprimento característico, $D_{e,i}$ (m²/s) é o coeficiente de difusão efetivo i e $C_{s,i}$ (mol/m³) é a concentração de i na superfície do catalisador. O C_{wp} representa um módulo de Thiele modificado (φ^*), que permite avaliação dos regimes cinéticos de processos com catalisadores porosos, mantendo faixas de valores semelhantes para φ^* e φ , que recorre aos valores de $r_{ap,i}$, mais acessíveis de forma experimental.

Quando são observados valores para o módulo de Thiele modificado menores que a unidade ($C_{wp} \ll 1$), não há limitações por difusão interna, contudo, se o contrário é observado ($C_{wp} \gg 1$), as limitações internas por difusão são severas (FOGLER, 2006). A classificação do regime de operação do processo reacional, segundo o módulo de Thiele modificado, se encontra apresentado na Tabela B.1.

Tabela B.1 – Classificação do regime de operação do processo reacional com base no módulo de Thiele modificado.

$\varphi^* \ll 1$	Sem limitação por difusão nos poros
$\varphi^* = 1$	Alguma limitação
$\varphi^* \gg 1$	Forte limitação por difusão nos poros

No cálculo de φ^* , a difusividade efetiva ($D_{e,i}$) (m²/s) pode ser avaliada em primeira estimativa como a difusividade molecular (D_{i-He}) (m²/s). Em segunda estimativa, adiciona-se a difusividade Knudsen ($D_{K,i}$) (m²/s) que deverá diminuir o valor de D_{i-He} , assim aumentando o valor de φ^* , em seguida, recalcula-se φ^* .

A difusividade efetiva ($D_{e,i}$) (m^2/s) (PERRY *et al.*, 1999) é determinada como uma relação entre o coeficiente de difusão binário (D_{i-He} , modelo cinético de Chapman-Enskog) (m^2/s) (BIRD *et al.*, 2002) e o coeficiente de difusão de Knudsen ($D_{K,i}$) (m^2/s) (YANG, 1987; SUZUKI, 1990; GEANKOPLIS, 1993 *apud* PERRY *et al.*, 1999), admitindo igualdade taxas de transferência de massa, segundo:

$$D_{e,i} = \frac{\beta}{\tau} D_i; \quad \frac{1}{D_i} = \frac{1}{D_{i-He}} + \frac{1}{D_{K,i}} \quad (B.5)$$

$$D_{i-He} = 1,86 \times 10^{-4} \sqrt{10^{-3} T^3 \left(\frac{1}{PM_i} + \frac{1}{PM_{He}} \right) \frac{10^5}{P \sigma_{i-He}^2 \Omega_{i-He}}} \quad (B.6)$$

$$\Omega_{i-He} = \frac{1,06036}{T^{*0,15610}} + \frac{0,19300}{\exp(0,47635T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411T^*)} \quad (B.7)$$

$$D_{K,i} = 1,534 \cdot d_{poro} \left(\frac{T}{PM_i} \right)^{1/2} \quad (B.8)$$

nas quais Ω_{i-He} é a integral de colisão para a difusão de i no He (BIRD *et al.*, 2002), β a porosidade interna da partícula, τ o fator de tortuosidade da partícula e d_{poro} (m) é o diâmetro médio de poros da partícula. A porosidade interna e o fator de tortuosidade da partícula são determinados pelas correlações empíricas dadas pelas Equações (B.9) e (B.10) (SUZUKI e SMITH, 1972 *apud* PERRY *et al.*, 1999), respectivamente.

$$\beta = V_{poro} \rho_s \quad (B.9)$$

$$\tau = \beta + 1,5(1 - \beta) \quad (B.10)$$

nas quais V_{poro} (m^3/kg) é o volume total específico de poros e ρ_s (kg/m^3) a densidade aparente do catalisador.

ANEXO C – CRITÉRIO PARA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA À PARTÍCULA

Nas reações em que a transferência de massa externa à partícula é a etapa limitante do processo, a concentração do reagente na superfície do catalisador (C_{As}) é menor do que àquela no seio do fluido (C_{Ab}), conforme observado na Figura C.1.

