



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE CONVERSÃO
CATALÍTICA DO GÁS DE SÍNTESE EM ETANOL**

Autora: Mariana Leme de Calais

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Dissertação de Mestrado apresentada a Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Janeiro de 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

C125s Calais, Mariana Leme de
Simulação e otimização do processo de conversão
catalítica do gás de síntese em etanol / Mariana Leme de
Calais. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Rubens Maciel Filho.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Etanol. 2. Simulação computacional. 3. Biomassa.
4. Gaseificação. 5. Destilação. I. Maciel Filho, Rubens.
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Simulation and optimization of catalytic conversion
process from synthesis gas to ethanol

Palavras-chave em Inglês: Ethanol, Computer simulation, Biomass,
Gasification, Distillation

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

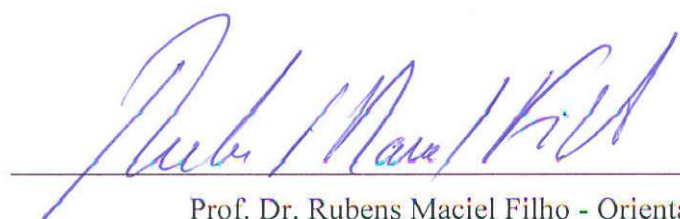
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Paula Sbaite Duarte dos Santos, Otávio Cavalett

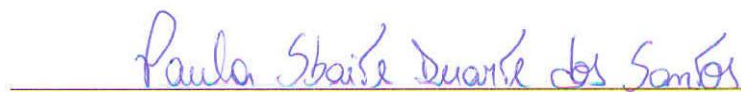
Data da defesa: 31/01/2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

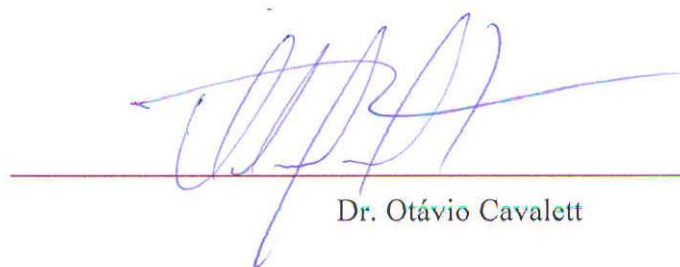
Dissertação de Mestrado defendida por Mariana Leme de Calais e aprovada em 31 de janeiro de 2011 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho - Orientador

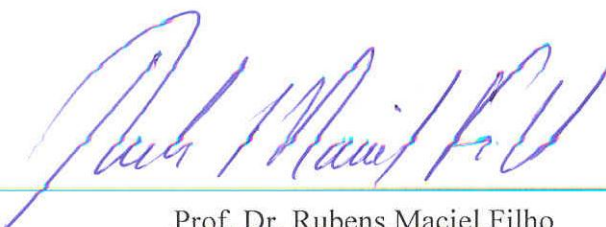


Dra. Paula Sbaite Duarte dos Santos



Dr. Otávio Cavalett

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia
Química.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Dedico este trabalho a minha família, aos amigos e a todas as pessoas que me
incentivaram nessa importante conquista.

Agradecimentos

Ao meu orientador, prof. Rubens Maciel Filho, pela oportunidade e confiança oferecidas.

Aos membros da banca, Paula Sbaite e Otávio Cavalett, pelas contribuições no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas do LOPCA, pela amizade e grande ajuda em todos os momentos.

Aos meus pais, Calé e Marly, que sempre me apoiaram e acreditaram que eu poderia alcançar muito mais.

Aos meus grandes amigos, que estão presentes em todos os momentos especiais da minha vida.

Enfim, gostaria de agradecer àqueles que de alguma forma contribuíram para que este trabalho pudesse ser realizado.

A todos, muito obrigada!

“O valor das coisas não está no tempo em que elas duram,
mas na intensidade com que acontecem.
Por isso existem momentos inesquecíveis,
coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis”

Fernando Pessoa

RESUMO

Apesar da forte dependência do petróleo para fins energéticos e em indústrias de base e transformação, existe uma constante discussão em torno da instabilidade e riscos em mantê-lo como uma das principais matrizes energéticas de um país. Fatores como os recentes aumentos no preço do petróleo, as perspectivas de esgotamento das reservas, os riscos geopolíticos decorrentes da dependência de países politicamente instáveis e compromissos mais sólidos com a questão ambiental contribuem para essa discussão.

Nesse cenário, o etanol vem consolidando a sua posição de destaque no mercado mundial. As atenções voltadas para o etanol não estão restritas somente a sua aplicação como combustível, mas incorpora também o etanol grau químico, fonte de matérias-primas utilizadas em diversos setores da indústria de transformação.

Considerando a importância e a variada gama de utilização do etanol, o desenvolvimento de rotas alternativas de produção é essencial para suprir a sua crescente demanda. Uma rota promissora para obtenção do etanol é através da conversão catalítica do *syngas*, uma mistura de gases constituída por monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio. Muitos estudos têm sido desenvolvidos nas últimas décadas visando melhorias no processo com o intuito de aumentar a eficiência da produção de etanol e, assim, tornar este processo competitivo e economicamente viável.

O presente trabalho apresenta um levantamento bibliográfico com os principais tópicos disponíveis na literatura sobre o processo de conversão catalítica do *syngas* em etanol, com especial foco na síntese direta. Com o intuito de contribuir cientificamente com trabalhos em desenvolvimento na área, é proposto um processo para a obtenção de etanol hidratado e anidro a partir da conversão catalítica do *syngas*. O processo foi estudado através de simulação computacional e desenvolvido no *software* comercial Aspen Hysys[®] com o intuito de prever o comportamento do processo com base nas cinéticas das reações de hidrogenação de monóxido de carbono disponíveis na literatura. As simulações permitiram avaliar o impacto de variáveis operacionais e de projeto no desempenho do processo.

Palavras-chave: etanol, simulação computacional, biomassa, gaseificação, destilação.

ABSTRACT

Despite of the strong dependence on oil for energy production and as feedstock for several important industrial processes, there is a constant discussion about the instability and risks in keeping it as a major source of energy in a country. Factors such as the increase of oil prices, forecasted depletion of reserves, geopolitical risks arising from oil dependence on politically unstable countries and stronger commitment to environmental issues contribute to this discussion.

In this context, the ethanol has consolidated its position of prominence in the global market. Interests on the ethanol are on fuel field as well as in the manufacturing industry as a source of raw material.

Based on the importance and the wide range of ethanol applications, it is necessary alternative routes of production in order to attend the growing demand. A promising route for obtaining ethanol is through the catalytic conversion of syngas, defined as a mixture of gases consisting of carbon monoxide, carbon dioxide and hydrogen. Several studies have been developed in recent years in order to increase the efficiency of ethanol production and, thus, make this process competitive and economically feasible.

In this work, it is presented a review with the main topics available in the published literature about the process of catalytic conversion of syngas into ethanol, with special focus on the direct synthesis. It is proposed a process for obtaining hydrated and anhydrous ethanol from the catalytic conversion of syngas. It was presented a computer study approach realized in the Aspen Hysys[®] commercial software in order to predict the behavior of the process based on the kinetics of the hydrogenation reactions of carbon monoxide available in the literature. Simulations allowed to evaluate the impact of operating conditions and design variables on the process performance.

Keywords: ethanol, computer simulation, biomass, gasification, distillation.

SUMÁRIO

Resumo.....	Viii
Abstract.....	Ix
Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tabelas.....	xv
Lista de Quadros.....	xviii
Nomenclatura.....	xix
Capítulo 1 - Introdução e Objetivos.....	1
1.1. Introdução.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Estrutura da Dissertação.....	2
Capítulo 2 - Revisão da Literatura.....	4
2.1. A Biomassa como Fonte de Energia Renovável.....	4
2.2. O Processo de Gaseificação e a Geração do Gás de Síntese.....	6
2.3. Síntese de Etanol a partir do <i>Syngas</i>	9
2.3.1. Conversão Direta do <i>Syngas</i> em Etanol - Parâmetros Termodinâmicos....	11
2.3.2. Conversão Direta do <i>Syngas</i> em Etanol - Parâmetros Cinéticos.....	12
2.3.2.1. Reação de Hidrogenação de CO com Catalisadores de Ródio.....	13
2.3.2.2. Reação de Hidrogenação de CO ₂ com Catalisadores de Ródio.....	22

2.3.2.3. Reação de Hidrogenação de Misturas de CO e CO ₂ com Catalisadores de Ródio.....	27
2.4. Mecanismo das Reações de Hidrogenação de CO, CO ₂ e Misturas de CO e CO ₂	27
2.5. Conclusão.....	29
Capítulo 3 - Simulação do Processo de Obtenção de Solução Alcoólica a partir da Conversão Catalítica do Syngas.....	30
3.1. Introdução.....	30
3.2. Simulação do Processo de Conversão do Syngas em Etanol.....	33
3.3. Simulação do Processo de Conversão do Syngas em Solução Alcoólica.....	35
3.3.1. Componentes Utilizados na Simulação.....	35
3.3.2. Operações Unitárias.....	35
3.3.3. Processo de Conversão do Syngas em Solução Alcoólica.....	36
3.3.4. Determinação das Condições Ótimas das Variáveis do Processo.....	37
3.3.4.1. Razão de H ₂ /CO.....	37
3.3.4.2. Temperatura.....	39
3.3.4.3. Pressão.....	40
3.3.4.4. Volume do reator.....	41
3.4. Resultados e Discussão.....	42
3.5. Conclusão.....	44
Capítulo 4 - Simulação do Processo de Produção do Etanol Hidratado e Anidro a partir da Solução Alcoólica.....	45
4.1. Introdução.....	45
4.2. Simulação do Processo de Produção de Etanol Hidratado e Anidro.....	48
4.2.1. Componentes Utilizados na Simulação.....	48

4.2.2. Operações Unitárias.....	48
4.2.3. Etanol Hidratado.....	49
4.2.3.1. Fluxograma do Processo.....	49
4.2.3.2. Condições e Especificações do Processo.....	50
4.2.3.3. Resultados e Discussão.....	50
4.2.4. Etanol Anidro.....	53
4.2.4.1. Fluxograma do Processo.....	53
4.2.4.2. Condições e Especificações do Processo.....	54
4.2.4.3. Resultados e Discussão.....	54
4.3 Conclusão.....	58
Capítulo 5 - Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros.....	59
5.1. Conclusões.....	59
5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	60
Referências Bibliográficas.....	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Fontes renováveis de energia.

Figure 2.2. Oferta mundial de energia primária por combustível (IEA, 2008).

Figura 2.3. Diagrama do processo de gaseificação da biomassa.

Figura 2.4. Multiplicidade de produtos que podem ser produzidos a partir de *syngas* (adaptado de Ebert, 2010).

Figura 2.5. Rotas para a conversão de *syngas* em etanol e outros alcoóis (Adaptado de Subramani, 2008).

Figura 2.6. Mecanismo da reação de hidrogenação de CO, CO₂ e misturas de CO e CO₂ formando etanol; o caminho ideal da reação está destacado (Mei et al., 2010).

Figura 3.1. Produtos que podem ser obtidos a partir do *syngas* (Adaptado de Subramani e Gangwal, 2007)

Figura 3.2. Fluxograma do processo de conversão catalítica do *syngas* em etanol, com consequente produção de etanol hidratado e anidro.

Figura 3.3. Fluxograma do processo de conversão catalítica do *syngas* em solução alcoólica.

Figura 3.4. Conversão das reações de formação de etanol e metanação em função da razão H₂/CO na alimentação.

Figura 3.5. Uso da ferramenta *Set* para o ajuste da razão H₂/CO na alimentação.

Figura 3.6. Uso da ferramenta *Adjust* para o cálculo da vazão dos gases na alimentação.

Figura 3.7. Conversão das reações de formação de etanol e metanação em função da temperatura da reação.

Figura 3.8. Conversão das reações de formação de etanol e metanação em função da pressão de CO.

Figura 3.9. Conversão das reações de formação de etanol e metanação em função do comprimento do reator.

Figura 3.10. Conversão das reações de formação de etanol e metanação em função da largura do reator.

Figura 3.11. Composição molar ao longo do comprimento do reator PFR.

Figura 4.1. Configuração usual do conjunto de retificação utilizada no processo de produção do etanol hidratado (Adaptado de Junqueira, 2010).

Figura 4.2. Configuração usual da destilação extrativa (Junqueira, 2010).

Figura 4.3. Fluxograma do processo de obtenção do etanol hidratado a partir da solução alcoólica.

Figura 4.4. Perfil de temperatura na coluna representativa do conjunto de retificação.

Figura 4.5. Perfil de composição na fase vapor na coluna representativa do conjunto de retificação.

Figura 4.6. Fluxograma do processo de obtenção do etanol anidro a partir do etanol hidratado.

Figura 4.7. Perfil de temperatura na coluna extrativa do processo de destilação extrativa com MEG.

Figura 4.8. Perfil de composição na fase vapor na coluna extrativa do processo de destilação extrativa com MEG.

Figura 4.9. Perfil de temperatura na coluna de recuperação do processo de destilação extrativa com MEG.

Figura 4.10. Perfil de composição na fase vapor na coluna de recuperação do processo de destilação extrativa com MEG.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Parâmetros termodinâmicos da conversão catalítica do *syngas* em etanol.

Tabela 2.2: Efeito da adição de potássio na hidrogenação de CO em catalisadores de Rh suportados em sílica (Hu et al., 2007).

Tabela 2.3: Efeito da adição de lítio na hidrogenação de CO em catalisadores de Rh suportados em titânia (Egbebi et al., 2010).

Tabela 2.4: Efeito da adição de vanádio e/ou lantânio na hidrogenação de CO em catalisadores de Rh suportados em sílica (Subramanian et al., 2010).

Tabela 2.5: Efeito da adição de ferro na hidrogenação de CO em catalisadores de Rh suportados em sílica e titânia (Haider et al., 2009).

Tabela 2.6: Efeito da adição de ferro na hidrogenação de CO nos catalisadores Rh/SiO₂ e Rh-Mn-Li/SiO₂ (Yin et al., 2003b).

Tabela 2.7: Efeito da adição de ferro na hidrogenação de CO em catalisador de Rh suportado em titânia (Gogate e Davis, 2010).

Tabela 2.8: Efeito da adição de ferro na hidrogenação de CO em catalisador de Rh suportado em alumina (Burch e Hayes, 1997).

Tabela 2.9: Efeito da temperatura na hidrogenação de CO em catalisador de Rh suportado em titânia (Haider et al., 2009).

Tabela 2.10: Efeito da temperatura na hidrogenação de CO em catalisador de Rh suportado em alumina (Ojeda et al., 2004).

Tabela 2.11: Efeito da temperatura na hidrogenação de CO em catalisador de Rh suportado em sílica (Subramanian et al., 2010).

Tabela 2.12: Efeito da temperatura na hidrogenação de CO em catalisador de Rh suportado em sílica (Hu et al., 2007).

Tabela 2.13: Efeito da pressão na hidrogenação de CO em catalisador de Rh suportado em sílica (Hu et al., 2007).

Tabela 2.14: Efeito da pressão na hidrogenação de CO em catalisador de Rh suportado em titânia (Haider et al., 2009).

Tabela 2.15: Efeito da razão de H₂/CO na hidrogenação de CO para o catalisador Rh-Mn/SiO₂ (Hu et al., 2007).

Tabela 2.16: Efeito da razão de H₂/CO na hidrogenação de CO para o catalisador Rh-La-V/SiO₂ (Subramanian et al., 2010).

Tabela 2.17: Efeito da razão de H₂/CO na hidrogenação de CO para o catalisador Rh-Fe/TiO₂ (Haider et al., 2009).

Tabela 2.18: Efeito da razão de H₂/CO na hidrogenação de CO para o catalisador Rh-Mn-Li/TiO₂ (Egbebi e Spivey, 2008).

Tabela 2.19: Efeito da adição de ferro na hidrogenação de CO₂ (Kusama et al., 1997).

Tabela 2.20: Efeito da adição de diversos promotores na hidrogenação de CO₂ (Kusama et al., 1996).

Tabela 2.21: Efeito da adição de lítio, pressão, temperatura e razão de H₂/CO na hidrogenação de CO₂ (Kusama et al., 1996).

Tabela 2.22: Efeito da adição de cobalto na hidrogenação de CO₂ (Kusama et al., 2000).

Tabela 2.23: Efeito da adição de ferro na hidrogenação de misturas de CO e CO₂ (Gogate e Davis, 2010).

Tabela 3.1: Energias de ativação, ordens de dependência do hidrogênio e monóxido de carbono e fatores pré-exponenciais na síntese de etanol e metano (Yin et al., 2003a).

Tabela 3.2: Variáveis do processo de conversão catalítica do *syngas* em solução alcoólica.

Tabela 3.3: Correntes materiais e composição molar das correntes do processo de conversão catalítica do *syngas* em solução alcoólica.

Tabela 4.1: Condições e especificações da coluna do conjunto de retificação.

Tabela 4.2: Correntes materiais e composição mássica das correntes do processo de produção do etanol hidratado a partir da solução alcoólica.

Tabela 4.3: Condições e especificações da coluna extrativa e de recuperação.

Tabela 4.4: Correntes materiais e composição mássica das correntes do processo de produção do etanol anidro partir do etanol hidratado.

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1: Compostos presentes na base de dados utilizados na simulação.

Quadro 3.2: Operações unitárias utilizadas na execução do fluxograma do processo de obtenção do etanol a partir do *syngas* (Aspen Technology, 2010).

Quadro 4.1: Operações unitárias utilizadas na execução do fluxograma do processo de obtenção de etanol hidratado e anidro (Aspen Technology, 2010).

NOMENCLATURA

DME	Dimetil éter
HPA	Heteropoliácido
MEG	Monoetilenoglicol
PVA	Polivinil álcool
Syngas	Gás de síntese
VAM	Monômero acetato de vinila
MTG	Metanol para gasolina
MTO	Metanol para oleofinas
FT	Fischer-Tropsch
WGS	<i>Water-gas-shift</i>
PFR	Reator com escoamento pistonado (acrônimo de <i>Plug Flow Reactor</i>)
PRSV	Peng-Robinson-Stryjek-Vera
SRK	Equação de estado <i>Soave-Redlich-Kwong</i>
UNIFAC	<i>Universal Functional Activity Coefficient</i> , método para previsão de parâmetros
UNIQUAC	<i>Universal Quasi-Chemical</i> , modelo para o cálculo de coeficiente de atividade
VLE	Equilíbrio líquido-vapor
T	Temperatura
P	Pressão

\mathcal{X}	Conversão
N	Taxa de formação de produtos por mol Rh
A	Fator pré-exponencial
x	Expoente da pressão parcial de H ₂
y	Expoente da pressão parcial de CO
C ₁	Moléculas com 1 carbono
C ₂	Moléculas com 2 carbonos
C ₂₊	Moléculas com 2 ou mais carbonos
CH _x	Espécies metila
CH _x CO	Espécies acila
ΔH°	Varição de entalpia no estado padrão
ΔG°	Varição da energia livre de Gibbs no estado padrão

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Introdução

A evolução da produção e uso dos combustíveis, em todo o mundo, segue a tendência da substituição das fontes atualmente utilizadas por outras mais viáveis e versáteis considerando aspectos como preço, disponibilidade, impacto ambiental, até avançar na procura de caminhos em que o objetivo passou a ser a sustentabilidade do uso da energia.

O incentivo às pesquisas para o desenvolvimento das chamadas tecnologias limpas torna atrativa a busca de rotas alternativas para geração de energia. Dentre as novas fontes propostas, destaca-se a biomassa que, além de sua ampla disponibilidade, é renovável e tem potencial para reduzir as emissões de gases que contribuem com o aquecimento global (Cortez et al., 2008).

Uma das alternativas para usar a biomassa refere-se a sua gaseificação, processo no qual esta é convertida em uma mistura de monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio. A mistura desses gases, denominada gás de síntese ou *syngas*, é o mais importante *building block* na produção de combustíveis e produtos químicos atualmente produzidos pela indústria petroquímica através de diferentes rotas sintéticas (Gasification, 2009).

O etanol, um dos produtos obtidos pela conversão catalítica do *syngas*, vem despertando de modo crescente as atenções do mercado mundial. Além da sua aplicação como combustível, também pode ser utilizado como matéria-prima na produção de diferentes produtos químicos. Aliado a isso, o etanol é favorável às questões ambientais quando comparado aos combustíveis fósseis.

A mais estudada das vias catalíticas de obtenção do etanol é a síntese direta através de reações de hidrogenação do CO e/ou CO₂. Pelos estudos apresentados na literatura, o ródio é um catalisador com grande potencial para essas reações quando associado a suportes e promotores adequados, necessários para aumentar a atividade catalítica e as seletividades deste catalisador para a produção de etanol, uma vez que sem promotores, há

uma tendência de produção exclusiva de hidrocarbonetos, independentemente do suporte utilizado (CENBIO, 2010).

Os efeitos de vários suportes e promotores têm sido extensivamente estudados nas últimas décadas para desenvolver catalisadores mais eficientes na conversão do *syngas* em etanol e, embora os resultados até o momento não sejam suficientes para viabilizar a sua produção em escala comercial, esta é uma rota alternativa promissora para produzir etanol em grandes quantidades.

1.2. Objetivos

Diante da importância e da variada gama de utilização do etanol, associado a um menor impacto ambiental, o desenvolvimento de novas rotas de obtenção são essenciais, assim como a avaliação de cada etapa do processo.

Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho é a proposição e simulação de um processo para conversão catalítica do *syngas* em etanol de forma direta utilizando o simulador Aspen Hysys[®].

Assim, são propostos os seguintes objetivos específicos:

- Obtenção de dados termodinâmicos e cinéticos do processo de conversão do *syngas* em etanol para diversos catalisadores a partir da literatura;
- Proposição de um processo para obtenção de etanol através de reações do *syngas*;
- Implementação do processo no software de simulação de processos Aspen Hysys[®];
- Simulação e procura das condições ótimas das variáveis do processo de conversão do *syngas* em etanol hidratado e anidro.

1.3. Estrutura da Dissertação

Esta dissertação de mestrado está dividida em cinco capítulos. No Capítulo 1 foram apresentadas a introdução e os objetivos do trabalho.

O Capítulo 2 apresenta uma avaliação do conteúdo da literatura científica relacionada ao crescente interesse pelo etanol nos mercados nacional e internacional e a

busca de novas rotas de obtenção deste álcool. É também apresentada uma coletânea de dados termodinâmicos e cinéticos de estudos realizados sobre a síntese direta do etanol a partir do *syngas* utilizando catalisadores diversos.

