

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

**ESTUDO DA SUBSTITUIÇÃO DO NITROGÊNIO POR  
VAPOR DE ÁGUA NA OXIDAÇÃO PARCIAL DE METANOL A  
FORMALDEÍDO SOBRE CATALISADOR DE FERRO-MOLIBDÊNIO**

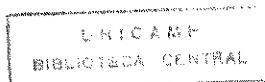
**Autor: PABLO VALLEJO TEJADA**

**Orientador: JOSÉ CLAUDIO MOURA**

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

Campinas SP

Maio, 1996



|                |                                     |
|----------------|-------------------------------------|
| UNIDADE        | BC                                  |
| N.º CHAMADA    | T/UNICAMP                           |
|                | V242e                               |
| V.º            | E.                                  |
| C.º            | 28 282                              |
| P.º            | 667/96                              |
| C              | <input type="checkbox"/>            |
| D              | <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO          | R\$ 11,00                           |
| DATA           | 15/08/96                            |
| N.º CPD        |                                     |
| 311.00092053-1 |                                     |

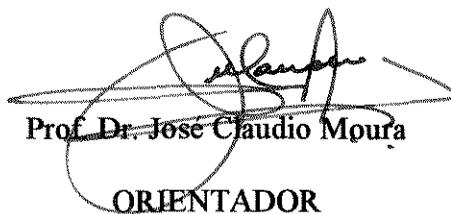
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

V242e      Vallejo Tejada, Pablo  
Estudo da substituição do nitrogênio por vapor de água na oxidação parcial de metanol a formaldeído sobre catalisador de ferro-molibdênio / Pablo Vallejo Tejada.-- Campinas, SP: [s.n.], 1996.

Orientador: José Claudio Moura.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Formaldeído. 2. Metanol. 3. Catálise heterogênea. 4. Catalisadores de ferro. 5. Reatores químicos. 6. Controle da poluição industrial. I. Moura, José Claudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Mestrado defendida pelo Eng<sup>o</sup> Pablo Alberto Vallejo Tejada, e aprovada pela Comissão Julgadora em 5 de junho de 1996.



Prof. Dr. José Claudio Moura  
ORIENTADOR

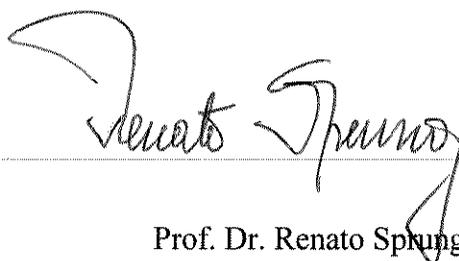
Tese defendida e aprovada, em 05 de junho de 1996, pela Banca Examinadora constituída pelos Professores:

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'José Claudio Moura', written over a horizontal dotted line.

Prof. Dr. José Claudio Moura - Orientador

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Georges Kaskantzis Neto', written over a horizontal dotted line.

Prof. Dr. Georges Kaskantzis Neto

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Renato Sprung', written over a horizontal dotted line.

Prof. Dr. Renato Sprung

À minha amada “Monkys”

Aos meus pais

Ao Danielito

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pela beleza da vida.

Ao Prof. José Claudio, pela amizade e pela valiosa orientação na realização deste trabalho.

Aos Prof. Renato, Prof. Georges, Prof. Gustavo e Prof. Cobo, pelas importantes discussões e sugestões neste estudo.

A minha esposa Sylvana, pelo amor, paciência, dedicação e ajuda na elaboração da redação da Tese.

A minha família pelo constante apoio.

Ao Governo do Brasil, pela magnífica oportunidade.

À CAPES, pelo apoio econômico.

À UNICAMP, à Faculdade de Engenharia Química e ao Departamento de Processos Químicos.

Ao pessoal do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos.

Ao Prof. Reginaldo, pelo apoio na parte computacional.

Ao CENAPAD, pela valiosa colaboração na apresentação da defesa.

À Escola Politécnica Nacional de Quito - Equador, pelo auspício.

Aos Professores colegas do Laboratório de Operações Unitárias da Faculdade de Engenharia Química da Escola Politécnica Nacional, pela confiança e pelo compartilhamento de experiências.

Aos bons amigos, pelos conselhos e por brindar-me o seu carinho.

A todas as instituições e pessoas que me ajudaram para atingir as metas propostas e que colaboraram para a realização deste trabalho.

# SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| <b>Resumo</b>   | xv |
| <b>INTRODUÇÃO</b>   | 1  |
| <b>Capítulo 1 REVISÃO DA LITERATURA</b>                     | 5  |
| 1.1 A produção de formaldeído                               | 5  |
| 1.2 O catalisador de ferro-molibdênio                       | 7  |
| 1.3 O modelo da reação de oxidação de metanol a formaldeído | 8  |
| 1.3.1 A influência da água na reação                        | 9  |
| 1.4 A redução da emissão de VOCs                            | 10 |
| 1.5 Reagentes e produtos                                    | 10 |
| 1.5.1 Metanol   | 11 |
| 1.5.2 Formaldeído   | 12 |
| 1.5.3 Subprodutos   | 16 |
| 1.6 O Processo Industrial                                   | 17 |
| 1.6.1 Processo de oxidação do metanol                       | 18 |
| 1.6.1.1 As condições operacionais                           | 18 |
| 1.6.1.2 O catalisador industrial                            | 18 |
| 1.6.1.3 O reator industrial                                 | 21 |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Capítulo 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>        | <b>22</b> |
| 2.1 Reator tubular de leito fixo              | 22        |
| 2.2 Efeitos de transferência de massa e calor | 24        |
| 2.3 Interpretação de dados cinéticos          | 25        |
| 2.4 Método de Temkin                          | 26        |
| 2.5 Métodos de otimização                     | 29        |
| <br>  |           |
| <b>Capítulo 3 MATERIAIS E MÉTODOS</b>         | <b>30</b> |
| 3.1 Descrição da instalação experimental      | 30        |
| 3.1.1 Bomba de infusão                        | 31        |
| 3.1.2 Vaporizador total                       | 31        |
| 3.1.3 Reator                                  | 32        |
| 3.1.4 Sistema de análise                      | 32        |
| 3.2 Fluxograma da instalação experimental     | 32        |
| 3.3 Procedimento experimental                 | 33        |
| 3.3.1 Condições operacionais                  | 33        |
| 3.3.2 Montagem e ativação do leito catalítico | 35        |
| 3.4 Os métodos analíticos                     | 37        |
| 3.5 Desenvolvimento do modelo da reação       | 40        |
| 3.5.1 Dedução da equação da taxa              | 42        |
| 3.5.2 Determinação dos parâmetros             | 45        |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Capítulo 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>         | <b>49</b> |
| 4.1 Condições de operação                        | 49        |
| 4.2 Atividade e seletividade do catalisador      | 50        |
| 4.3 Dados cinéticos e resultados experimentais   | 50        |
| 4.4 Estimativa de parâmetros                     | 55        |
| 4.5 Efeito da água na reação                     | 59        |
| 4.6 Efeito da água na redução da emissão de VOCs | 61        |
| <br>   |           |
| <b>Capítulo 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>         | <b>63</b> |
| 5.1 Conclusões                                   | 63        |
| 5.2 Sugestões para próximos trabalhos            | 65        |
| <br>   |           |
| <b>Apêndice A</b>                                | <b>67</b> |
| <b>Apêndice B</b>                                | <b>69</b> |
| <b>Apêndice C</b>                                | <b>73</b> |
| <b>Referências bibliográficas</b>                | <b>75</b> |
| <b>Abstract</b>                                  | <b>78</b> |

# LISTAS

## LISTA DE FIGURAS

|      |   |    |
|------|---|----|
| 1- 1 | Reações do metanol  | 16 |
| 1- 2 | Fluxograma do processo Formox   | 19 |
| 2- 1 | Elemento diferencial de um reator tubular                                       | 23 |
| 3- 1 | Fluxograma da instalação experimental   | 39 |
| 3- 2 | Curva típica da atividade transitória do catalisador                            | 37 |
| 4- 1 | Perfil de temperatura no leito catalítico                                       | 51 |
| 4- 2 | Conversão de metanol para formaldeído $T=300^{\circ}\text{C}$ , $R_a=1.6$       | 53 |
| 4- 3 | Conversão de metanol para formaldeído $T=325^{\circ}\text{C}$ , $R_a=1.6$       | 53 |
| 4- 4 | Conversão de metanol para formaldeído $T=340^{\circ}\text{C}$ , $R_a=1.6$       | 54 |
| 4- 5 | Conversão de metanol para formaldeído $T=350^{\circ}\text{C}$ , $R_a=1.6$       | 54 |
| 4- 6 | Efeito da temperatura na conversão  | 55 |
| 4- 7 | Variação das constantes cinéticas e de equilíbrio com a temperatura             | 56 |
| 4- 8 | Desvio dos valores experimentais com os calculados                              | 58 |
| 4- 9 | Efeito da razão molar água-metanol ( $R_a$ ) na conversão para formaldeído      | 60 |
| 4-10 | Efeito da razão molar água-metanol ( $R_a$ ) no aparecimento do éter dimetilico | 61 |
| 4-11 | Quantidade total de VOCs emitidos na purga do processo                          | 62 |
| A- 1 | Cromatograma típico com aparecimento de subproduto (éter)                       | 67 |
| A- 2 | Cromatograma típico sem aparecimento de subprodutos                             | 68 |
| B- 1 | Curva de calibração para metanol pelo método de padronização externa            | 69 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| B- 2 | Curva de calibração para formaldeído pelo método de padronização externa | 70 |
| B- 3 | Curva de calibração para água pelo método de padronização externa        | 71 |
| B- 4 | Curva de calibração para oxigênio  | 72 |
| C- 1 | Curva de calibração para o manômetro de oxigênio                         | 73 |
| C- 2 | Curva de calibração para o manômetro de hidrogênio                       | 74 |

## **LISTA DE TABELAS**

|      |   |    |
|------|---|----|
| 1- 1 | Propriedades físicas do metanol   | 11 |
| 1- 2 | Propriedades físicas do formaldeído                                     | 13 |
| 1- 3 | Propriedades da formalina comercial                                     | 14 |
| 1- 4 | Balanço de massa do processo Formox                                     | 20 |
| 1- 5 | Condições operacionais típicas do processo Formox                       | 20 |
| 1- 6 | Características do catalisador comercial Fe-Mo                          | 21 |
| 3- 1 | Condições operacionais na instalação experimental                       | 36 |
| 3- 2 | Condições no cromatógrafo a gás   | 38 |
| 3- 3 | Modelo proposto para a reação pelo Método de Temkin                     | 41 |
| 3- 4 | Tabela estequiométrica. Oxidação parcial de metanol a formaldeído       | 43 |
| 4- 1 | Conversão do metanol para formaldeído $R_a = 1.6$                       | 52 |
| 4- 2 | Constantes cinéticas e constante de equilíbrio                          | 57 |
| 4- 3 | Comparação dos valores da energia de ativação e da entalpia de adsorção | 58 |
| 4- 4 | Conversão do metanol para formaldeído $R_o = 1.0$                       | 59 |
| 4- 5 | Conversão do metanol para éter dimetílico $R_o = 1.0$                   | 60 |
| 4- 6 | Comparação da quantidade de VOCs emitidos na purga de processo          | 62 |

## TERMINOLOGIA

- $a$  = variável auxiliar para o modelo.
- $A'$  = corrente de alimentação do absorvedor no processo Formox.
- $aux_i$  = variável auxiliar para o modelo.
- $B$  = número de equações de balanço no Método de Temkin.
- $BFW$  = (boiler feed water), corrente de água do evaporador no processo Formox.
- $b$  = vetor de parâmetros na função objetivo.
- $CG-CT$  = cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica.
- $CW$  = (cooling water), corrente de água de esfriamento no processo Formox.
- $c_i$  = constante no modelo.
- $c_p$  = calor específico.
- $dV$  = elemento diferencial de volume.
- $dW$  = elemento diferencial da massa do catalisador.
- $dX$  = variação diferencial da conversão do reagente limite.
- $E_i$  = energia de ativação.
- $f$  = função objetivo.
- $F'_1$  = corrente de alimentação de ar no processo Formox.
- $F'_2$  = corrente de alimentação de metanol no processo Formox.
- $F_A$  = vazão total de reagentes.
- $F_{A0}$  = vazão de entrada do reagente limite.
- $FI$  = medidor de vazão.
- $J$  = número de intermediários no Método de Temkin.
- $k_i$  = constantes cinéticas.
- $K$  = constante de equilíbrio químico.

|             |   |
|-------------|---|
| $k_i^\circ$ | = fator de frequência.  |
| $n$         | = número de moles.  |
| $P$         | = pressão total.  |
| $P'$        | = corrente do produto final no processo Formox.               |
| PEL         | = limite de exposição permitido.                              |
| $p_i$       | = pressão parcial.  |
| PID         | = refere-se ao controlador proporcional-integral-diferencial. |
| $-r'_A$     | = taxa de reação.   |
| $R$         | = constante do gás ideal.                                     |
| $R'$        | = corrente de reciclo no processo Formox.                     |
| $r^2$       | = coeficiente de correlação.                                  |
| $R_a$       | = razão molar água-metanol na alimentação.                    |
| $R_{ar}$    | = razão molar ar-metanol na alimentação.                      |
| R-I         | = registrador-integrador para cromatografia.                  |
| $R_{VOC}$   | = razão mol VOC - kmol de formaldeído produzido.              |
| $R_o$       | = razão molar oxigênio-metanol na alimentação.                |
| $R_t$       | = tempo de retenção.  |
| $S$         | = número de etapas no Método de Temkin.                       |
| $St$        | = (steam) corrente de vapor no processo Formox.               |
| $T$         | = temperatura.  |
| $T'$        | = corrente de alimentação do reator no processo Formox.       |
| $T_{col}$   | = temperatura da coluna cromatográfica.                       |
| $T_{det}$   | = temperatura do detector do cromatógrafo.                    |
| TI          | = medidor de temperatura.                                     |
| TIC         | = medidor e controlador de temperatura.                       |

- $T_{vap}$  = temperatura do vaporizador do cromatógrafo.
- USP = refere-se ao grau analítico da “United States Pharmacopeia”.
- $V_n$  = válvula na instalação experimental ( $n = 1, 2, 3 \dots$ ).
- $V'$  = corrente de purga gasosa no processo Formox.
- VOCs = compostos orgânicos voláteis.
- $W$  = massa do catalisador.
- $W'$  = corrente de água no absorvedor no processo Formox.
- $W/F_{A_0}$  = tempo espacial modificado.
- $X$  = conversão do metanol.
- $X_e$  = conversão em éter dimetílico.
- $x_i$  = vetor das variáveis independentes na função objetivo.
- $X_0$  = conversão inicial do metanol.
- $y$  = vetor das variáveis dependentes na função objetivo.
- $y_i$  = fração molar da espécie  $i$ .
- $Z$  = fração de sítios vazios.
- $Z_i$  = fração de sítios ocupados pela espécie  $i$ .

## **Sobrescritos**

$N^{(p)}$  = número da rota de reação no Método de Temkin.

## **Subscritos**

A = metanol

B = oxigênio

C = formaldeído

D = água

i = etapa do modelo ou espécie

o = entrada

Rx = reação

## **Letras gregas**

$\gamma$  = variável auxiliar no modelo.

$\sigma$  = desvio padrão da conversão.

$\phi$  = diâmetro.

$\nu_i$  = coeficiente estequiométrico da etapa i, no Método de Temkin.

$\Delta H$  = calor de reação ou entalpia de adsorção.

$\Delta T$  = variação da temperatura.

## RESUMO

A reação de oxidação parcial do metanol para produção de formaldeído sobre catalisador comercial de ferro-molibdênio foi estudada em um microreator tubular de leito fixo, com o objetivo de analisar a influência da substituição do nitrogênio por vapor de água na taxa de reação e na seletividade. Demonstra-se que o nitrogênio do ar, utilizado no processo convencional de produção de formaldeído como inerte que tem a função de auxiliar o processo convectivo de remoção de calor, pode ser substituído por vapor de água e desta forma reduzir a emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs) na atmosfera. Mostra-se que o efeito da água sob certas condições operacionais é pequeno e pode ser compensado por aumento de temperatura em torno de 25°C. A coleta dos dados cinéticos foi conduzida à pressão atmosférica em condições consideradas isotérmicas na faixa de temperatura entre 300° e 350°C, razão molar oxigênio-metanol ( $R_o$ ) entre 0.5 e 1.0, razão molar água-metanol ( $R_a$ ) 1.6 e tempo espacial modificado ( $W/F_{A_0}$ ) entre 7.5 e 30  $\text{g}_{\text{cat.}}\cdot\text{min}/\text{NI}_{\text{metanol}}$ . Com exceção do parâmetro  $R_a$ , os demais incluem as condições operacionais dos processos comerciais com esse tipo de catalisador. Os resultados experimentais apresentam conversão total de metanol em apenas formaldeído e traços de éter dimetílico. O rendimento é praticamente total em formaldeído. A conversão máxima em formaldeído é de até 90% quando  $T = 350^\circ\text{C}$ ,  $R_o = 1.0$  e  $W/F_{A_0} = 30 \text{ g}_{\text{cat.}}\cdot\text{min}/\text{NI}_{\text{metanol}}$ . Um modelo de reação é usado para gerar a equação da taxa a partir dos dados cinéticos experimentais e do ajuste dos parâmetros.

**Palavras chaves:** formaldeído, metanol, catalisador ferro-molibdênio, catálise heterogênea, reatores químicos, controle da poluição industrial.

## INTRODUÇÃO

Na atualidade, o controle da poluição ambiental vem sendo motivo de constantes esforços e novas pesquisas que possam aplicá-lo eficientemente. A maioria dos processos industriais contaminam o meio ambiente de alguma forma, é por isso, que se faz necessária uma política adequada do controle da poluição causada pelos diversos processos químicos.

Devido à grande importância industrial e econômica do processo para a obtenção de formaldeído, e já que o processo convencional produz uma quantidade considerável de efluentes gasosos que poluem a atmosfera, este processo é de interesse especial para se aplicarem modificações que permitam reduzir os poluentes. O formaldeído é um importante reagente industrial utilizado em uma grande variedade de processos, como na produção de aglomerados de madeira, na revelação de filmes, na indústria têxtil e nos processos de microencapsulação dos precursores da tinta. A maior parte do formaldeído produzido é usado como matéria-prima para a fabricação de resinas e plásticos. O formaldeído é produzido industrialmente pela oxidação parcial do metanol, na presença do catalisador de ferro-molibdênio ou utilizando um catalisador de prata.

O estudo desenvolvido visa reduzir a emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs) na produção de formaldeído pela oxidação catalítica do metanol, fazendo o controle da poluição na fonte de contaminação, isto é, no próprio reator. Deve-se então, demonstrar a viabilidade de alteração no processo para diminuir a quantidade de efluente gasoso e assim, reduzir as perdas e os problemas no tratamento de uma grande quantidade de efluente contaminante.

