

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

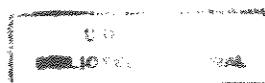
***OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANOL: INFLUÊNCIA DAS RELAÇÕES MOLARES
ÁGUA/METANOL E OXIGÊNIO/METANOL NA SELETIVIDADE***

Autora: Lorena Cristina Alves de Oliveira

Orientador: Dr. José Claudio Moura

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

Campinas SP
Setembro, 1998



UNIDADE	BC		
N.º CHAMADA:	UNICAMP		
	0.40		
V.	EX.		
TOMBO BC/	35736		
PROC.	395/98		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00		
DATA	05/11/98		
N.º CPD			

CM-00118044-2

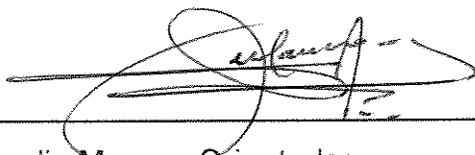
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

OL4o Oliveira, Lorena Cristina Alves de
Oxidação parcial do metanol: influência das
reações molares água/metanol e oxigênio/metanol
na seletividade. / Lorena Cristina Alves de
Oliveira.--Campinas, SP: [s.n.], 1998.

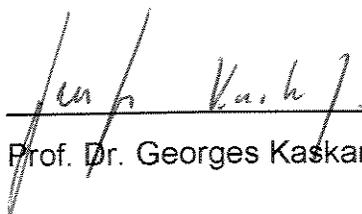
Orientador: José Claudio Moura
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual
de Campinas, Faculdade de Engenharia Química

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

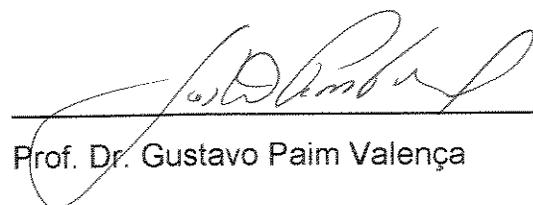
Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 25 de setembro de 1998
pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Prof. Dr. José Claudio Moura - Orientador



Prof. Dr. Georges Kaskantzis Neto



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

Esta versão corresponde a redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela Eng^a Lorena Cristina Alves de Oliveira e aprovada pela Comissão Julgadora em 25 de setembro de 1998.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'José Claudio Moura', is written over a horizontal line. The signature is stylized and somewhat cursive.

Prof. Dr. José Claudio Moura

Orientador

*Ó profundidade da riqueza,
tanto da sabedoria
como do conhecimento de Deus!
Quão insondáveis são os Teus juízos,
e quão inescrutáveis, os Seus caminhos!
Porque dEle, e por meio dEle,
e para Ele são todas as coisas.
A Ele , pois,
a glória eternamente.*

Épístolola aos Romanos 11:33 e 36

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor meu Deus, pela vida, pelo amor, pela Sua direção e pela Sua companhia constante.

Ao Prof. Dr. José Claudio Moura pela sua paciência e orientação na realização deste trabalho.

À FAPESP pelo apoio financeiro em todas as etapas deste trabalho.

Aos meus pais, pelo incentivo, interesse e apoio em todos os momentos.

À minha família pelo incentivo constante.

Ao Prof. Dr. Gustavo Paim Valença por suas contribuições na parte experimental, análise do catalisador e discussões neste estudo

Ao Prof. Dr. Antônio José G. Cobo por suas sugestões e discussões neste estudo.

Aos colegas Emerson Martin e Regina Weinschutz por suas valiosas sugestões em muitos aspectos deste trabalho.

À profa. Dra. Maria Alvina Krähenbühl pelo empréstimo do cromatógrafo.

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

Aos amigos e amigas com quem pude compartilhar cada etapa deste trabalho e que me proporcionaram o apoio, incentivo, a descontração e a inestimável companhia.

SUMÁRIO

Resumo	xiv
Abstract	xv
INTRODUÇÃO	1
Capítulo 1 REVISÃO DE LITERATURA	4
1.1 Histórico do formaldeído	4
1.2 Histórico do processo via metanol	4
1.3 Métodos de produção	6
1.4 Usos do formaldeído	11
1.5 O processo industrial	13
1.5.1 Fluxograma do processo Formox	13
1.5.2 Condições operacionais do processo Formox	15
1.5.3 Catalisador industrial	16
1.6 Modelo de reação de oxidação	17
1.7. Reagentes e produtos	18
1.7.1 Metanol	18
1.7.2 Formaldeído	21
1.7.2.1 Formalina	23
1.8 Catalisador	25
1.8.1 Preparo	25
1.8.2 Propriedade dos componentes	26
1.8.3 Desativação	27
1.9 Subprodutos	29
1.10 Efeito da adição de água no processo de oxidação	30

Capítulo 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	32
2.1 Reator tubular de leito fixo	32
2.2 Efeitos de transferência de massa e calor	34
2.3 Interpretação de dados cinéticos	35
2.4 Método de Temkin	36
2.5 Equação da taxa pelo método de Temkin	38
2.6 Métodos de otimização	39
Capítulo 3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 Descrição da instalação experimental	41
3.1.1 Bomba de infusão	42
3.1.2 Vaporizador total	42
3.1.3 Reator	42
3.1.4 Sistema de análise	43
3.2 Fluxograma da instalação experimental	45
3.3 Procedimento experimental	47
3.3.1 Condições operacionais	48
3.3.2 O leito catalítico	49
3.3.2.1 Montagem do leito	49
3.3.2.2 Ativação do leito	50
3.4 Métodos analíticos	51
3.4.1 Análise dos dados	51
3.5 Desenvolvimento do modelo da reação	52
3.5.1 Dedução da equação da taxa	54
3.5.2 Determinação dos parâmetros	58
Capítulo 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
4.1 Condições de operação	61
4.2 Atividade e seletividade do catalisador	62

4.3 Dados cinéticos e resultados experimentais	62
4.4 Estimativa de parâmetros	74
Capítulo 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	76
5.1 Conclusões	76
5.2. Sugestões para próximos trabalhos	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
Apêndice A	85
Apêndice B	86
Apêndice C	90

LISTA DE FIGURAS

1.1	Fluxograma do processo FORMOX	14
1.2.	Rede de reações do metanol e do formaldeído	30
2.1.	Elemento diferencial de um reator tubular	33
3.1	Projeto do reator tubular	44
3.2	Fluxograma da instalação experimental	46
4.1.	Perfil axial de temperatura no leito	61
4.2.	Conversão de metanol para formaldeído, $Ra=1,3$, $T=300^{\circ}C$	67
4.3.	Conversão de metanol para formaldeído, $Ra=1,3$, $T=325^{\circ}C$	67
4.4	Conversão de metanol para formaldeído, $Ra=1,3$, $T=340^{\circ}C$	68
4.5	Conversão de metanol para formaldeído, $Ra=1,6$, $T=300^{\circ}C$	68
4.6	Conversão de metanol para formaldeído, $Ra=1,6$, $T=325^{\circ}C$	69
4.7	Conversão de metanol para formaldeído, $Ra=1,6$, $T=340^{\circ}C$	69
4.8	Conversão de metanol para formaldeído, $Ra=1,9$, $T=300^{\circ}C$	70
4.9	Conversão de metanol para formaldeído, $Ra=1,9$, $T=325^{\circ}C$	70
4.10	Conversão de metanol para formaldeído, $Ra=1,9$, $T=340^{\circ}C$	71
4.11	Efeito da temperatura na conversão, $Ra=1,3$, $Ro=0,7$	71
4.12	Efeito da temperatura na conversão, $Ra=1,6$, $Ro=0,7$	72
4.13	Efeito da temperatura na conversão, $Ra=1,9$, $Ro=0,7$	72
4.14	Influência da temperatura na conversão	73
4.15	Influência da relação água/metanol na conversão	73
4.16	Variação das constantes cinéticas e de equilíbrio com a temperatura	74
A-1	Cromatograma típico	85
B-1	Curva de calibração para água, método de padronização externa	86
B-2	Curva de calibração para o formaldeído, método de padronização externa	87
B-3	Curva de calibração para o metanol, método de padronização externa	88
B-4	Curva de calibração para o oxigênio, método de padronização externa	89
C-1	Curva de calibração para o manômetro de oxigênio	90
C-2	Curva de calibração para o manômetro de hidrogênio	91

LISTA DE TABELAS

1.1	Condições operacionais do processo Formox	16
1.2	Características do catalisador de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ - MoO_3 comercial	17
1.3	Propriedades físicas do metanol	19
1.4	Propriedades físicas do formaldeído	22
1.5	Propriedades físicas da formalina	24
3.1	Legenda da figura 3.2	47
3.2	Variáveis do processo	48
3.3	Condições operacionais da instalação experimental	48
3.4	Constituintes do leito	49
3.5	Condições no cromatógrafo a gás	52
3.6	Modelo proposto para a reação pelo método de Temkin	53
3.7	Tabela estequiométrica	56
4.1A	Conversão do metanol à formaldeído - $R_a=1,3$	64
4.1B	Conversão do metanol à formaldeído - $R_a=1,6$	65
4.1C	Conversão do metanol à formaldeído - $R_a=1,9$	66
4.2	Constantes cinéticas e constantes de equilíbrio	75
4.3	Comparação dos valores de energia de ativação e da energia de adsorção com os dados de literatura	75

NOMENCLATURA

a	variável auxiliar na integração
aux_i	variável auxiliar na integração
b	vetor de parâmetros da função objetivo
B	número de equações de balanço no método de Temkin
c_i	constante no modelo
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_{ao}	vazão de entrada do reagente limite
J	número de intermediários no método de Temkin
k_i	constantes cinéticas
k_i^o	fator de frequência
K	constante de equilíbrio químico
K_{ox}	forma oxidada do catalisador
K_{red}	forma reduzida do catalisador
n_i	número de moles da espécie i
n_{total}	número de moles total
N	número de rotas básicas no método de Temkin
p_i	pressão parcial do componente i
P	pressão total
P'	corrente do produto final no processo Formox
$-r_A'$	taxa de desaparecimento do reagente limite, taxa de reação
r_i	taxa da etapa i
$-r^{N(P)}$	taxa da reação através da rota $N^{(P)}$
R	constante do gás ideal
R'	corrente de reciclo no processo Formox
R_a	razão molar água/metanol na alimentação
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
V	corrente de purga gasosa no processo Formox
W	massa do catalisador
W'	corrente de água no absorvedor no processo Formox
W/F_{A_0}	tempo espacial modificado
x_i	vetor das variáveis independentes na função objetivo
X	conversão do reagente limite
y	vetor das variáveis dependentes da função objetivo
y_i	fração molar da espécie i
Z	fração de sítios vazios
Z_i	fração de sítios ocupados pela espécie i

Siglas

BFW	(boiler feed water), corrente de água do evaporador do processo Formox
CG-CT	cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica
CW	(cooling water), corrente de água de resfriamento no processo Formox
FBV	(flow block valve) válvula esfera
FM	(flow meter) medidor de fluxo - tubo em U
FCV	(flow control valve) válvula agulha
PA	refere-se à qualidade do reagente - para análise
PCV	(pressure control valve) válvula controladora e indicadora de pressão
PID	refere-se ao controlador proporcional-integral-diferencial
R-I	registrador-integrador para cromatografia
TI	(temperature indicator) indicador de temperatura
TC	(temperature control) controlador de temperatura

TCI	(temperature control indicator) controlador e indicador de temperature
TRC	(temperature record controller) refere-se ao controlador PID
USP	refere-se ao grau analítico da “United States Pharmacopeia”
VOC	compostos orgânicos voláteis

Sobrescritos

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

Letras Gregas

γ	variável auxiliar para a integração
σ	desvio padrão da conversão
ΔH	calor de reação ou entalpia de adsorção
ϕ	diâmetro
ν_i^P	número estequiométrico da etapa i ao longo da rota P

RESUMO

A reação de oxidação parcial do metanol para a produção de formaldeído sobre catalisador de ferro-molibdênio é estudada em um microrreator tubular de leito fixo, com o objetivo de analisar a influência das relações molares água/metanol e oxigênio/metanol na taxa de reação e na seletividade. Já foi demonstrado 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 dessa forma reduzir a emissão de VOCs. na atmosfera. A coleta de dados cinéticos foi conduzida à pressão atmosférica em condições consideradas isotérmicas na faixa de temperatura entre 300 e 340 °C, razão molar oxigênio-metanol (R_o) entre 0,5 e 0,95, razão molar água-metanol (R_a) entre 1.3 e 1.9 e o tempo espacial modificado (W/F_{A_0}) entre 8,5 e 34,93 $\text{g}_{\text{cat.}} \cdot \text{min}/\text{NI}_{\text{metanol}}$. Um modelo de reação é proposto para gerar a equação da taxa e a partir dos dados cinéticos experimentais realizar o ajuste dos parâmetros. Os resultados experimentais chegam a apresentar conversão total de metanol, com o rendimento praticamente total em formaldeído. Demonstra-se que o efeito das relações água-metanol na reação principal, nestas condições operacionais, é pequeno, e é compensado por um aumento de temperatura em torno de 25 °C. Demonstra-se também que valores da relação oxigênio-metanol próximos ao estequiométrico não prejudicam a conversão do metanol nem o rendimento do formaldeído.

