CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
ALAN JONES BENIGNO DA SILVA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR $Cu/ZnO/Al_2O_3$ NA REFORMA DE METANOL COM VAPOR D'ÁGUA

São Bernardo do Campo
2020

ALAN JONES BENIGNO DA SILVA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR $Cu/ZnO/Al_2O_3$ NA REFORMA DE METANOL COM VAPOR D'ÁGUA

Dissertação apresentado ao Centro Universitário FEI, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Orientado pelo Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço.

São Bernardo do Campo

2020

Benigno da Silva, Alan Jones.
MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR Cu/ZnO/Al2O3 NA REFORMA DE METANOL COM VAPOR D?ÁGUA / Alan Jones Benigno da Silva. São Bernardo do Campo, 2020.
106 p.

Dissertação - Centro Universitário FEI.
Orientador: Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço.

1. Metanol. 2. Reforma a vapor. 3. Desativação catalítica. I. Rocha Poço, João Guilherme , orient. II. Título.

Elaborada pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da FEI com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

centro universitário FEI

Mestrado

APRESENTAÇÃO DE DISSERTAÇÃO
ATA DA BANCA EXAMINADORA

Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu em Engenharia Química

PGQ-10

Aluno: Alan Jones Benigno da Silva **Matrícula:** 418301-8

Título do Trabalho: Modelagem e simulação do processo de desativação do catalisador Cu/ZnO/Al_2O_3 na reforma de metanol com vapor d'água.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço

Data da realização da defesa: 28/09/2020

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, / / .

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço Ass.: _____

Prof. Dr. Luís Fernando Novazzi Ass.: _____

Prof. Dr. Silas Derenzo Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO ☒ REPROVADO ☐

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA EXAMINADORA

_____

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

_____

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Dedico este trabalho aos meus pais e a minha namorada, que sempre me deram todo o apoio necessário durante toda essa jornada.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, que me deram apoio e incentivo necessário para que pudesse completar esse trabalho;

A minha namorada Mayara, por toda a paciência e compreensão durante o período que me dediquei ao mestrado;

Aos meus amigos de mestrado, Yasmin, Daniela, Wellina, Vanessa, Genaro, Robert, Bethânia e Clara, pela companhia nessa jornada;

Ao Centro Universitário da FEI pela oportunidade de participar do programa de mestrado em Engenharia Química;

A todos os professores do departamento de Engenharia Química da FEI, que sempre me ajudaram e me trataram com cordialidade;

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço, que sempre me auxiliou em tudo o que foi necessário;

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando Novazzi, que me ajudou na programação do MATLAB® e deu dicas que foram imprescindíveis para o desenvolvimento desse trabalho;

A CAPES pela concessão da bolsa que tornou possível meu ingresso ao programa de mestrado da FEI – O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo” (Albert Einstein).

RESUMO

Um dos principais catalisadores utilizados na reforma de metanol com vapor de água para a produção de hidrogênio é o de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ devido à sua alta atividade e seletividade. A partir de dados de um reator de leito fixo dotado com poço de termopar central, que operou por 700 horas com a pressão constante de 1,93 atm, razão de alimentação 1,5 H_2O/CH_3OH, com medidas de temperatura realizadas periodicamente em 17 posições do eixo axial, nesse projeto se estudaram dois modelos cinéticos para esta reação e também a desativação desse catalisador. No primeiro modelo, foi suposta uma reação de primeira ordem irreversível, enquanto o segundo modelo, além da cinética de primeira ordem, foi acrescentado a reação de deslocamento gás-água no sentido reverso, como uma reação consecutiva. Para isso, o reator foi modelado matematicamente considerando-se as equações de balanço molar e de energia. O sistema de equações diferenciais resultante foi resolvido em Matlab® e ajustou-se o coeficiente de transferência de calor e as constantes pré-exponenciais, supondo-se atividade total do catalisador no instante de tempo igual a zero. Para os outros 9 instantes de tempo, o coeficiente global de transferência de calor foi mantido constante, otimizando-se apenas as constantes pré-exponenciais. Os resultados mostraram boa previsão de ambos os modelos em relação aos dados experimentais, principalmente em relação aos perfis de temperatura. O modelo 2, que considerou a formação de monóxido de carbono, se ajustou aos perfis de vazão molar experimental. Foi determinada a atividade catalítica para o reator com seu comprimento total e para 16 reatores de leito fixo em série, em 10 instantes de tempo diferentes. Para se avaliar a desativação, foram usados modelos da literatura que consideram a sinterização e a deposição de coque ou carbono, em ambos os casos, os ajustes foram satisfatórios.

Palavras-chave: Metanol. Reforma a vapor. Desativação catalítica.

ABSTRACT

One of the main catalysts used in the reforming of methanol with water vapor to produce hydrogen is $Cu/ZnO/Al_2O_3$ due to their high activity and selectivity. With the data from a fixed-bed reactor with a central thermocouple, which operated for 700 hours with a constant pressure of 1.93 atm, feed rate 1.5 H_2O/CH_3OH, with temperature measurements performed periodically in 17 axial axis positions. This project studied two kinetic models for this reaction and as well the deactivation of this catalyst. In the first model, it assumed the reaction is first order irreversible, while the second model, beyond first order kinetics, plus the reaction reverse water gas-shift, as a consecutive reaction. For this, the reactor was modeled mathematically considering the equations of molar balance and energy. The resulting system of differential equations was solved in Matlab® and the heat transfer coefficient and the pre-exponential constants were adjusted, assuming total activity of the catalyst in the instant of time equal to zero. For the other 9 instants of time, the global heat transfer coefficient was kept constant, optimizing only the pre-exponential constant. The results showed a good prediction of both models about the experimental data, mainly in relation to the temperature profiles. Model 2, which considered the formation of carbon monoxide, adjusted to the experimental molar flow profiles. The catalytic activity was determined for the reactor with its total length and 16 fixed bed reactors in series, in 10 different periods. To assess deactivation, models from the literature were used that consider sintering and deposition of coke or carbon, in both cases the adjustments were satisfactory.

Keywords: Methanol. Steam Reforming. Catalyst Deactivation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Etapas do ciclo catalítico entre gás-sólido. 13
Figura 2 – Mecanismo de uma reação catalítica. 14
Figura 3 – Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. 16
Figura 4 – Mecanismo de Eley-Rideal. 16
Figura 5 – Desativação de um catalisador industrial. 17
Figura 6 – Esquema dos vários estágios da formação e crescimento de partículas a partir de uma dispersão de monômeros. 19
Figura 7 – Efeito do envenenamento sobre a atividade do catalisador. 21
Figura 8 – Mecanismo de envenenamento. 21
Figura 9 – Representação esquemática de um catalisador sofrendo desativação por *fouling*, onde as curvas A, B e C, são coque, metais e a atividade, respectivamente. 22
Figura 10 – Modelo conceitual de incrustação, encapsulamento e entupimento de poros de um catalisador metálico suportado devido à deposição de carbono. 23
Figura 11 – Representação do processo de reforma a vapor do metanol sobre a superfície do catalisador. 24
Figura 12 – Perfil de temperatura sem desativação do catalisador. 47
Figura 13 – Perfis de temperatura nos instantes de tempo 64, 161, 278,5 h. 48
Figura 14 – Perfis de temperatura nos instantes de tempo 374,5, 454,5 e 542,5 h. 49
Figura 15 – Perfis de temperatura nos instantes de tempo 614,5, 638,5 e 678,5 h. 50
Figura 16 – Perfis de temperatura em diferentes instantes de tempo. 52
Figura 17 – Perfil de vazão molar sem a desativação. 53
Figura 18 – Vazão molar de H_2 em diferentes instantes de tempo. 53
Figura 19 – Vazão molar dos reagentes e produtos na posição axial 0,3 m. 55
Figura 20 – Atividade experimental. 59
Figura 21 – Atividade catalítica distribuída, calculada segundo a Equação 60. 61
Figura 22 – Desativação por sinterização. 62
Figura 23 – Desativação por coque. 63
Figura 24 – Condições de limite para a deposição de carbono na reforma a vapor do metanol em função da temperatura. 65
Figura 25 – Análise da possível desativação por deposição de carbono com os perfis de temperatura. 66
Figura 26 – Diagrama ternário C-O-H_2 para a reforma do metanol 67

Figura 27 – Função do Reator PFR 82
Figura 28 – Função *fmincon* 82
Figura 29 – Fluxograma utilizado para obter os valores otimizados de coeficiente global de transferência de calor e as constantes pré-exponenciais. 83
Figura 30 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 64 h. 84
Figura 31 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 161 h. 85
Figura 32 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 278,5 h. 86
Figura 33 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 374,5 h. 87
Figura 34 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 454,5 h. 88
Figura 35 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 542,5 h. 89
Figura 36 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 614,5 h. 90
Figura 37 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 638,5 h. 91
Figura 38 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 678,5 h. 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Mecanismos de desativação. 18
Tabela 2 – Temperaturas de fusão, Tamman e Huttig. 20
Tabela 3 – Dados para cálculo da perda de carga no reator 30
Tabela 4 – Condição do reator na entrada. 30
Tabela 5 – Coeficientes polinomiais dos calores específicos. 32
Tabela 6 – Corrente de alimentação do reator. 34
Tabela 7 – Perfis de temperatura. 35
Tabela 8 – Produtos formados na reação de reforma a vapor do metanol em diferentes tempos 39
Tabela 9 – Eliminação de mínimos locais do modelo cinético 1. 42
Tabela 10 – Eliminação de mínimos locais do modelo cinético 2. 43
Tabela 11 – Mínimos locais – Modelo cinético 1. 44
Tabela 12 – Mínimos locais – Modelo cinético 2. 45
Tabela 13 – Ajuste das vazões molares do Modelo cinético 2. 46
Tabela 14 – Corrente de saída do reator do modelo cinético 1. 54
Tabela 15 – Corrente de saída do reator do modelo cinético 2. 54
Tabela 16 – Conversão de metanol. 55
Tabela 17 – Conversão de metanol na posição axial 0,3 m. 56
Tabela 18 – Erro da vazão molar modelo versus experimental. 56
Tabela 19 – Constante de equilíbrio para a reação RWGSR a partir dos dados experimentais. 57
Tabela 20 – Seletividade e fração molar de CO do modelo cinético 2. 58
Tabela 21 – Atividade catalítica do modelo cinético 1, em diferentes posições axiais e instantes de tempo. 60
Tabela 22 – Constantes de desativação na temperatura média de 533 K. 62

LISTA DE SIMBOLOS

A	Área transversal do reator	(m^2)
a	Atividade catalítica	
a_{mod}	Atividade catalítica do modelo de desativação	
a_t	Atividade catalítica no tempo t	
a_z	Atividade catalítica na posição z	
$a_{z,t}$	Atividade catalítica na posição z no tempo t	
$B1_j$	Parâmetro do componente j para a Equação 24	
$B2_j$	Parâmetro do componente j para a Equação 24	
$B3_j$	Parâmetro do componente j para a Equação 24	
$B4_j$	Parâmetro do componente j para a Equação 24	
C	Concentração	(mol/L)
C_p	Capacidade calorífica	(kJ/mol.K)
$C_{p,j}$	Capacidade calorífica do componente j	(kJ/mol.K)
D_p	Diâmetro da partícula do leito	(m)
d	Ordem de desativação	
E	Energia de ativação	(kJ/mol)
E_d	Energia de desativação	(kJ/mol)
EQ	Somatória de erro quadrático	
F_j	Vazão molar para o componente j	(mol/s)
$F_{j,i}$	Vazão molar para o componente j no início	(mol/s)
$F_{j,exp}$	Vazão molar para o componente j experimental	(mol/s)
$F_{j,sim}$	Vazão molar para o componente j simulada	(mol/s)
$F_{z,t}$	Vazão molar na posição z no tempo t	(mol/s)
G	Velocidade mássica superficial	($kg/m^2.s$)
h	Parâmetro empírico da Equação 69	
f	Representa uma função	
K_{eq}	Constante de equilíbrio	(mol^2/L^2)
k	Velocidade específica da reação	(s^{-1}) ou (L/mol.s)
k_d	Constante de desativação	(s^{-1})

k_0	Constante pré-exponencial	(s^{-1}) ou (L/mol.s)
$k_{0_{i,SRM}}$	Constante pré-exponencial inicial da SRM	(s^{-1})
$k_{0_{i,RWGSR}}$	Constante pré-exponencial inicial da RWGSR	(L/mol.s)
$k_{0,RWGSR}$	Constante pré-exponencial da RWGSR	(L/mol.s)
$k_{0,SRM}$	Constante pré-exponencial da SRM	(s^{-1})
$k_{0,t}$	Constante pré-exponencial no tempo t	(s^{-1}) ou (L/mol.s)
k_1	Velocidade específica da SRM	(s^{-1})
k_2	Velocidade específica da RWGSR	(L/mol.s)
k_{-1}	Velocidade específica da SRM no sentindo inverso	(s^{-1})
k_{-2}	Velocidade específica da WGSR	(L/mol.s)
L	Comprimento do reator	(m)
m	Ordem dos componentes da Equação 61	
N_j	Número de mols da espécie j	(mol)
n	Parâmetro empírico da Equação 69	
P	Pressão do reator	(kPa)
P_i	Pressão inicial do reator	(kPa)
R	Constante universal dos gases	(L.kPa/mol.K)
r_j	Velocidade de reação para j	(mol/L.s)
r_{RWGSR}	Velocidade da RWGSR	(mol/L.s)
r_{SRM}	Velocidade da SRM	(mol/L.s)
S_{CO}	Seletividade do monóxido de carbono	
T	Temperatura do reator	(K)
T_a	Temperatura da parede do reator	(K)
$T_{exp,z}$	Temperatura experimental na posição z	(K)
T_i	Temperatura da corrente de entrada do reator	(K)
T_r	Temperatura de referência para Equação 23	(K)
$T_{exp,z}$	Temperatura simulada na posição z	(K)
U	Coeficiente global de transferência de calor	($W/m^2.K$)
U_i	Coeficiente global de transferência de calor inicial	($W/m^2.K$)
V	Volume do reator	(L)

w	Índice superior da Equação 22	
XA	Conversão de metanol calculada com a Equação 57	
XB	Conversão de metanol calculada com a Equação 58	
x	Variável manipulada	
y	Fração molar do componente na fase gasosa	
®	Marca registrada	
ΔG^0	Energia livre de Gibbs no estado padrão	(kJ/mol)
ΔH_R	Entalpia da reação	(kJ/mol)
ΔH_R^0	Entalpia da reação no estado padrão	(kJ/mol)
α	Variável manipulada	
μ	Viscosidade do gás	(kg/m.s)
ρ	Massa especifica do gás	(kg/m^3)
ϕ	Porosidade	

Subscritos

eq	Equilíbrio	
exp	Dados experimentais	
i	Condição inicial ou de alimentação	
j	Representação dos elementos H_2O, CH_3OH, CO_2 e H_2	
mod	Modelo de desativação	
R	Reação	
r	Referência	
sim	Dados simulados no Matlab®	
t	No instante de tempo t	(s) ou (h)
z	Posição axial do reator	(m)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 11
2 OBJETIVO 12
2.1 OBJETIVO GERAL 12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 13
3.1 CATALISE HETEROGÊNEA 13
3.1.1 Adsorção 15
3.1.2 Difusão 15
3.1.3 Reação 15
3.1.4 Dessorção 16
3.2 DESATIVAÇÃO CATALÍTICA 17
3.2.1 Degradação térmica 18
3.2.2 Envenenamento 20
3.2.3 *Fouling* 21
3.3 REFORMA A VAPOR DO METANOL 23
4 METODOLOGIA 29
4.1 REATOR DA LITERATURA 29
4.2 MODELAGEM DO REATOR 29
4.2.1 Balanço Material 31
4.2.2 Balanço de Energia 31
4.2.3 Modelo cinético 32
4.2.3.1 Modelo cinético 1 ..... *33*
4.2.3.2 Modelo cinético 2 ..... *33*
4.3 RESOLUÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO 34
4.3.1 Otimização 35
4.3.1.1 Modelo cinético 1 ..... *36*
4.3.1.2 Modelo cinético 2 ..... *37*

4.3.2 Cálculo da conversão do metanol e do erro entre as vazões molares do modelo e experimental 38
4.4 MODELO DISTRIBUÍDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA 39
4.4.1 Atividade catalítica 39
4.5 MODELOS DE DESATIVAÇÃO 40
4.5.1 Sinterização 40
4.5.2 *Fouling* 41
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 42
5.1 OTIMIZAÇÃO DA CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL E DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRASFERÊNCIA DE CALOR 42
5.2 PERFIL DE TEMPERATURA 46
5.3 VAZÃO MOLAR 53
5.3.1 Conversão do metanol e o erro quadrático entre as vazões molares experimental e do modelo 54
5.4 ATIVIDADE 59
5.4.1 Atividade do reator em função do tempo 59
5.4.2 Atividade dos reatores PFR´s em série em função do tempo 60
5.5 DESATIVAÇÃO CATALÍTICA 61
5.5.1 Sinterização 61
5.5.2 *Fouling* 63
6 CONCLUSÕES 68
REFERÊNCIAS 70
APÊNDICE A – CÓDIGO NO MATLAB® 74
APÊNDICE B – PERFIS DE VAZÃO MOLAR EM DIFERENTES INSTANTES DE TEMPO 84
ANEXO A – DADOS EXPERIMENTAIS E ARTIGO 93

1 INTRODUÇÃO

Estima-se que cerca de 90% de todos os produtos fabricados em indústrias químicas sejam oriundos de processos catalíticos, que representam uma fatia significativa no PIB de qualquer país (ARMOR, 2011), mostrando a importância dos catalisadores que atuam diretamente na velocidade de conversão de reagentes em produtos. Eles possuem a capacidade de modificar o mecanismo de uma reação, através de um novo percurso reacional, diminuindo a energia necessária e aumentando a taxa da reação (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2015).

A eficiência de um catalisador depende de uma combinação de atividade e seletividade, mas deve-se considerar o efeito deletério da desativação desse material ao longo de sua vida útil. Essa desativação, que implica numa redução das velocidades de reação, normalmente ocorre por conta de sinterização, envelhecimento, entupimento, formação de coque e/ou envenenamento do catalisador (FOGLER, 2002).

Os catalisadores a base de cobre são amplamente utilizados para a produção de hidrogênio, que pode ser usado como combustível devido a sua capacidade de ser armazenado na forma de líquido ou gás, de forma compacta, e possuir elevado poder calorífico, além de poder ser obtido via fontes renováveis, como o metanol e etanol. O metanol é um líquido em condições ambiente, possui alta relação carbono:hidrogênio e não possui ligações entre carbonos, o que facilita a obtenção de H_2 em temperaturas relativamente baixas, como na reação de reforma a vapor, tornando-o um excelente candidato para ser utilizado em células combustíveis, pois gera um produto com baixa concentração de monóxido de carbono, que é considerado um veneno para o eletrocatalisador e o eletrólito (AGARWAL; PATEL; PANT, 2005).

Na revisão feita por Sá et al. (2010) se apresentam diversas possibilidades diferentes de catalisadores utilizados na reforma do metanol, dividindo-os em dois grupos: aqueles à base de cobre e os constituídos por misturas de 8 a 10 metais diferentes. Esses autores concluíram que o primeiro grupo, quando comparado ao segundo, proporciona maior atividade catalítica.

Para o caso da reação de reforma a vapor do metanol, são encontrados na literatura alguns modelos cinéticos e de desativação para catalisadores a base de cobre. Nesse contexto, a ideia do trabalho foi de tratar dados da reação de reforma de metanol com vapor de água, obtidos anteriormente num reator piloto (VICENTINI, 1983), propondo-se um modelo cinético simplificado e estudando o mecanismo envolvido na desativação do catalisador.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver modelo matemático para um reator de leito fixo e avaliar modelos de desativação catalítica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

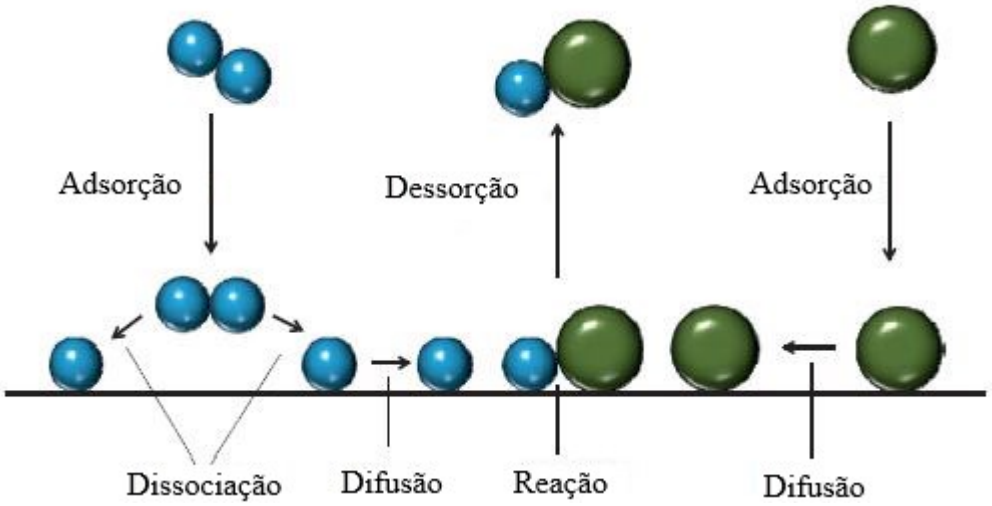
a) Resolver o modelo matemático em linguagem computacional no *software* Matlab® aos dados obtidos em um reator piloto;
b) Propor uma lei cinética simplificada para a reação de reforma a vapor do metanol;
c) Estudar o tipo de desativação sofrida pelo catalisador $Cu/ZnO/Al_2O_3$ a partir dos dados obtidos num reator piloto;
d) Avaliar modelo cinético mais complexo na reforma de vapor de metanol.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CATALISE HETEROGÊNEA

Segundo Devred, Dulgheru e Kruse (2013), a catalise heterogênea é um fenômeno cinético que pode ser representado por uma série de etapas de reações elementares. Num sistema gás-sólido, são elas: adsorção, dissociação, difusão, reação e dessorção, representadas pela Figura 1. Este tipo de reação catalítica ocorre na interface de duas fases, uma formada pelos reagentes que normalmente se encontram em fase líquida ou gasosa, enquanto a outra geralmente é sólida, representada pelo catalisador onde há a existência de centros ativos em sua superfície (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2015). Nesses sistemas, estão presentes duas etapas que ocorrem em série: a transferência de massa dos produtos e reagentes, e a reação química. Do ponto de vista cinético, é imprescindível que os reagentes tenham fácil acesso aos centros ativos e baixo tempo de contato, além da rápida remoção dos produtos formados na superfície (VAZZOLER, 2019).

Figura 1 – Etapas do ciclo catalítico entre gás-sólido.

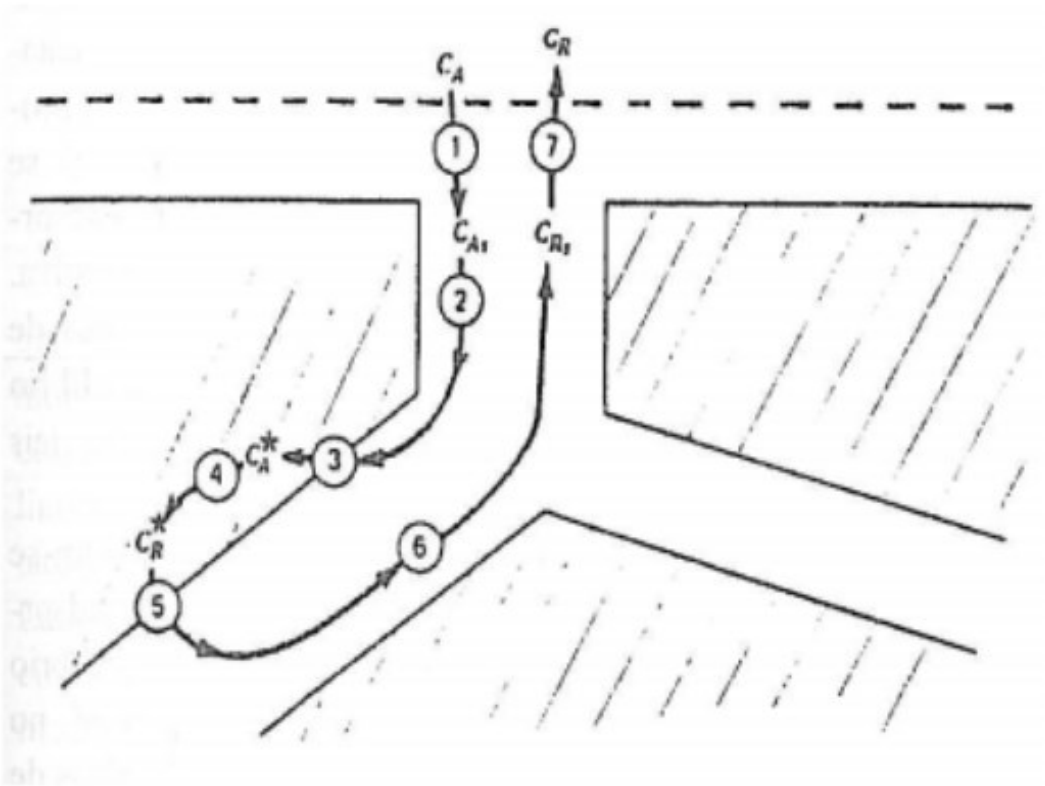


Fonte: Devred, Dulgheru e Kruse, 2013.

Segundo Figueiredo e Ribeiro (2015), para um catalisador que segue a cinética de reação de $A \rightarrow R$ (Figura 2), as etapas do processo de reação catalítica segue os seguintes passos: 1º) Ocorre a Difusão externa, ou seja, transporte dos reagentes presentes na fase fluída até a superfície do catalisador; 2º) Ocorre a Difusão interna, ou seja, a migração dos reagentes para o interior dos poros; 3º) Adsorção dos reagentes por toda extensão catalítica, formando

complexo de adsorção; 4º) Reação química (Formação de produto); 5º) Dessorção dos produtos adsorvidos; 6º) Transporte dos produtos pelo poro até a superfície externa do catalisador; 7º) Transporte dos produtos da superfície externa do catalisador até a fase fluida.

Figura 2 – Mecanismo de uma reação catalítica.



Fonte: Figueiredo e Ribeiro, 2015.

Para cada reação química, normalmente há um único elemento ou grupo específico que possui atividade catalítica. Do mesmo modo, dois catalisadores distintos quimicamente podem conduzir uma reação para o mesmo destino, mesmo com caminho cinético completamente diferente, desde que ambos sejam termodinamicamente viáveis. O que define o percurso reacional são as propriedades químicas da superfície do catalisador (AVCI; ÖNSAN, 2018).

Os metais estão entre as principais classes de catalisadores sólidos, sendo aplicado para catálise de reações que envolvam a adição e remoção de moléculas de hidrogênio, como na hidrogenação e desidrogenação. Esses catalisadores são principalmente os metais do grupo VIII (Fe, Co, Ni e Pt) e o cobre (AVCI; ÖNSAN, 2018).

3.1.1 Adsorção

A adsorção é o fenômeno conhecido como a interação entre reagentes e a superfície do catalisador. Segundo a literatura, pode ser via química ou física, também conhecida como quimissorção e fisissorção, respectivamente.

A adsorção química é semelhante a uma reação química limitada a superfície do catalisador, onde ocorre o enfraquecimento das ligações químicas dos reagentes, ou seja, há formação de uma camada molecular adsorvida e a força das ligações diminui à medida que a extensão da superfície ocupada aumenta, formando um complexo de adsorção que facilita a etapa de formação dos produtos termodinamicamente favoráveis. A quimissorção é um processo espontâneo e irreversível (AVCI; ÖNSAN, 2018; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2015).

Na adsorção física, não há mudanças na natureza química das espécies adsorvidas. Neste caso, as forças que estão em curso são as de Van der Waals (dipolo induzido e dipolo-dipolo). Também pode ser formada camadas moleculares sobrepostas, reduzindo a força de adsorção à medida que o número de camadas cresce. Este tipo de adsorção apresenta semelhança com a condensação de moléculas de vapor sobre uma superfície líquida de mesma composição (AVCI; ÖNSAN, 2018; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2015).

3.1.2 Difusão

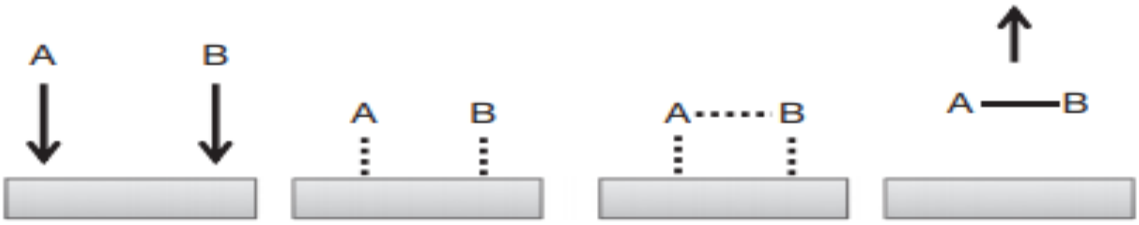
A difusão é um processo importante em reações catalíticas, pois, via a diferença de concentração existente no meio, ou seja, a força motriz possibilita alta mobilidade das moléculas que foram adsorvidas, e esse fator é crucial para um bom desempenho de qualquer superfície catalítica, pois possibilita o encontro dos reagentes. De forma geral, permite que as partículas saltem de um sítio ativo para o outro, preenchendo boa parte da superfície antes da reação ou dessorção. A difusão pode ocorrer tanto na superfície externa, quanto na parte interna dos catalisadores porosos (DEVRED; DULGHERU; KRUSE, 2013).

3.1.3 Reação

Quando existe a interação dos reagentes na superfície do catalisador, com condições cinéticas e termodinâmicas favoráveis, ocorre a reação química propriamente dita. Essa etapa pode ser representada por dois mecanismos principais: Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal.

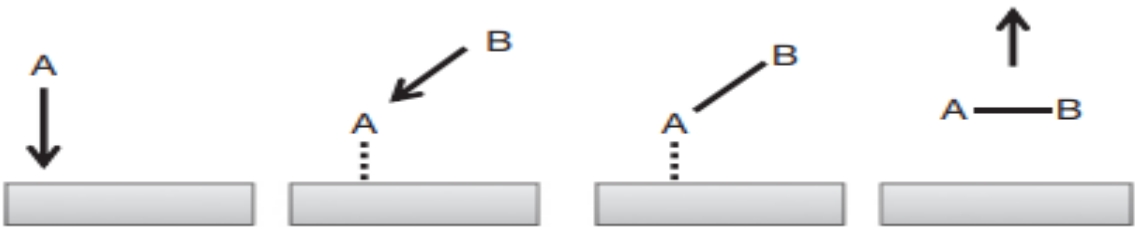
No mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, pressupõe-se uma reação envolvendo duas moléculas adjacentes que foram adsorvidas na superfície, e após a reação, o produto é liberado (BECKER, 2018), conforme mostrado na Figura 3. São válidas as seguintes hipóteses: 1º) As espécies absorvidas estão ligadas a um único ponto da superfície do catalisador, sem a capacidade de locomoção; 2º) Um centro ativo só pode abrigar uma única espécie adsorvida; 3º) O processo de adsorção é energeticamente idêntico em todos os centros ativos (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2015). Já no mecanismo de Eley-Rideal, mostrado na Figura 4, apenas uma espécie sofre a adsorção química, enquanto a outra não fica acomodada no sítio ativo, ocorrendo a reação quando houver o choque dessas duas moléculas.

Figura 3 – Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.



Fonte: Devred, Dulgheru e Kruse, 2013.

Figura 4 – Mecanismo de Eley-Rideal.



Fonte: Devred, Dulgheru e Kruse, 2013.

3.1.4 Dessorção

A dessorção dos produtos formados é a etapa final do ciclo catalítico. Pode ser considerada como a etapa inversa do processo de adsorção dos reagentes e não afeta direta ou indiretamente a taxa da reação, exceto que, por algum motivo, permaneça nos sítios ativos, se tornando um veneno para o catalisador. Em alguns casos, o estudo da cinética de dessorção, pode fornecer dados valiosos para entender o processo de adsorção.

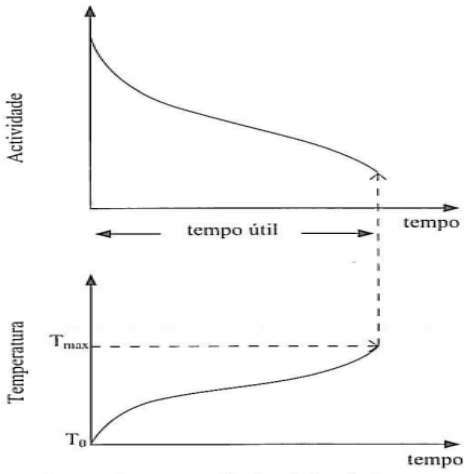
3.2 DESATIVAÇÃO CATALÍTICA

Um dos principais problemas existentes em processos de catálise heterogênea é a perda da atividade catalítica no decorrer do tempo, afetando consideravelmente a eficiência do leito catalítico. Este fato é inevitável, porém, a velocidade que isto ocorre depende do processo e das propriedades do catalisador (MOULIJIN; DIEPEN; KAPTEIJN, 2001). A eficiência de um catalisador depende da combinação de três propriedades: seletividade, atividade e a vida. Deseja-se que todas possuam um valor elevado. A seletividade está relacionada com a capacidade de produzir de forma majoritária o produto desejado, enquanto a atividade está ligada com a habilidade do catalisador favorecer a reação química (MOULIJIN; DIEPEN; KAPTEIJN, 2008).

O processo de desativação catalítica ocorre simultaneamente com a reação química, podendo ser de natureza química ou física, conforme mostrado na Tabela 1. Estes processos podem ser reversíveis ou irreversíveis, o primeiro pode ser resolvido adicionando o componente ativo perdido pelo catalisador, na corrente de alimentação do reator, enquanto o segundo deve ser trocado ou reativado. O tratamento de reativação pode ser via rejuvenescimento, que é um tratamento leve, realizado em condições semelhantes às de operação, ou por regeneração, geralmente realizada fora das condições de operação (MOULIJIN; DIEPEN; KAPTEIJN, 2008; GUISNET; RIBEIRO, 2011).

A Figura 5 representa um processo industrial catalítico, onde a diminuição da atividade ao longo do tempo é compensada pelo aumento da temperatura de operação. A vida útil do catalisador é determinada pela temperatura máxima de operação (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2015).

Figura 5 – Desativação de um catalisador industrial.