Para isso, eliminou-se o ar como fonte de oxigênio e vetor do transporte convectivo da energia liberada pela reação. No lugar dele, vapor de água e oxigênio foram utilizados em quantidades que mantêm uma adequada proporção oxigênio-metanol-água e que ainda substituam o nitrogênio do ar. É portanto, necessário um estudo detalhado para se analisar a influência da substituição de nitrogênio por água na cinética da reação.

O estudo é desenvolvido em duas etapas. A primeira corresponde à coleta experimental de dados cinéticos e a segunda, refere-se à análise e tratamento dos dados cinéticos para se obter uma expressão da taxa de reação.

A revisão da literatura dos trabalhos desenvolvidos sobre o assunto é apresentada no capítulo 1. No capítulo 2, apresentam-se os principais fundamentos teóricos para o estudo das reações catalíticas heterogêneas, assim como também o método para o desenvolvimento do modelo de reação que permite a obtenção da expressão da taxa.

No capítulo 3 apresenta-se a descrição dos materiais e métodos utilizados na pesquisa. O trabalho experimental foi conduzido em um microreator catalítico tubular de leito fixo para reações heterogêneas em fase gasosa, sob condições consideradas

isotérmicas na faixa de temperatura entre 300° e 350 °C. O catalisador usado foi ferromolibdênio do tipo comercial, o mesmo utilizado por Maciel <sup>[1]</sup> no estudo da oxidação do etanol a acetaldeído e por Costa <sup>[2]</sup> no estudo do efeito da água nesta última reação, visando redução de VOCs.

Foram estudadas outras variáveis no processo: Razão molar oxigênio-metanol (Ro) entre 0.5 e 1.0, razão molar água metanol (Ra) 1.6 e tempo espacial modificado ( $W/F_{Ao}$ ) entre 7.5 e 30  $g_{cat}.min/NI_{metanol}$ . Com exceção do parâmetro Ra, os demais incluem as condições operacionais dos processos comerciais com este tipo de catalisador.

Fatores e condições operacionais foram analisados em testes preliminares para realizar a coleta dos dados experimentais, numa região onde a transferência de massa e os gradientes térmicos são desprezíveis. Estes testes permitiram determinar, além disso, as condições experimentais que garantam uma atividade estável do catalisador e uma alta seletividade em formaldeído. Amostras do efluente do reator foram coletadas através da amostragem em linha e analisadas utilizando um cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica, equipado com um computador e programa específico para tratamento de dados cromatográficos.

Pelas altas conversões observadas, até 90% em formaldeído, foi usado o método integral de análise de dados. Foi proposto um modelo de reação utilizando o método de Temkin para a determinação da expressão da taxa de reação. Os parâmetros desta expressão, foram ajustados com um método numérico para se encontrarem os valores das constantes cinéticas. No capítulo 4 são apresentados os dados cinéticos e a discussão dos resultados obtidos, as curvas de conversão, a influência das variáveis

experimentais na taxa de reação, o modelo de reação, as constantes cinéticas e o efeito da água na reação e na redução da emissão de VOCs.

Finalmente no capítulo 5, são apresentadas as conclusões que mostram a viabilidade de alteração do processo industrial, para diminuir a quantidade de efluente gasoso, reduzindo a contaminação pelo controle da poluição na própria fonte.

## Capítulo 1

# REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo se apresenta uma revisão geral, em ordem cronológica, sobre os estudos realizados a respeito do formaldeído, dos catalisadores utilizados no processo de produção, dos modelos propostos para determinar a equação da taxa e das pesquisas para analisar a influência da água na cinética de reação. Finalmente, é apresentada uma breve descrição dos principais reagentes e produtos, assim como também, do processo de obtenção industrial de formaldeído utilizado na atualidade.

### 1.1 A produção de formaldeído

O formaldeído foi descoberto em 1859 <sup>[3]</sup> quando Butlerov hidrolisou acetato de metila e percebeu o odor característico da solução resultante. Em 1867, Hofmann preparou formaldeído fazendo passar vapor de metanol e ar sobre uma espiral de platina quente. Este método, mas com outros catalisadores, ainda constitui um dos principais métodos de obtenção. A fabricação de formaldeído puro foi descrita por Kekulé em 1882.

A produção industrial de formaldeído começou possivelmente em 1882, quando Tollens descobre um método para o controle da relação metanol-ar que afeta o rendimento da reação. Em 1866, Loen substituiu o catalisador espiral de platina por uma tela de cobre, que apresentou maior eficiência. A firma alemã Mercklin und Lösekam começa a fabricar e comercializar formaldeído em 1889. Um grande desenvolvimento industrial nos anos de 1900-1905 provocou uma grande melhora nas plantas, nos fluxos, rendimentos e eficiências. Em 1905, a firma Badische Anilin & Soda Fabrik desenvolveu um processo contínuo com um catalisador de prata cristalina para a produção de 30 kg/h de solução aquosa de formaldeído 30% em peso. Outra firma alemã, Hugo Blank, fez a patente do uso do catalisador de prata no ano de 1910.

O metanol requerido para a produção de formaldeído foi obtido a partir da carbonização da madeira. A partir do ano de 1925, a firma Badische Anilin & Soda Fabrik desenvolveu um processo de síntese que permitiu a produção de formaldeído em escala industrial. Na atualidade, existem dois processos industriais para a produção de formaldeído, um por oxidação do metanol na presença do catalisador de ferro-molibdênio e outro por desidrogenação utilizando um catalisador de prata. O processo que utiliza o catalisador de ferro-molibdênio é o mais utilizado por apresentar vantagens relacionadas principalmente a uma menor temperatura de reação e maior rendimento, quando comparado com o processo da prata [4].

Masamoto *et Alli* [5] fizeram um estudo para a obtenção de soluções aquosas de formaldeído com alta concentração, a partir da oxidação do metilal (dimetoximetano). No processo de oxidação do metanol é produzido um mol de água por cada mol de formaldeído e a máxima concentração de formalina é de 55% em peso. No processo de

oxidação do metilal, por cada mol de água são formados três moles de formaldeído e ainda, a máxima concentração da formalina é de 77% em peso.

Nos últimos anos, vem se desenvolvendo algumas pesquisas sobre o estudo da oxidação parcial catalítica do metano a formaldeído, na presença de vários tipos de catalisadores [6, 7]. Para a produção de formaldeído livre de outros produtos orgânicos complexos, existem estudos para novos processos, como o processo de oxidação parcial do metano; este processo apresenta algumas desvantagens, já que a temperaturas abaixo dos 600°C, o metano não é oxidado em quantidades apreciáveis [8].

## 1.2 O catalisador de ferro-molibdênio

O catalisador de ferro-molibdênio é formado por uma mistura de óxido de ferro e óxido de molibdênio. O composto ativo é o molibdato férrico  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  [9]. Foi preparado pela primeira vez em 1931 por Adkins e Peterson. Atualmente é usado no processo industrial para a obtenção de formaldeído a partir da oxidação do metanol.

Gai e Labun [10] fizeram um estudo do catalisador usando microscopia eletrônica e determinaram a forma da distribuição de sua microestrutura. Encontraram também, que este catalisador possui alta atividade, seletividade, estabilidade e uma longa vida para ser usado em uma faixa de temperatura entre 300° e 400°C.

Ma e Kmiolek [9] estudaram a cinética da desativação do catalisador na faixa de temperatura entre 600° e 700°C. A desativação ocorre pela formação de pontos quentes que provocam a sinterização e volatilização do molibdênio. O composto ativo,

molibdato férrico, transforma-se em um composto desativado, o molibdato ferroso, devido a um mecanismo redox.

Popov *et Alli* <sup>[11]</sup> analisaram a influência da água na desativação do catalisador para temperaturas acima dos 350°C. Segundo eles, a desativação é produzida pelo arraste do molibdênio da superfície do catalisador. De forma geral, na presença de água, a volatilidade do MoO<sub>3</sub> é maior. Por outro lado, para altas conversões de metanol, a volatilidade diminui em lugar de aumentar, quando o conteúdo de água na mistura reagente é alto.

Outros estudos do efeito da água na superfície de catalisadores contendo molibdênio, assim como estudos comparativos entre diferentes catalisadores, foram realizados por alguns autores <sup>[12, 13]</sup>, principalmente para analisar mudanças na estrutura do catalisador que permitam possíveis melhoras na seletividade e na atividade <sup>[14, 15]</sup>.

### **1.3 O modelo da reação de oxidação de metanol a formaldeído**

Vários autores fizeram o estudo cinético da reação de oxidação de metanol a formaldeído. Os resultados experimentais em todos os casos podem ser explicados com base em um mecanismo redox, onde o oxigênio da superfície do catalisador participa da reação. Santacesaria e Morbidelli <sup>[16]</sup> utilizaram a equação de Van Krevelen obtendo bons resultados no ajuste dos dados, para a reação na ausência de água.

Na atualidade, o modelo da oxidação do metanol a formaldeído considerado no processo industrial Formox <sup>[3]</sup>, inclui as seguintes reações na fase gasosa:



onde:

$\text{K}_{\text{ox}}$  = forma ativa do catalisador (molibdato férrico)

$\text{K}_{\text{red}}$  = forma inativa do catalisador (molibdato ferroso)

### 1.3.1 A influência da água na reação

A influência da água na reação começou a ser estudada por Pernicone [17]. A adição da água resultou em alterações dos parâmetros cinéticos. Estes autores concluíram que existe uma adsorção competitiva entre a água e o metanol na superfície ativa do catalisador, sendo o próprio formaldeído um inibidor da reação, já que também é adsorvido na superfície do catalisador.

Santacesaria e Morbidelli [16] encontraram que a adsorção da água retarda a reação e que em temperaturas baixas, entre 200° e 250°C, reduz as limitações de transporte externo e interno; porém, leva à formação de subprodutos como dimetoximetano (metilal), éter dimetilico, formato de metila e ainda traços de CO e CO<sub>2</sub>.

Um novo modelo foi proposto por Pernicone e outros [18] para considerar o efeito da água sobre a taxa de reação. O modelo apresenta as etapas clássicas de adsorção de metanol e oxigênio, reação na superfície do catalisador e além disso, dessorção do formaldeído.

A forma do novo modelo não permite a aplicação da teoria de Hougen e Watson para o tratamento quantitativo dos dados cinéticos porque admite sítios ativos diferentes. O metanol é inicialmente quimissorvido e dissociado sobre a superfície do

catalisador em sítios ácidos e básicos de Lewis. Água compete pelos mesmos sítios, caracterizando o efeito inibidor sobre a taxa de reação. Piccoli <sup>[19]</sup> faz um estudo da cinética da reação de oxidação de metanol a formaldeído onde mostra-se o efeito inibidor da água na reação.

#### **1.4 A redução da emissão de VOCs**

Dentro do controle da poluição industrial, algumas pesquisas vêm se desenvolvendo no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Um trabalho para estudar a redução de contaminantes gasosos através da incineração catalítica de VOCs, foi desenvolvido por Kaskantzis <sup>[20]</sup>, obtendo bons resultados. Costa <sup>[21]</sup> faz um estudo do efeito da água na reação de oxidação catalítica de etanol para acetaldeído, visando reduzir a quantidade de VOCs no processo, obtendo resultados satisfatórios.

#### **1.5 Reagentes e produtos**

No processo industrial, a oxidação do metanol para produzir formaldeído é feita utilizando oxigênio do ar. Neste estudo, elimina-se o ar como fonte de oxigênio e vetor do transporte convectivo da energia liberada pela reação, substituindo-o por vapor de água e oxigênio, em quantidades que mantenham as proporções adequadas entre o oxigênio e o metanol e que ainda substituam o nitrogênio do ar na remoção de calor.

Os reagentes utilizados são: metanol P.A., água destilada e deionizada e oxigênio comercial. A seguir, se apresenta um breve estudo do metanol, principal reagente do processo.

### 1.5.1 Metanol

O metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) é o primeiro da série dos álcoois. Foi produzido pela primeira vez há 150 anos pela destilação destrutiva da madeira. É usado na produção de alguns compostos químicos como formaldeído, solventes, derivados metílicos, ácido acético, metilmetacrilato, clorofórmio e também é utilizado como aditivo na gasolina [21].

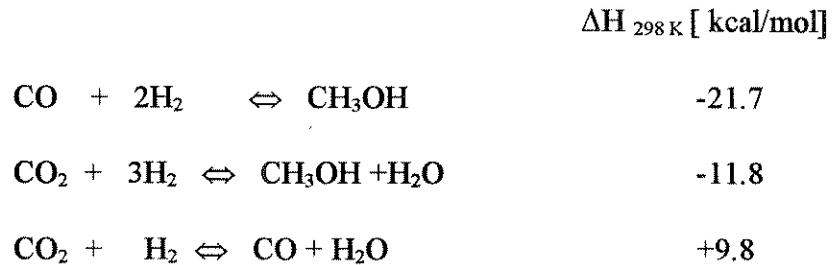
O metanol é um líquido incolor, com odor característico. É altamente polar e se mistura facilmente com água, outros álcoois, éter e solventes orgânicos. O metanol é inflamável; seu vapor é tóxico e produz irritações nos olhos, na pele, nas membranas mucosas e chega a alterar o sistema nervoso depressivo. É de difícil dispersão por ser mais pesado que o ar e o limite de exposição é de 200 ppm ( $286 \text{ mg/Nm}^3$ ) para um período de 8 horas. Algumas das propriedades físicas do metanol aparecem na Tabela 1-1.

**Tabela 1-1** Propriedades físicas do metanol \*

|   |                           |
|---|---------------------------|
| Peso molecular                          | 32.042 g/mol              |
| Densidade do líquido (25°C)             | 0.78663 g/cm <sup>3</sup> |
| Densidade relativa do vapor (ar =1)     | 1.1                       |
| Temperatura de ebulição                 | 64.70°C                   |
| Temperatura de congelamento             | -97.68 °C                 |
| Pressão de vapor (25°C)                 | 127.2 mmHg                |
| Viscosidade (25°C)                      | 0.541 cP                  |
| Capacidade calorífica do líquido (25°C) | 0.6054 cal/g °C           |
| Capacidade calorífica do vapor (25°C)   | 0.3274 cal/g °C           |
| Limites de inflamabilidade              | 6 - 39 % volume           |

\* Fonte: Encyclopedia of Chemical Processing and Design [21]

Na atualidade, a obtenção industrial do metanol é feita pela síntese catalítica a baixa pressão na hidrogenação de CO e/ou CO<sub>2</sub>, segundo o processo patenteado pela Mitsubishi Gas Chemical MGC [21]. As reações na fase gasosa são:



A composição do efluente gasoso produzido na reação de oxidação parcial do metanol pode conter várias espécies, dependendo das condições operacionais e ainda do estado de ativação do catalisador. No processo industrial para a produção de formaldeído, os principais compostos no efluente gasoso são: formaldeído, água, metanol não reagido, CO, CO<sub>2</sub>, dimetil éter, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. A seguir se apresenta um breve estudo do principal produto, o formaldeído, assim como também um estudo dos subprodutos.

### 1.5.2 Formaldeído

O formaldeído, formol ou metanal (HCHO) é o primeiro da série dos aldeídos alifáticos [22]. Constitui um dos mais importantes reagentes químicos, é utilizado nas indústrias de automóveis, construção civil, papel e têxtil. O produto comercial é a formalina (solução de 37 % em peso de formaldeído em água). O preço de venda da formalina no Brasil chega a R\$ 2,10 por litro\*.

---

\* Fonte: Merse, artigos para laboratório, catálogo de preços, março, 1996.

À temperatura e pressão ambiente, o formaldeído puro é um gás sem cor, com odor característico irritante e pungente. Em temperaturas acima dos 100°C é estável. É solúvel em água, metanol e n-propanol. Algumas propriedades físicas do formaldeído se apresentam na Tabela 1-2.

O formaldeído é venenoso por inalação ou quando ingerido. Irrita os olhos, o nariz e o aparelho respiratório. Ocasiona queimaduras graves nos olhos e na pele. Seu odor é percebido em concentrações muito baixas, da ordem de 0.05 ppm. O limite de exposição permitido (PEL) é de 3 ppm durante 8 horas <sup>[4]</sup>.

Os materiais usados na indústria do formaldeído, tanto no processo de fabricação, quanto na estocagem são: aço inoxidável 18-8, alumínio, vidro, materiais cerâmicos e borracha. Os materiais não compatíveis são: ferro, cobre, níquel e zinco <sup>[22]</sup>.

**Tabela 1-2 Propriedades físicas do formaldeído\***

|                               |                    |
|-------------------------------|--------------------|
| Peso molecular                | 30.026 g/mol       |
| Temperatura de ebulição       | -19°C              |
| Temperatura de fusão          | -117°C             |
| Limites de inflamabilidade    | 7 - 73 % em volume |
| Produto comercial (formalina) | 37 % em peso       |

Na fase aquosa, o formaldeído forma o hidrato, metileno glicol (o qual polimeriza a polioximetano), p-hemiformais e ácido fórmico. O polímero formado a partir do metileno glicol tem a seguinte estrutura:

\* Fonte: Encyclopedia of Chemical Processing and Design <sup>[4]</sup>



Polímero de formaldeído

n= 1 (metileno glicol)

Para estabilizar e evitar a formação e posterior precipitação do polímero, nas soluções de formaldeído com concentrações acima do 30% em peso, utiliza-se metanol. Na Tabela 1-3 são apresentadas algumas das propriedades das soluções comerciais de formaldeído.

**Tabela 1-3** Propriedades da formalina comercial (formaldeído 37 % em peso)\*

|  | <b>Grau USP</b> | <b>Grau baixo em metanol</b> |
|--|-----------------|------------------------------|
| Metanol [% em peso]                    | 7 - 11          | 0.9 - 1.3                    |
| Densidade (18 °C) [g/cm <sup>3</sup> ] | 1.10 - 1.09     | 1.11 - 1.13                  |
| Temperatura de ebulição [°C]           | 97.2 - 96.7     | 99.0 - 99.5                  |

\* Fonte: E.I. du Pont Nemours and Co. , Product Bulletin E-07276, January, 1976.

A seguir, detalham-se alguns dos principais derivados do formaldeído e suas aplicações.

a) Resinas uréia-formaldeído

São obtidas pela reação controlada entre o formaldeído e a uréia. Servem para a fabricação de adesivos, fibras sintéticas, madeira prensada, moldes plásticos e aditivos para resistência à umidade. Estas resinas são usadas no tratamento do papel.

b) Resinas fenol-formaldeído

Estes tipos de resinas são obtidos pela condensação do fenol com formaldeído e utilizam-se na fabricação de madeira prensada resistente à água e na indústria da construção.

c) Reagentes acetilênicos

O formaldeído reage com o acetileno para formar o 1,4-butenodiol, o qual é posteriormente convertido em tetrahidrofurano que é largamente usado como solvente.

d) Resinas poliacetal

São produzidas pela polimerização aniônica de formaldeído. São resinas macias e resistentes e substituem os metais, especialmente na indústria de componentes de automóveis.

e) Pentaeritriol

A reação do formaldeído com o acetaldeído na presença de soda cáustica produz estes tipos de resinas alquílicas, que são usadas na fabricação de pinturas e recobrimentos para proteção à corrosão.

f) Hexametileno tetramina

O formaldeído reage com amoníaco para produzir o ácido nitriltriacético (NTA), o qual substitui os fosfatos e serve para a elaboração de detergentes ou como agente quelante.