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

ABSTRACT

The partial oxidation of methanol to formaldehyde over an iron molybdenum oxide catalyst has been studied in a continuous flow packed bed microreactor. In the present work it was investigated the influence of molar ratios water/methanol and oxygen/methanol over reaction rate and selectivity. The air's nitrogen is used at conventional process of production of formaldehyde like inert and remover of heat released by reaction; however it can be replaced by water vapor decreasing the emission of VOCs in the atmosphere. The collect of kinetics data was led in the atmospheric pressure and isothermal conditions between 300 and 340 °C, molar ratio oxygen/methanol (R_a) between 0,5 and 0,95, molar ratio water/methanol between 1,3 and 1,9 and residence time (w/F_{A_0}) between 8,5 and 34,93 gcat.min/ $N_{I_{\text{methanol}}}$. A rate model has been proposed for generating the rate expression and as from kinetic data, realize the fit of parameters. The experimental results showed total conversion of methanol, with a practically total yield in formaldehyde. It is showed that the effect of molar ratios water/methanol over main reaction, in this operation conditions, is very small, and is compensated by an increase of about 25 °C in temperature. Also it's showed that values of molar ratio oxygen/methanol close to stoichimetric values don't impair neither the conversion of methanol nor the yield of formaldehyde.

INTRODUÇÃO

Na transformação dos recursos naturais ou da matéria-prima, a maioria dos processos industriais agride, de alguma forma, o meio-ambiente. Conseqüentemente, uma política contemporânea e apropriada de controle da poluição causada pelos diversos processos químicos é indispensável e deve estar integrada ao processo industrial. Nesse sentido, o controle da poluição ambiental tem sido alvo de muitos esforços e novas pesquisas que possam implementá-lo de maneira eficiente.

O processo de obtenção do formaldeído possui grande importância industrial e econômica no mundo. O processo convencional produz uma considerável quantidade de efluentes gasosos que poluem a atmosfera, assim, o processo em estudo é de interesse por aplicar modificações que reduzem a emissão de poluentes. O formaldeído apresenta grande importância tecnológica na indústria química moderna ao ser empregado de forma direta, ou como intermediário na síntese de outros produtos. A maior parte do formaldeído produzido é utilizado como matéria-prima para a fabricação de resinas e plásticos. O formaldeído é produzido industrialmente pela oxidação parcial do álcool metílico, na presença de catalisador de óxido de ferro-molibdênio. O formaldeído é comercializado como formalina que contém uma pequena quantidade de metanol atuando como inibidor da precipitação de polímeros insolúveis.

O estudo desenvolvido visa reduzir a emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC's) na produção de formaldeído, fazendo o controle da poluição na fonte de contaminação. A modificação proposta não implica em alterações dos equipamentos do processo convencional e reduz o efluente à purga do processo com reciclo, diminuindo as perdas e os problemas no tratamento de uma grande quantidade de efluente contaminante.

Neste estudo, o ar não é utilizado como fonte de oxigênio e vetor do transporte convectivo de energia liberada pela reação, sendo substituído por vapor d'água e oxigênio cujas quantidades em proporções adequadas com o metanol devem otimizar a seletividade do produto principal e de forma paralela substituir o nitrogênio do ar na remoção do calor gerado pela reação. É portanto necessário um estudo para se analisar a influência das quantidades de água e oxigênio envolvidas na substituição do nitrogênio do ar, na cinética da reação e na seletividade.

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

A revisão de 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 o método para o desenvolvimento do modelo de reação que permite a obtenção da expressão da taxa de reação.

No capítulo 3 apresenta-se uma descrição dos materiais e métodos utilizados na pesquisa. O trabalho experimental foi realizado em um microrreator catalítico tubular de leito fixo para reações heterogêneas em fase gasosa, sob condições consideradas isotérmicas na faixa de temperatura entre 300° e 340°C à pressão atmosférica. O catalisador utilizado é ferro-molibdênio do tipo comercial, o mesmo utilizado por Tejada^[61,62]

As variáveis do processo estudadas são: razão molar oxigênio/metanol (R_o) entre 0,5 e 0,95, razão molar água/metanol (R_a) entre 1,3 e 1,9 e o tempo espacial modificado (W/F_{A_o}) entre 8,5 e 34,93 $g_{cat} \cdot min / NI_{metanol}$.

As condições experimentais são determinadas tomando por base o trabalho desenvolvido por Tejada^[61,62]. Nestas condições a atividade do catalisador se mostra estável e é verificada uma alta seletividade para o formaldeído. Amostras do

efluente do reator são coletadas através de amostragem em linha e analisadas em um cromatógrafo a gás com um detector de condutividade térmica, cujos sinais seguem para um computador equipado com um programa específico para tratamento quantitativo e qualitativo dos dados cromatográficos.

Devido às altas conversões observadas, é usado o método integral de análise de dados. Um modelo de reação é proposto utilizando o método de Temkin para a determinação da expressão da taxa de reação. Os parâmetros desta expressão, foram ajustados através de um método numérico para se encontrar os valores numéricos 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 da reação, as constantes cinéticas e o efeito da adição da água na reação.

No capítulo 5, são apresentadas as conclusões que mostram os efeitos da adição da água na alimentação, na inibição da taxa das reações secundárias, na remoção convectiva do calor gerado no interior do reator, e na redução da quantidade de efluente gasoso, reduzindo a contaminação pelo controle da poluição na própria fonte.

Capítulo 1

REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo é apresentada uma revisão geral sobre as pesquisas realizadas sobre o formaldeído como os métodos de produção, a sua importância tecnológica, os modelos propostos para a determinação da equação da taxa e uma breve descrição dos reagente e produtos. Finalmente, é apresentada uma revisão geral do catalisador e também um resumo das pesquisas sobre a influência da água na reação.

1.1. Histórico do Formaldeído

A percepção da natureza química dos aldeídos ocorreu com a publicação dos trabalhos de pesquisa de Liebig sobre o acetaldeído em 1835.^[69] Em 1859,^[29] o químico Alexander Mikhailovich Butlerov, hidrolizou acetato de metileno e obteve uma solução de odor pungente, todavia a dificuldade em determinar a densidade do vapor, o impediu de identificar o formaldeído.^[9,31,53] Oito anos mais tarde, o professor alemão August Wilhelm von Hofmann identificou, de forma conclusiva, o primeiro membro da família dos aldeídos ao realizar a síntese do metanol com ar sobre uma espiral de platina aquecida.^[9,69,31] Em 1892, Kekulé^[29,31] isolou e descreveu a preparação do primeiro formaldeído monomérico de relativa pureza e alguns anos mais tarde este composto adquiriu uma importância industrial significativa.

1.2. Histórico do Processo via Metanol

Volhard e Koblukov^[69] realizaram mais pesquisas sobre o trabalho de Hofmann. Todavia a produção industrial tornou-se viável em 1882, quando Tollens^[9,53,69] regulou a razão entre vapor de metanol e ar o que afetou diretamente

a produção de formaldeído. Em 1886, Loew^[9,53,69] substituiu a espiral de platina por um catalisador de cobre.

A primeira patente para um processo de produção de formaldeído, foi concedida conjuntamente pela França e Alemanha, em 1889, à August Trillat.^[9,69] Seu processo consistia em um aperfeiçoamento do método de Loew e Tollens. Em seguida, a firma germânica Mercklin e Lösekann iniciou a manufatura do formaldeído em escala comercial.^[53,69]

Em 1898, as pesquisas industriais da firma de Hugo Blank visavam investigar a preparação do catalisador, temperatura de operação, tempo de reação e a absorção dos produtos.^[69] O desenvolvimento industrial prosseguiu entre 1900 e 1905 quando dimensões de plantas, taxas de fluxos, produção e eficiência foram incrementados. Em 1905, a produção de formaldeído por um processo contínuo foi iniciado por Badische Anilin & Soda-Fabrik empregando um catalisador de prata cristalina.^[53] Em 1910, a firma germânica Hugo Blank patenteou o uso da catalisador de prata.^[9,53,69]

A produção industrial nos Estados Unidos iniciou-se em 1901 através da Heyden Chemical Works of America fazendo uso de um catalisador de cobre, e em 1913 foi introduzido o catalisador de prata sob a patente de Kuznezow.^[31,69]

Em 1931, Adkins e Peterson^[1,9] descobriram a alta atividade catalítica de uma mistura de óxidos de Fe-Mo na oxidação de metanol a formaldeído, mas o desenvolvimento industrial ocorreu após 1950. As principais vantagens do processo com catalisador óxido sobre o processo com catalisador de prata são: alta produção, temperaturas de trabalho mais baixas, alta resistência do catalisador ao envenenamento.^[44]

O metanol utilizado na produção de formaldeído foi obtido inicialmente pela carbonização da madeira. Em 1925, a fábrica Badische Anilin & Soda-Fabrik

sintetizou o metanol a partir do gás de síntese sob alta pressão permitindo o desenvolvimento da produção de formaldeído em escala industrial.^[53]

1.3 Métodos de Produção

- a) Processo via oxidação/desidrogenação do metanol.
- b) Processo via leito fluidizado.
- c) Processo via oxidação de hidrocarbonetos.
- d) Processo via síntese em monóxido de carbono e hidrogênio.
- e) Processo via metilal.
- f) Processo via decomposição do metanol.

O processo de oxidação e desidrogenação do metanol é o método mais antigo e o mais utilizado na produção do formaldeído e a não ser por alguns refinamentos, ele sofreu poucas alterações até hoje.^[31]

Existem duas variações básicas que utilizam a oxidação do metanol. Uma variação é exclusivamente oxidativa e a segunda envolve uma desidrogenação combinada com oxidação, conhecida como desidrogenação oxidativa

O processo através de leito fluidizado está em fase experimental.^[23]

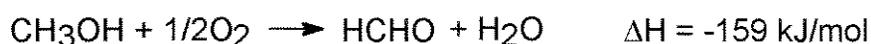
Os outros processos não possuem maior importância industrial por razões econômicas.^[53]

Processo via desidrogenação oxidativa.

Inicialmente, nesta planta, o metanol era oxidado sobre catalisador de cobre, sendo substituído por catalisador de prata,^[29] que atualmente ainda é usado.

