



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

**& 8º Simpósio de
Pós-Graduação**

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA SÍNTESE DE METANOL EM MICRORREATORES COM LEITO FIXO: Parte II – Análise Cinética

Gabriel B. SILVA¹; Harrson S. SANTANA²; João L. SILVA JR.³

RESUMO

Através da fluidodinâmica computacional, este trabalho objetiva obter a validação de um modelo matemático capaz de prever características relacionadas à cinética química e à transferência de massa de um microrreator em leito fixo para produção de metanol a partir de gás de síntese. Para um tempo de residência de aproximadamente 400 ms g/mL foi possível atingir uma conversão superior a 70% a um reator de parede recoberta, no entanto o leito fixo apresentou maiores perdas de carga o que gera um maior gasto energético no processo. Para trabalhos futuros, tendo como base o modelo matemático apresentado neste trabalho, pode ser feita uma análise econômica aplicada a um processo utilizando microrreatores de leito fixo, buscando demonstrar a sustentabilidade do método e a aplicabilidade na indústria.

Palavras-chave:

Microrreatores; fluidodinâmica computacional; metanol.

1. INTRODUÇÃO

O metanol é uma das substâncias químicas mais importantes na indústria, com produção estimada em 53 milhões de ton/ano (Bahruji et al., 2016), sendo tradicionalmente produzido a partir de gás de síntese (*syngas*: CO, CO₂, H₂) sobre o catalisador ternário Cu/ZnO/Al₂O₃ em condições de alta pressão (50-100 bar) e temperatura (230-280 °C). Dentre seus principais usos, o metanol participa de reações para formação de hidrocarbonetos, solventes e combustíveis (Bozzano e Manenti, 2016). A busca por formas sustentáveis para produzir metanol é um assunto bastante debatido nos dias atuais. Uma alternativa ao método convencional, que necessita de altas pressões e temperaturas, seria a utilização da microfluídica, técnica que usa de dispositivos em escalas micrométricas que, devido as altas razões área superficial/volume, facilitam na transferência de calor e massa, possibilitando um processo com maior eficiência. Para verificar o uso de Microrreatores na produção de metanol, o uso de ferramentas computacionais como o CFD (fluidodinâmica computacional) é extremamente valido, já que elimina a necessidade de protótipos físicos, além de obter resultados nas mais diversas condições de forma rápida e objetiva.

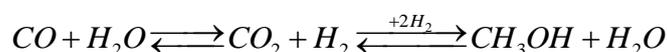
1 Iniciação Científica, IFSULDEMINAS – *Campus* Pouso Alegre. E-mail: gabrielbaioni@hotmail.com

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.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A metodologia usada na análise numérica é fundamentada na aplicação da Fluidodinâmica Computacional (CFD), em que esta fornece previsões do campo de escoamento nos domínios espaciais e temporais, isto é, provê resultados detalhados em todo o domínio estudado. O software Ansys® CFD foi utilizado. O microrreator em leito fixo simulado foi o mesmo validado em Silva (2018). O modelo matemático foi fundamentado nas seguintes considerações: escoamento laminar, permanente em condições isotérmicas, reação química heterogênea ocorre na superfície catalítica, conforme o modelo cinético de Vanden, Bussche e Froment (1996). 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/Al₂O₃:



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. 1 e 2, respectivamente:

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

$$r_{RWGS} = \frac{k'_{H_2} p_{CO_2} \left[1 - K_3^* \left(\frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{CO_2} p_{H_2}} \right) \right]}{\left(1 + \left(\frac{K_{H_2O}}{K_8 K_9 K_{H_2}} \right) \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right) + \sqrt{K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \right)} \quad (2)$$

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).

Destas expressões de taxa de reação, um agrupamento dos parâmetros foi realizado por Vanden Bussche e Froment (1996), que correlacionaram estes às expressões do tipo Arrhenius (Eq. 3), conforme a Tabela 1, fornecendo os parâmetros A^* e B obtidos a partir de dados experimentais:

$$K(j) = A^*(j) \exp\left(-\frac{B(j)}{RT}\right) \quad (3)$$

Em que (j) indica o agrupamento dos parâmetros, R é a constante dos gases ideais e T a temperatura absoluta, K.

Tabela 1. Parâmetros de Arrhenius (A^* e B) obtidos por Vanden Bussche e Froment (1996).

Parâmetros/Agrupamento de Parâmetros	$A^*(j)$	$B(j)$
$\sqrt{K_{H_2}}$	0,499	17197
K_{H_2O}	$6,62 \times 10^{-11}$	124119
$K_{H_2O}/K_8K_9K_{H_2}$	3453,38	--
$K'_{5a}K'_2K_3K_4K_{H_2}$	1,07	36696
k'_1	$1,22 \times 10^{10}$	-94765

$$\log_{10} K_1^* = \frac{3066}{T} - 10,592 \quad \log_{10} \frac{1}{K_3^*} = -\frac{2073}{T} + 2,029 \quad (4)$$

A alimentação do microrreator ocorre com gás de síntese de composição $H_2/CO/CO_2/N_2 = 65/25/5/5$ % molar. A espécie N_2 foi definida como restrição da fração mássica. A massa específica do catalisador foi definida igual a 1775 kg/m^3 , a porosidade e a tortuosidade do leito foram consideradas iguais a 0,5 e 4,0, respectivamente, com partículas esféricas de diâmetro médio $50 \mu\text{m}$ (Vanden Bussche e Froment, 1996).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A conversão de monóxido de carbono predita nas simulações foi comparada com os resultados obtidos na simulação de um microrreator de parede recoberta, para fins de comparação de desempenho. A Figura 1(a) mostra os resultados da conversão e a 1(b) a razão entre a queda de pressão dos microrreatores em leito fixo e com parede recoberta.