## 1.5.3 Subprodutos

O aparecimento de produtos não desejados está relacionado às condições operacionais, ao grau de envelhecimento do catalisador e à desativação do mesmo. Edwards e outros [23] estudaram a oxidação parcial de metanol a baixas temperaturas em um reator de mistura. O estudo realizado na faixa entre 170° e 367°C demonstrou que quanto menor é a temperatura, maior é a quantidade de subprodutos. A quantidade de metilal é reduzida aumentando o tempo de residência da mistura no reator. Temperaturas acima dos 250°C impedem a formação de uma grande quantidade de subprodutos. Na Figura 1-1, se apresentam as possíveis reações na oxidação do metanol.

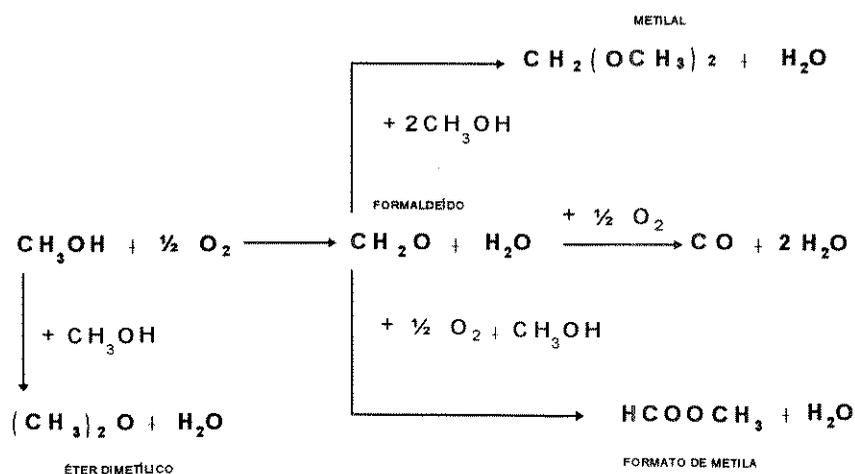


Figura 1-1 Reações do metanol

A solução de formaldeído em água pode sofrer também as seguintes alterações:

- a) Polimerização e precipitação do polímero.
- b) Reação de Cannizaro (oxidação a ácido acético ou redução a metanol).
- c) Formação de metilal.
- d) Oxidação a ácido fórmico
- e) Condensação a hidroxialdeídos e açúcares.

Estas transformações evitam-se com o armazenamento da solução em materiais adequados (vidro) e temperaturas moderadas, em torno de 25°C.

## **1.6 O Processo Industrial**

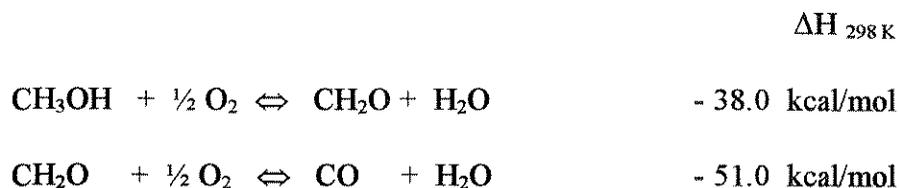
Existem alguns processos industriais para a obtenção de formaldeído em solução:

- a) Processo de oxidação parcial do metanol.
- b) Processo da prata.
- c) Processo do metano.
- d) Processo do metilal.

Todos estes processos têm vantagens e desvantagens, porém, o processo de oxidação parcial do metanol apresenta mais informações, e é atualmente o mais utilizado. O trabalho experimental desenvolvido baseia-se neste processo e visa em especial, um estudo mais detalhado do mesmo.

### 1.6.1 Processo de oxidação do metanol

O processo industrial é conhecido como processo Formox [3] onde a oxidação parcial do metanol a formaldeído se faz na presença do catalisador de ferro-molibdênio. Parte do formaldeído formado se oxida para CO e ainda existem outros subprodutos, mas em pequena quantidade. As reações na fase gasosa são:



#### 1.6.1.1 As condições operacionais

Na Figura 1-2, apresenta-se o fluxograma do processo industrial de oxidação do metanol a formaldeído. Na Tabela 1-4 aparece o balanço de massa para o processo e em seguida, na Tabela 1-5, as condições operacionais e demais informações [4].

#### 1.6.1.2 O catalisador industrial

Existem várias formulações para a preparação do catalisador industrial de ferro-molibdênio. Na Tabela 1-6, apresentam-se as características mais usuais de um catalisador do tipo comercial. O catalisador fabricado no Brasil (PERSTOP), utilizado neste estudo, vem sendo usado em algumas pesquisas do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Químicos da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas [1, 2].

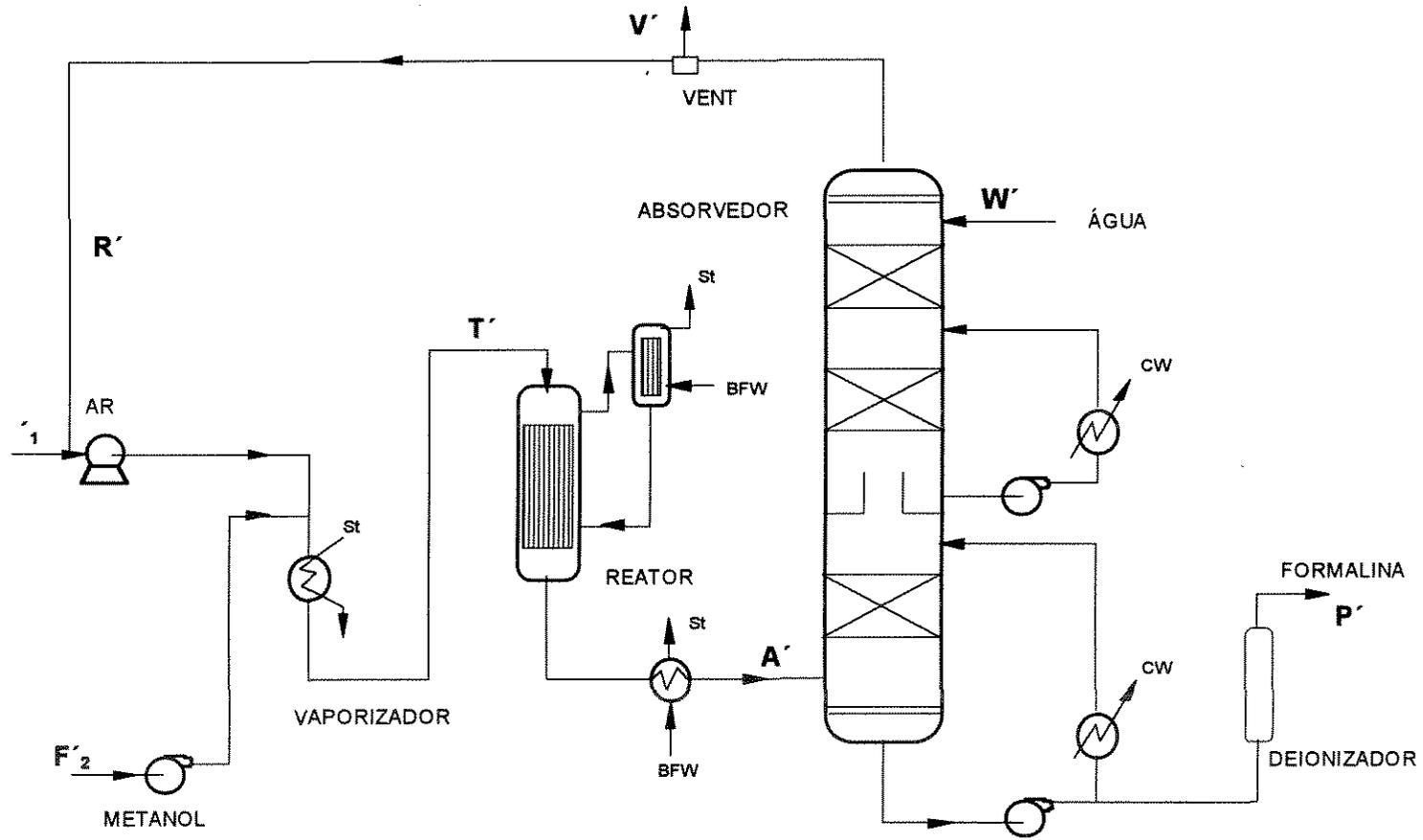


Figura 1-2 Fluxograma do processo Formox

Tabela 1-4 Balanço de massa do processo Formox\*

|                        | $F'_1, F'_2$ * | $R'$         | $T'$         | $A'$         | $W'$        | $V'$        | $P'$        |
|------------------------|----------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Formol</b>          | ---            | 9            | 9            | 2072         | ---         | 2           | 2061        |
| <b>Metanol</b> *       | 2328           | 38           | 2366         | 75           | ---         | 10          | 28          |
| <b>Éter dimetílico</b> | ---            | 18           | 18           | 23           | ---         | 5           | ---         |
| <b>N<sub>2</sub></b>   | 5906           | 23535        | 29441        | 29441        | ---         | 5906        | ---         |
| <b>O<sub>2</sub></b>   | 1815           | 2425         | 4222         | 3036         | ---         | 607         | ---         |
| <b>CO<sub>2</sub></b>  | 3              | 40           | 43           | 50           | ---         | 10          | ---         |
| <b>CO</b>              | ---            | 275          | 275          | 343          | ---         | 69          | ---         |
| <b>H<sub>2</sub>O</b>  | ---            | 780          | 780          | 2113         | 2352        | 195         | 3482        |
| <b>Total</b>           | <b>10052</b>   | <b>27120</b> | <b>37154</b> | <b>37153</b> | <b>2352</b> | <b>6804</b> | <b>5571</b> |

Os nomes das correntes  $F'_1$ ,  $F'_2$ ,  $R'$ ,  $T'$ ,  $A'$ ,  $W'$ ,  $V'$  e  $P'$ , correspondem às vazões do fluxograma apresentado na Figura 1-2, em unidades [kg/h].

Tabela 1-5 Condições operacionais típicas do processo Formox\*

|                               |  |
|-------------------------------|--|
| <b>Produção:</b>              | 4.5 x 10 <sup>7</sup> kg/ano (formalina 37 % em peso)                                    |
| <b>Catalisador:</b>           | ferro-molibdênio (Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 1/2) |
| <b>Vida do catalisador:</b>   | 12 - 15 meses  |
| <b>Temperatura no reator:</b> | 232° - 287°C   |
| <b>Pressão no reator:</b>     | 1 atm  |
| <b>Alimentação:</b>           | 9 % volume em metanol  |
| <b>Conversão global:</b>      | 98.4 % em metanol  |
| <b>Reciclo:</b>               | 80 %   |
| <b>Rendimento da planta:</b>  | 94.4 %   |

\* Fonte: Encyclopedia of Chemical Processing and Design [4]

**Tabela 1-6** Características do catalisador comercial Fe-Mo\*

|                      |                        |
|----------------------|------------------------|
| Fornecedor:          | Harshaw Filtrol        |
| Forma:               | Pellets de 3.2 mm      |
| Composição:          |                        |
| Fe                   | 9.6 % em peso          |
| Mo                   | 57.8 % em peso         |
| Diâmetro dos poros:  | $2 \times 10^{-7}$ m   |
| Densidade do sólido: | 4013 kg/m <sup>3</sup> |
| Densidade do leito:  | 1218 kg/m <sup>3</sup> |
| Área BET:            | 3.86 m <sup>2</sup> /g |

### 1.6.1.3 O reator industrial

No processo industrial FORMOX é usado um reator do tipo tubular vertical, empacotado, construído em aço inoxidável [3]. O diâmetro usual do reator é 2.5 m, tendo os tubos um comprimento entre 1.0 m e 1.5 m. O reator é operado com fluxo descendente e para o seu esfriamento utiliza-se água no ponto de ebulição, a qual é usada para gerar vapor de até 25 atm.

\* Fonte: Journal of Catalysis, 109: 132-142, 1988.<sup>[9]</sup>

## Capítulo 2

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Para o estudo das reações catalíticas heterogêneas é necessário o conhecimento dos principais fundamentos teóricos dentro da Engenharia das Reações Químicas. Neste capítulo apresentam-se os conceitos gerais sobre o reator utilizado neste estudo, assim como também, uma breve descrição do método utilizado para a interpretação, tratamento dos dados cinéticos e obtenção de um modelo que sirva para a determinação da expressão da taxa de reação.

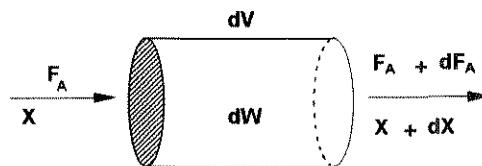
#### 2.1 Reator tubular de leito fixo

O reator tubular de leito fixo é utilizado na maioria das reações catalíticas heterogêneas envolvendo fases sólida e gasosa. Neste tipo de reator contínuo, caracterizado por apresentar um escoamento ordenado dos elementos fluidos, consideram-se desprezíveis os efeitos difusivos longitudinais sob condições isobáricas e isotérmicas, em consequência, a modelagem do reator pode ser realizada com equações diferenciais ordinárias simples.

Sob o ponto de vista da variação da taxa de reação, o reator pode ser diferencial ou integral. Um reator diferencial é aquele onde a taxa de reação pode ser considerada constante e representada por um valor médio ao longo do reator. Porém, como a taxa de reação é função da concentração, a validade dessa hipótese é limitada para baixas conversões do reagente limite. No caso da variação da taxa de reação ser alta, o reator é considerado do tipo integral.

Para reações catalíticas heterogêneas, é preferível expressar a taxa de reação por unidade de massa ou por unidade de área do catalisador <sup>[24]</sup>.

Fazendo o balanço de massa no estado estacionário em um elemento diferencial do volume de um reator tubular, como se mostra na Figura 2-1, nós temos:



**Figura 2-1** Elemento diferencial de um reator tubular.

$$\text{ENTRADA} = \text{SAÍDA} - \text{GERAÇÃO}$$

$$F_A = F_A + dF_A - (r'_A)dW$$

$$F_A = F_A - F_{A0} dX - (r'_A)dW$$

Resolvendo a equação do balanço, obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^X \frac{dX}{-r'_A} \quad (2.1)$$

onde:

$W$  = massa do catalisador [g].

$F_{A0}$  = vazão de entrada do reagente limite [NI<sub>metanol</sub>/min].

$dX$  = variação diferencial da conversão do reagente limite.

$-r'_A$  = taxa de desaparecimento do reagente limite [NI<sub>metanol</sub> / g<sub>cat</sub> min].

$X$  = conversão do reagente limite.

## 2.2 Efeitos de transferência de massa e calor

Para a obtenção de dados cinéticos experimentais representativos, devem minimizar-se os efeitos da transferência de massa e os efeitos da transferência de calor intra e interfase. Em uma reação catalítica heterogênea existem tanto processos físicos, quanto químicos. Os processos físicos compreendem a transferência de massa do seio da fase gasosa até a superfície do catalisador e a difusão interna nos poros. Os processos químicos são adsorção, reação e dessorção.

Quando a resistência à transferência de massa é maior que a da reação química, os processos difusionais limitam a taxa de reação. A baixas temperaturas, esta influência é desprezível, porém, pode ser significativa a altas temperaturas. Uma técnica para determinar a faixa de operação das variáveis do processo, eliminando os efeitos difusivos, é proposta por Hill <sup>[25]</sup>. A resistência à difusão interna nos poros pode ser

minimizada pela redução do tamanho das partículas sólidas e por adequadas condições de operação.

O efeito da transferência de calor pode ser minimizado com a isotermicidade do leito catalítico. As condições isotérmicas do leito dependem da eficiência de dissipação de calor. Esta eficiência é função das dimensões e do material do reator, do tamanho e da condutividade térmica das partículas do catalisador, da vazão e das características do fluido.

Para reduzir os gradientes radiais de temperatura é preciso que a relação entre o diâmetro da partícula e o diâmetro do tubo seja em torno de 0.15 <sup>[1]</sup>. Os gradientes axiais podem ser minimizados utilizando leitos de comprimento pequeno e com tempos de residência baixos. Os pontos quentes que desativam o catalisador podem ser evitados usando um diluente que também facilita a dissipação de calor.

### **2.3 Interpretação de dados cinéticos**

Para a interpretação dos dados cinéticos experimentais são utilizados dois métodos: o método diferencial e o método integral.

O método diferencial consiste na diferenciação da curva do tempo espacial modificado em função da conversão, de forma a se obter a taxa da reação. Este método requer um maior número de dados experimentais e deve ser tomado um cuidado especial para evitar incertezas na inclinação da curva, as quais podem conduzir a um grande erro nas taxas calculadas. O método diferencial é mais utilizado para reações com baixas conversões.

O método integral consiste em se obter uma expressão para a taxa da reação ( $r'_A$ ), substituir esta expressão na equação da taxa (eq. 2.1) e fazer a integração analítica, se possível, ou numérica. O estabelecimento do modelo e a equação da taxa devem obedecer às considerações estabelecidas pelo método.

Como neste estudo foram observadas altas conversões, indica-se o método integral para a análise e a interpretação dos dados experimentais.

## 2.4 Método de Temkin

As reações sobre superfícies são de natureza muito complexa e para a sua descrição são usados modelos simplificados de reação. Para a determinação do modelo de reação e da equação da taxa será utilizado o método de Temkin <sup>[26]</sup>.

O método de Temkin é baseado na condição do estado estacionário e na rota de reação complexa. Considera ainda, que o processo de adsorção segue o modelo de adsorção de Langmuir. Uma reação complexa consiste em um conjunto de diferentes reações elementares ocorrendo conjuntamente e relacionadas umas às outras, através de espécies participantes comuns. As equações descritas somente em termos de reagentes e produtos são chamadas de equações químicas globais. Uma reação complexa inclui outras espécies, conhecidas como intermediários, os quais não aparecem nas equações químicas globais.

Para o estudo cinético de uma reação complexa, suas reações elementares são agrupadas em etapas ou estágios. Uma etapa pode ser um par de reações elementares reversíveis ou uma reação elementar, se ela for irreversível. Tais etapas são chamadas etapas simples.

Todas as equações globais são obtidas pela soma de etapas multiplicadas por certos números. Estes números (positivo, negativo ou zero) devem ser escolhidos de forma que as equações globais não contenham intermediários. O conjunto de números estequiométricos produzindo uma equação global é chamado de **rota de reação**  $N^{(P)}$ . Se existe uma rota que não resulta em transformação química alguma, é chamada de **rota vazia**. Se estabelece a seguinte relação:

$$P = S + B - J \quad (2.2)$$

onde:

$P$  = número de rotas básicas.

$S$  = número de etapas.

$B$  = número de equações de balanço.

$J$  = número de intermediários.

A condição de estado estacionário supõe que as concentrações de todas as espécies na superfície do catalisador não variam com o tempo, com isto, o modelo matemático fica muito mais simples, se for comparado com aquele que considera o estado não estacionário. Para reações no estado estacionário, a formação de uma molécula de um intermediário em uma reação elementar deve ser compensada pelo consumo desta molécula em outra reação elementar.