Fonte: Autor “Adaptado de” Figueiredo e Ribeiro, 2015.

Tabela 1 – Mecanismos de desativação.

Mecanismo	Tipo	Características
Degradação térmica	Térmica	Perda de área superficial; Aumento do tamanho do cristal, colapso parcial da estrutura; Gradual ou catastrófica; Geralmente é irreversível.
Envenenamento	Química	Quimicamente adsorvido sobre os sítios ativos (Bloqueio); Reversível ou irreversível.
Formação de depósitos: Incrustação (*Fouling*) Coque (*Cooking*)	Mecânica	Bloqueio físico da superfície do catalisador; Geralmente pode ser regenerado.
Atrito/Esmagamento	Mecânica	Perda de material catalítico devido ao atrito ou abrasão; Perda da área da superfície devido ao esmagamento; Irreversível.
Lixiviação (*Leaching*)	Química	Perda da fase ativa, como por exemplo, por dissolução durante a reação; Geralmente é reversível.

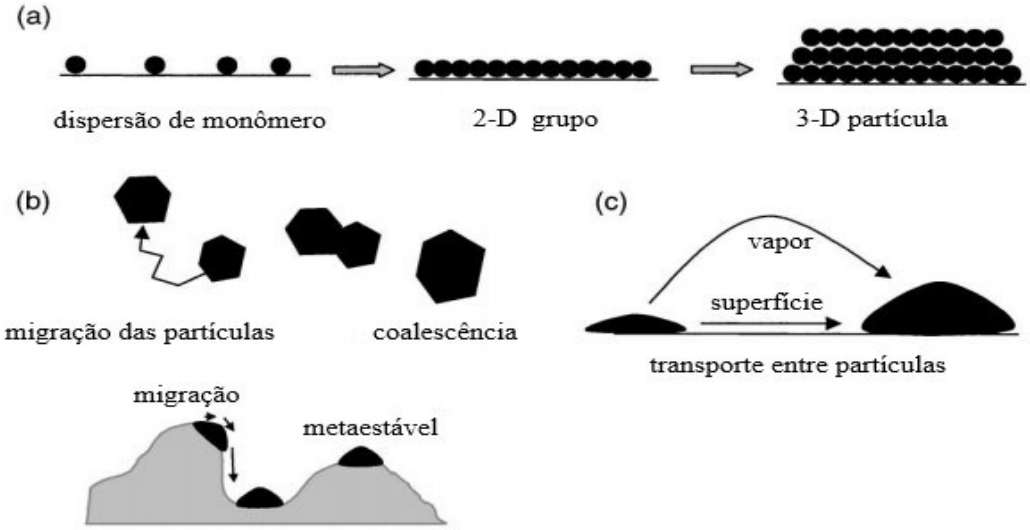
Fonte: Autor "Adaptado de" Bartholomew, 2001; Moulijin, Diepen e Kapteijn, 2008; Guisnet e Ribeiro, 2011.

Segundo a literatura, os catalisadores de cobre são facilmente desativados. Geralmente a desativação ocorre por sinterização, deposição de coque ou envenenamento por espécies presentes na corrente de alimentação, como os cloretos e o enxofre (VALDÉS-SOLÍS; MARBÁN; FUERTES, 2006).

3.2.1 Degradação térmica

A sinterização inclui todos os processos de desativação dependentes da temperatura que levam ao crescimento das partículas do catalisador, o que provoca a diminuição da área específica. De modo geral, a sinterização ocorre pela perda da fase ativa do catalisador, devido ao crescimento de cristalitos do material de suporte ou da fase ativa. Os mecanismos que podem explicar esse fenômeno são: Caso a - Migração de cristalitos menores (dispersão de monômeros) para os maiores, levando a formação de grupos tridimensionais; Caso b - Migração dos blocos tridimensionais até causar a coalescência; Caso c – Transporte através da fase gasosa (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2015). Estes mecanismos estão esquematizados na Figura 6.

Figura 6 – Esquema dos vários estágios da formação e crescimento de partículas a partir de uma dispersão de monômeros.



Fonte: Moulijin, Diepen e Kapteijn, 2001.

O processo de sinterização geralmente é lento em temperaturas moderadas e quase sempre irreversível, geralmente ocorre em temperaturas acima de 500 ºC e pode, por exemplo, ser acelerado por substâncias polares (H_2O, H_2S, HCl etc.) presente na atmosfera em contato com o catalisador (BARTHOLOMEW, 2001).

É sabido que sinterização é fortemente influenciada pela temperatura, Moulijin, Diepen e Kapteijn (2001) criaram correlações semi-empíricas baseadas na temperatura de fusão dos materiais para prever a sinterização. Estas correlações estão representadas pelas Equações 1 e 2. Quando a temperatura de Huttig é atingida, os átomos existentes nos defeitos da estrutura ganham mobilidade e quando a temperatura de Tamman é alcançada, os átomos no interior da estrutura passar a ter mobilidade. O processo de sinterização pode ser observado entre estas duas temperaturas. Na Tabela 2, são mostrados valores de T_{Tamman} e $T_{Hüttig}$ de alguns compostos.

$$T_{Tamman} = 0{,}5T_{fusão} \quad (1)$$

$$T_{Hüttig} = 0{,}3T_{fusão} \quad (2)$$

Tabela 2 – Temperaturas de fusão, Tamman e Huttig.

Composto	$T_{fusão}$ (K)	T_{Huttig} (K)	T_{Tamman} (K)
Cu	1356	407	678
CuO	1599	480	800
Zn	693	208	347
ZnO	2248	675	1124
Al_2O_3	2318	695	1159

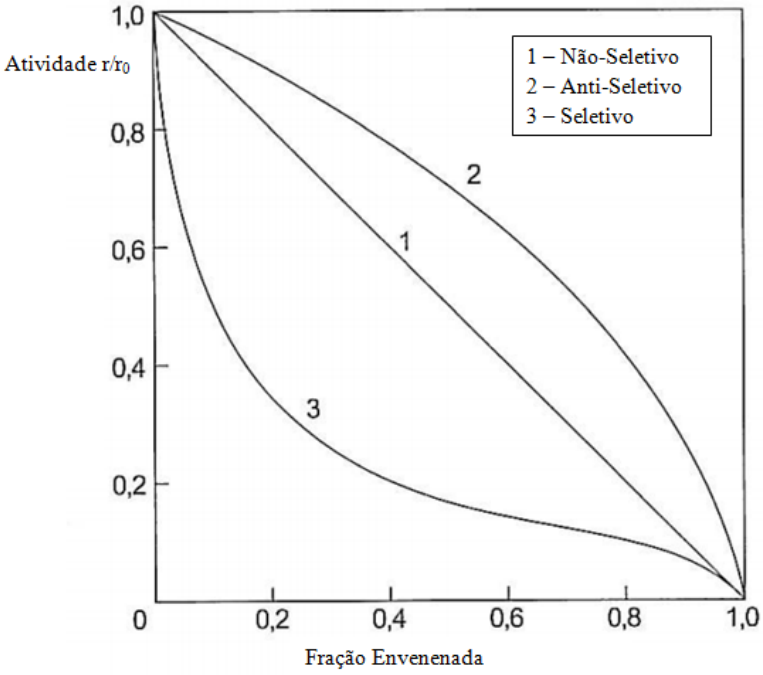
Fonte: Moulijin, Diepen e Kapteijn, 2001.

3.2.2 Envenenamento

Segundo Figueiredo e Ribeiro (2015), o envenenamento de catalisadores por impurezas na corrente de alimentação é um dos principais problemas dos processos catalíticos, porque diminui a atividade e modifica a seletividade. Geralmente, a remoção dessas espécies é economicamente e/ou tecnicamente inviável.

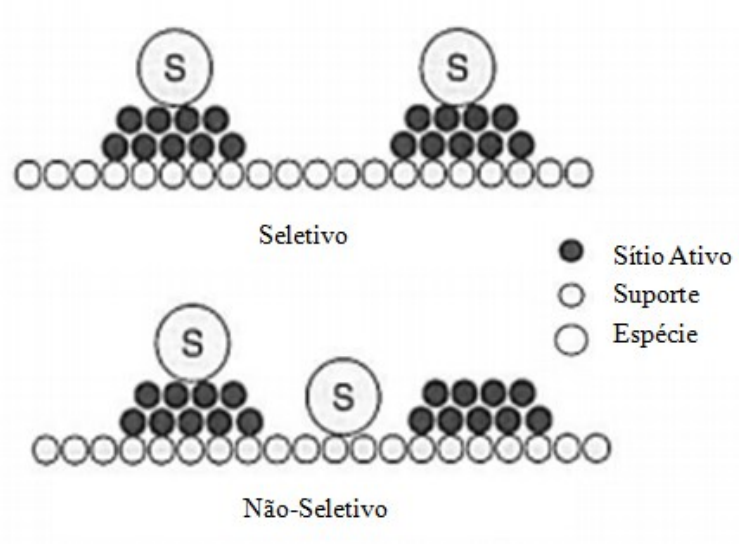
O processo de envenenamento ocorre pela adsorção química das impurezas sobre os sítios ativos do catalisador, causando o bloqueio físico, alterações na estrutura geométrica da superfície ou modificando a capacidade de adsorção de outras espécies químicas (competição pelo sítio). Estas impurezas podem ser classificadas da seguinte forma: inibidor ou veneno. Os inibidores possuem fraca adsorção na superfície e esse processo é reversível, enquanto os venenos têm elevada interação com os sítios e este processo é irreversível. Do ponto de vista do efeito do veneno sobre a atividade do catalisador, há três grupos: não-seletivo, anti-seletivo e seletivo, representados na Figura 7. No primeiro caso, são adsorvidos de maneira linear por toda a superfície do catalisador, sem posições preferencias, enquanto o seletivo ocupa as regiões com maior atividade, como os sítios ativos (Figura 8), ou seja, as espécies consideradas veneno para o catalisador podem se comportar de forma diferente dependendo da sua característica química. Já o anti-seletivo, ocupa os sítios de menor atividade (FORZATTI; LIETTI, 1999; BARTHOLOMEW, 2001).

Figura 7 – Efeito do envenenamento sobre a atividade do catalisador.



Fonte: Autor "Adaptado de" Figueiredo e Ribeiro, 2015.

Figura 8 – Mecanismo de envenenamento.



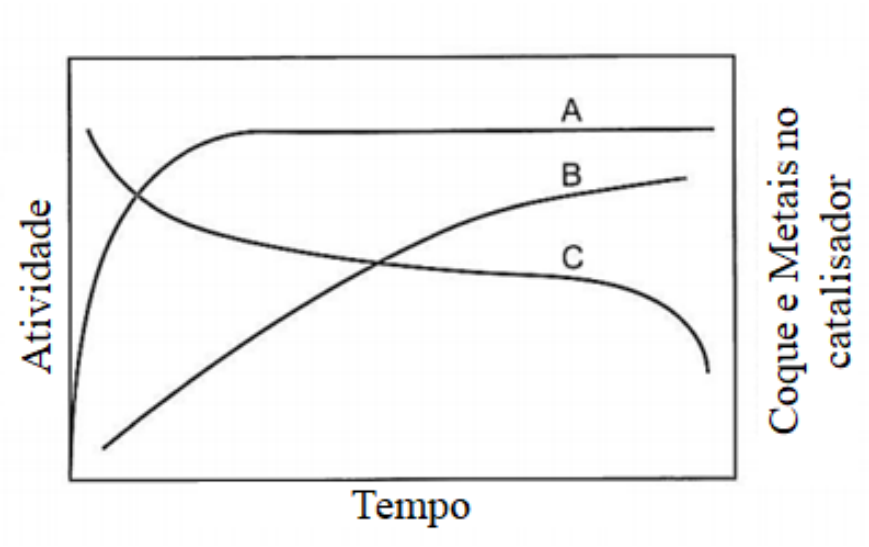
Fonte: Autor "Adaptado de" Moulijin, Diepen e Kapteijn, 2008.

3.2.3 *Fouling*

O termo *fouling* se refere aos fenômenos de deposição de coque, carbono e de materiais inorgânicos, geralmente metais e seus compostos, sobre a superfície dos catalisadores, bloqueando os centros ativos ou dificultando o transporte pelos poros, afetando diretamente a

atividade do catalisador, como mostrado na Figura 9 (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2015). Estes fenômenos são causados por reações químicas indesejadas relacionadas a processos onde há transferência de calor, formando incrustações nas paredes do reator e /ou em catalisadores porosos. Por definição, carbono é tipicamente um produto do desproporcionamento do CO ($2\,CO \rightarrow C + CO_2$) enquanto o coque é o resultado da decomposição ou condensação de hidrocarbonetos na superfície do catalisador (VAZZOLER, 2019).

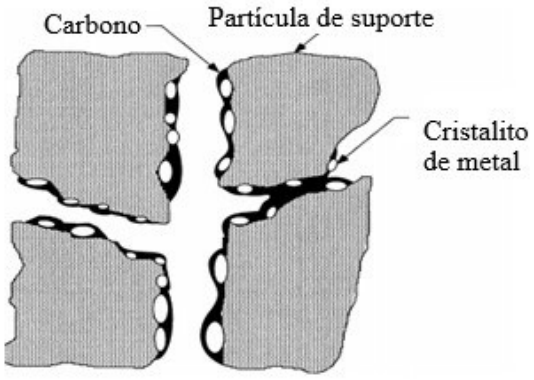
Figura 9 – Representação esquemática de um catalisador sofrendo desativação por *fouling*, onde as curvas A, B e C, são coque, metais e a atividade, respectivamente.



Fonte: Figueiredo e Ribeiro, 2015.

As reações catalíticas podem ser classificadas em sensíveis ou insensíveis em relação a formação de coque. Nas sensíveis, o coque não é reativo e se deposita sobre os sítios ativos do catalisador, causando o bloqueio físico, levando a perda da atividade catalítica. Do outro lado, nas insensíveis, o coque depositado sobre os sítios é facilmente removido por agentes de gaseificação, com o hidrogênio. Já o mecanismo de formação de coque sobre os catalisadores metálicos podem ser representados por três vias principais (Figura 10): Adsorção química gerando uma monocamada sobre a superfície do catalisador; Adsorção física em multicamadas, bloqueando o acesso do metal, até o total encapsulamento da partícula; e Bloqueio das entradas dos poros (BARTHOLOMEW, 2001; VAZZOLER, 2019).

Figura 10 – Modelo conceitual de incrustação, encapsulamento e entupimento de poros de um catalisador metálico suportado devido à deposição de carbono.



Fonte: Bartholomew, 2001.

3.3 REFORMA A VAPOR DO METANOL

A reforma a vapor do metanol é um processo catalítico endotérmico, pode ser conduzido por catalisador de cobre, caracterizado por apresentar elevada atividade e seletividade, mas inevitavelmente sofre a desativação. Há também a possibilidade de utilizar o grupo de metais 8-10, como, por exemplo, o Pd, que são altamente estáveis, mas como desvantagem, possui menor atividade catalítica. Na faixa de temperatura entre 200 a 300 ºC, os catalisadores a base de Cobre, formam hidrogênio e dióxido de carbono como produto principal e cerca de 1% de monóxido de carbono como subproduto. As principais reações envolvidas são: reação de reforma a vapor de metanol (SRM), reação de deslocamento água-gás (WGSR) e a reação de decomposição do metanol, representadas pelas equações 3, 4 e 5, respectivamente (SÁ et al., 2010; LEE; KO; KIM, 2004).

$$CH_3OH + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO_2 \tag{3}$$

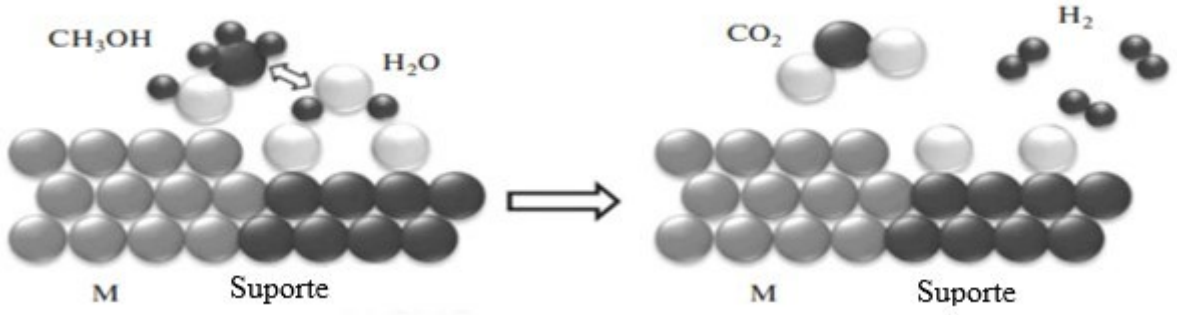
$$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2 \tag{4}$$

$$CH_3OH \rightleftharpoons CO + 2H_2 \tag{5}$$

Os catalisadores mais utilizados para a reforma a vapor do metanol são os à base de cobre. Para melhorar a sua atividade catalítica, há muitas abordagens distintas relatadas na

literatura, segundo Sá et al. (2010), alguns estudos se baseiam na adição de promotores, enquanto outros buscam mudanças nos métodos de preparação. Sabe se que catalisadores similares preparados por métodos diferentes podem apresentar propriedades catalíticas distintas. A eficiência destes depende do grau de dispersão e a superfície do cobre. Geralmente, o óxido ou hidróxido de cobre é depositado em um suporte e depois reduzido a cobre metálico, mas há a possibilidade de reduzir o cobre diretamente durante a reação de reforma a vapor do metanol. Os suportes normalmente utilizados são a alumina, óxidos de zinco e sílica, onde a morfologia e a sua natureza podem causar grandes impactos na reação (LYTKINA; OREKHOVA; YAROSLAVISEV, 2018). A Figura 11 mostra a representação esquemática do processo de reforma sobre um catalisador.

Figura 11 – Representação do processo de reforma a vapor do metanol sobre a superfície do catalisador.



Fonte: Lytkina, et al., 2016.

Na literatura há diversos estudos que abordam a reação do metanol com vapor d'água, por exemplo:

Jeong et al. (2006) com os catalisadores de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ e Cu/ZnO, a 533 K e razão molar de alimentação de 1,3 ($H_2O:CH_3OH$), obtiveram as conversões em relação ao metanol de 75 e 79%, respectivamente. Ambos os catalisadores apresentaram formação de CO em torno de 0.8%.

Agrell, Birgersson e Boutonnet (2002) com catalisador de $Cu/ZnO/Al_2O_3$, a 533 K e razão molar de alimentação de 1,3 ($H_2O:CH_3OH$), relataram conversão de 100% do metanol e seletividade de CO de 1,75%.

Shishido et al. (2004) com catalisador de $Cu/ZnO/Al_2O_3$, preparado com um método de precipitação homogênea, utilizando na corrente de alimentação $CH_3OH/H_2O/N_2$ (10/12/30 ml-

NTP min^{-1}), nas temperaturas 473, 523 e 573 K, obteve conversão de metanol de 47,4, 97,3 e 100%, e seletividade de CO de 0, 1 e 7,3%, respectivamente.

Lee, Ko e Kim (2004) realizaram um estudo cinético da reforma a vapor do metanol com um catalisador comercial de $Cu/ZnO/Al_2O_3$, com temperaturas entre 273 a 533,8 K. Os autores concluíram que a concentração de CO na corrente de saída era sempre inferior a 1%. Além disso, também notaram que a concentração de CO era sempre menor do que a prevista pelo equilíbrio da reação reversa de deslocamento água-gás (RWGSR).

Jones, Neal e Hagelin-Weaver (2008) realizaram a reação de reforma a vapor do metanol utilizando um catalisador Cu/ZnO suportado em nanopartículas de alumina. Relataram conversão do metanol semelhante à obtida por catalisadores de cobre, zinco e alumina comerciais, porém o catalisador de nanopartículas apresentou uma maior atividade do cobre superficial e uma seletividade de CO mais baixa. Além disso, atribuíram os níveis de CO obtidos no resultado, oriundos da RWGSR.

Fornari et al. (2018) estudaram a influência da composição de cobre e zinco presente no catalisador $CuO/ZnO/Al_2O_3$ na reforma a vapor de metanol para a produção de hidrogênio. Constataram que o catalisador apresenta maior desativação catalítica nas duas primeiras horas de operação, devido à redução de sítios ativos e na sua capacidade de adsorver e dissociar hidrogênio. Além disso, constataram que a composição ótima para Cu e Zn deve ser abaixo de 35%, pois acima deste valor, ocorre a diminuição da atividade catalítica devido a redução da área específica.

Matsumura e Ishibe (2009) avaliaram a reforma a vapor de metanol na temperatura de 400 ºC com catalisadores de Cu/ZnO, Cu/ZrO_2, $Cu/ZnO/ZrO_2$ e $Cu/ZnO/Al_2O_3$, num reator de leito fixo, com alimentação de metanol, vapor e argônio (1/1,2/0,5 em razão molar), mantido a pressão atmosférica. A formação de monóxido de carbono na reação, com o catalisador de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ foi atribuído a RWGSR. No entanto, este mecanismo de produção de CO é desfavorecido em baixas conversões de metanol, e há possibilidades de a decomposição do metanol ser o responsável pela formação de monóxido de carbono em altas temperaturas.

O mecanismo cinético para a reação de reforma a vapor do metanol conduzida com catalisadores a base de cobre foi amplamente discutido na literatura, porém não há um consenso. A diferença fundamental existente entre estes mecanismos é a origem do monóxido de carbono que é formado na reação.

Um dos primeiros mecanismos propostos, o CO é um intermediário formado pela reação de decomposição do metanol (Equação 6) seguida pela WGSR, representada pela Equação 7 (AMPHLETT et al.,1985; SANTACESARIA; CARRÁ, 1983). Na revisão feita por Sá et al.

(2010), ressaltam que, de acordo com este mecanismo, a concentração de monóxido de carbono deve ser alta para favorecer a WGSR. Porém, estudos experimentais mostram que os catalisadores a base de cobre produzem CO em concentrações menores do que a concentração de equilíbrio.

$$CH_3OH \rightleftharpoons 2H_2 + CO \tag{6}$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2 \tag{7}$$

No estudo conduzido por Jiang, Trimm e Wainwright (1993), os autores observaram que a concentração de CO sempre estava menor que o valor previsto pelo equilíbrio, lançando dúvida sobre a efetividade do modelo citado anteriormente. Além disso, não encontraram vestígios de CO conduzindo a reação em temperaturas inferiores a 533 K; somente acima de 573 K, ambas com conversão em torno de 90%. Também adicionaram monóxido de carbono (entre 0 a 30%) na reação com o metanol, numa temperatura de 513 K na pressão de 25 kPa e nitrogênio como traçador. Entretanto, não observaram alterações na taxa de formação de hidrogênio e nem na relação H_2/CO_2, ressaltando que se o mecanismo citado anteriormente estivesse correto, a produção de hidrogênio deveria ser alterada com a introdução de CO no sistema. Os autores concluíram que não ocorreu a WGSR, e que o monóxido de carbono não é um intermediário da reação de reforma a vapor do metanol.

Takahashi, Takezawa e Kobayashi (1982) sugeriram que o metanol sofresse a desidrogenação, formando metanoato de metila e hidrogênio (Equação 8), seguido pela hidrólise do metanoato de metila para formar ácido fórmico e metanol (Equação 9), e a decomposição do ácido fórmico para formar dióxido de carbono (Equação 10).

$$2CH_3OH \longrightarrow 2H_2 + CH_3OCHO \tag{8}$$

$$CH_3OCHO + H_2O \longrightarrow CH_3OH + HCOOH \tag{9}$$

$$HCOOH \longrightarrow H_2 + CO_2 \tag{10}$$

Seguindo o mesmo princípio, de que ocorre a desidrogenação do metanol, Takahashi e Iwasa (1997) sugeriam outro possível mecanismo, representado pelas Equações 11,12 e 13.

$$CH_3OH \longrightarrow H_2 + HCHO \quad (11)$$

$$HCHO + H_2O \longrightarrow HCOOH + H_2 \quad (12)$$

$$HCOOH \longrightarrow H_2 + CO_2 \quad (13)$$

Este raciocínio sugere que o monóxido de carbono não é obtido pela decomposição do metanol, mas sim pela RWGSR (Equação 14).

$$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \quad (14)$$

Este mecanismo foi suportado por Agrell, Birgersson e Boutonnet (2002), que conduziram a reação a vapor do metanol a 533 K, com catalisador de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ e razão de alimentação de 1,3 (H_2O:CH_3OH). Os autores concluíram que CO é um produto secundário, formado pela RWGSR. Este mesmo relato foi citado anteriormente por Breen, Meunier e Ross (1999).

Purnama et al. (2004) realizam a reforma a vapor do metanol com catalisador de $CuO/ZnO/Al_2O_3$ a 1 atm, com faixa de temperatura entre 230-300 ºC. Consideraram como modelo cinético a reação de reforma seguido pela RWGSR. Concluíram que o CO_2 não pode ser formado a partir do CO na WGSR, e que o CO é um produto secundário, produzido em uma reação consecutiva, não formado pela decomposição do metanol.

Peppley et al. (1999) realizaram um estudo de mecanismos de superfície para a reação de metanol e a reforma a vapor em catalisadores de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ com o objetivo de entender a variação de CO na composição dos produtos desta reação e a taxa de hidrogênio formado. Diferentemente da metodologia geralmente empregada, que é a escolha de duas reações para explicar a reforma do metanol, os autores utilizaram um modelo cinético com a as Equações 15, 16 e 17, considerando também a reversibilidade. Os autores afirmaram que o modelo cinético é capaz de prever a taxa de produção de hidrogênio e do monóxido de carbono.

$$CH_3OH + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO_2 \quad (15)$$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2 \quad (16)$$

$$CH_3OH \rightleftharpoons CO + 2H_2 \quad (17)$$

Segundo a literatura, o catalisador de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ na reação de reforma de metanol, pode ser desativação por sinterização, deposição de coque ou envenenamento, porém, há poucos trabalhos que avaliaram estes mecanismos de desativação utilizando dados experimentais.

4 METODOLOGIA

Neste capítulo, são apresentados os materiais e métodos utilizados para o estudo da desativação deste catalisador via simulação em Matlab® (software com linguagem de programação voltado para resoluções matemáticas, principalmente cálculo numérico, equações matriciais e vetoriais).

4.1 REATOR DA LITERATURA

O desenvolvimento deste trabalho partiu dos dados experimentais obtidos por Vicentini (1983) na reforma a vapor do metanol com catalisador de $Cu/ZnO/Al_2O_3$, em um reator piloto de aço inox de leito fixo com diâmetro de 0,0157 m e comprimento de 0,80 m, imerso num banho de areia fluidizada. A alimentação deste reator piloto foi mantida a razão molar constante de 1,5 H_2O/Metanol a 533 K e com uma pressão de aproximadamente 2 atm.

O reator possuía medidores de temperatura em diferentes posições no eixo axial, a fim de construir o perfil de temperatura, além de permitir averiguar o seu comportamento em função do tempo. O tempo de operação foi em torno de 700 h. O Anexo A possui os dados da autora de maneira simplificada.

4.2 MODELAGEM DO REATOR

O reator de leito fixo foi modelado matematicamente considerando-se as seguintes hipóteses:

a) Regime permanente, modelo pseudo-homogêneo e transporte unidimensional;
b) Coeficiente global de transferência de calor constante ao longo do comprimento do reator;
c) Reações secundárias e a perda de carga foram desprezadas (Na Tabela 3, estão os dados para o cálculo da perda de carga, utilizando as Equações 18 e 19).

Tabela 3 – Dados para cálculo da perda de carga no reator

Parâmetro	Valor	Unidade
Porosidade ($\emptyset$)	0,69	-
Comprimento do reator (L)	0,85	m
Diâmetro da partícula no leito (D_p)	0,0013	m
Massa específica do gás (ρ)	1	kg/m^3
Temperatura	533	K
Velocidade mássica superficial (G)	0,000023	kg/m^2.s
Pressão inicial (P_i)	200	kPa
Viscosidade do gás (μ)	0,000022	kg/m.s

Fonte: Giudici; Derenzo; Poço, 1990; Vicentini, 1983.

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{G}{\rho.D_p}\left(\frac{1-\emptyset}{\emptyset^3}\right).\left[\frac{150.(1-\emptyset).\mu}{D_p} + 1{,}75.G\right] = \beta_0 \tag{18}$$

$$\frac{P}{P_0} = \left(1 - \frac{2.(\beta_0).L}{P_0}\right)^{0{,}5} \tag{19}$$

A relação $\frac{P}{P_0}$ teve como resultado um valor praticamente igual a 1, o que demonstra que perda de pressão nesse reator pode ser desprezada.

As condições de alimentação do reator são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Condição do reator na entrada.

Parâmetro	Valor	Unidade
T_i	533,15	K
P	202	kPa
$y_{metanol}$	0,4	-
$y_{água}$	0,6	-

Fonte: Autor.

4.2.1 Balanço Material

Partindo da Equação 20, para o estado estacionário, foram escritos os balanços materiais para cada um dos j componentes do meio reacional na Equação 21, na qual F_j é a vazão molar de j, z é a posição axial no reator, A é a área da seção transversal do equipamento e r_j é a velocidade de reação para j.

$$F_{j,i} - F_j + \int r_j dV = \frac{dN_j}{dt} = 0 \tag{20}$$

$$\frac{dF_j}{dz} = Ar_j \tag{21}$$

4.2.2 Balanço de Energia

O balanço de energia para o meio reacional é escrito na Equação 22, na qual T é a temperatura do meio, U é o coeficiente global de transferência de calor, T_a é a temperatura do banho de areia, mantido a 533 K, r_j é a velocidade de reação para j, ΔH_R é a entalpia de reação obtida pela Equação 23, e $C_{p,j}$ é o calor específico do componente j, calculado por aproximação polinomial em função da temperatura (Equação 24), com os dados da Tabela 5. O ΔC_p foi calculado com a Equação 25.

$$\frac{dT}{dz} = \frac{U\pi D(T_a - T) + Ar_j \Delta H_R}{\sum_{j=1}^{w} F_j C_{p,j}} \tag{22}$$

$$\Delta H_R = \Delta H_R{}^0 + \Delta C_p (T - T_r) \tag{23}$$

$$C_{p,j} = B1_j + B2_j T + B3_j T^2 + B4_j T^3 \tag{24}$$

$$\Delta C_p = C_{p,produtdos} - C_{p,reagentes} \tag{25}$$

Tabela 5 – Coeficientes polinomiais dos calores específicos.

Substância	Massa Molar (g/mol)	$B1$	$B2 \cdot 10^2$	$B3 \cdot 10^4$	$B4 \cdot 10^8$
CH_3OH	32,04	21,152	7,09240	0,25870	-2,85200
H_2O	18,01	32,243	0,19238	0,10555	-0,35960
H_2	2,02	27,143	0,92738	-0,13810	0,76451
CO_2	44,01	19,795	7,34360	-0,56020	1,71530
CO	28,01	13,980	20,2560	1,62500	4,5134

Fonte: Reid, Sherwood e Prausnitz, 1977.

4.2.3 Modelo cinético

Para ambos os modelos cinéticos, foi considerada válida a equação de Arrhenius (Equação 26) para determinar as constantes de velocidade em função da temperatura. As entalpias de reação ΔH_R^0 para a SRM e RWGSR são 49 e 41 kJ.mol^{-1} e a energia livre ΔG^0 são -3,8 e 28,6 kJ.mol^{-1}, respectivamente (SMITH; VAN NESS; ABBOTT, 2007). A energia de ativação para a SRM foi de 61,1 kJ/mol (GIUDICI; DERENZO; POÇO, 1990) e 108 kJ/mol (PURNAMA et al., 2003) para a RWGSR.

$$k = k_0 exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{26}$$

Com as Equações 27 e 28 foram determinadas as constantes de equilíbrio para a SRM e RWGSR na temperatura de 533 K.

$$\Delta G^0 = -RT ln\, K_{eq_{298K}} \tag{27}$$

$$ln\, K_{eq} = ln\, K_{eq_{298K}} - \frac{\Delta H_R^0}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{298K}}\right) \tag{28}$$

4.2.3.1 Modelo cinético 1

Na equação 29, está representada a reação de reforma do metanol com vapor de água. Devido ao valor de k_{-1} na faixa de temperatura dos dados experimentais ser baixo, a reação reversa foi desprezada. Supôs-se que a reação siga uma lei de velocidade de primeira ordem (Equação 30). Além disso, foi desprezada qualquer reação secundária, inclusive a formação de Monóxido de Carbono.

$$CH_3OH + H_2O \rightleftharpoons_{k_{-1}}^{k_1} 3H_2 + CO_2 \tag{29}$$

$$r_{SRM} = -k_1 CT_0 \left(\frac{F_{Metanol}}{F_{Total}}\right)\left(\frac{T_i}{T}\right) \tag{30}$$

Para esse modelo, a corrente de alimentação foi definida $2{,}2155 \cdot 10^{-4}$ e $3{,}2333 \cdot 10^{-4}$ mol/s, para o metanol e para a água, respectivamente, em todos os instantes de tempo.

4.2.3.2 Modelo cinético 2

Neste modelo (Equação 31 e 32), são válidas as mesmas condições do modelo 1 para a reação de reforma, com a exceção de considerar a ocorrência da RWGSR. Essa alteração foi realizada com a intenção de considerar a formação de CO. As Equações 33 e 34 representam a velocidade de ambas as reações.

$$CH_3OH + H_2O \rightleftharpoons_{k_{-1}}^{k_1} 3H_2 + CO_2 \tag{31}$$

$$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons_{k_{-2}}^{k_2} CO + H_2O \tag{32}$$

$$r_{SRM} = -k_1 CT_0 \left(\frac{F_{Metanol}}{F_{Total}}\right)\left(\frac{T_i}{T}\right) \tag{33}$$

$$r_{RWGSR} = -k_2 \left(CT_0 \frac{F_{CO_2}}{F_{Total}}\right)\left(CT_0 \frac{F_{H_2}}{F_{Total}}\right)\left(\frac{T_i}{T}\right) + \mathrm{k}_{-2} \left(CT_0 \frac{F_{CO}}{F_{Total}}\right)\left(CT_0 \frac{F_{Água}}{F_{Total}}\right)\left(\frac{T_i}{T}\right) \tag{34}$$

A Tabela 6 mostra a composição da corrente de alimentação do reator que foi considerada nesse modelo cinético.

Tabela 6 – Corrente de alimentação do reator.

Tempo (h)	$F_{metanol} \cdot 10^{-4}$ (mol.s^{-1})	$F_{água} \cdot 10^{-4}$ (mol.s^{-1})
0,0	2,33	3,50
64,0	2,19	3,28
161,0	2,20	3,30
278,5	2,15	3,23
374,5	2,14	3,21
454,5	2,24	3,37
542,5	2,11	3,17
614,5	2,22	3,34
638,5	2,32	3,49
678,5	2,14	3,22

Fonte: Vicentini, 1983.

