



PRODUÇÃO DE METANOL A PARTIR DA GLICERINA: SÍNTESE DO SISTEMA REACIONAL

Carolina de Melo Alves

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M. Sc.

Setembro de 2009

PRODUÇÃO DE METANOL A PARTIR DA GLICERINA: SÍNTESE DO SISTEMA REACIONAL

Carolina de Melo Alves

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

Aprovado por:

Carlos Augusto G. Perlingeiro, D. Sc.

Reinaldo Coelho Mirre, M. Sc.

Shayane Pereira de Magalhães, Eng. Química

Orientado por:

Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M.Sc.

Alves, Carolina de Melo.

Produção de metanol a partir da glicerina: síntese do sistema reacional/ Carolina de Melo
Alves Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009.

xi, 83 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2009.

Orientador(es): Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Pedro Wagner de Carvalho Falcão.

1. Glicerina. 2. Gás de síntese. 3. Metanol. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5.
Fernando Luiz Pellegrini Pessoa e Pedro Wagner de Carvalho Falcão. I. Produção de
metanol a partir da glicerina: síntese do sistema reacional

“A auto-satisfação é inimiga do estudo. Se queremos realmente aprender alguma coisa, devemos começar por libertar-nos disso. Em relação a nós próprios devemos ser insaciáveis na aprendizagem e em relação aos outros, insaciáveis no ensino”

Tse-Tung, Mao

Agradecimentos

Quero agradecer em primeiro lugar a Deus, por ter permitido que eu conseguisse chegar até aqui.

Aos meus pais, Castilho e Rose, por cada palavra de motivação, pelo apoio, por todo amor e por muitas vezes terem abdicado de suas próprias vidas em prol da minha.

Aos meus irmãos, Diego e Francisco, pelo ombro amigo e por cada gesto de incentivo.

Ao meu noivo Leandro e toda sua família, pelo acolhimento, carinho e por terem me ajudado a superar muitos dos obstáculos que encontrei durante a minha jornada.

Aos meus orientadores, Fernando e Pedro, por toda credibilidade, paciência, presteza e por todos os ensinamentos dedicados a mim durante a graduação.

A todos os meus amigos, que juntos comigo estiveram nessa longa e difícil caminhada, o meu muito obrigada.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenharia Química.

PRODUÇÃO DE METANOL A PARTIR DA GLICERINA: SÍNTESE DO SISTEMA REACIONAL

Carolina de Melo Alves

Setembro, 2009

Orientadores: Prof. Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, D. Sc.

Pedro Wagner de Carvalho Falcão, M. Sc.

O processo de produção do biodiesel gera um grande excedente de um subproduto de extrema importância, utilizado, por exemplo, em amaciantes, emulsificantes e plastificantes: a glicerina. Contudo, este excedente vem gerando uma crise no mercado dos óleos químicos, já que vem ocasionando a queda dos preços do produto. Diante disso, faz-se necessária a descoberta de novos mercados para a glicerina e, segundo estudos reportados na literatura, metanol pode ser uma das alternativas. O presente estudo visa investigar as condições reacionais de duas alternativas para a síntese do metanol: via síntese direta a partir da glicerina e via gás de síntese com catalisador Cu-Zn/Al₂O₃, obtido pela reforma seca da glicerina, com composição diferente daquela usada no processo comercial

A modelagem de um reator de leito fixo com cinética heterogênea para as duas reações principais de síntese de metanol via gás de síntese (reação reversa de deslocamento do gás d'água e hidrogenação direta) foi feita com o aplicativo Mathcad®, utilizando-se o método Runge-Kutta de quarta ordem para solucionar o sistema de equações diferenciais ordinárias decorrentes dos balanços molares, balanço de energia e queda de pressão. Os resultados da avaliação da influência das variáveis de processo (temperatura, pressão e razão H₂:CO) indicaram que a 480 K e 50 bar chega-se a uma conversão de CO de 86,1%.

Para comparar os resultados da modelagem do reator de leito fixo com aqueles obtidos via modelagem da síntese de metanol a partir de gás de síntese, utilizou-se o simulador Hysys®, cujo modelo termodinâmico escolhido foi a equação de estado cúbica de Peng Robinson Stryjek-Vera (PRSV). Além disso, a obtenção de metanol a partir

diretamente da glicerina também foi simulada com o auxílio deste aplicativo. O reator utilizado foi o de Gibbs, que usa a minimização de energia livre total de Gibbs sem levar em conta equações de taxa de reação. O simulador analisa todas as reações possíveis entre os componentes listados previamente e, com base nos resultados, concluiu-se que em ambos os casos a reação de formação de metanol não foi favorecida pela minimização de Gibbs.

ÍNDICE

Capítulo I – Introdução.....	1
Capítulo II – Materiais e Métodos.....	7
Capítulo III – Discussão e Resultados.....	7
Capítulo IV - Perfil de concentração para um reator isotérmico e isobárico.....	24
Capítulo V - Perfil de concentração para um reator não isotérmico.....	38
Capítulo VI - Perfil de concentração para um reator não isotérmico e não isobárico.....	52
Capítulo VII – Análise do sistema reacional via Hysys®.....	61
Capítulo VIII – Conclusão.....	69
Referências Bibliográficas.....	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I-1. Fluxograma simplificado do processo de biodiesel ^[1]	1
Figura I-2. Variação do preço da glicerina nos Estados Unidos e Europa no período de 1995 a 2005 ^[2]	2
Figura I-3. Análise de Status tecnológico e investimento para os diversos ramos de aplicação da glicerina ^[10]	3
Figura I-4. Análise SWOT para a produção de metanol a partir da glicerina ^[10]	4
Figura III-1. Constantes para cálculo dos parâmetros cinéticos.....	16
Figura III-2. Comportamento do número de moles de CO, CO ₂ , H ₂ O e CH ₃ OH com o tempo (por quilograma de catalisador).....	22
Figura III-3. Comportamento do número de moles H ₂ com o tempo (por quilograma de catalisador).....	23
Figura III-4. Comportamento do número de moles de H ₂ O com o tempo (por quilograma de catalisador).....	24
Figura IV-1. Comportamento da vazão molar dos componentes ao longo do leito catalítico.....	32
Figura IV-2. Comportamento da vazão molar do hidrogênio ao longo do leito catalítico...33	
Figura IV-3. Vazão molar do hidrogênio até 4 cm do leito catalítico.....	34
Figura IV-4. Vazão molar da água a partir de 50 cm do leito catalítico.....	35
Figura IV-5. Comportamento da fração molar dos componentes ao longo do leito catalítico.....	35
Figura IV-6. Comportamento da fração molar do hidrogênio ao longo do leito catalítico...36	
Figura IV-7. Conversão de CO ao longo do leito catalítico.....	37
Figura V-1. Vazões molares ao longo do leito catalítico.....	45
Figura V-2. Vazão molar do hidrogênio ao longo do leito catalítico.....	46
Figura V-3. Comportamento da vazão de água a partir de 40 cm do leito catalítico.....	47
Figura V-4. Perfil de temperatura ao longo do leito catalítico.....	48
Figura V-5. Perfil de temperatura ao longo dos primeiros 10 cm do leito catalítico.....	49
Figura V-6. Variação da fração molar das espécies ao longo do leito catalítico.....	50
Figura V-7. Variação da fração molar de hidrogênio ao longo do leito catalítico.....	50

Figura V-8. Conversão de CO em metanol ao longo do leito catalítico.....	51
Figura VI-5. Comportamento das vazões molares com o comprimento do leito catalítico..	55
Figura VI-2. Comportamento da vazão molar do hidrogênio com o comprimento do leito catalítico.....	56
Figura VI-3. Perda de carga ao longo do leito catalítico.....	56
Figura VI-4. Perfil de temperatura ao longo do leito catalítico.....	57
Figura VI-5. Conversão de CO em metanol ao longo do leito catalítico.....	58
Figura VI-6. Variação da fração molar dos componentes ao longo do leito catalítico.....	58
Figura VI-7. Variação da fração molar de hidrogênio ao longo do leito catalítico.....	59
Figura VII-I. Fluxograma do processo da compressão das matérias primas da produção de metanol a partir do gás de síntese.....	63
Figura VII-2. Fluxograma do processo de produção de metanol a partir do gás de síntese..	67
Figura VII-3. Fluxograma da obtenção do metanol a partir da glicerina.....	68

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III-1. Parâmetros cinéticos.....	17
Tabela III-2. Constantes de equilíbrio.....	17
Tabela III-3. Vazão molar da corrente de entrada.....	21
Tabela III-4. Corrente de alimentação do reator após a injeção de hidrogênio.....	22
Tabela IV-1: Fração molar dos componentes nas correntes de entrada e saída.....	37
Tabela V-1. Parâmetros da equação da capacidade calorífica de gás ideal como função de T.....	42
Tabela V-2. Constantes presentes na equação do balanço energético.....	44
Tabela V-3: Vazões molares nas correntes de entrada e na de saída (por tubo).....	47
Tabela VI-1. Variáveis da equação de Ergun.....	53
Tabela VII-1. Parâmetros de componente puro da equação de estado PRSV.....	62
Tabela VII-2. Parâmetros de interação binária do modelo PRSV, K_{ij}	62
Tabela VII-3. Condições da corrente de entrada.....	63
Tabela VII-4. Vazão mássica da corrente de entrada.....	64
Tabela VII-5. Condições da corrente 1.....	64
Tabela VII-6. Vazão mássica da corrente 1.....	64
Tabela VII-7. Condições dos compressores.....	65
Tabela VII-8. Características dos coolers.....	65
Tabela VII-9. Descarga do compressor (corrente 12).....	66
Tabela VII-20. Características do aquecedor.....	66
Tabela VII-31. Produto do reator de Gibbs.....	67
Tabela VII-42. Efluente do reator de metanol usando minimização da energia de Gibbs....	69

Capítulo I - Introdução

Biodiesel é uma fonte energética produzida através de matérias-primas naturais de origem vegetal, como mamona, girassol, dendê e soja e animal (sebo). É uma alternativa vantajosa aos combustíveis derivados do petróleo, por se tratar de uma energia renovável e limpa, reduzir a emissão de poluentes locais com melhorias na qualidade de vida e da saúde pública, ser constituído de carbono neutro (as plantas capturam todo o CO₂ emitido pela queima do biodiesel e separam o CO₂ em carbono e oxigênio, neutralizando suas emissões), ser um ótimo lubrificante e poder aumentar a vida útil do motor, entre outros. O fluxograma simplificado ilustrando a obtenção do biodiesel é mostrado na Figura I.1.

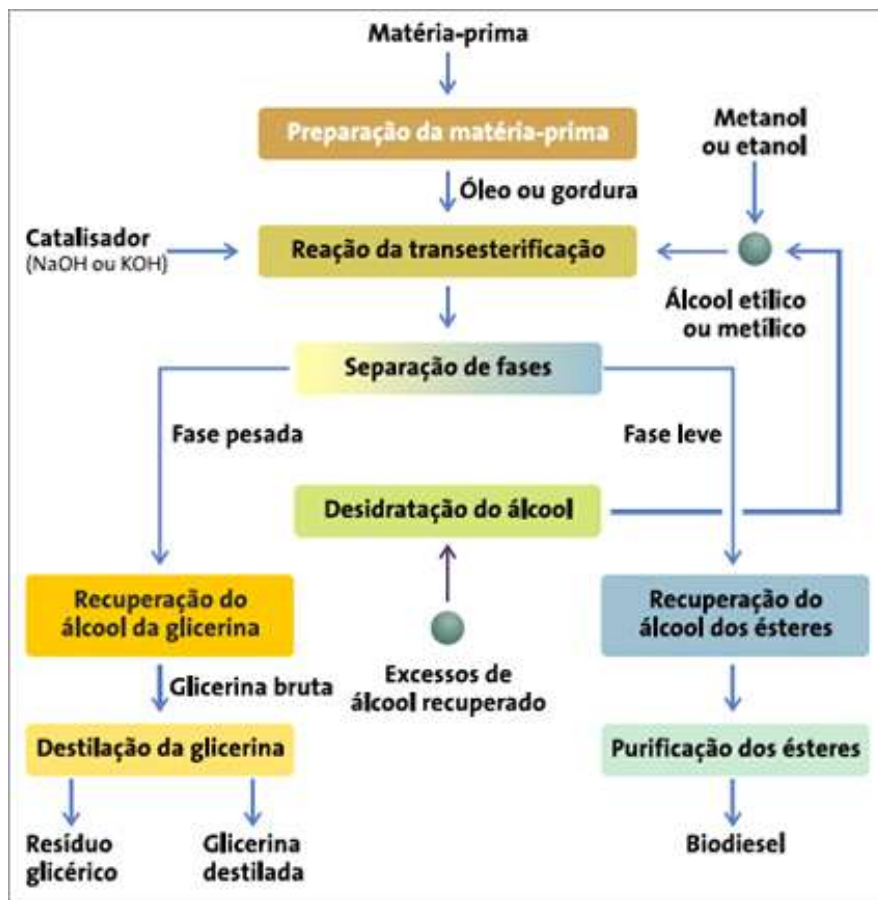


Figura I-1. Fluxograma simplificado do processo de biodiesel ^[1]

Uma das desvantagens deste processo está na grande quantidade de glicerina produzida, que só tem mercado se for vendida a preços muito inferiores aos encontrados

atualmente, o que vem acarretando uma possível crise no mercado de óleos químicos. Embora amplamente utilizada como emulsificante, amaciante, plastificante, gomas e resinas em tintas e revestimento; como mistura anti-congelante; como matéria-prima para nitroglicerina, entre outros, este excedente fez com que o preço deste subproduto do biodiesel, nos Estados Unidos, despencasse de 100 US\$ centavos/libra em 1995 para menos que 40 US\$ centavos/libra em 2005. Na Europa, o preço caiu de cerca de 1500EUR/ton para menos que 500 EUR/ton, conforme mostra a Figura I.2 [2]

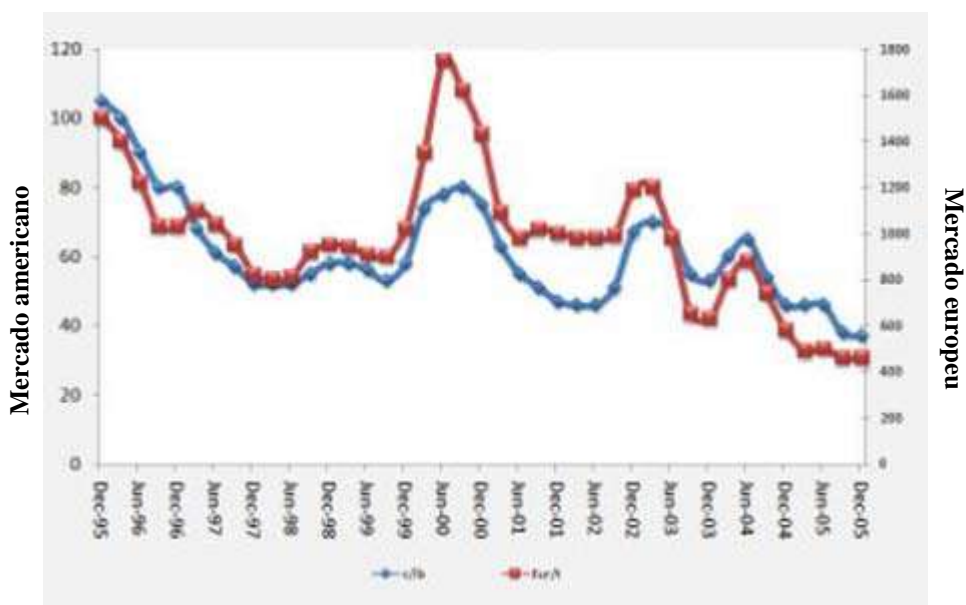


Figura I-2. Variação do preço da glicerina nos Estados Unidos e na Europa no período de 1995 a 2005 [2]

No Brasil, com a introdução do B2 em 2008 (2 % de biodiesel no diesel de petróleo) houve um aumento do volume de glicerina de 40 mil ton/ano para 80 mil ton/ano e estima-se que, em 2013, esse número saltará para 200 mil ton/ano, com a introdução do B5. Esses cenários indicam que há a necessidade de se buscar novas aplicações, em larga escala, para a quantidade extra [3].

A Figura I.3 sumariza vários ramos possíveis onde a glicerina pode ser aplicada, com o respectivo *status* tecnológico (em desenvolvimento ou estabelecido) e o tipo de investimento (alto ou baixo).



Figura I-3. Análise de Status tecnológico e investimento para os diversos ramos de aplicação da glicerina ^[10]

Por ser uma tecnologia ainda em desenvolvimento e necessitar de alto investimento, a produção de metanol a partir da glicerina necessita ser melhor analisada, mesmo sabendo-se que esta reduziria o consumo de combustíveis fósseis destinados à geração deste álcool.

A **Análise SWOT** (*strength, weakness, opportunities and threat*), que é uma ferramenta utilizada para fazer análise de cenário (ou análise de ambiente) e como base para gestão e planejamento estratégico de uma corporação ou empresa, pode ser empregada para indicar as vantagens e desvantagens de se usar tal tecnologia. Trata-se de um método simples para posicionar ou verificar a posição estratégica de um determinado bem no ambiente em questão. A técnica é creditada a Albert Humphrey, que liderou um projeto de pesquisa na Universidade de Stanford nas décadas de 1960 e 1970 ^[9]. A Figura I.4 representa a Análise SWOT realizada para avaliação do processo em questão:

	Forças	Fraquezas
Fatores Internos	•Metanol tem mercado estável	•Glicerina teria que ser purificada antes da reação.
	Oportunidades	Ameaças
Fatores Externos	•Uma antiga planta de Metanol a partir de gás natural em Delfzijl, Holanda, será modificada para produzir metanol a partir de glicerina este ano.	•Processo por si só demanda alta escala (refinaria)

Figura I-4. Análise SWOT para a produção de metanol a partir da glicerina (2007) [10]

O metanol é uma substância de extrema importância e tem diversas aplicabilidades, tais como:

- i. Solvente industrial, pois dissolve melhor alguns sais melhor em relação ao etanol;
- ii. Na indústria de plásticos;
- iii. Matéria-prima na produção de formaldeído;
- iv. Na transesterificação da gordura para produção de biodiesel;
- v. Solvente em reações de importância farmacológica, como no preparo de colesterol, vitaminas e hormônios.^[15]

Segundo Sinadinović-Fišer *et al.* (2001)^[6], o processo industrial de síntese de metanol a partir do gás de síntese proveniente da reforma do gás natural mais recente se dá em presença do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₅, que permite a operação em temperaturas e pressões inferiores àquelas vistas no clássico processo a alta pressão. Em seu trabalho foi feita a modelagem do reator de metanol utilizando-se a cinética proposta por Bussche e Froment^[7] com duas reações competitivas com geração de perfis de concentração de reagentes e produtos ao longo do leito catalítico. A corrente de alimentação do reator

considerada continha um teor considerável de inertes e contemplava o reciclo dos efluentes do reator.

Tanto o processo moderno quanto o clássico utilizam um reator de leito fixo com o mesmo princípio do ciclo de recirculação. O uso de baixa conversão por passagem, juntamente com o gás não reagido durante a recirculação facilita o controle da temperatura no leito catalítico. Contudo, a natureza altamente exotérmica da reação requer o uso de um modelo especial de reator com o resfriamento provido pelo próprio gás (*quench reactor*) do tipo ICI. Nele, parte do gás que circula é pré-aquecido e alimentado no interior do reator. O remanescente é usado como gás de resfriamento no controle da temperatura do leito catalítico.