Para a determinação da equação da taxa de reação em sistemas heterogêneos consideram-se duas etapas:

- a) Estudo da influência da concentração mantendo fixa a temperatura.
- b) Estudo da dependência das constantes com a temperatura.

As concentrações dos reagentes e produtos no seio da fase gasosa são expressas em termos das pressões parciais. As concentrações das espécies na superfície do catalisador são representadas pela fração de sítios ativos ocupados por elas, os sítios são supostos iguais. Assim, a equação da taxa de reação através de uma rota  $N^{(p)}$ , é função da pressão parcial dos reagentes e produtos, da fração de sítios ativos ocupados pelos mesmos, da fração de sítios livres e da temperatura. Isto é:

Reação do tipo:



Expressão geral da taxa:

$$-r_A^{N^{(p)}} = f(p_A, p_B, Z_A, Z_B, Z, T) \quad (2.3)$$

Equação de balanço de sítios:

$$Z + \sum_{i=1}^n [Z_{A_i}] = 1 \quad (2.4)$$

onde:

$-r_A^{N^{(p)}}$  = taxa de reação através da rota  $N^{(p)}$ .

$p_{A,B}$  = pressão parcial dos componentes A, B.

$Z_{A,B}$  = fração de sítios ocupados pelas espécies adsorvidas A, B.

$Z$  = fração de sítios vazios.

$T$  = temperatura.

A taxa de reação de uma etapa faz parte de várias rotas, sendo igual à soma das taxas individuais de cada rota multiplicadas por números estequiométricos correspondentes. As etapas lentas e de equilíbrio são determinantes da taxa e geram

equações para a mesma. As etapas muito rápidas e irreversíveis não participam da equação da taxa.

## 2.5 Métodos de otimização

Uma aplicação da teoria de otimização de funções inclui o ajuste de dados experimentais para um determinado modelo matemático. Seja o modelo representado pela eq. 2.5, uma função não linear multivariável na qual os valores das variáveis independentes ( $x_i$ ) e o correspondente valor da variável dependente ( $y$ ), são conhecidos. Deseja-se determinar o vetor de parâmetros ( $b$ ) que ajusta o modelo.

$$y = F(x_1, x_2, \dots, x_n; b) \quad (2.5)$$

A determinação dos parâmetros é realizada usando um método numérico com um critério adequado para minimizar uma função chamada objetivo ( $f$ ), que ainda pode estar sujeita a um conjunto de restrições (eq. 2.6).

$$f = \sum_{n=1}^n (y_{\text{calculado}} - y_{\text{observado}})^2 \quad (2.6)$$

Existem alguns métodos de otimização disponíveis na literatura e ainda em programas computacionais, como o STATISTICA [27], que utilizam o critério dos mínimos quadrados ou o da mínima variância para o ajuste de funções [28, 29].

## Capítulo 3

# MATERIAIS E MÉTODOS

Para permitir a flexibilidade na operação e o fácil controle das variáveis do processo, a montagem experimental foi conduzida em escala de laboratório. A instalação experimental, com as modificações necessárias, é a mesma utilizada em um trabalho anterior sobre o estudo da influência da água na cinética da oxidação de etanol a acetaldeído <sup>[2]</sup>. Neste capítulo, detalham-se a instalação no laboratório, o fluxograma da instalação, o procedimento experimental e os métodos analíticos usados na coleta de dados. Inclui-se também o desenvolvimento matemático do modelo de reação segundo o modelo de Temkin.

### 3.1 Descrição da instalação experimental

A instalação no laboratório possui os seguintes equipamentos principais: bomba de infusão, vaporizador total, reator e sistema de análise. Todas as tubulações e válvulas usadas nas linhas de condução são de aço inoxidável AISI 304. As linhas e os equipamentos são aquecidos por resistências elétricas de níquel-cromo, isoladas com missangas de cerâmica as quais são isoladas com fibra de amianto. Para o registro de temperatura são usados termopares do tipo ferro-constantan ligados a uma chave

seletora. O controle da temperatura no sistema é feito com termostatos de bulbo de gás, com exceção do reator, onde é usado um controlador tipo PID.

Os equipamentos auxiliares e a instrumentação são:

- a) Cilindro de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio.
- b) Compressor de ar.
- c) Forno do reator.
- d) Manômetros, rotâmetro, termopares.

### **3.1.1 Bomba de infusão**

A bomba de infusão possui uma seringa de vidro e um êmbolo de teflon com anéis de vedação de silicone. O êmbolo é empurrado a uma velocidade constante, fornecendo uma vazão também constante. Este equipamento pode ser operado a seis vazões diferentes, entre 0.05 ml/min e 1.6 ml/min. A capacidade máxima da seringa é 50 ml.

### **3.1.2 Vaporizador total**

Este tipo de vaporizador faz com que a massa de líquido na entrada seja igual a massa de vapor na saída do equipamento. O vaporizador construído em aço inoxidável é de forma tubular, comprimento 143 mm e diâmetro 28 mm. É aquecido eletricamente com uma resistência de 500 W. Para absorver flutuações de fluxo na entrada e manter o fluxo de vapor contínuo na saída do equipamento, a razão entre o diâmetro do vaporizador e o diâmetro dos orifícios de entrada e saída dos reagentes é igual a 10.

### 3.1.3 Reator

O reator consiste de um tubo de aço inoxidável 316 de 9.4 mm de diâmetro interno por 78 mm de comprimento <sup>[11]</sup>. Está acoplado a uma serpentina de pré-aquecimento da mistura reagente e opera na posição vertical, com fluxo de baixo para acima. A medição de temperatura ao longo do eixo é feita com um termopar. O reator está imerso em um forno aquecido eletricamente com resistência de 1000 W. Para homogeneizar a temperatura no forno é usado um agitador de ar.

### 3.1.4 Sistema de análise

Para a análise da composição da mistura gasosa que vem do reator é usado um cromatógrafo a gás de condutividade térmica modelo CG-3537-S, fornecido pela CG Ltda. Instrumentos Científicos. A coluna do cromatógrafo é de aço inoxidável, de 2 m de comprimento, 1/8 " de diâmetro e recheada com Porapak N. Para a injeção das amostras, utiliza-se uma válvula de seis vias dotada de um laço de volume fixo de 0.4 ml. O conjunto está inserido em um compartimento aquecido eletricamente à temperatura de 120°C. Este sistema de injeção reduz os erros individuais de amostragem. Acoplado ao cromatógrafo, encontra-se um computador com um programa, fornecido pela BORWIN <sup>[30]</sup>, para o registro e tratamento de dados cromatográficos.

## 3.2 Fluxograma da instalação experimental

O fluxograma da instalação experimental é mostrado na Figura 3-1. A solução metanol-água é injetada por meio da bomba de infusão. A mistura reagente é enviada ao

vaporizador total. Nesse ponto a mistura líquida converte-se em mistura gasosa, a qual percorre o circuito. A linha é mantida aquecida em torno de uma temperatura de 115°C, para evitar a condensação da mistura. O oxigênio comercial é alimentado ao sistema e a sua vazão é medida indiretamente pela deflexão em um manômetro capilar. No Apêndice C mostram-se as curvas de calibração dos manômetros.

À mistura vaporizada metanol-água, junta-se o oxigênio e esta é conduzida até a serpentina de pré-aquecimento para depois entrar no reator tubular imerso no forno. Os produtos formados e os reagentes que sobram são enviados para serem analisados no cromatógrafo a gás.

A instalação possui uma linha de *by pass* do reator para permitir a análise da mistura reagente antes da reação ocorrer. Os efluentes do reator são purgados pelo *vent* e recolhidos adequadamente em recipientes com água, sendo a fase gasosa restante descartada através de uma capela com sistema de exaustão.

### 3.3 Procedimento experimental

#### 3.3.1 Condições operacionais

Para a determinação das condições operacionais foi usado como referência o trabalho desenvolvido por Sohrabi<sup>[31]</sup>. As variáveis medidas e controladas no processo são:

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| Tempo espacial modificado           | $W/F_{\Lambda_0}$ [g <sub>cat.</sub> min / N l <sub>metanol</sub> ] |
| Vazão de entrada do reagente limite | $F_{\Lambda_0}$ [N l <sub>metanol</sub> / min]                      |
| Temperatura do leito                | T [°C]  |
| Razão molar oxigênio-metanol        | $R_o$ [mol O <sub>2</sub> / mol metanol]                            |
| Razão molar água-metanol            | $R_a$ [mol H <sub>2</sub> O / mol metanol]                          |

Na Tabela 3-1 se apresentam as condições e as faixas de operação das variáveis do processo utilizadas na coleta dos dados experimentais.

A faixa de temperatura usada foi escolhida para evitar o aparecimento de subprodutos, procurando trabalhar em condições de alta seletividade. Tanto a faixa de temperatura quanto a pressão, têm valores semelhantes aos usados no processo industrial.

A razão molar oxigênio-metanol foi encontrada levando em conta os limites de explosão do metanol. Considerando uma mistura que contém entre 4 a 10 % em volume de metanol, a faixa correspondente da razão molar ar-metanol ( $R_{ar}$ ) dentro dos limites de inflamabilidade é 24 - 9. A partir dos dados de  $R_{ar}$ , pode-se calcular a razão molar oxigênio-metanol ( $R_o$ ) com a eq. 3.1.

$$R_o = 0.21 R_{ar} \quad (3.1)$$

Para o cálculo da razão molar água-metanol ( $R_a$ ), considera-se a substituição do nitrogênio do ar por vapor de água sob o ponto de vista térmico, ou seja, o calor da reação absorvido pelo nitrogênio (eq. 3.2) é igual ao calor absorvido pela água (eq. 3.3).

$$(n \cdot c_p \cdot \Delta T)_{N_2} = (n\Delta H)_{Rx} \quad (3.2)$$

$$(n \cdot c_p \cdot \Delta T)_{H_2O} = (n\Delta H)_{Rx} \quad (3.3)$$

onde:

$n$  = massa ou moles de gás.

$c_p$  = capacidade calorífica do gás.

$\Delta T$  = variação de temperatura.

$\Delta H$  = calor de reação.

Para as mesmas condições de reação, podem-se igualar a eq. 3.2 com a eq. 3.3, para obter-se a eq. 3.4.

$$n_{N_2} c_{p_{N_2}} = n_{H_2O} c_{p_{H_2O}} \quad (3.4)$$

### 3.3.2 Montagem e ativação do leito catalítico

Para a montagem do leito utilizou-se 0.5 gramas de partículas de catalisador, com tamanho de partícula entre 0.84 e 1.0 mm e 8.35 gramas de aço inoxidável -como diluente-, com tamanho de partícula de 1 mm aproximadamente. O diluente foi usado para melhorar a transferência de calor dentro do leito e assim evitar o aparecimento de pontos quentes que possam danificá-lo. O leito catalítico foi montado no espaço anular entre o diâmetro externo do reator e o poço do termopar. Uma vez terminada a montagem do leito, o catalisador foi ativado dentro do próprio reator.

**Tabela 3-1** Condições operacionais na instalação experimental

|   |  |         |
|---|--|---------|
| Temperatura no reator (T)                 | 300°- 350°C  |         |
| Pressão no reator (P)                     | 1 atm  |         |
| Tempo espacial modificado ( $W/F_{A_0}$ ) | 7.5 -30.0 g <sub>cat.</sub> min / N l <sub>metanol</sub> |         |
| Razão molar água-metanol (Ra)             | 1.6  |         |
| Razão molar oxigênio-metanol (Ro)         | 0.5 - 1.0  |         |
| Temperatura na linha                      | 115 ± 5 °C   |         |
| Temperatura no vaporizador                | 125 ± 5 °C   |         |
| Temperatura na válvula de amostragem      | 120 ± 2 °C   |         |
| Catalisador                               | Fe-Mo (Perstop do Brasil)                                |         |
| Tamanho da partícula do catalisador       | 0.84 - 1.00 mm   |         |
| Leito                                     | Catalisador  | 0.50 g  |
|   | Aço inox.(Ø 1 mm)  | 8.35 g  |
|   | Altura   | 3.25 cm |

O processo de ativação do catalisador é feito a 350°C. A primeira etapa é de oxidação, a qual é conseguida passando ar numa vazão de 30 ml/min durante 2 horas. Depois é feita uma purga de 15 minutos usando nitrogênio. Então se inicia a etapa de redução, fazendo passar hidrogênio numa vazão de 100 ml/min durante 2 horas. Uma nova purga de nitrogênio é realizada durante 15 minutos. Finalmente faz-se reoxidação com ar, numa vazão de 30 ml/min durante 2 horas.

Testes preliminares foram realizados para conferir a atividade do catalisador. Observou-se que o catalisador possui atividade maior logo depois de ser ativado. Após entrar em uso, a atividade do catalisador diminui com o tempo e fica estável, após de 48 horas de uso contínuo. Para conferir a estabilidade foram realizadas, de forma aleatória, medidas da conversão sob condições de operação anteriores, observando-se

reprodutibilidade das mesmas durante os dez meses da coleta de dados. Na Figura 3-2 mostra-se o comportamento do catalisador logo depois de ser ativado e a estabilidade depois da etapa transitória.

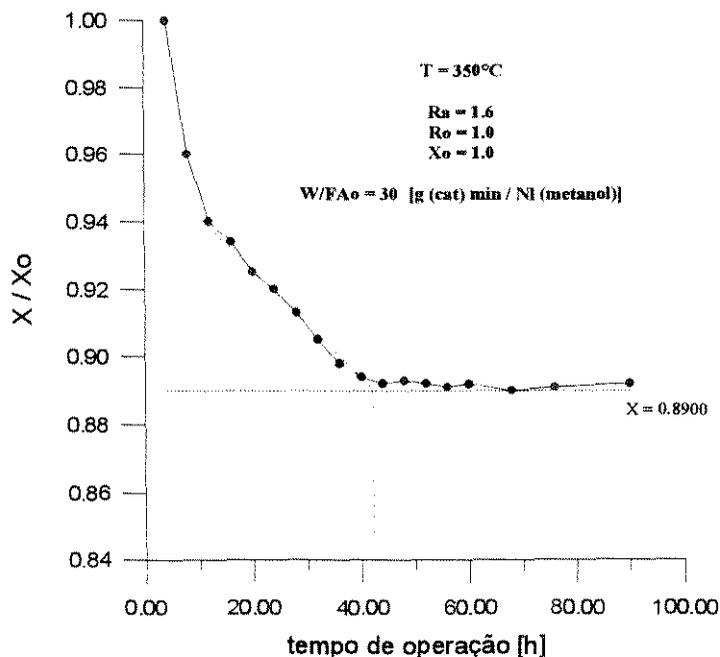


Figura 3-2 Curva típica da atividade transitória do catalisador

### 3.4 Os métodos analíticos

Os métodos analíticos devem permitir rapidez, precisão e principalmente reprodutibilidade. A cromatografia gasosa, para a análise de formaldeído e demais compostos presentes na corrente de saída do reator, é um método que apresenta muitas vantagens por poder operar em linha e diminuir muitos erros de coleta. Assim, tem-se boa reprodutibilidade dos dados experimentais pois os erros individuais foram minimizados. Redução das variações de fluxo, manutenção de condições isotérmicas do leito catalítico no reator e impedir possíveis contaminações no sistema, são imprescindíveis para uma boa qualidade dos dados obtidos.

Sohrabi *et Alli* <sup>[31]</sup> utilizaram um cromatógrafo a gás com coluna recheada com Porapak N para a análise de metanol, formaldeído e água. Outros tipos de recheios podem ser utilizados nas colunas. Para a análise de álcoois C<sub>1-5</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>, Grob <sup>[32]</sup> recomenda o uso de Porapak Q na coluna. Gollob <sup>[33]</sup> apresenta um estudo detalhado dos métodos analíticos para formaldeído. A composição dos gases de saída pode ser usada também para determinar se o catalisador está contaminado ou envelhecido <sup>[8]</sup>.

As condições operacionais do cromatógrafo e as características da coluna se apresentam na Tabela 3-2.

**Tabela 3-2** Condições no cromatógrafo a gás

|                             |                                     |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| Coluna:                     | Aço inoxidável (2m , $\phi=1/8''$ ) |
| Recheio da coluna:          | Porapak N (80-100 mesh)             |
| Gás de arraste:             | H <sub>2</sub> (30 ml/min)          |
| Temperatura da coluna:      | 120°C                               |
| Temperatura do vaporizador: | 124°C                               |
| Temperatura de detetor:     | 220°C                               |

No Apêndice A se apresentam os cromatogramas típicos obtidos e no Apêndice B, as curvas de calibração obtidas pelo método de padronização externa <sup>[34]</sup> para metanol, formaldeído, água e oxigênio. A presença de éter dimetílico foi testada utilizando um padrão analítico e sua quantidade determinada por diferença do número de moles totais no efluente do reator.

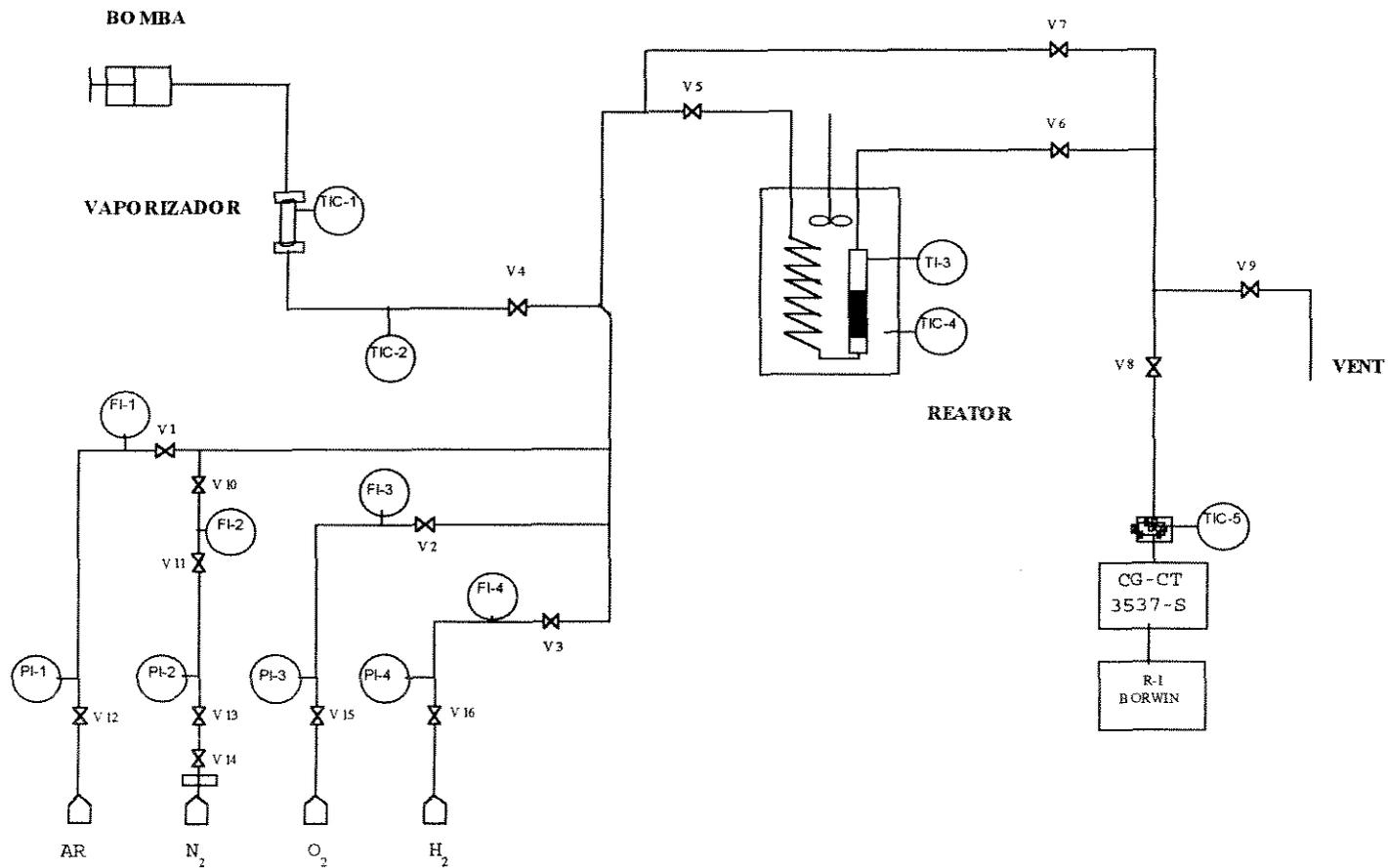
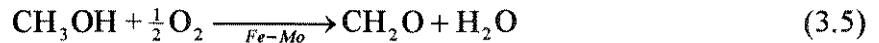


Figura 1-3 Fluxograma da instalação experimental

### 3.5 Desenvolvimento do modelo da reação

A oxidação parcial de metanol a formaldeído pode ser descrita pela seguinte equação química global na fase gasosa:



Para facilitar o desenvolvimento matemático das expressões da taxa, vamos considerar a eq.3.5 da seguinte forma:



Na Tabela 3-3 é apresentado o modelo de reação proposto para determinar a equação da taxa. O modelo segue o método de Temkin descrito no Capítulo 2. A tabela inclui as etapas das reações individuais e os números estequiométricos das rotas de reação. Segundo o método, as reações consideradas lentas e irreversíveis e as reações de equilíbrio geram expressões de taxa de reação. Reações muito rápidas, como a etapa 2', não são consideradas para gerar equações de taxa.