4.3 RESOLUÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO

As equações e os dados dos itens 4.2.1, 4.2.2 e 4.2.3 foram escritos em linguagem computacional no Matlab®, o código e diagramas estão disponíveis no Apêndice A. O sistema de equações diferenciais das Equações 21 e 22 representa um problema de valor inicial, que foi resolvido com a rotina *ode23s* (formulada com a equação modificada de segunda ordem de Rosenbrock para solução de equações diferenciais rígidas). As Equações diferenciais ordinárias (EDOs) rígidas apresentam espaçamentos que variam amplamente, sendo mais indicados para a sua resolução os métodos implícitos que estão livres de restrições de estabilidade. Paralelamente, foi utilizada a rotina *fmincon* para determinar o coeficiente global de transferência de calor U e as constantes k_o com base no perfil de temperatura experimental para o instante de tempo igual a zero, conforme a Tabela 7, minimizando-se os erros quadráticos entre as temperaturas experimentais e as previstas pelo modelo matemático. Para esse tempo, supôs-se que a atividade a do catalisador fosse unitária. Assim, com o valor de U calculado, foram determinadas as atividades a para todos os outros tempos t (Equação 35), minimizando-se o desvio entre as temperaturas experimentais e as do modelo, conforme a Equação 36.

$$a_t = \frac{k_{0,t}}{k_{0,t=0}} \tag{35}$$

$$EQ = \sum \left(T_{exp,z} - T_{sim,z}\right)^2 \tag{36}$$

Tabela 7 – Perfis de temperatura.

Tempo (h)	0	64	161	278,5	374,5	454,5	542,5	614,5	638,5	678,5
z (m)	Temperatura (K)									
0,000	532	532	533	533	533	533	533	533	533	533
0,017	505	511	513	516	522	523	524	523	523	524
0,067	513	511	512	513	514	516	521	521	522	522
0,117	523	520	515	521	519	516	521	522	522	522
0,167	528	523	523	524	523	521	523	523	523	523
0,217	533	527	525	527	529	525	525	527	526	524
0,267	533	531	530	531	532	530	531	531	531	528
0,317	533	532	532	533	533	532	533	533	533	532
0,367	533	532	532	533	533	533	533	533	533	533
0,417	533	532	533	533	534	534	533	534	534	533
0,467	534	533	533	534	534	534	534	535	535	534
0,517	534	533	533	533	534	534	534	535	535	534
0,567	534	533	533	533	534	534	534	535	535	534
0,617	534	533	533	533	534	534	534	535	535	534
0,667	534	533	533	533	534	534	533	534	534	534
0,717	534	533	533	533	534	534	534	534	534	534
0,767	534	533	533	533	534	534	534	534	534	534

Fonte: Autor "Adaptado de" Vicentini, 1983.

4.3.1 Otimização

O problema de otimização pode ser representado matematicamente da seguinte maneira, onde a função objetivo é representada pela Equação 37.

$$Minimizar: f\left[\sum \left(T_{exp,z} - T_{sim,z}\right)^2\right] \tag{37}$$

Satisfazendo as Equações 38, 39, 40, 41 e 42:

Para o modelo 1:

$$5{,}96 \geq U \geq 5{,}96 \cdot 10^{-2} \tag{38}$$

$$4{,}45 \cdot 10^{8} \geq k_{0,SRM} \geq 4{,}45 \cdot 10^{3} \tag{39}$$

Para o modelo 2:

$$5{,}96 \cdot 10^{-1} \geq U \geq 5{,}96 \cdot 10^{-2} \tag{40}$$

$$4{,}45 \cdot 10^{6} \geq k_{0,SRM} \geq 4{,}45 \cdot 10^{5} \tag{41}$$

$$6{,}50 \cdot 10^{12} \geq k_{0,RWGSR} \geq 6{,}50 \cdot 10^{7} \tag{42}$$

Em que as variáveis de projeto são: o coeficiente global de transferência de calor (U) e as constantes pré-exponencial ($k_{0,SRM}\ e\ k_{0,RWGSR}$). Onde os limites de busca das Equações 38 a 42 foram escolhidos para garantir convergência.

4.3.1.1 Modelo cinético 1

Os valores de iniciais de $4{,}45 \cdot 10^{6}$ s^{-1} para $k_{0_{i,SRM}}$ e 0,5955 kW/m^2K para U_i , obtidos por Giudici, Derenzo e Poço (1990) , foram o ponto de partida para encontrar os valores otimizados de $k_{0,SRM}$ e U para o modelo, conforme as Equações 43 e 44.

$$U = x_1 U_i \tag{43}$$

$$k_{0,SRM} = x_2 k_{0_{i,SRM}} \tag{44}$$

As variáveis manipuladas x_1 e x_2 , foram obtidos pela minimização do erro quadrático entre as temperaturas experimentais e as previstas pelo modelo matemático, conforme a Equação 36. Os limites de busca das raízes foram definidos estes valores para garantir convergência, estão representados nas Equações 45 e 46.

$$10 \geq x_1 \geq 0{,}1 \tag{45}$$

$$100 \geq x_2 \geq 0{,}001 \tag{46}$$

Para evitar os pontos ótimos locais existentes, houve dez simulações para cada instante de tempo, com os valores iniciais (antes da otimização) de x_2 variando entre zero e um, enquanto o valor inicial de x_1 foi mantido constante. Por definição, os pontos ótimos locais não representam a melhor solução possível, embora sejam melhores que seus vizinhos.

O valor do coeficiente global de transferência de calor foi definido na otimização para o tempo igual a zero e mantido constante para outros instantes de tempo.

4.3.1.2 Modelo cinético 2

O valor inicial utilizado no modelo cinético 1 de $k_{0_{i,SRM}}$ foi mantido nesse modelo para a SRM e o valor de U_i. Já o valor de $6.5 \cdot 10^{10}$ s^{-1} para $k_{0_{i,RWGSR}}$ foi baseado no trabalho de Purnama et al. (2004). Estes valores foram o ponto de partida para a otimização do valor de U, $k_{0,RWGSR}$ e $k_{0,SRM}$ para ambas as reações (Equações 47, 48 e 49). Além disso, admitiu-se como hipótese a relação de equilíbrio termodinâmico na temperatura de 533 K, a qual foi utilizada para calcular k_{-2} (Equações 50 e 51).

$$U = x_1 U_i \tag{47}$$

$$k_{0,SRM} = x_2 k_{0_{i,SRM}} \tag{48}$$

$$k_{0,RWGSR} = x_3 k_{0_{i,RWGSR}} \tag{49}$$

$$K_{eq} = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{[H_2O][CO]}{[CO_2][H_2]} = \frac{P_{H_2O}P_{CO}}{P_{CO_2}P_{H_2}} \tag{50}$$

$$k_{-2} = \frac{k_2}{K_{eq}} \tag{51}$$

As variáveis manipuladas x_1, x_2 e x_3 , foram obtidas pela minimização do erro quadrático entre as temperaturas experimentais e as previstas pelo modelo matemático, conforme a Equação 36. Os limites de busca das raízes, no instante de tempo igual a zero, estão representados nas Equações 52,53 e 54. O mesmo procedimento do modelo 1 para evitar os mínimos locais foi realizado.

$$1 \geq x_1 \geq 0{,}1 \tag{52}$$

$$1 \geq x_2 \geq 0{,}1 \tag{53}$$

$$100 \geq x_3 \geq 0{,}001 \tag{54}$$

O valor de U e o valor de $k_{0,RWGSR}$ definidos pela otimização no tempo igual a zero, foram mantidos constantes para os demais instantes de tempo. Como hipótese, foi otimizado o valor de alfa (α) para corrigir o possível efeito da desativação sobre a RWGSR (Equação 55) e reduzir o erro entre as vazões experimentais e as simuladas. Esse procedimento ocorreu em três etapas:

1º) Otimização do valor de $k_{0,SRM}$;

2º) Com o valor de $k_{0,SRM}$ definido, calcula-se a soma dos erros quadráticos entre as vazões molares experimentais e simuladas, alterando o valor de alfa até o menor erro possível (Equação 54).

3°) Após encontrar o valor alfa, calcula-se novamente o erro quadrático entre as temperaturas experimentais e simuladas (Equação 56).

$$\mathrm{K_{eq}} = \frac{\mathrm{k_2}}{\mathrm{k_{-2}}}\alpha \tag{55}$$

$$EQ = \sum \left(F_{j,exp} - F_{j,sim}\right)^2 \tag{56}$$

4.3.2 Cálculo da conversão do metanol e do erro entre as vazões molares do modelo e experimental

A composição da corrente de saída do reator foi utilizada para determinar a conversão do metanol, tanto para os dados experimentais quanto para os simulados. A Equação 57 considera a formação de CO e CO_2 a partir do metanol, enquanto a Equação 58 considera apenas a formação de CO_2. Os dados experimentais da corrente de saída estão na Tabela 8.

$$Conversão\ de\ Metanol\ XA\ (\%) = \frac{FCO_{saída} + FCO_{2_{saída}}}{FCH_3OH_{entrada}} \times 100 \tag{57}$$

$$Conversão\ de\ Metanol\ XB\ (\%) = \frac{FCO_{2_{saída}}}{FCH_3OH_{entrada}} \times 100 \tag{58}$$

Tabela 8 – Produtos formados na reação de reforma a vapor do metanol em diferentes tempos

Tempo (h)	$F_{H2}\cdot10^{-5}$ (mol/s)	$F_{CO2}\cdot10^{-5}$ (mol/s)	$F_{CO}\cdot10^{-5}$ (mol/s)
0,0	66,44	22,07	1,67
64,0	66,10	21,99	1,05
161,0	61,81	20,98	0,97
278,5	60,10	19,63	0,87
374,5	61,27	19,49	0,91
454,5	62,77	18,96	1,19
542,5	57,92	19,90	0,75
614,5	60,34	19,77	0,87
638,5	62,82	19,50	0,83
678,5	57,61	19,96	0,80

Fonte: Vicentini, 1983.

Para calcular o erro entre a corrente de saída experimental e dos modelos cinéticos, foi utilizada a Equação 59.

$$\text{Erro}(\%) = \left|\frac{F_{j,sim} - F_{j,exp}}{F_{j,exp}}\right| \times 100 \tag{59}$$

4.4 MODELO DISTRIBUÍDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

Nesta análise, o reator anterior de 0,80 m foi divido em 16 trechos, ou seja, reatores PFR em série. O objetivo desta abordagem foi determinar os valores de atividade catalítica (a) de forma distribuída ao longo do eixo axial. O modelo cinético 1 foi utilizado para esse fim, pois possui a vazão de alimentação igual em todos os instantes de tempo.

4.4.1 Atividade catalítica

A abordagem utilizada para determinar os valores da atividade catalítica para cada reator PFR em tempos diferentes, seguiu o princípio:

1º) Os valores de $k_{0,SRM}$ e U obtidos anteriormente por otimização foram utilizados;

2º) A atividade catalítica de todo o leito vale 1 no tempo igual a zero;

3º) A alimentação do primeiro reator é de $2{,}2155 \cdot 10^{-4}$ e $3{,}3233 \cdot 10^{-4}$ mol.s^{-1}, a 533 K, para o metanol e água, respectivamente. A sua corrente de saída é a alimentação do reator seguinte, e assim sucessivamente até o último trecho.

4º) Os valores de vazão molar de hidrogênio obtidos para cada reator PFR no instante de tempo igual a zero, representam a máxima conversão antes do catalisador sofrer desativação. Estes valores serviram como base para calcular a atividade em outros instantes de tempo, conforme a Equação 60.

$$a_{z,t} = \frac{F_{H_{2_{z,t}}}}{F_{H_{2_{z,t=0}}}} \tag{60}$$

4.5 MODELOS DE DESATIVAÇÃO

O processo de desativação pode ser escrito na forma geral de acordo com a Equação 61, onde k_d é a constante de desativação, d é a ordem da atividade, m é a ordem dos componentes, h é a dependência funcional da velocidade de decaimento catalítico em relação às concentrações dos reagentes e C é a concentração dos reagentes, produtos ou contaminantes. (LEVENSPIEL, 1972).

$$-\frac{da}{dt} = k_d a^d f^m(C) \tag{61}$$

4.5.1 Sinterização

No caso de atividade catalítica independente (desativação independente), ou seja, aquela que não é afetada pela concentração das espécies, o decaimento é dependente do tempo e da temperatura (Equação 62) e pode ser expresso pela equação de Arrhenius, onde E_d é a energia de desativação (Equação 63).

$$-\frac{da}{dt} = k_d a^d \tag{62}$$

$$k_d = k_{di} exp^{\frac{-E_d}{RT}} \tag{63}$$

Nesse trabalho supôs-se uma ordem de desativação igual a um ou a dois, obtendo as Equações 65 e 67 via integração (Equações 64 e 66), considerando a =1 no tempo igual a zero.

$$-\int \frac{da}{a^1} = \int k_d \, dt \tag{64}$$

$$a = exp^{-k_d t} \tag{65}$$

$$-\int \frac{da}{a^2} = \int k_d \, dt \tag{66}$$

$$a = \frac{1}{1 + k_d t} \tag{67}$$

A constante de desativação foi calculada com a minimização da soma do erro quadrático entre a atividade experimental e a prevista pelo modelo de desativação (Equação 68).

$$EQ = \sum \left(a_{exp} - a_{mod}\right)^2 \tag{68}$$

4.5.2 *Fouling*

Para avaliar a deposição de coque/carbono foi utilizada a Equação 69, originalmente proposta por Voorhies (1945), onde h e n são parâmetros empíricos. A atividade foi obtida pela minimização da soma do erro quadrático entre a atividade experimental e a prevista pelo modelo (Equação 68).

$$a(t) = \frac{1}{1 + h.t^n} \tag{69}$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos seguindo a metodologia proposta no capítulo 4.

5.1 OTIMIZAÇÃO DA CONSTANTE PRÉ-EXPONENCIAL E DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRASFERÊNCIA DE CALOR

Para ambos os modelos cinéticos, a primeira otimização foi realizada com o perfil de temperatura experimental no tempo igual a zero. A partir desta análise, foi definido o valor de U para o reator e o valor de $k_{0,RWGSR}$.

Nas Tabelas 9 e 10 são mostrados os valores dos mínimos locais encontrados e o erro quadrático calculado com a Equação 36, para os modelos cinéticos 1 e 2, respectivamente. As linhas em destaque mostram as melhores raízes encontradas, ou seja, aquelas que apresentam o menor erro quadrático.

Tabela 9 – Eliminação de mínimos locais do modelo cinético 1.

Valor inicial de x_2	$k_{0,SRM}$ ·10^{-6} (s^{-1})	U (W/m^{2}K)	EQ
0,1	1,76	85,33	20,26
0,2	1,82	86,17	20,31
0,3	1,77	85,45	20,25
0,4	1,76	85,45	20,25
0,5	1,77	85,45	20,25
0,6	1,77	85,45	20,25
0,7	1,78	85,75	20,25
0,8	1,75	85,33	20,26
0,9	14,53	244,75	532,92
1	2,73	299,54	550,97

Fonte: Autor.

Tabela 10 – Eliminação de mínimos locais do modelo cinético 2.

Valor inicial de x_2	$k_{0,SRM}$ ·10^{-6} (s^{-1})	$k_{0,RWGSR}$ ·10^{-10} (s^{-1})	U (W/m^{2}K)	EQ
0,1	1,85	0,12	89,92	21,08
0,2	2,01	0,58	92,06	23,17
0,3	1,96	0,54	91,53	22,82
0,4	2,16	333,83	99,63	20,23
0,5	1,99	1,38	92,66	25,19
0,6	2,22	209,46	100,04	20,54
0,7	2,18	439,37	99,75	20,00
0,8	2,15	511,80	99,33	19,99
0,9	2,16	641,15	99,86	19,91
1	1,91	0,08	90,34	20,91

Fonte: Autor.

Com o coeficiente global de transferência de calor de 85,45 e 99,86 W/m^{2}K, para os modelos 1 e 2, respectivamente, e o valor de 6,41·10^{12} s^{-1} para a constante pré-exponencial da RWGSR, otimizou-se os valores de $k_{0,SRM}$ para a SRM em outros instantes de tempo (Tabela 11 e Tabela 12). A Tabela 13, apresenta o novo erro quadrático entre as temperaturas e o valor de alfa após a segunda otimização do modelo cinético 2.

Tabela 11 – Mínimos locais – Modelo cinético 1.

Tempo	64 h		161 h		278,5 h	
Valor Inicial	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ
0,1	1,15	72,33	1,01	133,91	0,91	69,67
0,2	1,14	72,41	1,01	133,91	0,92	69,58
0,3	1,15	72,34	1,03	134,10	0,92	69,58
0,4	1,18	72,09	1,01	133,91	0,93	69,58
0,5	1,33	77,62	1,01	133,92	0,93	69,59
0,6	1,14	72,36	1,00	133,97	0,93	69,59
0,7	1,18	72,10	1,02	133,92	0,92	69,60
0,8	1,18	72,10	1,01	133,91	0,91	69,73
0,9	1,05	75,00	1,02	133,91	0,93	69,58
1	1,18	72,10	1,01	133,91	0,93	69,58
Tempo	374,5 h		454,5 h		542,5 h	
Valor Inicial	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ
0,1	0,68	151,33	0,65	199,19	0,46	106,47
0,2	0,68	151,33	0,65	199,18	0,46	106,46
0,3	0,68	151,34	0,65	199,19	0,45	106,63
0,4	0,68	151,33	0,65	199,18	0,45	106,59
0,5	0,67	151,52	0,65	199,19	0,46	106,47
0,6	0,68	151,33	0,58	202,64	0,47	106,48
0,7	0,68	151,33	0,65	199,19	0,46	106,47
0,8	0,69	151,35	0,64	199,24	0,46	106,47
0,9	0,68	151,33	0,49	215,66	0,46	106,46
1	0,70	151,58	0,48	216,65	0,47	106,47
Tempo	614,5 h		638,5 h		678,5 h	
Valor Inicial	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ
0,1	0,47	109,28	0,47	110,76	0,45	99,61
0,2	0,50	108,78	0,48	110,68	0,45	99,53
0,3	0,53	109,16	0,48	110,69	0,45	99,55
0,4	0,48	108,98	0,48	110,68	0,45	99,61
0,5	0,50	108,78	0,46	110,94	0,45	99,66
0,6	0,50	108,79	0,47	110,71	0,45	99,53
0,7	0,50	108,79	0,48	110,69	0,46	99,80
0,8	0,51	108,80	0,47	110,76	0,46	99,78
0,9	0,50	108,78	0,48	110,69	0,45	99,53
1	0,49	108,96	0,47	110,86	0,45	99,53

Fonte: Autor.

Nota: O tempo presente na tabela se refere ao instante de tempo da reação.

Tabela 12 – Mínimos locais – Modelo cinético 2.

Tempo	64 h		161 h		278,5 h	
Valor Inicial	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ
0,1	1,39	98,11	1,16	165,25	0,99	85,98
0,2	1,39	98,11	1,24	165,90	1,06	85,77
0,3	1,34	98,15	1,11	165,99	0,99	85,92
0,4	1,31	98,48	1,12	165,93	1,12	87,07
0,5	1,34	98,14	1,26	166,14	1,04	85,67
0,6	1,39	98,12	1,16	165,25	1,04	85,67
0,7	1,12	107,08	1,28	166,41	1,03	85,68
0,8	1,33	98,19	1,25	166,01	1,05	85,68
0,9	1,38	98,12	1,27	166,25	1,04	85,67
1	1,39	98,11	1,12	165,86	1,04	85,67
Tempo	374,5 h		454,5 h		542,5 h	
Valor Inicial	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ
0,1	0,80	163,44	0,77	213,15	0,57	111,00
0,2	0,80	163,44	0,74	212,36	0,57	111,00
0,3	0,80	163,44	0,73	212,26	0,54	110,35
0,4	0,71	166,58	0,72	212,28	0,60	111,48
0,5	0,77	163,75	0,79	213,97	0,54	110,35
0,6	0,81	163,52	0,73	212,26	0,61	111,64
0,7	0,80	163,44	0,73	212,28	0,54	110,37
0,8	0,80	163,44	0,77	213,16	0,52	110,54
0,9	0,80	163,46	0,72	212,27	0,53	110,35
1	0,80	163,44	0,75	212,43	0,54	110,35
Tempo	614,5 h		638,5 h		678,5 h	
Valor Inicial	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ	$k_0 \cdot 10^{-6}$ (s^{-1})	EQ
0,1	0,63	106,27	0,57	111,45	0,52	104,67
0,2	0,64	106,26	0,61	111,67	0,52	104,67
0,3	0,61	106,34	0,57	111,46	0,52	104,67
0,4	0,64	106,26	0,64	112,16	0,52	104,69
0,5	0,64	106,26	0,58	111,37	0,52	104,67
0,6	0,64	106,26	0,57	111,55	0,51	104,77
0,7	0,64	106,26	0,57	111,47	0,52	104,68
0,8	0,58	106,94	0,59	111,37	0,52	104,67
0,9	0,64	106,26	0,58	111,37	0,54	104,95
1	0,64	106,26	0,62	111,72	0,52	104,67

Fonte: Autor.

Nota: O tempo presente na tabela se refere ao instante de tempo da reação.

Tabela 13 – Ajuste das vazões molares do Modelo cinético 2.

Tempo (h)	$k_{0,SRM}$ ·10^{-6} (s^{-1})	EQ	α
0,0	2,16	19,91	1,00
64,0	1,39	108,67	1,57
161,0	1,25	180,68	1,74
278,5	1,04	92,92	1,90
374,5	0,80	167,87	1,78
454,5	0,73	216,46	1,37
542,5	0,54	111,93	2,09
614,5	0,64	105,64	1,92
638,5	0,58	108,67	2,06
678,5	0,52	134,16	1,97

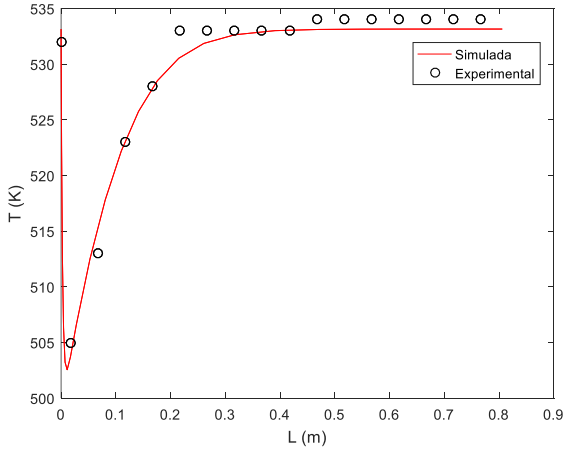
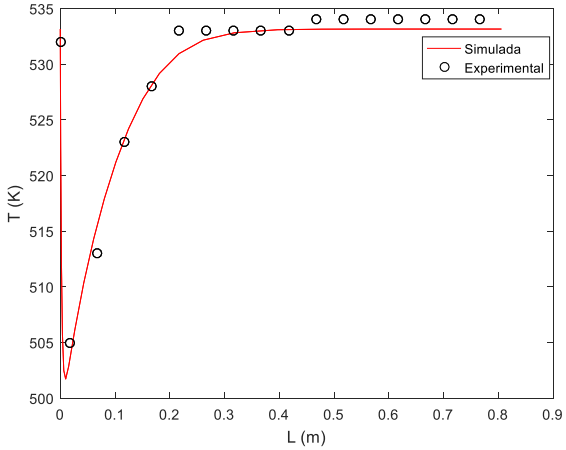
Fonte: Autor.

O erro quadrático de ambos os modelos cinéticos foi semelhante, por exemplo, no instante de tempo igual a zero, onde houve a menor diferença. O modelo cinético 1 apresentou um valor de 20,25 e o modelo cinético 2 foi de 19,91. Percebe-se que, mesmo o modelo cinético 1 não considerando a formação de CO, o erro foi parecido ao do modelo 2, que considera o monóxido de carbono. Com esta informação, pode-se afirmar que quem exerce forte influência sobre o perfil de temperatura é a reação de reforma do metanol, que é endotérmica e está presente em ambos os modelos cinéticos.

5.2 PERFIL DE TEMPERATURA

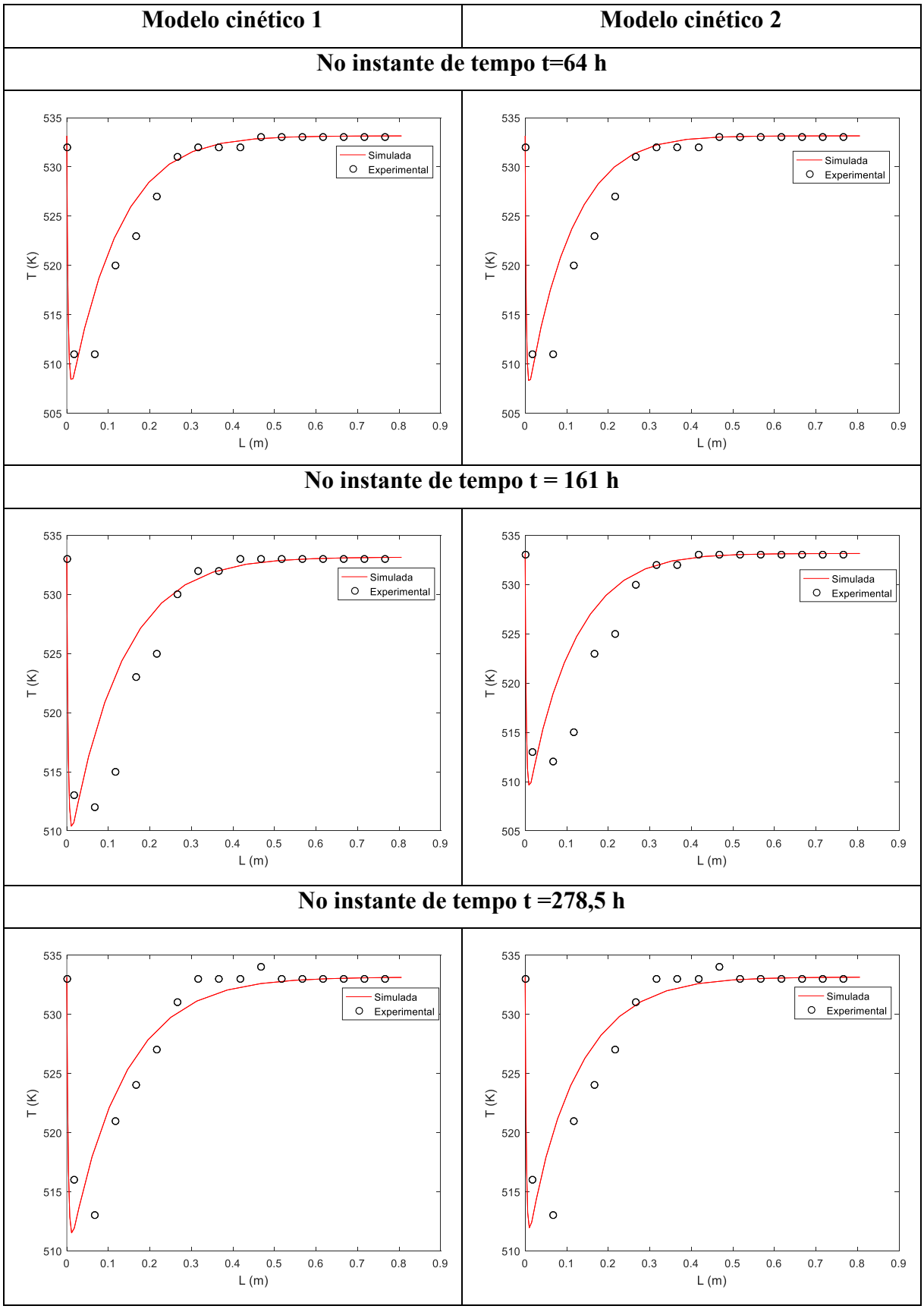
Na figura 12 tem se o perfil de temperatura para o reator no tempo inicial, no qual não há a desativação do catalisador. Nota-se que a previsão de ambos os modelos cinéticos (curva vermelha) é semelhante. No trabalho de Giudici, Derenzo e Poço (1990) foi reportado uma entalpia de reação de 59,8 kJ/mol, valor muito semelhante ao encontrado de 57,4 kJ/mol em ambos os modelos. Tendo-se em conta que a reforma do metanol é endotérmica, observa-se que a temperatura tem uma queda significativa próxima à entrada do reator. Na posição axial 0,30 m, tem-se conversão total da reação e o meio reacional entra em equilíbrio térmico com a areia fluidizada. Nas Figuras 13, 14 e 15, estão os perfis de temperatura de ambos os modelos cinéticos em diferentes instantes de tempos, comparados com os dados experimentais.

Figura 12 – Perfil de temperatura sem desativação do catalisador.

Modelo cinético 1	**Modelo cinético 2**
	

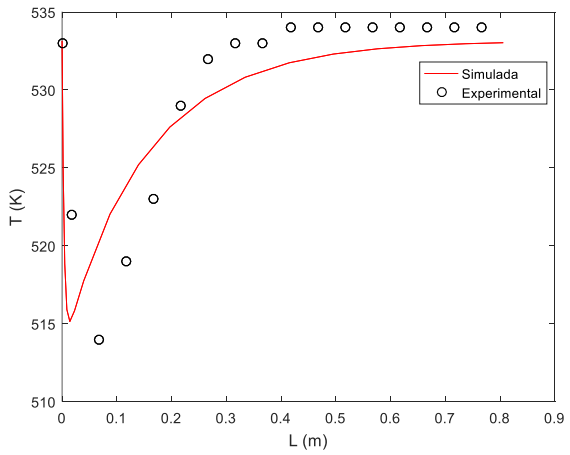
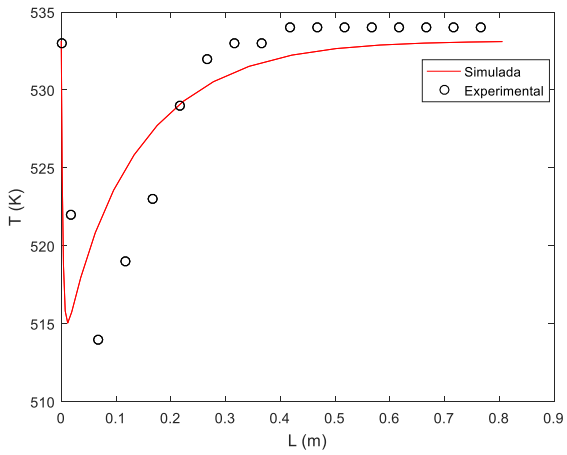
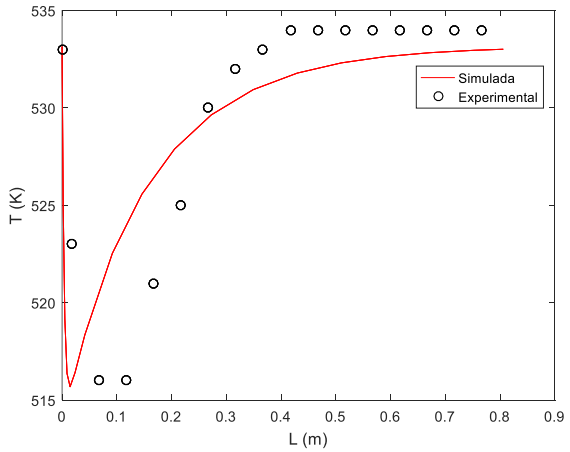
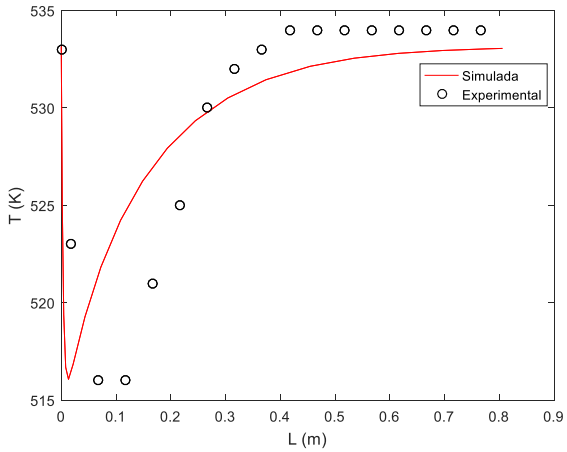
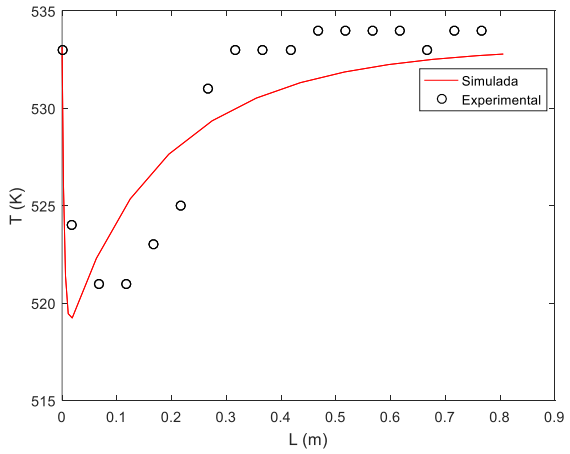
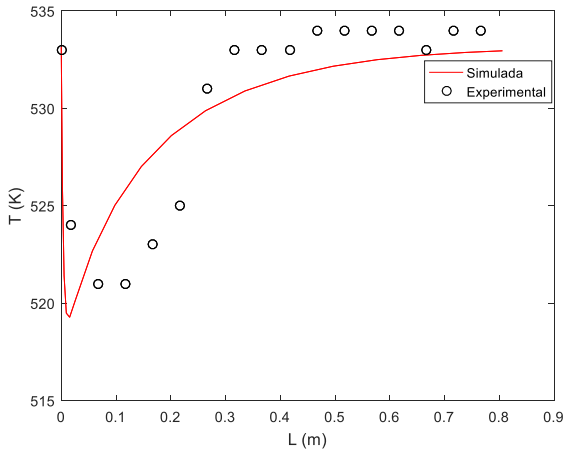
Fonte: Autor.

Figura 13 – Perfis de temperatura nos instantes de tempo 64, 161, 278,5 h.