Uma tecnologia relativamente recente utilizada na síntese de metanol é um processo trifásico desenvolvido pela *Air Products and Chem Systems*. Neste processo, um reator de leito fluidizado é aplicado, onde um catalisador sólido é suspenso em um hidrocarboneto líquido inerte, enquanto o gás de síntese passa através do leito na forma de bolhas. O catalisador continua no reator e o hidrocarboneto líquido, após separação da fase gasosa, é reciclado via trocador de calor. A principal vantagem deste processo é que a presença de um hidrocarboneto inerte limita o aumento da temperatura como se ele absorvesse o calor liberado pela reação, enquanto ele também mantém o perfil de temperatura no reator uniforme. Por isso, uma maior conversão em um passo único em relação ao processo convencional pode ser conseguida, reduzindo os custos com a compressão do gás de síntese^[12].

Bussche e Froment^[7] estudaram a reação de síntese de metanol a partir de gás de síntese em presença do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₅, em condições operacionais 180-280°C e pressões de até 51 bar, e formularam um modelo cinético de reação heterogênea com base em dados da literatura e experimentos.

No que diz respeito à produção de metanol a partir da glicerina, a patente de Goetsch *et al.*^[8] descreve um processo de produção de metanol a partir da glicerina bruta proveniente do biodiesel obtido de gorduras animais e vegetais. O método compreende a transformação prévia da glicerina em gás de síntese, seguida da conversão deste produto em metanol, de acordo com as seguintes etapas:

1. Introdução da glicerina bruta, de uma quantidade efetiva de vapor d'água superaquecido e oxigênio dentro de uma zona de reação (reforma úmida na presença de oxigênio), onde a mistura resultante é aquecida para uma temperatura de, aproximadamente, 1088,71K a cerca de 1310,93K. A pressão também é ajustada para cerca de 13,789 bar a aproximadamente 41,368 bar, resultando, assim, na produção de um fluxo de gás de síntese composto, predominantemente, de H₂ e CO e menores quantidades de CO₂, e que possui substancialmente a temperatura da zona de reação;
2. Arrefecimento do referido fluxo de gás de síntese para uma temperatura de cerca de 455,37K para 299,817K;
3. Pressurização do fluxo arrefecido de 34,474 bar para 103,421 bar, resultando em um fluxo arrefecido e pressurizado de gás de síntese;
4. Introdução do dito gás de síntese em uma zona de reação de síntese de metanol, juntamente com uma quantidade efetiva de catalisador específico para tal fim, onde a zona de reação da síntese de metanol é mantida a uma temperatura de 422,04K a 572,04K e pressões de 34,474 bar a 103,421 bar, resultando em um produto composto de metanol, água e gás de síntese não reagido;
5. Condução do produto supracitado para uma primeira zona de separação, onde o gás não reagido é separado do produto líquido composto de metanol e água;
6. Condução do produto líquido para uma segunda zona de separação, onde todo o metanol é separado da água;
7. Recolhimento do metanol e da água, separadamente.

Levando-se em consideração que o tema deste projeto final dá continuidade a outro paralelamente desenvolvido, no qual a glicerina pura é utilizada para a produção de gás de síntese via reforma seca na presença de CO₂, a patente anteriormente citada não foi utilizada para modelar o sistema reacional.

Neste projeto foram analisadas as condições reacionais de duas propostas de aplicação para a glicerina pura: transformação direta em metanol e produção do álcool metílico a partir do gás de síntese obtido da glicerina. No primeiro caso foi empregado um modelo de reator baseado no equilíbrio químico (minimização da energia de Gibbs)

executada com o simulador de processos Hysys®, pois não há informação disponível sobre a cinética da reforma da glicerina seja via seca ou úmida para produzir gás de síntese. Para o segundo, foi simulado no aplicativo Mathcad® um reator de leito fixo com o modelo cinético proposto por Bussche e Froment ^[7].

Capítulo II - Materiais e Métodos

Este projeto não contempla experimentos. Logo, as seguintes ferramentas computacionais foram utilizadas para a realização de cálculos em geral, resolução de sistemas de equações diferenciais ordinárias e simulações:

- i. Hysys®, versão 3.1, licenciado por Hyprotech Ltd;
- ii. Mathcad®, versão 14.0, licenciado por PTC (Parametric Technology Corporation).

Capítulo III - Resultados e Discussão

Para a síntese de metanol aqui descrita, o catalisador comercial utilizado é o Cu/ZnO/Al₂O₃ e, segundo Moulijn^[12], os mais modernos possuem uma seletividade superior a 99%, o que é extraordinário, considerando o grande número de possíveis subprodutos, tais como metano, etano e etanol, por exemplo.

O processo ocorre em um reator de leito fixo, que é essencialmente um reator tubular (isto é, com escoamento uniforme), com tubos recheados de partículas de catalisador sólido. Esse sistema de reação heterogêneo é utilizado mais frequentemente para catalisar reações gasosas. A desvantagem do reator de leito fixo está na dificuldade de se controlar a temperatura, podendo ocorrer pontos quentes quando a reação é exotérmica e, além disso, o catalisador é difícil de ser carregado e substituído. Ocasionalmente ocorre formação de canal preferencial de escoamento de gás, resultando em utilização ineficiente de partes do leito catalítico. Em contrapartida, a vantagem desse tipo de reator é que, para a maioria das reações, ele produz a mais alta conversão por massa de catalisador dentre os reatores catalíticos ^[13].

O gás de síntese ideal para a produção de metanol deve possuir uma razão molar $H_2:CO$ de aproximadamente 2, visto que razões inferiores levam à formação de subprodutos, e superiores podem resultar em perda de eficiência da planta, devido ao excesso de hidrogênio, que geralmente é purgado. Além disso, o gás de síntese deve possuir uma pequena quantidade de CO_2 (cerca de 5%) para aumentar a atividade catalítica [12].

Este estudo foi realizado em 4 etapas. Em primeiro lugar foi validada a cinética para as condições de alimentação sob pressão e temperatura constantes (50 bar e 480K). Em seguida foi determinado o perfil de concentração para cada tubo de um reator isotérmico e isobárico visando obter a concentração de cada componente ao longo do leito catalítico e, por consequência, na saída do reator. Numa etapa posterior foi simulado um reator (um único tubo) isobárico incluindo o balanço de energia que leva em consideração os efeitos térmicos das duas reações e a remoção de calor através de um fluido de resfriamento. Por último, foi incluída a queda de pressão na modelagem do reator. O total de tubos, o comprimento dos tubos, a temperatura do fluido de resfriamento, a vazão do fluido de resfriamento, a conversão e a massa de catalisador foram determinados na última etapa, pois estas variáveis são todas interligadas de forma não explícita através de um complexo sistema de equações diferenciais e algébricas não lineares.

Validação do modelo cinético

A primeira etapa do projeto consistiu na validação do modelo cinético, proposto por Bussche e Froment^[7], usando a corrente de alimentação do reator proveniente do processo de produção de gás de síntese a partir da glicerina [11], com a razão molar $H_2:CO$ de 2,5:1 a 480K e 50bar. A pressão de 50 bar foi reportada por Bussche e Froment^[7], como aquela que conduz a altas conversões. Nesta etapa foi investigado o comportamento da vazão molar de cada componente (CO , CO_2 , H_2 , H_2O e CH_3OH) com o tempo, por quilograma de catalisador, pois a alimentação do reator do caso em estudo é diferente daquela utilizada no processo convencional de produção de metanol a partir do gás de síntese proveniente da reforma do gás natural, por exemplo. Vale ressaltar que o sistema reacional foi assumido como sendo constituído pelas duas reações principais descritas pelo modelo cinético

adotado e não foram consideradas reações paralelas que formam produtos indesejados. Além disso, o modelo não contempla a taxa de desativação do catalisador.

De acordo com Bussche e Froment^[7], o mecanismo reacional para produção de metanol a partir do gás de síntese é baseado em duas reações:



Inicialmente, CO_2 reage formando tanto CO (*reverse water gas shift reaction*) quanto metanol (hidrogenação direta). Pelo fato da reação reversa de deslocamento do gás d'água (RWGS) ser endotérmica e a concentração de CO_2 sofrer um decréscimo, a hidrogenação do dióxido de carbono diminui dentro do reator. Em seguida, a RWGS atinge o equilíbrio e as condições operacionais aqui consideradas ($T=480 \text{ K}$ e $P=50 \text{ bar}$) favorecem que a reação ocorra na ordem direta (*water gas shift reaction*).

Segundo Sinadinović-Fišer *et al.* (2001)^[6], para uma pressão de 50 bar, a reação direta (WGS) também é favorecida dentro de pouco tempo no leito; para uma temperatura inicial de 200°C , ambas as reações ocorrem a taxas elevadas e, também neste caso, a reação reversa de deslocamento do gás d'água não é preferencialmente muda de direção rapidamente no leito catalítico.

Balancos molares

Para reações que ocorrem em reatores de leito catalítico, a seguinte equação para o balanço molar do componente genérico "A" é válida:

$$\frac{dN_A}{dt} = W * r'_A \quad (1)$$

onde:

$$\frac{dN_A}{dt} = \text{variação do número de moles do componente A com o tempo } \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}}\right);$$

$W = \text{massa do catalisador (kg)}$;

$r'_A = \text{taxa de reação de A por unidade de massa do catalisador} \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}} \right)$

Bussche e Froment ^[7], baseados em 276 experimentos realizados em uma faixa de temperatura e pressão de 180 a 280°C e 15 a 51 bar, respectivamente, descrevem as seguintes leis de reação para o metanol e para a reação reversa de deslocamento do gás d'água (RWGS), respectivamente:

$$r_{CH_3OH} = \frac{k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2} [1 - (1/K_1^*) (p_{H_2O} p_{CH_3OH} / p_{H_2}^3 p_{CO_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_{H_2O} p_{H_2O})^3} \quad (2)$$

$$r_{RWGS} = \frac{k'_1 p_{CO_2} [1 - K_3^* (p_{H_2O} p_{CO} / p_{CO_2} p_{H_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_{H_2O} p_{H_2O})} \quad (3)$$

onde as pressões parciais são expressas em bar e as taxas de reação (r_{CH_3OH} e r_{RWGS}) em mol/kgcat *s.

Um fato interessante nas expressões (2) e (3) é que, mesmo os experimentos tendo sido realizados a altas pressões, as taxas de reação são descritas em função da pressão parcial ao invés da fugacidade. De acordo com Bussche e Froment ^[7], isto só foi possível uma vez que o fator de compressibilidade, z, sempre se manteve na faixa de 0,99 a 1,01, trazendo mudanças negligenciáveis ao resultado.

Além disso, conhecendo-se o mecanismo reacional envolvido na produção do metanol, pôde-se escrever as relações entre as velocidades de reação dos componentes:

Para a reação 1 (hidrogenação direta):

$$\frac{r_{CO_2,1}}{-1} = \frac{r_{H_2,1}}{-3} = \frac{r_{CH_3OH}}{1} = \frac{r_{H_2O,1}}{1} \quad (4)$$

Para a reação 2:

$$\frac{\Gamma_{RWGS}}{1} = \frac{\Gamma_{CO}}{1} = \frac{\Gamma_{H_2O,2}}{1} = \frac{\Gamma_{H_2,2}}{-1} = \frac{\Gamma_{CO_2,2}}{-1} \quad (5)$$

De posse das informações previamente expostas, os balanços molares para cada componente podem ser escritos.

- ✓ Balanço molar para o CO

Para o monóxido de carbono, a equação do balanço molar é descrita por:

$$\frac{dN_{CO}}{dt} = r'_{CO}W \quad (6)$$

Como este componente participa somente da reação 2, sua velocidade de reação é igual à descrita para a RWGS, como pode ser visto pela relação mostrada (5). Logo:

$$r'_{CO} = \frac{k'_1 p_{CO_2} [1 - K_3^* (p_{H_2O} p_{CO} / p_{CO_2} p_{H_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}})} \quad (7)$$

Desta maneira, substituindo-se a expressão de r'_{CO} no balanço molar, obtém-se:

$$\frac{1}{W} * \frac{dN_{CO}}{dt} = \left[\frac{k'_1 p_{CO_2} [1 - K_3^* (p_{H_2O} p_{CO} / p_{CO_2} p_{H_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}})} \right] \quad (8)$$

- ✓ Balanço molar para o CO₂

Assim como descrito anteriormente, o balanço molar do dióxido de carbono é dado por:

$$\frac{dN_{CO_2}}{dt} = r'_{CO_2,global}W \quad (9)$$

Contudo, pelo fato do CO₂ participar de ambas as reações, sua velocidade de reação é dada pela soma de sua velocidade nas reações 1 e 2, ou seja:

$$r'_{\text{CO}_2,\text{global}} = r'_{\text{CO}_2,1} + r'_{\text{CO}_2,2} \quad (10)$$

De (4), verifica-se que $r'_{\text{CO}_2,1}$ e $r'_{\text{CH}_3\text{OH}}$, para a primeira reação, estão relacionados da seguinte forma:

$$\begin{aligned} r'_{\text{CO}_2,1} &= -r'_{\text{CH}_3\text{OH}} \\ &= -\frac{k'_{5a}K'_2K_3K_4K_{H_2}p_{\text{CO}_2}p_{H_2}\left[1 - (1/K_1^*)(p_{H_2O}p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{H_2}^3p_{\text{CO}_2})\right]}{\left(1 + (K_{H_2O}/K_8K_9K_{H_2})(p_{H_2O}/p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2}p_{H_2}} + K_{H_2O}p_{H_2O}\right)^3} \end{aligned} \quad (11)$$

Para a reação 2, $r'_{\text{CO}_2,2}$ e r'_{RWGS} estão relacionados como mostrado em (5), ou seja:

$$r'_{\text{CO}_2,2} = -r'_{\text{RWGS}} = -\frac{k'_1p_{\text{CO}_2}\left[1 - K_3^*(p_{H_2O}p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}p_{H_2})\right]}{\left(1 + (K_{H_2O}/K_8K_9K_{H_2})(p_{H_2O}/p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2}p_{H_2}} + K_{H_2O}p_{H_2O}\right)} \quad (12)$$

Com isso:

$$\begin{aligned} r'_{\text{CO}_2,\text{global}} &= r'_{\text{CO}_2,1} + r'_{\text{CO}_2,2} \\ &= -\frac{k'_{5a}K'_2K_3K_4K_{H_2}p_{\text{CO}_2}p_{H_2}\left[1 - (1/K_1^*)(p_{H_2O}p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p_{H_2}^3p_{\text{CO}_2})\right]}{\left(1 + (K_{H_2O}/K_8K_9K_{H_2})(p_{H_2O}/p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2}p_{H_2}} + K_{H_2O}p_{H_2O}\right)^3} \\ &\quad -\frac{k'_1p_{\text{CO}_2}\left[1 - K_3^*(p_{H_2O}p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}p_{H_2})\right]}{\left(1 + (K_{H_2O}/K_8K_9K_{H_2})(p_{H_2O}/p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2}p_{H_2}} + K_{H_2O}p_{H_2O}\right)} \end{aligned} \quad (13)$$

Substituindo $r'_{\text{CO}_2,\text{global}}$ em (9), chega-se a expressão do balanço molar para o CO₂:

$$\frac{1}{W} * \frac{dN_{CO_2}}{dt} = \left[- \frac{k'_{5a} K'_2 K'_3 K'_4 K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2} [1 - (1/K_1^*) (p_{H_2O} p_{CH_3OH} / p_{H_2}^3 p_{CO_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_{H_2O} p_{H_2O})^3} - \frac{k'_1 p_{CO_2} [1 - K_3^* (p_{H_2O} p_{CO} / p_{CO_2} p_{H_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_{H_2O} p_{H_2O})} \right] \quad (14)$$

✓ Balanço molar para o H₂

Para o hidrogênio, o seguinte balanço molar pode ser descrito:

$$\frac{dN_{H_2}}{dt} = r'_{H_2,global} W \quad (15)$$

Da mesma maneira que o CO₂, o H₂ participa tanto da reação 1 quanto da 2. Sendo assim, sua velocidade de reação é dada por:

$$r'_{H_2,global} = r'_{H_2,1} + r'_{H_2,2} \quad (16)$$

De (4) e (5), verifica-se que $r'_{H_2,1}$ está relacionado com r'_{CH_3OH} e $r'_{H_2,2}$ com r'_{RWGS} , respectivamente, por:

$$\begin{aligned} r'_{H_2,1} &= -3 * r'_{CH_3OH} \\ &= -3 \frac{k'_{5a} K'_2 K'_3 K'_4 K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2} [1 - (1/K_1^*) (p_{H_2O} p_{CH_3OH} / p_{H_2}^3 p_{CO_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_{H_2O} p_{H_2O})^3} \end{aligned} \quad (17)$$

$$r'_{H_2,2} = -r'_{RWGS} = \frac{k'_1 p_{CO_2} [1 - K_3^* (p_{H_2O} p_{CO} / p_{CO_2} p_{H_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_{H_2O} p_{H_2O})} \quad (18)$$

Assim, a velocidade de reação global para o hidrogênio é definida por:

$$r'_{H_2,global} = -3 \frac{k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2} [1 - (1/K_1^*) (p_{H_2O} p_{CH_3OH} / p_{H_2}^3 p_{CO_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}})^3} - \frac{k'_1 p_{CO_2} [1 - K_3^* (p_{H_2O} p_{CO} / p_{CO_2} p_{H_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}})} \quad (19)$$

Substituindo a expressão acima em (15), chega-se ao balanço molar do hidrogênio:

$$\frac{1}{W} * \frac{dN_{H_2}}{dt} = \left[-3 \frac{k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2} [1 - (1/K_1^*) (p_{H_2O} p_{CH_3OH} / p_{H_2}^3 p_{CO_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}})^3} - \frac{k'_1 p_{CO_2} [1 - K_3^* (p_{H_2O} p_{CO} / p_{CO_2} p_{H_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}})} \right] \quad (20)$$

✓ Balanço molar para o H₂O

Como a água também participa das duas reações, sua velocidade de reação é definida em termos globais e seu balanço dado por:

$$\frac{dN_{H_2O}}{dt} = r'_{H_2O,global} W \quad (21)$$

$$r'_{H_2O,global} = r'_{H_2O,1} + r'_{H_2O,2} \quad (22)$$

A partir de (4) e (5), pode-se verificar como a velocidade de reação da água se relaciona com a do metanol e da RWGS:

$$r'_{H_2O,1} = r'_{CH_3OH} = \frac{k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} p_{CO_2} p_{H_2} [1 - (1/K_1^*) (p_{H_2O} p_{CH_3OH} / p_{H_2}^3 p_{CO_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}})^3} \quad (23)$$

$$r'_{H_2O,2} = r'_{RWGS} = \frac{k'_1 p_{CO_2} [1 - K_3^* (p_{H_2O} p_{CO} / p_{CO_2} p_{H_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}})} \quad (24)$$

E, a partir das equações (23) e (24), chega-se à expressão global da velocidade de reação da água:

$$r_{H_2O,global} = \frac{k'_{5a}K'_2K_3K_4K_{H_2}p_{CO_2}p_{H_2}\left[1 - (1/K_1^*)(p_{H_2O}p_{CH_3OH}/p_{H_2}^3p_{CO_2})\right]}{\left(1 + (K_{H_2O}/K_8K_9K_{H_2})(p_{H_2O}/p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2}p_{H_2}} + K_{H_2O}p_{H_2O}\right)^3} + \frac{k'_1p_{CO_2}\left[1 - K_3^*(p_{H_2O}p_{CO}/p_{CO_2}p_{H_2})\right]}{\left(1 + (K_{H_2O}/K_8K_9K_{H_2})(p_{H_2O}/p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2}p_{H_2}} + K_{H_2O}p_{H_2O}\right)} \quad (25)$$

Substituindo $r_{H_2O,global}$ em (21), a expressão final para o balanço molar da água é obtida:

$$\frac{1}{W} * \frac{dN_{H_2O}}{dt} = \left[\frac{k'_{5a}K'_2K_3K_4K_{H_2}p_{CO_2}p_{H_2}\left[1 - (1/K_1^*)(p_{H_2O}p_{CH_3OH}/p_{H_2}^3p_{CO_2})\right]}{\left(1 + (K_{H_2O}/K_8K_9K_{H_2})(p_{H_2O}/p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2}p_{H_2}} + K_{H_2O}p_{H_2O}\right)^3} + \frac{k'_1p_{CO_2}\left[1 - K_3^*(p_{H_2O}p_{CO}/p_{CO_2}p_{H_2})\right]}{\left(1 + (K_{H_2O}/K_8K_9K_{H_2})(p_{H_2O}/p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2}p_{H_2}} + K_{H_2O}p_{H_2O}\right)} \right] \quad (26)$$

✓ Balanço molar para o CH₃OH

O balanço molar para o metanol é dado pela seguinte equação:

$$\frac{dN_{CH_3OH}}{dt} = r'_{CH_3OH}W \quad (27)$$

Como este componente participa somente da reação 1, sua velocidade de reação é definida tal como descrito por Bussche e Froment ^[7] em seu artigo:

$$r_{CH_3OH} = \frac{k'_{5a}K'_2K_3K_4K_{H_2}p_{CO_2}p_{H_2}\left[1 - (1/K_1^*)(p_{H_2O}p_{CH_3OH}/p_{H_2}^3p_{CO_2})\right]}{\left(1 + (K_{H_2O}/K_8K_9K_{H_2})(p_{H_2O}/p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2}p_{H_2}} + K_{H_2O}p_{H_2O}\right)^3} \quad (28)$$

E a equação final do balanço molar é escrita tal como segue abaixo:

$$\frac{1}{W} * \frac{dN_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dt} = \left[\frac{k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} p_{\text{CO}_2} p_{H_2} [1 - (1/K_1^*) (p_{H_2O} p_{\text{CH}_3\text{OH}} / p_{H_2}^3 p_{\text{CO}_2})]}{(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (p_{H_2O} / p_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2}} + K_{H_2O} p_{H_2O})^3} \right] \quad (29)$$

Obtenção dos parâmetros cinéticos

Segundo Bussche e Froment ^[7], sob condições de estado estacionário, duas reações independentes descrevem completamente o sistema. Por isso, somente duas equações da continuidade foram consideradas: para o CO e o CO₂.