Determinação do número de rotas, da eq. 2.2:

$$P = S + B - J$$

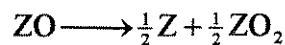
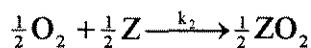
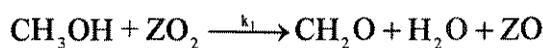
$$P = 5 + 1 - 4$$

$$P = 2$$

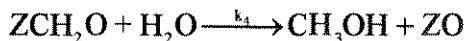
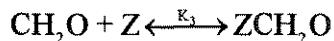
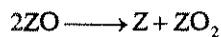
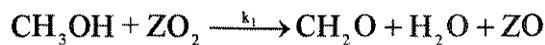
**Tabela 3-3** Modelo proposto para a reação pelo Método de Temkin

| Etapa |   | $N^{(1)}$     | $N^{(2)}$ |
|-------|---|---------------|-----------|
| 1     | $\text{CH}_3\text{OH} + \text{ZO}_2 \xrightarrow{k_1} \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{ZO}$ | 1             | 1         |
| 2     | $\text{O}_2 + \text{Z} \xrightarrow{k_2} \text{ZO}_2$   | $\frac{1}{2}$ | 0         |
| 2'    | $2\text{ZO} \longrightarrow \text{Z} + \text{ZO}_2$   | $\frac{1}{2}$ | 1         |
| 3     | $\text{CH}_2\text{O} + \text{Z} \xleftarrow{K_3} \text{ZCH}_2\text{O}$                                      | 0             | 1         |
| 4     | $\text{ZCH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_4} \text{CH}_3\text{OH} + \text{ZO}$              | 0             | 1         |

a) Pela rota 1:



b) Pela rota 2:



### 3.5.1 Dedução da equação da taxa

A equação da taxa é obtida a partir do modelo proposto. A taxa global de reação é a soma das taxas ao longo de cada rota, isto é:

$$r'_A = \sum_{p=1}^p r'_{A^{(p)}} \quad (3.7)$$

então:

$$r'_A = r'_A^{(1)} + r'_A^{(2)}$$

como  $r'_A^{(2)} = 0$  (rota vazia), a equação global da taxa é igual à equação da taxa pela rota número 1:

$$r'_A = r'_A^{(1)} \quad (3.8)$$

O princípio do estado estacionário é aplicado para a determinação da taxa de reação em cada etapa, segundo a seguinte equação:

$$r'_{Ai} = \sum_{p=1}^p \nu_i^{(p)} r'_{Ai}^{(p)} \quad (3.9)$$

onde:

$r'_{Ai}$  = taxa da etapa i.

$r'_{Ai}^{(p)}$  = taxa de reação referente à rota p, na etapa i.

$\nu_i^{(p)}$  = coeficiente estequiométrico da etapa i na rota p.

Para a taxa em cada etapa (eq. 3.9), considerando estado estacionário:

$$r'_{A1}^{(1)} + r'_{A1}^{(2)} = k_1 p_A [Z_B] \quad (a)$$

$$r'_{A2}^{(1)} = 2k_2 p_B [Z] \quad (b)$$

$$[Z_C] = K_3 p_C [Z] \quad (c)$$

$$r'_{A4}^{(2)} = k_4 p_D [Z_C] \quad (d)$$

(3.10)

Considerando a equação de balanço de sítios (eq. 3.11), a expressão da taxa pode-se colocar em função das constantes cinéticas e das pressões parciais de cada espécie. Ainda, usando a Tabela 3-4 e as relações da eq. 3.12, a expressão da taxa pode ser escrita em função dos parâmetros e das variáveis experimentais (eq. 3.13).

$$Z + \sum_{i=1}^n [Z_{A_i}] = 1 \quad (3.11)$$

**Tabela 3-4** Tabela estequiométrica. Oxidação parcial de metanol a formaldeído

|          |                    | <b>início</b>                            | <b>reação</b> | <b>final</b>                                     |
|----------|--------------------|--|---------------|--|
| <b>A</b> | <b>metanol</b>     | 1  | -X            | 1-X  |
| <b>B</b> | <b>oxigênio</b>    | R <sub>o</sub>                           | - 0.5 X       | R <sub>o</sub> - 0.5 X                           |
| <b>C</b> | <b>formaldeído</b> | 0  | X             | X  |
| <b>D</b> | <b>água</b>        | R <sub>a</sub>                           | X             | R <sub>a</sub> + X                               |
|          | <b>total</b>       | <b>1 + R<sub>o</sub> + R<sub>a</sub></b> |               | <b>1 + R<sub>o</sub> + R<sub>a</sub> + 0.5 X</b> |

$$r'_A = f(k_i, p_i)$$

$$p_i = f(y_i, P, X) \quad (3.12)$$

$$y_i = f(R_a, R_o, X)$$

$$r'_A = f(k_i, P, R_a, R_o, X) \quad (3.13)$$

Fazendo o desenvolvimento, nós temos:

Balanco de sítios, da eq. 3.11:

$$[Z] + [Z_B] + [Z_C] + [ZO]^{*0} = 1 \quad (3.14)$$

Coloca-se  $[Z]$  em função das pressões parciais, considerando  $[ZO]$  desprezível e usando as relações da eq. 3.10, na eq. 3.14:

$$[Z] = \frac{k_1 p_A}{k_1 p_A + k_1 K_3 p_A p_C + 2k_2 p_B + K_3 k_4 p_C p_D} \quad (3.15)$$

Para a equação global, substituindo a eq. 3.15 na eq. 3.10.b, obtém-se a expressão da taxa:

$$r'_A = \frac{2k_1 k_2 p_A p_B}{k_1 p_A + k_1 K_3 p_A p_C + 2k_2 p_B + K_3 k_4 p_C p_D} \quad (3.16)$$

onde:

$r'_A$  = taxa da reação  $[NI_{\text{metanol}} / (g_{\text{cat}} \text{ min})]$ .

$k_1, k_2, k_4$  = constantes cinéticas  $[NI_{\text{metanol}} / (g_{\text{cat}} \text{ min atm})]$ .

$K_3$  = constante de equilíbrio  $[atm^{-1}]$ .

$p_i$  = pressão parcial de cada espécie  $[atm]$ .

Para se obter as pressões parciais em função das variáveis experimentais, utilizam-se as eq. 3.17 a 3.19 na eq. 3.16:

Pressão parcial em função do número de moles:

$$p_i = y_i P \quad (3.17)$$

$$y_i = \frac{n_i}{n_{total}} \quad (3.18)$$

Para cada espécie:

$$\begin{aligned} p_A &= \frac{(1-X)P}{\gamma} & p_C &= \frac{XP}{\gamma} \\ p_B &= \frac{(Ro - 0.5X)P}{\gamma} & p_D &= \frac{(Ra - X)P}{\gamma} \end{aligned} \quad (3.19)$$

onde:

$$\gamma = 1 + Ro + Ra + 0.5 X$$

Finalmente, substituindo as expressões de pressão parcial (eq. 3.19) na eq. 3.16:

$$r'_A = \frac{2k_1 k_2 (1-X)(Ro - 0.5X)P}{k_1(1-X)\gamma + k_1 K_3 X(1-X)P + 2k_2(Ro - 0.5X)\gamma + K_3 k_4 X(Ra + X)P} \quad (3.20)$$

### 3.5.2 Determinação dos parâmetros

Para a determinação dos parâmetros, considera-se a equação de balanço de massa para um reator tubular, onde ocorre uma reação catalítica heterogênea:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_0^X \frac{dX}{-r'_A} \quad (3.21)$$

Substituindo a expressão da taxa obtida na eq. 3.20 na eq. 3.21 e resolvendo a integral obtém-se uma equação não linear da forma:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = f(k_1, P, Ra, Ro, X) \quad (3.22)$$

Seja:  $\gamma = a + 0.5 X$

onde:  $a = 1 + Ro + Ra$

então:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_0^X \frac{k_1(1-X)(a+0.5X) + k_2 K_3 X(1-X)P + 2k_2(Ro - 0.5X)(a+0.5X) + K_3 k_4 X(Ra+X)P}{2k_1 k_2 (1-X)(Ro - 0.5X)P} dX \quad (3.23)$$

Resolvendo analiticamente a integral, obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \frac{1}{2P} (c_1 \text{aux}_1 + c_2 \text{aux}_2 + c_3 \text{aux}_3 + c_4 \text{aux}_4) \quad (3.24)$$

onde:

$$c_1 = \frac{2}{k_1} \quad c_2 = \frac{1}{k_2} \quad c_3 = \frac{K_3 P}{k_2} \quad c_4 = \frac{K_3 k_4 P}{k_1 k_2}$$

$$\text{aux}_1 = -[0.5X + (a + 0.5)\ln(1 - X)]$$

$$\text{aux}_2 = -\left[ X + 2(a + R_o)\ln\left(\frac{R_o - 0.5X}{R_o}\right) \right]$$

$$\text{aux}_3 = -2\left[ X + 2R_o\ln\left(\frac{R_o - 0.5X}{R_o}\right) \right]$$

$$\text{aux}_4 = \frac{2}{2R_o - 1} \left[ 2R_o(R_a + 2R_o)\ln\left(\frac{R_o - 0.5X}{R_o}\right) + X(2R_o - 1) - (R_a + 1)\ln(1 - X) \right]$$

A determinação dos parâmetros  $c_i$  se faz utilizando um método numérico de otimização. O critério de convergência é fixado para minimizar a seguinte função objetivo :

$$f = \sum_{i=1}^n \left[ \left( \frac{W}{F_{A_o}} \right)_{\text{calculado}} - \left( \frac{W}{F_{A_o}} \right)_{\text{observado}} \right]^2 \quad (3.25)$$

Como a solução do problema pode ser múltipla, a função objetivo  $f$  deve ter como restrição física a condição de que todas as constantes cinéticas e de equilíbrio sejam positivas (eq. 3.26) e ainda seguirem, a Lei de Arrhenius (eq. 3.27) ou a equação de Van 't Hoff<sup>[35]</sup> (eq. 3.28) respectivamente.

$$[k_i, K_i] \geq 0 \quad (3.26)$$

$$k_i = k_i^{\circ} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (3.27)$$

$$\frac{d}{dT} \ln K_c = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.28)$$

onde:

- $k_i$  = constante cinética.
- $k_i^\circ$  = fator de frequência da etapa  $i$ .
- $E_i$  = energia de ativação da etapa  $i$ .
- $K_c$  = constante de equilíbrio.
- $\Delta H$  = entalpia da reação de equilíbrio.
- $R$  = constante universal dos gases.
- $T$  = temperatura absoluta.

Para o ajuste do modelo e a determinação dos parâmetros cinéticos foi utilizado o Método Simplex de Otimização <sup>[29]</sup>, disponível no programa computacional STATISTICA <sup>[27]</sup>. Este programa dispõe também de outros métodos para o ajuste de modelos não lineares, além de diversas aplicações para a análise estatística de dados.

## Capítulo 4

# RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no referente às condições de operação utilizadas, à atividade e seletividade do catalisador, ao modelo da reação, aos parâmetros cinéticos encontrados a partir do modelo e finalmente o efeito da água na reação e na redução da emissão de VOCs.

### 4.1 Condições de operação

A instalação experimental permitiu o fácil controle das condições de operação para todas as faixas de temperatura de reação, relação molar oxigênio-metanol ( $R_o$ ) e tempo espacial modificado ( $W/F_{A_0}$ ) estudadas. A consideração da isothermicidade no leito do reator é válida, já que a maior variação de temperatura ocorreu a 350°C, onde ( $\Delta T = \pm 3^\circ\text{C}$ ). Na Figura 4-1, mostra-se o perfil de temperatura no leito catalítico.

## 4.2 Atividade e seletividade do catalisador

Durante o tempo em que foram realizados os testes preliminares e coletados os dados experimentais (10 meses aproximadamente), o catalisador mostrou-se estável. A estabilidade foi comprovada pela concordância de resultados na repetição de experiências com condições anteriores.

Na faixa de temperatura entre 300° e 350°C foi observado que a seletividade é praticamente total para formaldeído. Porém, sob certas condições de operação, quando a mistura metanol-água foi injetada no reator ao mesmo tempo que o oxigênio -no início da reação-, observou-se o aparecimento de um único subproduto, o éter dimetílico. Evitou-se o aparecimento do éter, injetando oxigênio no leito catalítico, até saturá-lo, antes da injeção dos outros reagentes.

## 4.3 Dados cinéticos e resultados experimentais

Os dados cinéticos coletados, mostrados na Tabela 4-1, são resultado do trabalho experimental realizado. Para cada condição de operação, a conversão média e o desvio padrão foram obtidos dos valores de quatro pontos experimentais. As Figuras 4-2 a 4-5, apresentam as curvas de conversão de metanol para formaldeído em função do tempo espacial modificado, para os diferentes valores de temperatura e para os valores de  $R_o$  considerados neste estudo, sendo  $R_a = 1.6$ . Mostra-se, em todos os casos, que a conversão aumenta quando o valor de  $R_o$  cresce, mas existe pouca influência deste parâmetro. Na Figura 4-6, mostra-se o efeito da temperatura na conversão para o maior valor da razão molar oxigênio-metanol ( $R_o = 1.0$ ), observa-se a forte dependência da conversão com a temperatura. Curvas semelhantes foram obtidas por Sohrabi <sup>[31]</sup>,

para a reação na ausência de água; embora, nesse estudo, a conversão -sob condições operacionais equivalentes às utilizadas neste trabalho- atinge apenas o valor máximo de 70 %.

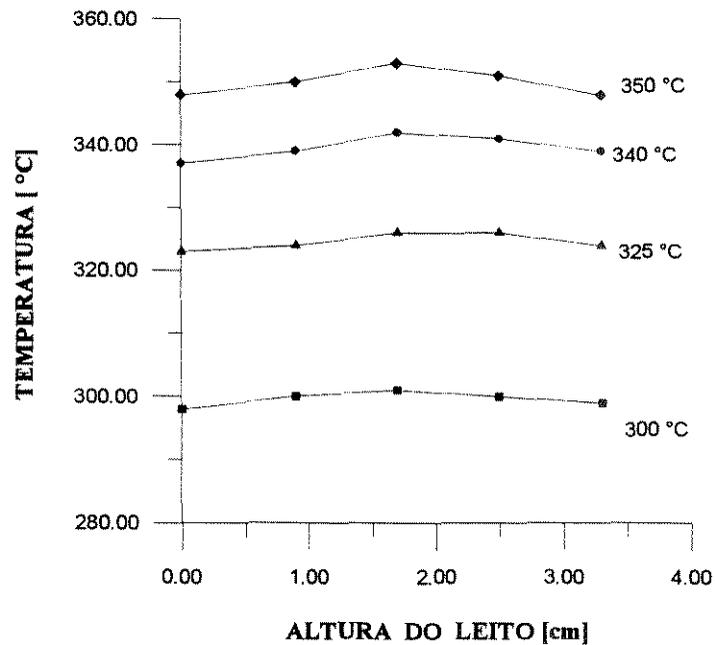


Figura 4-1 Perfil de temperatura no leito catalítico

Tabela 4-1 Conversão do metanol para formaldeído Ra = 1.6

| Temperatura | Ro   | W/F <sub>Ao</sub><br>(g <sub>cat</sub> min/Nl <sub>metanol</sub> ) | X média | σ      |
|-------------|------|--|---------|--------|
| 300°C       | 0.50 | 30.0   | 0.2202  | 0.0075 |
|             |      | 15.0   | 0.1081  | 0.0050 |
|             |      | 7.5  | 0.0525  | 0.0061 |
|             | 0.75 | 30.0   | 0.2333  | 0.0045 |
|             |      | 15.0   | 0.1189  | 0.0072 |
|             |      | 7.5  | 0.0603  | 0.0080 |
|             | 1.00 | 30.0   | 0.2501  | 0.0017 |
|             |      | 15.0   | 0.1209  | 0.0081 |
|             |      | 7.5  | 0.0659  | 0.0012 |
| 325°C       | 0.50 | 30.0   | 0.4918  | 0.0056 |
|             |      | 15.0   | 0.3007  | 0.0010 |
|             |      | 7.5  | 0.1652  | 0.0059 |
|             | 0.75 | 30.0   | 0.5685  | 0.0058 |
|             |      | 15.0   | 0.3435  | 0.0094 |
|             |      | 7.5  | 0.1888  | 0.0047 |
|             | 1.00 | 30.0   | 0.5991  | 0.0099 |
|             |      | 15.0   | 0.3741  | 0.0041 |
|             |      | 7.5  | 0.2055  | 0.0079 |
| 340°C       | 0.50 | 30.0   | 0.6565  | 0.0056 |
|             |      | 15.0   | 0.4275  | 0.0094 |
|             |      | 7.5  | 0.2382  | 0.0076 |
|             | 0.75 | 30.0   | 0.7135  | 0.0130 |
|             |      | 15.0   | 0.4939  | 0.0076 |
|             |      | 7.5  | 0.2588  | 0.0047 |
|             | 1.00 | 30.0   | 0.7614  | 0.0118 |
|             |      | 15.0   | 0.5073  | 0.0076 |
|             |      | 7.5  | 0.3004  | 0.0069 |
| 350°C       | 0.50 | 30.0   | 0.7554  | 0.0104 |
|             |      | 15.0   | 0.4707  | 0.0052 |
|             |      | 7.5  | 0.2613  | 0.0065 |
|             | 0.75 | 30.0   | 0.8378  | 0.0094 |
|             |      | 15.0   | 0.5812  | 0.0091 |
|             |      | 7.5  | 0.3052  | 0.0116 |
|             | 1.00 | 30.0   | 0.8900  | 0.0052 |
|             |      | 15.0   | 0.6055  | 0.0094 |
|             |      | 7.5  | 0.3876  | 0.0034 |