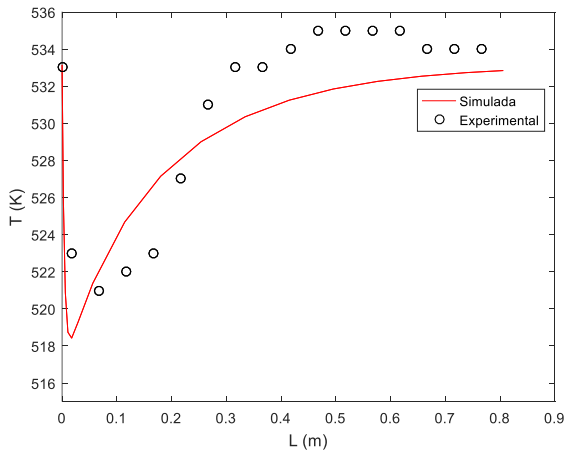
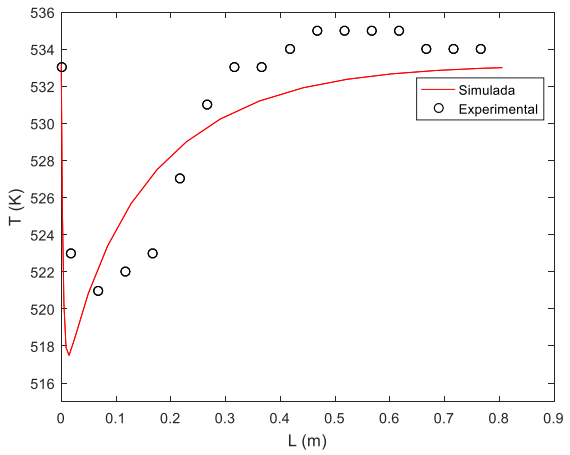
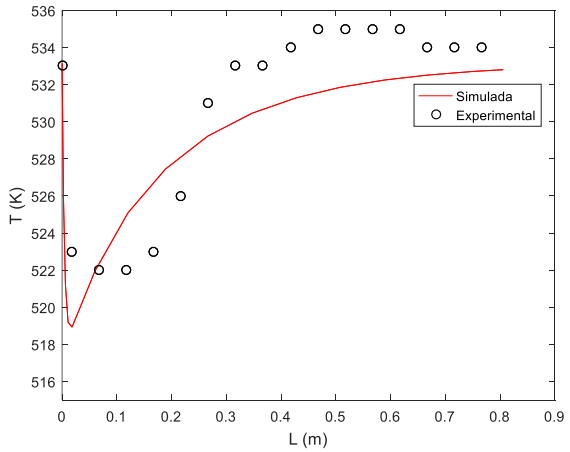
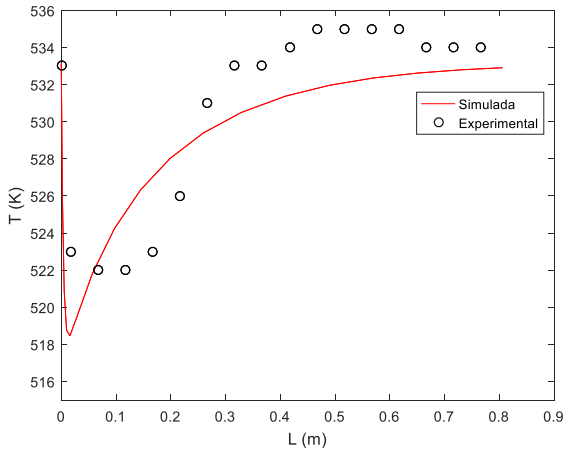
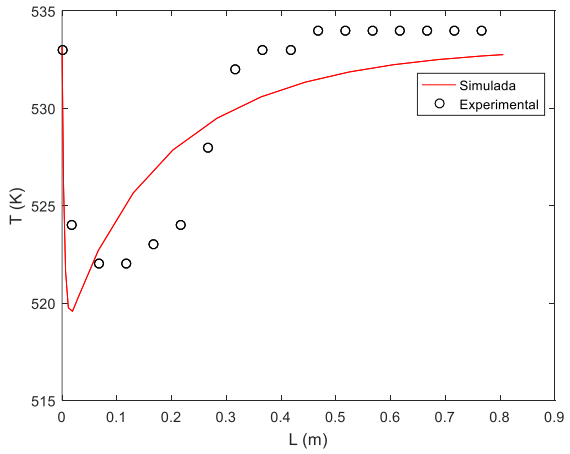
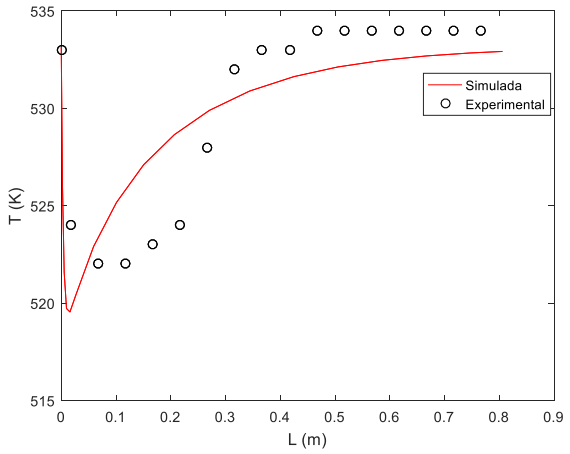
Fonte: Autor.

Figura 14 – Perfis de temperatura nos instantes de tempo 374,5, 454,5 e 542,5 h.

Modelo cinético 1	**Modelo cinético 2**
No instante de tempo t=374,5 h	
	
No instante de tempo t=454,5 h	
	
No instante de tempo t=542,5 h	
	

Fonte: Autor.

Figura 15 – Perfis de temperatura nos instantes de tempo 614,5, 638,5 e 678,5 h.

Modelo cinético 1	**Modelo cinético 2**
No instante de tempo t=614,5 h	
	
No instante de tempo t =638,5 h	
	
No instante de tempo t=678,5 h	
	

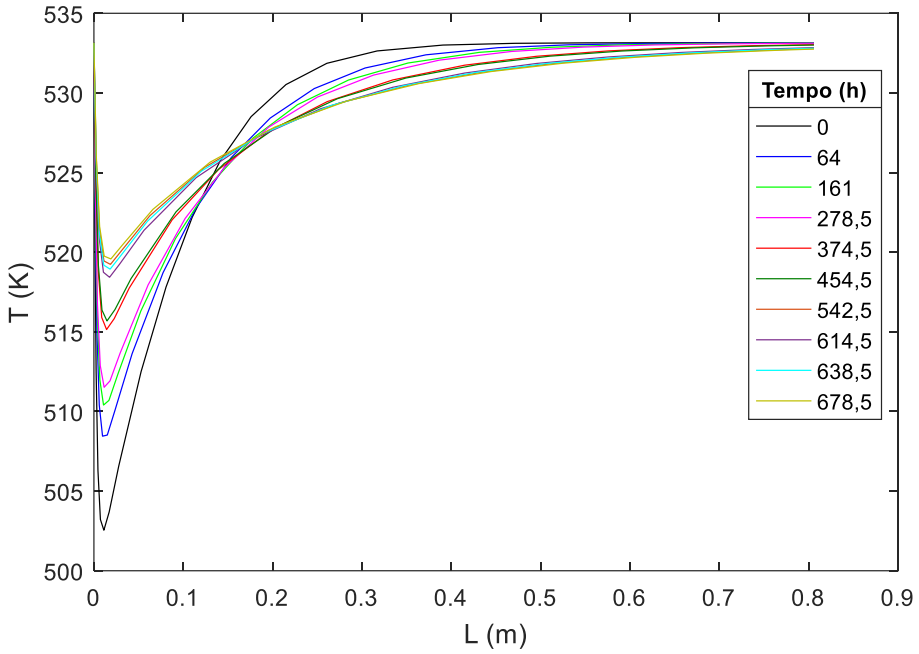
Fonte: Autor.

A Figura 16 apresenta os perfis de temperatura em cada instante de tempo para ambos os modelos cinéticos. Nota-se que à medida que o tempo vai aumentando, a diferença de temperatura entre a mínima e a máxima (a temperatura de equilíbrio) é menor. Esse efeito é causado pela desativação do catalisador, que também é responsável por achatar a curva, pois à medida que o tempo vai passando, os trechos iniciais sofrem queda na atividade catalítica, necessitando que os reagentes percorram um maior percurso no eixo axial para completar sua conversão, ou seja, provavelmente a reação consome energia em uma área de troca maior, o que causa redução no delta de temperatura. A diferença máxima de temperatura foi de aproximadamente 16,3 K para os dois modelos.

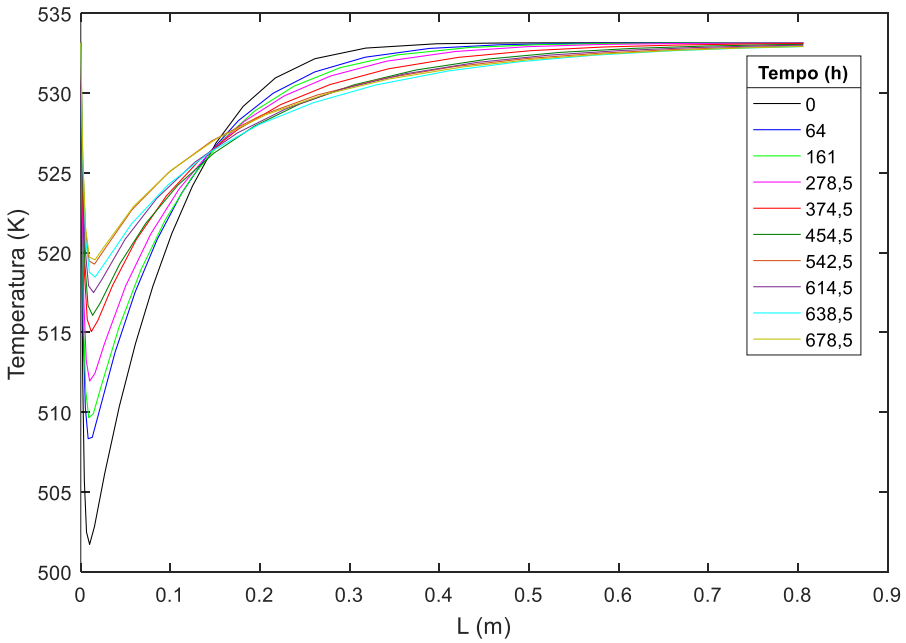
O mesmo comportamento de grande queda de temperatura no início do reator, e achatamento no perfil de temperatura no decorrer do tempo, foi relatado por Amphlett et al. (2001), que avaliaram um modelo para a desativação do catalisador de $Cu/ZnO/Al_2O_3$. Os autores observaram que a conversão do metanol reduziu 33% após 1000 horas de operação, com a temperatura da parede do reator a 533 K, pressão em 10 bar e razão molar de alimentação de 1,3 (água/metanol). Também encontraram um delta máximo de temperatura de aproximadamente 11 K entre os perfis de temperatura no tempo igual a zero e no tempo igual a 1000 horas.

Figura 16 – Perfis de temperatura em diferentes instantes de tempo.

Modelo cinético 1



Modelo cinético 2

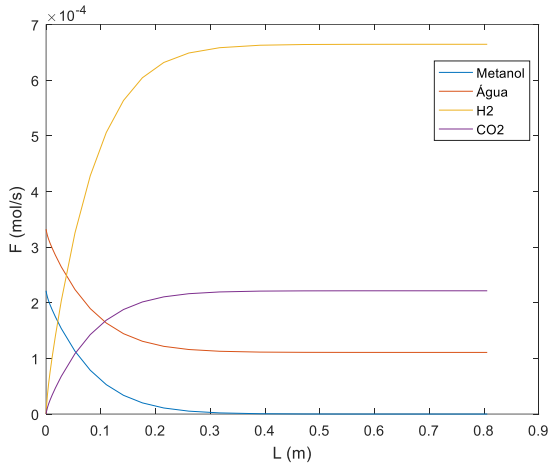
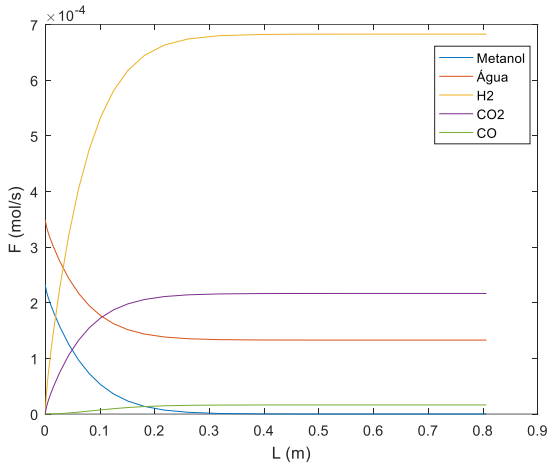


Fonte: Autor.

5.3 VAZÃO MOLAR

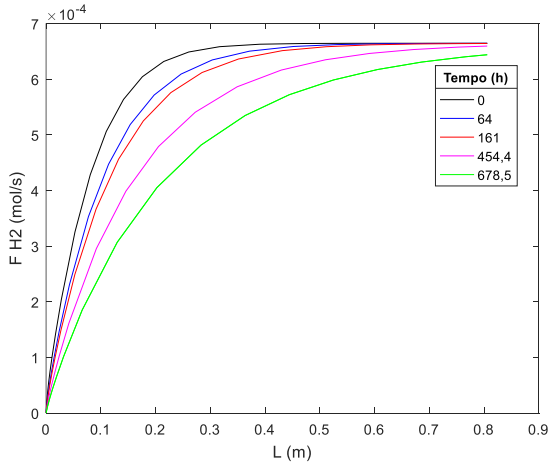
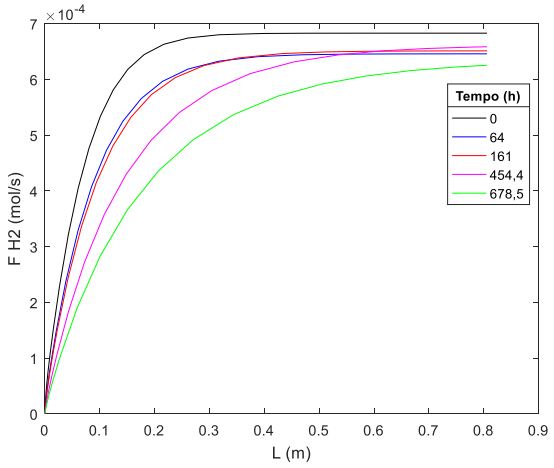
A Figura 17 apresenta o perfil da vazão do reator antes do processo da desativação. Nota-se que, como já observado anteriormente, avaliando o gráfico do perfil de temperatura, a conversão total é atingida na posição axial de 0,3 m. Na Figura 18 tem-se a vazão de hidrogênio em diferentes tempos. Observa-se que na medida em que o tempo vai aumentando, a reação é deslocada no eixo axial para a direita, devido à forte desativação catalítica sofrida no início do reator. No Apêndice B (Figura 30 a 38), estão disponíveis os perfis de vazão dos modelos em diferentes instantes de tempo.

Figura 17 – Perfil de vazão molar sem a desativação.

Modelo cinético 1	**Modelo cinético 2**
	

Fonte: Autor.

Figura 18 – Vazão molar de H_2 em diferentes instantes de tempo.

Modelo cinético 1	**Modelo cinético 2**
	

Fonte: Autor.

5.3.1 Conversão do metanol e o erro quadrático entre as vazões molares experimental e do modelo

Nas Tabelas 14 e 15 são apresentadas as vazões molares de cada componente da corrente de saída do reator para ambos os modelos cinéticos, em instantes de tempo distintos. Estes valores foram usados para calcular a conversão em relação ao metanol com as Equações 57 e 58, ressaltando que XA considera a formação de CO e CO_2, enquanto o XB considera apenas a formação de CO_2. Estes resultados estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 14 – Corrente de saída do reator do modelo cinético 1.

Tempo (h)	$F_{CH3OH}\cdot10^6$ (mol/s)	$F_{H20}\cdot10^4$ (mol/s)	$F_{H2}\cdot10^4$ (mol/s)	$F_{CO2}\cdot10^7$ (mol/s)
0,0	0,00	1,11	6,65	2,22
64,0	0,04	1,11	6,65	2,22
161,0	0,13	1,11	6,64	2,21
278,5	0,24	1,11	6,64	2,21
374,5	1,34	1,12	6,61	2,20
454,5	1,68	1,12	6,60	2,20
542,5	6,15	1,17	6,46	2,15
614,5	4,69	1,15	6,51	2,17
638,5	5,57	1,16	6,48	2,16
678,5	6,87	1,18	6,44	2,15

Fonte: Autor.

Tabela 15 – Corrente de saída do reator do modelo cinético 2.

Tempo	$F_{CH3OH}\cdot10^6$ (mol/s)	$F_{H20}\cdot10^7$ (mol/s)	$F_{H2}\cdot10^7$ (mol/s)	$F_{CO2}\cdot10^7$ (mol/s)	$F_{CO}\cdot10^7$ (mol/s)
0,0	0,00	1,33	6,83	2,17	0,16
64,0	0,01	1,20	6,46	2,08	0,11
161,0	0,02	1,20	6,51	2,11	0,10
278,5	0,08	1,17	6,38	2,07	0,09
374,5	0,43	1,16	6,31	2,04	0,09
454,5	1,01	1,25	6,59	2,12	0,12
542,5	2,70	1,16	6,18	2,01	0,08
614,5	1,78	1,22	6,53	2,12	0,09
638,5	3,34	1,28	6,79	2,21	0,08
678,5	3,36	1,19	6,25	2,03	0,08

Fonte: Autor.

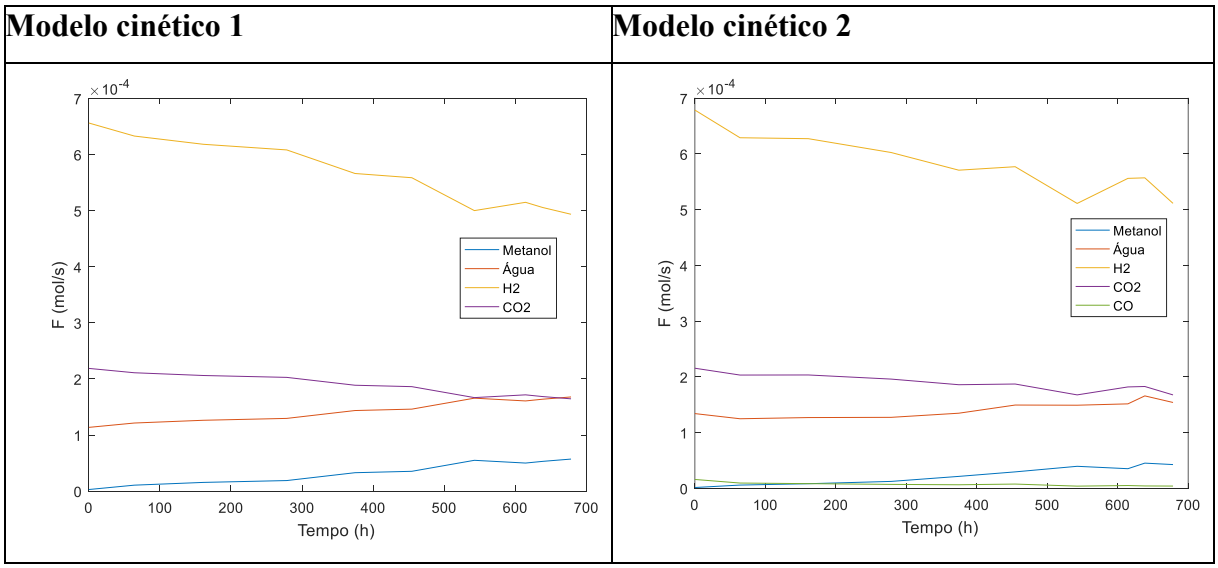
Tabela 16 – Conversão de metanol.

Tempo (h)	Experimental		Modelo 1		Modelo 2	
	XA (%)	XB (%)	XA (%)	XB (%)	XA (%)	XB (%)
0,0	100,00	94,66	-	100,00	100,00	92,98
64,0	100,00	100,00	-	99,98	100,00	95,20
161,0	99,65	95,26	-	99,94	99,99	95,60
278,5	95,08	91,02	-	99,89	99,96	95,90
374,5	95,40	91,12	-	99,40	99,80	95,52
454,5	89,78	84,47	-	99,24	99,55	94,23
542,5	97,75	94,18	-	97,22	98,72	95,15
614,5	92,79	88,88	-	97,89	99,20	95,29
638,5	87,44	83,85	-	97,49	98,56	94,97
678,5	96,79	93,07	-	96,90	98,43	94,71

Fonte: Autor.

Avaliando a Tabela 16, percebe-se que a conversão do metanol apresentou valores elevados em praticamente todos os instantes de tempo. Isto indica que o reator piloto proposto por Vicentini (1983) foi dimensionado para suportar períodos mais longos de operação, sem sofrer grandes quedas na conversão, apesar de que a desativação catalítica está, claramente, afetando a conversão ao longo do tempo. Se o reator possuísse o comprimento de 0,3 m (posição axial que atingiu a conversão total sem a desativação), mantendo as condições do catalisador e de operação, a conversão teria caído vertiginosamente, como pode ser visto na Figura 19 e na Tabela 17, onde foi feito a simulação para o mesmo reator, nas mesmas condições, com o comprimento de 0,3 m.

Figura 19 – Vazão molar dos reagentes e produtos na posição axial 0,3 m.



Fonte: Autor

Tabela 17 – Conversão de metanol na posição axial 0,3 m.

Tempo (h)	Modelo 1		Modelo 2	
	XA (%)	XB (%)	XA (%)	XB (%)
0,0	-	98,72	99,34	92,47
64,0	-	95,22	97,29	92,91
161,0	-	93,01	96,21	92,36
278,5	-	91,50	94,22	90,90
374,5	-	85,18	89,97	86,93
454,5	-	84,05	86,83	83,39
542,5	-	75,23	81,28	79,37
614,5	-	77,45	84,12	81,83
638,5	-	76,07	80,50	78,62
678,5	-	74,25	80,10	78,17

Fonte: Autor.

Na Tabela 18 são apresentados os erros calculados em cada instante de tempo, possuindo como base os dados experimentais (Equação 59). Como já previsto, o modelo 2, que considera a formação de CO, é o que apresentou melhor ajuste.

Tabela 18 – Erro da vazão molar modelo versus experimental.

	Modelo 1			Modelo 2		
Tempo (h)	Erro F_{H2} (%)	Erro F_{CO2} (%)	Erro F_{CO} (%)	Erro F_{H2} (%)	Erro F_{CO2} (%)	Erro F_{CO} (%)
0,00	0,04	0,40	-	2,79	1,78	1,91
64,00	0,53	0,73	-	2,29	5,28	0,06
161,00	7,47	5,52	-	5,35	0,37	0,21
278,5	10,47	12,73	-	6,24	5,57	4,40
374,5	7,82	12,99	-	3,03	4,83	0,06
454,5	5,09	15,94	-	4,91	11,55	0,24
542,5	11,57	8,24	-	6,74	1,03	0,03
614,5	7,83	9,71	-	8,25	7,21	0,22
638,5	3,13	10,78	-	8,10	13,25	0,18
678,5	11,79	7,53	-	8,56	1,76	0,16

Fonte: Autor.

Neste trabalho, observou-se que a concentração de CO era sempre menor que a prevista pelo equilíbrio da reação RWGSR (Tabela 19, o valor de K_{eq} termodinâmico a 533 K é 0,0146 mol^2/L^2), igualmente relatado por Lee, Ko e Kim (2004) e Purnama et al. (2004). Entretanto, teve uma exceção, no instante de tempo igual a zero, onde a desativação ainda não

ocorreu, o equilíbrio termodinâmico foi praticamente igual ao atingido pelos dados experimentais de Vicentini (1983). Há dois pontos relevantes para avaliar esse caso específico. O primeiro ponto é que os dados experimentais e as simulações dos modelos cinéticos 1 e 2 mostram praticamente conversão total de metanol nesse instante de tempo. Esse fato pode contribuir para o equilíbrio das espécies H_2O, CO_2, H_2 e CO, pois não há a interferência do metanol nesse sistema. Por outro lado, no tempo igual a 64 horas de operação, também houve conversão total do metanol, e neste caso, o equilíbrio termodinâmico foi superior ao equilíbrio dos dados experimentais. Com estas informações, surge o segundo ponto a ser avaliado, a desativação catalítica. A redução da atividade do catalisador pode ser a causa desta diferença entre o equilíbrio termodinâmico e o experimental. Porém, no instante de tempo igual a 454,4 horas, as constantes de equilíbrios termodinâmicas e experimentais foram semelhantes, mas, neste ponto específico foi onde encontraram-se os maiores erros quadráticos em relação as temperaturas de ambos os modelos cinéticos (199,18 e 216,45, para o modelo 1 e 2, respectivamente).

Tabela 19 – Constante de equilíbrio para a reação RWGSR a partir dos dados experimentais.

Tempo (h)	Keq
0,00	0,0147
64,00	0,0078
161,00	0,0090
278,5	0,0094
374,5	0,0096
454,5	0,0147
542,5	0,0077
614,5	0,0099
638,5	0,0105
678,5	0,0085

Fonte: Vicentini, 1983.

Em relação ao monóxido de carbono formado, há um interesse muito grande por parte dos pesquisadores para suprimir a sua formação na reação de reforma a vapor do metanol, pois ele é um veneno para as células combustíveis. A seletividade (Equação 70) e a fração molar de CO do modelo cinético 2, para cada instante de tempo, estão apresentados na Tabela 20. Nota-se que a fração molar de CO reduz no decorrer do tempo, e, em média, é em torno de 1%. Esse resultado é semelhante ao encontrado por Sá, Sousa e Mendes (2011) de 1,2%, com a temperatura de 533 K pressão 1 bar e relação de alimentação 1,5 (H_2O:CH_3OH). A seletividade em relação ao CO também sofreu queda no decorrer do tempo, indo de 7,02 a 3,78%, enquanto

Shishido et al. (2004) relataram os valores de 1 e 7,3%, nas temperaturas de 523 e 573 K, respectivamente.

$$S_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CO} + F_{CO_2}} 100 \tag{70}$$

Tabela 20 – Seletividade e fração molar de CO do modelo cinético 2.

Tempo (h)	S_{CO} (%)	y_{CO} (%)
0,00	7,02	1,56%
64,00	4,80	1,07%
161,00	4,39	0,97%
278,50	3,88	0,90%
374,50	4,28	0,95%
454,50	5,34	1,18%
542,50	3,62	0,80%
614,50	3,95	0,87%
638,50	3,65	0,80%
678,50	3,78	0,83%

Fonte: Autor.

Liu et al. (2003) comparando os catalisadores de Cu/ZnO e Cu/Zn(Al)O em relação ao de Cu/CeO_2 na reforma a vapor do metanol, na pressão de 1 atm, com a razão de alimentação 0,4,0,4 e 0,2, para o metanol, água e nitrogênio, respectivamente, relataram que a seletividade do CO se elevou com o aumento da conversão do CH_3OH. Também encontraram como subprodutos as espécies metanoato de metila e éter dimetílico

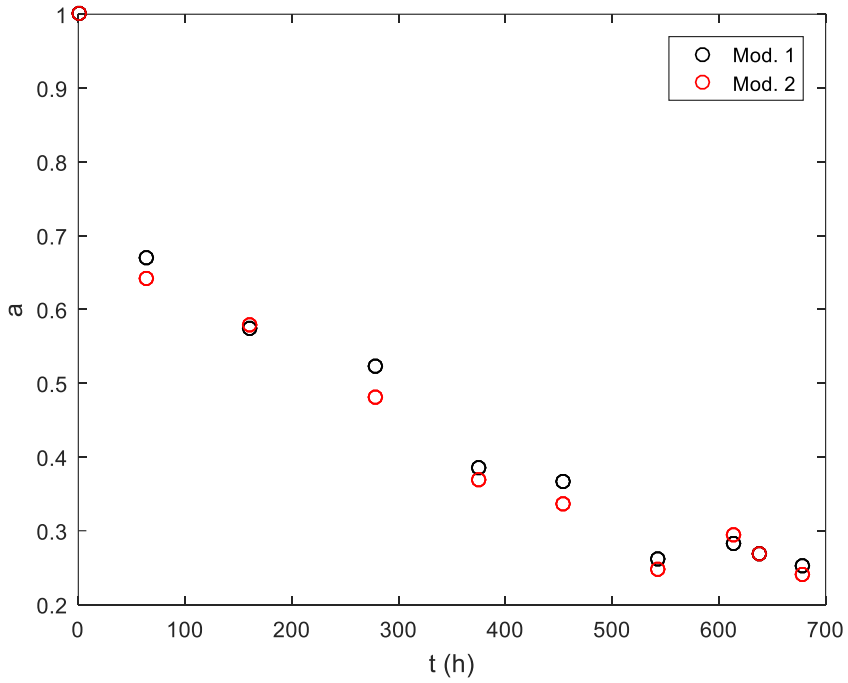
Wan, Zhou e Cheng (2016) com o catalisador de $CuO/ZnO/Al_2O_3$, a 523 K, com uma pressão de 0,1 MPa e a razão de alimentação 1,2 (H_2O:CH_3OH), relataram uma seletividade próxima de 0.8% e conversão de 60%. Os autores também relataram que a seletividade de CO aumenta com a temperatura, o que indica que o CO é formado pela reação endotérmica RWGSR. Outros autores também levantaram indícios de que ocorre a reação RWGSR, Purnama et al. (2004) relataram que o CO_2 não pode ser formado a partir do CO na reação WGSR, e que o CO é um produto secundário, produzido em uma reação consecutiva, e não é formado pela decomposição do metanol.

5.4 ATIVIDADE

5.4.1 Atividade do reator em função do tempo

A Figura 20 apresenta a atividade experimental do reator, considerando ambos os modelos cinéticos, que apresentaram resultados bem semelhantes.

Figura 20 – Atividade experimental.



Fonte: Autor.

Nota-se que a atividade sofreu uma queda de aproximadamente 34% em apenas 64 horas de operação, mas depois desse instante de tempo, observa-se que a desativação ocorreu a uma taxa constante e aproximadamente linear. Este comportamento tem semelhança com o citado por Figueiredo e Ribeiro (2015) e Moulijin, Diepen e Kapteijn (2001) em processos de *steam reforming* de hidrocarbonetos, onde inicialmente há uma rápida desativação devido à deposição de coque, e em seguida, a taxa de desativação atinge um valor constante, e após período de tempo, a desativação subsequente é lenta, causada pela deposição de metais sobre a superfície do catalisador, como o níquel, vanádio, ferro e titânio, presente nas frações residuais do petróleo e óleos sintéticos.

Analisando a Figura 20, como uma hipótese, pode-se indicar que num primeiro estágio, a desativação rápida ocorra pela deposição de coque/carbono, e subseqüentemente, ocorra a sinterização, isto é, esses dois mecanismos podem estar presentes neste processo. Entretanto, Agrell, Birgersson e Boutonnet (2002) relataram que não há a contribuição da sinterização nos catalisadores que possuem zinco como promotor, quando utilizados na reação de reforma a vapor do metanol.

5.4.2 Atividade dos reatores PFR´s em série em função do tempo

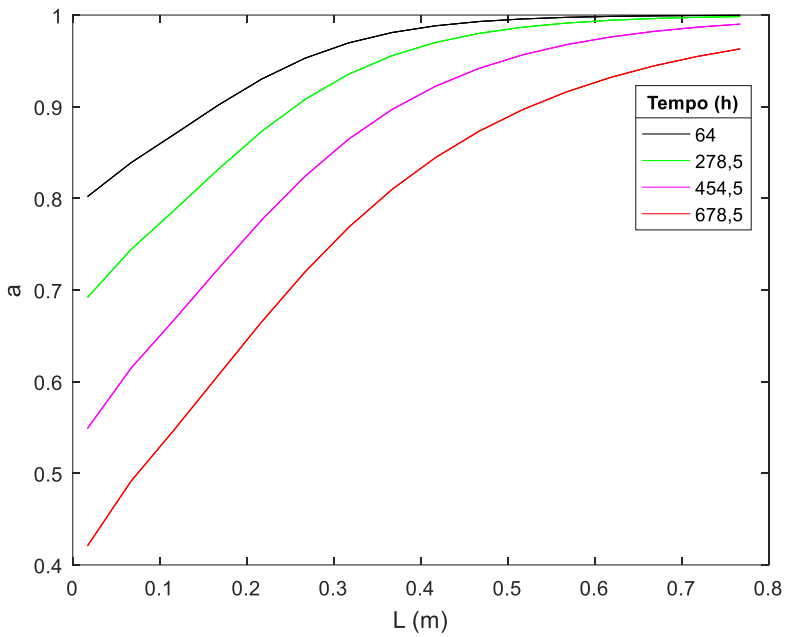
Na tabela 21, são apresentados os valores de atividade calculados com a metodologia do item 4.4.1, para o modelo cinético 1. Percebe-se que os trechos iniciais são bastante afetados pela desativação catalítica, que se propaga para as demais posições ao longo do tempo. Esse efeito pode ver visto na Figura 21. Estes resultados apontam que a atividade catalítica é afetada numa velocidade diferente, dependendo da posição axial que se encontra, mostrando a importância de se avaliar um reator em intervalos axiais menores.

Tabela 21 – Atividade catalítica do modelo cinético 1, em diferentes posições axiais e instantes de tempo.

Tempo (h)	0	64	161	278,5	374,5	454,5	542,5	614,5	638,5	678,5
z (m)						*a*				
0,017	1	0,80	0,73	0,69	0,57	0,55	0,43	0,46	0,44	0,42
0,067	1	0,84	0,78	0,74	0,63	0,61	0,50	0,53	0,51	0,49
0,117	1	0,87	0,82	0,79	0,68	0,67	0,56	0,58	0,57	0,55
0,167	1	0,90	0,86	0,83	0,74	0,72	0,62	0,64	0,63	0,61
0,217	1	0,93	0,90	0,87	0,79	0,78	0,68	0,70	0,68	0,67
0,267	1	0,95	0,93	0,91	0,84	0,82	0,73	0,75	0,74	0,72
0,317	1	0,97	0,95	0,94	0,88	0,86	0,78	0,80	0,79	0,77
0,367	1	0,98	0,97	0,96	0,91	0,90	0,82	0,84	0,83	0,81
0,417	1	0,99	0,98	0,97	0,93	0,92	0,85	0,87	0,86	0,84
0,467	1	0,99	0,99	0,98	0,95	0,94	0,88	0,90	0,89	0,87
0,517	1	1,00	0,99	0,99	0,96	0,96	0,90	0,92	0,91	0,90
0,567	1	1,00	0,99	0,99	0,97	0,97	0,92	0,94	0,93	0,92
0,617	1	1,00	1,00	0,99	0,98	0,98	0,94	0,95	0,94	0,93
0,667	1	1,00	1,00	1,00	0,99	0,98	0,95	0,96	0,95	0,94
0,717	1	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	0,96	0,97	0,96	0,95
0,767	1	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	0,97	0,97	0,97	0,96

Fonte: Autor.