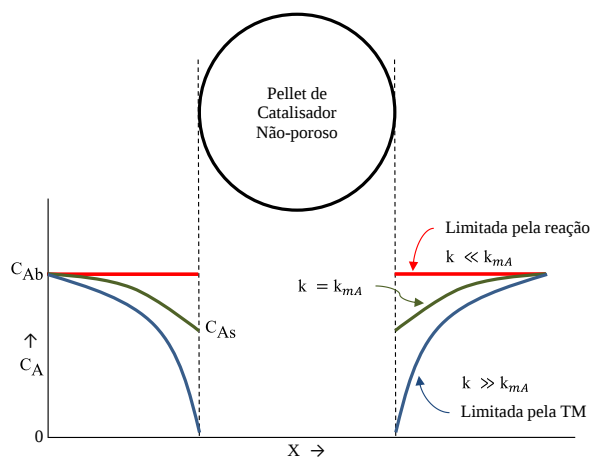


Figura C.1 – Perfis de concentração do reagente em torno de uma partícula de catalisador para controle pela reação e para o controle pela transferência de massa externa.

Os efeitos de transferência de massa externos e internos à partícula podem ser quantificados através do número de Biot (DO, 1998). O número de Biot (Bi) relaciona as resistências à transferência externa no filme de fluido estagnado ($R_{ext,i} = 1/K_{m,i}$) (s/m) e a resistência à transferência interna a difusão binária ($R_{int,i} = \lambda/D_{i-He}$) (s/m), segundo:

$$Bi_i = \frac{R_{int,i}}{R_{ext,i}} \quad (C.1)$$

Valores baixos do número de Biot indicam alta resistência à transferência de massa externa, caracterizando o seu controle sobre o processo. Nos casos em que os valores do número de Biot são altos, a resistência interna é maior que a externa, portanto, a etapa limitante do processo passa a ser a difusão intrapartícula.

ANEXO D – BALANÇO MATERIAL EM REATOR ISOTÉRMICO DE MISTURA OPERANDO EM PROCESSO DESCONTÍNUO COM LEITO FIXO

O balanço material para um reator de mistura em processo descontínuo, operando com leito fixo, isotérmico, preenchido com catalisador sólido em partículas, considera que não há alimentação de reagentes ou retirada de produtos durante o processo. Dessa forma, apenas as parcelas referentes acúmulo de componentes e a reação química são consideradas, conforme a Figura (D.1) .

$$\left\{ \text{Taxa molar de "i" acumulado/consumido} \right\} \pm \left\{ \begin{array}{c} \text{Taxa de "i" produzido/consumido} \\ \text{por reação química} \end{array} \right\} = 0$$

Figura D.1 – Balanço material em reator de mistura em processo descontínuo.

As taxas molares de acúmulo/consumo e produção/consumo por reação química podem ser reunidas para representação do comportamento do processo, segundo a Equação (D.1).

$$V_R \frac{dC_i}{dt} \pm m_s \eta_i r_i = 0 \quad (D.1)$$

na qual V_R (m^3) é o volume útil do reator, C_i (mol/m^3) é a concentração molar do componente i , m_s (kg) é a massa do sólido, η_i é o fator de efetividade do componente i e r_i ($mol/kg.s$) é a taxa de reação para o componente i .

ANEXO E – Tabela de propriedades físico-químicas do hidrogênio.

Propriedade	Especificação
Fórmula molecular	H ₂
Massa molar (g/mol)	2,0
Densidade (gás, 298 K, 1,0 atm) (kg/m ³)	0,0899
Ponto de fusão (1,0 atm) (K)	14
Ponto de ebulição (1 atm) (K)	20
Ponto triplo (K; kPa)	13,80; 7,04
Ponto crítico (K; kPa)	32,97; 1293
Calor específico (P constante, 298 K) (J/kg.K)	14300

ANEXO F – Tabela de propriedades físico-químicas do monóxido de carbono.