No Capítulo 3 é feita a descrição do processo proposto e do procedimento da simulação e otimização da etapa de conversão do *syngas* em solução alcoólica utilizando dados cinéticos disponíveis na literatura.

No Capítulo 4 são apresentadas as simulações para obtenção do álcool hidratado e anidro através dos processos de destilação convencional e extrativa com monoetilenoglicol, respectivamente, a partir da solução alcoólica produzida no capítulo anterior.

Por fim, no Capítulo 5, são apresentadas as conclusões obtidas neste trabalho bem como sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1. A Biomassa como Fonte de Energia Renovável

Marcadamente presente nas atividades humanas, a energia constitui-se um fator fundamental para a satisfação de grande parte das necessidades do homem. Dessa forma, muitos conhecimentos e ganhos tecnológicos assimilados centraram-se na busca da apropriação e controle da conversibilidade da energia de forma a conseguir atender suas demandas.

Os diversos estágios do conhecimento científico e dos domínios tecnológicos permitiram que diferentes fontes energéticas fossem utilizadas ao longo da evolução das sociedades, através de variadas tecnologias de conversão (Silva, 2006).

No âmbito da questão ecológica, as chamadas fontes alternativas de energia ganham um espaço cada vez maior. As tecnologias renováveis revestem-se de uma atratividade adicional no que concerne ao planejamento da expansão do setor pautado na preservação do caráter limpo da matriz energética nacional, assim como de sua sustentabilidade. Exemplos de fontes renováveis podem ser observados na Figura 2.1.

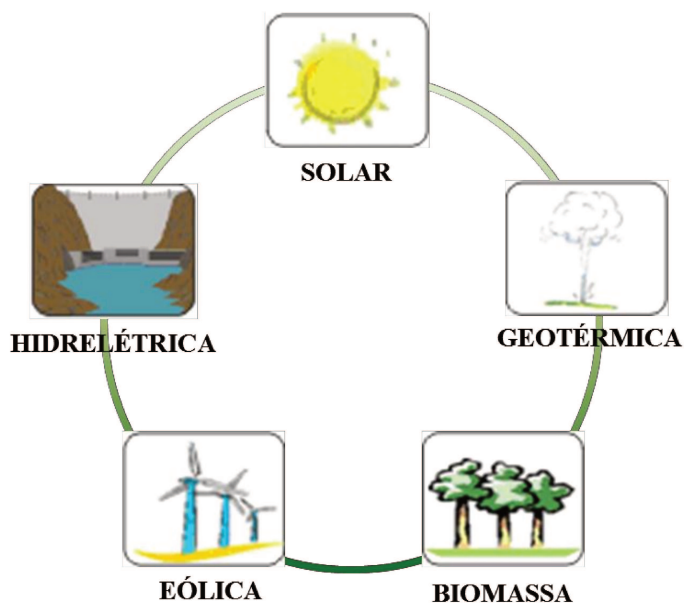


Figura 2.1. Fontes renováveis de energia.

Embora muitas dessas fontes se encontrem disponíveis em abundância e o seu potencial econômico real seja considerável, a contribuição das fontes de energia renováveis para o consumo é lamentavelmente baixa (Figura 2.2), embora se preveja que venha a aumentar de forma regular ao longo dos próximos anos (IEA, 2008).

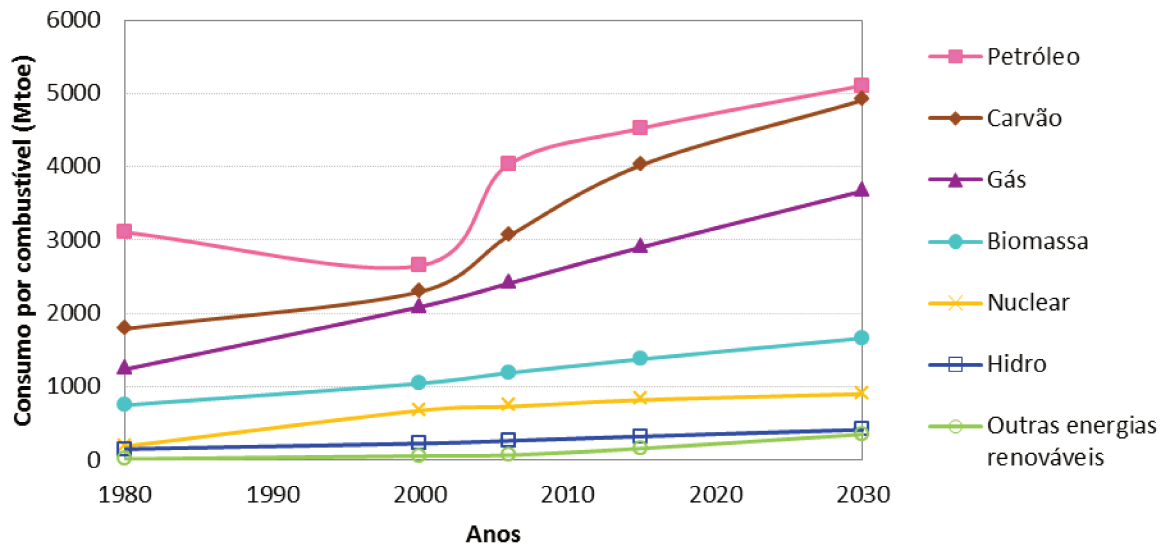


Figure 2.2. Oferta mundial de energia primária por combustível (IEA, 2008).

Entre as energias renováveis, uma das fontes mais importantes num futuro próximo é a biomassa. Alguns autores definem biomassa como qualquer material derivado da vida vegetal e que seja renovável em um período de tempo inferior a 100 anos (Porbstein e Hicks, 1982; Klass, 1998), e sendo assim, a maioria dos recursos energéticos como o petróleo e carvão mineral não são considerados renováveis, apesar de serem derivados da vida vegetal.

Outros ainda definem como sendo qualquer combustível ou matéria bruta derivados de organismos que estiveram vivos recentemente. Tal definição claramente exclui os tradicionais combustíveis fósseis que, mesmo tendo sido derivados de matéria orgânica vegetal e animal, necessitaram de milhões de anos para sua conversão na forma que são encontrados atualmente (CENBIO, 2010).

Outra definição, semelhante às supracitadas, no qual se pode considerar a biomassa, de forma mais abrangente, como sendo todo material de origem orgânica, como por exemplo, a madeira, detritos animais e resíduos orgânicos (Nogueira e Lora, 2005).

Os trabalhos mais recentes têm classificado a biomassa em três categorias, de acordo com a tecnologia empregada na sua utilização energética (CENBIO, 2010). São elas:

- Tecnologias tradicionais de uso da biomassa (ou biomassa tradicional): combustão direta de madeira, lenha, carvão vegetal, resíduos agrícolas, resíduos de animais e urbanos, para cocção, secagem e produção de carvão.
- Tecnologias “aperfeiçoadas” de uso da biomassa (ou biomassa “aperfeiçoada”): tecnologias aperfeiçoadas e mais eficientes de combustão direta de biomassa, tais como fogões e fornos.
- Tecnologias modernas de uso da biomassa (ou biomassa moderna): tecnologias avançadas de conversão de biomassa em eletricidade e o uso de biocombustíveis.

Quando se analisam as tecnologias de fontes energéticas alternativas renováveis, observa-se que somente a biomassa, utilizada em processos modernos com elevada eficiência tecnológica, possui a flexibilidade de suprir energéticos tanto para a produção de energia elétrica quanto para mover o setor de transportes (Cortez et al., 2008).

Quando produzida de forma eficiente e sustentável, a energia da biomassa traz inúmeros benefícios ambientais, econômicos e sociais quando comparados aos combustíveis fósseis. Esses benefícios incluem a criação de empregos, o fornecimento de vetores energéticos modernos a comunidades rurais, a redução nos níveis de emissões de CO₂ e outros gases estufa na atmosfera, melhor utilização e controle de resíduos, entre outros.

2.2. O Processo de Gaseificação e a Geração do Gás de Síntese

Para transformar a biomassa em energia, combustíveis, produtos químicos ou outros produtos de valor agregado, existem duas tecnologias: uma fundada em processos biológicos naturais realizados por micro-organismos e, a outra, dependente de variáveis de

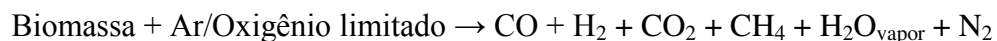
calor, pressão e/ou oxigênio, definindo várias reações termoquímicas geralmente denominadas de gaseificação.

A gaseificação é um processo de conversão termoquímica que ocorre entre o oxigênio e substâncias que têm carbono na sua constituição. Neste processo, o carbono sofre oxidação térmica com o oxigênio usado em quantidades inferiores às estequiometricamente necessária para a combustão completa. Durante a gaseificação, a biomassa é aquecida a uma temperatura elevada (entre 650 e 1400°C) resultando na produção de compostos voláteis e resíduos sólidos. A quantidade e a composição dos compostos voláteis dependem da temperatura e do tipo do reator, das características do combustível e do grau em que ocorrem as várias reações químicas no processo (Sadaka, 2010; Ebert, 2010).



Figura 2.3. Diagrama do processo de gaseificação da biomassa.

A combustão incompleta de combustíveis constituídos por carbono pode ser representada pela seguinte equação (Sadaka, 2010):



A partir do processo de gaseificação, uma mistura gasosa que compreende monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio é chamado de *syngas*. A palavra *syngas* é derivada de "gás de síntese", que é o gás utilizado para produzir alguma coisa através da síntese química.

O *syngas* é o mais importante *building block* na produção de combustíveis e produtos químicos atualmente produzidos na indústria petroquímica através de diferentes rotas sintéticas, como ilustrado na Figura 2.4 (Sadaka, 2010; Gasification, 2009). O processo de gaseificação catalítica tem sido considerado um método promissor para os sistemas de energia no futuro por atender às exigências ambientais, e fornecer um dos meios mais competitivos quanto ao custo de obtenção de *syngas* a partir de recursos renováveis (Subramanian et al., 2009; He et al., 2009).

O processo de gaseificação agrega valor à matéria-prima de baixo valor convertendo-a em combustível e produtos comercializáveis. Processos catalíticos são usados para converter o componente *syngas* em uma variedade de combustíveis e produtos químicos, tais como hidrogênio, metano, metanol, etanol, ácido acético, etc. (Hu et al., 2007).

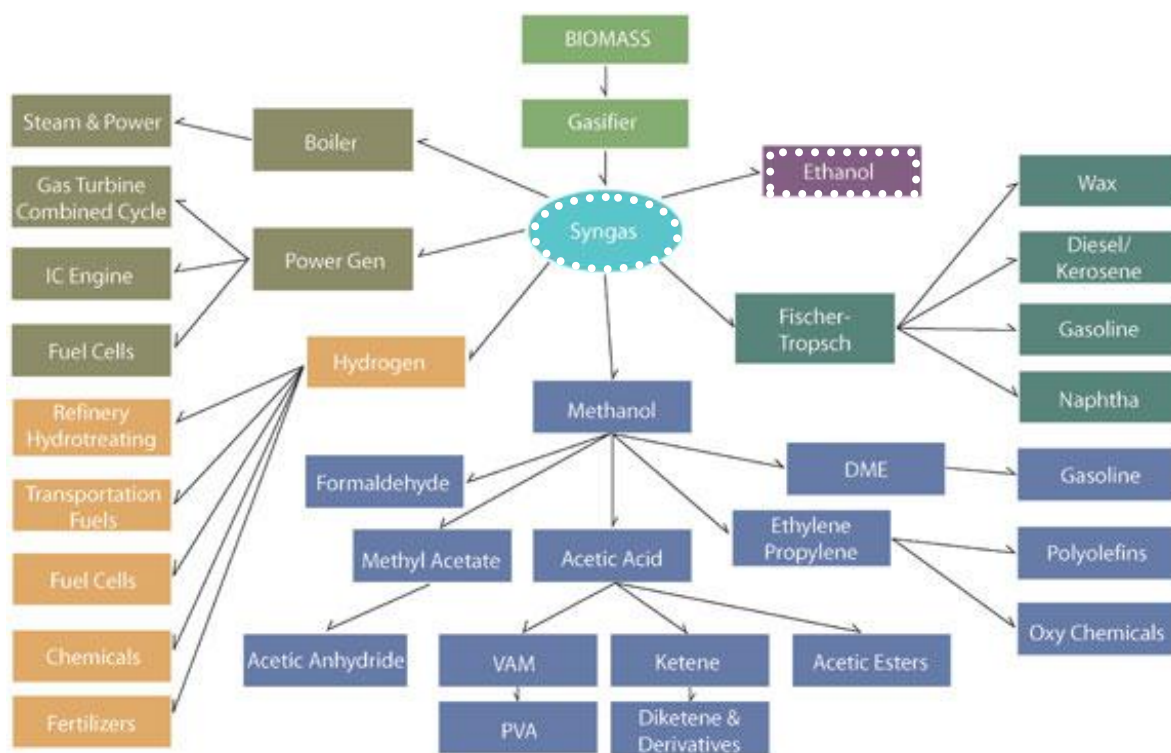
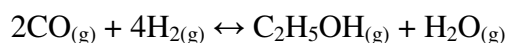


Figura 2.4. Multiplicidade de produtos que podem ser produzidos a partir de *syngas* (adaptado de Ebert, 2010).

2.3. Síntese de Etanol a partir do *Syngas*

O *syngas* pode ser convertido em etanol e alcoóis superiores de forma direta ou através de metanol como intermediário. O mecanismo da reação consiste num conjunto complexo de reações diversas, com múltiplas rotas levando a uma variedade de produtos (Figura 2.5). Pelo menos três métodos diferentes são conhecidos na literatura para a conversão catalítica do *syngas* para o etanol e alcoóis superiores (Subramani, 2008):

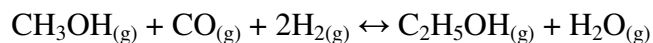
- Conversão direta do *syngas* em etanol, em que a hidrogenação seletiva de CO e CO₂ ocorrem em uma superfície do catalisador para produzir etanol diretamente;



$$\Delta H^\circ = -253,6 \text{ kJ/mol de etanol}$$

$$\Delta G^\circ = -221,1 \text{ kJ/mol de etanol}$$

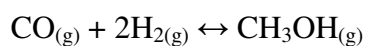
- Homologação do metanol, que envolve a carbonilação reductiva de metanol sobre a superfície redox do catalisador para fazer uma ligação C-C e produzir etanol;



$$\Delta H^\circ = -135,1 \text{ kJ/mol de etanol}$$

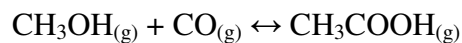
$$\Delta G^\circ = -97,0 \text{ kJ/mol de etanol}$$

- Um processo de várias etapas, onde o *syngas* é primeiramente convertido em metanol sobre um catalisador comercial de síntese de metanol seguido por carbonilação de metanol para ácido acético na segunda etapa e, em seguida, posterior hidrogenação do ácido acético em etanol na terceira etapa.



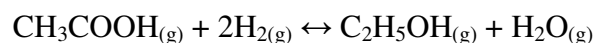
$$\Delta H^\circ = -90,5 \text{ kJ/mol de etanol}$$

$$\Delta G^\circ = -25,1 \text{ kJ/mol de etanol}$$



$$\Delta H^\circ = -123,3 \text{ kJ/mol de etanol}$$

$$\Delta G^\circ = -77,0 \text{ kJ/mol de etanol}$$



$$\Delta H^\circ = -41,7 \text{ kJ/mol de etanol}$$

$$\Delta G^\circ = -19,9 \text{ kJ/mol de etanol}$$

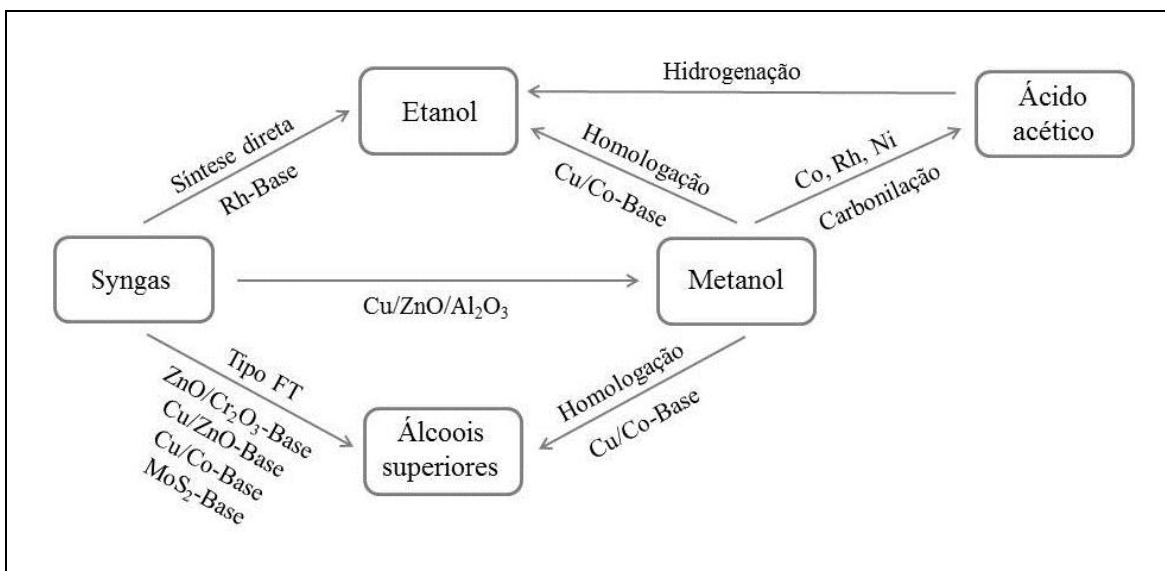


Figura 2.5. Rotas para a conversão de *syngas* em etanol e outros alcoóis (Adaptado de Subramani, 2008).

A síntese direta de etanol através da hidrogenação de CO é a rota mais estudada (Yin et al., 2003b; Ojeda et al., 2004; Hu et al., 2007; Spivey e Egbebi, 2007; Egbebi et al., 2010).

2.3.1. Conversão Direta do *Syngas* em Etanol - Parâmetros Termodinâmicos

A síntese direta de etanol pode ocorrer através das seguintes reações: hidrogenação de CO, hidrogenação de CO₂ e hidrogenação de uma mistura de CO e CO₂. A primeira reação é a mais extensivamente estudada. Há estudos limitados com base na hidrogenação de CO₂, e pouquíssima sobre a hidrogenação de misturas de CO e CO₂. As reações laterais envolvendo estes compostos tais como *water-gas-shift* (WGS) e metanação também podem ocorrer. Na Tabela 2.1 são apresentados os parâmetros termodinâmicos dessas reações (Subramani, 2008; Spivey e Egbebi, 2007).

Tabela 2.1: Parâmetros termodinâmicos da conversão catalítica do *syngas* em etanol.

Reações	Parâmetros termodinâmicos		Ref.
	ΔH°	ΔG°	
$2\text{CO}_{(g)} + 4\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-253,6 kJ/mol	-121,1 kJ/mol	[a]
$2\text{CO}_{2(g)} + 6\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(g)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-173,8 kJ/mol	-65,7 kJ/mol	[b]
$\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$	-41,1 kJ/mol	-28,6 kJ/mol	[b]
$\text{CO}_{(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow \text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-205,9 kJ/mol	-141,9 kJ/mol	[d]
$\text{CO}_{2(g)} + 4\text{H}_{2(g)} \leftrightarrow \text{CH}_{4(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-146,0 kJ/mol	-113,6 kJ/mol	[e]

[a] Subramani, 2008; Spivey e Egbebi, 2007; [b] Spivey e Egbebi, 2007; [c] Subramani, 2008; [d] Subramani, 2008; Egbebi e Spivey, 2008; [e] Shashidhara e Ravindram, 1988; Barbarossa et al., 2009.

A hidrogenação de CO e CO₂ para o etanol são reações exotérmicas e favoráveis. Então, do ponto de vista termodinâmico, baixas temperaturas e pressões mais elevadas são adequadas para a formação de alcoóis.

A reação WGS é uma reação lateral muito importante que afeta o equilíbrio de ambas as reações de hidrogenação de CO e CO₂, e sempre ocorre porque é catalisada pela maioria dos catalisadores tipicamente usados na conversão do *syngas* em álcool.

A metanação é uma reação altamente exotérmica, especialmente na hidrogenação de CO, e consome uma quantidade significativa de H₂. Quando a metanação de CO e CO₂ podem ocorrer juntamente com as reações de hidrogenação, o metano é o produto termodinamicamente mais significativo. Para aumentar a produção e a seletividade de etanol, o catalisador e as condições precisam ser projetados para suprimir a atividade metanação (Subramani, 2008; Spivey e Egbebi, 2007).

2.3.2. Conversão Direta do Syngas em Etanol - Parâmetros Cinéticos

A conversão de *syngas* em etanol via síntese direta tem sido realizada utilizando uma vasta gama de catalisadores. Um consenso crescente é que o ródio (Rh) tem um grande potencial para catalisar reações de produção de compostos oxigenados, mas suportes e promotores são necessários para aumentar a sua atividade catalítica e a seletividade para compostos oxigenados, especialmente no caso do etanol. Há poucos estudos de catalisadores de Rh sem promotores pois estes produzem como produto principal hidrocarbonetos, independentemente do suporte utilizado (Subramani, 2008; Spivey e Egbebi, 2007; Wang et al., 2002).

O efeito de vários suportes e promotores têm sido extensivamente estudados nas últimas décadas para desenvolver catalisadores com alta conversão e seletividade para o etanol, sendo que os resultados das atividades de conversão de CO, CO₂ e misturas de CO e CO₂ de catalisadores estudados até o momento não são suficientes para viabilizar, do ponto de vista econômico, a sua utilização em escala industrial (Yin et al., 2003b; Ojeda et al., 2004). Os estudos com base no catalisador Rh apresentam vários óxidos como suporte tais como sílica (SiO₂), titânia (TiO₂), alumina (Al₂O₃) e outros (Fang et al., 2009), e vários elementos têm sido testados como promotores, incluído álcalis, terras raras e elementos de transição (Ojeda et al., 2004).

Embora existam muitas informações disponíveis sobre as reações de síntese catalítica do etanol, uma comparação com os dados relatados na literatura é complicada devido às diversas condições experimentais (temperatura, pressão, razão H₂/CO, etc.) utilizadas pelos autores.

