



**11ª Jornada Científica e  
Tecnológica do IFSULDEMINAS**

**& 8º Simpósio de  
Pós-Graduação**

## **MODELAGEM FLUIDODINÂMICA E CINÉTICA DE MICRORREACTORES CATALÍTICOS COM PAREDE RECOBERTA PARA SÍNTESE DE METANOL**

**Gláucia F. MIRANDA<sup>1</sup>; Harrson S. SANTANA<sup>2</sup>; João L. SILVA JR.<sup>3</sup>**

### **RESUMO**

O objetivo geral do trabalho foi desenvolver e validar um modelo matemático capaz de prever as características fluidodinâmicas e cinéticas de um microrreator catalítico para síntese do metanol, do tipo de parede recoberta, para posterior uso no projeto e desenvolvimento de microrreatores otimizados para utilização em processos catalíticos com gás de síntese. O modelo cinético de Vanden Bussche e Froment (1996) para síntese de metanol e reação *water gas-shift* foi implementado e validado pela adaptação deste pelo fator de efetividade da parede catalítica. As simulações apresentaram boa concordância com os dados experimentais da literatura. Com base nos dados obtidos nas simulações foi visto a potencialidade do uso de microrreator de parede recoberta para síntese do metanol.

### **Palavras-chave:**

Microrreatores; fluidodinâmica computacional; metanol,

### **1. INTRODUÇÃO**

O metanol é uma das mais importantes *commodities* industriais, com consumo anual de mais de 53 milhões de toneladas em 2011 e com demanda crescente (Bahruji et al., 2016). Recentemente, a área da ciência denominada Microfluídica tem recebido grande atenção devido ao seu potencial de aplicação no desenvolvimento e otimização de processos químicos devido a intensificação das taxas de transferência de calor e massa, incluindo aplicações em processos catalíticos de síntese e transformação de metanol. Esta área estuda a manipulação de fluidos e o desenvolvimento de canais de dimensões micrométricas, os denominados microdispositivos (Chueluecha et al. 2017). Neste contexto, a fluidodinâmica computacional (CFD) se mostra como importante ferramenta, provendo detalhes sobre o comportamento do reator no tempo e no espaço. Fundamentado nisto, justifica-se o desenvolvimento e validação de um modelo matemático capaz de prever as características fluidodinâmicas e cinéticas de um microrreator catalítico para síntese do metanol.

### **2. MATERIAL E MÉTODOS**

A metodologia usada na análise numérica é fundamentada na aplicação Fluidodinâmica Computacional (CFD), em que esta fornece previsões do campo de escoamento nos domínios

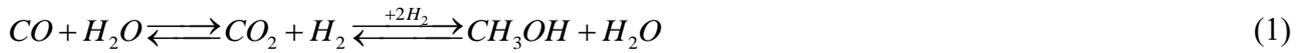
---

1 Iniciação Científica, IFSULDEMINAS – *Campus* Pouso Alegre. E-mail: glauciamiranda1@hotmail.com

2 Colaborador Externo – Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP. E-mail: harrison.santana@gmail.com

3 Orientador, IFSULDEMINAS – *Campus* Pouso Alegre. E-mail: joao.lameu@ifsuldeminas.edu.br.

espaciais e temporais, isto é, provê resultados detalhados em todo o domínio estudado. O software Ansys® CFD foi utilizado. A geometria usada foi baseada no microrreator de Bakhtiary-Davijany et al. (2011), de seção retangular 80 µm x 1000 µm x 50 mm (altura x largura x comprimento longitudinal). O modelo matemático foi fundamentado nas seguintes considerações: escoamento laminar, permanente em condições isotérmicas e isobáricas (queda de pressão muito baixa ao longo do microcanal); reação química heterogênea ocorre na superfície catalítica, conforme o modelo cinético de Vanden Bussche e Froment (1996), adaptado para superfície catalítica, pelo fator de efetividade do catalisador,  $\varepsilon_{cat}$ , conforme detalhado abaixo. O sistema de equações de transporte é então composto pelas equações da continuidade, Navier-Stokes e balanço de massa das espécies químicas. As reações químicas foram consideradas conforme descrito por Vanden Bussche e Froment (1996), para catalisador Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:



As taxas de reação de síntese de metanol,  $r_{MeOH}$ , e da reação de *water gas-shift* (WGS),  $r_{RWGS}$ , dadas em mol/kgcat.s, são dadas pelas Eqs. 2 e 3, respectivamente:

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

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

Sendo  $p_i$  a pressão parcial da espécie química  $i$ ,  $K$  e  $k$  são parâmetros cinéticos,  $K_1^*$  a constante de equilíbrio da reação de síntese do metanol, e  $K_3^*$  a constante de equilíbrio da reação WGS conforme detalhado em Vanden Bussche e Froment (1996).

As taxas de transferência de massa entre as espécies foram consideradas como condição de contorno na parede catalítica ( $z = 0$ ), considerando a estequiometria das reações e a conversão da taxa de reação para as unidades coerentes com base na área superficial do catalisador ( $A_{cat}$ ), considerada igual a 173 m<sup>2</sup>/g (Bakhtiary-Davijany et al., 2011). Têm-se então:

$$N_{CH_3OH} \Big|_{z=0} = r_1 M_{MeOH} \quad N_{CO} \Big|_{z=0} = -(r_1 + r_3) M_{CO} \quad N_{CO_2} \Big|_{z=0} = r_3 M_{CO_2} \quad (4)$$

$$N_{H_2} \Big|_{z=0} = (r_3 - 2r_1) M_{H_2} \quad N_{H_2O} \Big|_{z=0} = -r_3 M_{H_2O} \quad r_1 = \varepsilon_{cat} \frac{r_{MeOH}}{A_{cat}} \quad r_3 = \varepsilon_{cat} \frac{r_{RWGS}}{A_{cat}} \quad (5)$$

Sendo  $M_i$  a massa molar das espécies, kg/kmol,  $r_1$  e  $r_3$  as taxas de reação da síntese de

metanol e WGS em base de área superficial, i.e., mol/m<sup>2</sup>.s. O fator de efetividade do catalisador,  $\epsilon_{cat}$ , foi considerado desde que as expressões de taxa propostas por Vanden Bussche e Froment (1996) foram desenvolvidas para leitos catalíticos particulados. Desde que o microrreator em estudo apresenta a configuração de parede recoberta e não há informações sobre porosidade e tortuosidade do recobrimento catalítico, o fator de efetividade foi utilizado como um parâmetro para validação do modelo cinético para este diferente tipo de reator.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para validar o modelo matemático, os dados experimentais de Bakhtiary-Davijany et al. (2011) foram utilizados. Inicialmente, variou-se  $\epsilon_{cat}$ , entre  $1 \times 10^{-4}$  à 1,0, para um tempo de residência de 308 ms.g/mL à 528 K e 80 bar. A conversão de monóxido de carbono obtidas nas simulações foi comparada com os resultados experimentais. A Figura 1(a) mostra os resultados. Com base nesta, a efetividade do catalisador ficou próxima a 0,40, isto considerando-se uma dependência linear entre efetividade do catalisador e conversão de CO, a qual apresentou um coeficiente de correlação de 0,9771. Conforme relatado por Levenspiel (2011), isto resulta em um módulo de Thiele de aproximadamente 2,5 para placa plana, portanto a reação química ocorre dentro de um regime intermediário. Valores de módulo de Thiele acima de 4 indicam fortes efeitos de difusão nos poros da superfície catalítica, enquanto que, valores abaixo de 0,4, não há resistência à difusão nos poros. Isto reforça a necessidade e a validade do uso do fator de efetividade na adaptação do modelo cinético ao microrreator estudado. Considerando então  $\epsilon_{cat} = 0,40$ , outros tempos de residência foram simulados à 527 K e 80 bar, e a conversão de CO foram obtidas e comparadas aos dados experimentais de Bakhtiary-Davijany et al. (2011) (Figura 1.b).