Propriedade	Especificação
Fórmula molecular	CO
Massa molar (g/mol)	28,0
Densidade (gás, 298 K, 1,0 atm) (kg/m ³)	1,25
Ponto de fusão (1,0 atm) (K)	68
Ponto de ebulição (1,0 atm) (K)	81
Ponto triplo (K; kPa)	68,05; 15,35
Ponto crítico (K; kPa)	132,85; 3498,7
Calor específico (P constante, 298 K) (J/kg.K)	1050

ANEXO G – Tabela de propriedades físico-químicas do metanol.

Propriedade	Especificação
Fórmula molecular	CH ₃ OH
Massa molar (g/mol)	32,04
Densidade (líquido, 298K) (kg/m ³)	791
Ponto de fusão (1,0 atm) (K)	197
Ponto de ebulição (1,0 atm) (K)	337
Ponto triplo (K)	175,5
Ponto crítico (K; kPa)	513; 7850
Calor específico (P constante, 298 K) (J/kg.K)	2500

ANEXO H – Tabela de propriedades físico-químicas do cobre metálico.

Propriedade	Especificação
Fórmula molecular	Cu
Estados de oxidação	+1, +2, +3, +4
Massa molar (g/mol)	63,54
Configuração eletrônica	(Ar) $3d^{10} 4s^1$
Densidade (sólido, 298 K) (kg/m ³)	8940
Densidade (líquido, 1358 K) (kg/m ³)	8020
Ponto de fusão (K)	1358
Ponto de ebulição (K)	2835
Calor de fusão (kJ/mol)	13,26
Calor de vaporização (kJ/mol)	300,4
Condutividade térmica (300 K) (W/m.K)	401
Calor específico (P constante, 298 K) (W/m.K)	22,44

ANEXO I – Tabela de propriedades físico-químicas do zinco metálico.

Propriedade	Especificação
Fórmula molecular	Zn
Estados de oxidação	+2, +1, 0
Massa molar (g/mol)	65,40
Configuração eletrônica	(Ar) $3d^{10} 4s^2$
Densidade (sólido, 298 K) (kg/m ³)	7140
Densidade (líquido, 1180 K) (kg/m ³)	6570
Ponto de fusão (K)	693
Ponto de ebulição (K)	1180
Calor de fusão (kJ/mol)	7,32
Calor de vaporização (kJ/mol)	123,6
Condutividade térmica (300 K) (W/m.K)	116
Calor específico (P constante, 298 K) (J/mol.K)	25,47

ANEXO J – Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ)

HIDROGÊNIO: CAS # 1333-74-0; RTECS # MW8900000; ICSC # 0001; UN # 1049.

Exposição	Sintomas	Prevenção	Primeiros socorros e combate a incêndio
Fogo	Extremamente inflamável. Muitas reações podem causar incêndio ou explosão.	Não abrir chamas, não criar faíscas e não fumar.	Desligue o fornecimento; se não for possível e sem risco ao meio, deixe o fogo se queimar para fora; pulverizador de água, pó, dióxido de carbono.
Explosão	Misturas de gás/ar são explosivas.	Sistema fechado, ventilação, equipamento elétrico e iluminação à prova de explosão. Utilize ferramentas anti-chamas. Não manusear cilindros com as mãos oleosas.	Em caso de incêndio: Manter o cilindro frio pulverizando com água. Combater o incêndio de uma posição abrigada.
• Inalação	Tonturas. Asfixia. Respiração trabalhosa. Inconsciência.	Sistema fechado e ventilação.	O ar fresco, descanso. Assistência médica.
• Pele	Em contato com líquido: queimaduras.	Luvas isolantes contra o frio. Vestuário de proteção.	Sobre queimadura: Lavar com água em abundância, não remover as roupas. Assistência médica.
• Olhos	-	Óculos de proteção ou viseira.	-
• Ingestão	-	-	-
Eliminação de derrame		Armazenamento	Empacotamento e rotulagem
Evacue a área de perigo! Consultar um especialista! Ventilação.		Prova de fogo.	F + símbolo
Remover os vapores com jato fino de água.		Legal.	R: 12
			S: 9-16-33
			UN classe de risco: 2,1

VER INFORMAÇÕES IMPORTANTES SOBRE RETORNO. ISCI: 0001. Preparada no âmbito da cooperação entre o Programa Internacional de Segurança Química e da Comissão das Comunidades Europeias © IPCS CEC 1993.