Neste processo a mistura a razão metanol/ar é controlada para que fique acima do limite máximo de explosividade.^[26]

A mistura metanol-ar (razão molar 1:1), passa através de um leito catalítico fixo consistindo de cristais de prata (0,5 a 3mm de diâmetro), sob pressão atmosférica e temperatura entre 600°C e 720°C e tempo de contato de aproximadamente 0,01s ou menos. O leito catalítico típico não é muito profundo. Em algumas plantas o catalisador está contido em vários reatores de pequeno diâmetro em paralelo. As principais reações durante a conversão do metanol são:



A extensão de cada reação depende das condições de processo.^[53] Entre 50 a 60% do formaldeído é formado pela reação exotérmica e o restante pela reação endotérmica. Monóxido e dióxido de carbono, formiato de metila, metano e ácido fórmico são os principais subprodutos. A síntese do formaldeído sobre catalisador de prata ocorre em condições estritamente adiabáticas, ocorrendo um aumento da temperatura na entrada da superfície catalítica. Água pode ser adicionada na alimentação para o controle da temperatura e nitrogênio pode ser adicionado na mistura metanol-ar do reciclo para diluir a mistura metanol-oxigênio. O tempo de vida do catalisador é muito variável e dependendo das condições de operação, a sua desativação pode ocorrer entre 2 e 8 meses de uso.^[9]

Processo via oxidação catalítica

A oxidação de metanol à formaldeído com catalisador de pentóxido de vanádio foi patenteada pela primeira vez em 1921, a seguir em 1933 foi patenteado o processo utilizando catalisador de óxido de ferro-molibdênio, que é utilizado até hoje. As propriedades do catalisador podem ser melhoradas com a adição de pequenas misturas de outros óxidos, suporte sobre metais inertes e métodos de preparação e ativação.^[29,53]

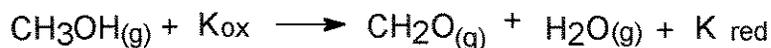
Este processo, conhecido como processo FORMOX, utiliza excesso de ar garantindo conversão completa e concentrações de metanol abaixo do limite de explosividade (6% vol. em ar).^[22,53]

O catalisador utilizado é granular, composto de ferro molibdênio $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ com um excesso de trióxido de molibdênio MoO_3 a fim de evitar a deficiência de molibdênio. A razão Mo/Fe se situa entre 1,5 a 3 sendo o valor 1,7 o mais utilizado.^[22,44]

O processo é exotérmico e ocorre sob pressão atmosférica a temperatura entre 232°C a 287°C. Acima de 425°C o catalisador perde seu componente ativo por sublimação que conduz à formação do molibdato de ferro molibdênio deficiente o que reduz a seletividade.^[9,55]

Devido ao uso, a razão Mo/Fe reduz-se gradualmente sendo o tempo de vida útil deste catalisador de aproximadamente 6-18 meses.^[29,55] Em presença de excesso de metanol, o catalisador torna-se inerte, requerendo uma alta pressão parcial de oxigênio para manter a sua atividade. Os principais subprodutos são: monóxido de carbono e éter dimetílico e pequenas quantidades de dióxido de carbono. A conversão do metanol é superior a 99% e o processo tem um rendimento entre 88 - 94%.^[29]

O mecanismo de reação no processo Formox é do tipo redox sendo descrito por uma reação em duas etapas na fase gasosa envolvendo a forma oxidada (K_{ox}) e a forma reduzida do catalisador (K_{red}).



K_{ox} = forma ativa do catalisador (molibdato férrico)

K_{red} = forma inativa do catalisador (molibdato ferroso)

Processo via Leito Fluidizado.

Em relação aos processos oxidativos, a alternativa do uso de um leito fluidizado elimina os pontos quentes, oferece um melhor controle de temperatura e permite uma operação contínua. Todavia o catalisador convencional $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-MoO}_3$ não pode ser utilizado neste processo devido à sua baixa resistência ao atrito. Estudos experimentais indicam que o catalisador convencional sobre sílica microesferoidal é o mais adequado para este processo. O gás fluidizado consiste de uma mistura de metanol e ar ou metanol, oxigênio e ar. A conversão total do metanol é de 98% a seletividade do catalisador para formaldeído varia de 90-98% dependendo da composição ferro-molibdênio do catalisador.^[23]

Atualmente existem diversos estudos sendo desenvolvidos sobre vários catalisadores de óxidos de molibdênio suportados, a fim de se encontrar um com uma resistência adequada para uso em leito fluidizado.^[10]

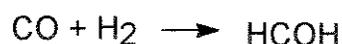
Processo via Oxidação de Hidrocarbonetos

O formaldeído também é produzido diretamente pela oxidação de hidrocarbonetos, metano butano propano e outros hidrocarbonetos alifáticos. Esta oxidação envolve uma reação controlada de um hidrocarboneto gasoso com ar ou oxigênio, seguido por um resfriamento abrupto e condensação dos produtos e subprodutos a fim de se realizar a separação do formaldeído. Metanol, metilal, acetaldeído, n-propanol, isopropanol, aldeído propiônico, acetona álcoois butílicos, carbono glicóis, são os principais subprodutos.^[26,69]

Sendo o metano o hidrocarboneto mais simples, era de se esperar a partir dele uma produção de formaldeído elevada sem a contaminação de subprodutos, porém sua oxidação parcial é extremamente difícil. As principais dificuldades são o controle da temperatura do processo, o controle da reação de decomposição térmica do formaldeído e da reação de oxidação do formaldeído^[41] e a grande reatividade do formaldeído em relação ao metano.^[26,69]

Hidrocarbonetos gasosos mais elevados podem ser oxidados em temperaturas muito mais baixas que a oxidação do metano. Mais de um tipo de hidrocarboneto pode ser oxidado, com ar, ao mesmo tempo. Um excesso de hidrocarbonos é utilizado para facilitar o controle da reação exotérmica. Os gases procedentes desta reação são resfriados e lavados com água, sendo esta solução enviada a um separador a fim de separar as frações de formaldeído e dos subprodutos. O formaldeído é concentrado e purificado para produzir a solução comercial e o restante é refinado em seus vários constituintes. Os processos de refinamento incluem fracionamento, destilação azeotrópica, destilação extrativa e extração líquido-líquido.^[69] Esta oxidação não seletiva e os processos de separação inviabilizam a obtenção do formaldeído por este método.

Processo via Síntese com monóxido de carbono e hidrogênio



Neste processo onde monóxido de carbono e hidrogênio são oxidados na presença de catalisador, pouca quantidade de formaldeído é produzida.^[31]

Processo via Metilal

Pode-se obter formaldeído e metanol pela decomposição do metilal em presença de ácido.^[31] O fato de o metilal ser usado principalmente como solvente químico, inviabiliza este processo, pois o metilal não tem aplicação prioritária como matéria-prima deste processo.

Processo via Decomposição do metanol

O metanol se decompõem em formaldeído e hidrogênio em um processo catalítico endotérmico. Este processo é inviável devido a inexistência de um catalisador que não permita que prossiga a decomposição do formaldeído formado em monóxido de carbono e hidrogênio.^[55]

1.4 Usos do Formaldeído

O mais simples dos aldeídos alifáticos apresenta grande importância tecnológica na indústria química moderna ao ser empregado na produção de inúmeros produtos indispensáveis para a população.

Devido à sua versatilidade química, o formaldeído encontrou novos usos ano após ano e a sua produção aumentou muito após a primeira guerra mundial.^[53,31]

Uma grande parte do formaldeído produzido é utilizado como intermediário na síntese de outros produtos. Durante a segunda guerra mundial, grandes quantidades de formaldeído foram utilizadas na manufatura de hexametilenotetramina (hexamine) para a fabricação de explosivos RDX.^[31]

O formaldeído é usado para sintetizar 1,4-butanodiol, trimetilenopropano, neopentil glicol, pentaeritrol, etileno glicol, isocianeto de metilenodifenil e piridinas. Componentes dos detergentes e agentes quelantes como ácido nitrilotriacético e ácido etilendiaminotetracético consomem grandes quantidades de formaldeído.^[29,31,53]

Os conhecidos plásticos poliacetálicos^[53] são produzidos pela polimerização de formaldeído.

Usa-se o formaldeído também para a manufatura de corantes, bronzeadores, agente de extração, alimentação de animais, perfumes, vitaminas, cosméticos, essências e síntese de medicamentos.^[53,69] Na agricultura, o formaldeído é utilizado na produção de fertilizantes que liberam o nitrogênio para o solo de forma gradativa. Pequenas quantidades de formaldeído são utilizadas em análises qualitativas e quantitativas.^[69]

Uma fração pequena da produção de formaldeído é utilizada sem processamento. Ele é usado de forma direta como inibidor de corrosão na indústria

metalúrgica desodorizador de ar, adicionado ao acabamento de espelhos, em eletrodeposição na indústria fotográfica, e na indústria de couro.^[31,53,69]

Um dos principais usos do formaldeído é como agente embalsamante e de preservação de tecidos animais. O formaldeído possui propriedades fungicidas e bactericidas destruindo bactérias, fungos, mofo, bolores e leveduras. Assim, ele encontra largas aplicações na higiene de hospitais, limpeza de equipamentos na ferramentaria industrial, na manufatura de antibióticos como a penicilina e estreptomicina.^[53,69]

A forma sólida^[31] do formaldeído também encontra viabilidade econômica. Esta forma sólida é um polímero de peso molecular variável conhecido como paraformaldeído e seu uso é limitado devido ao alto custo.^[31]

A maior quantidade de formaldeído é utilizada para a produção de resinas.^[53]

Resinas uréicas^[22,26,53] são produzidas pela reação controlada de formaldeído com uréia. São usadas em madeiras aglomeradas e adesivos para madeiras.

Resinas fenólicas^[22,26,29] são produzidas pela condensação de fenol com formaldeído. São usadas em madeiras compensadas e laminadas, discos de embreagens, lonas de freio, abrasivos, e como adesivo de fibras de vidro para isolamento térmico.

Resinas poliacéticas^[22] são obtidas da polimerização aniônica de formaldeído. Estas resinas possuem força e rigidez moderadas e são usadas para substituir metais em muitas aplicações como materiais à base de chumbo e componentes automotivos.

Resinas melamínicas^[22] são resinas térmicas produzidas da melamina e formaldeído e são usadas principalmente para superfícies aquecidas e também em laminados decorativos e tintas.