Os parâmetros (constantes cinéticas e de adsorção) foram obtidos segundo a equação (30), proposta por Bussche e Froment ^[7], a 480K, e que será mostrada a seguir (baseada na equação de Arrhenius):

$$k = A i \exp \left(\frac{B(i)}{RT} \right) \quad (30)$$

onde:

B(i) = E ou (-ΔH) ou uma combinação dos dois;

R = constante dos gases ideais = $8,314 \frac{J}{mol} K$;

T = temperatura = 480 K

Os valores das constantes para o cálculo dos parâmetros cinéticos ou expressões envolvendo os mesmos estão disponíveis na Figura III-1.

$\sqrt{K_{H_2}}$	A	0,499
	B	17,197
K_{H_2O}	A	$6,62 \times 10^{-11}$
	B	124,119
$\frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}}$	A	3,453.38
	B	—
$\frac{k'_{5a} K'_2 K_3}{K_4 K_{H_2}}$	A	1,07
	B	36,696
k'_1	A	$1,22 \times 10^{10}$
	B	-94,765

Figura III-1. Constantes para cálculo dos parâmetros cinéticos^[7].

Os valores dos parâmetros obtidos são apresentados na Tabela III-1.

Tabela III-1. Parâmetros cinéticos

Parâmetros cinéticos	Valor
K_{H_2}	1377,7
K_{H_2O}	2129,3
$K_{H_2O}/K_8K_9K_{H_2}$	3453,4
$k'_{5a}K'_2K_3K_4K_{H_2}$	10541
k'_1	0,5935

Cálculo das constantes de equilíbrio

Os valores das constantes de equilíbrio, K_1^* e K_3^* , foram determinados através das seguintes expressões [7]:

$$\log_{10}K_1^* = \frac{3066}{T} - 10,592 \quad (31)$$

$$\log_{10}1/K_3^* = \frac{-2073}{T} + 2,029 \quad (32)$$

onde T é a temperatura (480 K).

Os cálculos dessas equações também foram realizados utilizando-se o aplicativo Mathcad® e os resultados se encontram na Tabela III-2:

Tabela III-2. Constantes de equilíbrio

Constante de equilíbrio	Valor
K_1^*	$6,2445 \cdot 10^{-5}$
K_3^*	194,8723

Varição do número de moles dos componentes com o tempo

Para o cálculo da variação do número de moles de cada componente com o tempo, por quilograma de catalisador, utilizou-se o solver ODESOLVE do Mathcad® com o método numérico Runge-Kutta de quarta ordem para solucionar o sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's) decorrentes dos balanços molares por componente escritos em função da variável independente, ou seja, o número de moles “N”.

Sabendo-se que a pressão parcial, para um componente genérico “A”, é definida por $p_A = P \cdot y_A$ e que $y_A = N_A/N_T$, onde y_A é a fração molar do componente A, tem-se:

$$p_A = \frac{N_A P}{N_T} \quad (33)$$

onde:

N_A = número de moles de A (mol);

N_T = número de moles totais (mol);

P = pressão total do sistema (bar)

Substituindo as pressões parciais das equações do balanço molar pela equação (33), tem-se:

✓ Balanço molar para o CO₂

$$\frac{1}{W} * \frac{dN_{CO_2}}{dt} = \left[\frac{k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} \frac{N_{CO_2} N_{H_2} P^2}{[N_T]^2} [1 - (1/K_1^*) (N_{H_2O} N_{CH_3OH} [N_T]^2 / N_{H_2}^3 N_{CO_2} P^2)]}{\left(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (N_{H_2O} / N_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} \frac{N_{H_2} RT}{N_T} + K_{H_2O} \frac{N_{H_2O} RT}{N_T}} \right)^3} - \frac{k'_1 \frac{N_{CO_2} P}{N_T} [1 - K_3^* (N_{H_2O} N_{CO} / N_{CO_2} N_{H_2})]}{\left(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (N_{H_2O} / N_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} \frac{N_{H_2} P}{N_T} + K_{H_2O} \frac{N_{H_2O} P}{N_T}} \right)} \right] \quad (34)$$

✓ Balanço molar para o CO

$$\frac{1}{W} * \frac{dN_{CO}}{dt} = \left[\frac{k'_1 \frac{N_{CO_2} P}{N_T} [1 - K_3^* (N_{H_2O} N_{CO} / N_{CO_2} N_{H_2})]}{\left(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (N_{H_2O} / N_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} \frac{N_{H_2} P}{N_T} + K_{H_2O} \frac{N_{H_2O} P}{N_T}} \right)} \right] \quad (35)$$

✓ Balanço molar para o H₂

$$\frac{1}{W} * \frac{dN_{H_2}}{dt} = \left[\begin{aligned} & -3 \frac{k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} \frac{N_{CO_2} N_{H_2} P^2}{[N_T]^2} [1 - (1/K_1^*) (N_{H_2O} N_{CH_3OH} [N_T]^2 / N_{H_2}^3 N_{CO_2} P^2)]}{\left(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (N_{H_2O} / N_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} \frac{N_{H_2} RT}{N_T} + K_{H_2O} \frac{N_{H_2O} RT}{N_T}} \right)^3} \\ & - \frac{k'_1 \frac{N_{CO_2} P}{N_T} [1 - K_3^* (N_{H_2O} N_{CO} / N_{CO_2} N_{H_2})]}{\left(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (N_{H_2O} / N_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} \frac{N_{H_2} P}{N_T} + K_{H_2O} \frac{N_{H_2O} P}{N_T}} \right)} \end{aligned} \right] \quad (36)$$

✓ Balanço molar para o H₂O

$$\frac{1}{W} * \frac{dN_{H_2O}}{dt} = \left[\begin{aligned} & \frac{k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} \frac{N_{CO_2} N_{H_2} P^2}{[N_T]^2} [1 - (1/K_1^*) (N_{H_2O} N_{CH_3OH} [N_T]^2 / N_{H_2}^3 N_{CO_2} P^2)]}{\left(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (N_{H_2O} / N_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} \frac{N_{H_2} RT}{N_T} + K_{H_2O} \frac{N_{H_2O} RT}{N_T}} \right)^3} \\ & + \frac{k'_1 \frac{N_{CO_2} P}{N_T} [1 - K_3^* (N_{H_2O} N_{CO} / N_{CO_2} N_{H_2})]}{\left(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (N_{H_2O} / N_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} \frac{N_{H_2} P}{N_T} + K_{H_2O} \frac{N_{H_2O} P}{N_T}} \right)} \end{aligned} \right] \quad (37)$$

✓ Balanço molar para o CH₃OH

$$\frac{1}{W} * \frac{dN_{CH_3OH}}{dt} = \left[\frac{k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} \frac{N_{CO_2} N_{H_2} P^2}{[N_T]^2} [1 - (1/K_1^*) (N_{H_2O} N_{CH_3OH} [N_T]^2 / N_{H_2}^3 N_{CO_2} P^2)]}{\left(1 + (K_{H_2O} / K_8 K_9 K_{H_2}) (N_{H_2O} / N_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} \frac{N_{H_2} RT}{N_T} + K_{H_2O} \frac{N_{H_2O} RT}{N_T}} \right)^3} \right] \quad (38)$$

A composição da corrente de alimentação do reator, proveniente do processo de produção de gás de síntese a partir de glicerina pura [11], é mostrada abaixo na Tabela III-3.

Tabela III-3. Vazão molar da corrente de entrada

Espécie	Vazão mássica (kg/h)	Fração molar	Vazão molar (mol/s)
CO ₂	36,0137	0,0887	0,2273
CO	106,2225	0,4113	1,0534
H ₂ O	10,2475	0,0617	0,1580
H ₂	7,7658	0,4177	1,0700
CH ₄	3,0419	0,0206	0,0527
C	0	0	0
CH ₃ OH	0	0	0

É possível observar que a razão molar H₂:CO (1,01) e a fração molar de CO₂ não obedecem aos valores recomendados por Moulijn ^[12], isto é, 2,5 e 5%, respectivamente. Logo, para que a primeira condição fosse satisfeita, uma vazão de 1,5635 mol/s de hidrogênio foi misturada à corrente de entrada. Ajustando-se a concentração de hidrogênio, a concentração de dióxido de carbono também se ajustou para o valor desejado. A nova corrente considerada é ilustrada na Tabela III-4.

Tabela III-4. Corrente de alimentação do reator após a injeção de hidrogênio

Espécie	Vazão mássica (kg/h)	Fração molar	Vazão molar (mol/s)
CO ₂	36,0137	0,0555	0,2273
CO	106,2225	0,2572	1,0534
H ₂ O	10,2475	0,0386	0,1580
H ₂	18,8989	0,6358	2,6335
CH ₄	3,0419	0,0129	0,0527
C	0	0	0
CH ₃ OH	0	0	0

Com base em 100 moles de mistura, os valores de fração molar da Tabela III-4 fornecem as condições de contorno para resolução do sistema de EDO's formado pelas equações (34), (35), (36) e (37). A Figura III-2 apresenta variação do número de moles com o tempo, por quilograma de catalisador, avaliado durante 1 hora de reação.

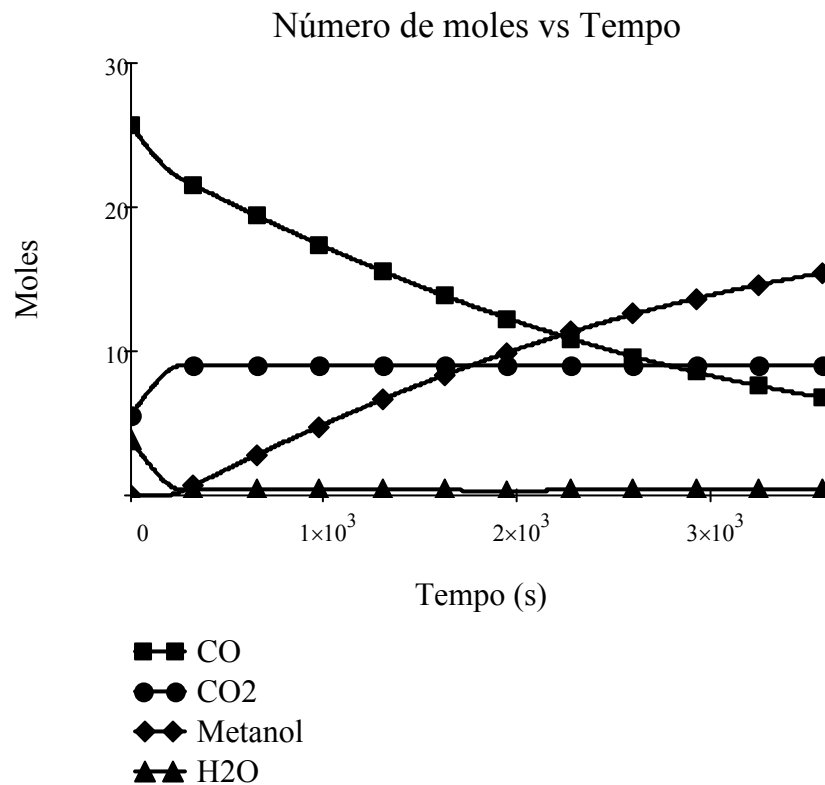


Figura III-2: Comportamento do número de moles de CO, CO₂, H₂O e CH₃OH com o tempo (por quilograma de catalisador)

Por uma questão de escala, o comportamento do H_2 foi representado separadamente, conforme mostrado na Figura III-3:

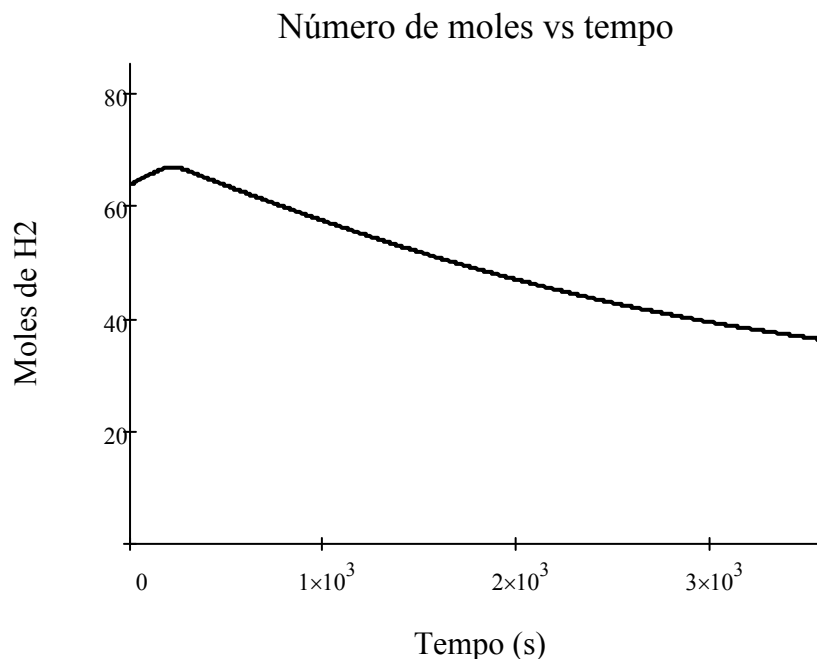


Figura III-3: Comportamento do número de moles H_2 com o tempo (por quilograma de catalisador)

Analisando-se as Figuras III-2 e III-3, observa-se que:

- i. Mesmo o dióxido de carbono e o hidrogênio participando de ambas as reações, há um aumento do número de moles até, aproximadamente, 450 s, indicando que as duas reações competem até este ponto;
- ii. O monóxido de carbono, por atuar somente como reagente na reação 1, tem um contínuo decréscimo de seu número de moles no decorrer do tempo analisado;
- iii. Já o metanol, ao contrário do CO , é o produto final da última reação e, por isso, seu número de moles cresce progressivamente ao longo dos 3600s;
- iv. No caso da água, por também participar de ambas as reações, na primeira como reagente e na segunda como produto, também há uma competição entre as reações. Contudo, no início o número de moles decresce e quando a reação alcança o tempo de 36 min, seu número de moles volta a aumentar, conforme ilustrado na Figura III-4.

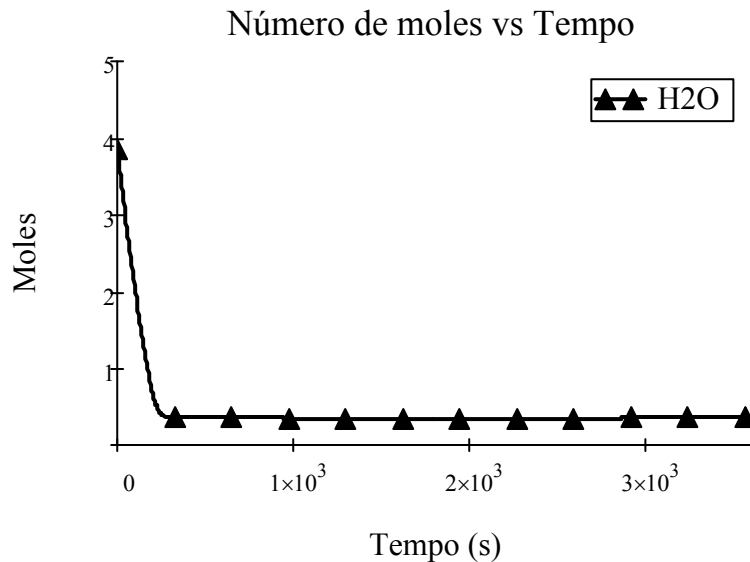


Figura III-4: Comportamento do número de moles de H₂O com o tempo (por quilograma de catalisador)

Apesar do trabalho de Bussche e Froment ^[7] não mostrar a variação do número de moles de cada componente com o tempo, o que serviria para comparar os resultados aqui obtidos, os resultados discutidos acima podem ser considerados coerentes e a cinética pode ser considerada válida para a alimentação do reator em questão.

Capítulo IV - Perfil de concentração para um reator isotérmico e isobárico

Neste item são discutidos os resultados dos cálculos do perfil de concentração para um reator isotérmico e isobárico com o objetivo de avaliar a concentração de cada componente ao longo do leito catalítico e, por consequência, na saída do reator. É importante ressaltar que o reator aqui considerado é composto por um único tubo, sendo a vazão da carga dividida pelo número total de tubos (1000) para a montagem dos balanços por componente. Assim, a conversão obtida pode ser estendida a todos os tubos. O total de tubos foi determinado numa etapa posterior que inclui a simulação do reator considerando

os efeitos térmicos, o balanço de energia e a variação de pressão ao longo do leito catalítico.

Balanços molares ^[13]

Para reações múltiplas, é mais conveniente escrever o balanço em termos da vazão molar. Para um componente genérico “A”, o balanço é escrito sob a seguinte forma:

$$\frac{dF_A}{dV} = r_A \quad (39)$$

onde:

$$F_A = \text{vazão molar de A} \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right);$$
$$V = \text{volume do meio reacional} (m^3)$$

A forma diferencial da equação de projeto do reator (39) deve ser usada quando há perda de pressão ou desativação do catalisador.

Para utilizar a equação descrita acima, é necessário multiplicar as constantes cinéticas das equações das taxas de reação, k'_{5a} e k'_1 , pela massa específica do leito (ρ_b) das partículas de catalisador no seio do fluido, como mostra a equação (40):

$$\rho_b = \rho_c(1 - \phi) \quad (40)$$

onde:

$$\rho_c(\text{massa específica da partícula}) = 1775 \text{ kg/m}^3$$

$$\phi \text{ porosidade do leito} = 0,5 \text{ cm}_g^3 \text{ cm}_s^3$$

Os dados de porosidade e densidade do catalisador foram retirados de [7].