Dados importantes	Estado físico; Aparência: inodoro, gás comprimido sem cor.	A partir dos de exposição: a substância pode ser absorvida pelo organismo por inalação.
	Perigos físicos: o gás mistura bem com o ar, misturas explosivas são facilmente formadas. O gás é mais leve que o ar.	Risco de inalação: na perda de contenção esse líquido evapora muito rapidamente causando saturação do ar com o sério risco de asfixia quando em áreas confinadas.
	Perigos químicos: aquecimento pode causar combustão violenta ou explosão. Reage violentamente com o ar, oxigênio, cloro, flúor, oxidantes fortes causando incêndio e explosão. Catalisadores de metal, como platina e níquel, favorece a estas reações.	Efeitos a exposição de curto prazo: o líquido pode provocar queimaduras. A exposição pode causar tonturas, voz alta.
	Limite de Exposição Ocupacional (LEO): não estabelecido	A exposição pode resultar em asfixia. Efeitos de longo prazo ou repetição de exposição:
Propriedades físicas	Ponto de ebulição: - 253 °C	Temp. de auto-ignição: 500 – 571 °C
	Densidade relativa do vapor (ar = 1): 0,07	Limites de explosividade,% vol. no ar:
	Ponto de flash: gás inflamável	4 – 76
Dados ambientais	-	-

NOTAS: Adição de pequenas quantidades de uma substância inflamável ou um aumento do teor de oxigênio do ar aumenta fortemente a combustibilidade. Altas concentrações no ar causam uma deficiência de oxigênio com o risco de inconsciência ou morte. Verificar conteúdo de oxigênio antes de entrar na área. Nenhum aviso de odor se as concentrações tóxicas estão presentes. Medidas de concentrações de hidrogênio com detector de gás adequado (um detector de gás inflamável normal não é adequado para o efeito). Após o uso de solda, por sua vez fora da válvula; verificar regularmente tubulação, etc., e teste de vazamento com sabão e água. As medidas mencionadas na seção de prevenção são aplicáveis à produção, no enchimento dos cilindros e no armazenamento do gás.

Fonte: <<http://www2.hazard.com/msds/mf/cards/file/0001.html>>. Acesso em: 04 jan 2010.

MONÓXIDO DE CARBONO: CAS # 630-08-0; RTECS # FG3500000; ICSC # 0023; UN # 1016; EC # 006-001-00-2.

Exposição	Sintomas	Prevenção	Primeiros socorros e combate a incêndio
Fogo	Extremamente inflamável.	Não abrir chamas, não criar faíscas e não fumar.	Desligue o fornecimento; se não for possível e sem risco ao meio, deixe o fogo queimar-se para fora; pulverizador de água, pó, dióxido de carbono.
Explosão	Misturas de gás/ar são explosivas.	Sistema fechado, ventilação, equipamento elétrico e iluminação à prova de explosão. Utilize ferramentas anti-chamas.	Em caso de incêndio: Manter o cilindro frio pulverizando com água. Combater o incêndio de uma posição abrigada.
Exposição	-	Evitar a exposição de mulheres (grávidas)!	Em todos os casos, consulte um médico
• Inalação	Confusão. Tonturas. Dor de cabeça. Náuseas. Inconsciência. Fraqueza.	Ventilação, exaustão local, ou proteção para respirar.	O ar fresco, descanso. Respiração artificial se necessária. Assistência médica.
• Pele	-	-	-
• Olhos	-	-	-
• Ingestão	-	-	-
Eliminação de derrame		Armazenamento	Empacotamento e rotulagem
Evacue a área de perigo! Consultar um especialista!		Prova de fogo.	F + símbolo
Ventilação (proteção extra-pessoais: aparato de auto-respiração).		Legal.	T símbolo
			R: 61-12-23-48/23
			S: 53-45
			Nota: E
			UN classe de risco: 2,3
			UN risco subsidiário: 2,1

VER INFORMAÇÕES IMPORTANTES SOBRE RETORNO. ISCI: 0023. Preparada no âmbito da cooperação entre o Programa Internacional de Segurança Química e da Comissão das Comunidades Europeias © IPCS CEC 1993.