Considerando aspectos socioeconômicos, geopolíticos e ambientais, tornou-se interessante concentrar os estudos no etanol, no entanto, muitos outros produtos podem ser

obtidos através da conversão catalítica do CO, CO₂ e misturas de CO e CO₂. Podem ser citados: metanol, formaldeído, ácido fórmico, acetileno, etileno, metano, acetaldeído, ácido acético, acetato de etila, metanoato de etila, entre outros.

A seguir será apresentada uma coletânea com informações das reações de hidrogenação de CO, CO₂ e misturas de CO e CO₂ utilizando o Rh suportado como catalisador com foco na produção de etanol. Também serão mostrados dados para o metano, butano e metanol, que também são produtos de interesse comercial.

2.3.2.1. Reação de Hidrogenação de CO com Catalisadores de Ródio

Hu et al. (2007) e Egbebi et al. (2010) pesquisaram o efeito da adição de álcalis em catalisadores de Rh suportados em sílica e titânia, respectivamente. Hu et al. (2007) apresentaram em seu trabalho a influência da adição de potássio na atividade catalítica do catalisador Rh-Mn/SiO₂ para reações de hidrogenação de CO e Egbebi et al. (2010) realizaram o mesmo estudo usando lítio ao invés de potássio. Os resultados podem ser verificados nas Tabelas 2.2 e 2.3, respectivamente. Quando potássio foi adicionado à Rh-Mn/SiO₂, sob as mesmas condições experimentais, a conversão de CO foi reduzida e o metano apresentou diminuição significativa na seletividade. Apesar da seletividade para metanol e etanol combinados ter aumentado como resultado da diminuição da parcela de contribuição de metano, a seletividade do etanol diminuiu. A adição de lítio, no entanto, somente seguiu a tendência do potássio na seletividade do etanol, que também diminuiu. A presença de lítio também aumentou a conversão do CO, porém esta melhora era inesperada, pois o efeito oposto é geralmente relatado na literatura na presença de álcalis.

Tabela 2.2: Efeito da adição de potássio na hidrogenação de CO em catalisadores de Rh suportados em sílica (Hu et al., 2007).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO	χ_{CO}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Rh-Mn/SiO ₂	280°C	5,4 MPa	2:1	24,6 mol%	38,4%	NR	3,9%	56,1%
Rh-Mn-K/SiO ₂	280°C	5,4 MPa	2:1	15,6 mol%	27,4%	NR	27,8%	44,3%

NR: não reportado.

Tabela 2.3: Efeito da adição de lítio na hidrogenação de CO em catalisadores de Rh suportados em titânia (Egbebi et al., 2010).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO	\mathcal{X}_{CO}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
1%Rh/TiO ₂ ⁽¹⁾	270°C	20 bar	2/1	2,0 mol% C	46% C eficiência	NR	3,7% C eficiência	23% C eficiência
1%Rh-0,1%Li/TiO ₂ ⁽²⁾	270°C	20 bar	2/1	2,5 mol% C	55% C eficiência	NR	2,8% C eficiência	17% C eficiência

NR: não reportado; ⁽¹⁾ 1% Rh em massa; ⁽²⁾ 1% Rh em massa e 0,1% Li em massa.

Subramanian et al. (2010) desenvolveram o estudo avaliando a influência da adição de lantânio e/ou vanádio na seletividade do etanol na reação de hidrogenação de CO usando o catalisador Rh/SiO₂. Foi observado que a adição de vanádio ou lantânio aumentou a seletividade para os alcoóis e diminuiu para o metano quando comparado com o catalisador Rh/SiO₂ sem promotores, sendo que o vanádio suprimiu a formação de metano com maior eficiência do que o lantânio. A seletividade para o etanol aumentou com a adição de lantânio e com a adição de vanádio. Quando duplamente promovido (La e V), o catalisador apresentou uma elevada seletividade para o etanol em comparação com os catalisadores sem promoção ou somente com lantânio ou vanádio em sua composição (Yin et al., 2003b; Subramanian et al., 2010; Mo et al., 2009). Este catalisador duplamente promovido tem uma seletividade para o etanol de aproximadamente 3,6 vezes maior do que o metano. Isso pode ser atribuído aos efeitos combinados de ambos os promotores. Os dados discutidos acima estão apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Efeito da adição de vanádio e/ou lantânio na hidrogenação de CO em catalisadores de Rh suportados em sílica (Subramanian et al., 2010).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO	\mathcal{X}_{CO}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
1,5%Rh/SiO ₂ ⁽¹⁾	270°C	20 bar	2	NR	45,5%C	NR	7,9%C	16,7%C
1,5%Rh-1,5%V/SiO ₂ ⁽²⁾	270°C	20 bar	2	NR	17,9%C	NR	32,0%C	25,6%C
1,5%Rh-2,6%La/SiO ₂ ⁽³⁾	270°C	20 bar	2	NR	24,5%C	NR	27,5%C	31,8%C
1,5%Rh-2,6%La-1,5%V/SiO ₂ ⁽⁴⁾	270°C	20 bar	2	NR	10,8%C	NR	30,0%C	39,0%C

NR: não reportado; ⁽¹⁾ Rh = 1.5% (% em massa relativa a massa inicial suporte); ⁽²⁾ Rh = 1.5%, V = 1.5% (% em massa relativa a massa inicial do suporte); ⁽³⁾ Rh = 1.5%, La = 2.6% (% em massa relativa a massa inicial do suporte); ⁽⁴⁾ Rh = 1.5%, La = 2.6%, V = 1.5% (% em massa relativa a massa inicial do suporte).

Dentre os promotores geralmente utilizados com o intuito de melhorar a seletividade do etanol a partir da conversão direta do *syngas*, o ferro tem grande destaque, sendo objeto de muitos estudos. Haider et al. (2009) verificaram que o ferro tem um grande efeito sobre a seletividade do etanol com catalisadores de Rh suportados em sílica e titânia. Os resultados são mostrados na Tabela 2.5. Foi observado que o Rh/SiO₂ é um catalisador muito pobre para a conversão de *syngas*, sendo o metano e o butano os únicos produtos obtidos. Quando acrescentado ferro a esse catalisador, sob as mesmas condições experimentais, um aumento na taxa de conversão e seletividade para alcoóis leves (metanol e etanol) foi observado, além de uma queda na seletividade do metano. Haider et al. (2009) fizeram um estudo do efeito da quantidade de ferro adicionado sobre esse catalisador. Notaram que a adição de 2,5% de ferro melhorou a conversão de CO e, simultaneamente, elevou a seletividade do etanol para valores que superaram o dobro do obtido anteriormente. A adição de 5% de ferro reduziu a conversão de CO e melhorou a seletividade de etanol. E com 10% de ferro, a conversão de CO continuou a reduzir e não houve ganho adicional na seletividade de etanol.

Tabela 2.5: Efeito da adição de ferro na hidrogenação de CO em catalisadores de Rh suportados em sílica e titânia (Haider et al., 2009).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO	X _{CO}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
2%Rh/SiO ₂ ⁽¹⁾	543 K	20 atm	1:1	0,75%	51,3%	5,1%	0,0%	0,0%
2%Rh-1%Fe/SiO ₂ ⁽²⁾	543 K	20 atm	1:1	2,70%	35,5%	2,0%	13,5%	21,8%
2%Rh/TiO ₂ ⁽³⁾	543 K	20 atm	1:1	5,66%	5,66%	5,2%	1,9%	11,1%
2%Rh-1%Fe/TiO ₂ ⁽⁴⁾	543 K	20 atm	1:1	7,47%	7,47%	3,4%	1,6%	13,4%
2%Rh-1%Fe/TiO ₂ ⁽⁵⁾	543 K	20 atm	1:1	7,47%	42,4%	3,4%	1,6%	13,4%
2%Rh-1%Fe/TiO ₂ ⁽⁵⁾	543 K	20 atm	1:1	9,02%	43,6%	3,9%	0,0%	14,4%
2%Rh-1%Fe/TiO ₂ ⁽⁵⁾	543 K	20 atm	1:1	8,23%	43,0%	3,5%	0,0%	15,2%
2%Rh-1%Fe/TiO ₂ ^(5,6)	543 K	20 atm	1:1	8,65%	44,1%	2,6%	0,0%	17,8%
2%Rh-2,5%Fe/TiO ₂ ⁽⁷⁾	543 K	20 atm	1:1	9,28%	37,9%	1,1%	2,8%	31,0%
2%Rh-5%Fe/TiO ₂ ⁽⁸⁾	543 K	20 atm	1:1	6,20%	35,3%	0,8%	4,8%	37,2%
2%Rh-10%Fe/TiO ₂ ⁽⁹⁾	543 K	20 atm	1:1	5,68%	37,3%	0,9%	14,9%	33,2%

⁽¹⁾ 2% Rh em massa; ⁽²⁾ 2% Rh em massa e 1% Fe em massa; ⁽³⁾ 2% Rh em massa; ⁽⁴⁾ 2% Rh em massa e 1% Fe em massa; ⁽⁵⁾ análise de reprodutibilidade: 2% Rh em massa e 1% Fe em massa; ⁽⁶⁾ avaliação da atividade e seletividade após redução sob alta temperatura; ⁽⁷⁾ 2% Rh em massa e 2,5% Fe em massa; ⁽⁸⁾ 2% Rh em massa e 5% Fe em massa; ⁽⁹⁾ 2% Rh em massa e 10% Fe em massa.

Yin et al. (2003b) relataram que a adição de 0,05% de Fe no catalisador Rh/SiO₂ aumentou ligeiramente a seletividade do etanol e, de forma mais expressiva, a do metanol (de 4,5% a 11,8%). Resultados experimentais com catalisador Rh-Mn-Li/SiO₂ usando diferentes quantidades de ferro adicionadas mostraram que a conversão de CO se elevou com o aumento de ferro, atingindo um valor máximo com 0,05%. Porém, independentemente da quantidade de ferro, a distribuição de etanol no produto permaneceu praticamente inalterada. Esse comportamento pode ser observado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6: Efeito da adição de ferro na hidrogenação de CO nos catalisadores Rh/SiO₂ e Rh-Mn-Li/SiO₂ (Yin et al., 2003b).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO	\mathcal{X}_{CO}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
1%Rh/SiO ₂ ⁽¹⁾	593 K	3,0 MPa	2 (razão molar)	2,61 CO%	NR	NR	4,5 %C	12,3%C
1%Rh-0,05%Fe/SiO ₂ ⁽²⁾	593 K	3,0 MPa	2 (razão molar)	2,94 CO%	NR	NR	11,8%C	12,9%C
1%Rh-Mn/SiO ₂ ⁽¹⁾	593 K	3,0 MPa	2 (razão molar)	8,66 CO%	NR	NR	0,3%C	23,0%C
1%Rh-Mn-0,05%Fe/SiO ₂ ⁽²⁾	593 K	3,0 MPa	2 (razão molar)	8,96 CO%	NR	NR	1,6%C	22,7%C
1%Rh-Mn-Li/SiO ₂ ⁽³⁾	593 K	3,0 MPa	2 (razão molar)	6,69 CO%	NR	NR	1,4%C	35,5%C
1%Rh-Mn-Li-0%Fe/SiO ₂ ⁽⁴⁾	593 K	3,0 MPa	2 (razão molar)	6,69 CO%	NR	NR	1,4%C	35,5%C
1%Rh-Mn-Li-0,05%Fe/SiO ₂ ⁽⁵⁾	593 K	3,0 MPa	2 (razão molar)	8,44 CO%	NR	NR	1,6%C	27,4%C
1%Rh-Mn-Li-0,1%Fe/SiO ₂ ⁽⁶⁾	593 K	3,0 MPa	2 (razão molar)	7,42 CO%	NR	NR	1,5%C	30,7%C
1%Rh-Mn-Li-0,5%Fe/SiO ₂ ⁽⁷⁾	593 K	3,0 MPa	2 (razão molar)	4,83 CO%	NR	NR	3,0%C	30,4%C
1%Rh-Mn-Li-1%Fe/SiO ₂ ⁽⁸⁾	593 K	3,0 MPa	2 (razão molar)	4,12 CO%	NR	NR	8,4%C	28,1%C

NR: não reportado; ⁽¹⁾ 1% Rh em massa; ⁽²⁾ 1% Rh em massa e Fe = 0,05%; ⁽³⁾ 1% Rh em massa e razão mássica Rh:Mn:Li = 1:1:0,075; ⁽⁴⁾ 1% Rh em massa, razão mássica Rh:Mn:Li = 1:1:0,075 e Fe = 0%; ⁽⁵⁾ 1% Rh em massa, razão mássica Rh:Mn:Li = 1:1:0,075 e Fe = 0,05%; ⁽⁶⁾ 1% Rh em massa, razão mássica Rh:Mn:Li = 1:1:0,075 e Fe = 0,1%; ⁽⁷⁾ 1% Rh em massa, razão mássica Rh:Mn:Li = 1:1:0,075 e Fe = 0,5%; ⁽⁸⁾ 1% Rh em massa, razão mássica Rh:Mn:Li = 1:1:0,075 e Fe = 1,0%.

No estudo de Gogate e Davis (2010), a adição de ferro no catalisador Rh/TiO₂ resultou em um aumento significativo na conversão de CO e na seletividade para o etanol, porém não houve formação de metanol na presença do ferro como mostrado na Tabela 2.7. As seletividades apresentadas neste artigo estão muito próximas dos resultados obtidos por Haider et al. (2009), assim como do trabalho desenvolvido por Burch e Hayes (1997) no qual a adição do promotor ferro no Rh/Al₂O₃ resultou em um aumento na conversão de CO (Tabela 2.8).

Tabela 2.7: Efeito da adição de ferro na hidrogenação de CO em catalisador de Rh suportado em titânia (Gogate e Davis, 2010).

Catalyst	T	P	H ₂ /CO	\mathcal{X}_{CO}	Selectivity			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
2%Rh/TiO ₂ ⁽¹⁾	543 K	20 atm	1:1	4,74%	34,6%	9,30%	2,40%	11,3%
2%Rh-2,5%Fe/TiO ₂ ⁽²⁾	543 K	20 atm	1:1	12,2%	35,1%	1,91%	0,00%	27,9%

⁽¹⁾ 2% Rh em massa; ⁽²⁾ 2% Rh em massa, 2,5% Fe em massa.

Tabela 2.8: Efeito da adição de ferro na hidrogenação de CO em catalisador de Rh suportado em alumina (Burch e Hayes, 1997).

Catalyst	T	P	H ₂ /CO	\mathcal{X}_{CO}	Selectivity			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
2%Rh-2%Fe/Al ₂ O ₃ ⁽¹⁾	270°C	10 bar	1/1	1,8%	NR	NR	NR	NR
2%Rh-6%Fe/Al ₂ O ₃ ⁽²⁾	270°C	10 bar	1/1	3,0%	NR	NR	NR	NR
2%Rh-10%Fe/Al ₂ O ₃ ⁽³⁾	270°C	10 bar	1/1	3,8%	NR	NR	NR	NR

NR: não reportado; ⁽¹⁾ 2% Rh em massa e 2% Fe em massa; ⁽²⁾ 2% Rh em massa e 6% Fe em massa; ⁽³⁾ 2% Rh em massa e 10% Fe em massa.

As Tabelas 2.9 e 2.10 mostram os resultados encontrados para a reação de hidrogenação de CO em diferentes temperaturas. Como esperado, os trabalhos de Haider et al. (2009) e Ojeda et al. (2004) apresentaram um aumento na conversão de CO com o aumento da temperatura para os catalisadores de Rh suportados em titânia e alumina. Como resultado, a seletividade dos produtos também foi afetada. Ambos os trabalhos mostraram que a seletividade para o metano aumentou e o dos produtos oxigenados diminuiu com a elevação da temperatura, enquanto o butano teve sua seletividade pouco afetada. É importante notar que o catalisador Rh/Al₂O₃ não promovido foi, surpreendentemente, muito ativo na síntese de etanol a partir do *syngas* nas temperaturas apresentadas.

Tabela 2.9: Efeito da temperatura na hidrogenação de CO em catalisador de Rh suportado em titânia (Haider et al., 2009).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO	\mathcal{X}_{CO}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
2%Rh/TiO ₂ ⁽¹⁾	503 K	20 atm	1:1	0,83%	36,5%	5,5%	10,8%	16,2%
2%Rh/TiO ₂ ⁽¹⁾	528 K	20 atm	1:1	3,11%	41,8%	4,9%	4,4%	13,5%
2%Rh/TiO ₂ ⁽¹⁾	543 K	20 atm	1:1	5,66%	47,4%	5,2%	1,9%	11,1%
2%Rh-2,5%Fe/TiO ₂ ⁽²⁾	527 K	20 atm	1:1	4,55%	30,5%	0,5%	4,0%	34,6%
2%Rh-2,5%Fe/TiO ₂ ⁽²⁾	543 K	20 atm	1:1	9,30%	37,9%	1,1%	2,8%	31,0%
2%Rh-2,5%Fe/TiO ₂ ⁽²⁾	567 K	20 atm	1:1	17,70%	46,7%	0,9%	0,0%	23,7%

⁽¹⁾ 2% Rh em massa; ⁽²⁾ 2% Rh em massa e 2,5% Fe em massa.

Tabela 2.10: Efeito da temperatura na hidrogenação de CO em catalisador de Rh suportado em alumina (Ojeda et al., 2004).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO	\mathcal{X}_{CO}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
3%Rh/Al ₂ O ₃ ⁽¹⁾	513 K	2.03 MPa	2	4,0%	22,1%, base de carbono	NR	NR	24,1%, base de carbono
3%Rh/Al ₂ O ₃ ⁽¹⁾	523 K	2.03 MPa	2	4,9%	26,7%, base de carbono	NR	NR	22,3%, base de carbono
3%Rh/Al ₂ O ₃ ⁽¹⁾	533 K	2.03 MPa	2	7,3%	31,7 %, base de carbono	NR	NR	20,8%, base de carbono

NR: não reportado; ⁽¹⁾ 3% Rh em massa.

Subramanian et al. (2010), no entanto, mostraram resultados inversos aos descritos anteriormente para os catalisadores de Rh suportados em sílica com La e/ou V como promotores. Os resultados apresentados na Tabela 2.11 indicam que, nesse caso, a temperatura crescente resultou em um aumento na produção do etanol e em uma queda na de metano. O catalisador Rh-La-V/SiO₂, duplamente promovido, mostrou-se altamente seletivo para o etanol a 270°C, com seletividade aproximadamente 3,6 vezes maior do que a do metano, o que não é observado à temperatura de 230°C. Isso pode ser atribuído aos efeitos combinados de ambos os promotores. Em Hu et al. (2007) nenhum desses perfis foram seguidos. Para o catalisador Rh-Mn/SiO₂, a elevação na temperatura resultou em um aumento na conversão de CO e na seletividade para o metano, enquanto a seletividade para o etanol diminuiu notavelmente, como pode ser observado na Tabela 2.12. Isto sugere que a

síntese de etanol utilizando o Rh-Mn/SiO₂ como catalisador apresenta melhores seletividades quando as temperaturas são inferiores a 280°C.

Tabela 2.11: Efeito da temperatura na hidrogenação de CO em catalisador de Rh suportado em sílica (Subramanian et al., 2010).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO	X _{CO}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
1,5%Rh/SiO ₂ ⁽¹⁾	230°C	20 bar	2	NR	56%C	NR	9,2%C	7,9%C
1,5%Rh-1,5%V/SiO ₂ ⁽²⁾	230°C	20 bar	2	NR	42%C	NR	30,0%C	2,5%C
1,5%Rh-2,6%La/SiO ₂ ⁽³⁾	230°C	20 bar	2	NR	50,2%C	NR	33,2%C	8,1%C
1,5%Rh-2,6%La-1,5%V/SiO ₂ ⁽⁴⁾	230°C	20 bar	2	NR	22,5%C	NR	44,0%C	18,6%C
1,5%Rh/SiO ₂ ⁽¹⁾	270°C	20 bar	2	NR	45,5%C	NR	7,9%C	16,7%C
1,5%Rh-1,5%V/SiO ₂ ⁽²⁾	270°C	20 bar	2	NR	17,9%C	NR	32,0%C	25,6%C
1,5%Rh-2,6%La/SiO ₂ ⁽³⁾	270°C	20 bar	2	NR	24,5%C	NR	27,5%C	31,8%C
1,5%Rh-2,6%La-1,5%V/SiO ₂ ⁽⁴⁾	270°C	20 bar	2	NR	10,8%C	NR	30,0%C	39,0%C

NR: não reportado; ⁽¹⁾ Rh = 1,5% (% em massa relativa a massa inicial do suporte); ⁽²⁾ Rh = 1,5%, V = 1,5% (% em massa relativa a massa inicial do suporte); ⁽³⁾ Rh = 1,5%, La = 2,6% (% em massa relativa a massa inicial do suporte); ⁽⁴⁾ Rh = 1,5%, La = 2,6%, V = 1,5% (% em massa relativa a massa inicial do suporte).

Tabela 2.12: Efeito da temperatura na hidrogenação de CO em catalisador de Rh suportado em sílica (Hu et al., 2007).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO	X _{CO}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Rh-Mn/SiO ₂	280°C	5,4 MPa	2 (mol/mol)	24,6 mol%	38,4%	NR	3,9%	56,1%
Rh-Mn/SiO ₂	300°C	5,4 MPa	2 (mol/mol)	40,5 mol%	48,1%	NR	1,9%	44,5%

NR: não reportado.

Hu et al. (2007) e Haider et al. (2009) discutiram o efeito da pressão no desempenho de catalisadores de Rh suportados em sílica e titânia, respectivamente, na reação de hidrogenação de CO. Pelos resultados apresentados nas Tabelas 2.13 e 2.14, os catalisadores suportados em sílica e titânia, com ou sem promotor, comportaram-se de forma semelhante. A variação na pressão apenas influenciou a conversão de CO, porém a seletividade dos produtos permaneceu essencialmente inalterada. Outra informação extraída

dos dados apresentados, e já anteriormente constatada, foi que a adição de Fe no catalisador de Rh suportado em titânia diminuiu a seletividade do metano e favoreceu a do etanol em relação ao catalisador não promovido.

Tabela 2.13: Efeito da pressão na hidrogenação de CO em catalisador de Rh suportado em sílica (Hu et al., 2007).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO	\mathcal{X}_{CO}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Rh-Mn/SiO ₂	300°C	5,4 MPa	2 (mol/mol)	40,5 mol%	48,1%	NR	1,9%	44,5%
Rh-Mn/SiO ₂	300°C	3,8 MPa	2 (mol/mol)	32,1 mol%	48,0%	NR	3,2%	44,4%

NR: não reportado.