Dessa forma, a equação (39) se torna dimensionalmente consistente. Além disso, as pressões parciais também devem ser expressas em função das vazões molares, para que se obtenha uma equação do tipo $dF_A/dV = f(F_a, F_b \dots F_i)$.

Entretanto, objetiva-se avaliar a variação da vazão molar com o comprimento do leito catalítico (z). Sabe-se que:

$$\phi = \frac{\text{Volume de vazios } (V)}{\text{Volume total do leito } (Vt)} \Rightarrow V = \phi * \frac{\pi * Din^2}{4} * z \quad (41)$$

Logo, o termo dV de (39) deve ser substituído por:

$$dV = \phi * \frac{\pi * Din^2}{4} * dz \quad (42)$$

onde Din é o diâmetro interno do reator.

A pressão parcial (p_A), em termos da fração molar, para um componente “A” é dada por:

$$p_A = y_A * P \quad (43)$$

onde:

$y_A =$ fração molar do componente A;

$P =$ pressão total do sistema (50 bar)

A fração molar, por sua vez, pode ser expressa em função da vazão molar conforme equação (44):

$$y_A = \frac{F_A}{F_T} \quad (44)$$

onde:

$F_A =$ vazão molar do componente A $\left(\frac{mol}{s}\right)$;

$F_T =$ vazão molar total $\left(\frac{mol}{s}\right)$;

Conforme descrito anteriormente, o CH_4 presente na corrente de alimentação atua como um inerte na reação de acordo com a cinética utilizada por Bussche e Froment ^[7]. Independente disto, seu termo se fará presente em F_T (vazão total). Neste item considerou-se em um reator de leito fixo constituído de 1000 tubos de aço carbono comercial de 1,2m cada, com diâmetro de 1" SCH 40 (Din = 1,049inch), operando a 480 K e 50 bar.

A seguir estão descritos os balanços para cada componente em termos da vazão molar:

✓ Balanço molar para o CO₂

$$\frac{dF_{CO_2}}{dz}$$

$$= \phi$$

$$\begin{aligned} & * \frac{\pi * Din^2}{4} \left[- \frac{0,5 * 1775 * k'_{5a} K_2' K_3 K_4 K_{H_2} \frac{P^2 F_{CO_2} F_{H_2}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})^2} \left[1 - (1/K_1^*) (F_{H_2O} F_{CH_3OH} (F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})^2 / F_{H_2}^3 F_{CO_2} P^2) \right]}{\left(1 + (K_{H_2O}/K_8 K_9 K_{H_2})(F_{H_2O}/F_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} \frac{PF_{H_2}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})} + K_{H_2O} \frac{PF_{H_2O}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})}} \right)^3} \right. \\ & \left. + \frac{0,5 * 1775 * k'_1 \frac{PF_{CO_2}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})} \left[1 - K_3^* (F_{H_2O} F_{CO} / F_{CO_2} F_{H_2}) \right]}{\left(1 + (K_{H_2O}/K_8 K_9 K_{H_2})(F_{H_2O}/F_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} \frac{PF_{H_2}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})} + K_{H_2O} \frac{PF_{H_2O}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})}} \right)} \right] \quad (45) \end{aligned}$$

✓ Balanço molar para o CO

$$\frac{dF_{CO}}{dz} = \phi * \frac{\pi * Din^2}{4} \left[- \frac{0,5 * 1775 * k'_1 \frac{PF_{CO_2}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})} \left[1 - K_3^* (F_{H_2O} F_{CO} / F_{CO_2} F_{H_2}) \right]}{\left(1 + (K_{H_2O}/K_8 K_9 K_{H_2})(F_{H_2O}/F_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} \frac{PF_{H_2}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})} + K_{H_2O} \frac{PF_{H_2O}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})}} \right)} \right] \quad (46)$$

✓ Balanço molar para o H₂

$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = \phi$$

$$* \frac{\pi * Din^2}{4} \left[-3 \frac{0,5 * 1775 * k'_{5a} K_2' K_3 K_4 K_{H_2} \frac{P^2 F_{CO_2} F_{H_2}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})^2} \left[1 - (1/K_1^*) \left(F_{H_2O} F_{CH_3OH} (F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})^2 / F_{H_2}^3 F_{CO_2} P^2 \right) \right]}{\left(1 + (K_{H_2O}/K_8 K_9 K_{H_2}) (F_{H_2O}/F_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} \frac{PF_{H_2}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})} + K_{H_2O} \frac{PF_{H_2O}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})}} \right)^3} + \frac{0,5 * 1775 * k_1' \frac{PF_{CO_2}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})} \left[1 - K_3^* (F_{H_2O} F_{CO} / F_{CO_2} F_{H_2}) \right]}{\left(1 + (K_{H_2O}/K_8 K_9 K_{H_2}) (F_{H_2O}/F_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} \frac{PF_{H_2}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})} + K_{H_2O} \frac{PF_{H_2O}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})}} \right)} \right] \quad (47)$$

✓ Balanço molar para o H₂O

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz}$$

$$= \phi$$

$$\begin{aligned} & * \frac{\pi * Din^2}{4} \left[\frac{0,5 * 1775 * k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} \frac{P^2 F_{CO_2} F_{H_2}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})^2} \left[1 - (1/K_1^*) (F_{H_2O} F_{CH_3OH} (F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4}))^2 / F_{H_2}^3 F_{CO_2} P^2 \right]}{\left(1 + (K_{H_2O}/K_8 K_9 K_{H_2})(F_{H_2O}/F_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} \frac{PF_{H_2}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})} + K_{H_2O} \frac{PF_{H_2O}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})}} \right)^3} \right. \\ & \left. - \frac{0,5 * 1775 * k'_1 \frac{PF_{CO_2}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})} \left[1 - K_3^* (F_{H_2O} F_{CO} / F_{CO_2} F_{H_2}) \right]}{\left(1 + (K_{H_2O}/K_8 K_9 K_{H_2})(F_{H_2O}/F_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} \frac{PF_{H_2}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})} + K_{H_2O} \frac{PF_{H_2O}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{CH_3OH} + F_{CH_4})}} \right)} \right] \quad (48) \end{aligned}$$

✓ Balanço molar para o CH₃OH

$$\frac{dF_{\text{CH}_3\text{OH}}}{dz}$$

$$= \phi$$

$$* \frac{\pi * Din^2}{4} \left[\frac{0,5 * 1775 * k'_{5a} K_2' K_3 K_4 K_{H_2} \frac{P^2 F_{\text{CO}_2} F_{H_2}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{\text{CH}_3\text{OH}} + F_{\text{CH}_4})^2} \left[1 - (1/K_1^*) (F_{H_2O} F_{\text{CH}_3\text{OH}} (F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{\text{CH}_3\text{OH}} + F_{\text{CH}_4})^2 / F_{H_2}^3 F_{CO_2} P^2) \right]}{\left(1 + (K_{H_2O}/K_8 K_9 K_{H_2}) (F_{H_2O}/F_{H_2}) + \sqrt{K_{H_2} \frac{P F_{H_2}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{\text{CH}_3\text{OH}} + F_{\text{CH}_4})}} + K_{H_2O} \frac{P F_{H_2O}}{(F_{H_2} + F_{H_2O} + F_{CO} + F_{CO_2} + F_{\text{CH}_3\text{OH}} + F_{\text{CH}_4})} \right)^3} \right] \quad (49)$$

O sistema formado pelas equações diferenciais (45), (46), (47), (48) e (49), escritas em função da variável independente comprimento do leito (z), foi resolvido numericamente com o solver ODESOLVE do Mathcad® utilizando-se o método de Runge-Kutta de quarta ordem. As condições de contorno, que se encontram na Tabela III-4, foram as vazões iniciais dos componentes, exceto a do metano, que não varia com o comprimento do tubo, por ser um inerte. Como a simulação foi feita por tubo do reator, as vazões foram divididas pelo número total de tubos. Além disso, o limite superior do intervalo adotado para a solução numérica, ou seja, o comprimento do reator, foi de 1,2m. O comportamento da vazão molar dos componentes ao longo do leito catalítico pode ser observado na Figura IV-1.

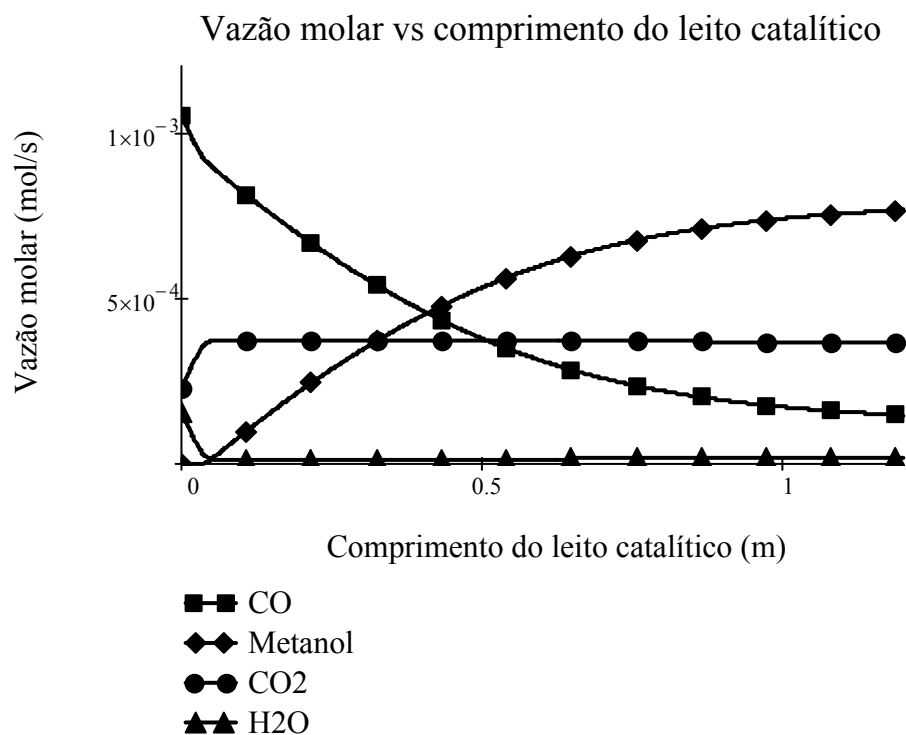


Figura IV-1: Comportamento da vazão molar dos componentes ao longo do leito catalítico

Pelo fato da vazão de hidrogênio na entrada do reator ser bem superior a dos demais componentes, seu comportamento foi representado separadamente na Figura IV-2.

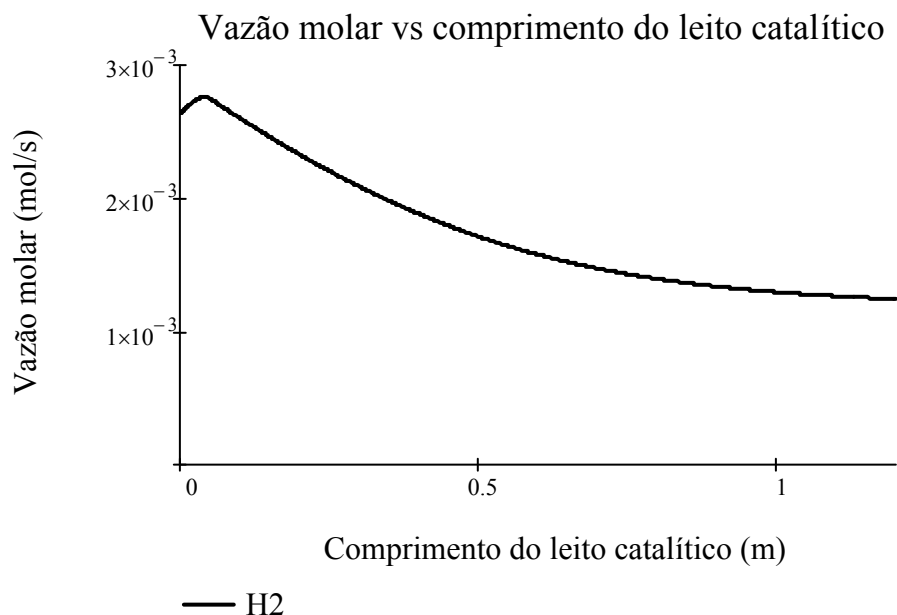


Figura IV-2: Comportamento da vazão molar do hidrogênio ao longo do leito catalítico

A partir da análise das Figuras IV-1 E IV-2, as seguintes observações são obtidas:

- i. Para o CO₂, as reações competem até, aproximadamente, 10 cm do leito catalítico e, a partir deste ponto, não é observada qualquer mudança significativa em sua vazão;
- ii. O CO, por participar de uma única reação como reagente, tem sua vazão reduzida ao longo do tubo;
- iii. No caso do H₂, as reações competem até, aproximadamente, 10 cm do tubo (visto pela inclinação diferenciada da reta antes e depois deste ponto) e, a partir deste ponto, tende a um decréscimo constante. Contudo, nos primeiros 4 cm do tubo, a vazão de hidrogênio sofre um aumento, conforme pode ser verificado na Figura IV-3 abaixo em uma escala apropriada:

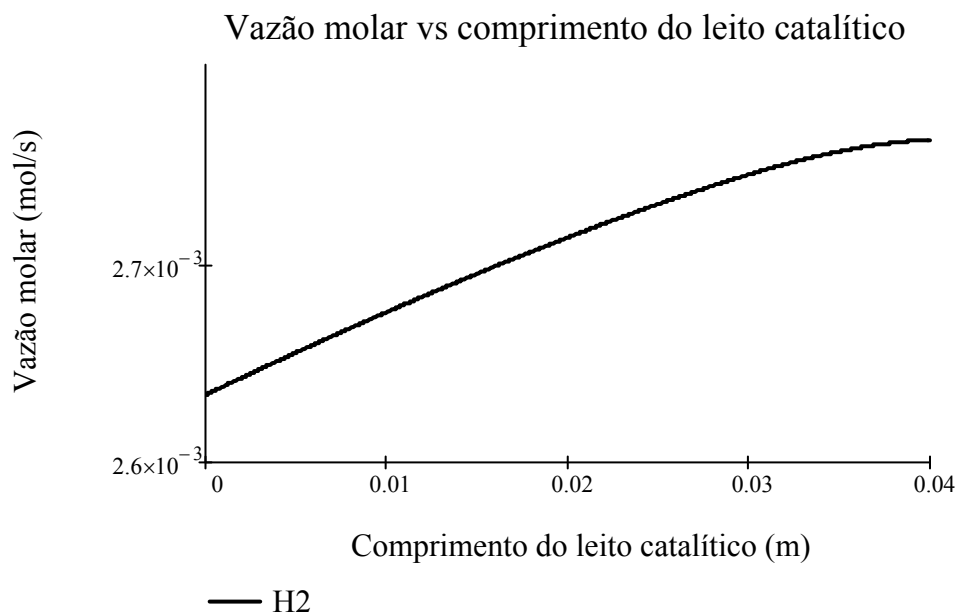


Figura IV-3: Vazão molar do hidrogênio até 4 cm do leito catalítico

- iv. Já a vazão de metanol, que é o produto de interesse, aumenta progressivamente ao longo do tubo até o final da reação. Contudo, pode ser verificada também uma diferenciação na inclinação das curvas em pontos anteriores e posteriores a 10 cm. Isso pode ser explicado pela competição existente entre as reações até este comprimento do tubo para os reagentes que o formam, visto que eles participam de ambas, sendo a produção de metanol prejudicada até este ponto;
- v. A água, que também participa de ambas as reações, apresenta um acentuado decréscimo na sua vazão até cerca de 10 cm, que permanece decaindo, de forma mais branda, até 50 cm. A partir deste ponto, a vazão de água volta a aumentar, visto que este componente é um subproduto gerado juntamente com o metanol, conforme mostra a Figura IV-4.

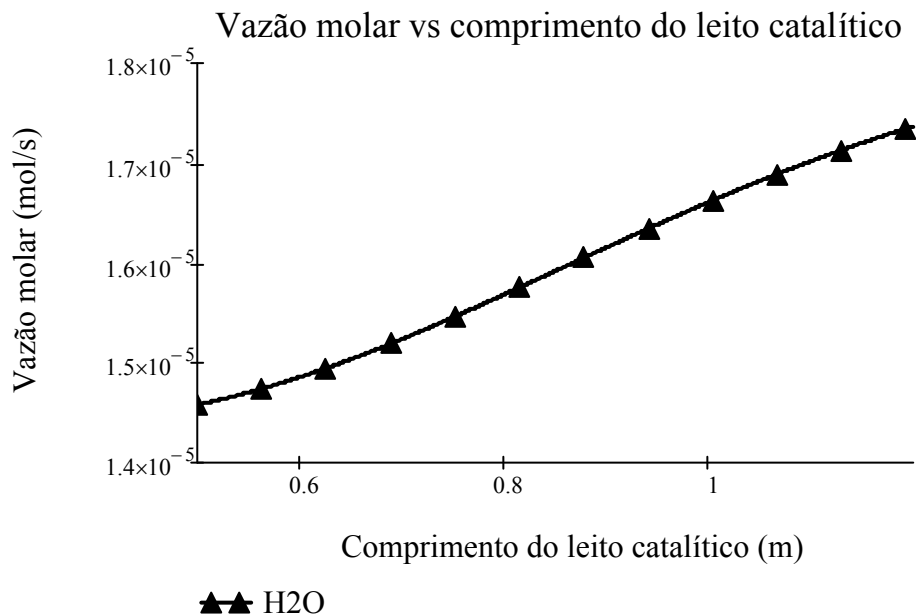


Figura IV-4. Vazão molar da água a partir de 50 cm do leito catalítico

A variação da concentração de cada componente com o comprimento do tubo é apresentada nas Figuras IV-5 e IV-6.