Dados importantes	Estado físico; Aparência: inodoro, gás comprimido sem cor.	A partir dos de exposição: a substância pode ser absorvida pelo organismo por inalação.
	Perigos físicos: o gás mistura bem com o ar, misturas explosivas são facilmente formadas. O gás penetra facilmente através de paredes e tetos.	Risco de inalação: a concentração deste gás nocivo na atmosfera será alcançada muito rapidamente, sobre a perda de contenção.
Dados importantes	Perigos químicos: na presença de um pó metálico finamente disperso, a substância forma carbonílicos tóxicos e inflamáveis. Pode reagir violentamente com o oxigênio, acetileno, cloro, flúor, óxido nitroso.	Efeitos a exposição de curto prazo: a substância pode causar efeitos sobre o sangue, sistema cardiovascular e sistema nervoso central. A exposição a níveis elevados pode resultar na redução da consciência e morte. Observação médica é indicada.
	Limite de Exposição Ocupacional (LEO): TLV: 25 ppm, 29 mg/m ³ (como TWA) (ACGIH 1994-1995). MAK: 30 ppm, 33 mg/m ³ ; gravidez: B (efeito nocivo provável, apesar da observância de MAK) (1993).	Efeitos de longo prazo ou repetição de exposição: a substância pode ter efeitos sobre o sistema nervoso e o sistema cardiovascular, resultando em distúrbios neurológicos e cardíacos. Suspeita de causar efeitos reprodutivos, tais como problemas neurológicos, baixo peso ao nascer e problemas cardíacos congênitos.
Propriedades físicas	Ponto de ebulição: -191 °C Ponto de fusão: -205 °C Solubilidade em água, ml/100 ml a 20 °C: 2,3 Densidade relativa do vapor: 0,97	Ponto de flash: gás Inflamável Temperatura de auto-ignição: 605 °C Limites de explosividade,% vol. no ar: 12,5 – 74,2
Dados ambientais	-	-

NOTAS: monóxido de carbono é um produto da combustão incompleta do carvão, petróleo, madeira. Está presente na exaustão do veículo e do fumo do tabaco. Dependendo do grau de exposição, um exame médico periódico é indicado. Nenhum odor se concentrações tóxicas estão presentes.

Fonte: <<http://www2.hazard.com/msds/mf/cards/file/0023.html>>. Acesso em: 04 jan 2010.

METANOL: CAS # 67-56-1; RTECS # PC1400000; ICSC # 0057; UN # 1230;

Exposição	Sintomas	Prevenção	Primeiros socorros e combate a incêndio
Fogo	Extremamente inflamável.	Não abrir chamas, não criar faíscas e não fumar. Não colocar em contato com oxidantes.	Pó, espuma resistente ao álcool, água em grandes quantidades, dióxido de carbono.
Explosão	Misturas de gás/ar são explosivas.	Sistema fechado, ventilação, equipamento elétrico e iluminação à prova de explosão. Não use ar comprimido para enchimento, descarga ou manipulação. Utilize ferramentas anti-chamas.	Em caso de incêndio: Manter o cilindro frio pulverizando com água.
Exposição	-	Evitar a exposição de adolescentes e crianças	-
• Inalação	Tosse. Tonturas. Dor de cabeça. Náuseas.	Ventilação, exaustão local, ou proteção para respirar.	O ar fresco, descanso. Assistência médica.
• Pele	Pode ser absorvida! Pele seca. Vermelhidão.	Luvas de proteção. Roupa de proteção	Remover as roupas contaminadas. Lavar a pele com muita água ou chuveiro. Assistência médica.
• Olhos	Vermelhidão. Dor.	Óculos de segurança ou óculos de proteção em combinação com a proteção respiratória.	Primeiro lave com água em abundância por vários minutos (remover lentes de contato se for possível), então leve a um médico.
• Ingestão	Dor abdominal. Falta de ar. Inconsciência. Vômitos.	Não comer, beber ou fumar durante o trabalho.	Provocar o vômito (apenas em pessoas conscientes!). Assistência médica.
Eliminação de derrame		Armazenamento	Empacotamento e rotulagem
Evacue a área de perigo! Coletar o líquido derramado em recipientes fechados. Lave o líquido derramado com bastante água. Remover os vapores com jacto de água fina (proteção extra pessoal: vestuário de proteção completa, incluindo aparato de auto-respiração).		Prova de fogo. Separado de oxidantes fortes, alimentos e rações. Legal.	Não transportar com alimentos e rações. F símbolo T símbolo R: 11-23/25 S: (1/2-) 7-16-24-25 UN classe de risco: 3 UM risco subsidiário: 6,1 UN grupo de empacotamento: II