Figura 21 – Atividade catalítica distribuída, calculada segundo a Equação 60.



Fonte: Autor.

5.5 DESATIVAÇÃO CATALÍTICA

Como já citado anteriormente, a desativação do catalisador $Cu/ZnO/Al_2O_3$ pode ocorrer via sinterização ou por deposição de coque/carbono, considerando que a corrente de alimentação desse trabalho não possuía espécies consideradas veneno para o catalisador. Nos itens 5.5.1 e 5.5.2, são apresentados os resultados de alguns modelos para ambos os casos.

5.5.1 Sinterização

Os valores obtidos para a constante de desativação do reator, utilizando as Equações 65, 67 e 68 para ambos os modelos, estão apresentados na Tabela 22. Nota-se que os valores são bem próximos quando se compara a mesma ordem de desativação, porém há uma diferença significativa entre a ordem um e a ordem dois. A somatória do erro quadrático entre a atividade experimental e do modelo de desativação (Equação 68) foi maior na ordem de desativação 1, em ambos os modelos cinéticos. Já a ordem 2 de desativação apresentou um erro quadrático menor, como pode ser visto na Tabela 22, ou seja, apresentou um ajuste melhor, que pode ser visto na Figura 22. Estes valores de k_d ($1{,}28 \cdot 10^{-6}$ e $1{,}30 \cdot 10^{-6}$ s^{-1}) são semelhantes aos reportados por Jiang, Trimm e Wainwright (1993), onde encontraram para a reação de reforma do metanol,

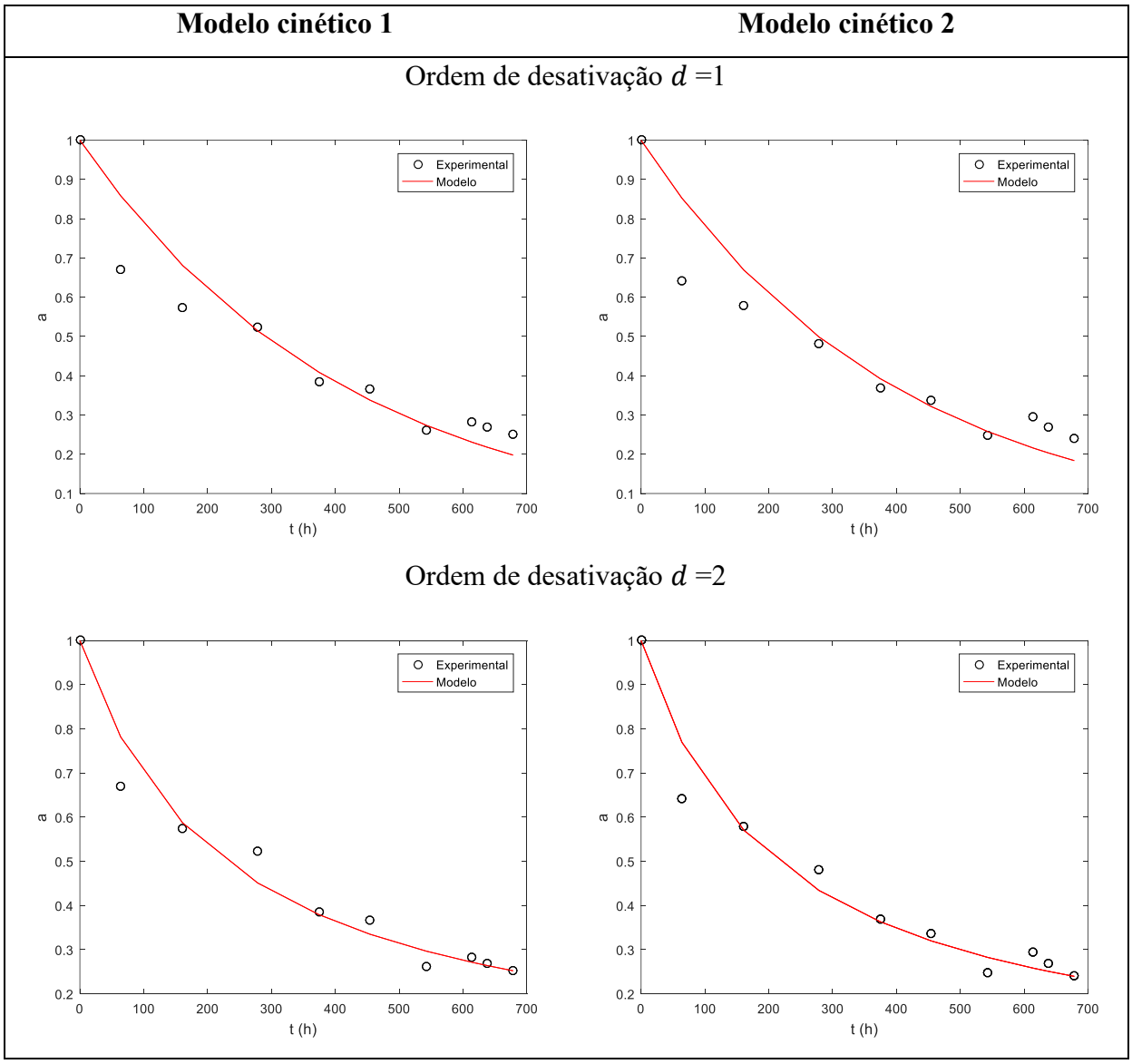
utilizando como catalisador o $Cu/ZnO/Al_2O_3$, os valores das constantes de desativação de $5{,}4 \cdot 10^{-5}$, $1{,}04 \cdot 10^{-6}$ e $1{,}38 \cdot 10^{-6}$ s^{-1} nas temperaturas de 453, 478 e 493 K, respectivamente. Sugeriram como possível causa para a desativação a incrustação de polímeros a base de formaldeído.

Tabela 22 – Constantes de desativação na temperatura média de 533 K.

Ordem de desativação	Modelo cinético 1		Modelo cinético 2	
	k_d (s^{-1})	EQ	k_d (s^{-1})	EQ
1	$6{,}81 \cdot 10^{-7}$	$5{,}72 \cdot 10^{-2}$	$6{,}94 \cdot 10^{-7}$	$6{,}77 \cdot 10^{-2}$
2	$1{,}28 \cdot 10^{-6}$	$2{,}05 \cdot 10^{-2}$	$1{,}30 \cdot 10^{-6}$	$2{,}19 \cdot 10^{-2}$

Fonte: Autor.

Figura 22 – Desativação por sinterização.

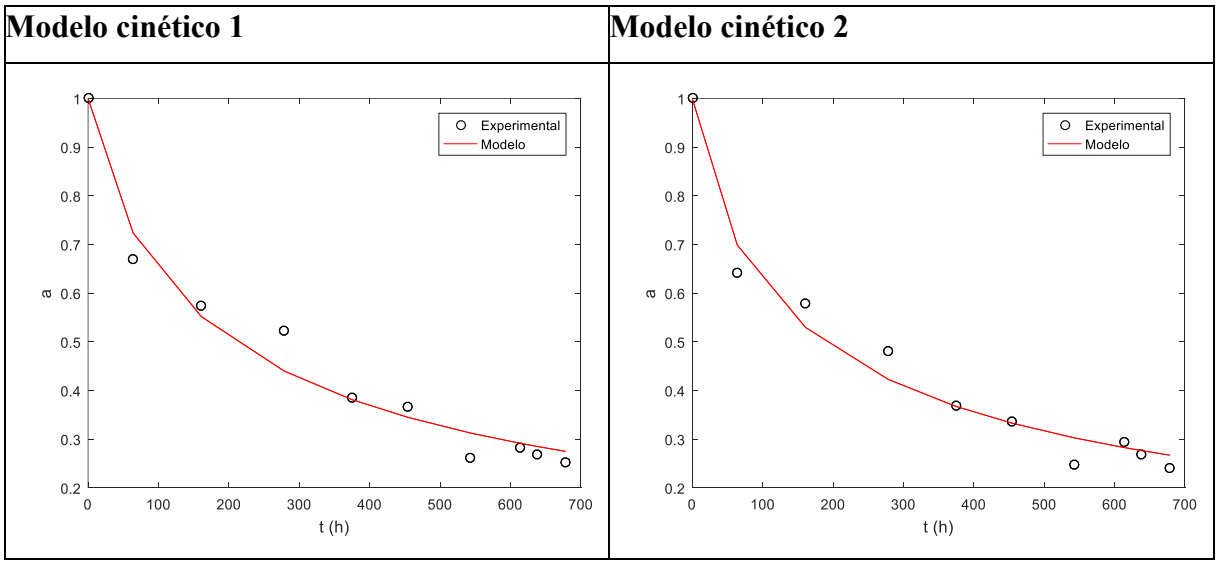


Fonte: Autor.

5.5.2 *Fouling*

Com a Equação 69, obteve-se os parâmetros h e n respectivamente iguais a 0,013 $h^{-0,818}$ e 0,818 para o modelo cinético 1 e 0,017 $h^{-0,784}$ e 0,784 para o modelo cinético 2. O resultado pode ser visto na Figura 23. O modelo cinético 1, teve o valor de 0,0144 para a somatória do erro quadrático entre a atividade experimental e do modelo de desativação (Equação 68), enquanto que o modelo 2 apresentou um valor de 0,0130. Nota-se que o ajuste foi razoável, principalmente para o modelo 2, que teve o menor erro.

Figura 23 – Desativação por coque.



Fonte: Autor.

Na literatura, há pontos relevantes sobre a desativação por deposição de coque. Como por exemplo:

Liu et al. (2003) relataram a desativação do catalisador Cu/CeO_2 por deposição de coque/carbono na reação a vapor do metanol. Após 24 horas de operação, os autores avaliaram que os tamanhos das partículas de cobre não sofreram alterações, e concluíram que não ocorreu a sinterização. Então, fizeram a regeneração do catalisador desativado com uma calcinação por 1 hora a 723 K e 1 hora a 673 K, e, como resultado, a atividade catalítica recuperou sua conversão inicial. Indicaram a reação de Boudouard ($2CO \rightarrow C + CO_2$) como possível causa.

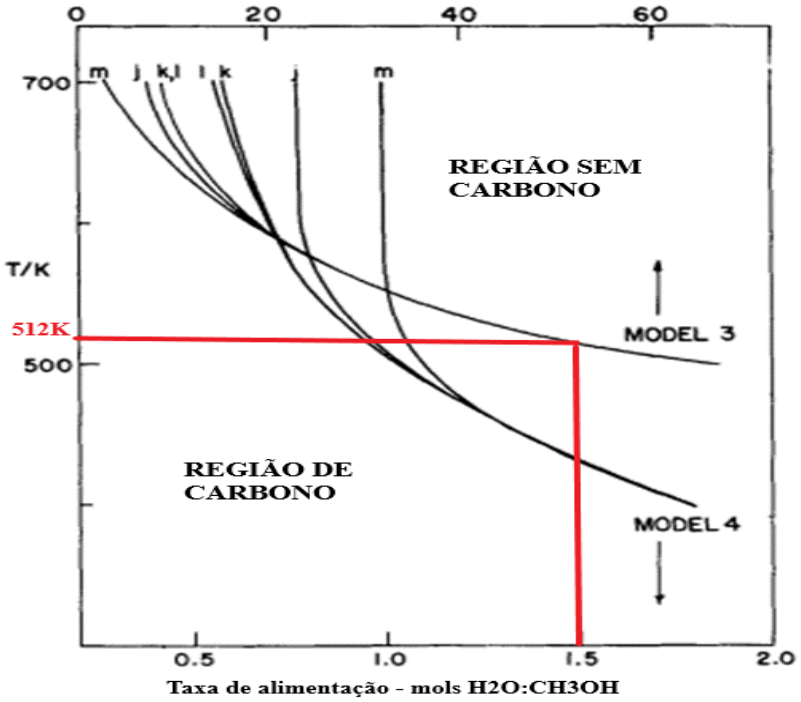
Agarwal, Patel e Pant (2005) estudaram a reforma a vapor do metanol utilizando o catalisador de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ em pressão atmosfera, razão de alimentação 1,4 (H_2O/CH_3OH), na faixa de temperatura de 493 a 573 K. Foram realizadas análises de espectroscopia de fotoelétrons de raio X e termogravimétrica para o catalisador, a fim de investigar a natureza do

coque depositado sobre a superfície, e o seu efeito sobre a desativação. Os autores assumiram que a reação principal e as possíveis reações de formação de coque estão interligadas e, além disso, avaliaram o coque depositado na superfície do catalisador na forma de monocamada e multicamada. O coque monocamada é depositado nos primeiros momentos da reação, enquanto o coque multicamada é depositado sobre o coque já existente. Concluíram que a atividade do catalisador está ligada com a monocamada e a multicamada, porém predominou o coque monocamada. Também reportaram duas espécies diferentes de carbono encontradas nos catalisadores desativados, carbono grafite e carbono oxidado.

Amphlett et al. (1981) ressaltam que a deposição de carbono sobre a superfície do catalisador, na reação de reforma do metanol, pode surgir da decomposição de CO, CH_4, reação de CO_2 ou da reação de CO com o H_2. Os efeitos causados afetam a quantidade e a pureza dos produtos formados, perda da área efetiva da superfície, obstrução dos poros e mudanças na taxa de transferência de calor.

A Figura 24 apresenta as regiões possíveis para a deposição carbono na reforma a vapor do metanol, considerando a temperatura e a composição de alimentação. A curva nomeada de modelo 3, considera a H_2O, CH_3OH, H_2, CO, CO_2 e carbono, enquanto a curva nomeada de modelo 4 possui as mesmas substâncias do modelo 3 mais o metano. A linha em vermelho mostra a temperatura, na razão de alimentação 1,5 H_2O: CH_3OH, que está no limite das regiões que há deposição de carbono e a que não deposita. Para temperaturas menores que 512 K, espera-se que ocorra a deposição de carbono.

Figura 24 – Condições de limite para a deposição de carbono na reforma a vapor do metanol em função da temperatura.



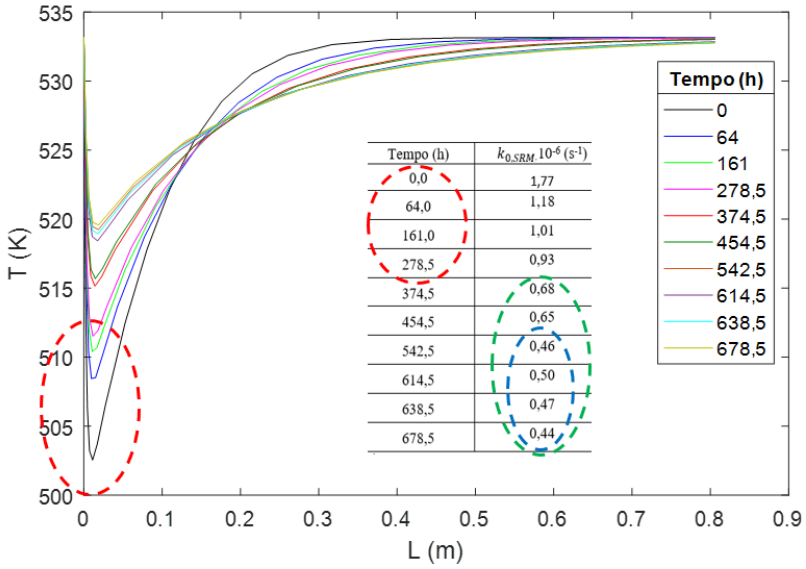
Fonte: Autor "Adaptado de" Amphlett, et al., 1981.

Nota: j=101,3 kPa, k=1013 kPa, j=2026 kPa e m=10,13 kPa.

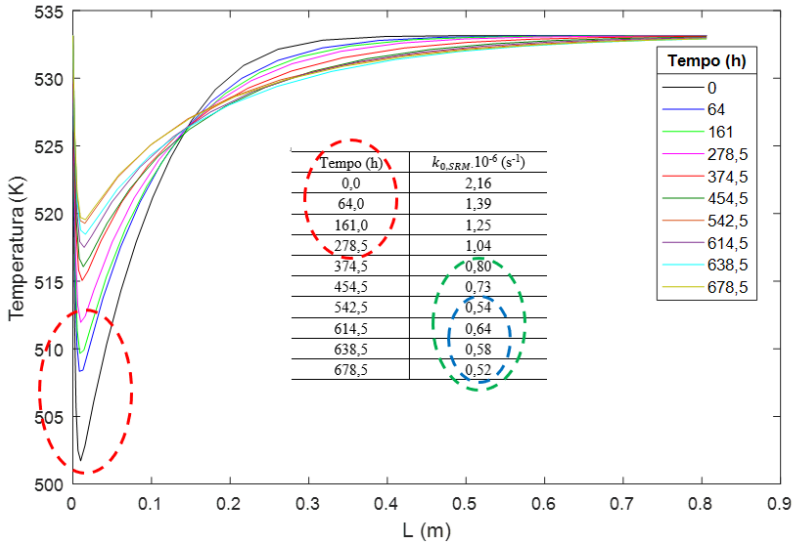
A Figura 25 representa os perfis de temperatura em diferentes instantes de tempo para ambos os modelos cinéticos. O círculo tracejado em vermelho representa a região abaixo de 512 K, ou seja, a região que houve a deposição de carbono, de acordo com a Figura 24. Percebe-se que nas primeiras 278,5 h de operação, há uma queda maior na temperatura do reator e também no valor da constante pré-exponencial, podendo indicar que a desativação foi causada pela deposição de carbono. Após a 278,5 h, a temperatura mínima atingida é maior do que 512 K, indicando que não é propicia para formação de carbono. O círculo tracejado em verde, mostra os valores de $k_{0,SRM}$ em outros instantes de tempo, onde possivelmente não ocorreu a deposição de carbono. Nota-se que a queda no valor $k_{0,SRM}$ entre 278,5 à 454,5 h é de aproximadamente 27%, essa região possivelmente é a transição entre as duas regiões (região que deposita carbono e a que não deposita). O círculo tracejado em azul, mostra um valor quase constante de $k_{0,SRM}$, o que pode indicar que o principal responsável pela desativação desse catalisador é a deposição de carbono.

Figura 25 – Análise da possível desativação por deposição de carbono com os perfis de temperatura.

Modelo cinético 1



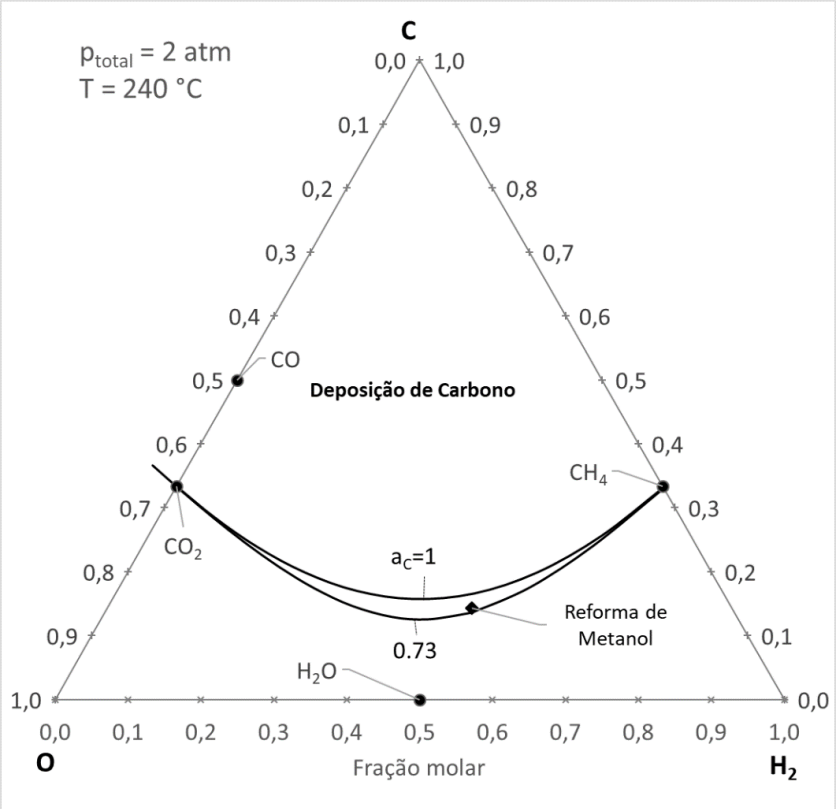
Modelo cinético 2



Fonte: Autor.

Ribeiro et al., 2020 produziram um diagrama ternário C-O-H_2 (Figura 26) para reforma do metanol, considerando razão e alimentação 1,5 H_2O:Metanol à 513 K e pressão de 2 atm. Este estudo mostra que a atividade de carbono é levemente menor do que 1,0 e que a formação de carbono é desfavorecida, o que contrapõe a Figura 24 citada anteriormente, porém, o ponto destacado como "Reforma de Metanol" no diagrama ternário, está relativamente próximo da região que limita (curva com atividade igual a 1) a deposição ou não de carbono, e considera a espécie CH_4, diferentemente da Figura 24.

Figura 26 – Diagrama ternário C-O-H_2 para a reforma do metanol



Fonte: Ribeiro et al., 2020.

6 CONCLUSÕES

O presente projeto teve como o principal objetivo a modelagem do processo de desativação do catalisador $Cu/ZnO/Al_2O_3$ na reforma de metanol com vapor d'água, a partir de dados experimentais

No segundo modelo cinético, no qual foi acrescentada a reação de deslocamento gás-água reversa, como uma reação consecutiva, para representar a formação de CO nesse sistema, teve um bom ajuste aos dados experimentais, tanto em relação aos perfis de temperatura quanto aos perfis de vazão molar. A soma do erro quadrático foi de 19,91 no instante de tempo igual a zero e 212,26 no instante de tempo 454,5 horas, menor e o maior erro, respectivamente. Apresentou uma seletividade em relação ao CO variando de 7,02 a 3,62 % e uma fração molar média em torno de 1%. Estes resultados indicam que a reforma a vapor do metanol com vapor de água pode ser representada por uma cinética de primeira ordem, seguida pela reação consecutiva deslocamento gás-água reversa. Além disso, este modelo pode ser aplicado em diferentes instantes de tempo, com um nível razoável de assertividade.

O primeiro modelo cinético proposto, uma reação de primeira ordem, que considerava a formação de produto as espécies H_2 e CO_2, apresentou resultados bem satisfatórios. Pode-se afirmar que, se o objetivo for apenas estudar a desativação desse catalisador, essa simplificação na cinética representa bem o comportamento do perfil de temperatura do reator. A soma do erro quadrático foi de 20,25 no instante de tempo igual a zero e 199,18 no instante de tempo 454,5 horas, menor e o maior erro, respectivamente. Além disso, se for avaliar o seu desempenho em relação às vazões molares, o melhor resultado foi um erro de apenas 0,04 % para o hidrogênio, enquanto o maior erro foi 15,94 % para o CO_2. Numa visão geral, os erros em relação às vazões molares são aceitáveis, principalmente por ser tratar de um modelo tão simples.

A atividade catalítica experimental, obtida para estes dois modelos cinéticos, considerando um reator de comprimento 0,8 metros, foi bem semelhante. Em ambos os casos, nas primeiras 64 horas de operação, houve uma queda de 34% no valor da atividade, o que pode indicar como possível causa da desativação, o mecanismo de deposição de carbono/coque, que é um processo mais rápido, quando comparado com a sinterização, que geralmente é lento.

Considerando o mesmo reator como sendo 16 reatores PFR's em série, foram obtidos os valores de atividade em diferentes trechos, podendo concluir que ocorre forte desativação nas primeiras posições axiais do reator, ou seja, a desativação não ocorre de maneira homogênea. Este resultado fortalece a hipótese que a queda da temperatura nas posições axiais iniciais, pode favorecer a deposição de carbono. Nesse caso, para evitar que a reação entre na

região em que sua temperatura propicie a deposição, o sistema de troca térmica do reator, nas primeiras posições axiais, deve prever esse efeito no seu dimensionamento, a fim de minimizar a queda da temperatura durante a reação.

O modelo de desativação por sinterização, com ordem de desativação igual a 1, não apresentou um bom ajuste quando se comparado ao de ordem 2, que foi o melhor resultado, com a constante de desativação de $1{,}28 \cdot 10^{-6}$ e $1{,}3 \cdot 10^{-6}$ s^{-1}, para os modelos cinéticos 1 e 2, respectivamente. Comparando os modelos de desativação, o modelo de *fouling* apresentou melhor ajuste aos dados do início do processo, em que ocorreu fortemente a desativação.

Ambos os modelos de desativação representaram o processo de desativação do catalisador $Cu/ZnO/Al_2O_3$ na reação de metanol com vapor d'água com um bom nível de assertividade, porém, como hipótese, a causa mais provável da desativação foi à deposição de coque/carbono, devido à rápida queda da atividade em períodos curtos de tempo, visto que, a sinterização geralmente é um processo que ocorre em anos, além do fato da temperatura máxima, 533 K, ser razoavelmente baixa. Além disso, a desativação ocorreu no início do reator, região onde apresentou os menores valores de temperatura, desfavorecendo a possibilidade da desativação ser causada por um processo de sinterização.

Como sugestão para trabalhos futuros, seria interessante realizar a reação de reforma a vapor do metanol utilizando catalisador comercial de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ na mesma faixa de temperatura e pressão, por um longo período. Isto permitiria colher amostra do leito catalítico, em diferentes instantes de tempo, e realizar análise de espectroscopia de fotoelétrons de raios X e termogravimétrica para o catalisador. Além disso, o catalisador desativado poderia passar por um processo de calcinação e verificar se sua atividade voltaria ao valor inicial, o que indicaria o carbono como causa da desativação. Do ponto de vista cinético, uma técnica de RMN monitorando o reator durante toda a reação, poderia fornecer informações importantes para desvendar o mecanismo cinético da reforma a vapor do metanol.

REFERÊNCIAS

AGARWAL, V.; PATEL, S.; PANT, K.K. H_2 production by steam reforming of methanol over $Cu/ZnO/Al_2O_3$ catalysts: transient deactivation kinetics modeling. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, p. 155-164, 2005.

AGRELL, J.; BIRGERSSON, H.; BOUTONNET, M. Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al2O3 catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation. **Journal of Power Sources,** v. 106, p. 249-257, 2002.

ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**, v. 163, p. 3-9, 2011.

AMPHLETT, J.C.; EVANS, M.J.; JONES, R.A.; MANN, R.F.; WEIR, R.D. Hydrogen Production by the Catalytic Stem Reforming of Methanol. Part I: The Thermodynamics. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 59, p. 720-727, 1981.

AMPHLETT, J.C.; EVANS, M.J.; MANN, R.F.; WEIR, R.D. Hydrogen Production by the Catalytic Steam Reforming of Methanol Part 2: Kinetics of Methanol Decomposition Using Girdler G66B Catalyst. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 63, p. 605-611, 1985.

AMPHLETT, J.C.; MANN, R.F.; PEPPLEY, B.A.; THURGOO, C.P. A deactivation model for methanol-steam reformation on $Cu/ZnO/Al_2O_3$catalyst for optimizing the production of fuel-cell hydrogen. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 139, p. 205-212, 2001.

AVCI, A.K.; ÖNSAN, Z.L. Catalysts. **Comprehensive Energy Systems**, v. 2, p.475-523, 2018.

BARTHOLOMEW, C.A. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysts A: General**, v. 212, p. 17-60, 2001.

BECKER, C. From Langmuir to Ertl: The "Nobel" History of the Surface Science Approach to Heterogeneous Catalysis. *In*: WANDELT, K. **Encyclopedia of interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry**. Marseilee: Elsevier, 2018. p. 99-106.

BREEN, J.P.; ROSS, H.R. Methanol reforming for fuel-cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts. **Catalysis Today**, v. 51, p. 521-533, 1999.

CONANT, T.; KARIM, A.M.; LEBARBIER, V.; WANG, Y.; GIRDSDIES, R.; SCHLOGL, R.; DATYE, A. Stability of bimetallic Pd-Zn catalysts for the steam reforming of methanol. **Journal of Catalysis,** v. 257, p.64-70, 2008.

DEVRED, P.; DULGHERU, P.; KRUSE, N. Elementary Steps in Heterogeneous Catalysis**.** **Comprehensive Inorganic Chemistry II: From Elements to Applications**, v. 7, p. 7-38, 2013.

FIGUEIREDO, J. L; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. 3. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2015. p. 24-33.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

FORNARI, A.C.; OLIVEIRA, J.H.; PIMENTA, J.L.C.W.; SANTOS, O.A.A.; JORGE, L.M.M. INLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DE CATALISADORES CuO-ZnO-Al_2O_3 NA REFORMA A VAPOR DE METANOL. *In*: COBEQ, 22, 2018, São Paulo. São Paulo: Blucher, 2018. p. 2355-2358.

FORZATTI, P.; LIETTI, L. Catalyst deactivation. **Catalysis Today**, v. 52, p. 165-181, 1999.

GIUDICI, R.; DERENZO, S.; POÇO, J.G.R. Análise de dados cinéticos em reatores não isotérmicos. *In*: SIMPÓSIO IBERO AMERICANO DE CATÁLISE, 12, 1990, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: IBP, v.1, 1990. p. 505-516.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F.R. DEACTIVATION AND REGENERATION OF SOLID CATALYSTS. In: **Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts.** v. 9, p. 3-18. London: Imperial College Press, 2011.

JEONG, H.; KIM, K.; KIM, T.H.; KO, C.H.; PARK, H.C.; SONG, I.K. Hydrogen production by steam reforming of methanol in a micro-channel reactor coated with Cu/ZnO/ZrO_2/Al_2O_3 catalyst. **Journal of Power Sources,** v.159, p. 1296-1299, 2006.

JIANG, C.J.; TRIMM, D.L.; WAINWRIGHT, M.S. Kinetic mechanism for the reaction between methanol and water over a Cu/ZnO/Al_2O_3 catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 97, p. 145-158, 1993.

JONES, S.D.; NEAL, L.M; HAGELIN-WEAVER, H.E. Steam reforming of methanol using Cu-ZnO catalysts supported on nanoparticle alumina. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.84, p. 631-642, 2008.

LEE, J.K.; KO, J.B.; KIM, D.H. Methanol steam reforming over Cu/ZnO/Al_2O_3 catalyst: kinetics and effectiveness factor. **Applied Catalysts A: General,** v. 278, p. 25-35, 2004.

LEVENSPIEL, O. Experimental Search for a simple Rate Equation to Describe Deactivating Porous Catalyst Particles. **Journal of Catalysis,** v. 25, p. 265-272,1972.

LIU, Y.; HAYAKAWA,T.; TSUNODA, T.; SUZUKI, K.; HAMAKAWA, S.; MURATA, K.; SHIOZAKI, R.; ISHII, T. Steam reforming of methanol over Cu/CeO_2 catalysts studied in comparison with Cu/ZnO and CU/Zn(Al)O catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 22, p. 205-213, 2003.

LYTKINA, A.A.; OREKHOVA, N.V.; ERMILOVA, M.M.; BELENOV, S.V.; GUTERMAN, V.E.; EFIMOV, M.N.; YAROSLAVTSEV, A.B. Bimetallic carbon nanocatalysts for methanol steam reforming in conventional and membrane reactors. **Catalysis Today**, v. 268, p. 60-67, 2016.

LYTKINA, A.A.; OREKHOVA, N.V.; YAROSLAVTSEV, A.B. Catalysts for the Steam Reforming and Electrochemical Oxidation of Methanol**. Inorganic Materials**, v. 54, p. 1315-1329, 2018.

MATSUMURA, Y.; ISHIBE, H. High temperature steam reforming of methanol over Cu/ZnO/ZrO_2. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.91, p. 524-532, 2009.

MOULIJIN, J.A.; DIEPEN, A.E.V.; KAPTEIJN, F. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do?. **Applied Catalysis A: General**, v. 279, p. 155-164, 2001.

MOULIJIN, J.A.; DIEPEN, A.E.V.; KAPTEIJN, F. Activity Loss. In: ERTL, G. et al. **Handbook of Heterogeneous Catalysis**. 2. ed. v. 4, p. 1829-1850. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.

PEPPLEY, B.A; AMPHLETT, J.C.; KEARNS, L.M.; MANN, R.F. Methanol-Steam on Cu/ZnO/Al2O3 catalysts. Part 2. A comprehensive Kinect model. **Applied Catalysis A: General**, v.179, p. 31-49, 1999.

PURNAMA, H.; RESSLER, T.; JENTOFT, R. E.; SOERIJANTO, H.; SCHLÖGL, R.; SCHOMÄCKER, R. CO formation/selectivity for steam reforming of methanol with a commercial CuO/ZnO/Al_2O_3 catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 259, n. 1, p. 83-94, 2004.

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; SHERWOOD, T.K. **The properties of gases and liquids**. 3. ed. New York, Mc Graw-Hill, 1977.

RIBEIRO, T.R.; FERREIRA NETO, J.N.; TAKANO, C.; POÇO, J.G.R; KOLBEINSEN, L.; RINGALEN, E. C-O-H_2 Ternary Diagram for Evaluation of carbon Activity in CH_4-containing gas mixtures. A ser publicado.

SÁ, S.; SOUSA, J. M; MENDES, A. Steam reforming of methanol over a CuO/ZnO/Al_2O_3 catalyst, part I: Kinetic modelling. **Chemical Engineering Science**, v. 66, p. 4913-4921, 2011.

SÁ, S.; SILVA H.; BRANDÃO, L.; SOUSA, J. M; MENDES, A. Catalysts for methanol steam reforming – a review. **Applied Catalysts B: Environmental**, v. 99, p. 43-57, 2010.

SANTACESARIA, E.; CARRÁ, S. Kinetics of catalytic steam reforming of methanol in a cstr reactor. **Applied Catalysis**, v.5, p. 345-358, 1983.

SHISHIDO, T.; YAMAMOTO, Y.; MORIOKA, H.; TAKAKI, K.; TAKEHIRA, K. Active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al_2O_3 catalysts prepared by homogeneous precipitation method in steam reforming of methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 263, p. 249-253, 2004.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. **Introdução à Termodinâmica de Engenharia Química.** 7.ed. Rio de Janeiro: LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2007. p. 514-516, 2007.

TAKAHASHI, K.; IWASA, N. Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals. **Catalysis Today**, v. 36, p. 45-56, 1997.

TAKAHASHI, K.; TAKEZAWA, N.; KOBAYASHI, H. THE MECHANISM OF STEAM REFORMING OF METHANOL OVER A COPPER-SILICA CATALYST. **Applied Catalysis**, v.2, p. 363-366, 1982.

TWIGG, M. V.; SPENCER, M. S. Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 212, p. 161-174, 2005.

VALDÉS-SOLÍS, T.; MARBÁN, G.; FUERTES, A.B. Nanoside catalysts for the production of hydrogen by methanol steam reforming. **Catalysis Today**, v. 116, p. 354-360, 2006.