Tabela 2.14: Efeito da pressão na hidrogenação de CO em catalisador de Rh suportado em titânia (Haider et al., 2009).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO	\mathcal{X}_{CO}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
2%Rh/TiO ₂ ⁽¹⁾	543 K	20 atm	1:1	5,66%	47,4%	5,2%	1,9%	11,1%
2%Rh/TiO ₂ ⁽¹⁾	543 K	13,6 atm	1:1	7,08%	48,1%	5,1%	2,1%	11,3%
2%Rh/TiO ₂ ⁽¹⁾	543 K	34 atm	1:1	6,49%	47,9%	3,7%	2,2%	11,4%
2%Rh-2,5%Fe/TiO ₂ ⁽²⁾	543 K	20 atm	1:1	9,30%	37,9%	1,1%	2,8%	31,0%
2%Rh-2,5%Fe/TiO ₂ ⁽²⁾	543 K	14 atm	1:1	6,70%	36,2%	1,0%	3,3%	35,7%
2%Rh-2,5%Fe/TiO ₂ ⁽²⁾	543 K	28 atm	1:1	8,80%	37,5%	1,0%	2,8%	30,4%

⁽¹⁾ 2% Rh em massa; ⁽²⁾ 2% Rh em massa e 2,5% Fe em massa.

O impacto da razão de H₂/CO no desempenho da conversão catalítica do *syngas* em etanol pela reação de hidrogenação de CO foi estudado por diversos grupos de pesquisa. Embora os catalisadores utilizados no processo fossem diferentes, Hu et al. (2007), Subramanian et al. (2010), Haider et al. (2009) e Egbebi e Spivey (2008) observaram o mesmo comportamento com a variação de H₂/CO. De acordo com as Tabelas 2.15 a 2.18, o aumento na proporção de H₂/CO resultou em um aumento tanto na conversão de CO, como na seletividade do metano. A produção dos alcoóis, no entanto, não apresentou variações

consideráveis, com exceção do catalisador Rh-Mn/SiO₂ que teve sua seletividade aumentada de 34,8% para 40,9%.

Tabela 2.15: Efeito da razão de H₂/CO na hidrogenação de CO para o catalisador Rh-Mn/SiO₂ (Hu et al., 2007).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO	\mathcal{X}_{CO}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Rh-Mn/SiO ₂	300°C	3,8 MPa	1 (mol/mol)	18,7 mol%	48,3%	NR	2,1%	34,8%
Rh-Mn/SiO ₂	300°C	3,8 MPa	3 (mol/mol)	35,4 mol%	54,4%	NR	1,9%	40,9%

NR: não reportado.

Tabela 2.16: Efeito da razão de H₂/CO na hidrogenação de CO para o catalisador Rh-La-V/SiO₂ (Subramanian et al., 2010).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO	\mathcal{X}_{CO}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
1,5%Rh-2,6%La-1,5%V/SiO ₂ ⁽¹⁾	270°C	14 bar	2	7,9%	15,4%	NR	5,0% C	51,8% C
1,5%Rh-2,6%La-1,5%V/SiO ₂ ⁽¹⁾	270°C	14 bar	4	8,5%	25,7%	NR	6,9% C	49,1% C

NR: não reportado; ⁽¹⁾ Rh = 1,5%, La = 2,6%, V = 1,5% (% em massa relativa a massa inicial do suporte).

Tabela 2.17: Efeito da razão de H₂/CO na hidrogenação de CO para o catalisador Rh-Fe/TiO₂ (Haider et al., 2009).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO	\mathcal{X}_{CO}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
2%Rh-1%Fe/TiO ₂ ⁽¹⁾	543 K	20 atm	1:1	8,23%	43,0%	3,5%	0,0%	15,2%
2%Rh-1%Fe/TiO ₂ ⁽¹⁾	543 K	20 atm	2:1	21,40%	51,4%	1,6%	1,9%	16,2%
2%Rh-1%Fe/TiO ₂ ⁽¹⁾	543 K	20 atm	3:1	33,90%	58,3%	0,9%	2,0%	15,4%

⁽¹⁾ 2% Rh em massa e 1% Fe em massa.

Tabela 2.18: Efeito da razão de H₂/CO na hidrogenação de CO para o catalisador Rh-Mn-Li/TiO₂ (Egbebi e Spivey, 2008).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO	\mathcal{X}_{CO}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Rh-Mn-Li/TiO ₂ ⁽¹⁾	270°C	20 bar	1	0,46 mol%	73,6 mol%	NR	3,3 mol%	3,5 mol%
Rh-Mn-Li/TiO ₂ ⁽¹⁾	270°C	20 bar	2	0,94 mol%	78,4 mol%	NR	3,4 mol%	4,3 mol%
Rh-Mn-Li/TiO ₂ ⁽³⁾	270°C	20 bar	3	1,57 mol%	80,8 mol%	NR	3,4 mol%	4,8 mol%

NR: não reportado; ⁽¹⁾ Rh = 1%, Li = 0,1% e Mn = 0.55%.

2.3.2.2. Reação de Hidrogenação de CO₂ com Catalisadores de Ródio

Kusama e colaboradores publicaram três estudos com pesquisas voltadas a reação de hidrogenação de CO₂ utilizando catalisadores de Rh suportados em sílica com um objetivo em comum, melhorar a taxa de conversão e a seletividade do *syngas* para o etanol através da adição de diversos promotores.

No primeiro artigo, Kusama et al. (1997) pesquisaram o efeito da adição de ferro ao catalisador de Rh suportado em sílica (razão de Fe/Rh de 0 a 3) e observaram que tal adição influenciou a conversão de CO₂ e também a seletividade para o etanol. Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 2.19, mostram que a conversão de CO₂ aumentou com a quantidade de ferro adicionado, atingindo um máximo na razão atômica de Fe/Rh = 2 e, em seguida, diminuindo ligeiramente. A seletividade para o metano diminuiu com a adição de Fe até Fe/Rh = 0,5, enquanto que as seletividades para os alcoóis aumentaram continuamente, sendo que a seletividade para o etanol foi maior quando Fe/Rh = 3. Com os resultados apresentados pode-se inferir que a adição de ferro no catalisador Rh/SiO₂ melhorou notavelmente a seletividade para o etanol, assim como a conversão de CO₂.

Tabela 2.19: Efeito da adição de ferro na hidrogenação de CO₂ (Kusama et al., 1997).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO ₂	\mathcal{X}_{CO_2}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
5%Rh-Fe/SiO ₂ ⁽¹⁾	533 K	5 MPa	3	12,7%	3,3 eficiência de carbono, %	NR	6,2 eficiência de carbono, %	1,2 eficiência de carbono, %
5%Rh-Fe/SiO ₂ ⁽²⁾	533 K	5 MPa	3	19,8%	82,9 eficiência de carbono, %	NR	9,6 eficiência de carbono, %	0,6 eficiência de carbono, %

Tabela 2.19 [continuação].

Catalisador	T	P	H ₂ /CO ₂	X _{CO₂}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
5%Rh-Fe/SiO ₂ ⁽³⁾	533 K	5 MPa	3	23,2%	58,3 eficiência de carbono, %	NR	24,4 eficiência de carbono, %	4,1 eficiência de carbono, %
5%Rh-Fe/SiO ₂ ⁽⁴⁾	533 K	5 MPa	3	22,7%	20,5 eficiência de carbono, %	NR	23,4 eficiência de carbono, %	15,4 eficiência de carbono, %
5%Rh-Fe/SiO ₂ ⁽⁵⁾	533 K	5 MPa	3	25,1%	27,6 eficiência de carbono, %	NR	28,5 eficiência de carbono, %	16,2 eficiência de carbono, %
5%Rh-Fe/SiO ₂ ⁽⁶⁾	533 K	5 MPa	3	26,7%	34,7 eficiência de carbono, %	NR	29,4 eficiência de carbono, %	16,0 eficiência de carbono, %
5%Rh-Fe/SiO ₂ ⁽⁷⁾	533 K	5 MPa	3	23,7%	30,9 eficiência de carbono, %	NR	28,8 eficiência de carbono, %	16,4 eficiência de carbono, %

NR: não reportado; ⁽¹⁾ 5% Rh em massa e razão atômica de Fe/Rh=0; ⁽²⁾ 5% Rh em massa e razão atômica de Fe/Rh = 0,1; ⁽³⁾ 5% Rh em massa e razão atômica de Fe/Rh = 0,3; ⁽⁴⁾ 5% Rh em massa e razão atômica de Fe/Rh = 0,5; ⁽⁵⁾ 5% Rh em massa e razão atômica de Fe/Rh = 1; ⁽⁶⁾ 5% Rh em massa e razão atômica de Fe/Rh = 2; ⁽⁷⁾ 5% Rh em massa e razão atômica de Fe/Rh = 3.

Em outro trabalho, Kusama et al. (1996) estudaram a viabilidade da hidrogenação de CO₂ para o etanol com catalisadores de Rh/SiO₂ baseado nos resultados obtidos pela conversão do *syngas*. Também avaliaram o efeito da adição de promotores para melhorar a conversão e a seletividade. A hidrogenação de CO₂ foi realizada, primeiramente, sem a adição de qualquer promotor e, nesse caso, o principal produto obtido foi o CH₄ com uma seletividade de quase 100%. Na sequência, vários promotores foram adicionados separadamente ao Rh/SiO₂ a fim de melhorar a produção de etanol. Os resultados são mostrados na Tabela 2.20. A adição de Ca, V, Mn e Re resultou em um aumento da conversão de CO₂ com pequena formação de metanol, mas não de etanol. Em contraste, o etanol foi obtido pela adição de Li, Sr, Fe e Ag. Dentre eles, o Li foi o que mostrou melhor desempenho para a formação do etanol.

Tabela 2.20: Efeito da adição de diversos promotores na hidrogenação de CO₂ (Kusama et al., 1996).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO ₂	X _{CO₂}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Rh/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	12,4%	99,7 C%	NR	0,2 C%	0,0 C%
Rh-Li/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	7,0%	63,5 C%	NR	5,2 C%	15,5 C%

Tabela 2.20 [continuação].

Catalisador	T	P	H ₂ /CO ₂	X _{CO2}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
Rh-Na/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	7,2%	99,2C%	NR	0,7 C%	0,0 C%
Rh-K/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	1,9%	92,3 C%	NR	2,2 C%	0,0 C%
Rh-Mg/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	34,7%	100,0 C%	NR	0,0 C%	0,0 C%
Rh-Ca/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	33,3%	99,9 C%	NR	0,1 C%	0,0 C%
Rh-Sr/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	2,8%	62,6 C%	NR	7,6 C%	2,5 C%
Rh-Ba/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	3,7%	95,5 C%	NR	3,9 C%	0,0 C%
Rh-Fe/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	10,4%	73,9 C%	NR	16,0 C%	3,2 C%
Rh-Co/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	3,7%	63,6 C%	NR	27,4 C%	0,0 C%
Rh-Ni/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	6,4%	89,6 C%	NR	8,3 C%	0,0 C%
Rh-Ru/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	31,1%	100,0 C%	NR	0,0 C%	0,0 C%
Rh-Pd/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	1,9%	56,8 C%	NR	26,2 C%	0,0 C%
Rh-Ir/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	7,0%	99,0 C%	NR	0,8 C%	0,0 C%
Rh-Pt/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	4,5%	7,0 C%	NR	11,6 C%	0,0 C%
Rh-Cu/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	0,4%	4,4 C%	NR	9,6 C%	0,0 C%
Rh-Ag/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	2,1%	60,2 C%	NR	7,4 C%	1,8 C%
Rh-Ti/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	67,9%	100,0 C%	NR	0,0 C%	0,0 C%
Rh-V/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	56,2%	99,9 C%	NR	0,1 C%	0,0 C%
Rh-Mn/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	44,8%	99,6 C%	NR	0,1 C%	0,0 C%
Rh-Zr/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	76,0%	100,0 C%	NR	0,0 C%	0,0 C%
Rh-Nb/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	69,4%	100,0 C%	NR	0,0 C%	0,0 C%
Rh-Mo/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	43,0%	99,7 C%	NR	0,0 C%	0,0 C%
Rh-Re/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	46,2%	99,6 C%	NR	0,2 C%	0,0 C%
Rh-Zn/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	0,3%	5,7 C%	NR	11,6 C%	0,0 C%
Rh-Sn/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	2,8%	4,9 C%	NR	43,1 C%	0,0 C%
Rh-La/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	53,9%	100,0 C%	NR	0,0 C%	0,0 C%
Rh-Ce/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	46,6%	100,0 C%	NR	0,0 C%	0,0 C%
Rh-Sm/SiO ₂	513 K	5 MPa	3	33,1%	100,0 C%	NR	0,0 C%	0,0 C%

NR: não reportado; Catalisadores: 5% Rh em massa e Rh:promotor = 1:1.

Kusama et al. (1996) realizaram, então, novos experimentos com o catalisador Rh-Li/SiO₂, já que este foi o que apresentou melhor seletividade para o etanol (Tabela 2.20).

Num primeiro momento, foi determinada a melhor proporção Rh/Li para a obtenção do etanol (Rh/Li = 1). Com essa proporção definida, as condições de pressão, temperatura e razão de H₂/CO₂ foram, assim, otimizadas. Utilizando o catalisador Rh-Li/SiO₂ com Rh/Li =1, observou-se que a conversão de CO₂ aumentou com a pressão. O etanol somente foi formado em pressão superior a 1 MPa, com a supressão na formação do metano. A seletividade do etanol, assim como a do metanol, aumentou quase proporcionalmente ao valor da pressão. Os resultados obtidos estão de acordo do ponto de vista termodinâmico da reação de hidrogenação de CO₂, citada anteriormente neste trabalho (Subramani e Gangwal, 2008; Spivey e Egbebi, 2007). Dessa forma, a formação de etanol é favorecida a pressões mais elevadas.

A variação da temperatura no sistema reacional mostrou que a conversão de CO₂ aumentou com a temperatura. O principal produto obtido foi o metano na temperatura mais alta e, para o etanol, a maior seletividade foi verificada a 513 K. O efeito da razão de H₂/CO₂ mostrou que com o aumento dessa proporção, também aumentaram a conversão de CO₂ e, consideravelmente, a seletividade para o metano. No caso do etanol, a seletividade diminuiu. Os dados estão apresentados na Tabela 2.21.

Tabela 2.21: Efeito da adição de lítio, pressão, temperatura e razão de H₂/CO na hidrogenação de CO₂ (Kusama et al., 1996).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO ₂	X _{CO₂}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
5%Rh-Li/SiO ₂ ⁽¹⁾	513 K	5 MPa	3	12,4%	99,7 C%	NR	0,2 C%	0,0 C%
5%Rh-Li/SiO ₂ ⁽²⁾	513 K	5 MPa	3	8,4%	76,8 C%	NR	4,1 C%	10,4 C%
5%Rh-Li/SiO ₂ ⁽³⁾	513 K	5 MPa	3	7,0%	63,5 C%	NR	5,2 C%	15,5 C%
5%Rh-Li/SiO ₂ ⁽⁴⁾	513 K	5 MPa	3	6,6%	68,7 C%	NR	4,6 C%	12,7 C%
5%Rh-Li/SiO ₂ ⁽⁵⁾	513 K	0,1 MPa	3	3,7%	99,5 C%	NR	0,0 C%	0,0 C%
5%Rh-Li/SiO ₂ ⁽⁵⁾	513 K	1 MPa	3	3,6%	82,3 C%	NR	0,9 C%	2,7 C%
5%Rh-Li/SiO ₂ ⁽⁵⁾	513 K	3 MPa	3	5,4%	69,4 C%	NR	2,8 C%	9,9 C%
5%Rh-Li/SiO ₂ ⁽⁵⁾	513 K	5 MPa	3	7,0%	63,5 C%	NR	5,2 C%	15,5 C%
5%Rh-Li/SiO ₂ ⁽⁵⁾	473 K	5 MPa	3	1,4%	32,2 C%	NR	5,3 C%	7,3 C%
5%Rh-Li/SiO ₂ ⁽⁵⁾	493 K	5 MPa	3	3,0%	44,7 C%	NR	6,0 C%	12,8 C%
5%Rh-Li/SiO ₂ ⁽⁵⁾	513 K	5 MPa	3	7,0%	63,5 C%	NR	5,2 C%	15,5 C%
5%Rh-Li/SiO ₂ ⁽⁵⁾	533 K	5 MPa	3	15,7%	81,3 C%	NR	3,2 C%	9,4 C%

Tabela 2.21 [continuação].

Catalisador	T	P	H ₂ /CO ₂	X _{CO₂}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
5%Rh-0,3%Li/SiO ₂ ⁽⁶⁾	513 K	3 MPa	0,6	1,7%	48,6 C%	NR	1,0 C%	12,3 C%
5%Rh-0,3%Li/SiO ₂ ⁽⁶⁾	513 K	3 MPa	1,0	2,4%	54,9 C%	NR	1,8 C%	13,0 C%
5%Rh-0,3%Li/SiO ₂ ⁽⁶⁾	513 K	3 MPa	3,0	5,4%	69,4 C%	NR	2,8 C%	9,9 C%
5%Rh-0,3%Li/SiO ₂ ⁽⁶⁾	513 K	3 MPa	4,0	6,5%	81,1 C%	NR	2,9 C%	8,5 C%
5%Rh-0,3%Li/SiO ₂ ⁽⁶⁾	513 K	3 MPa	9,0	13,4%	85,8 C%	NR	3,5 C%	5,5 C%

NR: não reportado; ⁽¹⁾ 5% Rh em massa e razão atômica de Li/Rh = 0,0; ⁽²⁾ 5% Rh em massa e razão atômica de Li/Rh = 0,5; ⁽³⁾ 5% Rh em massa e razão atômica de Li/Rh = 1,0; ⁽⁴⁾ 5% Rh em massa e razão atômica de Li/Rh = 2,0; ⁽⁵⁾ 5% Rh em massa e razão atômica de Rh/Li = 1; ⁽⁶⁾ 5% Rh em massa, 0,3% Li em massa e razão atômica de Li/Rh = 1,0.

O efeito da adição de cobalto no catalisador Rh/SiO₂ visando melhorias na reatividade na hidrogenação do CO₂ foi investigado por Kusama et al. (2000). A motivação dessa pesquisa deve-se ao fato de que o cobalto é conhecido como um dos metais mais eficazes na produção de álcool por hidrogenação de CO. A Tabela 2.22 exibe os resultados para razão atômica de Co/Rh de 0 a 2. A conversão de CO₂ teve um aumento significativo com a adição de cobalto e a seletividade para o metano aumentou ainda mais. Para o metanol, observou-se que a adição do cobalto nas razões atômicas de Co/Rh = 0,1 a 1 favoreceu a formação deste álcool. Os valores para a seletividade do etanol foram mais baixos para as proporções Co/Rh analisadas.

Tabela 2.22: Efeito da adição de cobalto na hidrogenação de CO₂ (Kusama et al., 2000).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO ₂	X _{CO₂}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
5%Rh-Co/SiO ₂ ⁽¹⁾	533 K	5 MPa	3	3,0%	26,1%	NR	3,3%	0,3%
5%Rh-Co/SiO ₂ ⁽²⁾	533 K	5 MPa	3	6,0%	27,3%	NR	14,2%	1,2%
5%Rh-Co/SiO ₂ ⁽³⁾	533 K	5 MPa	3	15,9%	55,8%	NR	19,9%	1,4%
5%Rh-Co/SiO ₂ ⁽⁴⁾	533 K	5 MPa	3	25,2%	73,1%	NR	13,4%	1,2%
5%Rh-Co/SiO ₂ ⁽⁵⁾	533 K	5 MPa	3	42,8%	86,6%	NR	2,2%	0,7%

NR: não reportado; ⁽¹⁾ 5% Rh em massa e razão atômica de Co/Rh = 0; ⁽²⁾ 5% Rh em massa e razão atômica de Co/Rh = 0,1; ⁽³⁾ 5% Rh em massa e razão atômica de Co/Rh = 0,5; ⁽⁴⁾ 5% Rh em massa e razão atômica de Co/Rh = 1; ⁽⁵⁾ 5% Rh em massa e razão atômica de Co/Rh = 2.

2.3.2.3. Reação de Hidrogenação de Misturas de CO e CO₂ com Catalisadores de Ródio

Gogate e Davis (2010) realizaram o estudo do efeito da adição de ferro na reação de hidrogenação de misturas de CO e CO₂ com catalisadores de Rh suportados em titânia e sílica visando a produção do etanol. Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 2.23, mostram que a maior conversão foi verificada no catalisador com 2,5% Fe suportado em titânia. Além da alta conversão, a adição de 2,5% Fe também resultou em uma maior seletividade para o etanol e o metano, sendo este último indesejável no processo. O catalisador com 10% Fe suportado em titânia apresentou um valor de conversão inferior (praticamente metade do valor) ao valor apresentado pelo catalisador com 2,5% Fe. Além disso, com 10% Fe no catalisador observou-se uma ligeira queda no metano e etanol formados, porém favoreceu a seletividade para o butano e o metanol. Para o catalisador suportado em sílica (1% Fe), mostrou-se mais seletivo para a formação de metano e etanol. Como esperado, o produto principal dos três catalisadores estudados foi o metano. Não foi verificado, no entanto, o perfil esperado para a síntese de etanol a partir da hidrogenação de misturas de CO e CO₂, que é a de favorecimento da seletividade para o etanol e a supressão na formação de metano.

Tabela 2.23: Efeito da adição de ferro na hidrogenação de misturas de CO e CO₂ (Gogate e Davis, 2010).

Catalisador	T	P	H ₂ /CO/CO ₂	X _{CO+CO₂}	Seletividade			
					CH ₄	C ₄ H ₁₀	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
2%Rh-1%Fe/SiO ₂ ⁽¹⁾	543 K	20 atm	10:5:5	4,42%	38,3%	2,87%	8,29%	20,2%
2%Rh-2,5%Fe/TiO ₂ ⁽²⁾	543 K	20 atm	10:5:5	10,5%	45,2%	0,93%	2,71%	29,0%
2%Rh-10%Fe/TiO ₂ ⁽³⁾	543 K	20 atm	10:5:5	5,00%	38,3%	2,35%	9,11%	26,4%

⁽¹⁾ 2% Rh em massa e 1% Fe em massa; ⁽²⁾ 2% Rh em massa e 2,5% Fe em massa; ⁽³⁾ 2% Rh em massa e 10% Fe em massa.