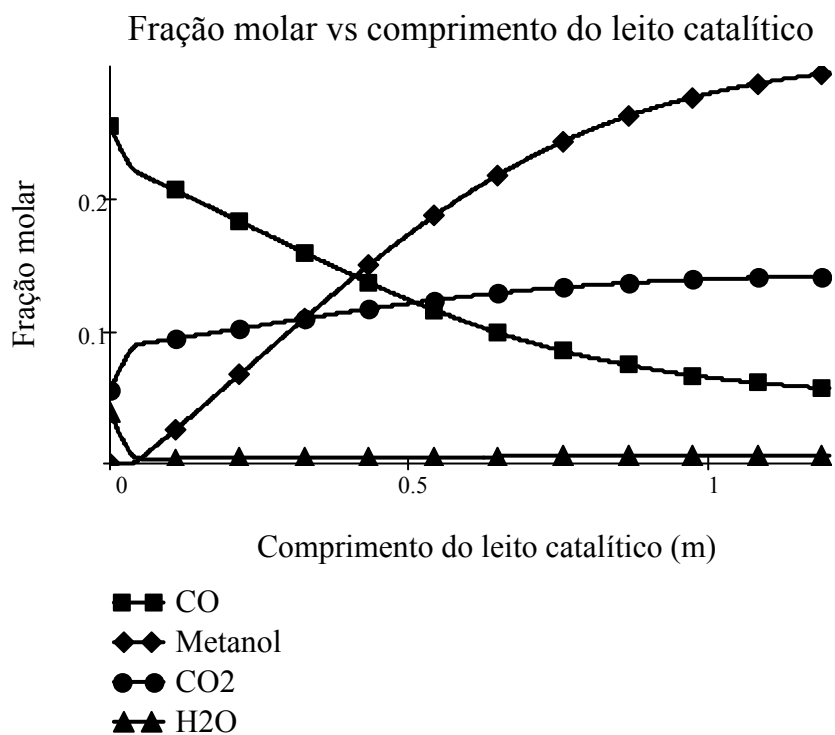


Figura IV-5: Comportamento da fração molar dos componentes ao longo do leito catalítico

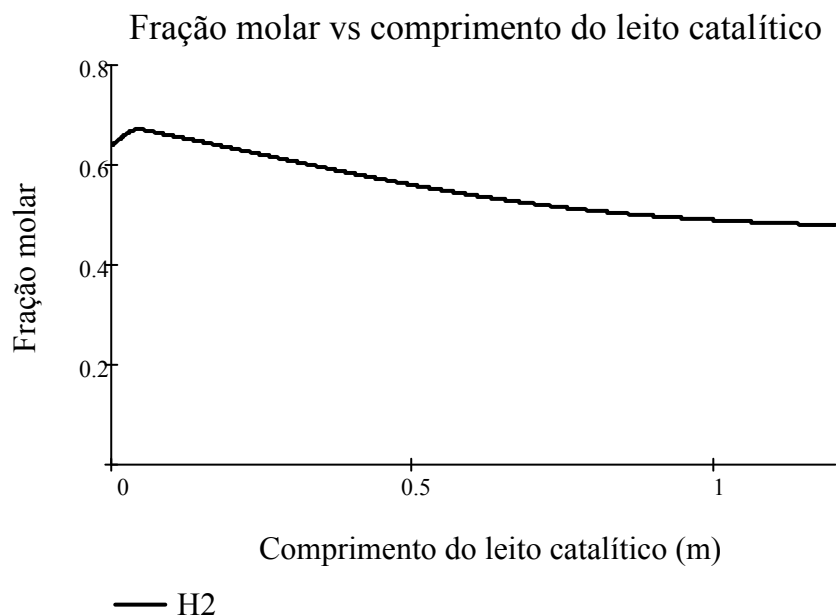


Figura IV-6: Comportamento da fração molar do hidrogênio ao longo do leito catalítico

Comprovou-se o que era previsto pela análise das reações: houve o aumento da fração molar de metanol (que só é produzido na reação 1) e a diminuição da fração molar do monóxido de carbono (que só é consumido na reação 2). Entretanto, esta análise é mais interessante quando aplicada aos componentes que participam de ambas as reações, como é o caso da água, CO₂ e H₂. Estes componentes atuam ora como reagente, ora como produto e, no balanço global verificou-se, predominantemente, um aumento da fração molar do CO₂ e uma redução das frações molares de água e H₂ na corrente de saída. A Tabela IV-1 faz um comparativo entre a fração molar da corrente de entrada e a de saída calculadas neste projeto e aquelas obtidas por Bussche e Froment^[7]. As condições de operação são similares e o tipo e características de catalisador são idênticos. Todavia, a composição da alimentação difere principalmente no que diz respeito à presença de inertes e água e à razão molar H₂:CO, que é muito maior que a utilizada neste projeto. As concentrações de inertes e de H₂ na saída não foram reportadas por Bussche e Froment^[7]. Os resultados mostram composições bastante diferentes para a corrente de saída do reator, exceto para a água e CO.

Tabela IV-1: Fração molar dos componentes nas correntes de entrada e saída

Espécie	Fração molar na entrada		Fração molar na saída	
	Este Projeto 480K, 50 bar Tubo: 1,2 m	Bussche e Froment, 493K, 50 bar, Tubo:1,0 m	Este Projeto 480K, 50 bar Tubo: 1,2 m	Bussche e Froment, 493K, 50 bar, Tubo:1,0 m
CO ₂	0,0555	0,03	0,1417	0,02165
CO	0,2572	0,04	0,0566	0,03
H ₂ O	0,0386	0	0,0067	0,008
H ₂	0,6358	0,82	0,4794	-
CH ₄	0,0129	0,11	0,0205	-
CH ₃ OH	0	0	0,2951	0,022

Outra variável bastante importante que foi analisada é a conversão do reagente limitante, CO, ao longo do tubo. A Figura IV-7 mostra o comportamento da conversão de CO ao longo do leito catalítico. Com base nesses resultados, no final da reação foi obtida uma conversão de CO equivalente a 86,05%, para cada tubo do reator em questão, operando de maneira isotérmica e isobárica.

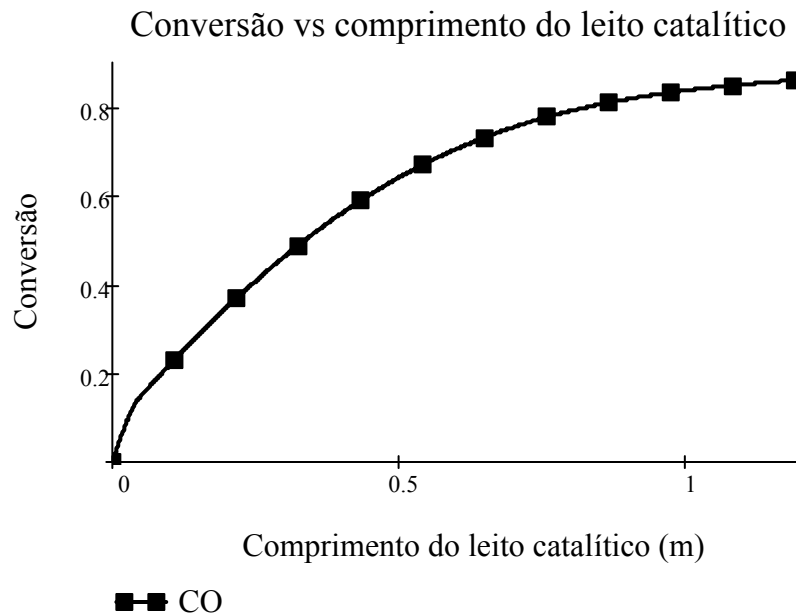


Figura IV-7: Conversão de CO ao longo do leito catalítico

Capítulo V - Perfil de concentração para um reator não isotérmico

Nesta etapa foi simulado um reator (um único tubo) isobárico incluindo o balanço de energia que leva em consideração os efeitos térmicos das duas reações e a remoção de calor através de um fluido de resfriamento.

Para um reator não isotérmico, em que a temperatura varia longitudinalmente ao longo do tubo ($T = f(z)$), o desenvolvimento teórico das expressões descrito anteriormente é válido. Contudo, devido ao fato das constantes de adsorção e de equilíbrio serem altamente dependentes da temperatura, elas passaram a variar com a mesma e, por isso, foram substituídas nos balanços molares por uma expressão em função desta variável, conforme será descrito a seguir. Além disso, o balanço energético e uma condição de contorno para a temperatura foram adicionados para que as equações diferenciais ordinárias que descrevem o comportamento das vazões com o comprimento do tubo pudessem ser resolvidas.

Constantes de equilíbrio e de adsorção

Os balanços molares para cada espécie permanecem sendo descritas pelas equações (45) a (49). Contudo, as constantes de equilíbrio e de adsorção devem ser substituídas pelas seguintes expressões em função da temperatura:

- ✓ Constantes de equilíbrio K_1^* e K_3^*

$$K_1^* = 10^{\left(\frac{3066}{T(z)} - 10,592\right)} \quad (50)$$

$$K_3^* = \frac{1}{10^{\left(\frac{-2073}{T(z)} + 2,029\right)}} \quad (51)$$

onde T é a temperatura em função do comprimento do tubo (K)

✓ Grupos de parâmetros contendo as constantes de adsorção

$$K_{H_2} = \left(0,499e^{\frac{17197}{R*T(z)}}\right)^2 \quad (52)$$

$$K_{H_2O} = 6,62 * 10^{-11} e^{\frac{124119}{R*T(z)}} \quad (53)$$

$$\frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}} = 3453,38 \quad (54)$$

$$k'_{5a} K'_2 K_3 K_4 K_{H_2} = 1,07 e^{\frac{36696}{R*T(z)}} \quad (55)$$

onde:

R = constante dos gases ideais = 8,314 J/mol*K

T = temperatura em função do comprimento do tubo (K)

Balço energético

Para um reator tubular no qual calor é adicionado ou removido através das paredes cilíndricas, a modelagem é feita assumindo-se que não existe gradiente radial e que o fluxo de calor através da parede por unidade de volume do reator não é uniforme. Para um sistema de escoamento em regime estacionário, o balanço energético é descrito por:

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_{i0} H_{i0} - \sum_{i=1}^n F_i H_i = 0 \quad (56)$$

onde:

\dot{Q} = taxa de transferência de calor das vizinhanças para o sistema;

\dot{W}_s = trabalho mecânico de agitação;

F_{i0} = vazão molar dos componentes na entrada do reator;

H_{i0} = entalpia molar dos componentes na entrada do reator;

F_i = vazão molar dos componentes na saída do reator;
 H_i = entalpia molar dos componentes na saída do reator;
 n = número de componentes na corrente.

Com relação ao volume de vazios (V):

$$\frac{d\dot{Q}}{dV} - \frac{d\dot{W}_s}{dV} + 0 - \sum \frac{dF_i}{dV} H_i - \sum F_i \frac{dH_i}{dV} = 0 \quad (57)$$

Do balanço molar para a espécie i , tem-se:

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i = v_i(-r_A) \quad (58)$$

onde:

r_i = taxa de reação do componente i ;

v_i = coeficiente estequiométrico de i ;

$(-r_A)$ = taxa de reação do reagente genérico A.

A taxa de transferência de calor das vizinhanças para o sistema com relação ao volume é expresso por:

$$\frac{d\dot{Q}}{dV} = Ua(T_a - T) \quad (59)$$

onde:

U = coeficiente global de transferência de calor;

a = área de troca térmica por unidade de volume do reator;

T_a = temperatura do líquido refrigerante (água em ebulição);

T = temperatura da corrente.

Diferenciando-se a entalpia molar em relação ao volume, tem-se:

$$\frac{dH_i}{dV} = c_{pi} \frac{dT}{dV} \quad (60)$$

onde:

c_{pi} = calor específico do componente i ;

$\frac{dT}{dV}$ = variação da temperatura da corrente com o volume.

Desprezando o termo relativo ao trabalho e substituindo as equações (58), (59) e (60) em (57), obtém-se o balanço energético para um reator tubular, com relação ao volume:

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua(T_a - T) + (-\Delta H_{Rx})(-r_A)}{\sum F_i c_{pi}} \quad (61)$$

onde $(-\Delta H_{Rx})$ é a entalpia molar de reação.

Contudo, quando q reações múltiplas estão ocorrendo e existem m espécies, a equação (61) pode ser generalizada pela (62):

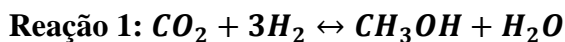
$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua(T_a - T) + \sum_{i=1}^q (-\Delta H_{Rxi})(-r_{ij})}{\sum_{j=1}^m F_j c_{pj}} \quad (62)$$

É importante enfatizar que, neste caso, a entalpia de reação para uma reação genérica “ i ” precisa ser referida em relação à mesma espécie da reação, r_{ij} , pela qual ΔH_{Rxi} é multiplicada ^[13]. Além disso, ao termo T , somou-se uma parcela de 10° para garantir uma diferença desta ordem de grandeza entre a corrente de gases quentes e o refrigerante.

O projeto visa avaliar o comportamento da temperatura com o comprimento do leito catalítico. Logo, o termo dV de (62) deve ser substituído por (42), obtendo-se:

$$\frac{dT}{dz} = \phi * \frac{\pi * Din^2}{4} \left(\frac{Ua(T_a - T + 10^\circ) + \sum_{i=1}^q (-\Delta H_{Rxi})(-r_{ij})}{\sum_{j=1}^m F_j c_{pj}} \right) \quad (63)$$

A seguir, são demonstradas as etapas para o cálculo da entalpia molar (J/mol de CO₂) de ambas as reações:



$$\Delta H_{R1}(T) = \Delta H_{R1}^0(T_R) + \int_{T_R}^T (c_{p_{CH_3OH}} + c_{p_{H_2O}} - c_{p_{CO_2}} - 3c_{p_{H_2}}) (69)$$

onde $\Delta H_{R1}^0(T_R)$ é a entalpia de reação na temperatura de referência .

Pelo fato de ter sido encontrado na literatura [18] o valor de ΔH_{R1}^0 à 300 K (-49,16 kJ/mol), esta foi tomada como sendo a temperatura de referência. Além disso, por se tratar de um processo não isotérmico, as capacidades caloríficas foram expressas em função da temperatura através da equação genérica (considerando comportamento de gás ideal):

$$c_{pi} = R * (A + BT + CT^2 + DT^{-2}) (70)$$

onde:

R = constante dos gases ideais = 8,314 J/mol*K;

T = temperatura em função do comprimento do tubo (K);

c_{pi} = capacidade calorífica dos componentes

Os parâmetros A, B, C e D, retirados do Van Ness^[17], variam de acordo com o componente ao qual se referem, conforme mostrado na Tabela V-1:

Tabela V-1. Parâmetros da equação da capacidade calorífica de gás ideal como função de T^[17]

Espécie	Temperatura máxima (K)	A	10 ³ B	10 ⁶ C	10 ⁻⁵ D
CO ₂	2000	5,457	1,045	-	-1,157
CO	2500	3,376	0,557	-	-0,031
H ₂ O	2000	3,470	1,450	-	0,121
H ₂	3000	3,249	0,422	-	0,083
CH ₄	1500	1,702	9,081	-2,164	-
CH ₃ OH	1500	2,211	12,216	-3,450	-

É importante salientar que estes valores são válidos para uma faixa de temperatura de 298K até a temperatura máxima descrita na Tabela V-1. Após a substituição dos parâmetros na equação (70) e destes, por sua vez, em (69), a equação final na forma integrada (via Mathcad®), obtida para a entalpia da reação 1 em função da temperatura é:

$$\begin{aligned} \Delta H_{R1}(T) = & -4,916 * 10^4 \\ & + \left[2376,975 * R + 0,0056775 * R * T^2 - 0,00000115 * R * T^3 \right. \\ & \left. + 102900 * R * \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right) - 9,523 * R * T \right] \quad (71) \end{aligned}$$

Reação 2: $CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$

$$\Delta H_{R2}(T) = \Delta H_{R2}^0(T_R) + \int_{T_R}^T (cp_{H_2} + cp_{CO_2} - cp_{H_2O} - cp_{CO}) \quad (72)$$

onde $\Delta H_{R2}^0(T_R)$ é a entalpia de reação na temperatura de referência.

Neste caso, também encontrou-se na literatura [18] a entalpia de reação de 2 a 300K (-41,21 kJ/mol) e, por isso, este valor foi considerado como o de referência. A equação (70) e a Tabela V-1 permanecem válidas para a reação 2. Similarmente a reação 1, substituindo-se estes valores em (72), obtém-se a seguinte expressão para a entalpia da reação 2 em função de T:

$$\begin{aligned} \Delta H_{R2}(T) = & -4,121 * 10^4 - \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{T} \right) \\ & - (0,00027 * R * T^2 - 533,7 * R + 1,86 * R * T) \quad (73) \end{aligned}$$

A área de transferência de calor por unidade de volume, para análise feita em um único tubo cilíndrico, tal como aqui considerado, é dada por:

$$a = \frac{\pi DL}{(\pi D^2/4)L} = \frac{D}{4} \quad (74)$$

onde $D = \text{diâmetro do tubo} = 0,0254 \text{ m}$.

Para a geometria considerada, $a=157,4803 \text{ m}^{-1}$.

O somatório presente no denominador da equação do balanço de energia pode ser expandido para:

$$\sum_{j=1}^m F_j c_{pj} = F_{CO_2} c_{CO_2} + F_{CO} c_{pCO} + F_{H_2} c_{pH_2} + F_{H_2O} c_{pH_2O} + F_{CH_3OH} c_{pCH_3OH} + F_{CH_4} c_{pCH_4} \quad (75)$$

onde as vazões molares dos componentes, exceto a do CH_4 , variam de acordo com os balanços molares descritos em (45) a (49), com as constantes escritas em função da temperatura e as capacidades caloríficas escritas com base em (70) e na Tabela V-1. A Tabela V-2 traz o valor de algumas constantes presentes em (63).

Tabela V-2. Constantes presentes na equação do balanço energético

Característica	Valor
Diâmetro interno do tubo (Din)	0,0254 m
Coefficiente global de transferência de calor (U)*	631 W/m ² K
Porosidade do catalisador (φ)**	0,5
Temperatura do líquido refrigerante (Ta)	470 K
Vazão molar do metano (Fch4)***	5,3*10 ⁻⁵ mol/s

*[13], **[7], ***[11]

Como as entalpias molares foram escritas em função do componente CO_2 , a taxa também o foi. Logo, a entalpia da reação 1 foi multiplicada pela taxa de reação do dióxido

de carbono nesta mesma reação (11), e a entalpia da reação 2 pela taxa de reação do CO_2 na reação 2 (12).

Com todas as equações diferenciais ordinárias dos balanços molares escritos em função da vazão molar dos componentes, com as constantes de adsorção e equilíbrio em função da temperatura, e o balanço de energia, o próximo passo foi definir as condições de contorno. Para as vazões molares, as condições são as descritas na Tabela III-4 e para temperatura, considerou-se o valor no tempo zero, ou seja, quando a corrente entra no reator (480 K).

Novamente, o aplicativo Mathcad® com o solver ODESOLVE foi utilizado com o objetivo de solucionar o sistema de EDO's formado pelas equações (45) a (49), escritas em função da temperatura (para cada componente participante das reações), e (63). Os resultados estão mostrados a seguir.