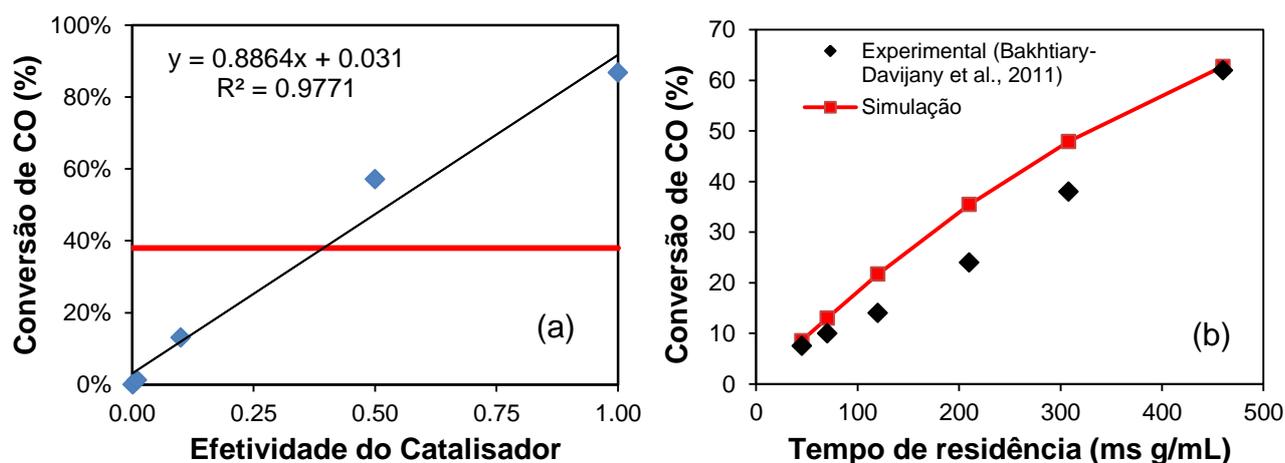


Figura 1(a). Variação da conversão de CO em função do fator de atividade do catalisador obtido pelas simulações (pontos) e comparação ao valor experimental (linha vermelha); (b) comparação da conversão predita pela simulação ( $\epsilon_{cat} = 0,40$ ) e dados experimentais para diferentes tempos de residência.

#### 4. CONCLUSÕES

Com base nos dados obtidos nas simulações realizadas e a partir dos gráficos gerados, mostra-se eficaz o uso de microrreator de parede recoberta para síntese do metanol. Levando em conta que o coeficiente de correlação apresentou um valor satisfatório, para a relação entre a conversão de CO e a efetividade do catalisador, e que a conversão predita pela simulação e os valores obtidos experimentalmente apresentam valores próximos e alguns coincidentes, apresentando maiores desvios na faixa intermediária dos tempos de residência, o que pode indicar uma dependência não-linear do fator de efetividade do catalisador em relação ao tempo de residência, o qual necessita maiores investigações. Dessa forma, o modelo proposto conseguiu prever as características fluidodinâmicas e cinéticas do microrreator.

#### AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Os autores agradecem o IFSULDEMINAS *Campus* Pouso Alegre, o programa PIBIC/CNPq, a FAPEMIG (Processo TEC-APQ-02144-17) e a FEQ/UNICAMP.

#### REFERÊNCIAS

- BAHRUJI, H.; BOWKER, M.; HUTCHINGS, G.; et al.. Pd/ZnO catalysts for direct CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. **Journal of Catalysis**, 343, 133–146, 2016.
- BAKHTIARY-DAVIJANY, H.; HAYER, F.; PHAN, X.K.; et al., Characteristics of an Integrated Micro Packed Bed Reactor-Heat Exchanger for methanol synthesis from syngas. **Chemical Engineering Journal**, 167, 496-503, 2011.
- CHUELUECHA, N.; KAEWCHADA, A. JAREE, A. Biodiesel synthesis using heterogeneous catalyst in a packed microchannel. **Energy Conversion and Management**, 141, 145-154, 2017.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. Trad. 3ª ed. Americana. Editora Blücher, São Paulo, SP, Brasil, 2011.
- VANDEN BUSSCHE, K.M.; FROMENT, G.F. A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. **Journal of Catalysis**, 161, 1-10, 1996.