VER INFORMAÇÕES IMPORTANTES SOBRE RETORNO. ISCI: 0057. Preparada no âmbito da cooperação entre o Programa Internacional de Segurança Química e da Comissão das Comunidades Europeias © IPCS CEC 1993

Dados importantes	Estado físico; Aparência:	A partir dos de exposição: a substância pode ser absorvida pelo organismo por inalação, através da pele ou por ingestão.
	líquido incolor com odor característico.	
	Perigos físicos: o gás mistura bem com o ar, misturas explosivas são facilmente formadas.	Risco de inalação: a contaminação nociva do ar pode ser rapidamente atingida na evaporação desta substância a 20 ° C.
	Perigos químicos: Reage violentamente com oxidantes causando incêndio e explosão.	Efeitos a exposição de curto prazo: a substância irrita os olhos, a pele e o trato respiratório. A substância pode causar efeitos no sistema nervoso central, resultando em perda de consciência. Exposição por ingestão pode resultar em cegueira e morte. Os efeitos podem ser adiados. Observação médica é indicada.
Propriedades físicas	Limite de Exposição Ocupacional (LEO):	Efeitos de longo prazo ou repetição de exposição: o contato repetido ou prolongado com a pele pode causar dermatite. A substância pode ter efeitos sobre o sistema nervoso central, resultando em persistentes ou recorrentes dores de cabeça e problemas de visão.
	TLV: 200 ppm, 262 mg/m ³ TWA (pele) (ACGIH 1991-1992). TLV (como STEL): 250 ppm, 328 mg/m ³ (pele) (ACGIH 1992-1993).	
	Ponto de ebulição: 65 °C	Densidade relativa do vapor/ar-mistura a 20 °C: 1,01
	Ponto de fusão: -98 °C	Ponto de flash: 12 °C c.c
	Densidade Relativa: 0,79	Temperatura de auto-ignição: 385 °C
	Solubilidade em água: miscível	Limites de explosividade,% vol no ar: 6 - 35,6
Dados ambientais	Pressão de vapor, kPa a 20 °C: 12,3	Coeficiente de partição octanol/água como de log Pow: -
	Densidade relativa do vapor : 1,1	0,82/-0,66
Efeitos: A substância é de baixa toxicidade para os organismos aquáticos e terrestres.		

NOTAS: Arde com chama azulada não luminosa. Dependendo do grau de exposição, o exame médico periódico é indicado.

Fonte: <<http://www2.hazard.com/msds/mf/cards/file/0057.html>>. Acesso em: 04 jan 2010.

ANEXO K – Tabela de fornecimento e demanda de metanol – milhões de toneladas métricas.