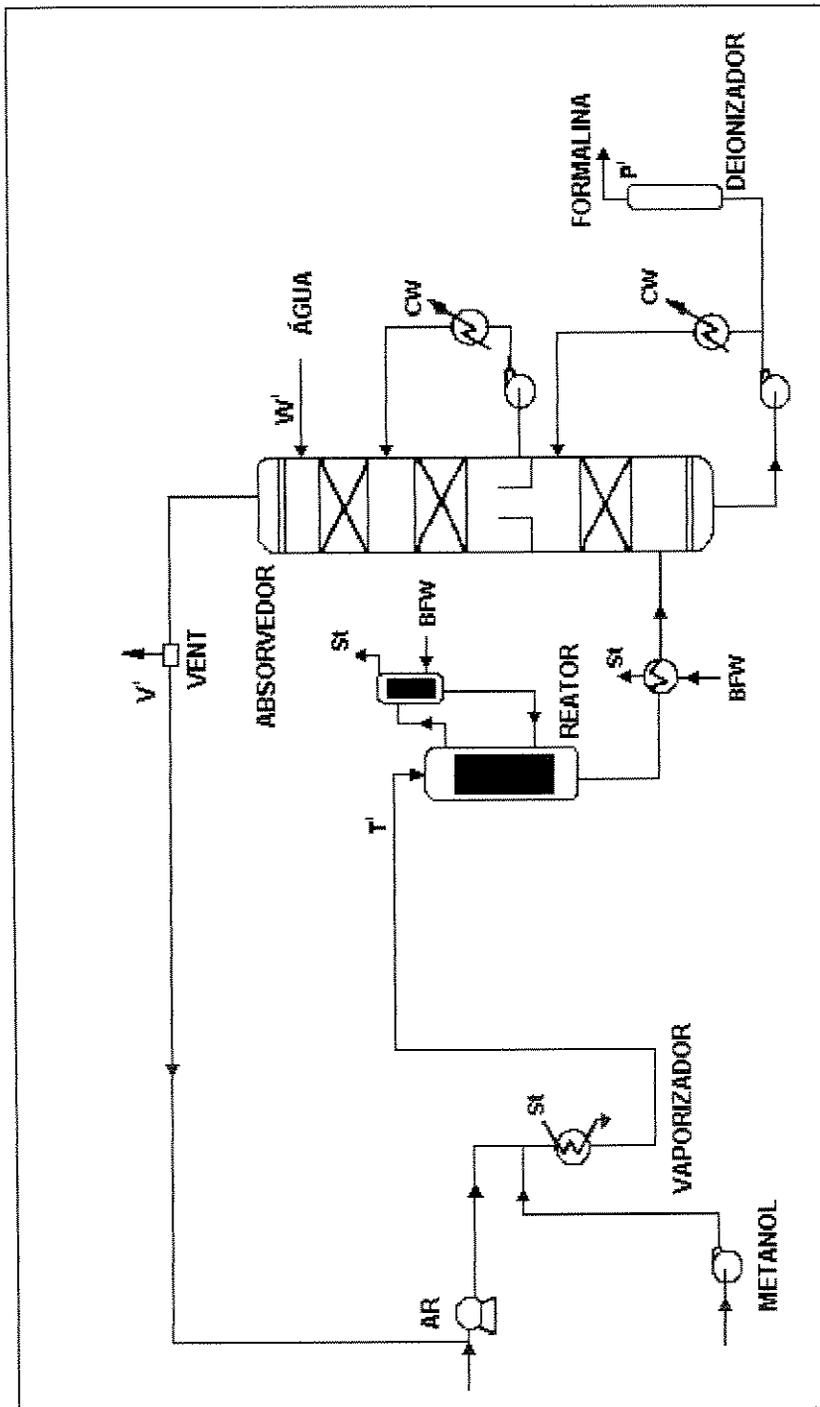
1.5 O Processo Industrial

É conhecido como processo Formox, já descrito anteriormente, e é o processo mais utilizado para a obtenção do formaldeído devido à sua produção elevada com baixas concentrações de metanol. Além disso o catalisador de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 - \text{MoO}_3$ possui elevada atividade e seletividade para a reação desejada, elevada resistência ao envenenamento e longa vida útil. A instalação experimental utilizada neste estudo assemelha-se a este processo o que permite um exame mais detalhado do mesmo.

1.5.1 Fluxograma do Processo Formox.

A Fig.1.1 mostra o fluxograma do processo Formox.

Figura 1.1 — Fluxograma do processo FORMOX



Basicamente neste processo, metanol é misturado com ar mais o gás de reciclo em um vaporizador aquecido. A mistura efluente do vaporizador é conduzida para o topo de um reator. O reator típico deste processo consiste de uma carcaça de 2,5m de diâmetro contendo tubos curtos verticais de 1 a 1,5m de comprimento

preenchidos com o catalisador. A mistura reagente, ao atravessar os tubos, transfere o calor de sua reação para um óleo térmico que circula por entre os tubos. Esta energia é utilizada para produzir vapor de 25 atm.

Ao deixarem o reator, os gases passam por um trocador de calor e em seguida entram em uma torre absorvedora. A concentração final de formaldeído é regulada pela quantidade de água que entra pelo topo da coluna. O produto final retirado na base da coluna contém 55% de formaldeído e 0,5 - 1,5 % de metanol e posteriormente é usado no preparo da formalina..

O resíduo gasoso que deixa o topo da coluna é composto de N_2 , O_2 e CO_2 e uma pequena porcentagem de substâncias combustíveis como o éter dimetílico, monóxido de carbono, metanol e formaldeído. A incineração deste resíduo para a produção de vapor não é viável economicamente. Devido ao aumento das exigências ambientais, foram desenvolvidos métodos alternativos para reduzir a emissão destes gases para a atmosfera. Com a adição de combustível eles podem ser incinerados termicamente ou podem ser oxidados em um reator catalítico.^[22,26,29,53]

1.5.2. Condições Operacionais do Processo Formox

A Tabela 1.1 apresenta as condicionais do processo Formox.

Tabela 1.1 - Condições operacionais do processo Formox. [22,53,55,]

Produção	4,5 x 10 ⁷ kg/ano (formalina 37%)
Catalisador	Ferro-Molibdênio MoO ₃ /Fe ₂ (MoO ₄) ₃ = 1,5-3,0
Vida do catalisador	12-15 meses
Pressão no reator	1 atm.
Temperatura no reator	232 - 287°C
Alimentação	6% volume de metanol
Conversão	98.4%
Rendimento	94.4%
Perda de catalisador	135 g/t
Eletricidade	230 kW.h/t

1.5.3 Catalisador Industrial

É formado por uma mistura de molibdato férrico Fe₂(MoO₄)₃ e óxido de molibdênio MoO₃. Possui alta atividade, seletividade, resistência mecânica e longo tempo de vida. [28,44]

Diversos estudos já foram realizados sobre as reações de oxidação que utilizam este catalisador. Tejada [61,62] estudou a substituição do nitrogênio por vapor de água na oxidação parcial do metanol. Costa [14] fez um estudo do efeito da água na oxidação catalítica de etanol para acetaldeído visando a redução de VOCs. Destacam-se também as pesquisas relacionadas com as características do catalisador como: o desenvolvimento de novas formulações para seu preparo, modificações ou introdução de componentes em sua composição [39], análise de sua estrutura através de métodos de caracterização específicos, estudos da sensibilidade da reação em relação à estrutura [60]. A desativação, atividade [36] e participação de cada componente do catalisador na reação de oxidação [44] também tem sido alvo de muitos trabalhos.

A Tabela 1.2 apresenta as principais características do catalisador comercial.

Tabela 1.2 - Características do catalisador $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ - MoO_3 comercial.^[36]

Fornecedor	Harshaw Filtrol
Forma	Pellets 3.2 mm
Fe	9,6%wt
Mo	57,8% wt
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	50% wt
MoO_3	50% wt
Si	30-300 ppm
Al	100-1000 ppm
Diâmetro médio dos poros	$2,0 \times 10^{-7}$ m
Densidade do sólido	4013 kg/m^3
Densidade aparente do leito	1218 kg/m^3
Área BET	$3860 \text{ m}^2/\text{kg}$

1.6 Modelo de reação de oxidação

O aspecto cinético da reação de oxidação do metanol à formaldeído já foi alvo de diversos estudos por vários pesquisadores.

Todos os resultados experimentais^[4,36,43,56] podem ser explicados com base no mecanismo redox proposto por Mars e van Krevelen para a oxidação de substâncias orgânicas catalisadas por óxidos metálicos. Por este mecanismo, a reação de oxidação do metanol ocorre em duas etapas. Na primeira etapa o metanol reage com o oxigênio adsorvido na superfície do catalisador e em seguida a superfície é reoxidada pelo oxigênio gasoso.

Este mecanismo foi utilizado por alguns autores^[8,27,33,49] para o ajuste de dados com a presença de água na alimentação, destacando-se o trabalho de

Santacesaria e Morbidelli ^[54] que introduziu no modelo a constante de adsorção da água, de acordo com o modelo de Langmuir.

Piccoli ^[49] em seu trabalho, utilizou juntamente com o mecanismo de óxido-redução, o formalismo cinético de Hougen-Watson baseado na teoria de adsorção de Langmuir e adaptada por Hinshelwood.

Holstein ^[33] descreveu a expressão da taxa de oxidação de metanol a formaldeído com e sem a presença de água, pelo modelo da lei da potência (power law).

O mecanismo de oxidação do metanol à formaldeído no processo FORMOX é descrito por uma reação em duas etapas na fase gasosa conforme descrito na página 8.

1.7 Reagentes e produtos

No processo industrial, a oxidação do metanol para a produção de formaldeído utiliza o oxigênio do ar.

1.7.1 Metanol

O metanol CH_3OH também conhecido como álcool metílico ou carbinol é o primeiro e mais simples da série dos álcoois alifáticos e uma das mais importantes matérias primas entre as substâncias químicas. É um líquido polar, de odor característico, incolor, neutro, miscível em água, álcoois, éteres e outros solventes orgânicos e é levemente solúvel em gorduras e óleos. Devido à sua polaridade, ele dissolve muitas substâncias inorgânicas e sais. ^[18]

Sua reatividade é determinada pelo grupo funcional hidroxil. As reações ocorrem pela quebra da ligação C-O ou O-H e são caracterizadas pela substituição do -H ou -OH.

A Tabela 1.3 apresenta as principais propriedades físicas do metanol.

Tabela 1.3 - Propriedades Físicas do Metanol.

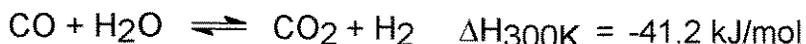
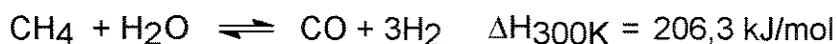
Peso molecular	32,042 g/mol
Densidade do líquido (101.3 kPa, 25°C)	0,78664 g/cm ³
Pressão crítica	8,097 MPa
Temperatura crítica	239,49 °C
Volume crítico	117,9 cm ³ /mol
Temperatura de solidificação (101.3 kPa)	-97,68 °C
Calor de fusão (101.3 kPa)	100,3 kJ/kg
Temperatura de ebulição (101.3 kPa)	64,70 °C
Calor de vaporização (101.3 kPa)	1128,8 kJ/kg
Entalpia padrão de formação do gás (25°C, 101.3 kPa)	-200,94 kJ/mol
Calor específico do gás (25°C, 101.3 kPa)	44,06 J mol ⁻¹ K ⁻¹
Viscosidade do gás (25°C)	9,68 x 10 ⁻³ mPa.s
Limites de explosividade no ar	6 -37 vol%
Temperatura de ignição	470 °C

Metanol líquido é completamente absorvido pelo aparelho gastrointestinal e pela pele. O metanol tem uma ação irritante sobre os olhos, pele e mucosas humanas, sendo que os valores onde o odor é detectável se encontram entre 1500 e 5900 ppm.^[18] Se o vapor de metanol concentrar-se nos pulmões em concentrações superiores a 70-80%, acumula-se no corpo na forma de ácido fórmico levando a uma hiperacidez do sangue responsável pelo envenenamento por metanol. A dose letal se encontra entre 30 ml e 100 ml por kg de peso corporal.^[18]

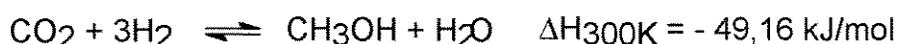
O processo mais antigo para a produção industrial do metanol era via carbonização da madeira. Outros processos como a oxidação de hidrocarbonetos e

a produção como subproduto da síntese de Fischer-Tropsch, não tem importância atualmente. O metanol é produzido em escala industrial pela conversão catalítica do gás de síntese a baixa pressão. Este processo é subdividido em três etapas:

a) Produção do gás de síntese através do gás natural.



b) Síntese do metanol



c) Separação do metanol da fase gasosa.

Aproximadamente 70% do metanol produzido é usado na síntese química em ordem de importância: formaldeído, metil-terc-butil-éter (MTBE), ácido acético, metilmetacrilato e dimetil tereftalato. O restante é usado como combustível no setor de energia na substituição para os derivados de petróleo.