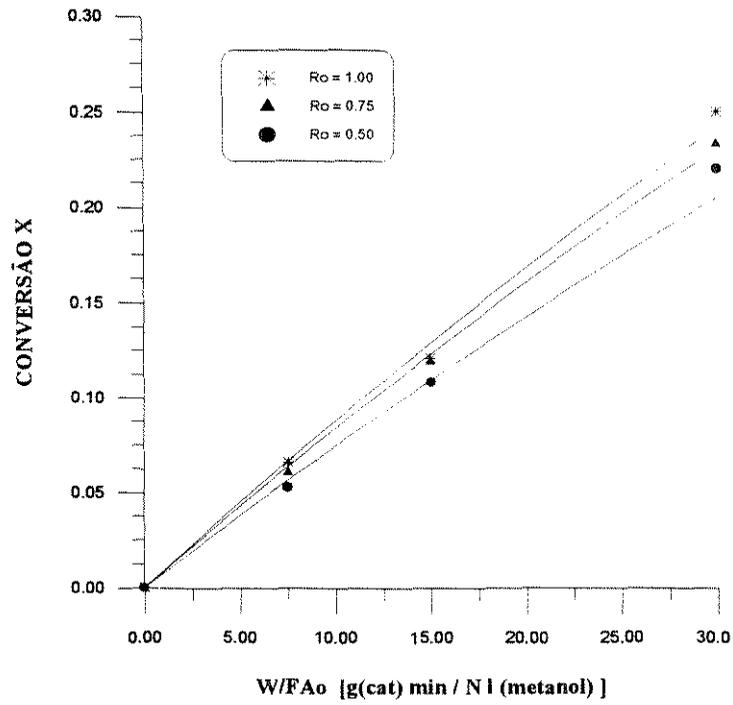


Figura 4-2 Conversão de metanol para formaldeído T = 300°C, Ra = 1.6

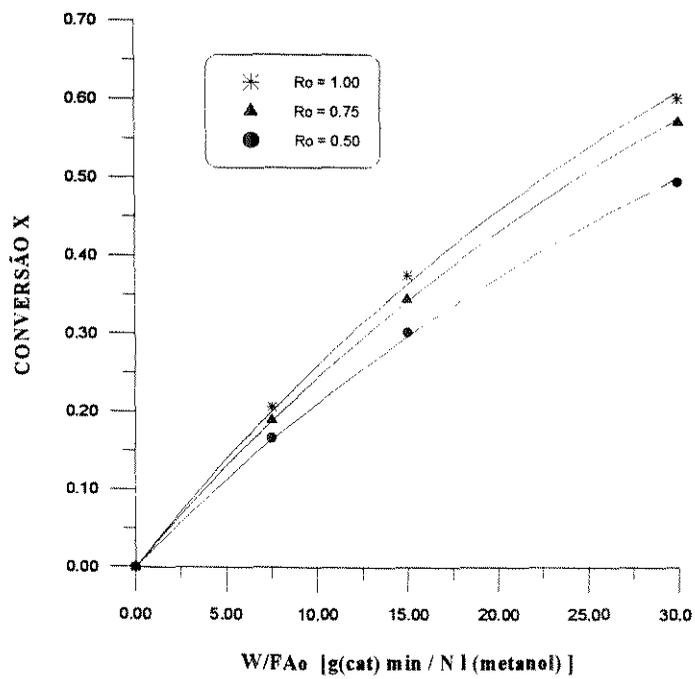


Figura 4-3 Conversão de metanol para formaldeído T = 325°C, Ra = 1.6

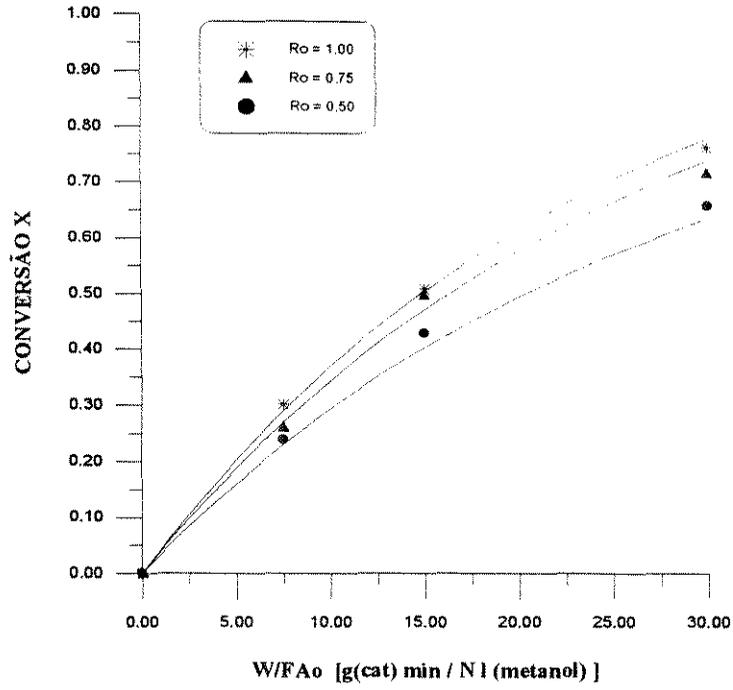


Figura 4-4 Conversão de metanol para formaldeído T = 340°C, Ra = 1.6

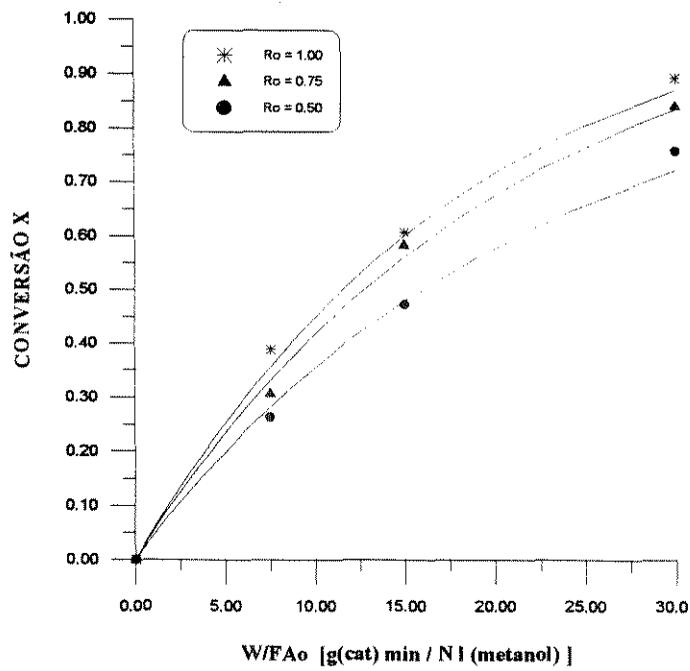


Figura 4-5 Conversão de metanol para formaldeído T = 350°C, Ra = 1.6

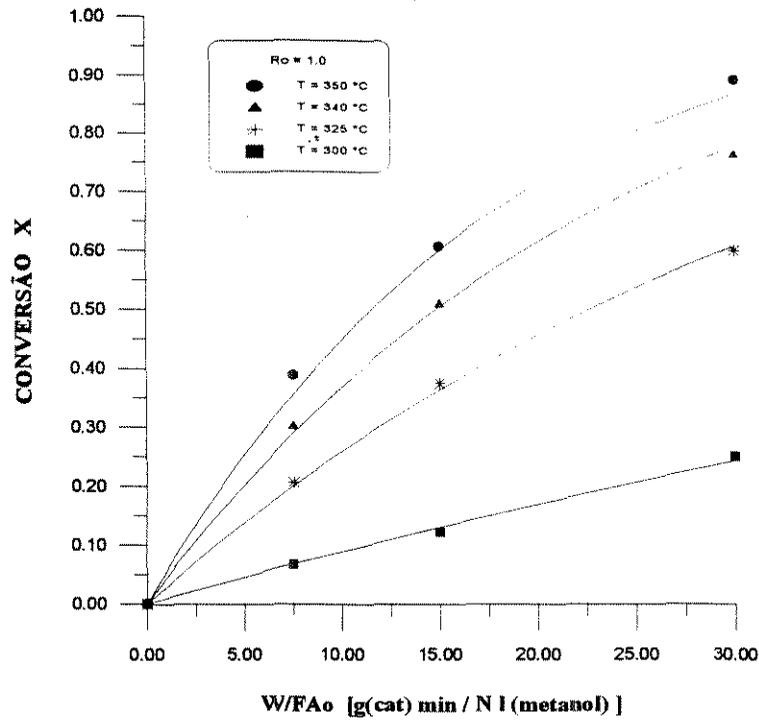
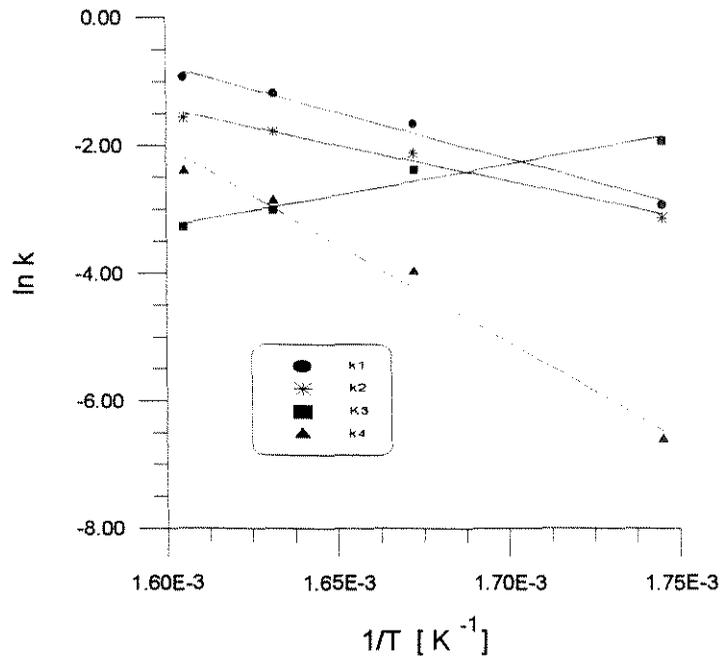


Figura 4-6 Efeito da temperatura na conversão

#### 4.4 Estimativa de parâmetros

A utilização do método Simplex no ajuste do modelo, permitiu encontrar os valores das constantes cinéticas e de equilíbrio em função da temperatura, os quais são usados para determinar as constantes da equação de Arrhenius (fator de frequência e energia de ativação). Na Figura 4-7 apresenta-se a variação destas constantes com a temperatura, pode-se observar que a tendência linear para cada constante corresponde ao comportamento físico-químico previsto pela Lei de Arrhenius e pela equação de Van't Hoff; isto sugere a validade do modelo proposto. Na Tabela 4-2 mostram-se as equações das constantes cinéticas e de equilíbrio, as unidades de cada uma delas e o coeficiente de correlação obtido do ajuste.



**Figura 4-7** Variação das constantes cinéticas e de equilíbrio com a temperatura.

Das equações mostradas na Tabela 4-2, obtém-se diretamente o valor da energia de ativação e o valor do fator de frequência para cada etapa do modelo. Observa-se que as energias de ativação das duas primeiras etapas têm valores muito semelhantes entre si, e há uma grande diferença do valor da última etapa. Os valores de energia de ativação e entalpia de adsorção, encontrados neste trabalho, são semelhantes aos determinados por Ma e Kmiołek <sup>[9]</sup> no estudo da desativação do catalisador de ferro-molibdênio para a mesma reação de oxidação parcial de metanol a formaldeído, mas na ausência de água; estes valores são apresentados na Tabela 4-3.

Na Figura 4-8, mostra-se o desvio dos valores de tempo espacial modificado experimentais com os calculados. Para todos os pontos, o desvio encontra-se na faixa

de  $\pm 10\%$ , sendo um valor aceitável, que concorda com a ordem de grandeza dos erros experimentais.

**Tabela 4-2** Constantes cinéticas e constante de equilíbrio

| Equação   | unidade  | $r^2$  |
|---|--|--------|
| $k_1 = 5.95 \times 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-2.89 \times 10^4}{RT}\right)$    | $\frac{Nl_{\text{metanol}}}{g_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}}$ | 0.9863 |
| $k_2 = 1.80 \times 10^7 \cdot \exp\left(\frac{-2.25 \times 10^4}{RT}\right)$    | $\frac{Nl_{\text{metanol}}}{g_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}}$ | 0.9832 |
| $K_3 = 6.61 \times 10^{-9} \cdot \exp\left(\frac{1.93 \times 10^4}{RT}\right)$  | $\text{atm}^{-1}$  | 0.9630 |
| $k_4 = 2.77 \times 10^{20} \cdot \exp\left(\frac{-6.10 \times 10^4}{RT}\right)$ | $\frac{Nl_{\text{metanol}}}{g_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}}$ | 0.9862 |

As equações das constantes cinéticas correspondem à equação da Lei de Arrhenius:

$$k_i = k_i^{\circ} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right)$$

onde:

$k_i^{\circ}$  = fator de frequência da etapa i.

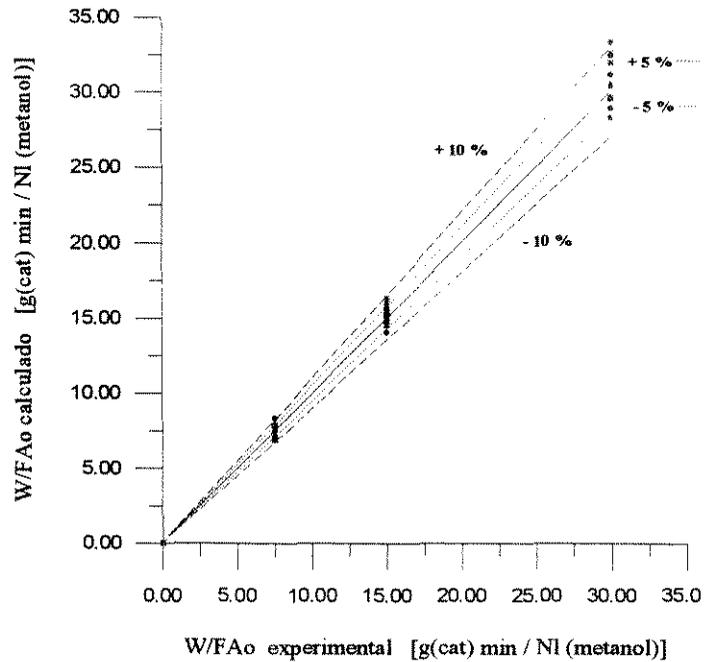
$E_i$  = energia de ativação da etapa i [cal/mol].

$R$  = constante universal dos gases [1.987 cal/mol K].

$T$  = temperatura absoluta [K].

**Tabela 4-3** Comparação dos valores da energia de ativação e da entalpia de adsorção\* com os dados da literatura [9]

| cal /mol         | Neste estudo            | Ma & Kmiotek            |
|------------------|-------------------------|-------------------------|
| E <sub>1</sub>   | 2.89 x 10 <sup>4</sup>  | 1.74 x 10 <sup>4</sup>  |
| E <sub>2</sub>   | 2.25 x 10 <sup>4</sup>  | 2.60 x 10 <sup>4</sup>  |
| *ΔH <sub>3</sub> | -1.93 x 10 <sup>4</sup> | -2.01 x 10 <sup>4</sup> |
| E <sub>4</sub>   | 6.10 x 10 <sup>4</sup>  | -----                   |



**Figura 4-8** Desvio dos valores experimentais com os calculados

### 4.5 Efeito da água na reação

A presença de água no sistema inibe a taxa de reação, como já foi demonstrado em vários estudos anteriores [16, 17, 18, 19], porém, este efeito inibidor pode ser compensado aumentando a temperatura de reação. Valores semelhantes de conversão de metanol para formaldeído foram observados para o sistema sem água, a 325°C e para o sistema com uma razão molar água-metanol  $R_a = 1.6$ , a 350°C. As Tabelas 4-4 e 4-5 referem-se aos dados experimentais coletados no estudo da influência da água na conversão do metanol para formaldeído e formação do éter dimetílico respectivamente. Na Figura 4-9 mostra-se o efeito inibidor da água sobre a conversão do metanol para formaldeído. Porém, a quantidade de subproduto formado (éter dimetílico) aumenta quando diminui a quantidade de água no sistema, resultando em um efeito inibidor maior da água sobre a reação secundária. Na Figura 4-10 pode-se conferir que na presença de uma quantidade maior de água, diminui a quantidade de subproduto indesejável.