2.4. Mecanismo das Reações de Hidrogenação de CO, CO₂ e Misturas de CO e CO₂

Diferentes rotas reacionais propostas em estudos anteriores com centenas de passos elementares foram combinados e reportado por Mei et al. (2010). O foco estava na conversão catalítica do *syngas* a C₂₊ oxigenados, com especial ênfase no etanol. Sendo

CH₄, C₂ oxigenados, e uma pequena fração de C₂₊ hidrocarbonetos os principais produtos obtidos com catalisadores a base Rh, o caminho para a síntese de C₂₊ oxigenados pode ser ilustrada na Figura 2.6. O mecanismo da reação de hidrogenação do CO com catalisadores a base de Rh é muito complicado. Geralmente envolve a dissociação de CO e/ou CO₂, hidrogenação de espécies C₁ em CH_x, inserção de CO em CH_x adsorvido para formar espécies acila (CH_xCO) e posteriores hidrogenações levando ao etanol. Espécies CH_x podem então sofrer hidrogenação para produzir CH₄ ou adicionar outro CH_x para produzir C₂ hidrocarbonetos com o crescimento da cadeia. A habilidade do catalisador Rh na dissociação e inserção do CO pode ser ajustada variando-se a composições do aditivo e suporte (Mei et al., 2010; Chuang et al., 2005).

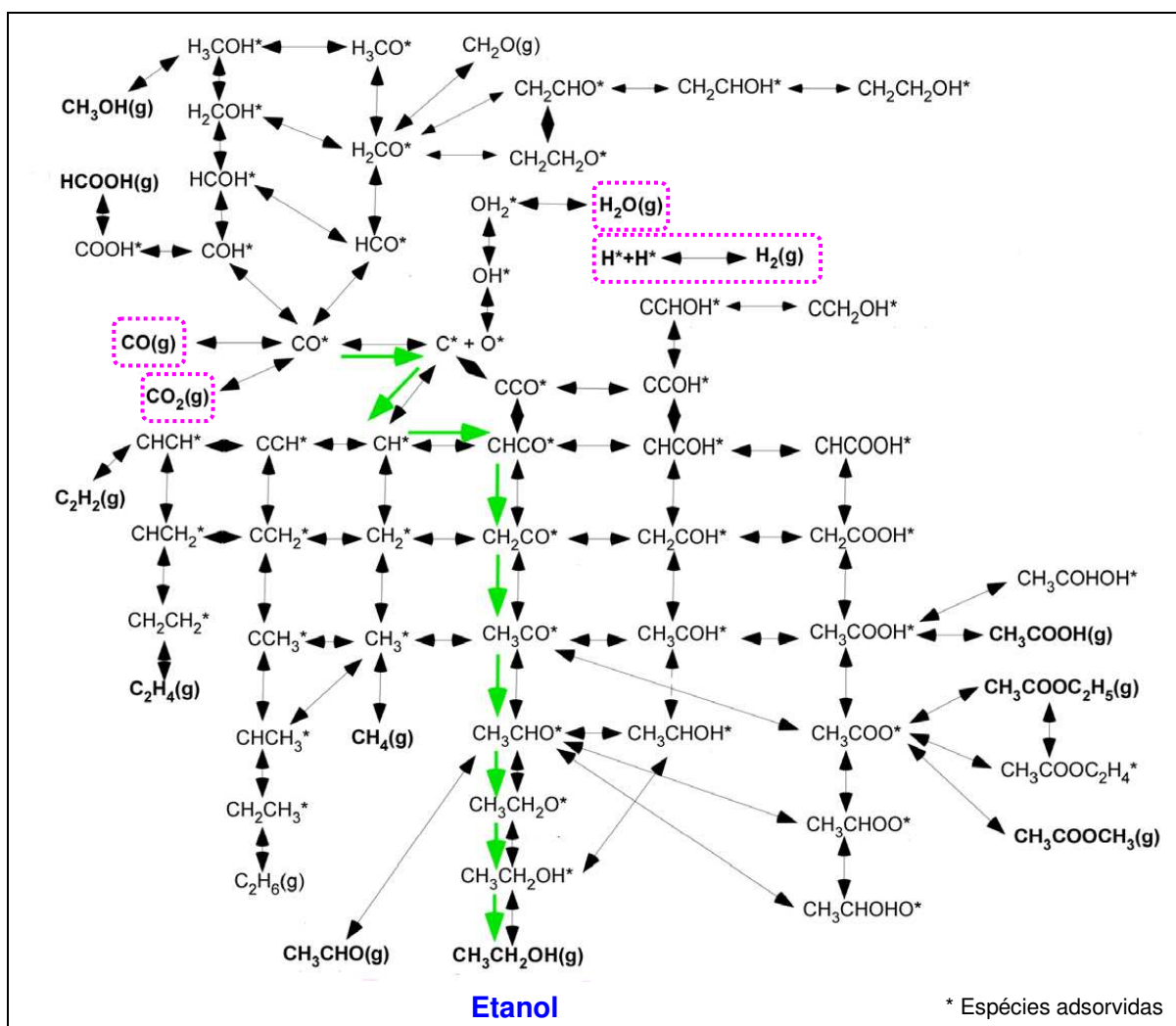


Figura 2.6. Mecanismo da reação de hidrogenação de CO, CO₂ e misturas de CO e CO₂ formando etanol; o caminho da reação está destacado (Adaptado de Mei et al., 2010).

2.5. Conclusão

Este capítulo apresentou um levantamento bibliográfico dos estudos disponíveis na literatura sobre a conversão catalítica do *syngas* em etanol, com especial foco na síntese direta. Dados termodinâmicos e cinéticos de diversos catalisadores empregados nesse processo foram relatados, além de inúmeros suportes e promotores associados e responsáveis por aumentar a eficiência na conversão para o etanol. Vários estudos evidenciam o grande interesse em desenvolver uma rota alternativa de produção de etanol para suprir a demanda crescente do mercado mundial e, embora essa ainda não seja uma opção viável do ponto de vista econômico, promete ser uma rota promissora para a produção de grandes quantidades de etanol.

CAPÍTULO 3

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE OBTENÇÃO DE SOLUÇÃO ALCOÓLICA A PARTIR DA CONVERSÃO CATALÍTICA DO SYNGAS

3.1. Introdução

A mistura dos gases monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio, denominada gás de síntese ou *syngas* (acrônimo de *synthesis gas*), é o mais importante *building block* na produção de combustíveis e produtos químicos atualmente produzidos pela indústria petroquímica através de diferentes rotas sintéticas (Sadaka, 2010; Gasification, 2009), como ilustra a Figura 3.1.

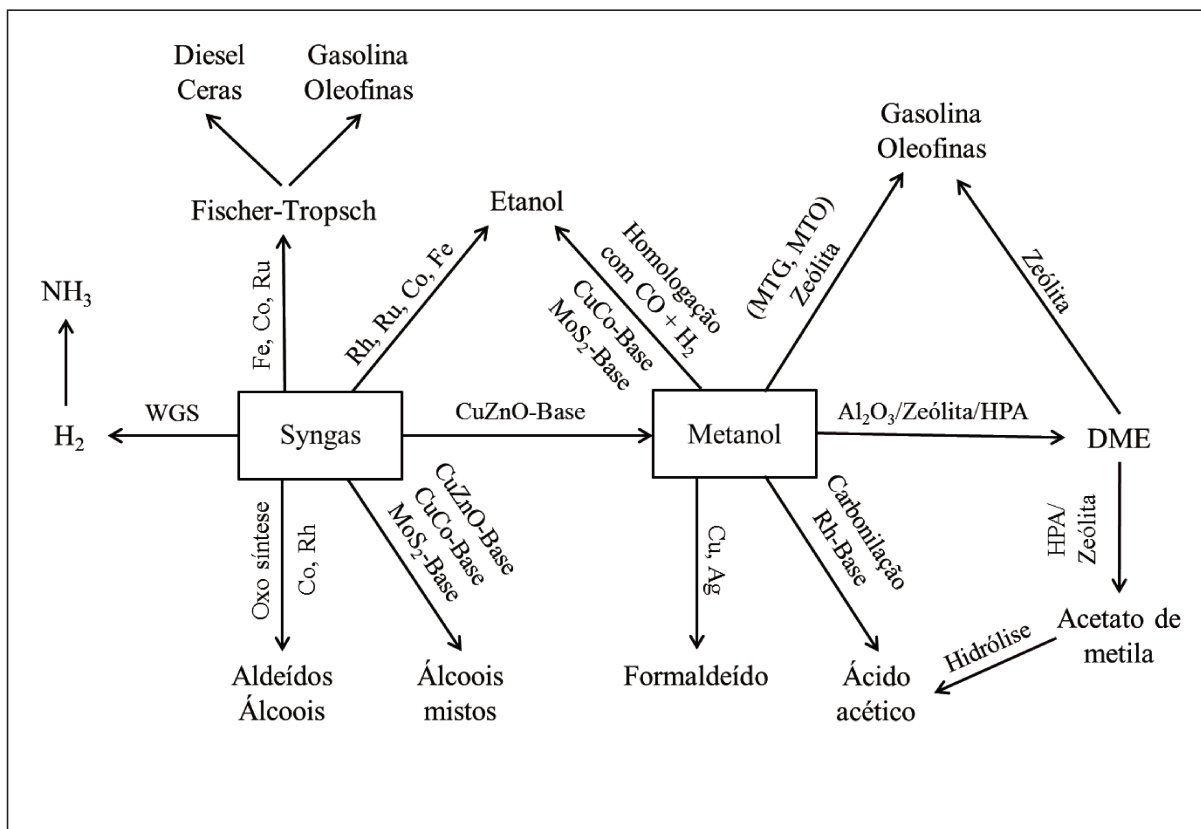
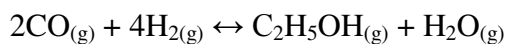


Figura 3.1. Produtos que podem ser obtidos a partir do *syngas* (Adaptado de Subramani e Gangwal, 2007)

O etanol, um dos produtos que podem ser obtidos através da conversão catalítica do *syngas*, tem tido grande destaque nos últimos anos no mercado mundial em decorrência da instabilidade no preço do petróleo, das perspectivas de esgotamento das reservas, dos riscos geopolíticos decorrentes da dependência do petróleo de países politicamente instáveis e compromissos mais sólidos com a questão ambiental.

Nesse novo cenário, as atenções voltadas para o etanol não estão restritas somente ao etanol combustível, mas incorpora o etanol grau químico, fonte de matérias-primas utilizadas em diversos setores da indústria de transformação (Bastos, 2007).

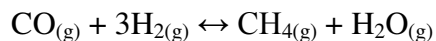
Das diferentes vias catalíticas de obtenção do etanol, a mais estudada é a síntese direta através da reação de hidrogenação do monóxido de carbono (Subramani e Gangwal, 2007; Spivey e Egbebi, 2007).



$$\Delta H^\circ = -253,6 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -121,1 \text{ kJ/mol}$$

A reação de formação de metano, conhecida por metanação, também pode ocorrer como uma reação lateral (Subramani e Gangwal, 2007; Egbebi e Spivey, 2008).



$$\Delta H^\circ = -205,9 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -141,9 \text{ kJ/mol}$$

Os parâmetros termodinâmicos dessas reações indicam que ambas as hidrogenações são fortemente exotérmicas e, embora a hidrogenação do monóxido de carbono para formação de etanol seja uma reação favorável, o metano é o produto termodinamicamente mais significativo. Assim, a formação de etanol é termodinamicamente limitada se o metano for permitido como um produto da reação e, para aumentar o rendimento e a seletividade para o etanol, as condições reacionais precisam

ser projetadas para suprimir a metanação (Egbebi e Spivey, 2008; Subramanian et al., 2009).

A conversão do *syngas* em etanol através da síntese direta pode ser realizada utilizando uma ampla gama de catalisadores. Um consenso crescente é o grande potencial do Rh para catalisar essa reação quando associado a suportes e promotores responsáveis por aumentar a sua atividade catalítica e seletividade de compostos oxigenados, em especial o etanol (Wang et al., 2002). Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos nas últimas décadas com catalisadores visando melhorias na etapa de conversão do *syngas* em etanol para que este processo torne-se, então, economicamente viável para a sua produção em escala comercial.

Como ferramenta auxiliar indispensável na avaliação das novas tecnologias e processos alternativos está o software de simulação de processos que permite prever o comportamento do sistema por meio de conhecimentos básicos da engenharia, tais como balanços de massa e de energia e cinéticas de reação (Aspen Technology, 2010). Com esta ferramenta é possível, entre outras atividades, fazer discriminação de rotas e avaliação de processos ainda no estágio conceitual trazendo respostas rápidas e relativamente baratas quando comparadas com estudos extensivos em unidades piloto.

Este capítulo irá apresentar a simulação e busca de condições ótimas do processo de conversão catalítica do *syngas* em solução alcoólica. Para prever o comportamento deste processo foram consideradas as cinéticas das reações de hidrogenação de monóxido de carbono obtidas por Yin et al. (2003a) para as reações de formação de etanol e metanação utilizando o catalisador Rh-Mn-Li-Fe/SiO₂ (suporte: SiO₂; promotores: Mn, Li e Fe). Os dados cinéticos foram obtidos pelas medições das taxas de reação em função das condições reacionais. Os resultados foram descritos pela seguinte expressão:

$$N = A e^{\frac{-E_a}{RT}} p^x(H_2) p^y(CO)$$

onde, N é a taxa de formação de produtos por mol Rh, A é o fator pré-exponencial, E_a é a energia de ativação, x e y são os expoentes da pressão parcial de H₂ e CO, respectivamente.

Os parâmetros cinéticos para a formação de etanol e metano são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Energias de ativação, ordens de dependência do hidrogênio e monóxido de carbono e fatores pré-exponenciais na síntese de etanol e metano (Yin et al., 2003a).

Produto	E_a (kJ/mol)	X	y	A^* (mol/(molRh.h.MPa ^{x+y}))
Etanol	126,7	0,90	-0,76	$6,3 \times 10^{12}$
Metano	156,8	0,79	-0,6	$9,0 \times 10^{15}$

* A foi determinado a 578 K.

Cabe ressaltar que quanto maior o número de cinéticas de reações consideradas na simulação, mais realista serão os resultados apresentados. Por indisponibilidade de dados na literatura, apenas foram consideradas na simulação as cinéticas das reações de hidrogenação de monóxido de carbono.

3.2. Simulação do Processo de Conversão do *Syngas* em Etanol

A simulação desenvolvida neste trabalho encontra-se dividida em duas partes. Na primeira, apresentada neste capítulo, é realizada a descrição do processo da simulação da etapa de conversão do *syngas* em solução alcoólica utilizando dados cinéticos disponíveis na literatura. Na segunda parte, apresentada no Capítulo 4, são apresentadas as simulações para obtenção do álcool hidratado e anidro através dos processos de destilação convencional e extrativa com monoetilenoglicol, respectivamente, utilizando a solução alcoólica obtida anteriormente como material de partida. A Figura 3.2 apresenta o fluxograma completo das simulações realizadas nesta dissertação de mestrado, com as etapas de conversão catalítica do *syngas* em etanol, com consequente produção de etanol hidratado e anidro.

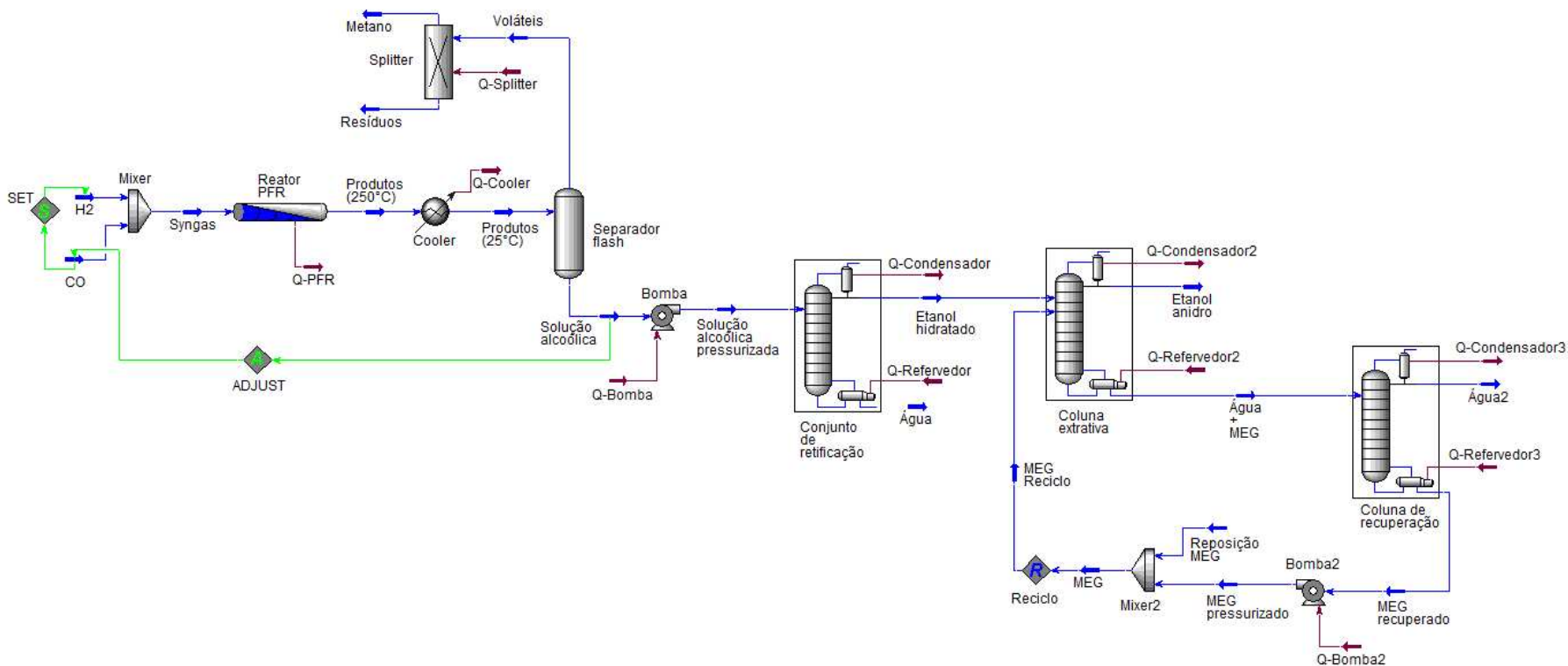


Figura 3.2. Fluxograma do processo de conversão catalítica do syngas em etanol, com consequente produção de etanol hidratado e anidro.

3.3. Simulação do Processo de Conversão do *Syngas* em Solução Alcoólica

A simulação do processo foi realizada utilizando-se o software Aspen Hysys[®] V. 7.0, uma ferramenta muito utilizada para simulação e otimização de processos químicos.

3.3.1. Componentes Utilizados na Simulação

Para realizar a simulação foram utilizados componentes que estão presentes na base de dados do Aspen Hysys[®]. No Quadro 3.1 são apresentados estes compostos e os nomes pelos quais estão representados no simulador.

Quadro 3.1: Compostos presentes na base de dados utilizados na simulação.

Composto	Nome no simulador
Monóxido de carbono	Carbonic_Oxide
Hidrogênio	Hydrogen
Etanol	Ethanol
Água	Water
Metano	Methane

3.3.2. Operações Unitárias

Os modelos de operações unitárias são utilizados para representar de forma adequada e mais realista possível, para os propósitos da simulação, equipamentos reais que são, normalmente, encontrados em plantas industriais. Para a execução da simulação do processo proposto, de acordo com o fluxograma representativo deste processo (Figura 3.3), as operações unitárias utilizadas encontram-se descritas no Quadro 3.2

Quadro 3.2: Operações unitárias utilizadas na execução do fluxograma do processo de obtenção do etanol a partir do *syngas* (Aspen Technology, 2010).

Operação Unitária	Função
<i>Mixer</i>	Combina correntes materiais em uma única corrente de saída.
Reator PFR	Compartimento onde ocorrem as reações.
<i>Cooler</i>	Resfriador.
Separador <i>Flash</i>	Produz uma corrente de saída de vapor e outra de líquido com base em cálculos de equilíbrio líquido-vapor.
<i>Splitter</i>	Combina correntes materiais e divide a resultante em duas ou mais correntes de saída.

3.3.3. Processo de Conversão do *Syngas* em Solução Alcoólica

O processo de conversão catalítica do *syngas* em solução alcoólica foi simulado visando uma produção de 500 m³/dia de etanol. A Figura 3.3 mostra o fluxograma do processo.

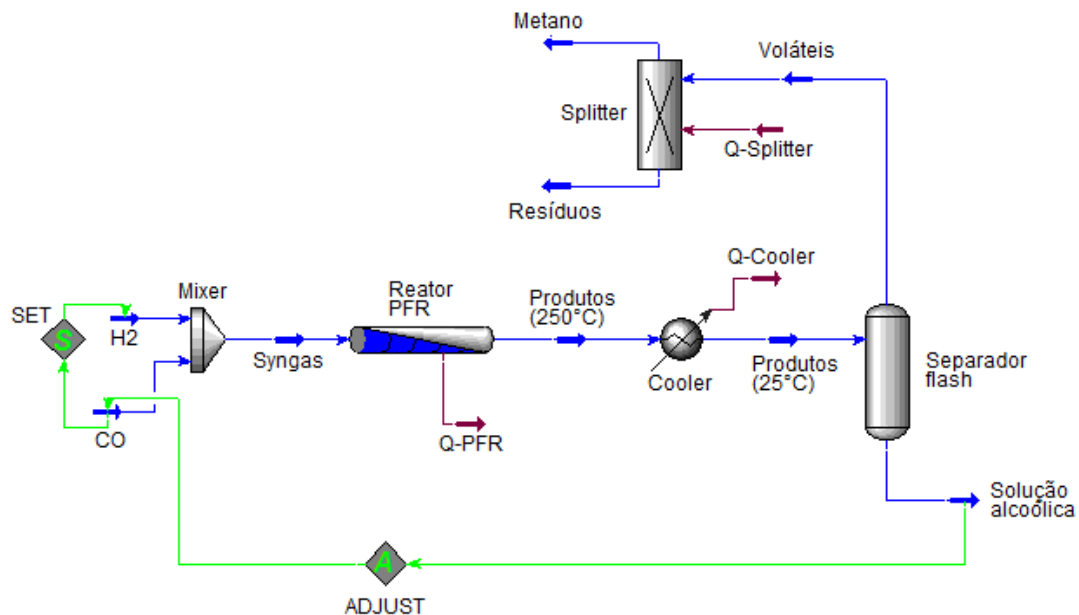


Figura 3.3. Fluxograma do processo de conversão catalítica do *syngas* em solução alcoólica.