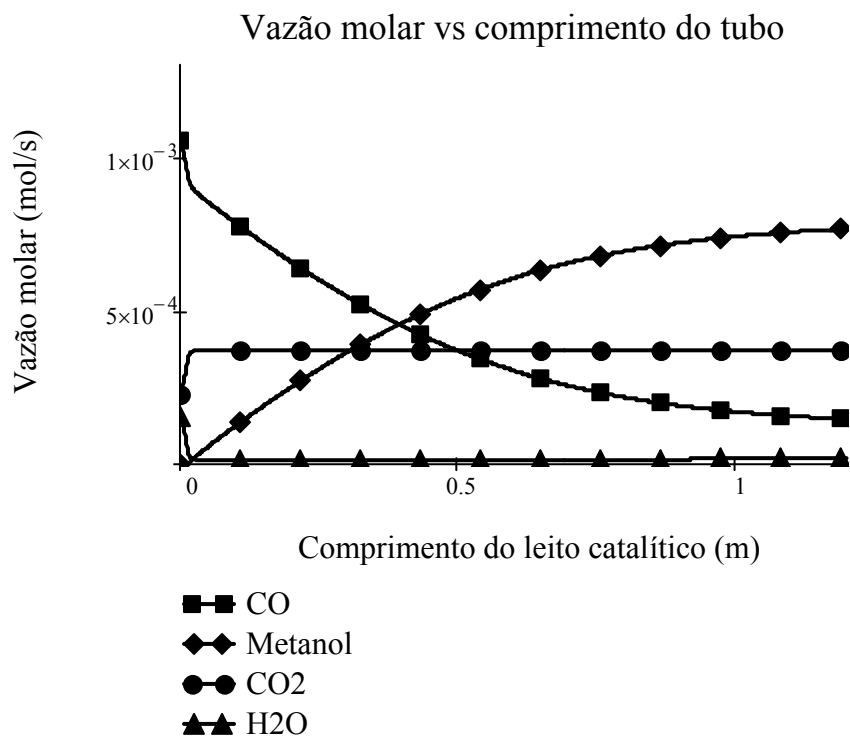


Figura V-1. Vazões molares ao longo do leito catalítico

Por uma questão de escala, o comportamento do hidrogênio foi representado separadamente dos demais:

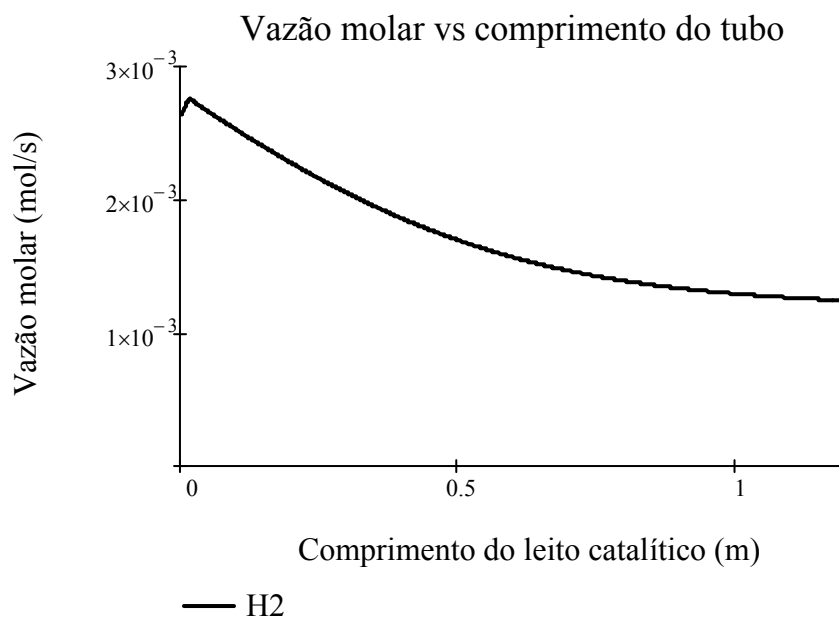


Figura V-2. Vazão molar do hidrogênio ao longo do leito catalítico

Analisando-se as Figuras V-1 e V-2, algumas observações podem ser feitas:

- i. O monóxido de carbono e o metanol possuem a mesma vazão no ponto referente a 40 cm do leito catalítico;
- ii. Até 2 cm do leito catalítico, o comportamento da vazão molar dos componentes possui evidente diferença em relação ao verificado a partir deste ponto (percebido claramente pela mudança da inclinação das curvas), mostrando a competição entre as duas reações;
- iii. A tendência predominante para as espécies em 1,2 m de leito catalítico é a seguinte: hidrogênio, monóxido de carbono e água tiveram suas vazões diminuídas, enquanto que o metanol e o dióxido de carbono apresentaram um aumento, conforme mostra a Tabela V-1.

Tabela V-3: Vazões molares nas correntes de entrada e na de saída (por tubo)

Espécie	Vazão molar na entrada (mol/s)	Vazão mássica na entrada por tubo (g/s)	Vazão molar na saída (mol/s)	Vazão mássica na saída por tubo (g/s)
CO ₂	2,2731E-04	1,0002E-02	3,6732E-04	1,6162E-02
CO	1,0534E-03	2,9495E-02	1,4638E-04	4,0986E-03
H ₂ O	1,5801E-04	2,8441E-03	1,7381E-05	3,1286E-04
H ₂	2,6040E-03	5,2080E-03	1,2426E-03	2,4852E-03
CH ₄	5,2669E-05	8,4271E-04	5,3000E-05	8,4800E-04
CH ₃ OH	0	0	7,6600E-04	2,7576E-02

- iv. Embora o comportamento da água na reação tenha sido como descrito em (iii), observou-se que a partir de 40 cm a vazão molar deste componente volta a crescer progressivamente, como mostrado na Figura V-3. A partir deste ponto, a vazão molar do metanol passa a ser superior a do CO. Logo, a produção de água é maior que seu consumo, visto que reage primeiramente com o CO para gerar gás de síntese e, em seguida, é formada juntamente com o metanol.

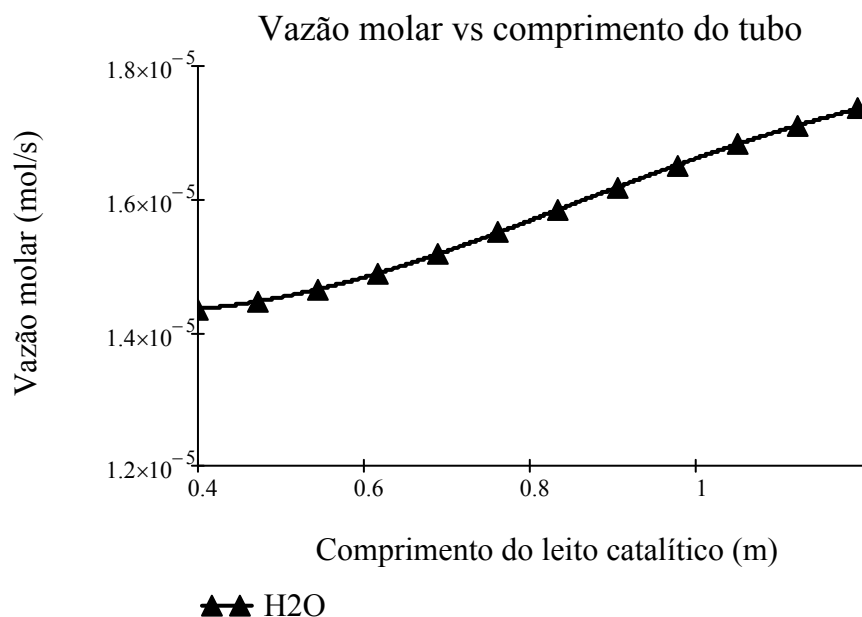


Figura V-3. Comportamento da vazão de água a partir de 40 cm do leito catalítico

Um perfil de temperatura foi obtido ao longo do leito catalítico, como pode ser visto a seguir na Figura V-4.

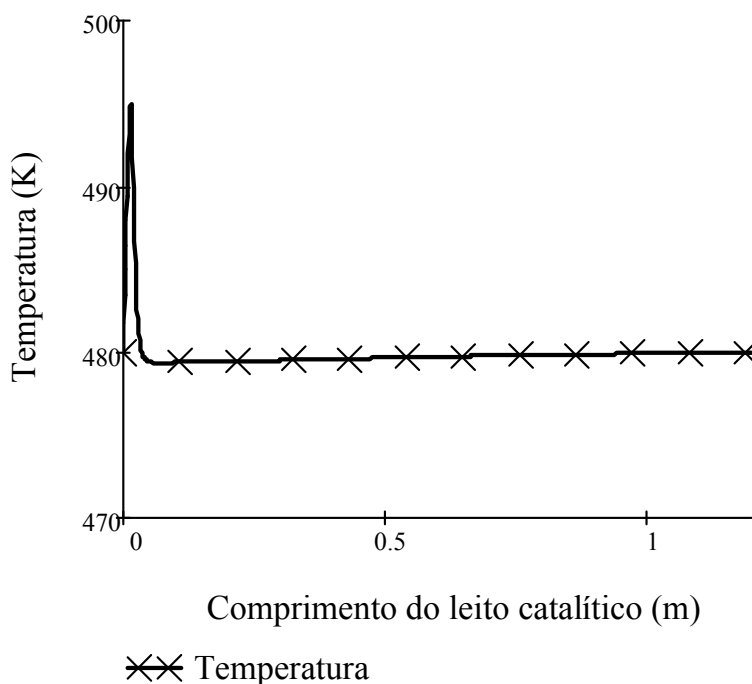


Figura V-4. Perfil de temperatura ao longo do leito catalítico

De acordo com a Figura V-4 observa-se que, até cerca de 14 mm, a temperatura aumentou subitamente, visto que tanto a reação reversa do deslocamento do gás d'água (mesmo que sua contribuição seja insignificante frente à WGS) quanto a reação de formação do metanol são exotérmicas. Contudo, a partir deste ponto, a temperatura decresceu rapidamente e voltou a aumentar, de modo não expressivo, tendendo ao valor da corrente de entrada devido à remoção de calor pelo fluido frio. Para uma melhor visualização do que ocorre nos primeiros 10 cm do leito, a Figura V-5 é apresentada.

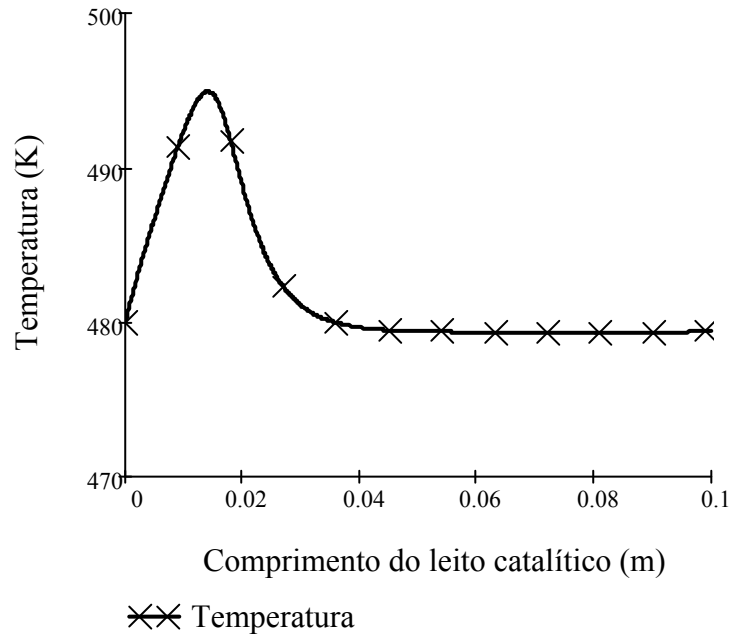


Figura V-5. Perfil de temperatura ao longo dos primeiros 10 cm do leito catalítico

Altas temperaturas favorecem a reação, mas segundo [12], acima de 570 K ocorre a sinterização do catalisador. Pelo fato do controle da temperatura ser um fator importante para o bom andamento do processo, o reator tubular de leito fixo aqui considerado foi semelhante a um trocador de calor do tipo casco-tubo, contendo 1000 tubos em seu interior e onde água em ebulição a 470K percorreu o interior do casco, para que este controle fosse feito. Esta temperatura do fluido refrigerante foi estabelecida pelo fato de estar 10°C abaixo da temperatura inicial da corrente (mínimo aceitável para que haja troca térmica) e, como a água está em ebulição, esta não variará de temperatura, fazendo com que a corrente permaneça na temperatura com que entrou no leito, favorecendo a reação. Gera-se, deste modo, vapor d'água saturado a 470K no reator.

Outra característica bastante importante que se avaliou, e que melhor representa o que ocorre no leito catalítico, é a concentração em fração molar dos componentes ao longo do comprimento do reator, conforme mostram as Figuras V-6 e V-7.

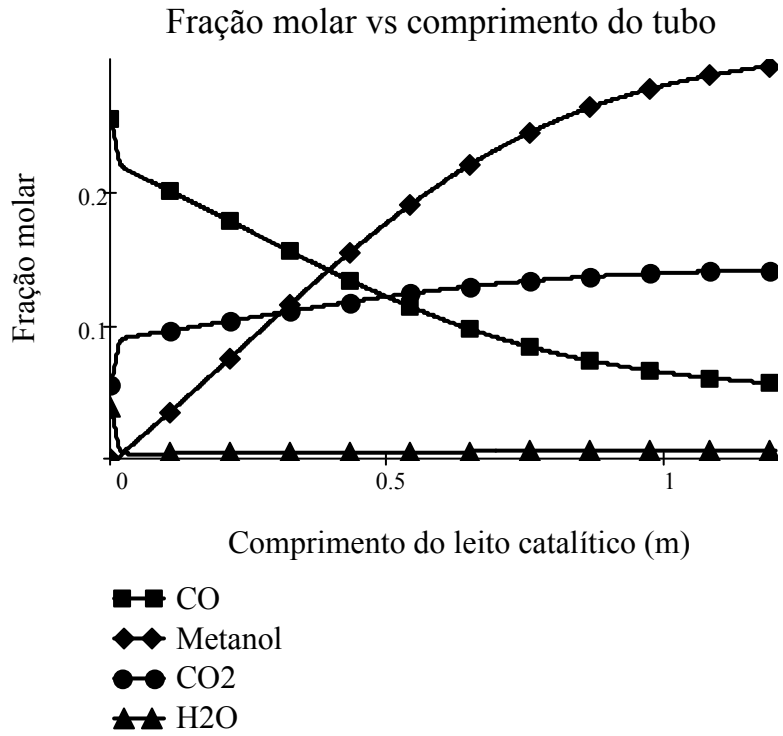


Figura V-6. Variação da fração molar das espécies ao longo do leito catalítico

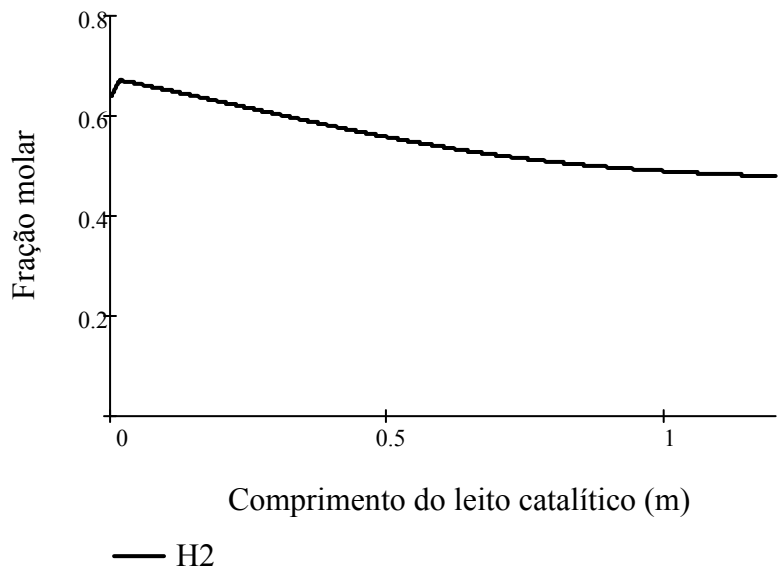
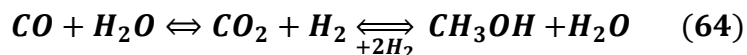


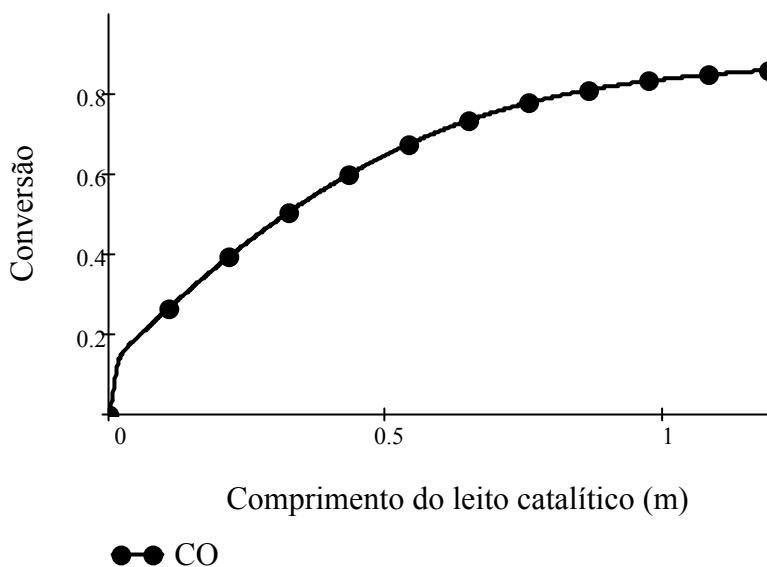
Figura V-7. Variação da fração molar de hidrogênio ao longo do leito catalítico

O mecanismo reacional que representa a produção de metanol é dado por:



Logo, pela análise de (64), é possível afirmar que as Figuras V-6 e V-7 retratam com fidelidade a reação que ocorre no leito catalítico: conversão do CO em gás de síntese e posterior produção de metanol, que é confirmado pelo contínuo decréscimo e aumento das curvas destas espécies, respectivamente. O gás que flui através do leito fica cada vez mais rico em dióxido de carbono, o que pode indicar que a velocidade de formação deste composto é maior do que a de consumo. Tal comportamento não ocorre com o hidrogênio pelo fato de que, a cada mol que é gerado, 3 são consumidos e, por isso, observa-se um decréscimo contínuo do H₂ na corrente (a partir do ponto que as correntes deixam de competir).

Entretanto, a variável mais importante que descreve o sucesso ou não do processo é a conversão reagente limitante que, neste caso, é o CO. Da Figura V-8 pode-se concluir que a máxima conversão obtida ao final da reação no processo não isotérmico foi de 86,1%. Este valor serviu de base para a determinação do comprimento do tubo que corresponde a um valor constante de conversão, no caso 1,2m.



●● CO
Figura V-8. Conversão de CO em metanol ao longo do leito catalítico

Capítulo VI - Perfil de concentração para um reator não isotérmico e não isobárico

Nesta etapa foi incluída a queda de pressão na modelagem do reator (um único tubo) que também contempla o balanço de energia levando-se em conta a influência dos efeitos térmicos das duas reações e a remoção de calor através de um fluido de resfriamento. Por tratar-se do caso mais completo da modelagem, o total de tubos, o comprimento dos tubos, a temperatura do fluido de resfriamento, a vazão do fluido de resfriamento e a massa de catalisador e a conversão foram determinados nesta etapa, já que estas variáveis são todas interligadas de forma não explícita através de um complexo sistema de equações diferenciais e algébricas não lineares.

Para o caso de um reator não isotérmico e não isobárico, adicionalmente ao que foi descrito no capítulo V, considerou-se a variação da pressão ao longo do tubo ($P(z)$) nos balanços molares. A equação mais utilizada para calcular a perda de pressão em um reator de leito de recheio poroso é a equação de Ergun:

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{G}{\rho g_c D_p} \left(\frac{1-\phi}{\phi^3} \right) \left[\frac{150(1-\phi)\mu}{D_p} + 1,75G \right] \quad (65)$$

onde:

$P =$ pressão (lb/ft^2);

$\phi =$ porosidade = volume de vazios/volume total do leito;

$1 - \phi =$ volume de sólido/volume total do leito;

$g_c =$ fator de conversão = $4,18 * 10^8 \text{ lb}_m * ft/h^2 * lb_f$;

$D_p =$ diâmetro da partícula no leito (ft);

$\mu =$ viscosidade do gás passando através do leito ($lb_m/ft * h$);

$z =$ posição ao longo do tubo do reator recheado (ft);

$u =$ velocidade superficial =

= vazão volumétrica/área da seção transversal do tubo (ft/h);

$\rho =$ massa específica do gás (lb/ft^3);

$$G = \rho u = \text{velocidade mássica superficial (lb}_m/\text{ft}^2 * \text{h)}$$

A Tabela VI-1 fornece os valores das variáveis presentes na equação (65) para o sistema em questão:

Tabela VI-1. Variáveis da equação de Ergun

Variável	Valor
Diâmetro da partícula (D _p)*	0,0525 ft
Massa específica do gás (ρ)**	0,9225 lb/ft ³
Viscosidade do gás (μ)**	0,0414 lb/ft* h
Velocidade superficial (u)***	3052,9 ft/h
Velocidade mássica superficial (G)***	2816,2 lb/h*ft ²
Porosidade (φ)*	0,5

*[7], **via Hysys®, ***via Mathcad®

No cálculo da perda de carga usando a equação (65), o único parâmetro que varia com a pressão é a massa específica do gás. Como o reator é operado em regime estacionário, a vazão mássica em qualquer ponto, \dot{m} , é igual à vazão mássica de entrada, \dot{m}_0 [13].

$$\dot{m} = \dot{m}_0 \rightarrow \rho_0 v_0 = \rho v \quad (66)$$

Sabendo-se que:

$$v = v_0 \frac{P_0}{P} \frac{T}{T_0} \frac{F_T}{F_{T0}} \quad (67)$$

onde:

v = vazão volumétrica do gás;

P_0 = pressão inicial da corrente (50 bar);

$T_0 = \text{temperatura inicial da corrente (480 K)}$;

$F_{T0} = \text{vazão molar inicial (4,0954 mol/s)}$

E, substituindo (67) em (66):

$$\rho = \rho_0 \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} \frac{F_{T0}}{F_T} \quad (68)$$

A inclusão da equação (65) no sistema de equações diferenciais ordinárias utilizada no item anterior acarreta inconsistências na resolução do sistema numericamente. A equação de Ergun tem constantes determinadas para o sistema de unidades britânico e a pressão que ela calcula é dada neste sistema. Por sua vez, a pressão, que é utilizada na expressão da taxa de reação, que faz parte tanto das equações de balanços molares quanto do balanço de energia, é também condição inicial de contorno do sistema de EDO's e deve ser utilizada na equação da taxa em bar, pois os parâmetros cinéticos assim o exigem.