Tabela 4-4 Conversão do metanol para formaldeído  $R_o = 1.0$

| Temperatura | $R_a$ | $W/F_{A_0}$<br>( $g_{cat} \text{ min}/Nl_{metanol}$ ) | $X_{média}$ | $\sigma$ |
|-------------|-------|---|-------------|----------|
| 325°C       | 0.0   | 30.0  | 0.8709      | 0.0125   |
|             |       | 15.0  | 0.6411      | 0.0053   |
|             |       | 7.5   | 0.4103      | 0.0081   |
|             | 0.8   | 30.0  | 0.7512      | 0.0143   |
|             |       | 15.0  | 0.5701      | 0.0092   |
|             |       | 7.5   | 0.3800      | 0.0027   |
|             | 1.6   | 30.0  | 0.5991      | 0.0097   |
|             |       | 15.0  | 0.3741      | 0.0111   |
|             |       | 7.5   | 0.2055      | 0.0033   |

Tabela 4-5 Conversão do metanol para éter dimetílico  $R_o = 1.0$

| Temperatura | Ra  | W/F <sub>Ao</sub><br>(g <sub>cat</sub> min/Nl <sub>metanol</sub> ) | Xe média | σ      |
|-------------|-----|--|----------|--------|
| 300°C       | 0.0 | 30.0   | 0.1418   | 0.0126 |
|             |     | 15.0   | 0.1221   | 0.0110 |
|             |     | 7.5  | 0.0993   | 0.0092 |
| 325°C       | 0.0 | 30.0   | 0.0979   | 0.0087 |
|             |     | 15.0   | 0.0741   | 0.0108 |
|             |     | 7.5  | 0.0513   | 0.0099 |
|             | 0.8 | 30.0   | 0.0672   | 0.0108 |
|             |     | 15.0   | 0.0503   | 0.0114 |
|             |     | 7.5  | 0.0329   | 0.0097 |
|             | 1.6 | 30.0   | 0.0152   | 0.0051 |
|             |     | 15.0   | 0.0095   | 0.0056 |
|             |     | 7.5  | 0.0069   | 0.0039 |

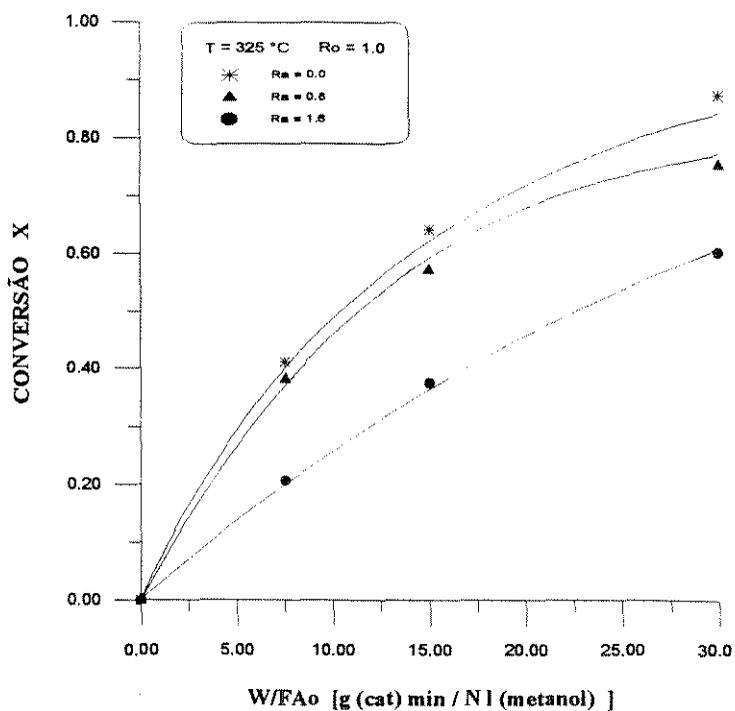


Figura 4-9 Efeito da razão molar água-metanol (Ra) na conversão para formaldeído

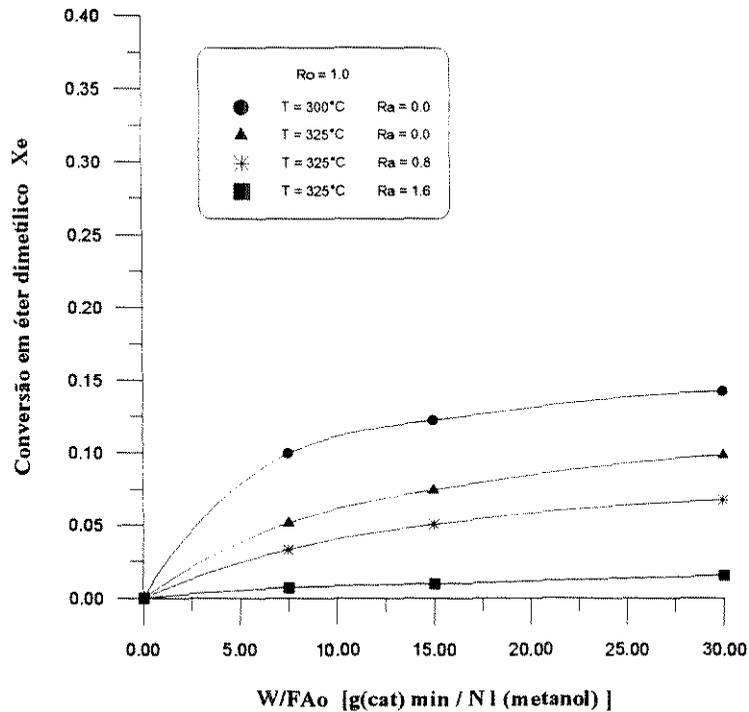


Figura 4-10 Efeito da razão molar água-metanol (Ra) no aparecimento do subproduto éter dimetílico

#### 4.6 Efeito da água na redução da emissão de VOCs

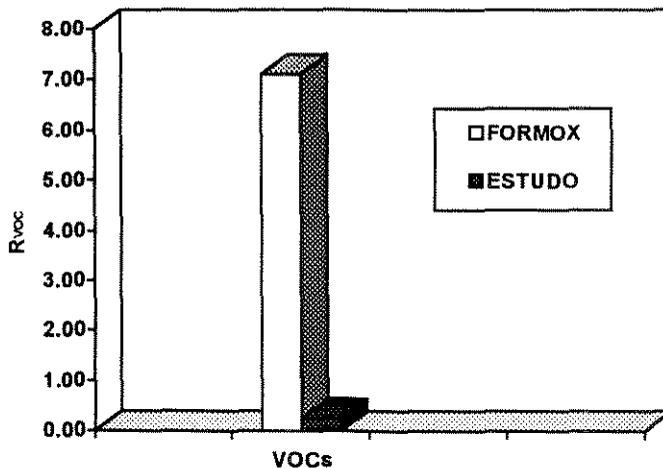
A Tabela 4-6 refere-se à comparação da quantidade de compostos orgânicos voláteis na purga do processo industrial FORMOX, com a quantidade que seria emitida se fossem aplicadas as alterações propostas neste estudo. Foram considerados os valores do balanço de massa do processo industrial, mostrados na Tabela 1-4, e as mesmas condições operacionais referentes à quantidade de formalina produzida por ano e ao reciclo do processo, mostradas na Tabela 1-5, no capítulo 1. Na Figura 4-11 apresenta-se a quantidade total de VOCs (formol, metanol e éter dimetílico) emitidos na purga, tanto para o processo convencional quanto para o processo com as modificações sugeridas neste estudo. Observa-se uma considerável redução na quantidade do efluente contaminante, o que resulta também em uma diminuição do volume gasoso para

posteriores tratamentos, e os conseqüentes benefícios econômicos e ecológicos. Justificá-se desta forma, a substituição do nitrogênio por vapor de água no processo industrial de produção de formaldeído.

**Tabela 4-6** Comparação da quantidade de VOCs emitidos na purga do processo

$$\frac{\text{mol de VOC}}{\text{kmol de formaldeído produzido}}$$

| Rvoc              | FORMOX | ESTUDO |
|-------------------|--------|--------|
| <b>Formol</b>     | 0.9704 | 0.0334 |
| <b>Metanol</b>    | 4.5488 | 0.1557 |
| <b>Éter</b>       | 1.5822 | 0.0539 |
| <b>Total VOCs</b> | 7.1014 | 0.2430 |



**Figura 4-11** Quantidade total de VOCs emitidos na purga do processo

## **Capítulo 5**

# **CONCLUSÕES E SUGESTÕES**

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões deste estudo, assim como também algumas sugestões para pesquisas futuras. Das conclusões obtidas a partir da análise e discussão dos resultados, pode-se dizer que foi atingido o principal objetivo proposto no início do presente trabalho, isto é, demonstrar a viabilidade de alteração do processo industrial de obtenção de formaldeído, visando redução da emissão de compostos orgânicos voláteis na atmosfera.

### **5.1 Conclusões**

- A instalação experimental a nível de laboratório mostrou-se apropriada para garantir a confiabilidade e a reprodutibilidade dos dados experimentais. Permitiu, além disso, o adequado controle das vazões de reagentes e da temperatura do leito catalítico, assim como também, a flexibilidade e facilidade no controle das outras variáveis do processo.

- A reação de oxidação do metanol a formaldeído é altamente exotérmica. Neste tipo de reação, a adição de água na alimentação é uma boa opção para a remoção do calor no interior do reator. Observou-se que a presença de água no sistema inibe a taxa da reação, tanto da reação principal, quanto das reações secundárias indesejáveis.
- O efeito inibidor da água na taxa de reação pode ser compensado com o aumento na temperatura de reação, em torno de 25°C.
- As faixas de operação e o procedimento experimental foram conduzidos para evitar o aparecimento de produtos secundários, e assim garantir um alto rendimento em formaldeído no processo. As condições do aparecimento desses produtos secundários são aquelas nas quais existe a maior quantidade de oxigênio, ou maior  $R_o$ , menor temperatura de reação e menor quantidade de água  $R_a$ . Neste caso, o efeito inibidor da água afeta em maior proporção à reação dos subprodutos.
- O método de Temkin para a determinação do modelo de reação e o ajuste do modelo usando o método Simplex de otimização de funções não-lineares, mostraram-se apropriados para o estudo das reações catalíticas heterogêneas. Os resultados obtidos a partir do modelo, concordam com os valores experimentais, o desvio máximo destes valores é de  $\pm 10\%$ .
- A eliminação do nitrogênio diminui a emissão de formaldeído e metanol para a atmosfera, pois o efluente é reduzido apenas à purga necessária em processos com reciclo. A água presente na mistura reagente e a água produzida na reação, juntam-se formando a solução de formalina. Demonstra-se, assim, que o processo

convencional pode ser modificado com redução da poluição na fonte, ou seja no próprio reator.

## **5.2 Sugestões para próximos trabalhos**

- Fazer um estudo a nível de laboratório para otimizar a quantidade de oxigênio e água no sistema junto com um estudo da seletividade, atividade e regeneração ou descarte do catalisador.

- Com os resultados obtidos neste trabalho fazer uma pesquisa a nível de planta piloto para estudar outros efeitos no processo e assim permitir a aplicação das alterações propostas a nível industrial. Os tópicos a serem analisados devem incluir um estudo dos efeitos de transferência de massa e calor, uma simulação do processo e uma análise de viabilidade econômica.

## **APÊNDICES**

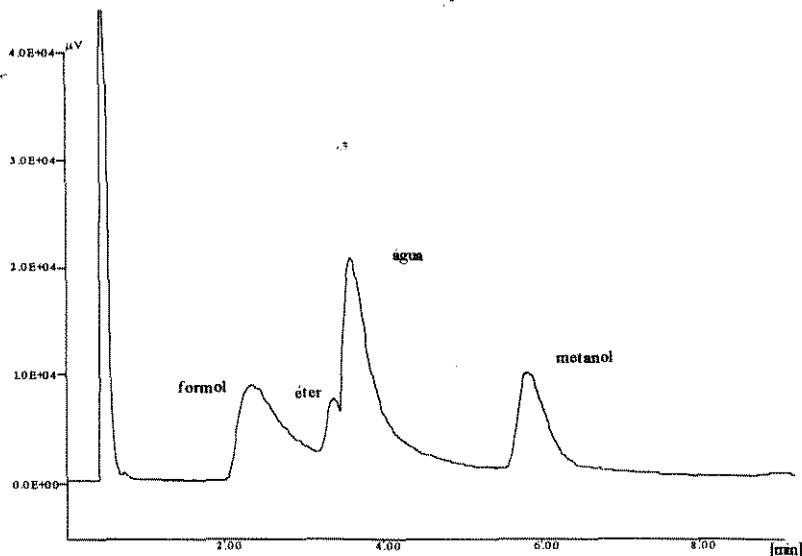


Figura A-1 Cromatograma típico com aparecimento de subproduto (éter)

File name : 331N\_001.CH1 User : PABLO

Acqu. Date : 8-Nov-95 13:47:12

Info :

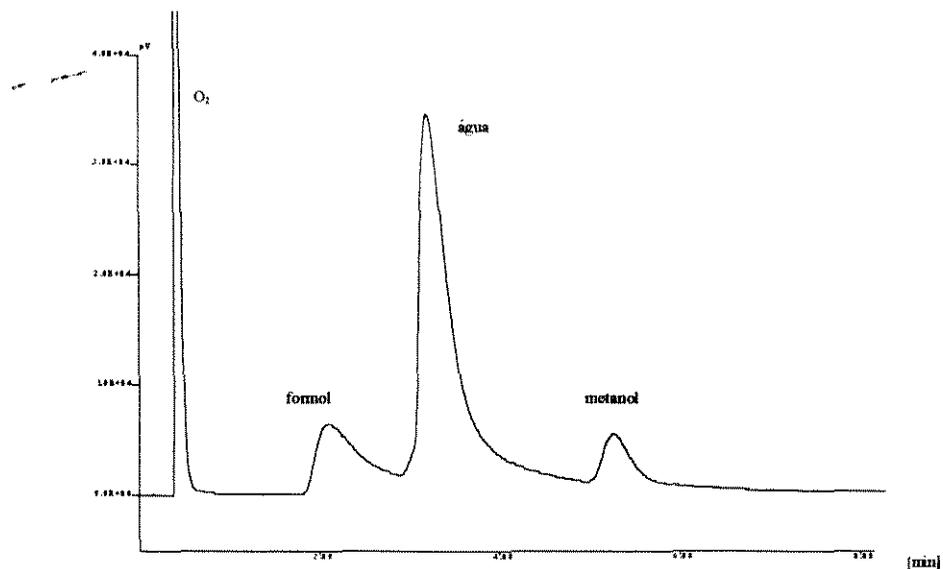
T = 300°C Ro = 1.0 W/F<sub>A0</sub> = 30 Ra = 0 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 85/15

Tcol = 120°C

Tvap = 124°C Tdet = 220°C

H2 = 30 ml/min

| #                    | Name    | Rt   | Area    | Quantity  |
|----------------------|---------|------|---------|-----------|
| 1                    | O2      | 0.45 | 520586  | 4.09 umol |
| 2                    | Formol  | 2.30 | 256795  | 3.55 umol |
| 3                    | Éter    | 3.30 | 56795   | 0.43 umol |
| 4                    | Água    | 3.53 | 462835  | 4.57 umol |
| 5                    | Metanol | 5.73 | 201905  | 1.45 umol |
| Total Area of Peak = |         |      | 1442120 |           |



**Figura A-2** Cromatograma típico sem o aparecimento de subprodutos

File name : 622A\_001.CH1 User : PABLO

Acqu. Date : 27-Oct-95 16:29:08

Info :

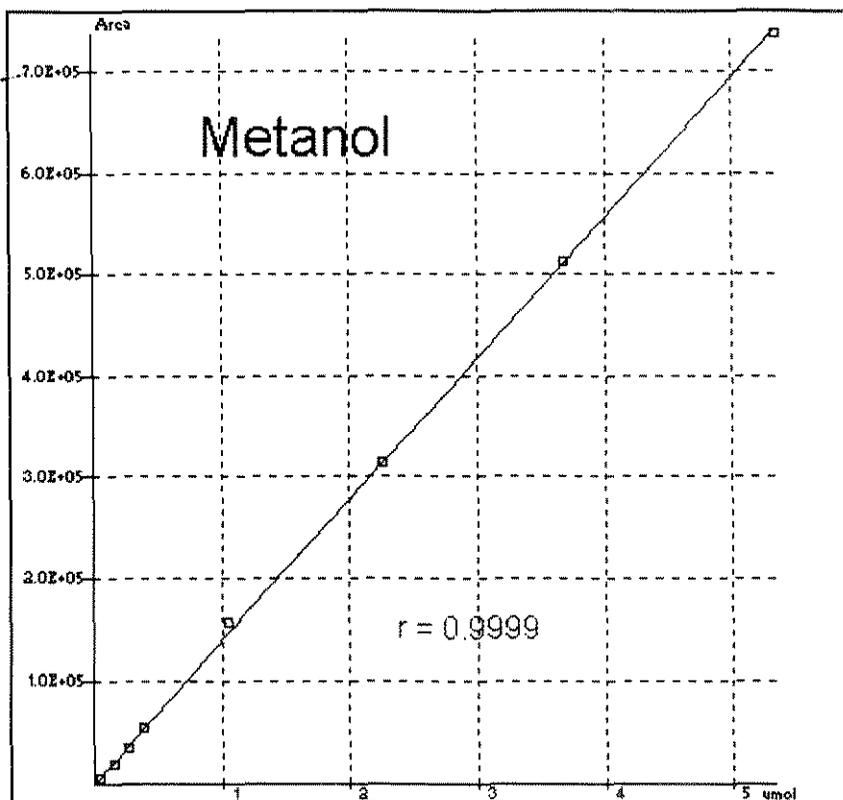
T = 350°C Ro = 0.75 W/F<sub>A0</sub> = 15 Ra = 1.6

Tcol = 120°C

Tvap = 124°C Tdet = 220°C

H2 = 30 ml/min

| #                    | Name    | Rt   | Area    | Quantity  |
|----------------------|---------|------|---------|-----------|
| 1                    | O2      | 0.41 | 284233  | 2.23 umol |
| 2                    | Formol  | 2.07 | 171702  | 2.38 umol |
| 3                    | Água    | 3.15 | 776210  | 7.67 umol |
| 4                    | Metanol | 5.18 | 95017   | 0.68 umol |
| Total Area of Peak = |         |      | 1327162 |           |



**Figura B-1** Curva de calibração para metanol, método de padronização externa

Component :Metanol User : PABLO

Model : Y = AX Nb of Points : 8

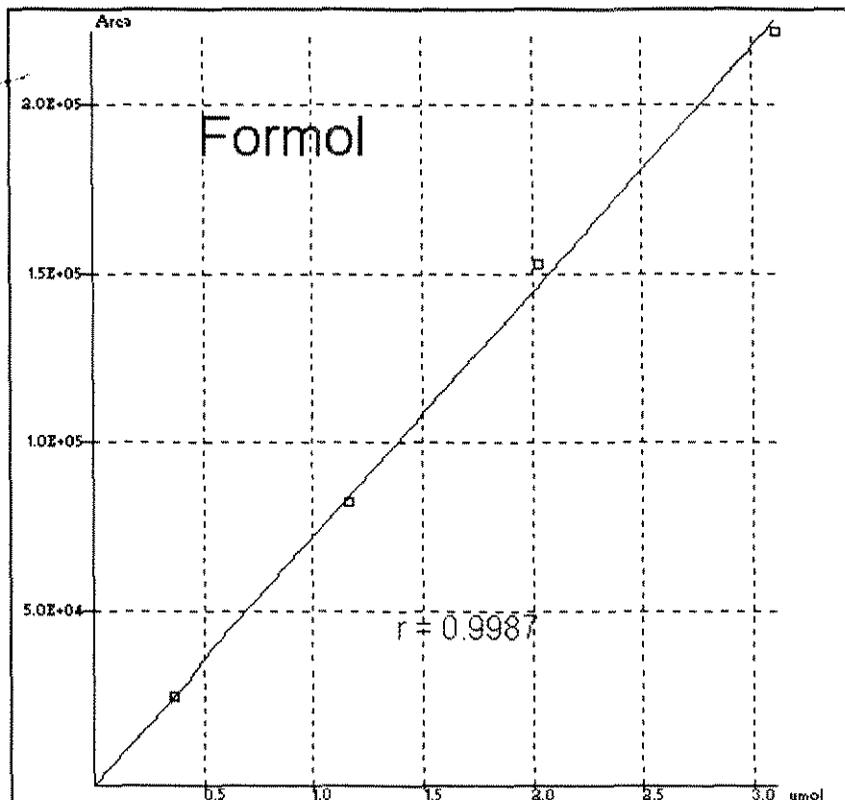
A = 138849.6479

B = 0.0000

Correlation = 0.9999

Standard Error Vy = 1752.6422

| Conc(umol)    | Area        | %Error  | Run name       | Date/Time          |
|---------------|-------------|---------|----------------|--------------------|
| 0.0500        | 5677.6000   | -18.219 | * FMN5_003.CH1 | 13-Jul-95 17:57:24 |
| 0.1500        | 18790.3500  | -9.781  | FMN15003.CH1   | 13-Jul-95 17:58:24 |
| 0.2700        | 35556.3000  | -5.156  | FMN25002.CH1   | 13-Jul-95 18:14:02 |
| 0.4000        | 55497.7500  | -0.076  | FMNA_008.CH1   | 15-Jul-95 17:43:34 |
| 1.0500        | 156777.1000 | 7.535   | MEOH_002.CH1   | 13-Jul-95 17:52:20 |
| 2.2600        | 315184.6000 | 0.441   | MEOH_007.CH1   | 13-Jul-95 17:53:32 |
| 3.6800        | 512837.7500 | 0.366   | MEOH_009.CH1   | 13-Jul-95 17:54:02 |
| 5.3400        | 737591.7999 | -0.521  | MEOH_015.CH1   | 13-Jul-95 17:55:26 |
| Mean %Error = |             | 5.262   |                |                    |