Neste processo, os gases CO e H₂ puros são inseridos em um *mixer* numa proporção pré-determinada e, em seguida, o *syngas* é encaminhado para um reator do tipo PFR. Após a reação, os produtos obtidos foram etanol, água e metano, além dos gases CO e H₂, remanescentes da alimentação. Esses produtos foram resfriados em um *cooler* e, num separador *flash*, separados em duas correntes: a do topo com os gases CH₄, CO e H₂ e, a do fundo, com a solução alcoólica. O metano, por fim, foi recuperado com o auxílio de um *splitter*.

O modelo termodinâmico utilizado na simulação foi o PRSV (Peng-Robinson-Stryjek-Vera) por tratar-se de uma equação de estado precisa e recomendada para o manuseio de sistemas moderadamente não ideais, incluindo aqueles em que a água está presente.

3.3.4. Determinação das Condições Ótimas das Variáveis do Processo

Para prever o comportamento de um processo é necessário estipular valores para as variáveis envolvidas nesse processo. Assim, foram realizadas simulações fazendo uso das informações e dados cinéticos de literatura para cada uma dessas variáveis (razão de H₂/CO, temperatura, pressão e volume do reator) visando encontrar condições consideradas ótimas para a etapa de conversão do *syngas* em solução alcoólica; no caso, maior conversão em etanol resultando em uma solução com teor alcoólico elevado. Os resultados são apresentados a seguir.

3.3.4.1. Razão de H₂/CO

O gráfico de conversão das reações de formação do etanol e de metanação em função da razão de H₂/CO indica que quanto maior a proporção entre os gases da alimentação, mais eficiente é a conversão de ambas as reações (Figura 3.4). Esse resultado era esperado já que os diversos artigos publicados nessa área relatam o mesmo comportamento, independentemente do catalisador utilizado no processo (Hu et al., 2007; Subramanian et al., 2010; Haider et al., 2009; Egbibi e Spivey, 2008). Portanto, a razão de H₂/CO considerada para esta simulação foi igual a 2,5.

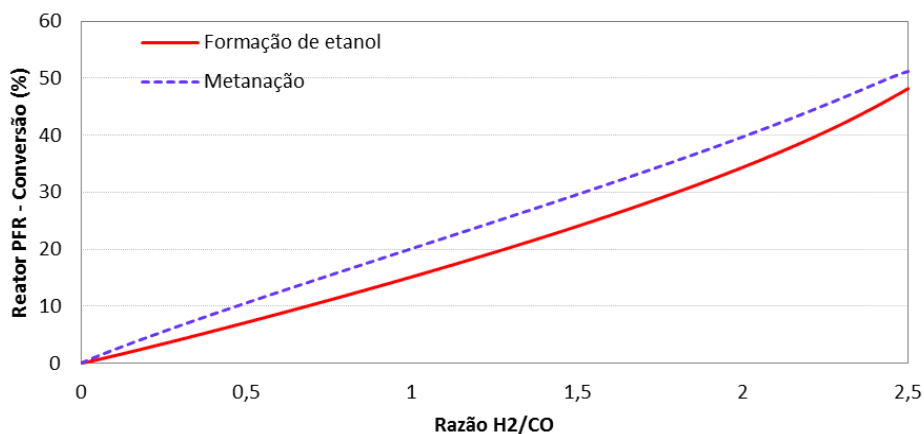


Figura 3.4. Conversão das reações de formação de etanol e metanação em função da razão H₂/CO na alimentação.

Para fixar a razão de H₂/CO no simulador foi necessário definir um fluxo que foi determinado com o auxílio da ferramenta *Set* que ajusta a proporção entre a vazão molar desses gases. Esta ferramenta é mostrada na Figura 3.5.

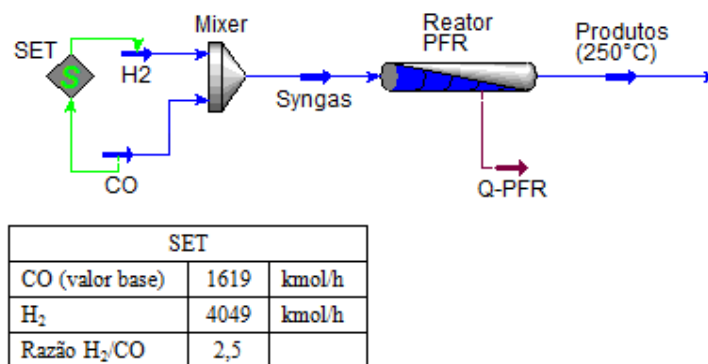


Figura 3.5. Uso da ferramenta *Set* para o ajuste da razão H₂/CO na alimentação.

Com a razão de H₂/CO definida, a vazão de etanol líquido na saída do separador foi determinada no simulador utilizando-se a ferramenta *Adjust*, que ajusta a variável escolhida (neste caso, a vazão de gases CO e H₂) de forma a atingir o valor especificado para uma determinada variável (no caso, a vazão de etanol líquido de 20,8 m³/h na solução alcoólica). Esta ferramenta é mostrada na Figura 3.6.

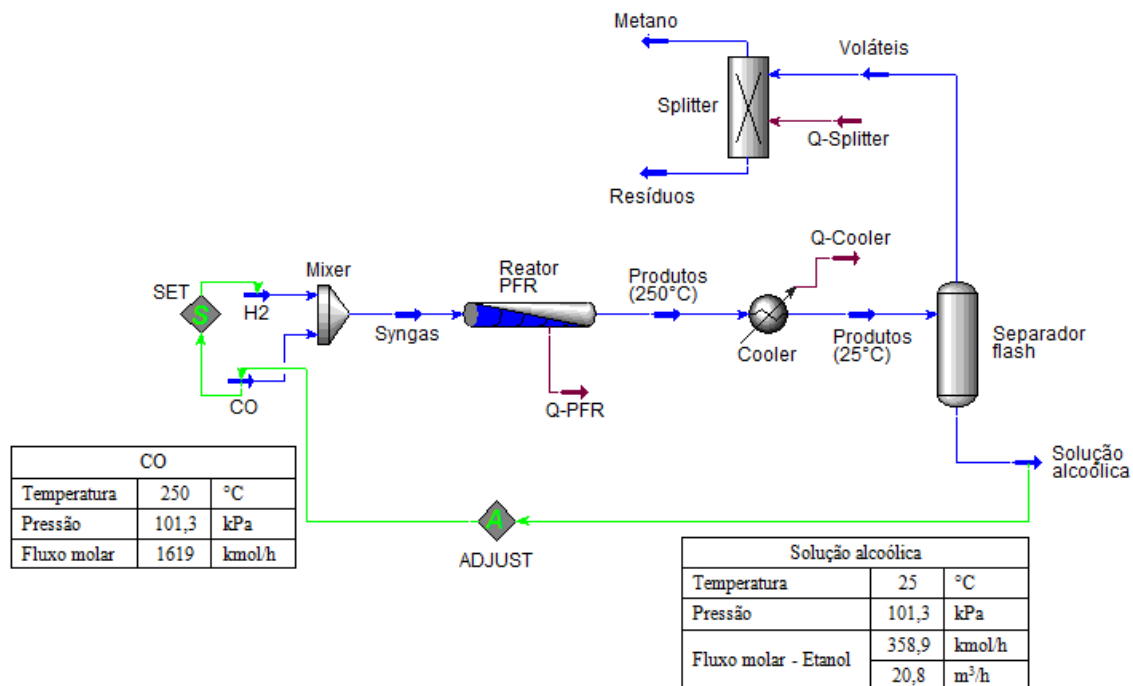


Figura 3.6. Uso da ferramenta *Adjust* para o cálculo da vazão dos gases na alimentação.

3.3.4.2. Temperatura

O comportamento das curvas apresentadas na Figura 3.7, obtidas a partir dos dados cinéticos de Yin et al. (2003a), seguiu a tendência observada nos estudos de Hu et al. (2007). A elevação da temperatura resultou num aumento da conversão das reações de formação do etanol e de metanação, com valores praticamente iguais de conversão para cada ponto de temperatura. Porém, esse comportamento só foi verificado até aproximadamente 250°C, temperatura na qual se observou a maior conversão tanto para o etanol, quanto para o metano. A partir de então, as curvas alteraram os seus perfis e a conversão para o metano continuou a aumentar com o aumento da temperatura, ao passo que a de etanol diminuiu.

Com base nos resultados apresentados, a temperatura fixada para simulação deste processo foi de 250°C. Esta temperatura é a que fornece uma maior conversão para o etanol e, embora nessa temperatura a conversão de metano supere a de etanol, a variação é muito pequena, aproximadamente 3%.

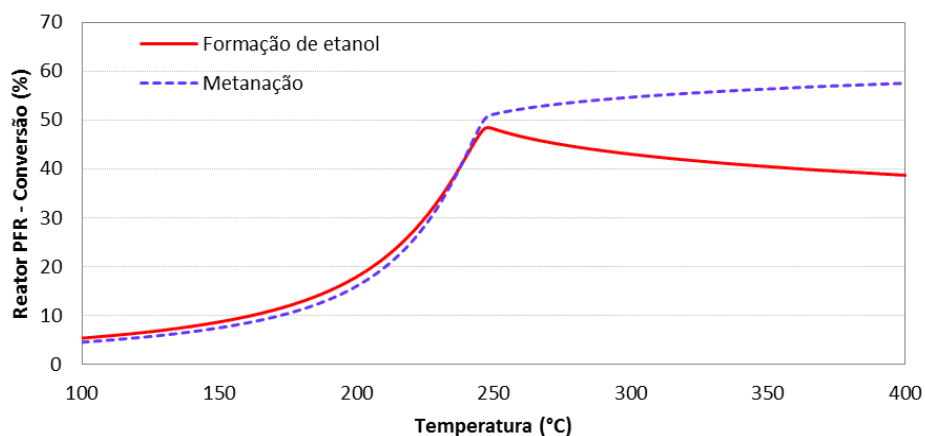


Figura 3.7. Conversão das reações de formação de etanol e metanação em função da temperatura da reação.

3.3.4.3. Pressão

O gráfico da conversão das reações pela pressão de CO, apresentado na Figura 3.8, mostra que a pressão em torno de 60 kPa é a que mais favorece a formação de etanol. Porém, observou-se também que a variação de pressão no sistema pouco afetou a conversão dessas reações, conclusão esta também observada por Hu et al. (2007) e Haider et al. (2009) em seus estudos de desempenho de catalisadores suportados em sílica e titânia, respectivamente. Assim sendo, a pressão a ser considerada na simulação foi a atmosférica, ou seja, 101,3 kPa.

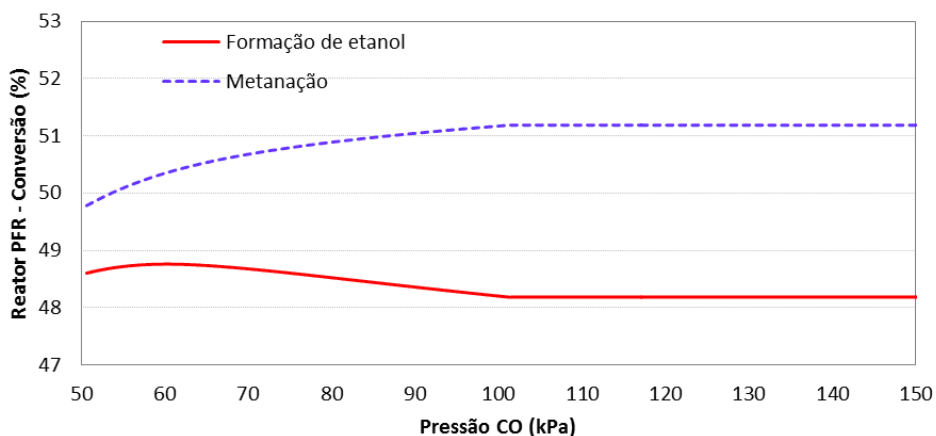


Figura 3.8. Conversão das reações de formação de etanol e metanação em função da pressão de CO.

3.3.4.4. Volume do reator

As Figuras 3.9 e 3.10 ilustram o comportamento da conversão das reações de formação de etanol e de metanação em função do comprimento e do diâmetro do reator, respectivamente. Os gráficos mostraram que a conversão das reações ocorreram até um comprimento de aproximadamente 2,4 m e um diâmetro em torno de 0,25 m. Considerando esses valores como os parâmetros do reator, concluiu-se que o seu volume ideal é de 0,118 m³, ou seja, 118 litros.

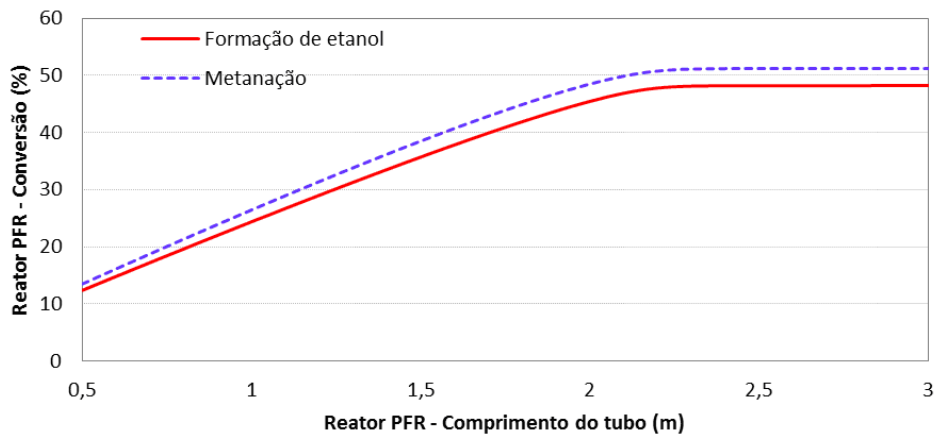


Figura 3.9. Conversão das reações de formação de etanol e metanação em função do comprimento do reator.

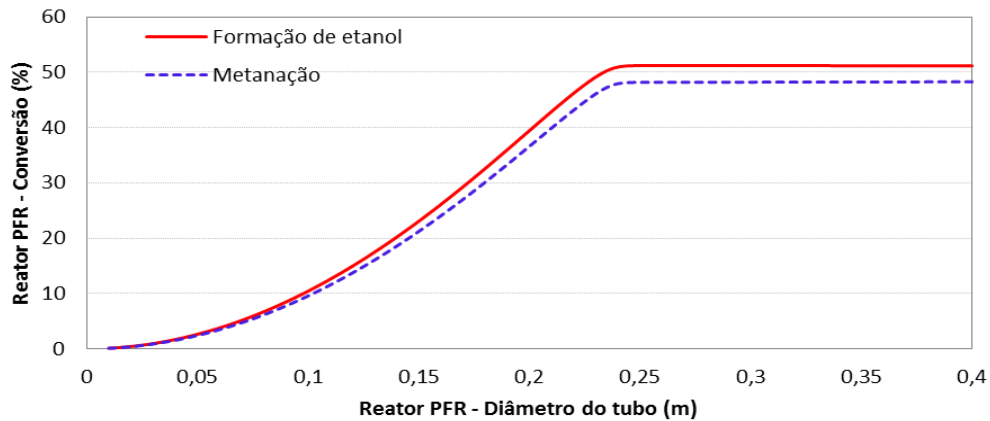


Figura 3.10. Conversão das reações de formação de etanol e metanação em função da largura do reator.

A Tabela 3.2 apresenta, de acordo com os casos de estudo realizados, os valores das variáveis do processo considerados nessa simulação.

Tabela 3.2: Variáveis do processo de conversão catalítica do *syngas* em solução alcoólica.

Variáveis	Valor
Razão de H ₂ /CO	2,5
Temperatura	250°C
Pressão de CO	101,3 kPa
Comprimento do reator	2,4 m
Diâmetro do reator	0,25 m

3.4. Resultados e Discussão

O gráfico da Figura 3.11 apresenta a composição molar dos componentes ao longo do comprimento do reator PFR. Após a reação, o simulador indicou conversão de 48,81% de etanol e 51,19% de metano, resultado este que está de acordo com os dados termodinâmicos das reações consideradas nessa simulação.

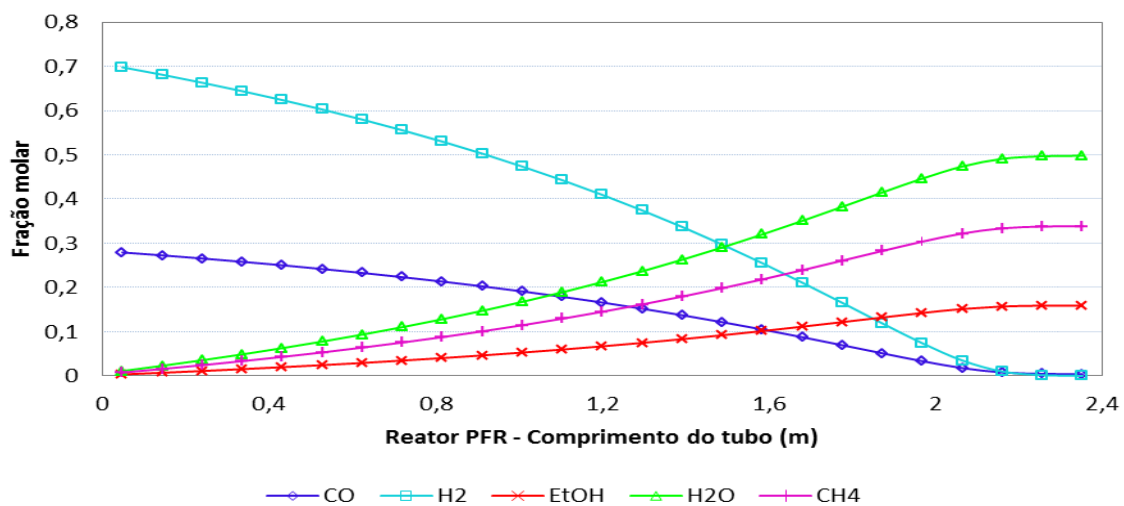


Figura 3.11. Composição molar ao longo do comprimento do reator PFR.

A Tabela 3.3 apresenta os resultados obtidos na simulação do processo proposto.

Tabela 3.3: Correntes materiais e composição molar das correntes do processo de conversão catalítica do *syngas* em solução alcoólica.

Corrente	T (°C)	P (kPa)	Fluxo molar (kmol/h)	Composição molar*				
				CO	H ₂	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	CH ₄
H ₂	250	101,3	4049	-	1,00	-	-	-
CO	250	101,3	1619	1,00	-	-	-	-
Syngas	250	101,3	5668	0,286	0,714	-	-	-
Produtos (250°C)	250	101,3	2449	0,004	-	0,159	0,498	0,339
Produtos (25°C)	25	101,3	2449	0,004	-	0,159	0,498	0,339
Solução alcoólica	25	101,3	1554	-	-	0,231	0,769	-
Voláteis	25	101,3	894,9	0,011	-	0,035	0,030	0,924
Metano	25	101,3	839,7	0,012	-	-	-	0,988
Resíduos	25	101,3	55,2	-	-	0,537	0,463	-

*Valores inferiores a 0,001 foram considerados não significativos.

Dentre os produtos obtidos após a conversão no reator PFR, a maior quantidade foi de água, com aproximadamente 1220 kmol/h, o que pode ser justificado devido a sua formação nas duas reações consideradas nessa simulação. Entre o etanol e o metano, a formação de etanol foi em torno de 389 kmol/h, o que correspondeu a pouco menos da metade do valor obtido para o outro produto formado, metano. Novamente, isso se deve ao fato de que a metanação é a reação termodinamicamente mais favorável.

Após passar pelo separador *flash*, a corrente “produtos (25°C)” foi separada em duas outras correntes, a saber, “voláteis” e “solução alcoólica”. A fração molar do metano indicou que se tratava do gás mais abundante na corrente e, portanto, foi recuperado com o auxílio de um *splitter*. O etanol, que é o produto de interesse deste processo, foi obtido na forma de uma solução alcoólica com concentração de 43,5% em massa de álcool, valor este comparável a concentração do produto resultante da primeira destilação do fermentado da cana-de-açúcar conhecido por flegma, onde o etanol alcança uma concentração de 40-50% em massa (Junqueira, 2010).

3.5. Conclusão

Diante da importância e da variada gama de utilização do etanol, associado a um menor impacto ambiental, o estudo e o desenvolvimento de novas rotas de obtenção são essenciais. Isso justifica o crescente interesse mundial no processo de conversão catalítica do *syngas* em etanol e os muitos estudos que têm sido desenvolvidos nas últimas décadas para que melhorias sejam realizadas não somente no processo, mas também na eficácia do catalisador empregado, com o intuito de aumentar a produção de etanol e, assim, tornar esta conversão comercialmente atraente.

Neste trabalho, a conversão catalítica do *syngas* em solução alcoólica foi simulada no Aspen Hysys[®] V7.0 usando dados cinéticos disponíveis na literatura para o catalisador Rh-Mn-Li-Fe/SiO₂. Após a construção do fluxograma do processo e da otimização de suas variáveis (razão de H₂/CO, temperatura, pressão e volume do reator), a simulação foi realizada com sucesso visto que o teor alcoólico da solução produzida atingiu uma concentração de 43,5% em massa. A utilização do etanol como combustível ou como insumos para a indústria requer o produto com concentrações e purezas maiores, o que será considerado no próximo capítulo.

CAPÍTULO 4

SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO ETANOL HIDRATADO E ANIDRO A PARTIR DA SOLUÇÃO ALCOÓLICA

4.1. Introdução

O crescente interesse pelos biocombustíveis, motivado de um lado pelas pressões de preços e perspectivas de esgotamento dos combustíveis fósseis não renováveis e, de outro, pelas preocupações de cunho ambiental, relacionadas à emissão de substâncias que comprometem o meio ambiente, vem consolidando a posição de destaque do etanol no mercado mundial.

Atualmente, parecem existir novas e boas perspectivas para o etanol em função do reaquecimento do mercado interno através dos carros bicompostíveis (*flex-fuel*), além da mistura do álcool anidro na gasolina e da emergência de mercados externos (Leme, 2004).