Metanol também é usado em sistemas de refrigeração, como protetor natural de tubulações de gás contra a formação de hidratos gasosos a baixas temperaturas, agente de absorção e em misturas de solventes.

O metanol também exerce um atrativo para a agricultura ^[15] como um meio de aumentar a fotossíntese e reduzir a foto-respiração de algumas plantas de crescimento lento como o melão e o algodão.

A firma Toyo Engineering Corp. desenvolveu um novo processo de síntese do metanol que custa 5-6% menos que o usual em termos de construção e utiliza 7-8% menos de energia, reduz a perda de carga de 5 bar para 0,5 bar e permite um sensível scale-up da produção diária. As inovações deste processo são na forma de

contato dos reagentes com o catalisador e em um sistema de remoção de calor da reação localizado dentro do leito catalítico. ^[42]

1.7.2 Formaldeído

Formaldeído ou aldeído fórmico $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$, é o primeiro da série dos aldeídos alifáticos ^[22,29]. Ele ocorre na natureza e é formado a partir de materiais orgânicos por processos fotoquímicos na atmosfera. Ele é também um produto metabólico importante das plantas e animais (inclusive humanos) onde ocorre em baixas concentrações. Também é formado quando algum material orgânico sofre combustão incompleta, além disso o formaldeído também é encontrado em gases de combustão como: veículos automotivos, queima de plantas, caldeiras aquecidas à gás e fumaça de cigarro. ^[53]

Em temperaturas ordinárias o formaldeído é ligeiramente mais pesado do que o ar; é também imediatamente solúvel em água, álcoois e outros solventes polares e apenas moderadamente solúvel em solventes apolares. ^[22,29,69] O calor de solução em água e álcoois alifáticos menores é de aproximadamente 63 kJ/mol. ^[29]

Formaldeído é notavelmente reativo e versátil como intermediário químico. É usado na forma de monômero anidro, soluções, polímeros e derivados. Sofre uma variedade de reações químicas como: decomposição, polimerização, redução e oxidação, adição, condensação e formação de resinas. ^[53]

O gás puro e seco é relativamente estável entre 80-100°C e comporta-se como um gás ideal, mas polimeriza-se em temperaturas mais baixas. ^[29,53] Traços de impurezas polares como ácidos, álcalis e água aceleram a polimerização. O formaldeído é bastante estável. A decomposição sem catalisador é muito lenta abaixo dos 300°C.

O formaldeído líquido polimeriza-se em temperaturas em torno de -80°C . Em baixas temperaturas o formaldeído líquido é miscível em todas as proporções com vários solventes orgânicos apolares.^[69]

O formaldeído gasoso anidro é altamente solúvel em água, e em fase líquida ele reage rapidamente com água para formar o hidrato metileno glicol HOCH_2OH e seu oligômero poli(oximetileno)glicol $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ($n=1-8$). Também uma pequena quantidade de hemiformal e ácido fórmico são produzidos.^[22,53]

Algumas propriedades físicas do formaldeído são apresentadas na tabela 1.4.

Tabela 1.4 - Propriedades físicas do formaldeído^[22,53]

Peso molecular	30,026
Temperatura de ebulição	$-19,2^{\circ}\text{C}$
Temperatura de fusão	-117°C
Temperatura crítica	135°C
Pressão crítica	65 atm
Temperatura de ignição	430°C
Limites de explosividade em ar	7-73 % vol
Entalpia de formação (25°C)	$-115,9\text{ kJ/mol}$
Capacidade calorífica específica C_p , 25°C	$35,42\text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Ao longo deste século em que o formaldeído tem sido usado, não se notou nenhum dano maior à saúde humana devido à exposição de pessoas a ele a não ser em casos de um contato mais intenso.^[53]

Em temperaturas ordinárias o formaldeído é um gás incolor com um odor pungente e sufocante, extremamente irritante para as mucosas e membranas dos olhos nariz e garganta, O formaldeído é venenoso por inalação ou ingestão. As soluções são irritantes para a pele e pode causar queimaduras nos olhos. A ingestão de soluções irrita e inflama a boca, garganta e estômago causando

náuseas e vômitos. O odor pungente do formaldeído pode ser detectável por pessoas expostas a concentrações inferiores a 0,05 ppm.^[22]

A dose letal^[25] para o ser humano é 0,5-5 g/kg. Os casos mais graves de exposição conduzem à dificuldades de respiração, edema pulmonar, hipotensão e hipotermia conduzindo a um colapso cardiovascular. Letargia, convulsões e coma também podem ser observados.

Até hoje não existem dados que imputem ao formaldeído efeitos mutagênicos, teratogênicos e carcinogênicos no homem nas concentrações toleráveis pelo ser humano.^[53]

1.7.2.1. Formalina

Formaldeído monomérico e anidro não é viável economicamente.^[29]

Soluções comerciais de formaldeído contém uma pequena quantidade de metanol como resultado da conversão incompleta do metanol durante a produção de formaldeído. A quantidade de metanol presente depende do processo de produção empregado.^[53] A presença de metanol é desejável em soluções aquosas contendo mais que 30% de formaldeído porque ele atua como inibidor da precipitação polímeros insolúveis, que se formam nas soluções ao longo do tempo e particularmente sob baixas temperaturas.^[31,53,69]

O formaldeído é principalmente comercializado na forma de solução aquosa em concentrações entre 37 a 50% por peso de formaldeído dissolvido. A solução mais comum de formaldeído comercial é o padrão de 37% em peso de solução com 1 a 7% de metanol como estabilizador.^[22,29,31,53,69] Foi na Europa inicialmente que a solução padrão de 37% em peso de formaldeído foi conhecida pelo nome comercial de “formalina” e “formol”, e era geralmente descrita como 40% de formaldeído.^[69]

Para grandes escalas industriais o formaldeído é comercializado na forma de baixo metanol (não inibido) com menos de 1% de metanol e alto metanol (inibido). Todo o formaldeído contendo não menos do que 37% de formaldeído com a adição de metanol para prevenir a polimerização é conhecido como U.S.P. Formaldeído.

Tabela 1.5 - Propriedades físicas da formalina ^[22]

	USP		Baixo-Metanol		
Formaldeído (% peso)	37,1	37,1	37,1	44,1	50,3
Metanol (% peso)	7,0	11,0	0,9-0,13	0,9-0,13	0,9-0,13
Acidez (% peso)	0,012	0,012	0,012	0,02	0,018
Ferro (ppm)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Turbidez, Hellige	1,5	1,5	2	2	2
Cor	5	5	5	5	5
Densidade (g/cm³), 18°C	1,10	1,09	1,11	1,12	1,13
Viscosidade (cP), 25°C	2,5	2,6	2,0	1,7	1,6
Calor específico (cal/g.°C)	0,8	0,8	0,8	0,7	0,7
Ponto de flash (°C)	69	60	83	80	79

Em geral, as soluções de formaldeído comercial são de alta pureza e satisfazem as rigorosas especificações do produto. Elas são claras, incolores e possuem o odor pungente e característico do formaldeído.^[69]

As soluções de formaldeído devem ser armazenadas e transportadas, em temperaturas adequadas, dentro de containers construídos de aço inox, alumínio ou resina de poliéster.^[53] Mantidas as condições ideais de armazenamento e transporte, evita-se mudanças nas soluções que deterioram a qualidade do produto. As principais mudanças que podem ocorrer no formaldeído armazenado são as seguintes:

a) Polimerização e precipitação de polímeros.

b) A reação de Canizzaro, envolvendo uma molécula de formaldeído para ácido fórmico e redução de outra para metanol.

c) Formação de metilal: $\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2(\text{OCH}_3)\text{OH}$



d) Oxidação para ácido fórmico:



e) Condensação para hidroxialdeídos e açúcares.

1.8 Catalisador

Na década de trinta, as pesquisas de Adkins e Peterson^[1], evidenciaram o bom desempenho do catalisador mássico de óxido de ferro e óxido de molibdênio na obtenção de formaldeído através da oxidação de metanol. Nos anos subseqüentes, a alta atividade e seletividade deste catalisador justificaram novos estudos e o subseqüente uso generalizado dele na produção industrial do formaldeído via oxidação do metanol.

1.8.1 Preparo

O método de preparo consiste na precipitação ou coprecipitação de um sal ou óxido de ferro com o molibdato; separação e lavagem do precipitado, extrusão, secagem, e por fim o tratamento térmico.^[34,44]

As variáveis que influenciam a atividade catalítica são: temperatura de precipitação, pH final, razão atômica Mo:Fe, e tempo e temperatura de

calcinação.^[44,58] O tratamento térmico influencia a área superficial do catalisador, bem como a seletividade e sua atividade química e catalítica.^[6,52,66]

Swarnakar^[36] estudou o efeito da temperatura e tempo de calcinação sobre a seletividade em formaldeído na transformação de metanol sobre catalisadores de ferro-molibdênio preparado e comercial, e concluiu que a temperatura de calcinação não deve ultrapassar a 400°C e a duração de duas horas.

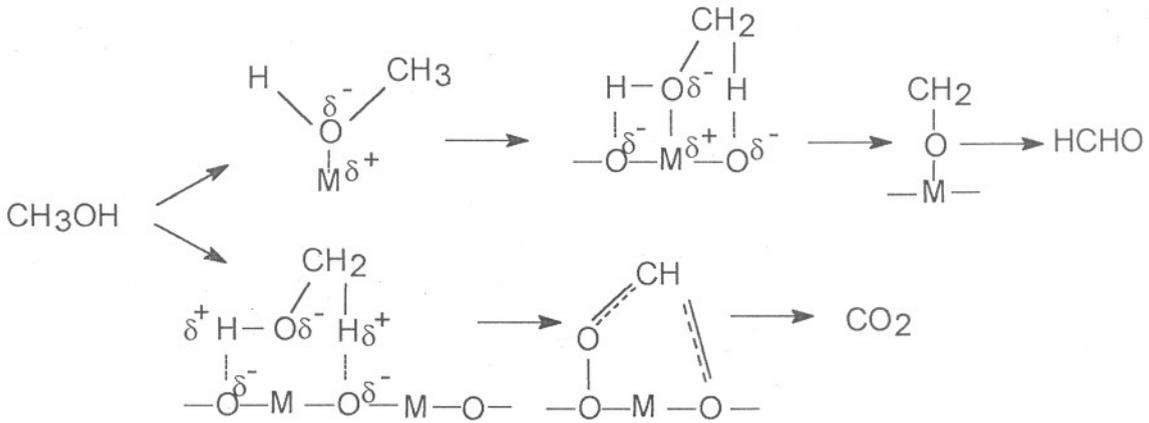
1.8.2 Propriedades dos Componentes

A estrutura física deste catalisador já foi muito pesquisada conduzindo a algumas conclusões sobre a função de seus componentes. Devido a ausência de dupla ligação no molibdato férrico, ele é inativo para a oxidação seletiva.^[44] Ele atua como um estabilizador das reações,^[28] e é o agente de transferência do oxigênio e da água entre a superfície e a fase gasosa.^[66,67] A presença de Fe³⁺ aumenta a concentração de sítios de adsorção de metanol facilitando a desidroxilação da superfície.^[2,3,44] A presença do Fe³⁺ dificulta a redução do Mo⁶⁺, que é o responsável pela seletividade, e aumenta a capacidade do oxigênio da estrutura de participar do processo de oxidação.^[2,44]

A atividade e seletividade do trióxido de molibdênio, esta associada à dupla ligação, que remove dois hidrogênios de cada molécula de metanol, e à sua coordenação octaédrica.^[2,3,11,21,64,44,68] O ion Mo⁶⁺ proporciona sítios específicos para a quimissorção do metanol direcionando a oxidação para formaldeído.^[44]