Para evitar tal problema, calculou-se a perda de carga através do leito com a equação de Ergun, de forma simplificada isoladamente (fora do sistema de EDO's), e verificou-se que para as condições de comprimento de tubo (1,2m), 1000 tubos, e densidade da mistura reacional na alimentação (480K e 50 bar), a queda de pressão é desprezível. Portanto, neste projeto a densidade do gás, ρ_0 , na equação de Ergun utilizada no sistema de EDO's foi corrigida somente para a temperatura, considerando proporcionalidade linear de acordo com a equação (69) .

Substituindo (68) em (65):

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{G}{\rho_0 g_c D_p} \left(\frac{1-\phi}{\phi^3} \right) \left[\frac{150(1-\phi)\mu}{D_p} + 1,75G \right] \frac{T}{T_0} \quad (69)$$

Simplificando (69):

$$\frac{dP}{dz} = -\beta_0 \frac{T}{T_0} \quad (70)$$

onde:

$$\beta_0 = \frac{G}{\rho_0 g_c D_p} \left(\frac{1 - \phi}{\phi^3} \right) \left[\frac{150(1 - \phi)\mu}{D_p} + 1,75G \right] \quad (71)$$

Como todas as variáveis da equação (70) são fornecidas nas unidades inglesas, a equação (70) deve ser multiplicada pelo fator de conversão 0,000146, transformando as unidades inglesas para o SI.

Agora, adicionalmente a todas as condições de contorno fornecidas no capítulo IV para as vazões molares e temperatura, foi necessário também atribuir uma condição à variável P. Neste caso, $P(z=0) = 50$ bar, onde z é o comprimento do leito catalítico.

Novamente o solver ODESOLVE do Mathcad®, através do método de Runge-Kutta, solucionou o sistema de equações diferenciais ordinárias formado pelas equações (63), escrita para cada componente participante das reações, (63) e (69). Os resultados são mostrados graficamente avaliando-se, primeiramente, o comportamento das vazões molares com o comprimento do tubo, z, conforme ilustram as Figuras VI-1 e VI-2.

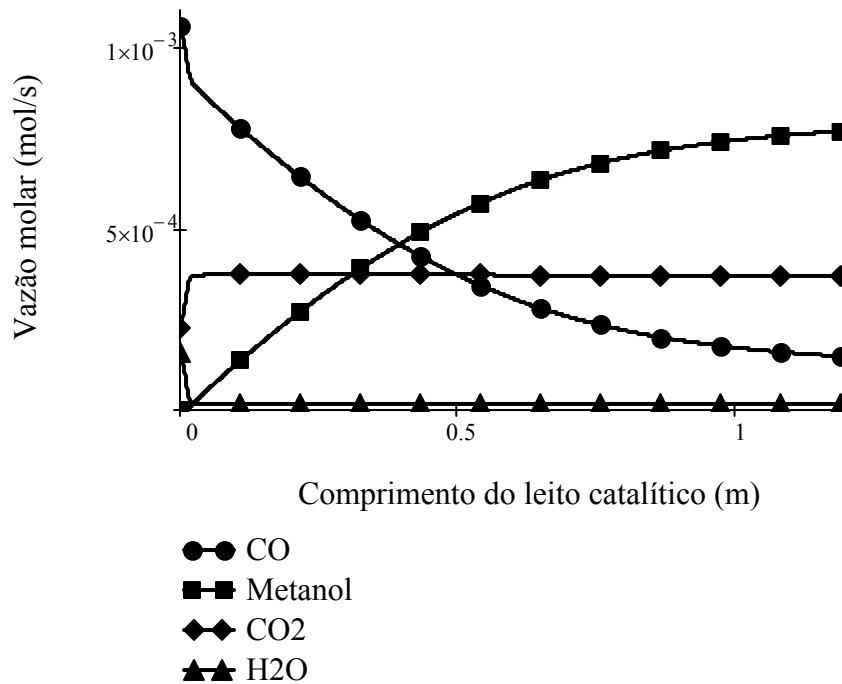


Figura VI-1. Comportamento das vazões molares com o comprimento do leito catalítico

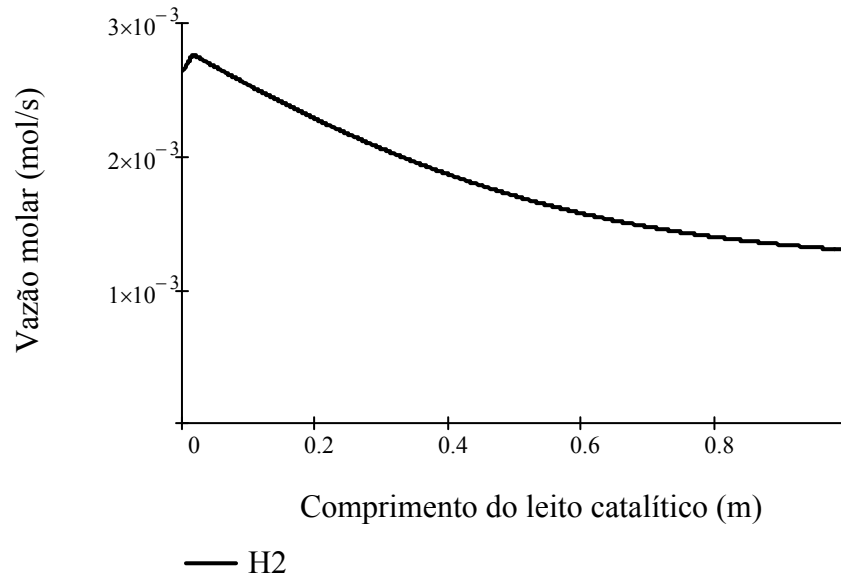


Figura VI-2. Comportamento da vazão molar do hidrogênio com o comprimento do leito catalítico

Comparando as curvas obtidas para um reator neste item e aquelas para o reator isobárico, é notório que ambas possuem a mesma tendência. Isso é explicado pela não significativa perda de carga nos tubos evidenciada pela Figura VI-3.

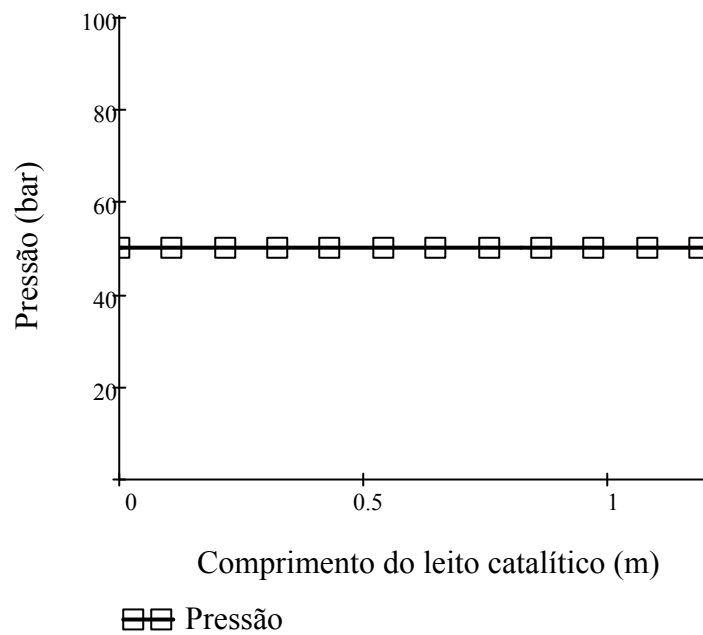


Figura VI-3. Perda de carga ao longo do leito catalítico

Para $z=1,2$ m, a pressão calculada foi **49,9995 bar**. Ou seja, o número de tubos e o comprimento dos mesmos são tais que tornam a perda de carga praticamente desprezível. Além disso, o perfil de temperatura, conversão e a fração molar dos componentes também são iguais nos dois casos, conforme mostram as Figuras VI-4, VI-5, VI-6 e VI-7. Para o reator não isotérmico e não isobárico, a conversão de CO em $z = 1,2$ m foi de 86,1% e a temperatura na saída do leito catalítico foi de 479,9518 K.

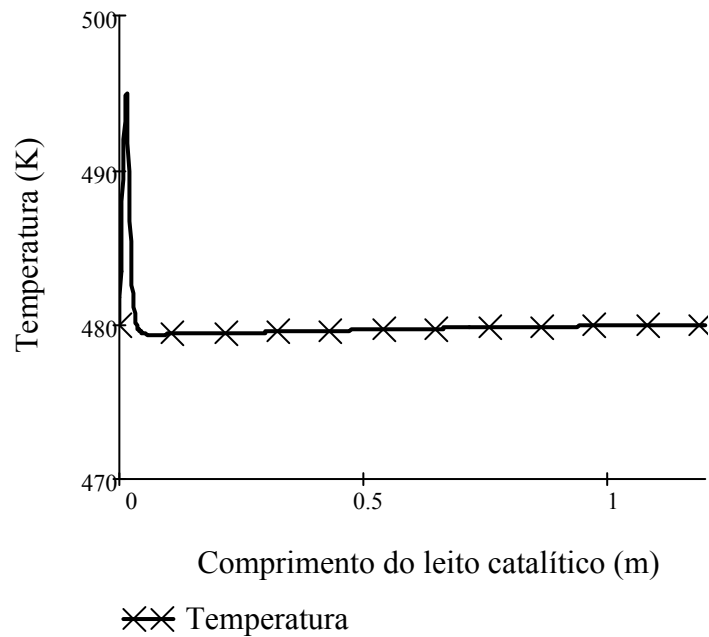


Figura VI-4. Perfil de temperatura ao longo do leito catalítico

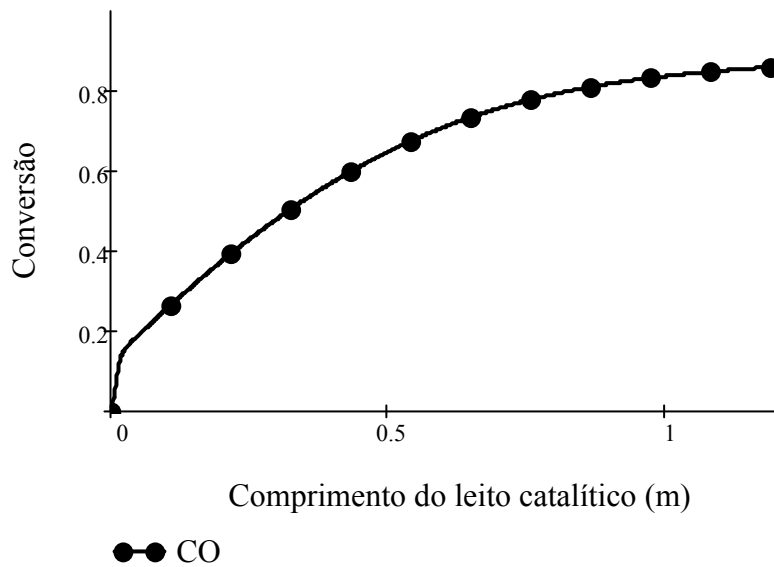


Figura VI-5. Conversão de CO em metanol ao longo do leito catalítico

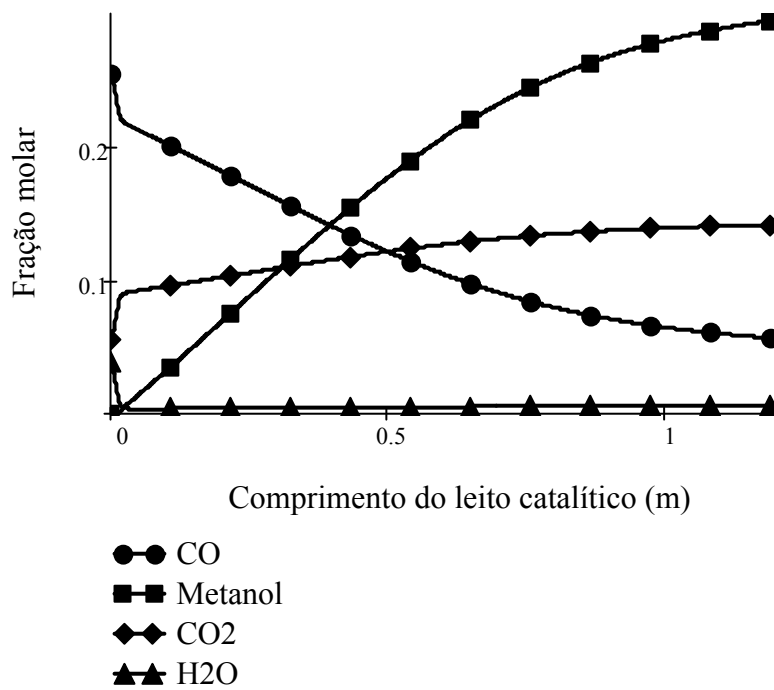


Figura VI-6. Variação da fração molar dos componentes ao longo do leito catalítico

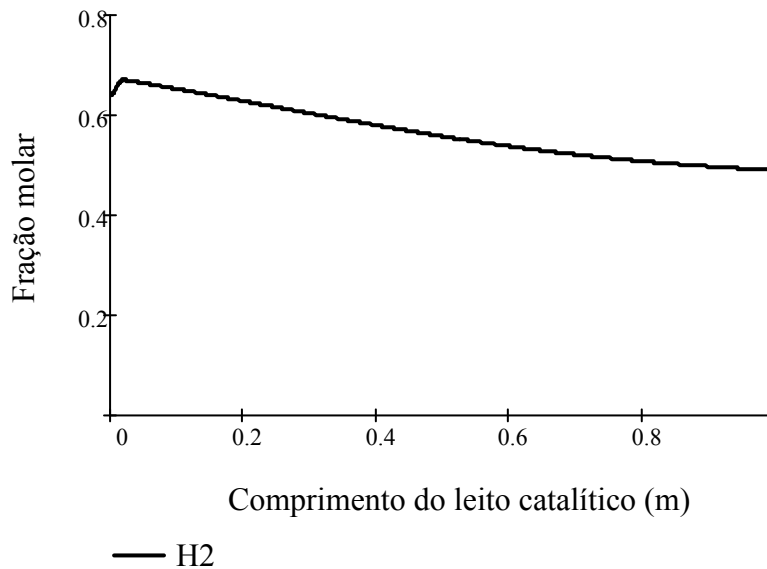


Figura VI-7. Variação da fração molar de hidrogênio ao longo do leito catalítico

De acordo com as Figuras VI-6 e VI-7 o gás efluente do reator contém cerca de 30% (mol) de metanol e 45%(mol) de hidrogênio e gases inertes que são difíceis de serem separados entre si. Um processo convencional de separação a jusante do reator sugere o uso de etapas de resfriamento e despressurização seguidas de destilação para separar o metanol da água. Um possível venteio da corrente de gases inertes só pode ser aceito caso não haja impedimento de acordo com as leis ambientais. Uma possível incineração destes resíduos com recuperação de energia (produção de vapor, por exemplo) poderia ser uma opção, mas teria a desvantagem da geração de CO₂. Incineração parcial dos resíduos combinada com reciclo para o reator para reaproveitamento do hidrogênio, que é adicionado ao gás de síntese proveniente da reforma seca da glicerina, poderia ser uma alternativa a ser avaliada num trabalho futuro que muito provavelmente incluiria integração energética. No caso de reciclo para o reator toda a síntese do sistema reacional seria impactada e novos dados seriam gerados para consolidar um projeto conceitual de processo relacionado às alternativas para a glicerina derivada do processo de produção de biodiesel.

Cálculo da massa de catalisador

Nesta etapa do projeto, estimou-se a massa de catalisador com base nas características do tubo e do leito catalítico. Para a predição do rendimento de metanol bruto, produzido em diferentes condições operacionais, é necessário montar o modelo matemático que simula o sistema reacional. A modelagem e simulação do reator só são possíveis se a cinética for conhecida [6]. De posse da cinética pode-se utilizar a equação de projeto [13] (para um componente genérico “A”) para dimensionar um reator de leito catalítico conforme mostrado abaixo:

$$W = F_{A0} \int_0^X \frac{dX}{-r'_A} \quad (72)$$

onde:

W = massa de catalisador ;

X = conversão desejada do componente A;

$-r'_A$ = velocidade de reação de A por unidade de massa de catalisador

F_{A0} = vazão molar inicial de CO ($3,80 \frac{\text{kmol}}{\text{h}} = 1,056 \frac{\text{mol}}{\text{s}}$)

Para aplicar tal equação (72) a expressão da taxa de reação tem que ser expressa em função da conversão para possibilitar a integração. Diante da complexidade da expressão da taxa, a integral resultante nem sempre tem solução analítica. Considerou-se, então, uma equação alternativa para o cálculo da massa de catalisador que é baseada somente nas características do tubo e do leito catalítico, como apresentada a seguir:

$$W = (1 - \phi) * z * A_t * \rho_c \quad (73)$$

onde:

ϕ = porosidade do catalisador = 0,5;

z = comprimento do leito catalítico = 1,2 m;

$$A_t = \text{área da seção transversal do tubo} = \frac{\pi * D_{in}^2}{4} = \frac{\pi * 0,0254^2}{4} = 5,067 * 10^{-4} m^2$$

$$\rho_c = \text{densidade do catalisador} = 1775 kg/m^3$$

As características do catalisador foram obtidas de [7]. Assim, a quantidade de catalisador em um tubo deve ser igual a 539,64 g. Como o número total de tubos é 1000, a massa total de catalisador a ser utilizado no reator catalítico aqui descrito é igual a 539,64 kg.

Cálculo da vazão de vapor gerado

A quantidade de vapor de água em ebulição (que é o líquido de refrigeração) gerada no processo pode ser calculada a partir da seguinte expressão:

$$\dot{Q} = \dot{m} * \lambda \quad (74)$$

onde:

$$\dot{Q} = \text{taxa de calor removido do reator} = Ua(T(1,2m) - Ta) = 9,8891 * 10^5 J/s$$

$$\dot{m} = \text{vazão mássica de vapor gerado};$$

$$\lambda = \text{calor latente de vaporização da água a } 470 K = 1951.4 J/g \text{ [17]}$$

Logo, a vazão mássica de vapor gerado é **506,77 g/s**.

Capítulo VII - Análise do sistema reacional via Hysys®

Para uma definição mais completa do sistema reacional, incluindo equipamentos auxiliares e consumo de utilidades, utilizou-se o simulador Hysys® para simular o sistema de compressão de gás de síntese, de modo a obtê-lo nas condições de pressão e temperatura requeridas para a reação (50 bar e 480K).