VAZZOLER, A. **CÁLCULO DE REATORES CATALÍTICOS GÁS-SÓLIDO**: Cinética heterogênea e fenômenos de transferência. v. 1. 1. ed. Vitória: edição do autor, 2019.

VICENTINI, V.P. Study of CuZn catalyst for methanol steam reforming. *In*: Actas do 9º Simpósio Ibero americano de Catálise, Lisboa, 1984.

VICENTINI, V.P. Reforma de metanol com vapor para a produção de hidrogênio. *In*: SEMINÁRIO DE CATÁLISE, 2, 1983, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: IBP:1983, v.1. p. 32-53.

VICENTINI, V.P.; SCHMAL, M. Steam Reforming Methanol over a copper-zinc catalyst. *In*: PROCEEDINGS OF THE ICI CATALYST SYMPOSIUM, 1, 1985, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro, n.p.

VOORHIES, A. CARBON FORMATION IN CATALYTIC CRACKING. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 37, p.318-322, 1945.

WAN, Y.; ZHOU, Z.; CHENG, Z. Hydrogen production from steam reforming of methanol over $CuO/ZnO/Al_2O_3$ catalysts: Catalytic performance and kinect modeling. **Chinese Journal of Chemical Engineering,** v. 24, p. 1186-1194, 2016.

APÊNDICE A – CÓDIGO NO MATLAB®

```
% Modelo cinético 1
function f= erro(x);
t_exp=[ 0 532; 1.7 505; 6.7 513; 11.7 523; 16.7 528; 21.7 533; 26.7 533; 31.7 533; 36.7 533;
41.7 533; 46.7 534; 51.7 534; 56.7 534; 61.7 534; 66.7 534; 71.7 534; 76.7 534];
PI=[2.2155e-04; 3.3233e-04; 0; 0; 533.15];  %(Metanol;Água;H2;CO2;Temperatura)
tspan=[0 0.156]; %Volume [L]
[t,W]=ode23s(@PFROtim,tspan,PI);
t = 10*t/(pi*0.157^2/4);
n = length(t);
n_exp = length(t_exp);
Z = zeros(n_exp,1);
Z(1) = W(1,5);
for i = 2:n_exp
   j = 2;
   while (t(j)<t_exp(i,1))&(j<n)
      j = j+1;
   end
   Z(i) = (t_exp(i,1)-t(j-1))*(W(j,5)-W(j-1,5))/(t(j)-t(j-1))+W(j-1,5);
end
 f=(t_exp(:,2)-Z)'*(t_exp(:,2)-Z)

 function [dXdt]= PFROtim(t,X)
% X:F/T
% t:VOLUME
% espécie A:CH3OH
% espécie B:H2O
% espécie C:H2
% espécie D:CO2

 % PARÂMETROS DE ENTRADA

KA1=21.152;        % Constante da espécie A para cálculo do CP [J/mol*K]
```

```
KA2=70.924e-3;    % Constante da espécie A para cálculo do CP [J/mol*K]
KA3=25.870e-6;    % Constante da espécie A para cálculo do CP [J/mol*K]
KA4=-2.852e-8;    % Constante da espécie A para cálculo do CP [J/mol*K]

KB1=32.243;       % Constante da espécie B para cálculo do CP [J/mol*K]
KB2=19.238e-4;    % Constante da espécie B para cálculo do CP [J/mol*K]
KB3=10.555e-6;    % Constante da espécie B para cálculo do CP [J/mol*K]
KB4=-3.596e-9;    % Constante da espécie B para cálculo do CP [J/mol*K]

KC1=27.143;       % Constante da espécie C para cálculo do CP [J/mol*K]
KC2=92.738e-4;    % Constante da espécie C para cálculo do CP [J/mol*K]
KC3=-1.381e-5;    % Constante da espécie C para cálculo do CP [J/mol*K]
KC4=76.451e-10;   % Constante da espécie C para cálculo do CP [J/mol*K]

KD1=19.795;       % Constante da espécie D para cálculo do CP [J/mol*K]
KD2=73.436e-3;    % Constante da espécie D para cálculo do CP [J/mol*K]
KD3=-5.602e-5;    % Constante da espécie D para cálculo do CP [J/mol*K]
KD4=17.153e-9;    % Constante da espécie D para cálculo do CP [J/mol*K]

MMA=32.04;        % Massa Molar da espécie A [g/mol] CH3OH
MMB=18.01;        % Massa Molar da espécie B [g/mol] H2O
MMC=2.02;         % Massa Molar da espécie C [g/mol] H2
MMD=44.01;        % Massa Molar da espécie D [g/mol] CO2

D=0.0157;         % Diâmetro do reator em m
U=0.5955*x(1);    % Coeficiente global de transferência de calor [kJ/m².s.K]
FT=5.5394e-4;     % Vazão molar total [mol/s]
v0=45.3175/3600;  % Vazão volumétrica  [L/s]
T0=533.15;        % Temperatura da corrente de entrada no reator [K]
P0 = 202; %       % [kPa]
Ta=533.15;        % Temperatura da parede [K]
EaR=7346;         % [K]
k0=4.45e6*x(2);   % constante pré exponencial [s^-1]
DeltaHRo=49; % Delta H de reação [kJ/mol]
```

```
 R = 8.314;
CT0 = P0/(R*T0);
yA0 = 0.4;

% EQUAÇÕES DE SUPORTE
CPA=(KA1+ KA2*X(5)+KA3*(X(5)^2)+KA4*(X(5)^3))/1000;  %[kJ/mol*K]
CPB=(KB1+ KB2*X(5)+KB3*(X(5)^2)+KB4*(X(5)^3))/1000;   %[kJ/mol*K]
CPC=(KC1+ KC2*X(5)+KC3*(X(5)^2)+KC4*(X(5)^3))/1000;   %[kJ/mol*K]
CPD=(KD1+ KD2*X(5)+KD3*(X(5)^2)+KD4*(X(5)^3))/1000;  %[kJ/mol*K]
DELTACPMEDIO= CPD+3*CPC-CPB-CPA;                      %[kJ/mol*K]
a=4/D; % Área de troca térmica por unidade de volume do tubo
FT = sum(X(1:4));
PA=(X(1)/FT)*P0;
PB=(X(2)/FT)*P0;
PC=(X(3)/FT)*P0;
PD=(X(4)/FT)*P0;

 % CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM:
k=k0*exp(-EaR/X(5));
rA=-k*CT0*(X(1)/FT)*(T0/X(5));

 % BALANÇO MOLAR
dXdt(1,:)= rA;          % METANOL
dXdt(2,:)= rA;          % ÁGUA
dXdt(3,:)= -3*rA;       % HIDROGÊNIO
dXdt(4,:)= -rA;         % DIÓXIDO DE CARBONO

% BALANÇO DE ENERGIA
Tref = 298; % temperatura de referência [K]
DeltaHR = DeltaHRo + DELTACPMEDIO*(X(5)-Tref);
dXdt(5,:)=
(U*a*(Ta-X(5))*1e3+(rA)*(DeltaHR))/(X(1)*CPA+X(2)*CPB+X(3)*CPC+X(4)*CPD);
 end
end
```

```
% Modelo cinético 2

function f= erro(x);
t_exp=[0 532; 1.7 505; 6.7 513; 11.7 523; 16.7 528; 21.7 533; 26.7 533; 31.7 533; 36.7 533;
41.7 533; 46.7 534; 51.7 534; 56.7 534; 61.7 534; 66.7 534; 71.7 534; 76.7 534];
tspan=[0 0.156]; %Volume [L]

PI=[0.0002331; 0.0003497; 0; 0;0; 533.15];
%PI=[0.0002188; 0.0003282; 0; 0;0; 533.15];
%PI=[0.0002203; 0.0003305; 0; 0;0; 533.15];
%PI=[0.0002157; 0.0003235; 0; 0;0; 533.15];
%PI=[0.0002139; 0.0003208; 0; 0;0; 533.15];
%PI=[0.0002245; 0.0003367; 0; 0;0; 533.15];
%PI=[0.0002113; 0.0003169; 0; 0;0; 533.15];
%PI=[0.0002224; 0.0003336; 0; 0;0; 533.15];
%PI=[0.0002325; 0.0003487; 0; 0;0; 533.15];
%PI=[0.0002145; 0.0003218; 0; 0;0; 533.15]

 [t,W]=ode23s(@PFROtim,tspan,PI);
t = 10*t/(pi*0.157^2/4);
n = length(t);
n_exp = length(t_exp);
Z = zeros(n_exp,1);
Z(1) = W(1,6);
for i = 2:n_exp
   j = 2;
   while (t(j)<t_exp(i,1))&(j<n)
      j = j+1;
   end
   Z(i) = (t_exp(i,1)-t(j-1))*(W(j,6)-W(j-1,6))/(t(j)-t(j-1))+W(j-1,6);
end

f=(t_exp(:,2)-Z)'*(t_exp(:,2)-Z)
```

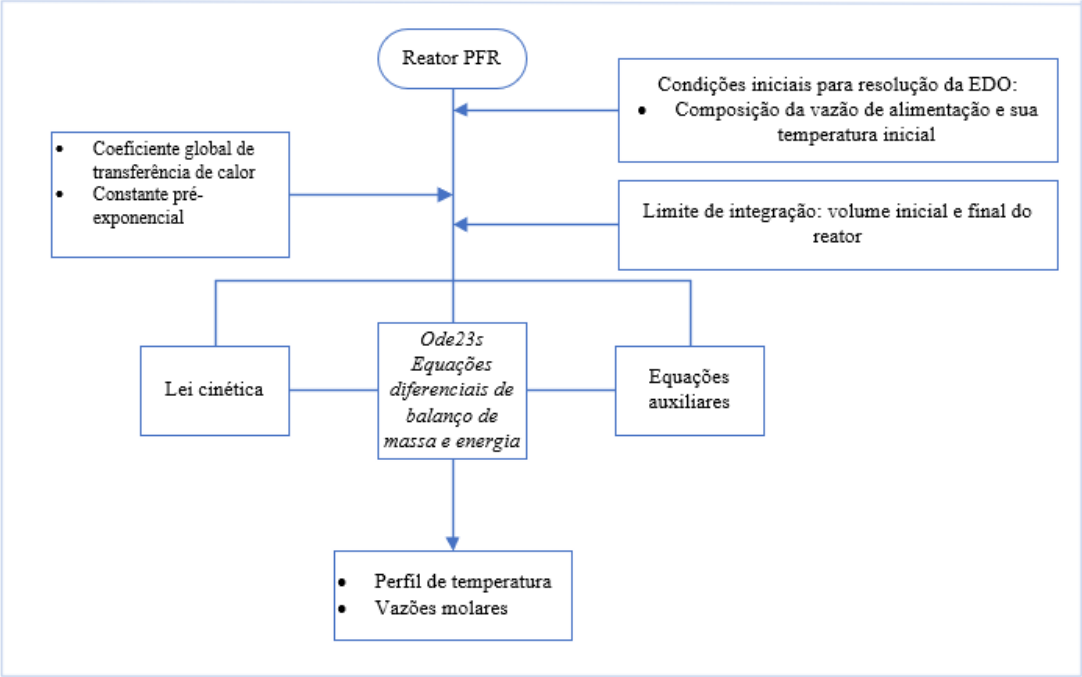
```
 function [dXdt]= PFROtim(t,X)
% X:F/T
% t:VOLUME
% espécie A:CH3OH
% espécie B:H2O
% espécie C:H2
% espécie D:CO2
 % espécie E: CO

% Parâmetros de entrada

KA1=21.152;          % Constante da espécie A p/cálculo CP [J/mol*K]
KA2=70.924e-3;       % Constante da espécie A p/cálculo CP [J/mol*K]
KA3=25.870e-6;       % Constante da espécie A p/cálculo CP [J/mol*K]
KA4=-2.852e-8;       % Constante da espécie A p/cálculo CP [J/mol*K]

 KB1=32.243;         % Constante da espécie B p/cálculo CP [J/mol*K]
KB2=19.238e-4;       % Constante da espécie B p/cálculo CP [J/mol*K]
KB3=10.555e-6;       % Constante da espécie B p/cálculo CP [J/mol*K]
KB4=-3.596e-9;       % Constante da espécie B p/cálculo CP [J/mol*K]

KC1=27.143;          % Constante da espécie C p/cálculo CP [J/mol*K]
KC2=92.738e-4;       % Constante da espécie C p/cálculo CP [J/mol*K]
KC3=-1.381e-5;       % Constante da espécie C p/cálculo CP [J/mol*K]
KC4=76.451e-10;      % Constante da espécie C p/cálculo CP [J/mol*K]

 KD1=19.795;         % Constante da espécie D p/cálculo CP [J/mol*K]
KD2=73.436e-3;       % Constante da espécie D p/cálculo CP [J/mol*K]
KD3=-5.602e-5;       % Constante da espécie D p/cálculo CP [J/mol*K]
KD4=17.153e-9;       % Constante da espécie D p/cálculo CP [J/mol*K]

KE1=13.980;          % Constante da espécie D p/cálculo CP [J/mol*K]
KE2=20.256e-02;      % Constante da espécie D p/cálculo CP [J/mol*K]
```

```
KE3=1.625e-04;        % Constante da espécie D p/cálculo CP [J/mol*K]
KE4=45.134e-09;     % Constante da espécie D p/cálculo CP [J/mol*K]

 MMA=32.04;           % Massa Molar da espécie A [g/mol] CH3OH
MMB=18.01;            % Massa Molar da espécie B [g/mol] H2O
MMC=2.02;             % Massa Molar da espécie C [g/mol] H2
MMD=44.01;            % Massa Molar da espécie D [g/mol] CO2
MME=28;               % Massa Molar da espécie E [g/mol] CO

 D=0.0157;            % Diâmetro do reator em m
U=0.5955*x(1);        % Coeficiente global de transferência de calor [kJ/m².s.K] médio

v0=45.3175/3600;      % Vazão volumétrica  [L/s]
T0=533.15;            % Temperatura da corrente de entrada no reator [K]
P0 = 202; %           % [kPa]
Ta=533.15;            % Temperatura da parede [K]
EaR=7346;             %[K] Média 3 ensaios

DeltaHR1=49;          % Delta H de reação [kJ/mol]
DeltaHR2=41;          % Delta H de reação [kJ/mol]
R = 8.314;
CT0 = P0/(R*T0);
yA0 = 0.4;

% EQUAÇÕES DE SUPORTE

CPA=(KA1+ KA2*X(6)+KA3*(X(6)^2)+KA4*(X(6)^3))/1000;  %[kJ/mol*K]
CPB=(KB1+ KB2*X(6)+KB3*(X(6)^2)+KB4*(X(6)^3))/1000;  %[kJ/mol*K]
CPC=(KC1+ KC2*X(6)+KC3*(X(6)^2)+KC4*(X(6)^3))/1000;  %[kJ/mol*K]
CPD=(KD1+ KD2*X(6)+KD3*(X(6)^2)+KD4*(X(6)^3))/1000;  %[kJ/mol*K]
CPE=(KE1+ KE2*X(6)+KE3*(X(6)^2)+KE4*(X(6)^3))/1000; %[kJ/mol*K]

DELTACPMEDIO1= CPD+3*CPC-CPB-CPA;
DELTACPMEDIO2= CPE+CPB-CPC-CPD;                %[kJ/mol*K]
```

```
a=4/D; % Área de troca térmica por unidade de volume do tubo
FT = sum(X(1:5));

PA=(X(1)/FT)*P0;
PB=(X(2)/FT)*P0;
PC=(X(3)/FT)*P0;
PD=(X(4)/FT)*P0;
PE=(X(5)/FT)*P0;

%CINÉTICA DE PRIMEIRA ORDEM:
k0=4.45e6*0.1711*x(2); % constante pré exponencial [s^-1] médio
K1=k0*exp(-EaR/X(6));
%RSR= K1*(((CT0*(X(1)/FT)))*((CT0*(X(2)/FT))))*(T0/X(6));
RSR= +K1*CT0*(X(1)/FT)*(T0/X(6));

% REAÇÃO 2
E2=12990;
k2=6.5e10*x(3);
K2=k2*exp(-E2/X(6));
KEQ=0.0147;
K_2=(K2/KEQ)*1;
RRWGS = +(K2*(CT0*(X(3)/FT))*(CT0*(X(4)/FT))*(T0/X(6))) -
(K_2*(CT0*(X(2)/FT))*(CT0*(X(5)/FT))*(T0/X(6)));

 %Balanço Molar

dXdt(1,:)= -RSR; % METANOL
dXdt(2,:)= -RSR+RRWGS; % ÁGUA
dXdt(3,:)= +3*RSR-RRWGS; % HIDROGÊNIO
dXdt(4,:)= +RSR-RRWGS; % DIÓXIDO DE CARBONO
dXdt(5,:)= +RRWGS; % MONÓXIDO DE CARBONO

% Balando de Energia
Tref = 298; % temperatura de referência [K]
```

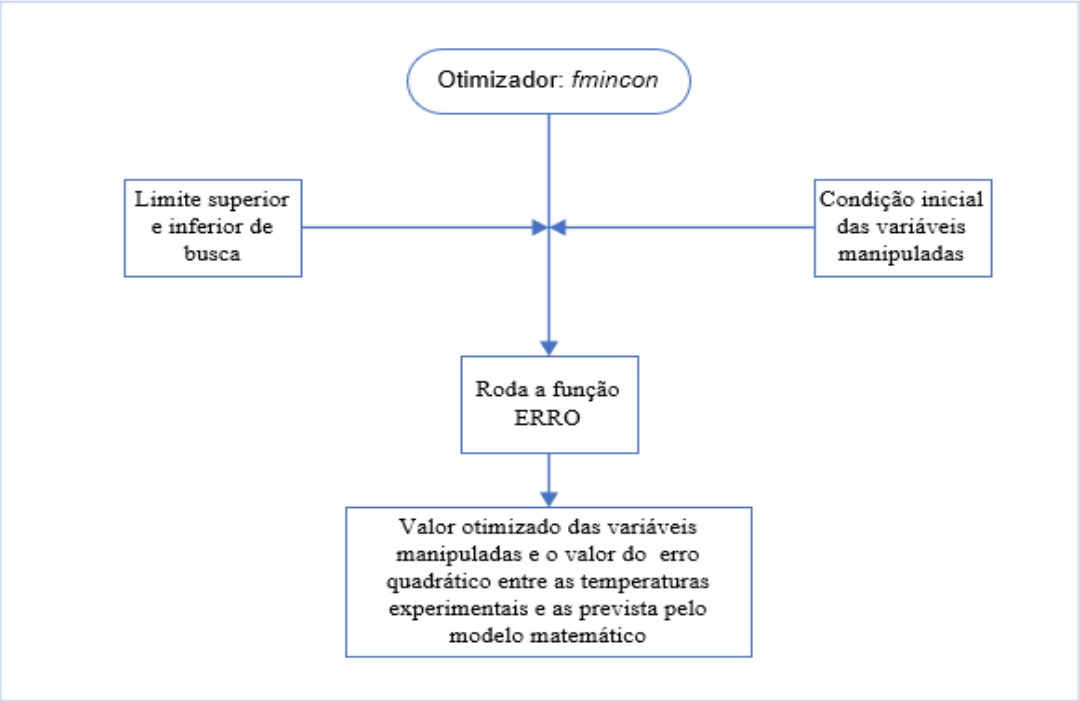
```
%DeltaHR = DeltaHRa + DeltaHRb+ DELTACPMEDIO*(X(5)-Tref);
DeltaR1=DeltaHR1+DELTACPMEDIO1*(X(6)-Tref);
DeltaR2=DeltaHR2+DELTACPMEDIO2*(X(6)-Tref);

dXdt(6,:)= (U*a*(Ta - X(6))*1e-3+(-RSR*DeltaR1)+(-
RRWGS*DeltaR2))/(X(1)*CPA+X(2)*CPB+X(3)*CPC+X(4)*CPD+X(5)*CPE);
%dXdt(6,:)=0;
 end
m=Z;

end

% Anotações Fmincon
%   c(x)<=0 Restrição não linear - Funções que retornam vetores
%   ceq(x)=0 Restrição não linear- Funções que retornam vetores
%   A.x<=b Restrição linear
%   Aeq.x= beq Restrição linear
%   lb<= x <=ub Limites das variáveis x
 %   beq e b = Vetores
%   A e Aeq = Matrizes
%   f(x) = Retorna um escalar
 x0=[];
lb=[];
ub=[];
A=[];
b=[];
Aeq=[];
beq=[];
 x=fmincon('erro',x0,A,b,Aeq,beq,lb,ub)
```

Figura 27 – Função do Reator PFR



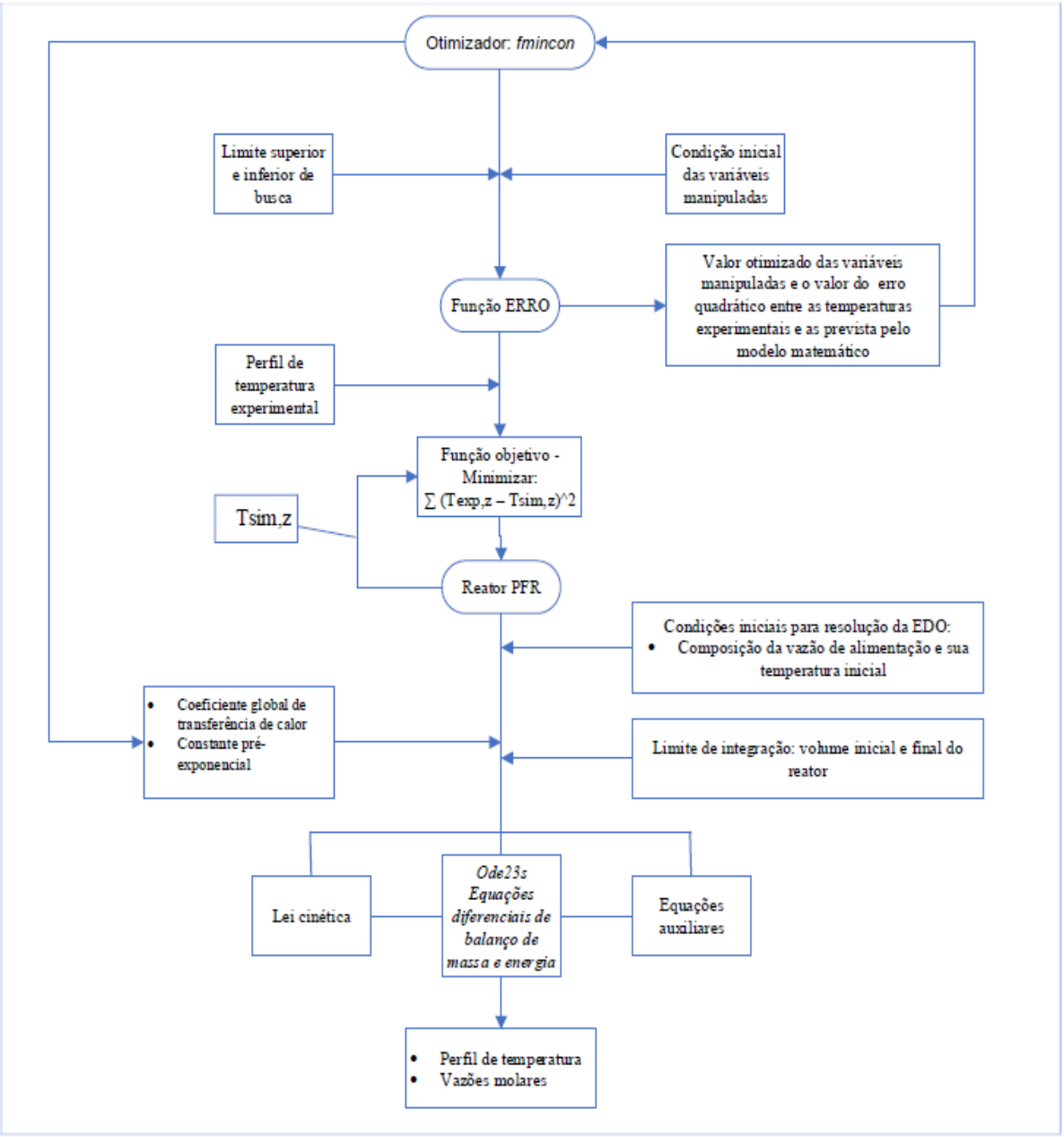
Fonte: Autor.

Figura 28 – Função *fmincon*



Fonte: Autor.

Figura 29 – Fluxograma utilizado para obter os valores otimizados de coeficiente global de transferência de calor e as constantes pré-exponenciais.

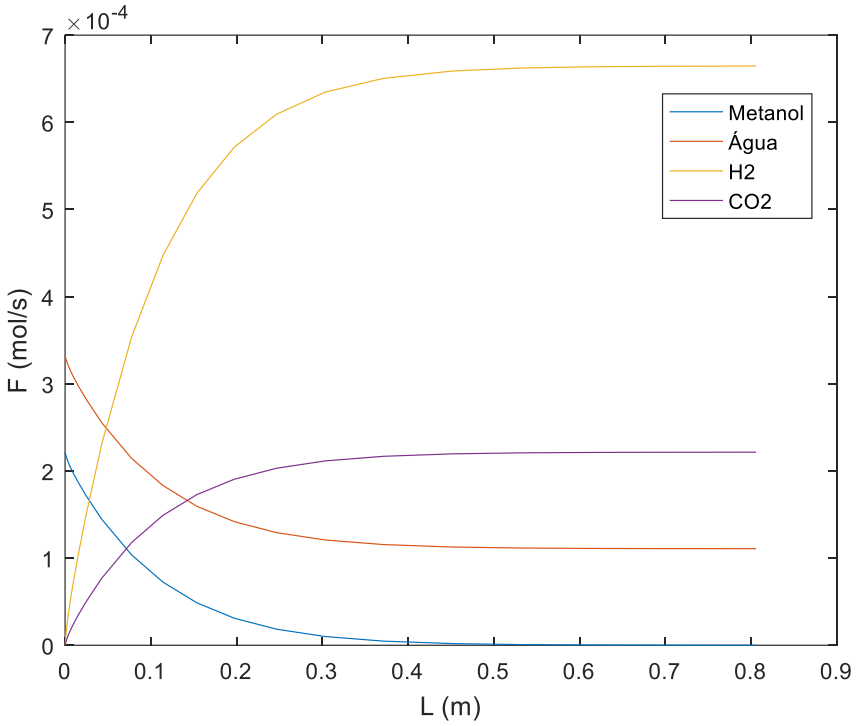


Fonte: Autor.

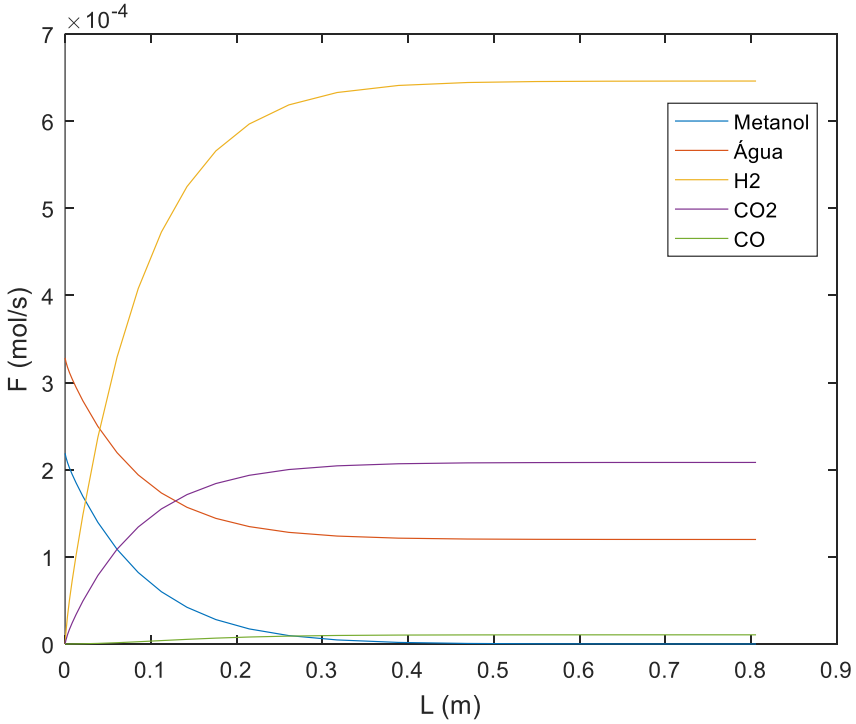
APÊNDICE B – PERFIS DE VAZÃO MOLAR EM DIFERENTES INSTANTES DE TEMPO

Figura 30 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 64 h.

Modelo 1



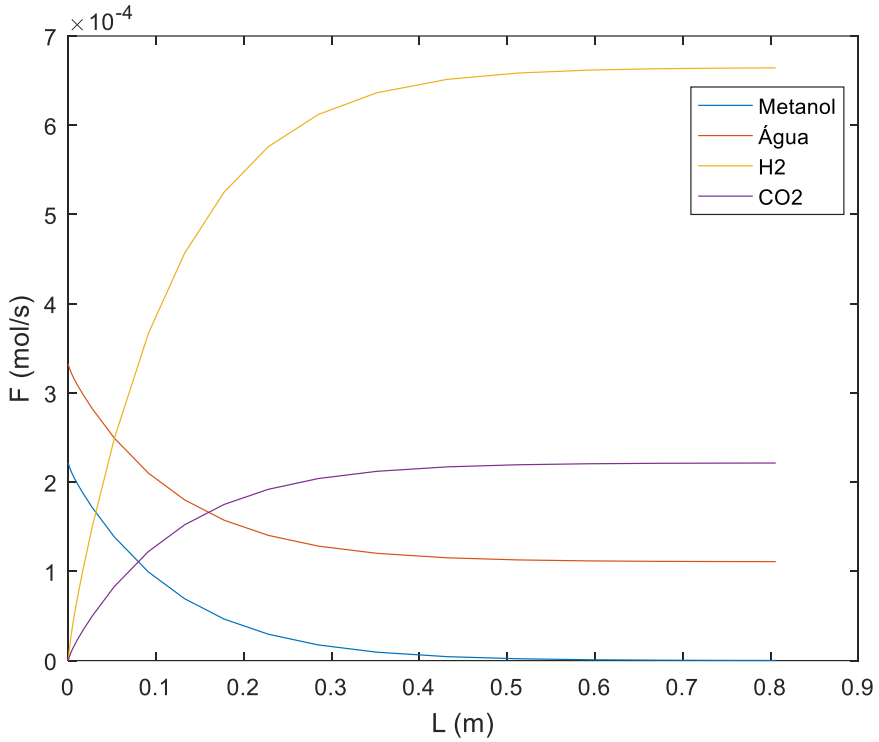
Modelo 2



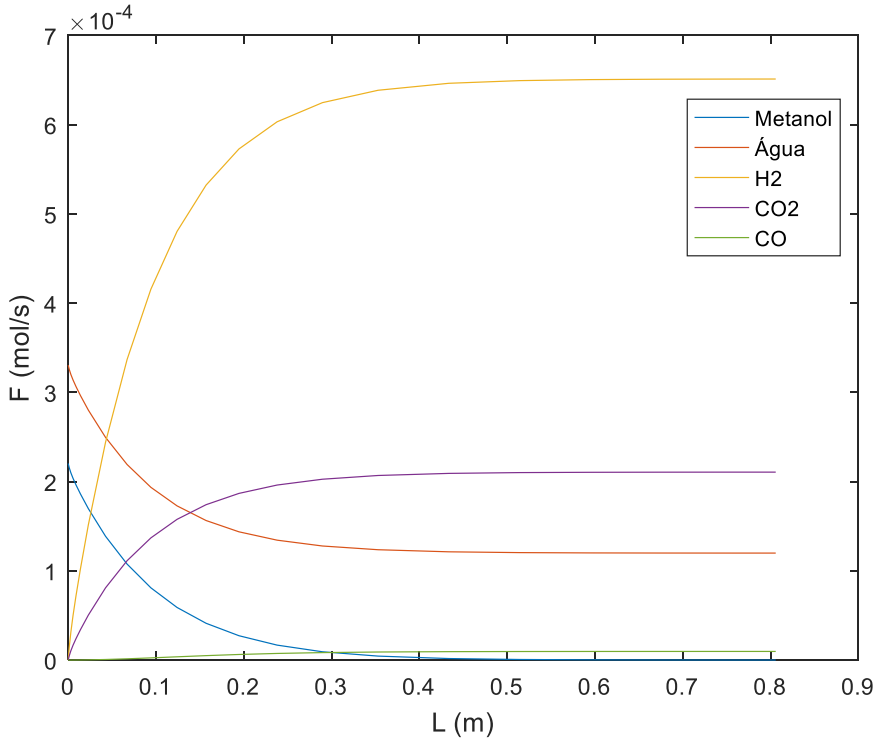
Fonte: Autor.

Figura 31 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 161 h.