Foi encontrada uma relação entre a atividade catalítica e a acidez da superfície neste catalisador.^[44] Uma interação ácido-base entre a superfície catalítica e a substância orgânica a ser oxidada tem um importante papel na oxidação seletiva e a combinação de metais contribui para modificar as propriedades ácido-básicas.^[3] O MoO₃ é o componente mais ácido. Quando a acidez não existe ou foi destruída, o catalisador é praticamente inativo. Esta acidez catalítica é devida a sítios de Lewis,^[3,44] que são receptores de par de elétrons de

força ácida variável. A molécula de metanol, devido à sua alta eletronegatividade, possui características elétron-doadora ou elétron-receptora, podendo ser atacada por sítios ácidos, formando formaldeído ou por sítios básicos produzindo dióxido de carbono.^[3]



As propriedades ácidas são necessárias, mas não suficientes para a produção de formaldeído. Também é necessária a capacidade de oxidação intrínseca do catalisador, bem como a capacidade de ativar a molécula de metanol. Se o catalisador possuir propriedades ácidas muito acentuadas, o formaldeído produzido é ativado pelo sítio ácido e é oxidado a ácido fórmico.^[3]

1.8.3 Desativação

A desativação de um catalisador industrial é o decréscimo de sua atividade e ou seletividade em relação ao catalisador fresco. Além disso, em muitos casos práticos, o catalisador deve ser descartado por razões que não são devidas à desativação como o aumento da queda de pressão no leito catalítico durante a seu uso na planta.^[45]

As principais causas de desativação de catalisadores sólidos para reações heterogêneas são: envenenamento químico, deposição de coque, sinterização térmica e química, reações no estado sólido e a perda de componentes ativos (volatilização).^[45,46]

Pelo fato de serem constituídos, na maioria dos casos, por óxidos metálicos, estes catalisadores são resistentes ao envenenamento. Conseqüentemente, o envenenamento pode ser negligenciado como a principal causa da desativação. Da mesma maneira, a sinterização química pode ser negligenciada neste tipo de catalisador.^[46]

Assim, a sinterização térmica, reações no estado sólido e a perda de componente ativos são as principais causas da desativação, no caso dos óxidos metálicos.^[46]

A sinterização térmica tem relevância nos processos oxidativos de alta exotermicidade das reações. Devido a troca de calor insuficiente, surgem pontos quentes e gradientes de temperatura ao longo do leito catalítico, além de altas temperaturas no centro das partículas catalíticas.^[46]

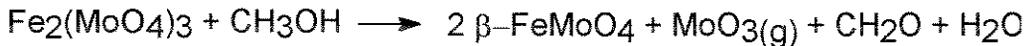
As reações no estado sólido podem induzir uma parcial ou total transformação da fase ativa em uma fase sólida inativa ou menos ativa, devido a interações químicas entre a fase ativa e outro componente do catalisador.

A perda de componentes ativos ocorre quando existe um composto volátil no sistema. Ele pode pertencer a fase ativa do catalisador fresco, ou pode ser formado durante o uso do catalisador através de alguma reação no estado sólido.^[45,46]

A natureza da desativação do catalisador de Fe-Mo é a decomposição da fase ativa, molibdato férrico, em uma fase inativa, o molibdato ferroso,^[36] sendo o gradiente desta transformação a volatilização e sinterização do trióxido de molibdênio nos pontos sobreaquecidos do leito.^[36,46,50] Simultaneamente, a superfície catalítica também decresce.^[51]

A decomposição do molibdato férrico é um fenômeno de superfície e a perda de atividade pode ser atribuída a mudanças na superfície catalítica.^[36,51]

O catalisador novo é uma mistura de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ e MoO_3 , possuindo uma coloração amarelo esverdeada. Nos pontos quentes a coloração é marrom-avermelhada pela presença de $\beta\text{-FeMoO}_4$ e $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A volatilização do MoO_3 e altas concentrações de metanol conduzem à redução do $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$:



A formação de $\beta\text{-FeMoO}_4$ é devida ao fato de que a redução do $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ é muito mais fácil do que a reoxidação do $\beta\text{-FeMoO}_4$, apesar do excesso de oxigênio na alimentação.

Durante a reoxidação, o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é formado:



O resultado desta rede de reações é a lenta acumulação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nas regiões de sobreaquecimento, e a volatilização do MoO_3 . Está provado que o $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ é mais ativo do que a $\beta\text{-FeMoO}_4$ [36,46] e que a seletividade para formaldeído no $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é baixa. [46]

Assim, as principais causas da desativação são a acumulação de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nas camadas externas do catalisador reduzindo a atividade, e a volatilização e subsequente condensação do MoO_3 em regiões mais frias do leito catalítico aumentando a queda de pressão do leito. Além disso a volatilização do MoO_3 favorece a formação do $\beta\text{-FeMoO}_4$ conduzindo ao $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por reoxidação. [46]

1.9 Subprodutos

A ocorrência de reações paralelas, produzindo subprodutos indesejados, está relacionado às condições operacionais, ao grau de envelhecimento do catalisador e à desativação do mesmo.

O estudo da oxidação do metanol à formaldeído na faixa de temperatura de 170°C a 367°C, realizado por Edwards e outros,^[19] demonstrou que a quantidade de subprodutos é maior em temperaturas mais baixas.^[11,54] Temperaturas acima de 250°C impedem a formação de uma grande quantidade de subprodutos.^[54,61] Em temperaturas mais elevadas, a desorção do formaldeído e a desidrogenação do metanol ocorrem mais rapidamente, melhorando a seletividade para formaldeído.^[19] As seletividades para dimetoximetano, e éter dimetílico decrescem com o aumento da conversão de metanol.^[33]

A Figura 1.2 mostra as possíveis reações do metanol e formaldeído.

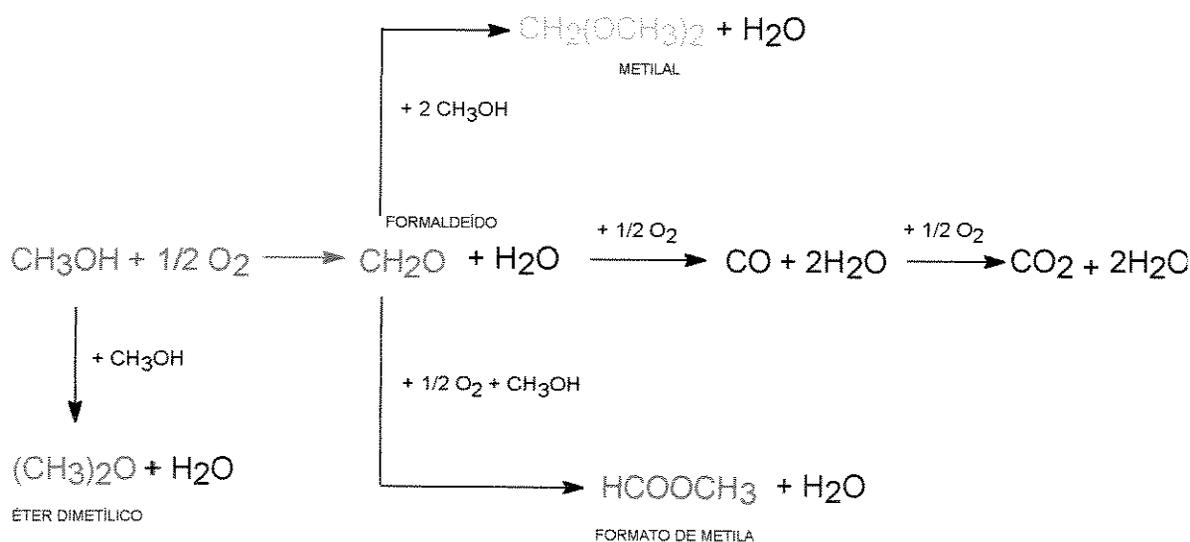


Figura 1.2. Rede de reações do metanol e formaldeído

1.10 Efeito da adição de água no processo de oxidação

A influência da água na reação de oxidação do metanol à formaldeído têm sido intensamente estudada nos últimos anos.

Várias pesquisas mostram que a água exerce um efeito inibidor sobre a taxa de reação devido a sua adsorção pelos sítios da superfície catalítica,^[14,22,26,27,49,51]

sendo o próprio formaldeído um inibidor, uma vez que também é adsorvido na superfície do catalisador.^[43,47] A adsorção competitiva entre os reagentes, pode ser explicada em termos da basicidade mais intensa da água em relação ao metanol.^[47] Gai e Labun,^[28] concluíram que a presença da água favorece a desorção do formaldeído. O estudo da adsorção competitiva revela que o formaldeído adsorvido é rapidamente deslocado pela água. Isto sugere que a água e o formaldeído adsorvem no mesmo tipo de sítio no MoO_3 . A água e o metanol podem ser deslocados um pelo outro. Além da água, o metanol pode reprimir a adsorção do formaldeído.^[10]

Outros estudos demonstraram também o efeito inibidor da água sobre as taxas das reações paralelas, reduzindo a formação de produtos secundários e melhorando a seletividade.^[10,20,33]

Pernicone et al^[47] demonstraram que o efeito inibidor da água é mais acentuado em baixas pressões parciais de água.

Tejada^[61,62] demonstrou que o efeito inibidor da água pode ser compensado com um aumento na temperatura de reação em torno de 25°C sem prejuízo da seletividade.

Na presença de vapor de água, o MoO_3 tem a sua volatilidade aumentada devido a formação do $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$.^[50]

Capítulo 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo, são apresentados os fundamentos teóricos básicos da Engenharia das Reações Químicas, necessários para o estudo das reações catalíticas heterogêneas. Apresentam-se os conceitos gerais sobre o reator utilizado neste estudo, bem como uma descrição dos métodos utilizados para a interpretação e tratamento dos dados cinéticos, e também do método para a determinação da expressão da taxa.

2.1 Reator Tubular de Leito Fixo

O reator tubular de leito fixo é utilizado na maioria das reações heterogêneas, envolvendo fases sólida e gasosa, da química orgânica.^[16,35]

O reator tubular ideal se caracteriza por operar de forma contínua, apresentando um escoamento em regime permanente e ordenado dos elementos fluidos em uma direção espacial escolhida, considerando-se desprezíveis os efeitos difusivos longitudinais, tanto para o transporte de massa como de calor devido às condições praticamente isobáricas e isotérmicas.

O reator tubular de leito fixo, mostra-se muito adequado para amostragens e análises, uma vez que altos níveis de conversões podem ser obtidos e não existe a necessidade de separação dos produtos do catalisador.^[70] Ele também se mostra bastante flexível em situações onde se deseja confrontar variações na qualidade ou quantidade da alimentação, pois pode ser operado com tempos espaciais diversificados.^[32]

Sob o ponto de vista da variação da taxa, 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. Sendo a taxa de reação função da concentração, a validade desta hipótese é limitada para baixas conversões do reagente limite. Quando grandes conversões estão envolvidas e a variação da taxa é alta, o reator é considerado do tipo integral.

A equação de projeto do reator tubular de leito fixo é obtida através um balanço de massa em estado estacionário em um elemento diferencial do reator.