	2005	2006	2007	2008	2009	2010	AAGR 05–10 E
Fornecimento							
Capacidade nominal	43.349	46.061	52.089	59.117	65.475	73.104	11,0
Ajustes	-	-	-	-	-	(1.250)	
Capacidade total	43.349	46.061	52.089	59.117	65.475	71.854	10,6
Macro taxa operacional	82,5%	78,7%	74,9%	68,1%	64,3%	62,9%	
Produção	35.773	36.267	39.034	40.278	42.106	45.198	4,8
Importações	18.943	19.387	19.279	20.231	22.503	22.331	3,3
Fornecimento total	54.716	55.654	58.313	60.507	64.609	67.528	
Demanda							
Formaldeído	13.714	14.481	15.086	15.160	14.193	14.800	1,5
Ácido acético	3.588	3.849	4.003	4.278	4.244	4.585	5,0
MTBE	8.671	7.056	7.094	7.001	6.738	6.943	-4,3
Metil metacrilato	1.201	1.249	1.329	1.328	1.261	1.322	1,9
DMT	603	537	488	487	467	468	-4,9
Metanotiol	373	394	416	432	425	439	3,3
Metilaminas	1.065	1.099	1.140	1.167	1.132	1.201	2,4
Clorometano	1.525	1.572	1.686	1.713	1.692	1.764	3,0
Mistura de gasolina e combustão	1.075	2.244	2.799	3.091	4.903	5.775	40,0
Biodiesel	264	410	817	909	832	998	30,5
DME	176	327	932	1.824	3.338	3.428	81,2
Células a combustível	5	5	7	10	5	5	0,5
Metanol à olefinas	0	3	5	7	7	302	0,0
Outros	3.499	3.059	3.169	3.038	2.834	3.167	-2,0
Total	35.759	36.285	38.972	40.445	42.072	45.198	4,8
Exportações	18.943	19.387	19.279	20.231	22.503	22.331	3,3
Demanda total do país	54.701	55.673	58.251	60.676	64.575	67.528	
Rede	14	(19)	62	(168)	34	-	

ANEXO L – Tabela das capacidades caloríficas de gases no estado de gás ideal. Constantes da equação $C_p^{gi}/R = A + BT + CT^2 + DT^{-2}$, T (K), de 298 até T_{max} (SMITH *et al.*, 2000).

Espécie química	Formula molecular	T_{max} (K)	A	$10^3 B$	$10^6 C$	$10^{-5} D$
Metano	CH ₄	1500	1,702	9,081	-2,164	-
Metanol	CH ₄ O	1500	2,211	12,216	-3,450	-
Água	H ₂ O	2000	3,470	1,450	-	0,121
Dióxido de carbono	CO ₂	2000	5,457	1,045	-	-1,157
Hidrogênio	H ₂	3000	3,249	0,422	-	0,083
Monóxido de carbono	CO	2500	3,376	0,557	-	-0,031
Carbono (grafite)	C	2000	1,771	0,771	-	-0,867

ANEXO M – Tabela dos parâmetros críticos das espécies componentes da síntese direta do metanol a partir do gás de síntese (SMITH *et al.*, 2000).

I	T_c (K)	P_c (bar)	ε/k (K)	σ (Å)	ω
H ₂	33,19	13,13	25,56	3,32	-0,216
CO	132,9	34,99	102,33	3,81	0,048
CO ₂	304,2	73,83	234,23	3,91	0,224
CH ₄	190,6	45,99	146,76	3,92	0,012
H ₂ O	647,1	220,55	498,27	3,49	0,345
CH ₃ OH	512,6	80,97	394,70	4,51	0,564
N ₂	126,2	34,00	97,25	3,78	0,038
Ar	150,9	48,98	116,19	3,55	0,000
He	5,2	2,28	4,00	3,21	-0,390

Os valores para σ (Å) (diâmetro de colisão) e ε/k (K) foram calculados a partir das Equações (J.1) e (J.2), respectivamente (BIRD *et al.*, 2002, p. 26).

$$\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_i = 0,77T_{c,i}; \quad \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_{i-k} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_i \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_k} \quad (\text{I.1})$$

$$\sigma_i = 2,44 \left(1 \times 10^5 \frac{T_{c,i}}{P_{c,i}} \right)^{1/3}; \quad \sigma_{i-k} = \frac{\sigma_i + \sigma_k}{2} \quad (\text{I.2})$$

ANEXO N – Tabela dos parâmetros para a determinação do segundo coeficiente do virial por espécie pura (TSONOPOULOS e DYMOND, 1997).

Espécie química	a	b
CO	-0,00053	0
H ₂	0	0
CO ₂	0	0
CH ₃ OH	0,0878	0,0525
CH ₄	0	0
H ₂ O	-0,0109	0

ANEXO O – Tabela dos parâmetros de estimação da pressão de vapor pela equação de Wagner (REID *et al.*, 1987).