O modelo termodinâmico escolhido foi a equação de estado cúbica de Peng Robinson Stryjek-Vera (PRSV), devido à alta pressão e ao fato da corrente de alimentação conter uma mistura e de componentes supercríticos inorgânicos apolares. Os parâmetros

dos componentes puros da equação de estado PRSV (κ), assim como os parâmetros de interação binária entre as espécies (K_{ij}), estão disponíveis no banco de dados do simulador. As Tabelas VII-1 e VII-2 listam os valores destes parâmetros para os compostos que fazem parte das avaliações do processo de produção de metano via glicerina.

Tabela VII-1. Parâmetros de componente puro da equação de estado PRSV

Espécie	Kappa
CH3OH	0,3938
Glicerina	0,1077
CO	0,143
CO2	-0,215
H2	-0,0767
H2O	-0,5018
CH4	-0,0193
C	-

Tabela VII-2. Parâmetros de interação binária do modelo PRSV, K_{ij}

Espécie	Glicerina	CO2	CO	H2O	H2	CH4	C	CH3OH
Glicerina	-	0	0	-0,02247	0	0	0	0
CO2	0	-	-0,0314	0,0445	0,1202	0,1	0	0,04
CO	0	-0,0314	-	-0,3896	0,0253	0,021	0	0
H2O	-0,11323	0,0445	-0,3896	-	-0,2998	0,48	0	-0,18
H2	0	0,1202	0,0253	-0,2998	-	0,2023	0	0
CH4	0	0,1	0,021	0,48	0,2023	-	0	-0,035
C	0	0	0	0	0	0	-	0
CH3OH	0	0,04	0	-0,18	0	-0,035	0	-

Produção de metanol a partir do gás de síntese

Com os componentes e o modelo termodinâmico definidos, pôde-se dar início à simulação propriamente dita. O fluxograma do processo é tal como apresentado na Figura VII-1.

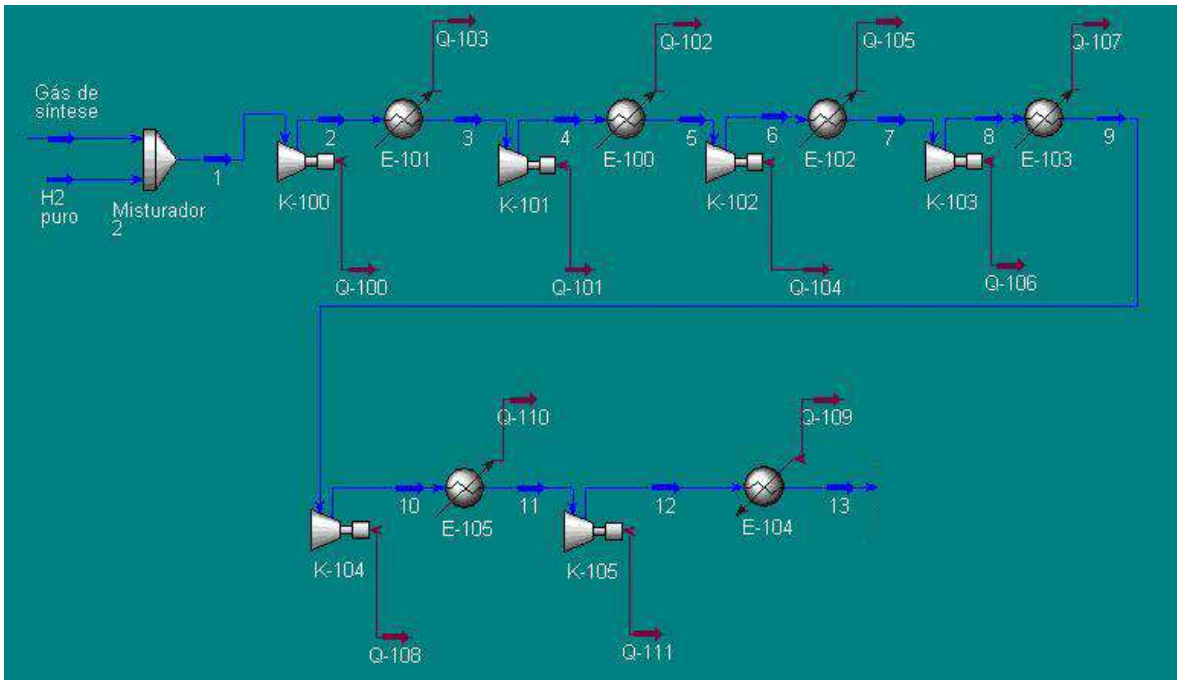


Figura VII-1. Fluxograma do processo da compressão das matérias primas da produção de metanol a partir do gás de síntese

As condições e a composição da corrente de entrada (foram definidas de acordo com as informações obtidas no projeto de final de curso de Pacheco ^[11], conforme mostram as Tabelas VII-3 e VII-4.

Tabela VII-3. Condições da corrente de entrada

Corrente	Fração vaporizada	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão molar (kgmol/h)	Vazão mássica (kg/h)	Vazão volumétrica (m ³ /h)
Gás de síntese	1	206,85	66,874	9,221	163,29	0,30811

Tabela VII-4. Vazão mássica da corrente de entrada

Espécie	Gás de síntese (kg/h)
CO ₂	36,0137
CO	106,2225
H ₂ O	10,247
H ₂	7,7658
CH ₄	3,0419
CH ₃ OH	0
C	0

Conforme explicado anteriormente, uma corrente de 5,8464 kgmol/h de H₂ (a 25°C e 1 atm) foi misturada à corrente de gás de síntese para que a razão molar H₂:CO e a fração molar de CO₂ obedecessem aos valores recomendados por Moulijn^[12], isto é, 2,5 e 5%, respectivamente. Com isso, a nova corrente (1) possui as seguintes características apresentadas nas Tabelas VII-5 e VII-6.

Tabela VII-5. Condições da corrente 1

Corrente	Fração vaporizada	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão molar (kgmol/h)	Vazão mássica (kg/h)	Vazão volumétrica (m ³ /h)
1	1	141,4077	66,8745	14,8496	174,6387	0,4705

Tabela VII-6. Vazão mássica da corrente 1

Espécie	1 (kg/h)
CO ₂	36,0137
CO	106,2225
H ₂ O	10,2475
H ₂	19,1130
CH ₄	3,0419
CH ₃ OH	0
C	0

Em seguida, com o objetivo de elevar a pressão da corrente 1 para 50 bar, foram conectados a ela seis compressores com resfriamento entre eles. Pela regra heurística^[16], a temperatura de saída do compressor não deve ultrapassar a faixa 350 – 400 °F. Logo, para

essa simulação, considerou-se como temperatura de saída a média entre esses valores, ou seja, 375°F (~190°C). As condições dos compressores são mostradas na Tabela VII-7.

Tabela VII-7. Condições dos compressores

Compressor	Varição de temperatura (°C)	Varição de pressão (kPa)	Potência (kW)
1	49,15	24,18	6,1074
2	164,5	222,5	20,2332
3	141,8	560,3	17,4875
4	120,2	1146	14,8640
5	100,5	1961	12,4766
6	33,27	1019	4,1239
Total			75,2927

Para os coolers, considerou-se a queda de pressão igual a zero e a fração vaporizada igual a 1, visto que não pode haver líquido na entrada dos compressores. As características destes equipamentos são listadas a seguir na Tabela VII-8. Na prática, todos esses compressores e coolers representam um único compressor multiestágios com resfriamento entre os estágios (intercoolers). Com base na carga térmica total dos coolers, a vazão de água de resfriamento necessária para o sistema de compressão é de aproximadamente 13070 kg/h, considerando-se uma variação de 5°C na temperatura da água.

Tabela VII-8. Características dos coolers

Cooler	Varição de temperatura (°C)	Queda de pressão (kPa)	Carga térmica (kJ/h)
1	164,5	0	7,288E+03
2	141,8	0	6,305E+04
3	120,2	0	5,370E+04
4	100,5	0	4,521E+04
5	83,41	0	3,787E+04
Total			2,0712E+05

A corrente de descarga do compressor (corrente 12) está descrita na Tabela VII-9.

Tabela VII-9. Descarga do compressor (corrente 12)

Corrente	Fração vaporizada	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão molar (kgmol/h)	Vazão mássica (kg/h)	Vazão volumétrica (m ³ /h)
12	1	140,4132	5000,0000	14,8496	174,6387	0,4705

Da Tabela VII-9, é possível perceber que, para que a corrente de alimentação do reator esteja nas condições definidas na síntese do sistema reacional para produzir metanol (50 bar e 480K), é necessário que a corrente 12 seja aquecida até 480K. Um aquecedor (*heater*) foi adicionado à simulação para este fim cujas características estão listadas na Tabela VII-10. A utilidade quente para tal equipamento poderia ser vapor d'água, mas preferivelmente o pré-aquecimento da carga do reator poderia ser objeto de uma integração energética com os gases efluentes do reator.

Tabela VII-10. Características do aquecedor

Heater		
Varição de temperatura (°C)	Queda de pressão (kPa)	Carga térmica (kJ/h)
66,44	0	3,034E+04

Para comparar os resultados da modelagem do reator de leito fixo com aqueles obtidos via modelagem da síntese de metanol a partir de gás de síntese, com o método de minimização de Gibbs, foi utilizado o simulador Hysys®. O reator utilizado foi o de Gibbs, que usa a minimização de energia livre total de Gibbs sem levar em conta equações de taxa de reação. Neste caso, o simulador analisa todas as reações possíveis entre os componentes listados previamente. O fluxograma do processo é tal como apresentado na Figura VII-2, que é idêntico àquele do sistema de compressão, com a inclusão do reator que opera a 50 bar e 480K.

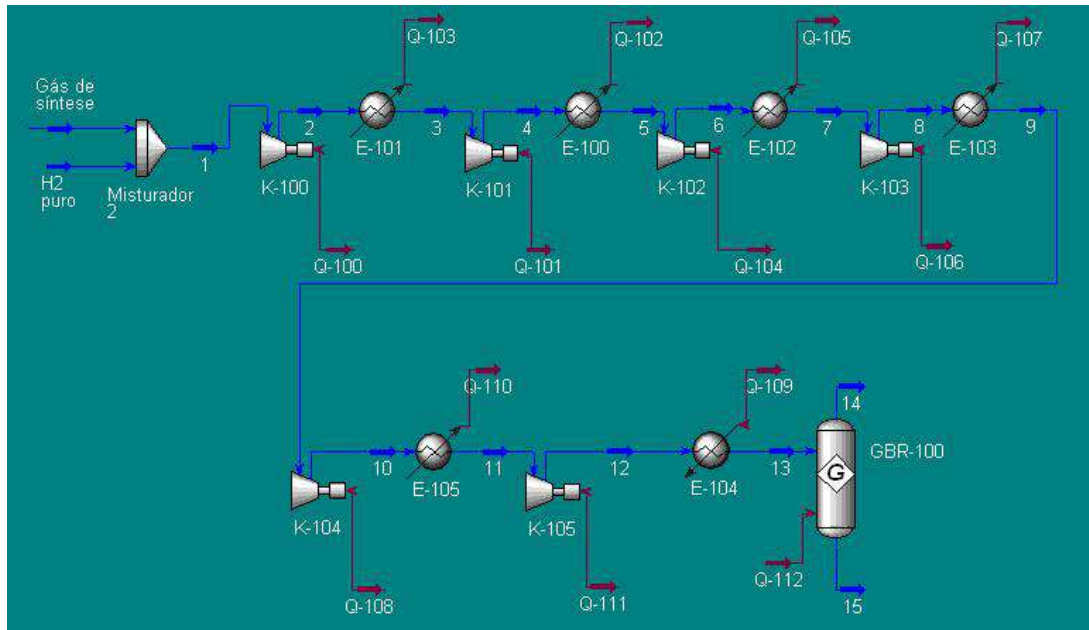


Figura VII-2. Fluxograma do processo de produção de metanol a partir do gás de síntese

De acordo com os resultados mostrados na Tabela VII-11 é possível concluir que, nas mesmas condições de pressão e temperatura consideradas para o reator de leito fixo com cinética conhecida, a minimização de Gibbs não favorece a reação de formação de metanol.

Tabela VII-11. Produto do reator de Gibbs

Espécie	Produto do reator (corrente 14) 206,8°C e 50 bar	
	(kg/h)	Fração mássica
CO ₂	56,9483	0,324800
CO	3,9400E-04	0,000002
H ₂ O	61,4250	0,352700
H ₂	0,0139	0,000080
CH ₄	56,2480	0,322500
CH ₃ OH	0	10 ⁻¹⁰
C	1,7049E-08	0,000000

Produção de metanol a partir da glicerina

Nesta etapa do projeto, o simulador Hysys® foi utilizado com o objetivo de analisar a geração de metanol via síntese direta a partir da glicerina. Similarmente à simulação do sistema de compressão apresentado anteriormente, a equação de estado cúbica de Peng Robinson Stryjek-Vera (PRSV), com os parâmetros já mostrados, foi o modelo termodinâmico adotado.

Para a produção de metanol diretamente a partir da glicerina, duas condições foram estudadas: $T = 1000 \text{ K}$ e $P = 1 \text{ bar}$, e $T = 1000 \text{ K}$ e $P = 50 \text{ bar}$. A Figura VII-3 mostra o esquemático da simulação, onde 110,51 kg/h de glicerina pura e 52,812 kg/h de CO_2 são alimentados ao reator. Além de atuar como reagente, o CO_2 também atua como um atenuante da degradação térmica da glicerina a 1000K. O reator utilizado foi o de Gibbs, que usa a minimização de energia livre total de Gibbs sem levar em conta as equações de taxa de reação. O simulador avalia todas as reações possíveis entre os componentes listados previamente da corrente de saída (glicerina, CH_4 , H_2 , H_2O , CO , CO_2 , C e CH_3OH). Os resultados estão apresentados na Tabela VII-12.

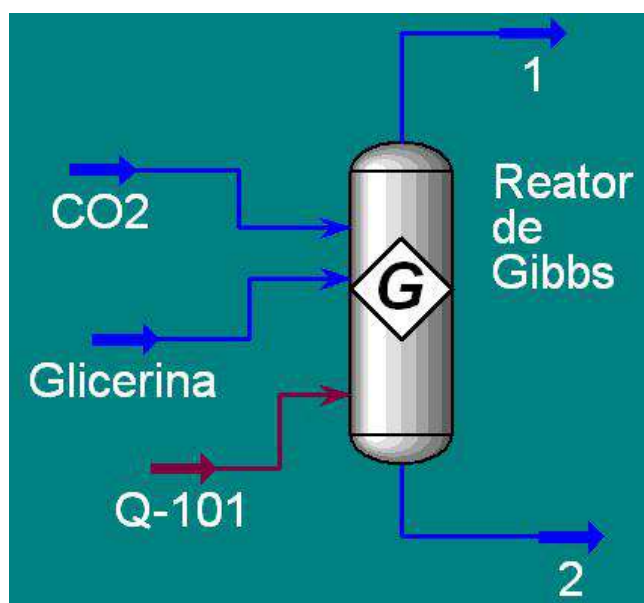


Figura VII-3. Fluxograma da obtenção do metanol a partir da glicerina

Tabela VII-12. Efluente do reator de metanol usando minimização da energia de Gibbs

Espécie	Vazão mássica (kg/h) 1000K e 1 bar	Vazão mássica (kg/h) 1000K e 50 bar
Glicerina	0	0
CO ₂	35,974	86,714
CO	106,25	34,226
H ₂ O	10,306	15,086
H ₂	7,7593	1,5061
CH ₄	3,0403	25,793
C	0	0
CH ₃ OH	6,4835E-07	4,1046E-05

Conforme mostra a Tabela VII-12, altas pressões favorecem a formação de metanol, CO₂, CH₄ e H₂O. Porém, pode-se concluir que em ambos os casos, segundo a minimização da energia de Gibbs total dos componentes envolvidos, a produção de metanol não é a reação preferencial, haja vista a quantidade irrisória obtida deste componente.

Capítulo VIII - Conclusão

A produção de metanol diretamente a partir da glicerina, usando apenas a minimização de energia livre total de Gibbs, revelou-se inviável, devido à pequena quantidade formada, mesmo em temperaturas elevadas.

A modelagem do reator de leito fixo para a síntese de metanol a partir de gás de síntese oriundo da glicerina contemplando a cinética das duas reações principais reproduziu parcialmente o comportamento do sistema reacional segundo dados experimentais da literatura, já que a carga do reator aqui considerada tem composição diferente daquelas usadas no processo comercial de produção de metanol e também em alguns trabalhos de laboratório de onde foram retirados os parâmetros cinéticos.

Ao contrário de alguns processos comerciais que usam reciclo de gás para o reator, a modelagem deste projeto usa o conceito de passagem única no reator. As curvas de variação da composição dos produtos e reagentes ao longo do leito catalítico obtidas a partir de um modelo que contempla os balanços molares, o balanço de energia, e a variação de pressão foram utilizados para a definição do comprimento e do número de tubos

necessários para atingir a conversão por tubo e a quantidade de catalisador necessária. A máxima conversão a 480K e 50 bar foi de 86,08% com um total de 1000 tubos (1" SCH 40 e 1,2m). A queda de pressão ao longo dos tubos revelou-se desprezível e a remoção do calor produzido no reator foi feita através da geração de vapor d' água de 14 bar.

Um estudo detalhado sobre a influência do reciclo no projeto do reator pode levar a conclusões diferentes daquelas resultantes deste projeto.

Referências Bibliográficas

- [1] <http://www.revistabiodiesel.com.br/por-dentro-do-biodiesel/4.html> (17/04/09)
- [2] http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/06-07/Biodiesel/glycerinep.htm
(16/04/09)
- [3] <http://www.conhecimentoeinovacao.com.br/materia.php?id=177> (16/04/09)
- [4] http://www.ff.up.pt/toxicologia/monografias/ano0304/Metanol/METANOL_ficheiros/frame.htm#slide0008.htm (21/04/09)
- [5] Kirk – Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Volume 9, Páginas: 31 e 32
- [6] S. V. Sinadinović – Fišer, M. R. Janković, R. Ž. Radičević, *Simulation of the fixed – bed reactor for methanol synthesis*, *Petroleum and Coal*, Vol.43, 1, 31-34
- [7] K. M. Vanden Bussche, G. F. Froment, *A steady- state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst*, *Journal of Catalysis*, 161, 1-10 (1996).
- [8] Goetsch, et al., United States Patent (7388034), *Production of methanol from the crude glycerol by-product of producing biodiesel*, 17 de junho de 2008
- [9] http://pt.wikipedia.org/wiki/An%C3%A1lise_SWOT (06/08/09)
- [10] http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/06-07/Biodiesel/case2selp.htm
(16/04/09)
- [11] Pacheco, L. C. de, *Utilização do CO₂ na reforma do glicerol para a obtenção de gás de síntese*, 10 de setembro de 2009, Projeto de Final de Curso
- [12] Moulijn, Jacob A., Makkee, Michiel, Van Diepen, Annelies, *Chemical Process Technology*, John Wiley and Sons, Ltd., England, 2001
- [13] Fogler, H. S.; *Elementos de Engenharia das Reações Químicas*; Editora LTC, 3^a edição;
- [14] Miller, James E., *Initial case for splitting carbon dioxide to carbon monoxide and oxygen*, Sandia Report, Dezembro 2007.
- [15] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Metanol> (05/09/09)
- [16] Walas, Stanly M., *Chemical Process Equipment*, Butterworth-Heinemann, Series in Chemical Eng, USA 1983

- [17] Van Ness, H. C.; Smith, J. M.; Abbott, M. M.; *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*; Editora LTC, 7ª edição; Página: 543
- [18] <http://www.capec.kt.dtu.dk/documents/reports/integrated-approach-mh-thesis.pdf>
(21/04/2009)