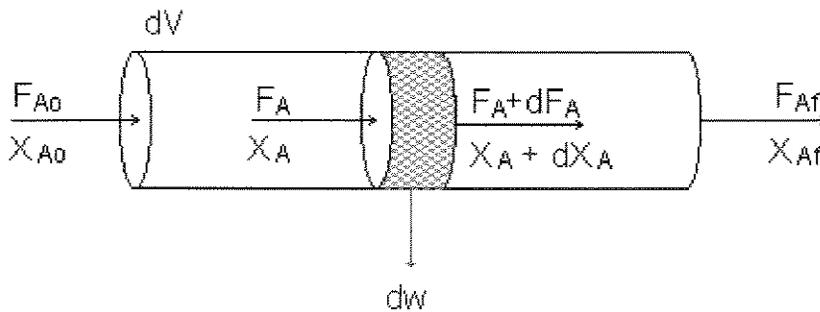


Figura 2.1 Elemento diferencial de um reator tubular

ENTRADA - SAÍDA + GERAÇÃO = ACÚMULO

$$F_A - (F_A + dF_A) + (r_A') dW = 0$$

$$F_A - (F_A - F_{A0} dX_A) + (r_A') dW = 0$$

$$F_{A0} dX = - (r_A') dW$$

$$\boxed{\frac{W}{F_{A0}} = \int_{X_{A0}}^{X_A} \frac{dX_A}{-r_A'}} \quad (2.1)$$

onde:

W = massa do catalisador [g]

F_{A0} = vazão de entrada do reagente limite [$N_{\text{metanol}} / \text{min}$]

dX = variação diferencial da conversão do reagente limite.

r_A' = taxa de desaparecimento do reagente limite [$N_{\text{metanol}} / g_{\text{cat}} \cdot \text{min}$]

X_A = conversão do reagente limite.

2.2 Efeitos de transferência de massa e calor

Durante uma reação catalítica heterogênea, atuam tanto processos físicos como químicos. Para os catalisadores porosos, as etapas físicas compreendem a transferência de massa entre a fase gasosa e a superfície do catalisador, e o processo de difusão no interior dos poros. Adsorção, reação e desorção são processos de caráter químico.

Os estudos da catálise heterogênea visam avaliar os catalisadores e assegurar modelos cinéticos para os sistemas de reações. Assim, é fundamental que as informações obtidas reflitam a atividade e seletividade no estado estacionário.

Os efeitos de difusão de massa e calor interfacial ou interno e a não isothermicidade nos perfis de temperatura radial e axial, da fase gasosa e do leito; tendem a distorcer os dados obtidos dificultando a análise subsequente.^[7]

Assim, a obtenção de dados cinéticos experimentais representativos exige a minimização dos efeitos da transferência de massa e os efeitos de transferência de calor intra e interfase.

Quando a resistência à transferência de massa é maior do que a da reação química, os processos difusionais limitam a taxa de reação. A altas temperaturas esta influência pode ser significativa. A difusão interna nos poros depende da

estrutura e do tamanho das partículas do sólido e dos possíveis gradientes de temperatura no interior da partícula. A difusão externa ocorre nos espaços e canais entre as partículas. A resistência à difusão interna nos poros pode ser minimizada pela redução do tamanho das partículas sólidas e por adequadas condições de operação. ^[16]

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

Para os gradientes radiais de temperatura serem reduzidos é preciso que a relação entre o diâmetro da partícula e o diâmetro do tubo esteja em torno de 0.10. ^[38] Os gradientes axiais podem ser minimizados utilizando leito de comprimento pequeno e operando em condições de baixo tempo de residência.

2.3 Interpretação de dados cinéticos.

Num reator de fluxo contínuo, as variáveis que podem ser fixadas independentemente são: temperatura, pressão, composição dos reagentes e a vazão volumétrica da alimentação. A variável dependente é o grau de conversão. A relação entre a massa de catalisador e a vazão volumétrica da alimentação, W/F , é o tempo espacial modificado

Como visto na equação (2.1), W/F_{A_0} é a variável independente para reatores de fluxo contínuo que é definido como do tempo espacial modificado, ^[13] referida ao reagente limite.

Os dados experimentais podem ser analisados pelo método diferencial ou pelo método integral.

Pelo método diferencial a taxa de reação é avaliada pela diferenciação da curva do tempo espacial modificado em função da conversão.^[35] Este método requer um número maior de dados experimentais para evitar incertezas na inclinação da curva, as quais podem induzir a grandes erros nas taxas calculadas. Através de um modelo de reação, este método ajusta a variação da taxa de reação com a concentração do reagente limite, medindo a taxa diretamente, e é utilizado quando conversões pequenas estão envolvidas.^[13,17]

A análise pelo método integral, consiste em se obter uma expressão para a taxa de reação (r_A) baseada em um modelo proposto e na estequiometria da reação. Esta expressão é substituída na equação de projeto e em seguida integrada analítica, se possível, ou numericamente para as condições de escoamento.^[35] Indicado para processos com altas conversões.^[13,17]

2.4 O Método de Temkin

As reações na superfície catalítica, são de natureza complexa porém sua descrição deve ser fundamentada em um modelo simplificado de reação, o qual deve refletir as principais características do fenômeno e resultar em uma expressão matemática que represente bem os dados cinéticos.

Para determinação do modelo de reação e da equação da taxa, será utilizado o método de Temkin.^[63]

O método de Temkin é baseado na condição de estado estacionário e na rota de reação complexa. Considera ainda, que o fenômeno de adsorção segue o modelo de adsorção de Langmuir.

O modelo de adsorção de Langmuir supõe que a superfície do adsorvente é energeticamente uniforme, cada sítio acomoda uma única molécula do adsorbato,

não há interação entre as moléculas adsorvidas, a adsorção é localizada e ocorre por colisão das moléculas da fase gasosa com os sítios vazios.

A condição de estado estacionário, pressupõe que a concentração de todas as espécies na superfície do catalisador não varia com o tempo.

Uma **reação complexa** consiste de um conjunto de diferentes reações elementares ocorrendo conjuntamente e relacionadas umas às outras através de espécies participantes em comum. O resultado de uma reação complexa é uma ou várias equações estequiométricas, denominadas equações químicas globais, contendo apenas os reagentes e produtos finais. As equações químicas de reações elementares, contém outras espécies, denominadas **intermediários**, que não aparecem nas equações globais

Para realizar a análise cinética da reação complexa, suas reações elementares são agrupadas em etapas ou estágios. Um estágio é um par de reações reversíveis ou uma única reação reversível. Tais etapas são chamadas de etapas simples.

As equações químicas globais são combinações lineares das equações químicas dos estágios, isto é, elas são obtidas pela adição das equações químicas dos estágios multiplicadas por certos números denominados números estequiométricos. Estes números (positivo, negativo ou zero) devem ser escolhidos de forma que as equações globais apresentem todos os reagentes e produtos e não contenham nenhum intermediário. O conjunto de número estequiométricos produzindo uma equação global é chamado de **rota de reação** simbolizado por $N^{(p)}$ onde N indica o número da rota. Se existir uma rota que não resulte em transformação química, é chamada de rota vazia. O número N se estabelece pela seguinte relação:

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

onde:

N = número de rotas básicas.

S = número de etapas.

B = número de equações de balanço.

J = número de intermediários.

A condição de estado estacionário simplifica bastante o modelo matemático. No estado estacionário, a formação de um composto intermediário em uma reação elementar deve ser compensada pelo consumo deste composto em outra reação elementar.

2.5 Equação da taxa pelo Método de Temkin

Para a determinação da equação da taxa, usando o método de Temkin, é necessária a elaboração de um modelo de reação em n etapas, assumindo-se o número de rotas pelas quais a reação se processa, podendo incluir uma rota vazia. A expressão da taxa através da rota $N^{(p)}$ é obtida em função da pressão parcial dos reagentes e produtos presentes na fase gasosa, das concentrações destas espécies adsorvidas na superfície do catalisador, da fração de sítios livres e da temperatura.

$$-r_A^{N^{(p)}} = f (T, p_i, [Z_i], [Z]) \quad (2.3)$$

Equação de balanço de sítios:

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

onde:

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

p_i = pressão parcial do componente i .

Z_i = fração de sítios ocupados pela espécie i .

Z = fração de sítios vazios.

T = temperatura.

A taxa de reação de uma etapa pode fazer parte de várias rotas, sendo igual à soma das taxas individuais de cada rota que ela participa, multiplicadas pelos números estequiométricos correspondentes. As etapas lentas e de equilíbrio geram equações, enquanto as irreversíveis e muito rápidas, não o fazem, pois não constituem etapas determinantes do processo.

$$r_i = \sum_{p=1}^P \nu_i^p \cdot r^{N(p)} \quad (2.5)$$

onde:

r_i = taxa da etapa i .

$r^{N(p)}$ = taxa da reação através da rota $N^{(p)}$.

ν_i^p = número estequiométrico da etapa i ao longo da rota p .

2.6 Métodos de otimização

Uma aplicação da teoria da otimização, inclui o ajuste de dados experimentais para um determinado modelo matemático. O ajuste inclui procedimentos que estimam um tipo relação entre uma variável dependente (resposta) e uma lista de variáveis independentes.

Todos os modelos de regressão podem ser escritos como:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n; b) \quad (2.6)$$

Onde deseja-se determinar o vetor de parâmetros b , que ajusta o modelo.

A determinação dos parâmetros é realizada usando um método numérico com um critério adequado para minimizar uma função chamada objetivo. Isto é feito determinando os valores de certas variáveis para as quais se tem tal liberdade. Como os valores estão sobre controle, as vezes estas variáveis são chamadas de variáveis de controle. A função objetivo pode estar sujeita a um conjunto de restrições. Estas restrições são devidas a leis físicas ou outros fatores.

A maioria dos métodos utiliza a função objetivo dos mínimos quadrados durante o seu procedimento de estimação. O objetivo dos mínimos quadrados é minimizar a soma dos quadrados dos desvios dos valores observados para a variável dependente daqueles preditos pelo modelo. Todavia, outras funções objetivos podem ser consideradas como a minimização da soma dos desvios absolutos ou o uso dos mínimos quadrados com peso

Existem alguns métodos de otimização disponíveis na literatura e ainda em programas computacionais, como o STATISTICA.^[57]

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

A montagem da instalação experimental para a coleta de dados cinéticos, foi conduzida em escala de laboratório, de forma a permitir flexibilidade de operação e fácil controle das variáveis de processo. Neste capítulo, são detalhadas a instalação experimental com 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 método de Temkin.

3.1 Descrição da instalação experimental

A instalação experimental para a coleta de dados cinéticos, 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 equipamentos são aquecidos com energia elétrica através de resistências elétricas de níquel-cromo, isoladas eletricamente com miçangas de cerâmica as quais são isoladas com fibra de amianto. Para o registro de temperatura são usados termopares do tipo ferro-constantan em vários pontos da instalação, ligados a uma chave seletora. O controle de temperatura da linha e do vaporizador é feito com termostatos de bulbo de gás tipo liga-desliga. No reator e na válvula de amostragem do cromatógrafo são utilizados controladores do tipo PID, comandados por termopares sensores tipo J, para o controle de temperatura.

Os equipamentos auxiliares e instrumentação são:

- cilindros de oxigênio, nitrogênio e hidrogênio.
- compressor de ar isento de óleo.
- forno do reator.

- manômetros, rotâmetros e termopares.

3.1.1 Bomba de Infusão

A bomba de infusão possui uma seringa de aço inoxidável com êmbolo de teflon. O êmbolo é acionado por motor de corrente contínua a uma velocidade constante, fornecendo uma vazão também constante.

São dois motores de corrente contínua, um com rotação de 0,1 rpm a 0,33 rpm e o outro de 0,33 rpm a 1 rpm. Ambos os motores podem ser ligados nas seguintes voltagens: 1,5; 3; 4,5; 6; 7,5; 9, e 12V de um adaptador. As vazões apresentadas estão entre 0,046 ml/min e 0,717 ml/min. A capacidade máxima da seringa é de 60ml.

3.1.2 Vaporizador Total

Este tipo de vaporizador faz com que a massa de líquido na entrada seja igual à massa de vapor na saída do equipamento. O vaporizador construído em aço inoxidável é de forma tubular, comprimento 150 mm e diâmetro 52 mm. É aquecido eletricamente através de resistência de níquel-cromo com uma resistividade de 42,1 Ω/m .