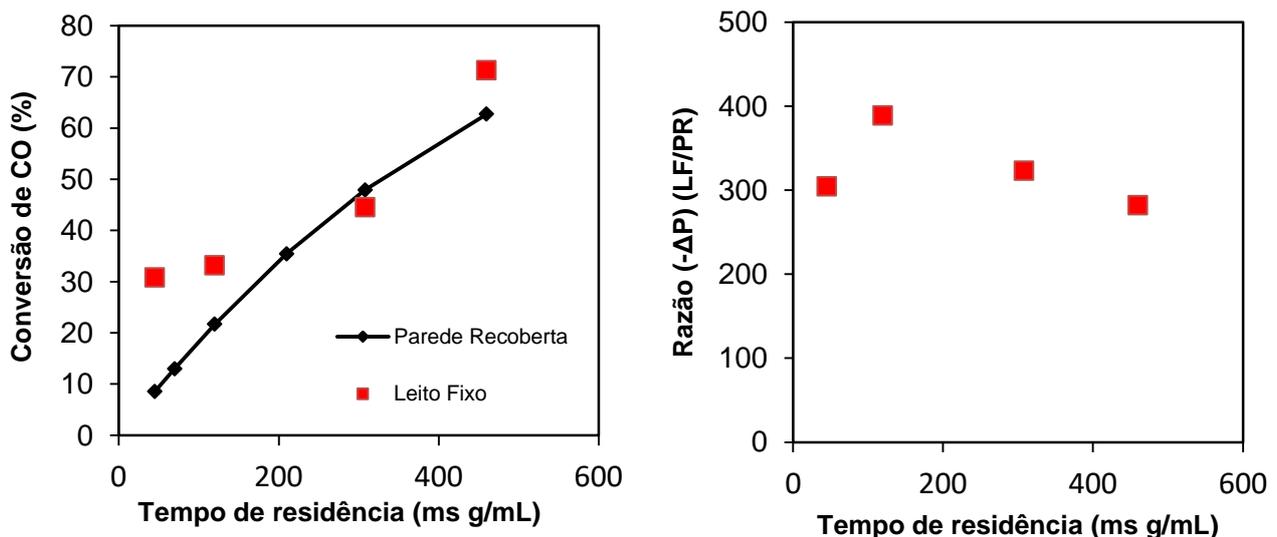


Figura 1. (a) Conversão predita pela simulação do leito fixo e comparação com dados preditos pela simulação validada do microrreator de parede recoberta, para diferentes tempos de residência. (b) Razão entre as quedas de pressão no microrreatores de leito fixo (LF) e parede recoberta (PR).

4. CONCLUSÕES

O trabalho apresentou resultados concretos que demonstram eficácia do uso de microreatores em leito fixo para produção do metanol. Com tempo de residência de aproximadamente 400 ms g/mL é possível atingir uma conversão superior a 70%, o que demonstra a viabilidade do método. Quando comparado aos resultados do microrreator com parede recoberta, o leito fixo apresenta valores de conversão mais elevados, porém, a perda de carga também é maior, o que pode gerar um maior gasto energético no processo. Para trabalhos futuros, tendo como base o modelo matemático apresentado neste trabalho, pode ser feita uma análise econômica aplicada a um processo utilizando microrreatores de leito fixo, buscando demonstrar a sustentabilidade do método e a aplicabilidade na indústria.

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 da FAPEMIG, a FAPEMIG (Processo TEC-APQ-02144-17) e a FEQ/UNICAMP.

REFERÊNCIAS

- BAHRUJI, H.; BOWKER, M.; HUTCHINGS, G.; DIMITRATOS, N.; WELLS, P.; GIBSON, E.; JONES, W.; BROOKES, C.; MORGAN, D.; LALEV, G. Pd/ZnO catalysts for direct CO₂ hydrogenation to methanol. **Journal of Catalysis**, 343, 133–146, 2016.
- BAKHTIARY-DAVIJANY, H.; HAYER, F.; PHAN, X.K.; MYRSTAD, R., VENVIK, H.J.; PFEIFER, P.; HOLMEN, A. Characteristics of an Integrated Micro Packed Bed Reactor-Heat Exchanger for methanol synthesis from syngas. **Chemical Engineering Journal**, 167, 496-503, 2011.
- BOZZANO, G.; MANENTI, F. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. *Progress in Energy and Combustion Science*, 56, 71–105, 2016.
- FULLER, E.N.; SCHETTLER, P.D.; GIDDINGS, J.C. New Method For Prediction Of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients. **Industrial & Engineering Chemistry**, 58(5), 18-27, 1966.
- GRAAF, G. H.; SIJTSEMA, P.J.J.M.; STAMHUIS, E.J.; JOOSTEN, G.E.H., Chemical equilibria in methanol synthesis. **Chemical Engineering Science**, 41, 2883-2890, 1986.
- SILVA, G. B.; SANTANA, H. S.; SILVA JR, J. L. Modelagem e Simulação da Síntese de Metanol em Microrreatores com Leito Fixo: Parte I – Análise Fluidodinâmica In: **10ª Jornada Científica e Tecnológica e 7º Simpósio da Pós-Graduação do IFSULDEMINAS**, 2018, Muzambinho.
- 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/Al₂O₃ Catalyst. **Journal of Catalysis**, 161, 1-10, 1996.
- WILKE, C.R. Diffusional Properties of Multicomponent Gases. **Chemical Engineering. Progress**, 46, 95–104, 1950.