Modelo 1



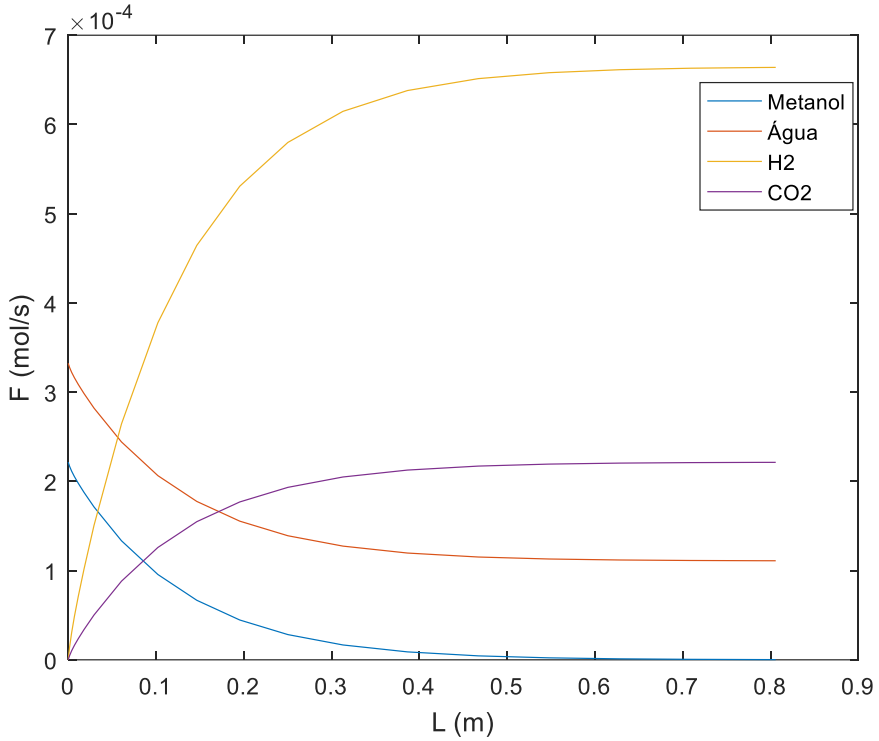
Modelo 2



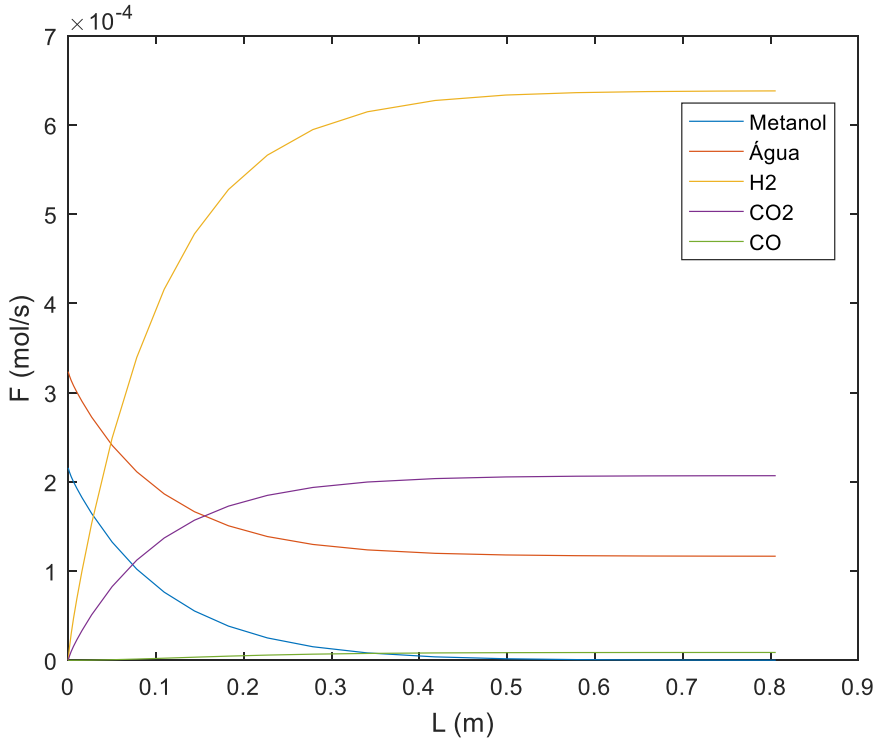
Fonte: Autor.

Figura 32 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 278,5 h.

Modelo 1



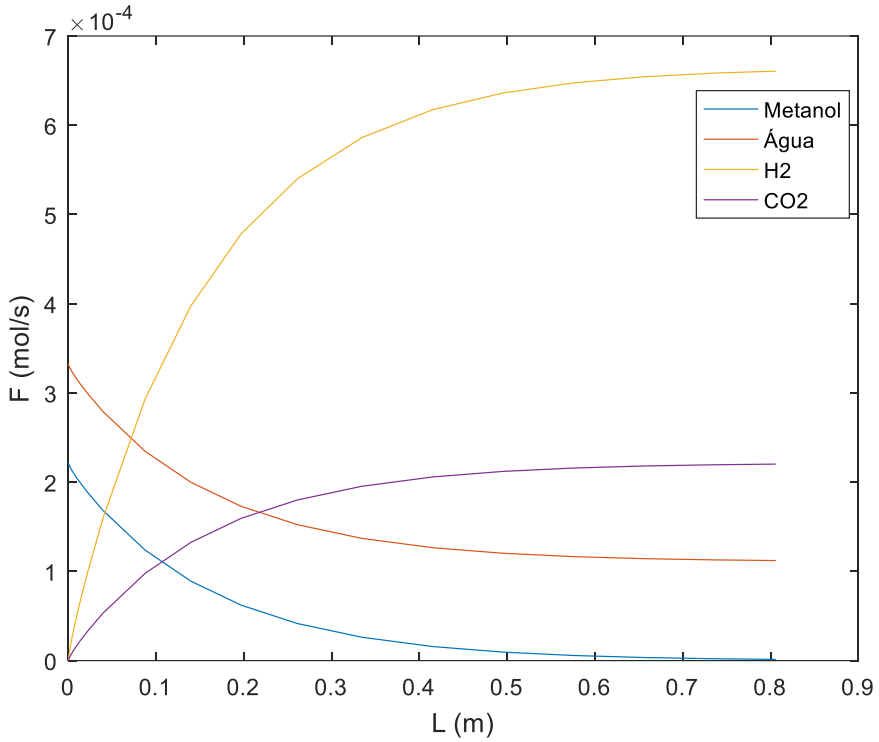
Modelo 2



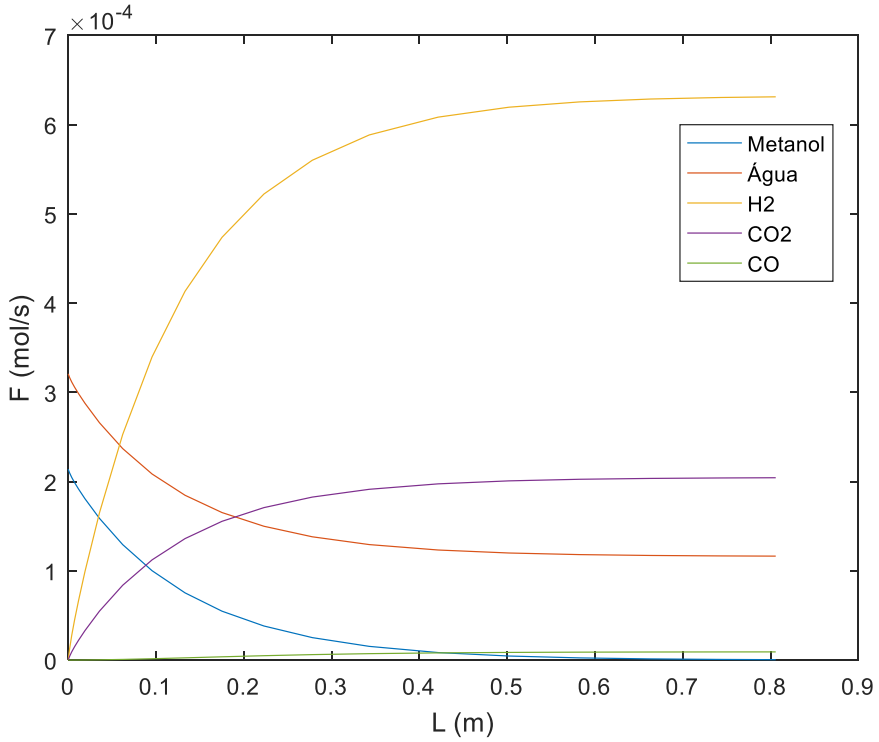
Fonte: Autor.

Figura 33 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 374,5 h.

Modelo 1



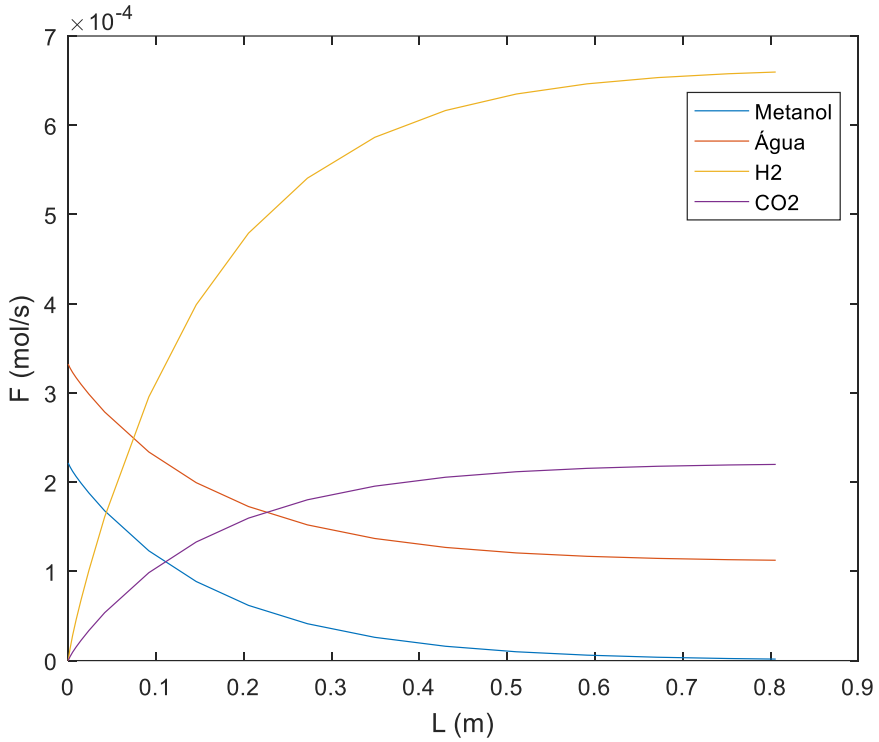
Modelo 2



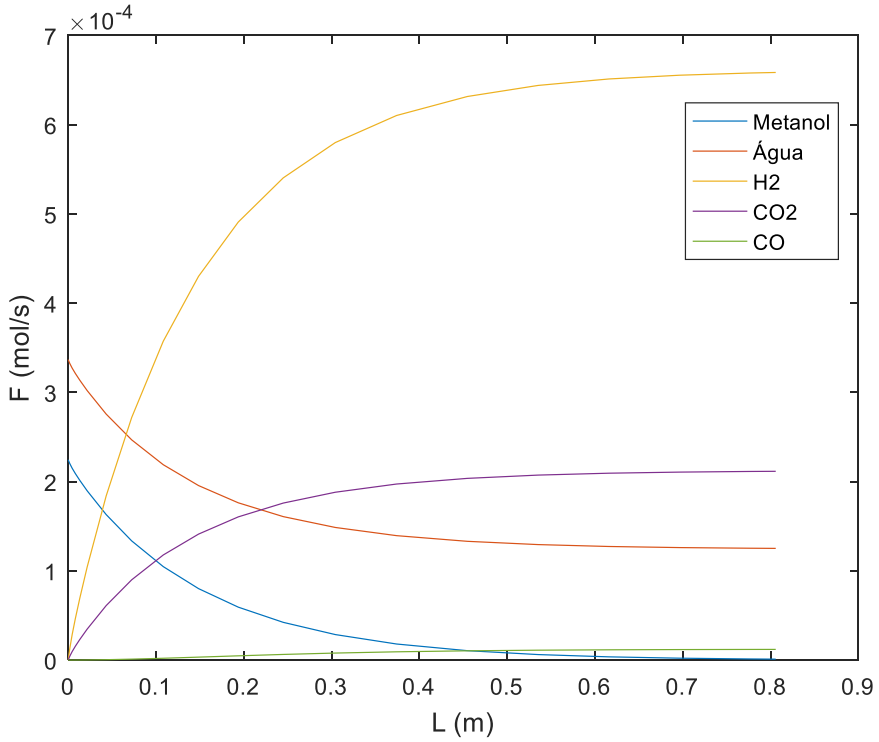
Fonte: Autor.

Figura 34 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 454,5 h.

Modelo 1



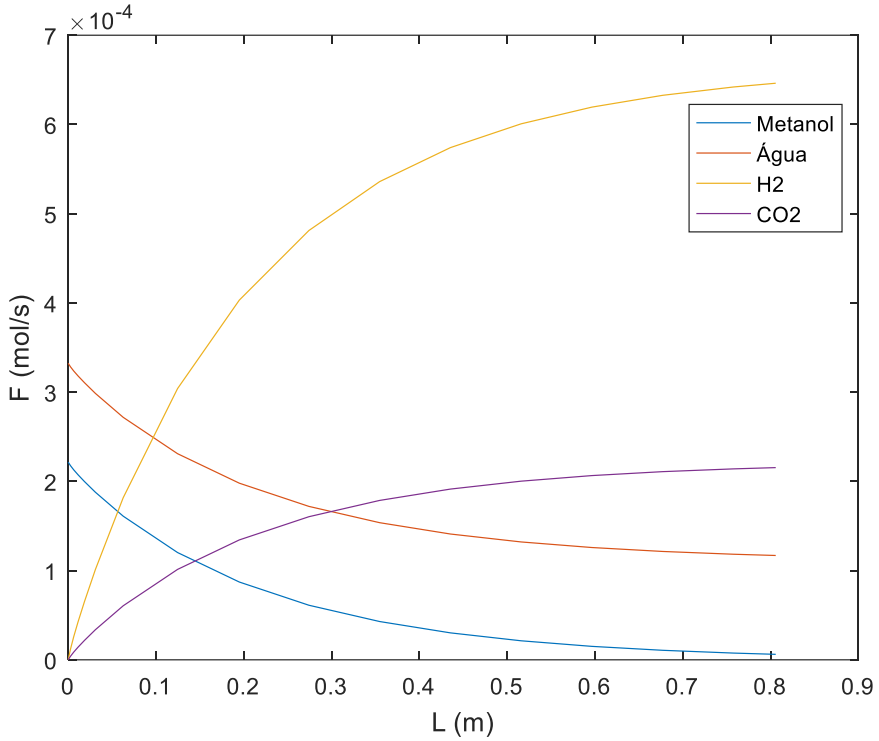
Modelo 2



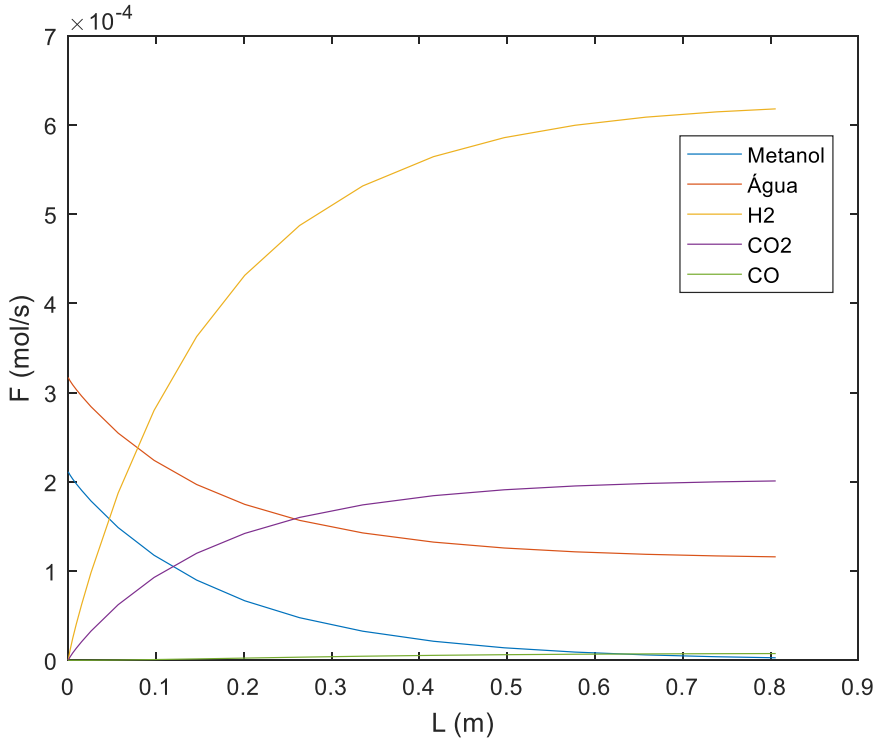
Fonte: Autor.

Figura 35 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 542,5 h.

Modelo 1



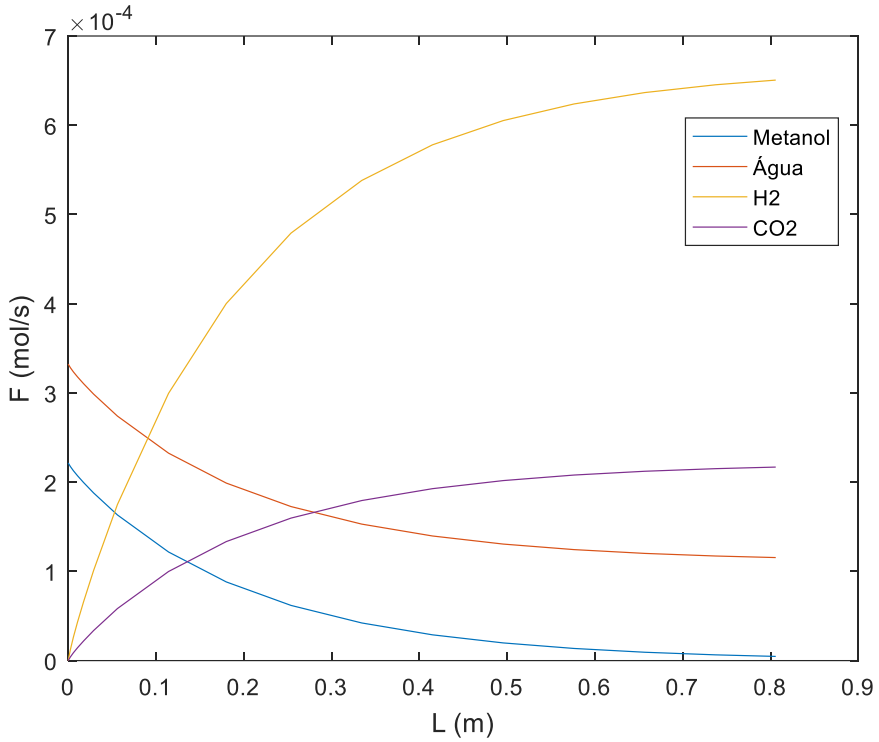
Modelo 2



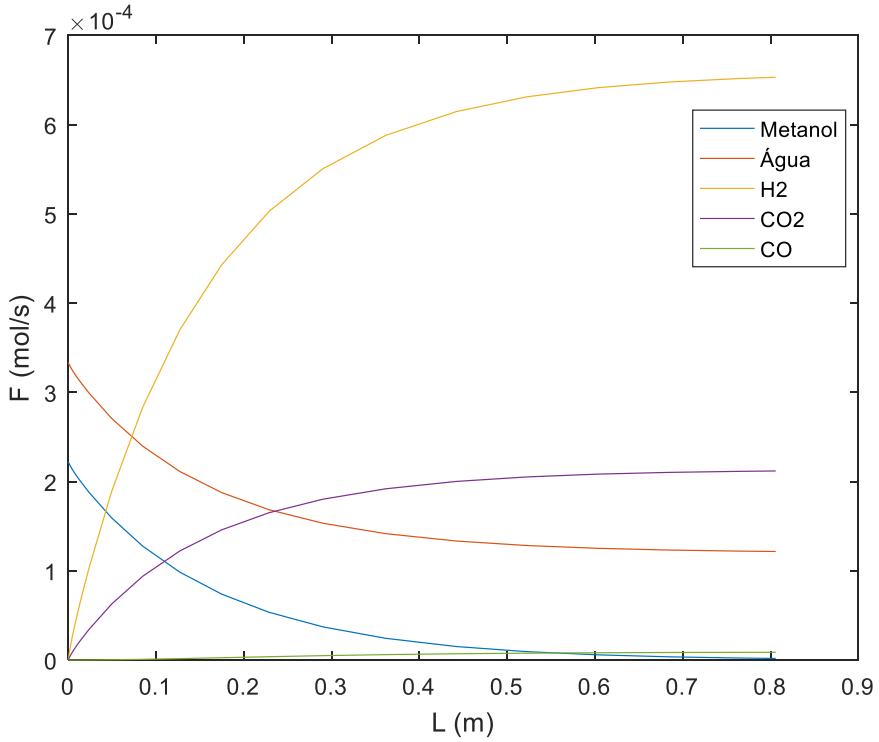
Fonte: Autor.

Figura 36 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 614,5 h.

Modelo 1



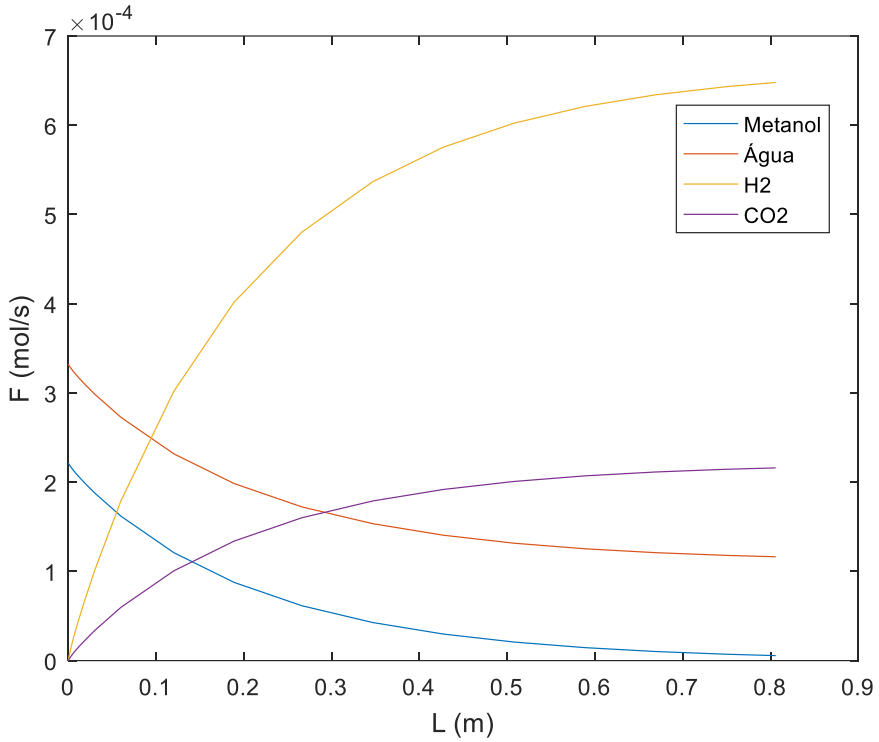
Modelo 2



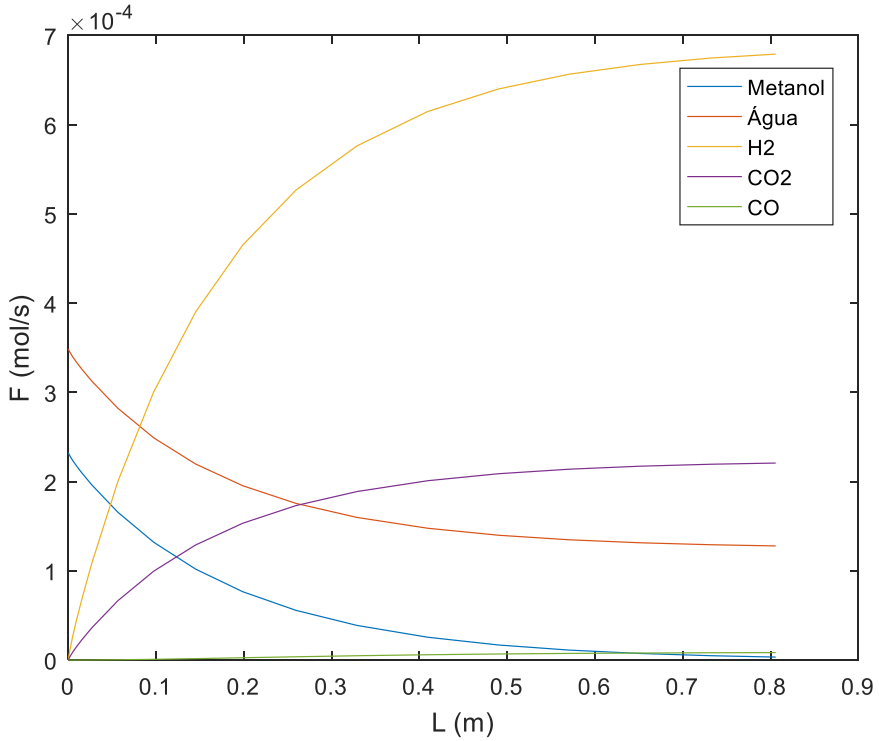
Fonte: Autor.

Figura 37 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 638,5 h.

Modelo 1



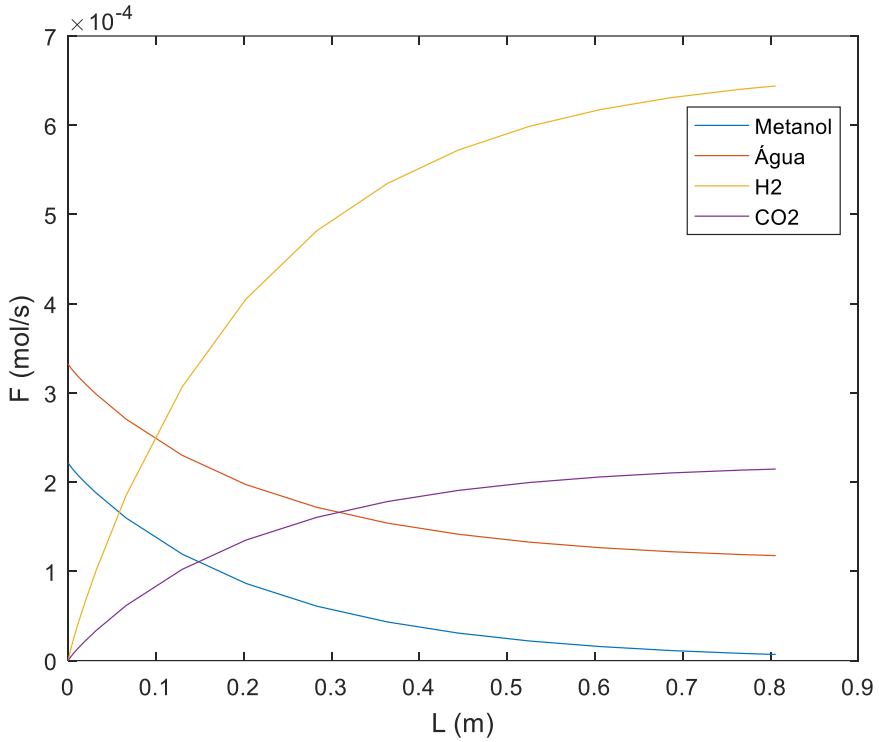
Modelo 2



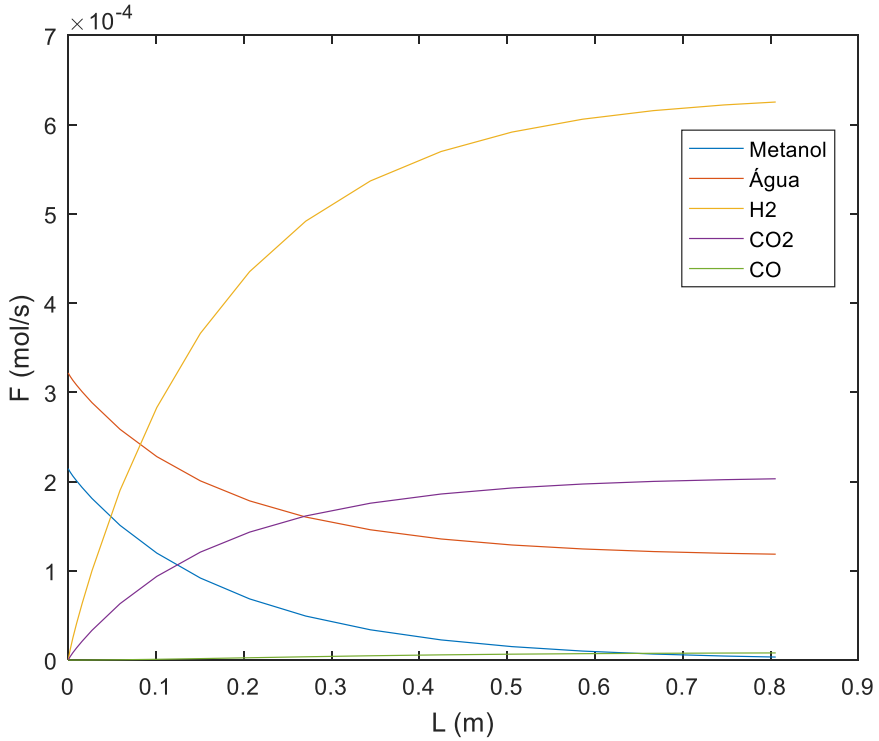
Fonte: Autor.

Figura 38 – Perfil de vazão molar no tempo igual a 678,5 h.

Modelo 1



Modelo 2



Fonte: Autor.

ANEXO A – DADOS EXPERIMENTAIS E ARTIGO

Dados obtidos na reforma a vapor do metanol utilizando um catalisador de $Cu/ZnO/Al_2O_3$

Horas de	Fmet.Alim	FH2O.Alim	L (cm)																		nH2.saída	nCO.saída	nCO2.saída
Teste	(gmol/h)	(gmol/h)	3.3	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	(gmol/h)	(gmol/h)	(gmol/h)
2,5	0,83	1,25	260	259	240	249	250	251	258	259	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	2,46	0,056	0,80
5,5	0,84	1,26	260	258	232	240	250	255	260	260	260	260	260	261	261	261	261	261	261	261	2,39	0,060	0,79
13,5	0,83	1,24	261	259	232	240	250	255	259	260	261	261	262	262	262	262	262	262	262	262	2,38	0,045	0,78
21,5	0,81	1,21	260	260	235	241	250	253	259	260	261	261	261	261	261	261	261	261	261	261	2,41	0,051	0,79
29,5	0,83	1,25	260	259	232	240	248	252	257	258	260	260	261	261	261	261	261	261	261	260	2,32	0,044	0,77
37,5	0,84	1,25	259	258	233	239	248	251	257	258	259	260	260	260	260	260	260	260	260	260	2,35	0,038	0,76
45,5	0,82	1,23	260	259	235	239	248	251	255	259	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	2,37	0,040	0,77
53,5	0,82	1,23	260	259	235	239	247	251	255	258	259	259	259	260	260	259	260	260	260	260	2,29	0,038	0,77
61,5	0,82	1,24	259	258	236	238	247	251	255	257	258	259	259	260	260	260	260	260	260	260	2,32	0,040	0,76
69,5	0,79	1,18	259	259	238	238	247	250	254	258	259	259	259	260	260	260	260	260	260	260	2,38	0,038	0,79
77,5	0,81	1,21	260	258	235	239	248	251	255	258	259	260	260	260	260	259	259	259	259	258	2,32	0,035	0,76
93,5	0,80	1,20	260	255	239	240	248	250	252	256	258	259	259	259	260	260	260	260	260	260	2,31	0,036	0,79
101,5	0,79	1,19	259	258	238	240	249	252	257	258	259	260	260	260	260	260	260	260	260	260	2,25	0,034	0,75
109,5	0,79	1,18	258	258	238	239	247	251	253	257	258	258	259	259	259	259	259	259	259	259	2,30	0,037	0,76
117,5	0,77	1,15	260	259	240	239	250	251	255	258	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	2,32	0,037	0,79
133,5	0,75	1,13	260	259	239	240	249	252	257	259	260	260	261	261	261	261	261	261	261	261	2,18	0,038	0,72
142,5	0,81	1,21	260	260	242	239	246	251	256	259	260	260	260	260	260	261	261	261	261	261	2,41	0,037	0,80
149,5	0,82	1,22	261	260	240	240	249	252	258	260	260	261	261	261	261	261	261	261	261	261	2,41	0,038	0,77
157,5	0,81	1,22	260	259	240	238	248	251	256	258	259	260	260	261	261	261	261	261	261	261	2,32	0,035	0,76
166,5	0,79	1,19	260	259	240	239	242	250	252	257	259	259	260	260	260	260	260	260	260	260	2,23	0,035	0,76
171,3	0,81	1,21	260	259	242	240	248	252	258	259	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	2,22	0,037	0,73
179,3	0,83	1,24	259	258	242	238	242	250	252	255	258	259	259	260	260	260	260	260	260	260	2,49	0,037	0,81
186,0	0,71	1,07	260	260	241	240	249	251	258	260	260	260	261	261	261	261	261	261	261	261	2,24	0,041	0,73
198,5	0,88	1,32	260	260	243	240	248	251	257	259	259	260	260	261	261	261	261	261	261	261	2,30	0,037	0,77
229,0	0,80	1,20	260	260	242	240	248	252	258	259	260	261	261	261	261	261	261	261	261	261	2,22	0,037	0,74
244,0	0,74	1,11	259	259	242	240	248	251	253	258	259	259	260	260	260	261	261	261	261	261	1,97	0,032	0,63
252,0	0,81	1,21	260	259	240	240	245	250	251	258	259	259	259	260	260	260	260	260	260	260	2,17	0,034	0,67
268,0	0,80	1,19	258	257	244	239	245	251	252	257	258	259	259	259	260	260	260	260	259	259	2,15	0,029	0,71
276,0	0,77	1,15	259	259	245	240	249	250	256	259	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	2,11	0,032	0,70
284,0	0,78	1,16	260	259	243	240	248	251	254	258	260	260	260	261	260	260	260	260	260	260	2,16	0,032	0,71
292,0	0,79	1,18	258	259	244	239	245	250	253	258	259	259	259	260	260	260	260	260	260	260	2,19	0,026	0,73
300,0	0,81	1,22	259	259	241	239	241	250	251	258	259	260	260	260	260	260	260	260	260	260	2,26	0,031	0,76
307,0	0,78	1,17	260	260	248	241	248	252	258	259	261	261	261	261	261	261	261	261	261	261	2,23	0,037	0,73
324,0	0,78	1,17	261	260	249	241	248	251	258	260	260	260	260	260	261	261	261	261	261	261	2,24	0,034	0,74
332,0	0,78	1,17	261	260	249	242	248	251	259	260	260	261	261	262	262	261	261	261	261	261	2,21	0,036	0,73
340,0	0,79	1,19	259	259	248	240	244	251	253	258	259	260	260	260	260	260	260	260	260	260	2,28	0,032	0,75
348,0	0,79	1,18	260	260	249	240	245	250	255	259	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	2,33	0,032	0,78
356,0	0,78	1,16	259	259	249	247	245	250	251	258	260	261	261	261	261	262	262	261	261	261	2,24	0,030	0,70
364,0	0,74	1,11	259	259	246	241	245	250	256	258	259	260	260	261	261	261	261	260	260	260	2,17	0,032	0,73
372,0	0,75	1,12	260	260	259	241	242	250	252	259	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	2,17	0,032	0,74
380,0	0,77	1,15	260	260	249	241	246	250	256	259	260	260	261	261	261	261	261	261	261	261	2,21	0,033	0,70
388,0	0,77	1,16	259	260	249	243	248	251	257	259	261	261	261	261	262	261	261	261	261	261	2,18	0,033	0,72
396,0	0,79	1,18	261	260	249	241	247	250	256	259	259	260	260	261	261	261	261	261	261	261	2,28	0,031	0,76
404,0	0,82	1,23	259	259	248	240	241	248	251	252	258	259	259	259	259	259	259	259	259	259	2,28	0,029	0,72
412,0	0,83	1,24	258	258	248	241	242	248	251	255	256	258	259	260	260	260	260	260	260	260	2,29	0,032	0,74
420,0	0,83	1,24	258	259	259	241	242	248	251	255	258	258	259	259	259	259	259	259	259	259	2,31	0,029	0,75
444,0	0,80	1,20	258	258	250	241	241	248	250	255	257	259	259	260	260	260	260	260	260	260	2,30	0,029	0,76
452,0	0,79	1,19	260	260	250	243	243	250	252	258	260	260	260	262	262	262	262	262	260	260	2,26	0,036	0,70
460,0	0,81	1,21	260	260	250	243	243	248	252	257	259	260	261	261	261	261	261	261	261	261	2,26	0,043	0,68
470,0	0,82	1,22	259	259	250	241	240	249	250	253	258	259	260	260	260	260	260	260	260	260	2,16	0,032	0,75
476,0	0,83	1,25	260	259	259	243	242	249	251	256	259	260	260	260	260	261	261	261	261	260	2,30	0,033	0,74
484,0	0,78	1,17	259	259	259	243	242	248	251	256	258	259	260	261	261	261	261	261	260	260	2,16	0,030	0,71
492,0	0,77	1,15	260	260	251	248	248	250	254	259	260	260	261	261	261	261	261	261	261	261	2,08	0,029	0,70
500,0	0,76	1,14	259	259	249	243	245	249	251	255	259	259	260	260	260	260	260	260	260	260	2,18	0,031	0,71
508,0	0,77	1,16	258	258	250	249	245	247	250	253	257	259	259	260	260	260	260	260	260	260	2,19	0,031	0,73
516,0	0,80	1,20	258	259	250	241	241	245	250	252	255	258	260	260	260	260	260	260	260	260	2,28	0,030	0,75
524,0	0,85	1,28	258	259	249	242	243	249	251	254	258	259	260	260	260	260	260	260	260	260	2,35	0,030	0,74
532,0	0,78	1,17	258	257	249	247	247	249	251	255	259	259	259	261	261	260	260	261	260	260	2,19	0,030	0,73
540,0	0,80	1,20	260	260	250	243	241	249	250	252	259	260	260	260	260	260	260	260	260	260	2,28	0,033	0,75
548,0	0,76	1,14	260	260	251	248	248	250	252	258	260	260	260	261	261	261	261	260	261	261	2,09	0,027	0,72
556,0	0,78	1,17	259	260	252	248	248	249	251	257	259	261	261	262	262	261	261	261	261	261	2,19	0,031	0,69
564,0	0,83	1,24	260	260	250	248	248	249	252	258	259	260	261	262	262	262	262	261	261	261	2,29	0,034	0,76
572,0	0,82	1,23	259	259	250	245	248	249	251	256	259	259	260	260	260	260	260	260	260	260	2,20	0,029	0,72
580,0	0,80	1,20	259	259	249	245	248	249	251	258	259	259	260	260	260	260	260	260	260	260	2,17	0,029	0,70
588,0	0,80	1,20	260	259	249	245	245	249	250	253	259	260	260	260	260	260	260	260	260	260	2,19	0,028	0,70
596,0	0,82	1,23	260	260	249	242	246	249	250	255	258	259	260	260	260	260	260	260	260	260	2,21	0,028	0,72
604,0	0,80	1,19	259	259	249	245	247	248	251	255	257	259	259	260	260	260	260	260	260	260	2,18	0,029	0,72
612,0	0,77	1,15	259	259	250	245	246	249	250	255	258	259	259	260	260	260	260	260	260	260	2,12	0,027	0,71
620,0	0,80	1,20	260	260	250	248	249	250	254	258	260	260	261	262	262	262	262	261	261	261	2,17	0,031	0,71
636,0	0,81	1,22	260	260	250	245	245	250	250	252	259	260	260	260	260	260	260	260	260	260	2,20	0,029	0,74
644,0	0,84	1,26	260	260	250	249	249	250	253	258	260	260	261	262	262	262	262	261	261	261	2,26	0,030	0,70
652,0	0,83	1,25	259	259	250	246	245	249	251	255	258	259	260	261	261	261	261	261	261	261	2,17	0,028	0,70
660,0	0,80	1,20	259	259	250	245	245	250	250	253	258	260	260	260	260	260	260	260	260	260	2,15	0,027	0,66
668,0	0,77	1,15	259	259	250	248	249	250	252	258	260	260	261	261	261	261	261	261	261	261	2,03	0,028	0,66
676,0	0,79	1,18	260	260	251	248	249	250	252	259	259	260	260	261	261	261	261	261	261	261	2,10	0,028	0,70
684,0	0,77	1,16	260	260	251	249	249	250	251	255	259	260	260	261	261	261	261	261	261	261	2,07	0,029	0,72
708,0	0,82	1,23	259	259	250	245	245	250	250	252	255	258	259	260	260	260	260	260	260	260	2,14	0,027	0,70

Fonte: Vicentini, 1983.