O Brasil é pioneiro na produção e uso em larga escala de etanol combustível, sendo um dos líderes mundiais nessa área. O etanol produzido no Brasil origina-se, em sua quase totalidade, da fermentação do açúcar de cana-de-açúcar. Em outros países, o etanol é obtido da fermentação de culturas como o milho (nos Estados Unidos), o trigo e a beterraba (na Europa) (Milanez et al., 2008). E embora os processos fermentativos sejam tipicamente mais seletivos na produção do etanol, as taxas de reação de processos termoquímicos de obtenção são ordens de magnitude maior (Spivey e Egbebi, 2007). Assim, para suprir a demanda do etanol, uma rota alternativa bastante promissora é a sua produção através da conversão catalítica do *syngas*. Esta vantagem significativa, associada a compromissos mais sólidos com a questão ambiental, tem impulsionado estudos na área com o intuito de tornar este processo economicamente competitivo.

O etanol pode ser utilizado como combustível sob duas formas: anidro e hidratado. O etanol anidro, ou álcool etílico anidro carburante, possui um teor alcoólico entre 99,3 e 99,8% em massa e é utilizado como aditivo na gasolina. No Brasil, a porcentagem de etanol anidro na mistura varia entre 20 e 25%, conforme legislação vigente. O etanol hidratado, ou álcool etílico hidratado carburante, com teor entre 92,6 e 93,8% de etanol em massa, pode ser utilizado diretamente em motores movidos a álcool ou *flex-fuel* (ANP, 2005).

O etanol hidratado pode ser obtido através da destilação convencional, processo que consiste na separação, mediante vaporização, de misturas líquidas de substâncias voláteis miscíveis nos seus componentes individuais, ou em grupos de componentes. A solução hidroalcoólica com concentração entre 35 e 45% em massa de etanol obtida na etapa de destilação é, então, concentrada no chamado conjunto de retificação. Este conjunto é formado por colunas retificação e esgotamento de mesmo diâmetro, sendo o álcool hidratado produzido no topo e no fundo, uma mistura com alto teor de água e com no máximo 0,02% em massa de etanol (Junqueira, 2010). O esquema simplificado deste conjunto de retificação é apresentado na Figura 4.1.

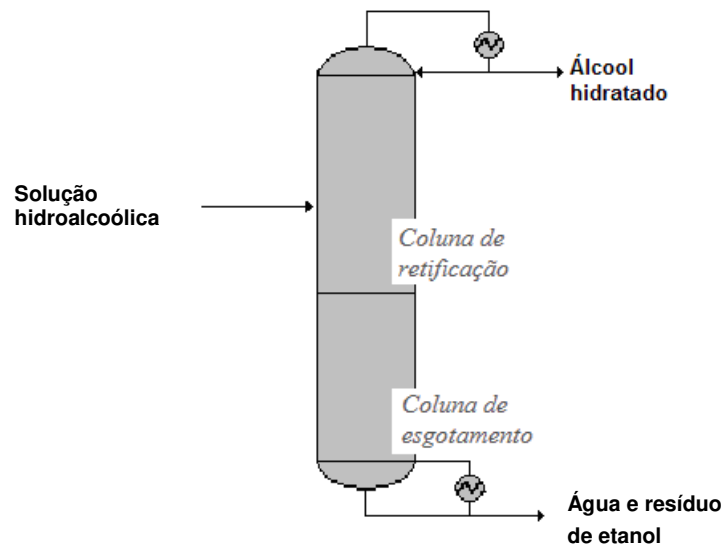


Figura 4.1. Configuração usual do conjunto de retificação utilizada no processo de produção do etanol hidratado (Adaptado de Junqueira, 2010).

Para ser adicionado na gasolina na forma de álcool anidro, o etanol deve ser desidratado de modo a obter teor alcoólico superior a 99,3% em massa. Porém, o sistema etanol-água constitui uma mistura não ideal e seus componentes formam um azeótropo com fração molar de aproximadamente 89% etanol (ou 95,6% em massa) e 11% água a 1 atm (Vasconcelos, 1999). O azeótropo é uma mistura de duas ou mais substâncias que, a certa composição, possui um ponto de ebulição constante e fixo como se fosse uma substância pura (Moore, 1962). A desidratação do etanol não pode, portanto, ser feita por meio de

destilação convencional e métodos alternativos de separação devem ser empregados para produzir etanol anidro (Dias, 2008; Junqueira, 2010).

A destilação extrativa, também conhecida como destilação azeotrópica homogênea, é um dos principais processos de desidratação utilizados pela indústria. Consiste na adição de um agente de separação (solvente) à mistura original azeotrópica com o objetivo de alterar a volatilidade relativa dos componentes da mistura sem a formação de uma segunda fase líquida (Brito, 1997). O solvente comumente empregado para a separação do sistema etanol-água é o monoetilenoglicol (MEG).

A configuração usual do processo de destilação extrativa, composta por uma coluna extrativa e uma coluna de recuperação do solvente, é apresentada, na Figura 4.2. Na coluna de destilação extrativa, o solvente é adicionado no topo da coluna visto que possui ponto de ebulição maior que aquele da mistura original. Assim, o solvente é retirado no fundo da coluna, junto ao componente arrastado (no caso do sistema etanol-água, a água), enquanto outro componente é obtido puro no topo da coluna (no caso, etanol). Em uma coluna de destilação convencional é feita a recuperação do solvente. Em caso de perdas de solvente, a reposição deste pode ser implementada (Dias, 2008).

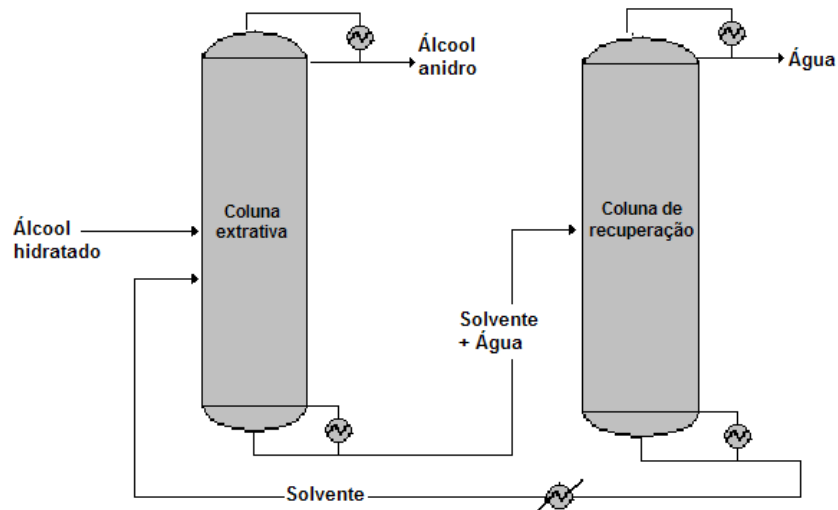


Figura 4.2. Configuração usual da destilação extrativa (Junqueira, 2010).

Devido a crescente importância do etanol combustível no mercado mundial, será apresentado neste capítulo a simulação do processo de produção de etanol hidratado e

anidro a partir da solução alcoólica obtida na conversão catalítica do *syngas*, relatado no Capítulo 3 dessa dissertação. Para realizar a simulação proposta será utilizado o *software* comercial Aspen Hysys[®] V7.0.

4.2. Simulação do Processo de Produção de Etanol Hidratado e Anidro

A simulação do processo para obtenção do etanol hidratado e anidro foi baseada nas configurações apresentadas por Dias (2008) e Junqueira (2010).

O pacote termodinâmico utilizado na simulação considerou o modelo UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*) para o cálculo do coeficiente de atividade na fase líquida e a equação de estado SRK (*Soave-Redlich-Kwong*) para a fase vapor. Os parâmetros de interação binários foram estimados pelo método UNIFAC-VLE, pois não constam da base de dados do simulador.

4.2.1. Componentes Utilizados na Simulação

Para realizar esta etapa da simulação, além dos componentes presentes na base de dados do Aspen Hysys[®] mostrados na Tabela 3.2, também foi utilizado o solvente monoetilenoglicol (MEG), cujo nome no simulador é EGlycol.

4.2.2. Operações Unitárias

O Quadro 4.1 apresenta as funções das operações unitárias utilizadas na simulação do processo de obtenção de etanol hidratado e anidro, complementando o Quadro 3.1 apresentado no Capítulo 3 desta dissertação de mestrado.

Quadro 4.1: Operações unitárias utilizadas na execução do fluxograma do processo de obtenção de etanol hidratado e anidro (Aspen Technology, 2010).

Operação Unitária	Função
Bomba	Define a relação de pressão entre as correntes.
Conjunto de retificação	Coluna de retificação: seção superior da coluna onde se encontram os compostos mais voláteis de uma mistura. Coluna de esgotamento: seção inferior da coluna que serve para remover os componentes leves da fração líquida.
Coluna extrativa	Separa misturas azeotrópicas ou de baixa volatilidade relativa com o auxílio de um agente de separação.
Coluna de recuperação	Coluna de destilação convencional onde é realizada a recuperação do agente de separação utilizado na coluna extrativa, no caso desse agente ser um solvente.
Condensador	Provoca a liquefação de vapores gerados no processo de destilação.
Refervedor	Fornece calor para a parte inferior de colunas de destilação.

4.2.3. Etanol Hidratado

4.2.3.1. Fluxograma do Processo

O fluxograma do processo de obtenção do etanol hidratado a partir da solução alcoólica é apresentado na Figura 4.3. A solução alcoólica produzida na etapa de conversão catalítica do *syngas*, com teor alcoólico de 43,5% em massa, é pressurizada com o auxílio de uma bomba e alimenta o conjunto de retificação. Considerou-se que as colunas de retificação e esgotamento são compostas por uma única coluna já que estas possuem diâmetros iguais e estão localizadas uma sobre a outra e, assim, a coluna simulada possui o número de pratos equivalente à soma dos pratos das colunas de retificação e esgotamento.

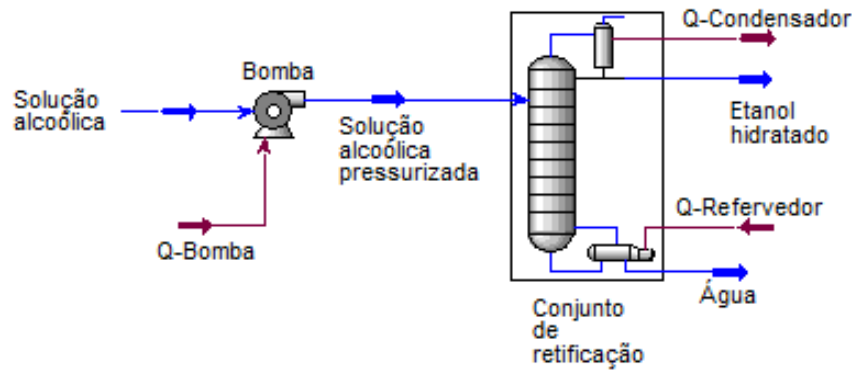


Figura 4.3. Fluxograma do processo de obtenção do etanol hidratado a partir da solução alcoólica.

4.2.3.2. Condições e Especificações do Processo

As condições e especificações da coluna do conjunto de retificação, apresentadas na Tabela 4.1, foram ajustadas para atender o objetivo de produção de 500 m³/dia de etanol hidratado.

Tabela 4.1: Condições e especificações da coluna do conjunto de retificação.

Coluna - Conjunto de Retificação*	
Número de estágios	15
Estágio da alimentação	8
Pressão no topo	116,0 kPa
Pressão no fundo	135,7 kPa

* A numeração dos estágios tem início no topo da coluna.

4.2.3.3. Resultados e Discussão

Com o fluxograma e as condições do processo definidos, os resultados apresentados para as correntes e os fluxos de calor do processo produção do etanol hidratado encontram-se descritos na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Correntes materiais e composição mássica das correntes do processo de produção do etanol hidratado a partir da solução alcoólica.

Corrente	T (°C)	P (kPa)	Fluxo mássico (kg/h)	Composição mássica*	
				C ₂ H ₅ OH	H ₂ O
Solução alcoólica	25	101,3	38100	0,435	0,565
Solução alcoólica pressurizada	25	135,7	38100	0,435	0,565
Etanol hidratado	80,7	116,0	17700	0,937	0,063
Água	108,3	135,7	20400	0,001	0,999

*Valores inferiores a 0,001 foram considerados não significativos.

Os valores das composições mássicas das correntes do processo indicam que o etanol atingiu um teor alcoólico de 93,7% em massa e, portanto, está dentro do intervalo de concentração que define este álcool como hidratado. Os resultados também mostram que a água retirada no fundo da coluna do conjunto de retificação foi obtida com um grau de pureza elevado.

Nas Figuras 4.4 e 4.5 são apresentados os perfis de temperatura e de composição na fase vapor ao longo da coluna do conjunto de retificação, respectivamente.

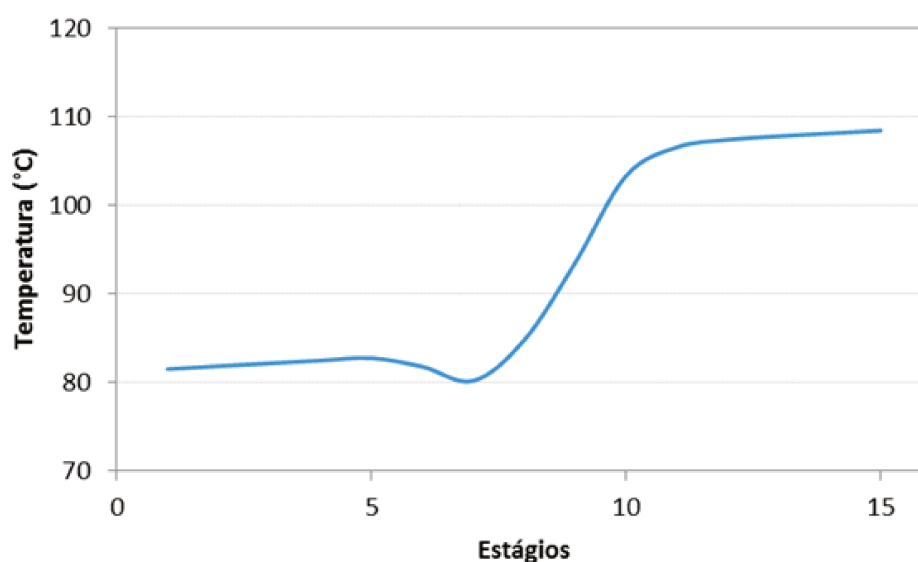


Figura 4.4. Perfil de temperatura na coluna representativa do conjunto de retificação.

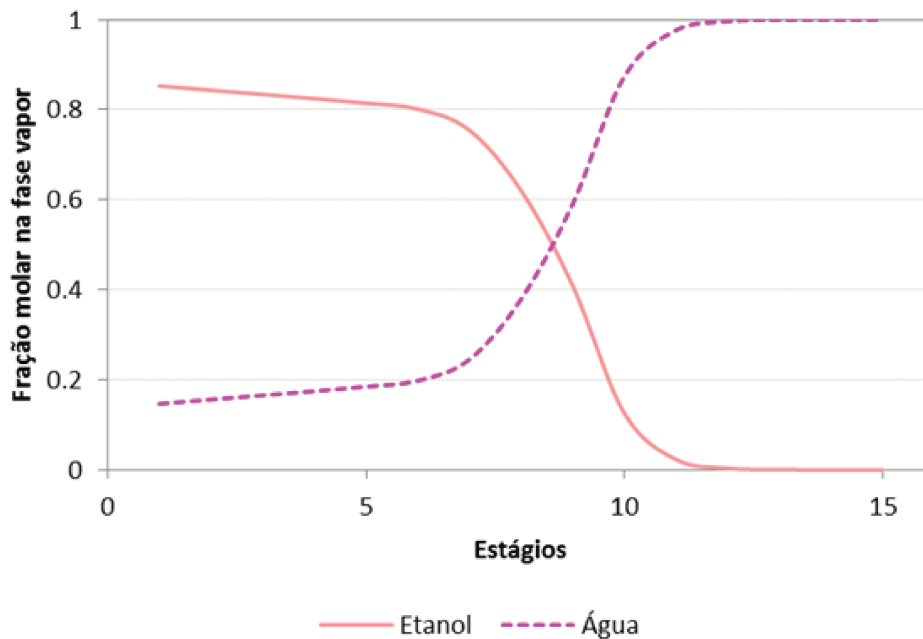


Figura 4.5. Perfil de composição na fase vapor na coluna representativa do conjunto de retificação.

O gráfico de temperatura em função dos estágios da coluna apresentou o perfil esperado, temperaturas mais baixas no topo da coluna e mais altas no fundo, o que se deve a presença do refeedor na base da coluna. No estágio 7 da coluna foi verificado um ponto mínimo de temperatura na curva decorrente da alimentação da coluna do conjunto de retificação que é realizada num estágio logo abaixo a 25°C.

A composição na fase vapor da mistura etanol-água evidenciou a separação do sistema etanol-água nas condições e especificações fixadas, visto que a fração molar de etanol passou de aproximadamente 0,85 no topo da coluna a praticamente zero a partir do estágio 11.

4.2.4. Etanol Anidro

4.2.4.1. Fluxograma do Processo

O fluxograma do processo de produção do etanol anidro a partir do etanol hidratado é demonstrado na Figura 4.6.

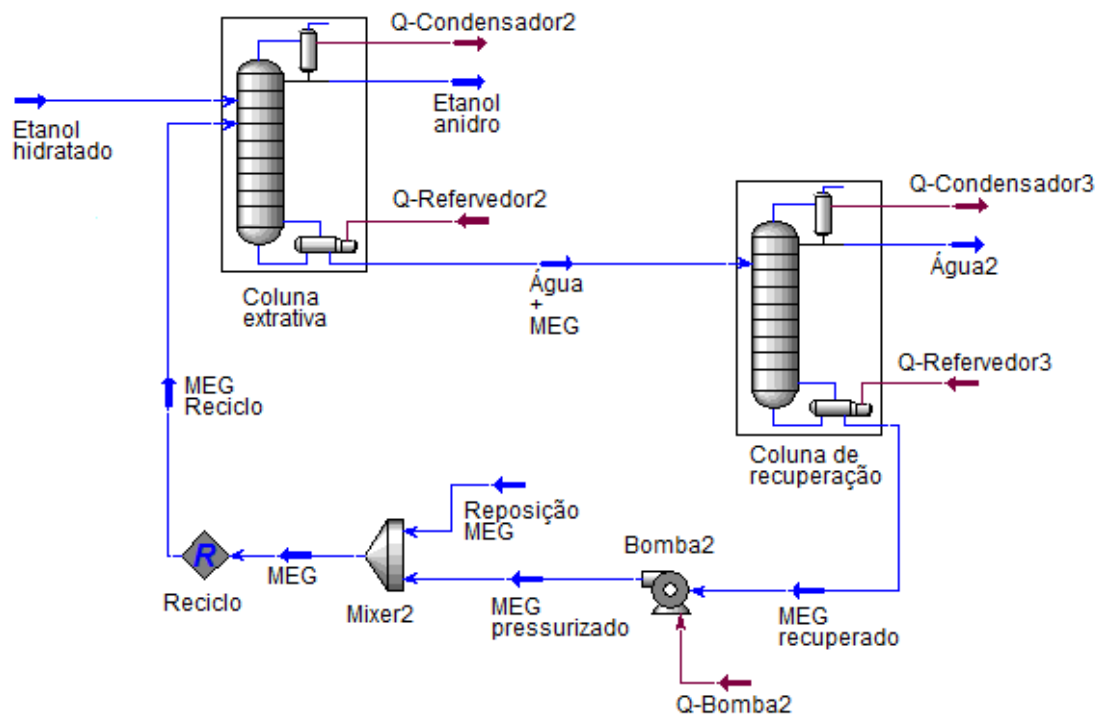


Figura 4.6. Fluxograma do processo de obtenção do etanol anidro a partir do etanol hidratado.

Na primeira coluna, o álcool anidro é retirado no topo, enquanto no fundo, solvente e água são recuperados e destinados à segunda coluna. Na coluna de recuperação, água é recuperada no topo, enquanto no fundo uma corrente rica em solvente é obtida e reciclada para a primeira coluna. Uma corrente de reposição do solvente foi adicionada para repor as perdas do processo.

4.2.4.2. Condições e Especificações do Processo

As condições e especificações da coluna extrativa e de recuperação empregadas na simulação, descritas na Tabela 4.3, foram determinadas visando produção de 500 m³/dia de etanol anidro.

Tabela 4.3: Condições e especificações da coluna extrativa e de recuperação.

	Coluna extrativa*	Coluna de recuperação*
Número de estágios	20	10
Estágio da alimentação		
• Etanol hidratado	16	-
• MEG reciclo	2	-
• Água + MEG	-	5
Pressão no topo	101,3 kPa	20 kPa
Pressão no fundo	101,3 kPa	20 kPa

* A numeração dos estágios tem início no topo da coluna.

4.2.4.3. Resultados e Discussão

A Tabela 4.4 demonstra os resultados obtidos para as correntes e os fluxos de calor do processo proposto para produção de álcool anidro. Os resultados apresentados mostram que o etanol anidro foi obtido com teor alcoólico de 99,3% em massa após passar pela etapa de desidratação na coluna extrativa. A perda de solvente na coluna de recuperação correspondeu a 2,5% da massa de solvente recuperado no processo. Essa perda já era esperada e por isso foi inserida uma corrente de reposição de solvente no fluxograma do processo.

Tabela 4.4: Correntes materiais e composição mássica das correntes do processo de produção do etanol anidro a partir do etanol hidratado.

Corrente	T (°C)	P (kPa)	Fluxo mássico (kg/h)	Composição mássica*		
				Etanol	Água	MEG
Etanol hidratado	80,7	116,0	17700	0,937	0,063	-
Etanol anidro	72,2	101,3	16700	0,993	0,007	-
Água + MEG	147,9	101,3	17500	-	0,064	0,936
Água2	61,6	20	1400	0,001	0,739	0,260
MEG recuperado	139,1	20	16100	-	0,07	0,993
MEG pressurizado	139,2	110	16100	-	0,07	0,993
Reposição MEG	110	110	400	-	-	1,000
MEG	138,5	110	16500	-	0,07	0,993
MEG reciclo	138,6	110	16500	-	0,07	0,993

*Valores inferiores a 0,001 foram considerados não significativos.

A Figura 4.7 demonstra o perfil de temperatura na coluna extrativa e, a Figura 4.8, o de composição na fase vapor ao longo da coluna extrativa.

A curva da Figura 4.7 apresenta maior temperatura no fundo da coluna onde se localiza o refeedor. O aumento repentino de temperatura observado no estágio 2 da coluna deve-se a alimentação do solvente nesse estágio, visto que o MEG entra na coluna com uma temperatura elevada. No estágio 16, ao contrário, foi verificada uma diminuição da temperatura. Isto se deve a alimentação da coluna com etanol hidratado a 80,7°C quando a coluna estava no estágio anterior a uma temperatura próxima de 90°C.