**Figura B-2** Curva de calibração para formaldeído, método de padronização externa

Component :Formol User : PABLO

Model : Y = AX Nb of Points : 4

A = 72258.8737

B = 0.0000

Correlation = 0.9987

Standard Error Vy = 2472.0454

| Conc(umol)    | Area        | %Error  | Run name     | Date/Time          |
|---------------|-------------|---------|--------------|--------------------|
| 0.3700        | 26594.5000  | -0.528  | FMNA_007.CH1 | 13-Jul-95 17:56:58 |
| 1.1600        | 82460.2500  | -1.623  | FMN15001.CH1 | 13-Jul-95 17:58:00 |
| 2.0300        | 153018.1000 | 4.317 * | FMN25003.CH1 | 13-Jul-95 18:44:32 |
| 3.1100        | 221115.7000 | -1.606  | FMNA_008.CH1 | 15-Jul-95 17:43:32 |
| Mean %Error = |             | 2.019   |              |                    |

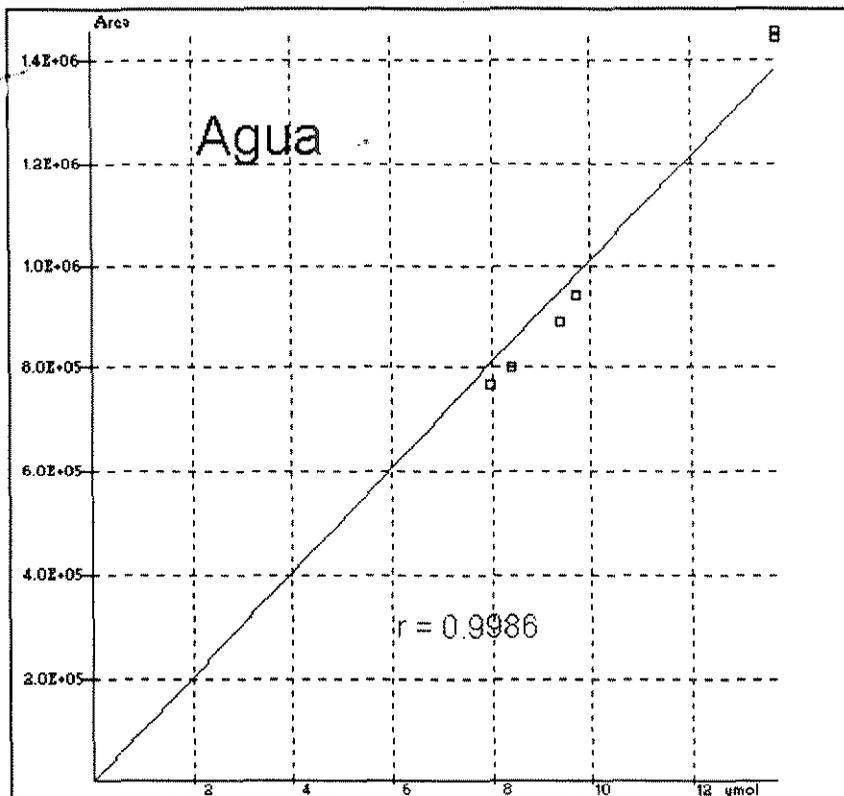


Figura B-3 Curva de calibração para água, método de padronização externa

Component : Agua User : PABLO

Model : Y = AX Nb of Points : 6

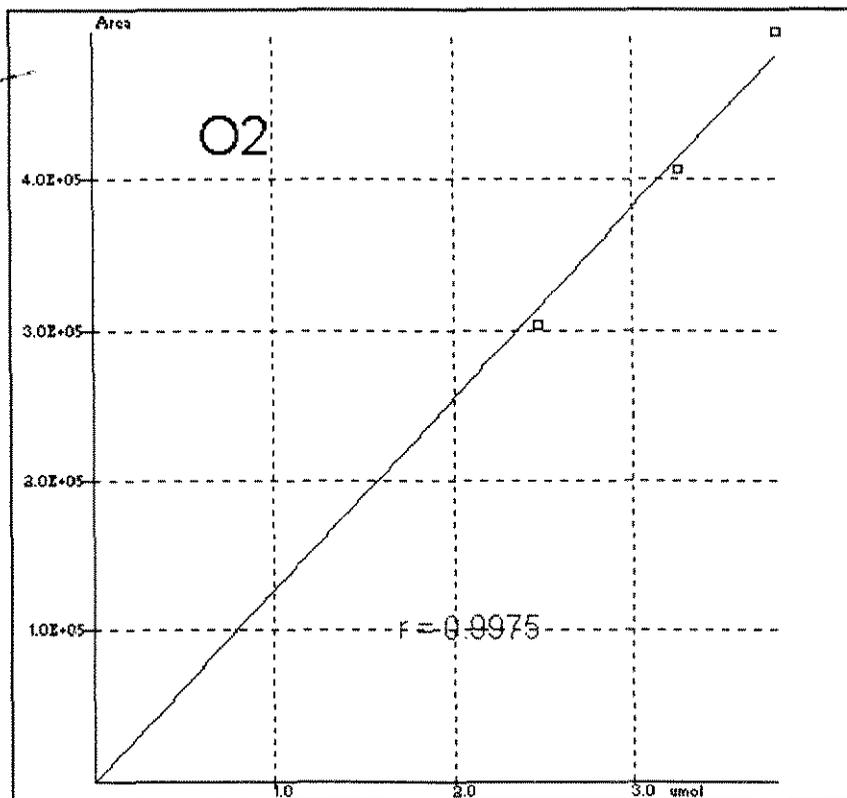
A = 101238.6441

B = 0.0000

Correlation = 0.9986

Standard Error Vy = 26552.5278

| Conc(umol)    | Area         | %Error | Run name     | Date/Time          |
|---------------|--------------|--------|--------------|--------------------|
| 7.9900        | 765733.7000  | -5.336 | MEOH_009.CH1 | 13-Jul-95 17:54:02 |
| 8.4100        | 800712.3500  | -5.955 | FMNA_006.CH1 | 13-Jul-95 18:11:18 |
| 9.4000        | 891625.6000  | -6.307 | MEOH_008.CH1 | 13-Jul-95 17:53:42 |
| 9.7000        | 942013.8000  | -4.073 | FMN25001.CH1 | 13-Jul-95 18:13:52 |
| 13.7000       | 1443675.4000 | 4.088  | AGUA_002.CH1 | 31-Aug-95 19:19:52 |
| 13.7000       | 1456064.5500 | 4.982  | AGUA_000.CH1 | 31-Aug-95 19:24:24 |
| Mean %Error = |              | 5.124  |              |                    |



**Figura B-4** Curva de calibração para oxigênio

Component : O2 User : PABLO

Model :  $Y = AX$  Nb of Points : 3

A = 127419.9540

B = 0.0000

Correlation = 0.9975

Standard Error  $V_y = 9939.6572$

| Conc(umol)    | Area        | %Error | Run name     | Date/Time          |
|---------------|-------------|--------|--------------|--------------------|
| 2.4700        | 303628.6000 | -3.526 | 224A_000.CH1 | 31-Aug-95 17:34:28 |
| 3.2500        | 405857.3000 | -1.994 | 234A_000.CH1 | 31-Aug-95 18:53:40 |
| 3.8000        | 498472.3500 | 2.949  | SAM__000.CH1 | 1-Sep-95 20:13:00  |
| Mean %Error = |             | 2.823  |              |                    |

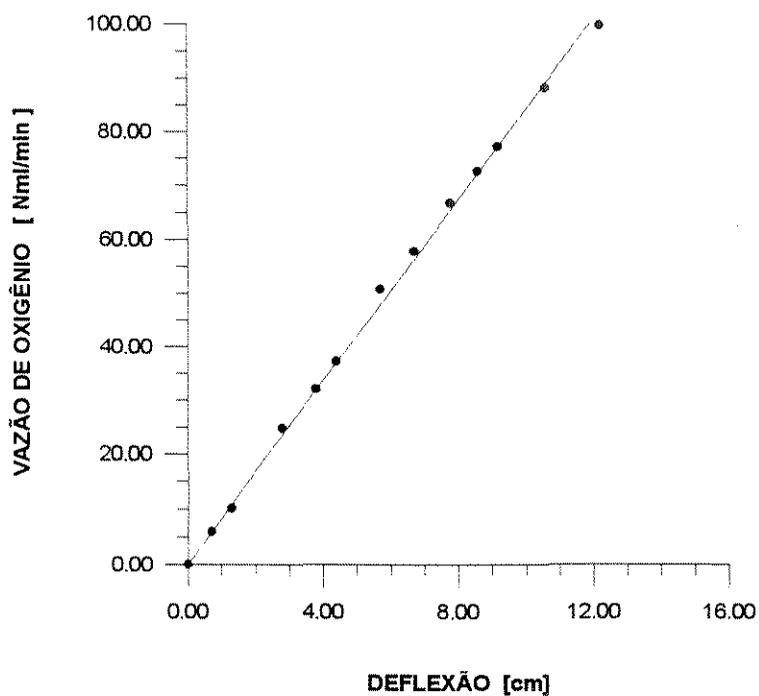


Figura C-1 Curva de calibração para o manômetro de oxigênio

#### Fit Results

Fit 2:  $Y=B*X$ , through origin

Equation:

$$Y = 8.38944 * X$$

Number of data points used = 13

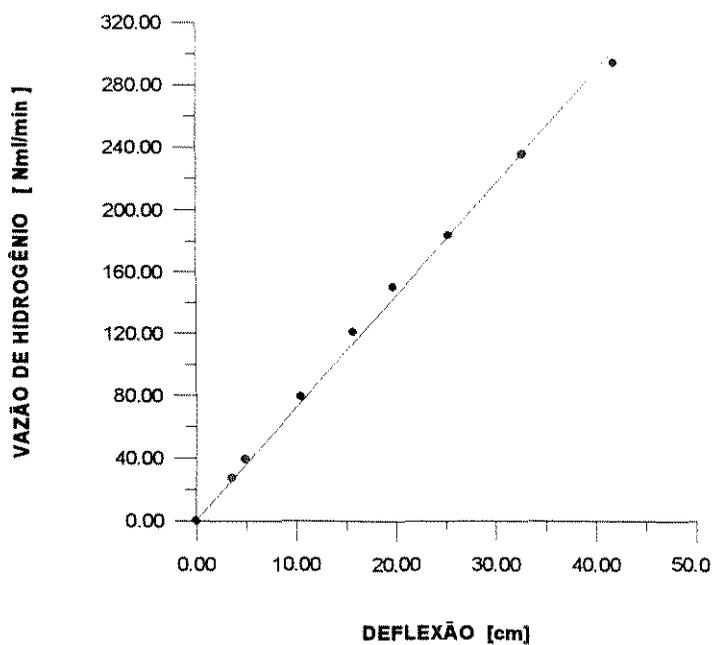
Average X = 5.67692

Average Y = 47.8755

Residual sum of squares = 22.8846

Coef of determination, R-squared = 0.99946

Residual mean square,  $\sigma^2$  = 1.90705



**Figura C-2** Curva de calibração para o manômetro de hidrogênio

Fit 3:  $Y=B*X$ , through origin

Equation:

$$Y = 7.21187 * X$$

Number of data points used = 9

Average X = 17.1333

Average Y = 125.417

Residual sum of squares = 219.586

Coef of determination, R-squared = 0.999006

Residual mean square, sigma-hat-sq'd = 27.4482

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 MACIEL, R.F., Oxidação catalítica de etanol a acetaldeído sobre catalisador de óxido de ferro-molibdênio, Tese de Mestrado, UNICAMP-FEQ/DEQ, 1985.
- 2 COSTA, A.R., Estudo do efeito da água na reação de oxidação catalítica de etanol para acetaldeído, visando redução de VOC, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, FEQ/DPQ, 1995.
- 3 REUSS, G. et Alli, Formaldehyde in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5 ed., New York, VHC, 1991, V. A11, pp. 619-651.
- 4 FAIR, J.R., Formaldehyde in: Encyclopedia of Chemical Processing and Design, John Mc Ketta, New York, Marcel Dekker Inc., 1987, V. 23, pp. 350-371.
- 5 MASAMOTO, J. et Alli, Development of a new advanced process for manufacturing polyacetal resins. Part I. Development of a new process for manufacturing highly concentrated aqueous formaldehyde solution by methylal oxidation, Journal of Applied Polymer Science, 50: 1299-1315, 1993.
- 6 WENG, T. & WOLF, E.E., Catalytical partial oxidation of methane to formaldehyde, Preprints, Division of petroleum Chemistry, American Chemical Society, 37 (1): 46-50, 1992.
- 7 MAUTI, R. & MIMS, C.A., Role of free and adsorbed methyl radicals in the selective oxidation of methane over supported molybdenum catalysts, Methane and Alkane Conversion Chemistry Preprints-American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, 39 (2): 216, 1994.
- 8 WALKER, J.F., Formaldehyde, 3 ed., New York, Robert E. Krieger Publishing Co., 1975.
- 9 MA, Y.H. & KMIOTEK, S.J., Deactivation kinetics of ferric molybdate catalysts, Journal of Catalysis, 109: 132-142, 1988.

- 10 GAI, P.L. & LABUN P.A., Electron microscopy studies relating to methanol oxidation over ferric molybdate and molybdenum trioxide catalysts, Journal of Catalysis, 94: 79-96, 1985.
- 11 POPOV, B.I. et Alli, Study of an iron-molybdenum oxide catalyst for the oxidation of methanol to formaldehyde, Institute of Catalysis, 17(2): 371-377, 1976.
- 12 ESTELLÉ, J. & SUEIRAS, J.E., Methanol oxidation on semiconducting oxides, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 51(1): 119-124, 1993.
- 13 STENCEL, J.M et Alli, Raman spectroscopic investigation of the effect of water on the molybdenum surface species in MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, Journal of Catalysis, 90: 313- 322, 1984.
- 14 RAMDAYAL, S. et Alli, Seletividade em formaldeído a partir de metanol sobre catalisadores Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MoO<sub>3</sub> e FK-2 (TOPSOE): Influência da calcinação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 10. São Paulo, 1994. Anais. São Paulo, ABEQ, 1994. v. 2, p. 979-982.
- 15 IVANOV, K., Preparation of an active and very selective iron-molybdenum catalyst for methanol oxidation, Applied Catalysis A: General, 116: L1-L3, 1994.
- 16 SANTACESARIA, E. & MORBIDELLI, M., Kinetics of the catalytic oxidation of methanol to formaldehyde, Chemical Engineering Science, 36: 909-918, 1981.
- 17 PERNICONE, N. et Alli, The effect of water on the catalytic oxidation of methanol to formaldehyde, Journal of Catalysis, 10: 83-91, 1968.
- 18 PERNICONE, N. et Alli, On the mechanisms of CH<sub>3</sub>OH oxidation to CH<sub>2</sub>O over MoO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub> (MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> catalysts, Journal of Catalysis, 14: 293-302, 1969.
- 19 PICCOLI, R.L., Estudo cinético da oxidação parcial de metanol a formaldeído sobre catalisador de ferro-molibdênio. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 8. Nova Friburgo RJ, 1995. Trabalhos Técnicos. Rio de Janeiro, IBP, 1995, p. 72-79.
- 20 KASKANTZIS NETO, G., Estudo da incineração catalítica de compostos voláteis orgânicos em planta piloto, Tese de Doutorado, UNICAMP, FEQ/DPQ, 1995.
- 21 HAWKINGS, R.J., Methanol. In: Encyclopedia of Chemical Processing and Design John Mc Ketta, New York, Marcel Dekker Inc., 1987, V. 29, pp. 418-483.
- 22 WALKER, J.F., Formaldehyde. In: Kirk & Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, New York, Interscience, Wiley, 1965, V. 10, pp. 77-99.
- 23 EDWARDS, J. et Alli, Methanol partial oxidation at low temperature, Journal of Catalysis, 50: 24-34, 1977.

- 24 FOGLER, H. S., Elements of Chemical Reaction Engineering, New Jersey, 2 ed. Prentice-Hall Inc., 1992.
- 25 HILL, C.G. , An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design, New York, Willey, 1977.
- 26 TEMKIN, M.I., The kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions, Advances in Catalysis, 28: 173-291, 1979.
- 27 STATISTICA<sup>®</sup>, Statistica for Windows, Release 4.0, Statsoft Inc, USA, 1993.
- 28 KUESTER, L.J., Optimization Techniques with FORTRAN, New York, Mc Graw-Hill, p. 298-308, 1973.
- 29 VERGILL, R.J., Aplicação do método simplex de otimização experimental em química analítica, Tese de Mestrado, UNICAMP, IQ, 1988.
- 30 BORWIN<sup>®</sup>, Borwin: The Intuitive Chromatography Software, Release 1.21, JMBS Developpements, France, 1994.
- 31 SOHRABI, M. et Alli, A model for the rate of catalytic oxidation of methanol in a fixed bed reactor, Chemical Engineering Technology, 14: 96-100, 1991.
- 32 GROB, R. L., Modern Practice of Gas Chromatography, 2 ed., New York, Wiley, 1985.
- 33 GOLLOB, L., Analytical methods for formaldehyde, Forest Production Journal, 30: 27-35, 1980.
- 34 CIOLA, R., Introdução à cromatografia em fase gasosa, São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1973.
- 35 FROMENT G. & BISCHOFF K., Chemical reactor analysis and design, New York, John Wiley & sons, 1990.
- 36 PERRY, R.H., Chemical Engineer's Handbook, 6 ed., New York, Mc Graw Hill, 1984.

## ABSTRACT

Partial oxidation of methanol to formaldehyde over iron-molybdenum catalyst has been studied in a tubular fixed bed microreactor in order to study the effect of nitrogen replacement by water vapor. Inhibition water effect under certain conditions is small and it may be compensated by a temperature increase of about 25°C. Conventional process may be improved reducing emission of volatile organic compounds (VOC). Atmospheric pressure and isothermal conditions between 300°-350°C have been employed to collect kinetic data. Experimental results show methanol conversion in formaldehyde and dimethyl ether. Total yield in formaldehyde was practically achieved. A rate model has been derived using experimental data.