Nota: A temperatura de alimentação foi a 260ºC, pressão do reator de aproximadamente 1,93 atm e razão molar de alimentação 1,5 água/metanol, para todos os instantes de tempo.

12º SIMPÓSIO IBERO-AMERICANO DE CATÁLISE

ANÁLISE DE DADOS CINÉTICOS EM REATORES NÃO ISOTÉRMICOS

Reinaldo Giudici[1]

Silas Derenzo[2]

João Guilherme Rocha Poço[3]

RESUMO

Foram utilizados três diferentes métodos para a estimação de parâmetro cinéticos e de transporte em reator tubular não isotérmico: o métod pseudoisotérmico, o diferencial e o integral. Estes foram aplicados dados de dois sistemas reativos catalíticos, onde se procurou analisa os problemas, limitações, vantagens e desvantagens de cada técnica.

ABSTRACT

The pseudoisothermal, the differential and the integral methods hav been used for estimation of kinetic and transport parameters fro nonisothermal tubular reactor data. These procedures were applied fo two catalytic reaction system, and limitations and advantages of eac approach have been studied.

1. INTRODUÇÃO

O conhecimento de parâmetros cinéticos de reações catalíticas é d fundamental importância no projeto, análise e "scale-up" de reatores Dados cinéticos precisos podem ser obtidos usando-se técnica experimentais adequadas, tais como reatores diferenciais, reatores co recirculação interna em condições isentas de gradientes, microrreatore de pulso.

No entanto, informações importantes são obtidas a partir d reatores integrais de laboratório ou mesmo em planta piloto o industrial, por exemplo informações sobre macrocinética efetiva desativação do catalisador, etc.. Neste tipo de experiment frequentemente o reator não opera em condições isotérmicas, o qu implica em dificuldades adicionais no tratamento e interpretação do resultados experimentais.

O objetivo do presente trabalho é o de comparar métodos para obtenção de dados cinéticos (fator pré-exponencial, energia d ativação) a partir de experimentos feitos em reator tubular catalític não isotérmico.

---

1 Eng. Químico, Professor do DEQ-Escola Politécnica-USP.
2 Eng. Químico, Pesquisador do IPT-SP, Professor da Esc. de Eng. Mauá
3 Químico Industrial, Pesquisador do IPT-SP.

2. MÉTODOS ESTUDADOS

Os dados tipicamente disponíveis em reatores de bancada, piloto c industrial são o perfil axial de temperatura T(z), a temperatura c meio externo ao reator T_{ext} e a composição das correntes de entrada C e de saída do reator C_L. O perfil axial de composição normalmente não medido. A partir destes dados deseja-se obter parâmetros cinéticos c reação.

Os seguintes métodos foram estudados:
(a) método do reator isotérmico equivalente;
(b) método diferencial de Wilson e variações;
(c) método do ajuste integral não isotérmico.

2.1. Método do reator isotérmico equivalente

Neste método, também conhecido por pseudo-isotérmico, se procu eliminar a influência do perfil de temperatura usando um tempo espaci baseado em um volume equivalente isotérmico V_E. Este é definido como sendo o volume de reator no qual, a uma temperatura de referência T_R na pressão de referência P_R, seria obtida a mesma conversão que reator real com seus perfis de temperatura e pressão (Hougen & Watso 1947).

Para uma reação de ordem n

$$r = k_o \exp(-E/RT)\, C^n \qquad (1)$$

o volume equivalente é dado por:

$$V_E = \int_0^L \left(\frac{P(z)\, T_R}{P_R\, T(z)}\right)^n \exp\left[\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T(z)}\right)\right] dz \qquad (2)$$

A aplicação deste método requer uma boa estimativa do valor energia de ativação E, o qual é posteriormente verificado. procedimento pode ser descrito pelos seguintes passos:
(1) dados T(z), P(z), X_A, F_{A0} e conhecido n;
(2) estimativa de E;
(3) escolhe-se T_R e P_R e calcula-se V_E pela equação (2);
(4) a partir da expressão (1) integrada para ordem n, verifica-se relação entre X_A e (V_E/F_{A0}), determinando-se $k(T_R)$;
(5) repete-se o passo (4) para outros ensaios, obtendo-se $k(T_R)$ c função de T_R e determina-se E;
(6) se o valor de E calculado difere significativamente de estimado, escolhe-se nova estimativa (usualmente o valor calculado volta-se ao passo (2).

Exemplos de utilização desta técnica são encontrados nos trabal de Froment et alii (1961), VanDamme et alii (1975) e de Kumar & Kun (1985) para reações de craqueamento térmico.

2.2. Método diferencial

Este método foi proposto por Wilson (1946). Utilizando o mod unidimensional pseudo-homogêneo para representar o reator catalíti

$$F_{A0}\,(dX/dz) = r\,S \qquad (3)$$

$$G\,c_p\,(dT/dz) = (-\Delta H)\,r - U\,(\pi d_t/S)\,(T-T_{ext}) \qquad (4)$$

Substituindo (3) em (4) e integrando-se (4) é possível estimar coeficiente global de transferência de calor:

$$U = \frac{F_{A0}(X_L - X_0)(-\Delta H)/S - G\,c_p\,(T_L - T_0)}{(\pi\,d_t/S)\int_0^L (T(z) - T_{ext})\,dz} \qquad (5)$$

Diferenciando-se os dados T(z) pode-se obter dT/dz(z) e da equac (4) obtem-se r(z), e da equação (3) obtem-se dX/dz(z). Integrando- dX/dz(z) obtem-se X(z) e daí C(z). Com as informações de (r,c,T), pod se obter k_0, E e n por regressão sobre a equação (1).

Wilson (1946) apresenta o equacionamento equivalente em termos concentração e não conversão. Variantes do método diferencial de Wils foram estudadas por exemplo por Beek & Hassel (1971).

2.3. Método integral

Um exemplo de utilização do método integral é encontrado trabalho de Pexidr et alii (1971).

O método integral pode ser descrito na seguinte forma. estimativas dos parâmetros forem conhecidas, a solução numérica de (3 (4) e (1) dará os perfis calculados de X(z) e T(z), que podem s comparados com as medidas experimentais. Neste método se utilizam equações (3) e (4) com a velocidade de reação dada pela equação (1) por qualquer outra forma mais conveniente, e uma regressão não-linear feita, usando-se as variáveis originalmente medidas, X(z) e T(z).

Assim, estimativas iniciais dos parâmetros cinéticos (k_0,E,n) térmicos (U) são fornecidas e um programa de otimização é usado pa obter valores destes parâmetros que minimizem a função resíd quadrático:

$$\phi = \sum_{i=1}^{n_T} w_{T,i}\,(\hat{T}_i - T_i)^2 + \sum_{j=1}^{n_C} w_{X,i}\,(\hat{X}_i - X_i)^2 \qquad (6)$$

No presente trabalho, os valores de temperatura e conversã calculados pelo modelo são obtidas por solução numérica das equaçõe diferenciais (3) e (4) pelo método de Runge-Kutta-Gill. O método d otimização utilizado foi o de Marquardt (1963).

3. SISTEMAS REATIVOS ESTUDADOS

Dados experimentais de dois sistemas reativos foram utilizad para testar os métodos acima descritos:

- hidrogenação de nitrobenzeno: reação exotérmica (ΔH = - 152 kcal/mol de nitrobenzeno), estudada por Wilson (1946) em reator tubul de vidro com leito de 50 cm, diâmetro 3 cm e poço axial de 0,9 c

- reforma de metanol com vapor de água: reação endotérmica (ΔH = + 14,3 kcal/mol de metanol), estudada por Vicentini et alii (1983), dados obtidos em reator tubular de aço inox de comprimento 80 cm, diâmetro 1,57 cm e poço coaxial de 0,32 cm, imerso em banho de areia fluidizada; dados utilizados neste trabalho relativos a 3 ensaios.

Informações adicionais sobre estes ensaios são dadas na tabela 1.

Tabela 1. Informações sobre os sistemas estudados.

reação	hidrogenação de nitrobenzeno	reforma de metanol com vapor de água		
catalisador	não especificado	cobre-zinco/alumina (comercial)		
		ensaio 1	ensaio 2	ensaio 3
T_{ext} (°C)	154,5	240.	259.	280.
C_{Ao} (mol/cm³)	$4,99 \times 10^{-7}$	$1,823 \times 10^{-5}$	$1,756 \times 10^{-5}$	$2,124 \times 10^{-5}$
X_L	1,0	0,774	0,909	0,950
F_{Ao} (mol/s)	$3,19 \times 10^{-4}$	$1,19 \times 10^{-4}$	$2,22 \times 10^{-4}$	$4,41 \times 10^{-4}$
G (g/cm²hr)	$5,69 \times 10^{-3}$	$6,08 \times 10^{-3}$	$7,04 \times 10^{-3}$	$11,9 \times 10^{-3}$
P (atm)	1,0	1,919	1,921	1,928
c_p (cal/g K)	3,45	0,382	0,382	0,370
S (cm²)	6,43	1,86	1,86	1,86
porosidade	0,424	0,69	0,69	0,69
razão molar H_2O/CH_3OH		1,5	1,5	1,0

4. RESULTADOS

4.1. Aplicação à reação de hidrogenação de nitrobenzeno

Como os dados disponíveis neste caso são de um único ensaio, não foi possível usar o método do volume isotérmico equivalente, sendo aplicados somente os métodos diferencial e integral.

No trabalho de Wilson (1946), em que foi aplicado o método diferencial, para diferenciar os dados foi ajustada visualmente uma curva suavizada sobre o perfil T(z) e sobre esta curva se avaliou dT/dz(z). As constantes k_o, E e n foram obtidas por métodos gráficos.

No presente trabalho, o método diferencial foi aplicado, porém com a avaliação de dT/dz(z) feita por duas técnicas:

(a) por diferenças finitas a partir dos dados T(z), na forma:

$$\left.\frac{dT}{dz}\right|_i = \frac{p^2\, T(i+1) + (q^2-p^2)\, T(i) - q^2\, T(i-1)}{p\, q\, (p+q)} \qquad (7)$$

onde $p = z(i)-z(i-1)$ e $q = z(i+1)-z(i)$, conforme sugerido por Dorn & McCracken (1972);

(b) a partir de interpolação por polinômios "spline" cúbicos pelos

função interpolada mas também das derivadas primeira e segunda. Isto permite, em princípio, obter valores mais precisos da derivada primeira (Ramam, 1985).

Também o método integral foi aplicado ao problema. Para a estimativa inicial dos parâmetros foram utilizados os valores obtidos pelo método diferencial.

Os valores dos parâmetros ajustados por ambos os métodos são mostrados na Tabela 2. As curvas T(z) calculadas com os parâmetros correspondentes a cada um dos métodos estão traçadas na figura 1, podendo ser confrontadas com os valores experimentais medidos.

O ajuste pelo método diferencial mostrou-se algo sensível à técnica de avaliação das derivadas dT/dz, mesmo para dados experimentais razoavelmente "comportados", isto é sujeitos a poucas flutuações. A figura 1 mostra que os parâmetros obtidos pelo método diferencial (curvas 2 e 3) levaram uma representação apenas razoável frente aos dados experimentais originais.

Tabela 2. Parâmetros estimados para a hidrogenação de nitrobenzeno.

método	k_o (s^{-1})	E/R (K)	n	U x 10^3 cal/(cm^2sK)	curva fig.1
diferencial (Wilson,1946)	16,1	2958	0,578	2,41	1
diferencial (dT/dz por splines)	3,85	3709	0,386	2,41	2
diferencial (dT/dz pela eq.(7))	5,79	3868	0,391	2,41	3
integral	21,5	3831	0,494	2,73	4
ICI* 95%	+/- 9,9	+/- 192	+/- 0,034	+/- 0,074	

* intervalos individuais de 95% de confiança

A curva calculdada a partir do ajuste pelo método integral (curva 4) representa muito bem os pontos experimentais. Pelo método integral foi possível estimar também os intervalos individuais de 95% de confiança (ICI) dos parâmetros, também mostrados na Tabela 2.

A análise dos elementos da matriz variância-covariância dos parâmetros obtidos pelo método integral mostrou a existência de um certo grau de interação entre k_o e E, e entre k_o e n, relativamente pequeno ao esperado em problemas de regressão não linear com expressão da lei da Arrhenius, e com lei de potências, respectivamente.

Os parâmetros obtidos por Wilson (1946) levam a uma representação algo mais pobre dos dados experimentais (curva 1), ainda que razoável do ponto de vista qualitativo. Isto possivelmente se deve à menor precisão das técnicas gráficas empregadas por aquele autor, na obtenção dos parâmetros.

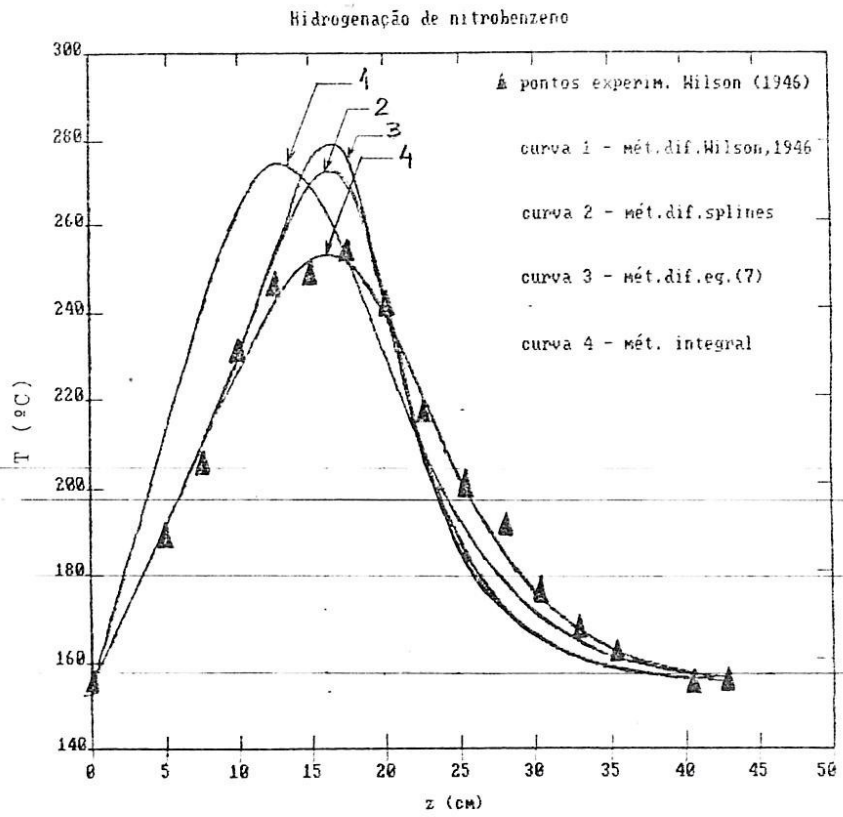


Figura 1. Comparação do perfil de temperatura experimental com perfis calculados usando parâmetros ajustados por diferentes métodos, para a hidrogenação de nitrobenzeno.

4.2 Aplicação à reação de reforma do metanol com vapor

Neste caso, a existência de 3 ensaios a diferentes níveis temperatura permitiu a utilização do método do volume isotérmi equivalente. A partir de informações da literatura (Vicentini et ali 1983), o processo pode ser representado pela reação de pseudo primei ordem em relação ao metanol, na forma:

$$CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2 + 3\,H_2$$

Assim a ordem da reação foi adotada 1 para a aplicação do mét pseudoisotérmico. Os valores obtidos de k_o e E/R estão mostrados Tabela 2. A temperatura de referência adotada para cada ensaio foi a banho de areia (meio externo ao reator). Por este método o valor de não é obtido.

Tabela 2. Parâmetros estimados para a reforma de metanol.

método	k_o (s^{-1})	E/R (K)	n	U x 10^3 cal/(cm^2sK)	curva fig.2
pseudoisotérmico (3 ensaios)	$4{,}41\times10^4$	6703	(1)	----	---
integral (ensaio 1)	$0{,}403\times10^6$	5486	1,28	1,13	1
(ensaio 2)	$5{,}61\times10^6$	7549	1,14	1,09	2
(ensaio 3)	$8{,}47\times10^6$	9002	0,66	2,05	3
(valores médios)	$4{,}45\times10^6$	7346	1,03	----	---

A aplicação do método diferencial ficou prejudicada; diferenciação dos dados T(z) apresentou-se fortemente dependente técnica empregada, o pode ser atribuído ao fato de os per apresentarem gradientes axiais bastante pronunciados. Isto afeta cálculo de r(z) e de C(z), o que impediu um ajuste adequado parâmetros. Observando-se os perfis T(z) experimentais nota-se qu dispersão axial é importante neste caso, o que impede a utilização método diferencial (Hlavacek & Votruba, 1977).

O ajuste pelo método integral foi feito para cada ens separadamente. Os valores estão apresentados na Tabela 2. Foi observ coerentemente a tendência de aumento do valor ajustado de U com aumento da vazão total. A ordem de reação situa-se em torno de corroborando informações da literatura. Os valores de E/R e apresentaram maiores variações de ensaio para ensaio. Vicentini et a (1983) obtiveram para o mesmo sistema reativo o valor de E/R = 8960. diferenças entre este valor e os mostrados na Tabela 2 são aceitáve considerando o pequeno número de ensaios utilizados no prese trabalho. Os perfis calculados a partir dos parâmetros ajustados a c ensaio isoladamente estão ilustrados na figura 2, e mostram concordância frente aos dados experimentais. O ajuste integral pode ser melhorado se fossem acrescentados às equações (3) e (4) correspondentes termos de dispersão axial.

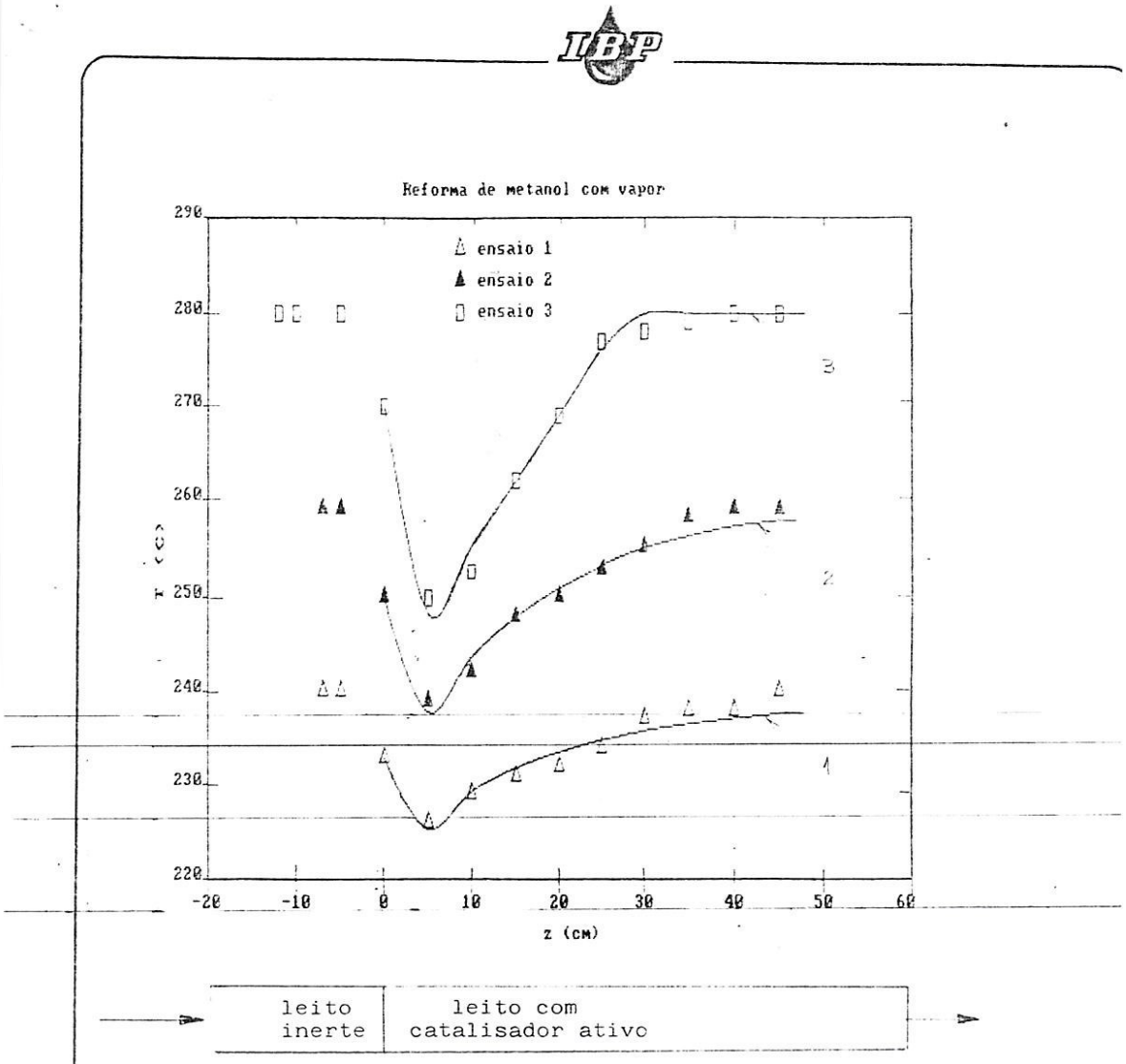


Figura 2. Comparação dos perfis de temperatura calculados com dados experimentais, para a reforma de metanol. As linhas contínuas foram obtidas com os parâmetros ajustados pelo método integral para cada ensaio separadamente (conforme Tabela 2).

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Nos exemplos apresentados somente foi utilizada expressão cinética simples para a dependência da concentração das espécies (lei de potências). Isto não constitui em absoluto uma limitação dos métodos apresentados, podendo-se utilizá-los para outros tipos de expressão cinética mais elaborada, que entretanto deve ser conhecida a priori.

As aplicações foram realizadas para sistemas em que se considerou a ocorrência de somente uma reação. Esta é uma limitação dos métodos pseudoisotérmico e diferencial. No entanto não constitui limitação do método integral; apenas aumentaria o número de equações de balanços de massa do modelo matemático. Um exemplo de utilização do método integral com sistema de múltiplas reações está no trabalho de Sheel & Crowe (1969).

Algumas observações podem ser feitas com base nos exemplos desenvolvidos neste trabalho.

O método pseudoisotérmico (volume isotérmico equivalente) é de aplicação simples, comparativamente aos outros dois, envolvendo apenas avaliações numéricas de integrais e regressão. Cada ensaio, entretanto gera apenas uma informação de X_A versus (V_E/F_{A0}), o que requer vários ensaios para sua adequada aplicação. Requer também boas estimativas de E. Os resultados devem ser verificados frente aos dados experimentais.

No método diferencial obtem-se uma boa estimativa do coeficient de troca de calor U usando a equação (5). No entanto, a avaliação do parâmetros cinéticos depende de uma operação de diferenciação de dados Nesta operação está a maior fonte de erro do método. Avaliações d derivadas a partir de curvas traçadas manualmente levam a uma fort dependência dos resultados em relação à pessoa que traça a curva Avaliações numéricas usando diferenças finitas normalmente ampliam d maneira drástica o erro inerente às medidas experimentais. Himmelbla (1970) mostra um exemplo em que erros de 1% sobre uma variável T pode levar a erros de até 16% sobre o valor de dT/dz obtido po diferenciação numérica. Uma abordagem em princípio mais adequada, com a tentada no presente trabalho, usando interpoladores "spline" para avaliação de derivadas, mostrou-se uma melhora pequena, mas ainda assi sujeita a influência dos erros experimentais.

Além disso, podem ser citadas objeções teóricas ao métod diferencial. Para a obtenção dos parâmetros cinéticos é feita um regressão, onde supostamente as variáveis independentes não deveria estar sujeitas a erros experimentais, os quais só afetariam a variáve dependente. No caso, a variável dependente é a velocidade de reação uma variável que não é diretamente medida, e sobre a qual distribuição estatística de erros não é conhecida. Mais ainda variável "independente" concentração está sujeita a fortemente propagação de erros durante sua avaliação.

O método diferencial não pode ser aplicado quando efeitos d dispersão axial termica ou de massa forem importantes. Este foi o cas observado na aplicação à reforma de metanol.

O método integral tem a vantagem de trabalhar o ajuste diretament sobre os dados originalmente medidos, respeitando as hipótese

envolver integração numérica eleva substancialmente as necessidades d tempo computacional. Além disso, trata-se de regressão não linear, que envolve calculos iterativos, podendo gerar dificuldades d convergência, mínimos locais da função objetivo, interação entr parâmetros (por ex. entre k_o e E). É necessário fornecer uma estimati inicial de todos os parâmetros ajustáveis, o que pode ser obtido, po exemplo usando-se o método diferencial.

Outra vantagem do método integral é que a verificação do ajust frente aos dados originalmente medidos é intrínseca ao método, a contrário dos outros dois métodos que não garantem por si só uma bo representação, e por isso precisam ser verificados.

No presente trabalho não houve uma preocupação em se obte expressões cinéticas detalhadas representativas das reações estudadas Ao contrário, limitando-se a dados de uns poucos ensaios, procurou-s enfocar os métodos existentes para o tratamento de dados d experimentos em reatores não isotérmicos, visando obter parâmetro cinéticos (e térmicos) efetivos.

Esta abordagem tem utilidade em experimentos em escala de bancada piloto e/ou industrial, onde as condições não permitam a operaçã perfeitamente isotérmica. Neste caso, dados de cinética "efetiva podem ser avaliados usando tais métodos. Particularmente o méto integral do modo como aqui abordado é tipicamente utilizado para identificação de modelos de reatores como etapa de esquema de contro otimizado de plantas químicas (Giudici, 1990).

6. NOTAÇÃO

C - concentração (mol cm^{-3})
C_p - calor específico (cal g^{-1} K^{-1})
d_t - diâmetro do reator (cm)
E - energia de ativação (cal mol^{-1})
F_{Ao} - vazão de alimentação do reagente limitante (mol s^{-1})
G - densidade de fluxo mássico (g m^{-2} s^{-1})
ΔH - entalpia de reação (cal mol^{-1})
ICI - intervalos de confiança individuais dos parâmetros
k_o - fator pré-exponencial da expressão de Arrhenius
L - comprimento do reator (m)
n - ordem aparente da reação
n_T, n_X - número de pontos experimentais de medidas de temperatura conversão, respectivamente
P - pressão (atm)
r - velocidade da reação (mol cm^{-3} s^{-1})
R - constante dos gases ideais (cal mol^{-1} K^{-1})
S - área da seção transversal do reator (cm^2)
T - temperatura (K)
U - coef. global de transferência de calor (cal cm^{-2} s^{-1} K^{-1})
V_E - volume isotérmico equivalente (cm^3)
X - conversão ou fração convertida
w_X, w_T - pesos para o cálculo do resíduo
z - coordenada longitudinal (cm)
ϕ - resíduo quadrático

L - saída do reator
R - referência
ext - meio externo
^ - valor calculado pelo modelo (índice superior)

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BEEK,J. & HASSEL,H.L., Calculation of differential rates fro experiments with packed tubular reactors, 4th Europea Symposium on Chemical Reaction Engineering, Brussels, 1968 Proceedings (Pergamon, Elmsford, New York), p.229-238, 1971.

DORN,W.S. & McCRACKEN,D.D., Numerical Methods with Fortran IV Cas Studies, Wiley, New York, 1972.

FROMENT,G.F., PIJCKE,H. & GOETHALS,G. Thermal cracking of acetone. II Deriving rate-equations from non-isothermal flow experiments Chem.Eng.Sci., 13, 180-189, 1961.

GIUDICI,R., Tese de Doutoramento, Escola Politécnica da USP, e preparação, 1990.

HLAVACEK,V. & VOTRUBA,J., Steady-State Operation of Fixed-Bed Reactor and Monolithic Structures, In: L.Lapidus & N.R.Amundson (ed. Chemical Reactor Theory, A Review, Prentice-Hall, Englewoo Cliffs, 1977.

HIMMELBLAU,D.M. Process Analysis by Statistical Methods, Wiley, Ne York, 1970.

HOUGEN,O.A. & WATSON,K.M., Chemical Process Principles, Part III Kinetics and Catalysis, Wiley, New York, 1947.

KUMAR,P. & KUNZRU,D. Modeling of nafta pyrolysis Ind.Eng.Chem.Proc.Des.Dev., 24, 774-782, 1986.

MARQUARDT, D.W. An algorithm for least squares estimation of nonlinea parameters, SIAM J. Appl. Math., 11, 431-441, 1963.

PEXIDR,V., CERNY,J. & PASEK,J., A contribution to kinetic studie performed on a nonisothermal pilot-plant reactor, 4' European Symposium on Chemical Reaction Engineerin Brussels, 1968, Proceedings, (Pergamon, Elmsford, New York p. 239-253, 1971.

RAMAN,R., Chemical Process Computations, Elsevier, London, 1985.

SHEEL,J.P.G. & CROWE,C.M. Simulation and Optimization of an existi ethylbenzene dehydrogenation reactor, Can.J.Chem.Eng., 4 183-187, 1969.

VAN DAMME,P.S., NARAYANAN,S. & FROMENT,G.F. Thermal cracking of propa and propane-propylene mixtures: pilot plant versus industri data, A.I.Ch.E. Journal, 21(6), 1065-1073, 1975.

VICENTINI,V.P., TAKEMOTO,K. & SCHMAL,M., Reforma com vapor de metanol para produção de hidrogênio: estudo cinético e envenenamento do catalisador, 2º Seminário de Catálise, São Paulo, Anais, p.33-53, 1983.

WILSON,K.B. Tubular reactors. Part I. Calculation and analysis of longitudinal temperature gradients in tubular reactors, Trans.Inst.Chem.Engrs.(London), 24, p. 77-83, 1946