No perfil de composição na fase vapor (Figura 4.8) foi constatado que do topo da coluna até o estágio 15 a fase vapor se encontrava rica em etanol e, conseqüentemente, pobre em água. Próximo ao fundo da coluna essa situação foi sofrendo modificação e, no último estágio, quase a totalidade do etanol estava no estado líquido. A fração molar de MEG foi de praticamente zero ao longo da coluna já que este solvente possui elevado ponto de ebulição (197,5°C) e a máxima temperatura apresentada pela coluna ficou bem abaixo desse valor.

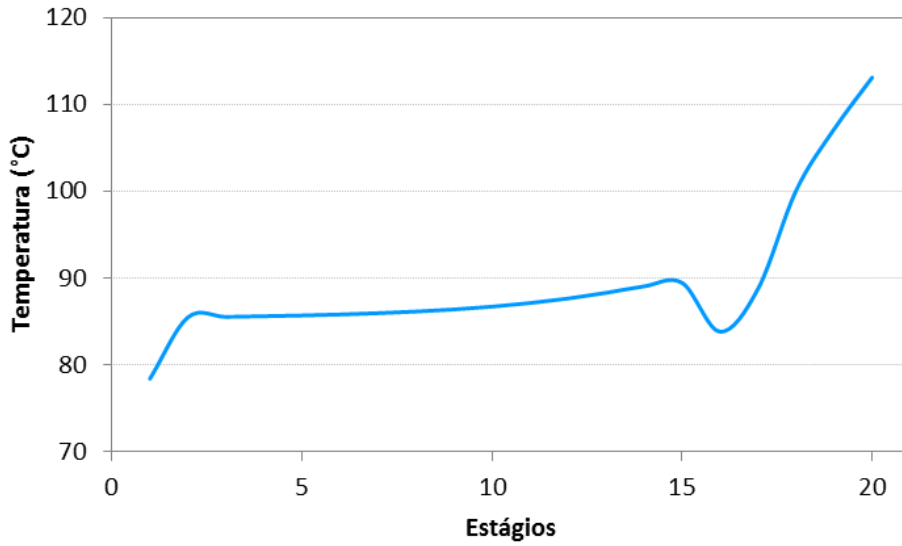


Figura 4.7. Perfil de temperatura na coluna extrativa do processo de destilação extrativa com MEG.

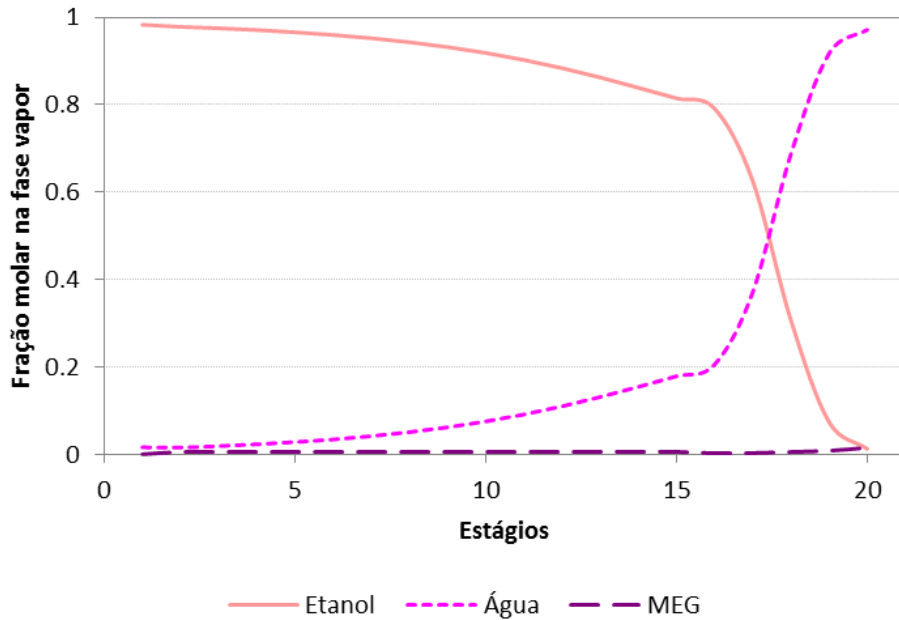


Figura 4.8. Perfil de composição na fase vapor na coluna extrativa do processo de destilação extrativa com MEG.

Nas Figuras 4.9 e 4.10 estão representados os perfis de temperatura e composição na coluna de recuperação do processo de destilação extrativa.

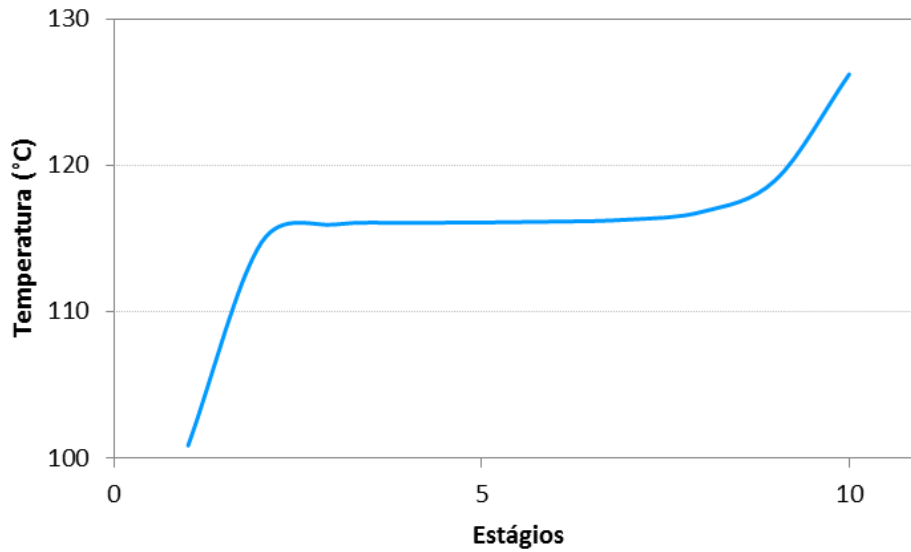


Figura 4.9. Perfil de temperatura na coluna de recuperação do processo de destilação extrativa com MEG.

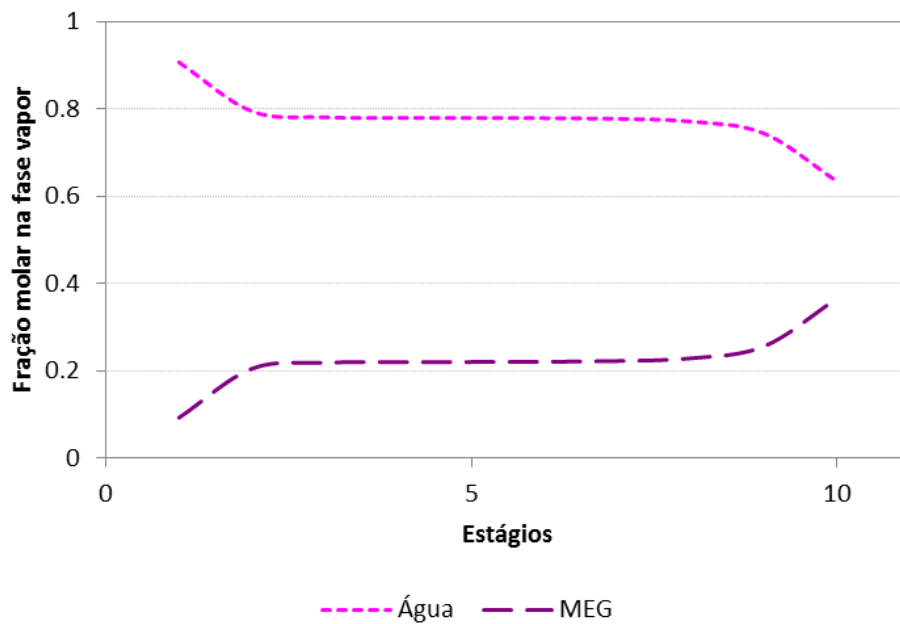


Figura 4.10. Perfil de composição na fase vapor na coluna de recuperação do processo de destilação extrativa com MEG.

O gráfico apresentado na Figura 4.9 se mostrou dentro do perfil esperado, com temperaturas mais baixas no topo da coluna em função da distância da fonte de calor.

A composição molar ao longo da coluna de recuperação indica que no topo da coluna, além de água também foi retirada uma fração de MEG. Porém, como já discutido anteriormente, a quantidade de solvente nessa corrente foi muito pequena quando comparado ao valor recuperado. A fração molar do etanol foi omitida do gráfico já que os valores obtidos eram próximos de zero.

4.3 Conclusão

Um aspecto importante na concretização do cenário de expansão da participação do etanol na matriz energética mundial, em particular no que se refere ao transporte rodoviário, é a busca por rotas alternativas de produção. Nesse contexto, este capítulo apresentou a simulação do processo de produção de etanol hidratado e anidro a partir da solução alcoólica obtida na conversão catalítica do *syngas*. A simulação dos processos foi realizada no *software* Aspen Hysys[®] V7.0 mediante determinação das condições ótimas das variáveis do processo, bem como das condições e especificações das operações unitárias.

A integração dos processos resultou num álcool hidratado, retirado do topo do conjunto de retificação, com concentração de 93,7% em massa de etanol. A posterior etapa de desidratação na coluna extrativa permitiu a obtenção de etanol anidro com teor alcoólico de 99,3% em massa. Os resultados da simulação indicam que esta é, portanto, uma rota alternativa promissora para produzir etanol em grandes quantidades. Contudo, também são necessários estudos complementares dos aspectos econômicos e ambientais desse processo.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusões

A demanda mundial por biocombustíveis deverá crescer a taxas elevadas no futuro, impulsionada pela conscientização da necessidade de conter o processo de aquecimento global, bem como pela preocupação quanto à possível escassez de petróleo. Nesse cenário, a indústria baseada no etanol vem consolidando a sua posição de destaque no mercado mundial. Além de combustível, há também inúmeras aplicações para o etanol como matéria-prima na obtenção de diferentes produtos químicos, produzidos atualmente a partir de derivados do petróleo.

A conversão catalítica do *syngas* via síntese direta tem sido alvo de muitos estudos nas últimas décadas como uma rota alternativa de produção de etanol. Um consenso crescente é que o catalisador ródio, quando associado a suportes e promotores, tem um grande potencial para catalisar as reações que levam a sua formação.

As simulações propostas nesta dissertação de mestrado foram realizadas com o intuito de cooperar cientificamente com os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento da área. A simulação da conversão catalítica do *syngas* em etanol forneceu uma solução hidroalcoólica de concentração 43,5% em massa de etanol, valor este comparável a concentração do produto da primeira destilação do fermentado da cana-de-açúcar conhecido por flegma (40-50% em massa de etanol).

O etanol hidratado foi obtido pela integração do processo de conversão catalítica do *syngas* ao conjunto de retificação. Após ser submetido ao processo de destilação extrativa com monoetilenoglicol, o etanol hidratado foi desidratado e atingiu um teor alcoólico de 99,3% em massa, concentração na qual é denominado etanol anidro.

Com a perspectiva de produzir grandes quantidades de etanol em tempo reduzido e, por se tratar de um processo alternativo relativamente simples quando comparado ao processo convencional de obtenção do etanol através da fermentação da cana-de-açúcar, o processo de conversão catalítica do *syngas* promete ser uma rota promissora e competitiva, com possibilidade de vir a substituir parte ou integrar-se ao processo convencional de

produção de etanol. Neste caso, o *syngas* seria obtido da gaseificação do bagaço e da palha da cana de açúcar.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Com esta dissertação de mestrado foi possível visualizar diversas oportunidades de investigação, apresentadas aqui como sugestões de trabalhos futuros:

- Determinação das cinéticas das reações de hidrogenação de CO₂ e WGS envolvidas no processo de conversão catalítica do *syngas* em etanol;
- Desenvolvimento de catalisadores utilizando nanotecnologia com o objetivo de aumentar a eficiência na formação de etanol e, simultaneamente, suprimir a metanação;
- Produção de etanol a partir do *syngas* utilizando a tecnologia de microrreatores;
- Análises econômica, energética e de impacto ambiental da síntese catalítica do etanol a partir do *syngas*;
- Integração das rotas biológicas e termoquímicas na síntese do etanol.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANP - Agência Nacional do Petróleo. Resolução ANP n. 36, de 06/12/2005. Brasília, 2005. Publicada no Diário Oficial da União em 07/12/2005.
- ASPEN TECHNOLOGY. Disponível em: <http://www.aspentech.com/>. Acesso em janeiro 2010.
- BARBAROSSA, V.; CAPRICCIOLI, A.; SARDELLA, B.; TOSTI, S.. Carbon dioxide utilization for methane production by renewable energy sources. In: Sustainable Fossil Fuel For Future Energy, Roma, 2009. Disponível em: <http://www.co2club.it/agenda/Presentations/S4FE%202009%20TOSTI.pdf>. Acesso em agosto 2010.
- BASTOS, V. D. Etanol, Alcoolquímica e Biorrefinarias. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, Brasil, n. 25, p. 5-38, 2007. Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/etanolverde/artigos/Producao/alcoolquimica.pdf>. Acesso em março 2009.
- BRITO, R. P. Processo de destilação extrativa: modelagem dinâmica, simulação e avaliação de nova configuração. Campinas, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 1997. Tese de Doutorado.
- BURCH, R.; HAYES, M. J. The Preparation and Characterisation of Fe-Promoted Al₂O₃-Supported Rh Catalysts for the Selective Production of Ethanol from Syngas. In: Journal of Catalysis, 165, 249-261, 1997.
- CENBIO – Centro Nacional de Referência em Biomassa. Disponível em: <http://cenbio.iee.usp.br/>. Acesso em maio de 2010.
- CHUANG, S. S. C.; STEVENS JR., R. W.; KHATRI, R. Mechanism of C₂₊ oxygenate synthesis on Rh catalysts. In: Topics in Catalysis, 32, 225-232, 2005.
- CORTEZ, L. A. B; LORA, E. E. S.; AYARZA, J. A. C. Biomassa no Brasil e no mundo. In: CORTEZ, L. A. B; LORA, E. E. S.; GOMEZ, E. O. (org). “Biomassa para energia”. Campinas, São Paulo. Editora da UNICAMP, 2008.

- DIAS, M. O. S. Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando à integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço. Campinas, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2008. Dissertação de Mestrado.
- EBERT, J. Syngas 101; Biomass Power & Thermal. Disponível em: <http://www.biomassmagazine.com/articles/1399/syngas-101/>. Acesso em janeiro 2010.
- EGBEBI, A.; SCHWARTZ, V.; OVERBURY, S. H.; SPIVEY, J. J. Effect of Li Promoter on titania-supported Rh catalyst for ethanol formation from CO hydrogenation. In: Catalysis Today 149, 91-7, 2010.
- EGBEBI, A.; SPIVEY, J. J. Effect of H₂/CO ratio and temperature on methane selectivity in the synthesis of ethanol on Rh-based catalysts. In: Catalysis Communications, 9, 2308-2311, 2008.
- FANG, K.; LI, D.; LIN, M.; XIANG, M.; WEI, W.; SUN, Y. A short review of heterogeneous catalytic process for mixed alcohols synthesis via syngas. In: Catalysis Today, 147, 133-8, 2009.
- GASIFICATION: Redefining Clean Energy. Gasification Technologies Council. Disponível em: www.gasification.org. Acesso em dezembro 2009.
- GOGATE, M. R.; DAVIS, R. J. Comparative study of CO and CO₂ hydrogenation over supported Rh-Fe catalysts. In: Catalysis Communications, 11, 901-6, 2010.
- HAIDER, M. A.; GOGATE, M. R.; DAVIS, R. J. Fe-promotion of supported Rh catalysts for direct conversion of syngas to ethanol. In: Journal of Catalysis, 261, 9-16, 2009.
- HE, M.; XIAO, B.; HU, Z.; LIU, S.; GUO, X.; LUO, S. Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: Influence of temperature on gas yield and composition. In: International Journal of Hydrogen Energy, 34, 1342-8, 2009.
- HU, J; WABG, Y.; CAO, C.; ELLIOTT, D. C.; STEVENS, D. J.; WHITE, J. F. Conversion of biomass-derived syngas to alcohols and C₂ oxygenates using supported Rh catalysts in a microchannel reactor. In: Catalysis Today, 120, 90-95, 2007.

IEA - International Energy Agency; World Energy Outlook 2008. Disponível em: <http://www.worldenergyoutlook.org/docs/weo2008/WEO2008.pdf>. Acesso em setembro 2010.

JUNQUEIRA, T. L. Simulação de colunas de destilação convencional, extrativa e azeotrópica no processo de produção de bioetanol através da modelagem de não equilíbrio e da modelagem de estágios de equilíbrio com eficiência. Campinas, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2010. Dissertação de Mestrado.

KLASS, D. L. Biomass for renewable energy, fuels and chemicals. San Diego: Academic Press, 651p, 1998.

KUSAMA, H.; OKABE, K.; SAYAMA, K.; ARAKAWA, H. Ethanol synthesis by catalytic hydrogenation of CO₂ over Rh-Fe/SiO₂ catalysts. In: Energy, 22, 343-8, 1997.

KUSAMA, H.; OKABE, K.; SAYAMA, K.; ARAKAWA. CO₂ hydrogenation to ethanol over promoted Rh/SiO₂ catalysts. In: Catalysis Today, 28, 261-6, 1996.

KUSAMA, H.; OKABE, K.; SAYAMA, K.; ARAKAWA. Alcohol synthesis by catalytic hydrogenation of CO₂ over Rh-Co/SiO₂. In: Applied Organometallic Chemistry, 14, 836-840, 2000.

LEME, R. M. Álcool combustível derivado da cana-de-açúcar e o desenvolvimento sustentável. In: 5º Agrener GD - Energia no Meio Rural e Geração Distribuída, Campinas, 2004. Disponível em: <http://www.feagri.unicamp.br/energia/agre2004/Fscommand/PDF/Agrener/Trabalho%20110.pdf>. Acesso em dezembro 2010.

MEI, D.; ROUSSEAU, R.; KATHMANN, S. M.; GLEZAKOU, V. A.; ENGELHARD, M. H.; JIANG, W.; WANG, C.; GERBER, M. A.; WHITE, J. F.; STEVENS, D. J. Ethanol synthesis from syngas over Rh-based/SiO₂ catalysts: A combined experimental and theoretical modeling study. In: Journal of Catalysis 271, 325-342, 2010.

MILANEZ, A. Y.; FAVERET FILHO, P. S. C.; ROSA, S. E. S. Perspectivas para o Etanol Brasileiro. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 27, p. 21-38, março 2008. Disponível em:

http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2702.pdf. Acesso em dezembro 2010.

- MO, X.; GAO, J.; UMNAJKASEAM, N.; GOODWIN JR., J. G. La, V, and Fe promotion of Rh/SiO₂ for CO hydrogenation: Effect on adsorption and reaction. In: Journal of Catalysis, 267, 167-176, 2009.
- MOORE, W. J. Physical Chemistry, 3ª edição, Prentice-Hall, p. 140-142, 1962.
- NOGUEIRA, L. A.; LORA, H. Bioenergias e Sustentabilidade: nexos e métodos. São Paulo, 2005.
- OJEDA, M.; GRANADOS, M. L.; ROJAS, S.; TERREROS, P.; GARCÍA-GARCÍA, F. J.; FIERRO, J. L. G. Manganese-promoted Rh/Al₂O₃ for C₂-oxygenates synthesis from syngas: Effect of manganese loading. In: Applied Catalysis A: General, 261, 47-55, 2004.
- PORBSTEIN, R.F.; HICKS, R.E. Synthetic fuels. New York: McGraw Hill Book Company, 490p. 1982.
- SHASHIDHARA, G. M.; RAVINDRAM, M. A kinetic study of the methanation of CO₂ over Ni-Al₂O₃ catalyst. In: Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 37, 451-6, 1988.
- SADAKA, S. Gasification, Producer Gas and Syngas; Agriculture and Natural Resources; University of Arkansas, United States Department of Agriculture, and County Governments Cooperating. Disponível em: http://www.uaex.edu/Other_Areas/publications/PDF/FSA-1051.pdf. Acesso em junho 2010.
- SILVA, N. S. Fontes de energia renováveis complementares na expansão do setor elétrico brasileiro: o caso da energia eólica. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2006. Tese de Doutorado.
- SPIVEY, J. J.; EGBEBI, A. Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas. In: Chemical Society Reviews, 36, 1514-1528, 2007.
- SUBRAMANI, V.; GANGWAL, S. K. A Review of Recent Literature to Search for an Efficient Catalytic Process for the Conversion of Syngas to Ethanol. In: Energy & Fuels, 22, 814-839, 2008.

- SUBRAMANIAN, N. D.; BALAJI, G.; KUMAR, C. S. S. R.; SPIVEY, J. J. Development of cobalt–copper nanoparticles as catalysts for higher alcohol synthesis from syngas. In: *Catalysis Today*, 147, 100-106, 2009.
- SUBRAMANIAN, N. D.; GAO, J.; MO, X.; GOODWIN JR., J. G.; TORRES, W.; SPIVEY, J. J. La and/or V oxide promoted Rh/SiO₂ catalysts: Effect of temperature, H₂/CO ratio, space velocity, and pressure on ethanol selectivity from syngas. In: *Journal of Catalysis* 272, 204-209, 2010.
- VASCONCELOS, C. J. G. Simulação, otimização e controle de processos para a separação de misturas não ideais. Campinas, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 1999. Dissertação de Mestrado.
- WANG, Y.; LI, J.; MI, W. Probing study of Rh catalysts on different supports in CO hydrogenation. In: *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 76, 141-150, 2002.
- YIN, H.; DING, Y.; LUO, H.; HE, D.; CHEN, W.; AO, Z.; LIN, L. A Kinetic Study of Selective Hydrogenation of Carbon Monoxide to C₂ Oxygenates on Rh-Mn-Li-Fe/SiO₂ Catalyst. In: *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12, 233-236, 2003a.
- YIN, H.; DING, Y.; LUO, H.; ZHU, H.; HE, D.; XIONG, J.; LIN, L. Influence of iron promoter on catalytic properties of Rh-Mn-Li/SiO₂ for CO hydrogenation. In: *Applied Catalysis A: General*, 243, 155-164, 2003b.