Espécie química	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	T _{min} (K)	T _{max} (K)
Metano	-6,00435	1,17850	-0,83408	-1,22833	91	T _c
Hélio	-3,97466	1,00074	1,50056	-0,43020	2	T _c
Hidrogênio (equilíbrio)	-5,57929	2,60012	-0,85506	1,70503	14	T _c
Água	-7,76451	1,45838	-2,77580	-1,23303	275	T _c
Monóxido de carbono	-6,20798	1,27885	-1,34533	-2,56842	71	T _c
Dióxido de carbono	-6,95626	1,19695	-3,12614	2,99448	217	T _c
Metanol	-8,54796	0,76982	-3,10850	1,54481	288	T _c

ANEXO P – Tabela de denominação USP de suportes e adsorventes populares (BARRY e GROB, 2007).

Nomenclatura código USP	Descrição de suporte USP	Suportes similares
S2	Copolímero de estireno-divinil-benzeno que tem uma área de superfície nominal < 50 m ² /g e um diâmetro de poro médio de 0,3 a 0,4 µm.	Chromosorb 101
S3	Copolímero de estireno-divinil-benzeno que tem uma área de superfície nominal de 500 a 600 m ² /g e um diâmetro de poro médio de 0,0075 µm	Hayesep Q, Porapak Q, Super Q
S4	Copolímero de estireno-divinil-benzeno com grupos aromáticos –O e –N, que tem uma área de superfície nominal de 400 a 600 m ² /g e um diâmetro de poro médio de 0,0076 µm.	Hayesep R, Porapak R
S5	Polímero de alto peso molecular de tetrafluoro-etileno com 40 a 60 mesh.	Chromosorb T
S6	Copolímero de estireno-divinil-benzeno que tem uma área de superfície nominal de 250 a 300 m ² /g e um diâmetro de poro médio de 0,0091 µm	Chromosorb 102, Hayesep P, Porapak P
S7	Carbono grafitizado que tem uma área de superfície nominal de 12 m ² /g	Carbopack C, CaboBlack C
S8	Copolímero de 4-vinil piridina e estireno-divinil-benzeno	Hayesep S, Porapak S

Fonte: USP tabela de referência cruzada: Restek Corporation e Supelco.

ANEXO Q – Tabela dos adsorventes poliméricos porosos para cromatografia gás-sólido (BARRY e GROB, 2007).

Adsorvente	Composição polimérica		Aplicações
	ou monômero polar (PM) ^a	Temperatura (°C)	
HayeSep D	DVB alta pureza	290	Separação de CO e dióxido de carbono do ar a temperatura ambiente; elui acetileno antes de outros hidrocarbonetos C2; analisa água e sulfeto de hidrogênio.
Porapak N	DVB-EVB-EGDMA	190	Separação de amônia, dióxido de carbono, água e separação de acetileno de outros hidrocarbonetos C2.
HayeSep N	EGDMA (copolímero)	190	Separação de uma ampla variedade de alcoóis, glicóis e analitos carbonílicos.
Porapak P	Estireno-DVB	250	
HayeSep P	Estireno-DVB	250	Mais amplamente usada; separação de hidrocarbonetos, analitos orgânicos em água e óxidos de nitrogênio.
Porapak Q	EVB-DVB copolímero	250	
HayeSep Q	DVB polímero (PM)	275	Separação de éteres e ésteres;
Porapak R	Vinil pirrolidona (PM)	250	separação de água do cloro e HCl.
HayeSep R	Vinil piridina (PM)	250	Separação de alcoóis normais e ramificados
Porapak S		250	
HayeSep S	DVB-4-vinil piridina	250	Porapak altamente polar; grande retenção de água; determinação de formaldeído em água.
Porapak T	EGDMA (PM)	190	

^a DVB, divinilbenzeno; EGDMA, etileno glicol dimetacrilato; PEI, polietilenoimina; ACN, acrilonitrila; EVB, etilvinilbenzeno.

* Dados retirados de (BARRY e GROB, 2007).