3.1.3 Reator

O reator, consiste de um tubo em aço inoxidável AISI 316 de 10 mm de diâmetro interno por 95 mm de comprimento, acoplado a uma serpentina de pré-aquecimento da mistura reagente e opera na posição vertical com fluxo de baixo para cima. A medição de temperatura ao longo do eixo é feita pelo deslocamento de um termopar tipo J, dentro de um poço feito com tubo de aço inox com 1/8" de diâmetro. O reator também é provido de um sistema de vedação na sua base que

faz uso de um anel de vedação em alumínio. O reator tubular utilizado é mostrado na Figura 3.1.

O reator opera imerso em um forno aquecido eletricamente.

3.1.4 Sistema de análise

Para análise da mistura gasosa proveniente do reator é usado um cromatógrafo a gás modelo CG-35, fornecido pela CG LTDA Instrumentos Científicos conectado em linha.

A detecção dos componentes da mistura gasosa é feita por um detector de condutividade térmica. A coluna cromatográfica é de aço inoxidável, de 2m de comprimento, 1/8" de diâmetro e recheada com Porapak N.

Para a injeção das amostras na coluna, utiliza-se uma válvula de seis vias dotada de um laço de volume fixo de 0,42 ml. O conjunto está montado em um compartimento aquecido eletricamente à temperatura controlada de 118 °C

Um computador *on line* recebe os registros do detector. O computador está equipado com um programa fornecido pela BORWIN,^[5] que faz o registro, armazenagem, e se utiliza da curva de calibração e dos cromatogramas obtidos para análise qualitativa e quantitativa da mistura efluente do reator.

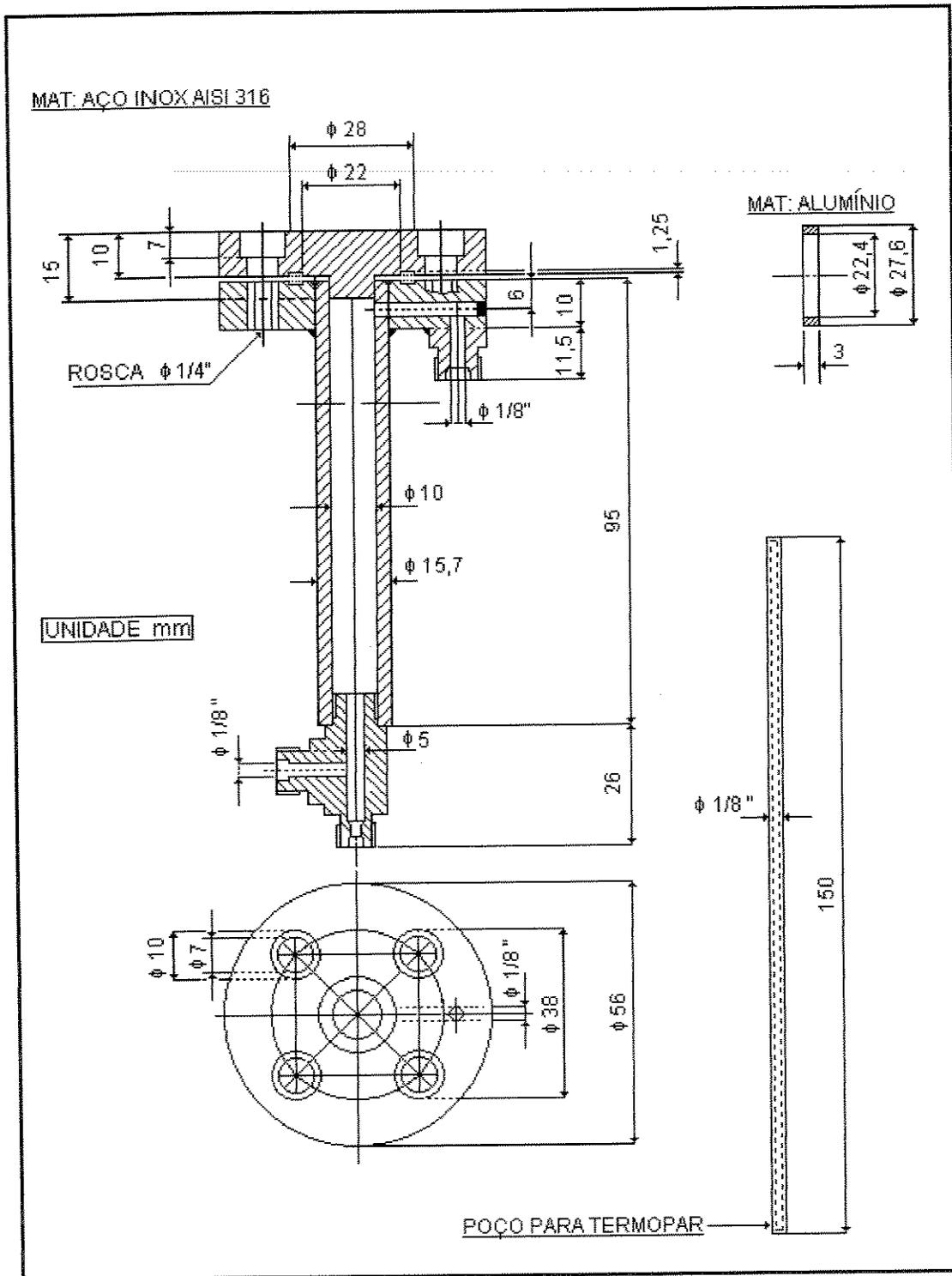


Figura 3.1 Projeto do reator tubular.

3.2 Fluxograma da Instalação Experimental

No fluxograma da instalação experimental, mostrado na Figura 3.2, a mistura reagente, água/metanol, é enviada pela bomba de infusão ao vaporizador total, onde a mistura líquida converte-se em uma mistura gasosa e percorre o circuito. O oxigênio é alimentado ao sistema a partir de um cilindro e válvula redutora de pressão e a sua vazão é medida indiretamente pela deflexão de um manômetro capilar, previamente calibrado. As curvas de calibração são apresentadas no Apêndice C.

A mistura vaporizada água/metanol encontra o oxigênio, e é conduzida até a serpentina de pré-aquecimento para em seguida entrar no reator tubular. Os produtos formados e os reagentes que sobram são enviados para serem analisados no sistema de análise descrito em 3.1.

A instalação possui uma linha que desvia a mistura reagente do reator e permite a sua análise sem ocorrência de reação. Os efluentes do reator são purgados e recolhidos adequadamente em recipientes com água, sendo a fase gasosa não condensável, descartada através de uma capela com sistema de exaustão.

Tabela 3.1 - Legenda da Figura 3.2.

FBV 	Válvula esfera
FCV 	Válvula agulha
FBV 	Válvula de controle manual três vias.
TI	Sensor de Temperatura (termopar)
TC	Controlador de temperatura (termostato)
TCI	Controlador e indicador de temperatura
PICV	Válvula controladora de pressão.
FM	Medidor de fluxo (Tubos em U)
TRC	Controlador de temperatura (Controlador PID)
	Linha na temperatura ambiente
	Linha aquecida

3.3 Procedimento Experimental

Procurou -se manter o sistema reacional livre de impurezas, efeitos difusivos, gradientes térmicos e caminhos preferenciais, que são cuidados imprescindíveis para uma boa qualidade dos dados obtidos.

3.3.1. Condições operacionais

Para a o estabelecimento das condições operacionais foi usado como referência o trabalho desenvolvido por Tejada ^[61,62]. As variáveis medidas e controladas no processo são apresentadas na Tabela 3.2 e na Tabela 3.3 são apresentadas as condições operacionais da instalação experimental.

Tabela 3.2. - Variáveis do processo.

Tempo espacial modificado	W/F_{A_0} [g _{cat} .min / NI _{metanol}]
Vazão de entrada do reagente limite	F_{A_0} [NI _{metanol} /min]
Temperatura do leito	T [° C]
Razão molar oxigênio-metanol	Ro [mol O ₂ / mol metanol]
Razão molar água-metanol	Ra [mol H ₂ O / mol metanol]

Tabela 3.3 - Condições operacionais da instalação experimental.

Temperatura no reator (T)	300 - 340 °C
Pressão no reator (P)	1 atm
Tempo espacial modificado {W/F _{A₀} }	10 - 34,93 g _{cat} min/NI _{metanol}
Razão molar água/metanol (Ra)	1,3-1,9
Razão molar oxigênio/metanol (Ro)	0,5 - 0,95
Temperatura da linha	130 ± 5 °C
Temperatura no vaporizador	125 ± 5 °C
Temperatura na válvula de amostragem	118 ± 1 °C
Catalisador	Fe-Mo (Perstop do Brasil)
Tamanho da partícula do catalisador	0,84-1,00 mm
Leito	Catalisador 0,50 g
	Diluyente 11,5 g
	Altura 6,00 cm

A faixa de temperatura usada foi escolhida para evitar o aparecimento de subprodutos, procurando trabalhar em condições de alta seletividade para o formaldeído.

A razão molar oxigênio-metanol foi encontrada levando em conta os limites de explosão do metanol. E para o cálculo da razão molar água-metanol, considera-se a substituição do nitrogênio do ar por vapor de água do ponto de vista térmico,^[61] isto é, a remoção convectiva do calor gerado pela reação.

3.3.2. O leito catalítico

É constituído pelo catalisador e pelo diluente cuja função é evitar o aparecimento de pontos quentes no leito.

Tabela 3.4 - Constituintes do leito

Catalisador de ferro-molibdênio $\text{MoO}_3/\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	Diluente - aço inox Nikrothal 80
Fornecedor: PERSTOP do Brasil	Fornecedor: KANTHAL Brasil Ltda
Tamanho de partícula: 0,84 - 1,00 mm	Diâmetro: 0,812 mm
Densidade: 930 kg/m ³	Densidade aproximada = 7930 kg/cm ³
Área BET *: 10 m ² /g	Resistência: 2,61 Ω/m

* A medida área superficial BET foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração, da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, em equipamento de adsorção volumétrica da Micrometrics modelo ASAP 2000.

3.3.2.1 Montagem do leito.

A razão de diluição entre o volume de catalisador e o volume de diluente escolhida foi 3. Para a montagem do leito, utilizou-se 0,5 gramas de partículas de

catalisador e 11,5 gramas de aço inoxidável como diluente. O diluente foi usado para melhorar a transferência do calor gerado dentro do leito e assim evitar o aparecimento de pontos quentes. O leito catalítico foi montado no espaço anular entre o diâmetro externo do reator e o poço do termopar. Um anel perfurado de aço inoxidável sustenta o leito na parte inferior e outro anel semelhante faz o limite do leito na extremidade superior.

Durante a montagem do leito, as partículas foram introduzidas uma a uma na razão: uma partícula de catalisador para três de diluente. O espaço anular do reator foi preenchido de forma que em cada camada, as partículas de catalisador não ficassem sobrepostas com as partículas de catalisador da camada anterior.

Concluída a montagem do leito e de posse das medidas de altura do reator e do poço do termopar, foi calculada a altura do leito.

3.3.2.2 Ativação do leito

Após a montagem do leito, o reator foi fechado, testado quanto a vazamentos, e instalado para a ativação do catalisador.

A ativação do catalisador foi feita a temperatura de 350°C, conforme o procedimento adotado por Tejada^[61] 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, passando hidrogênio numa vazão de 100ml/min durante 2 horas. Segue-se uma nova purga de nitrogênio durante 15 minutos. E para finalizar, é realizada uma nova etapa de oxidação com ar numa vazão de 30ml/min durante 2 horas.

Testes preliminares foram realizados para verificar a atividade do catalisador. Observou-se que o catalisador possui uma alta atividade logo depois de ser ativado, porém esta é uma etapa transitória. Estudos anteriores ^[61] demonstraram que a

atividade do catalisador diminui até ficar praticamente estável, após 24 horas de uso contínuo.

3.4 Métodos analíticos

Os métodos analíticos devem permitir rapidez, precisão e principalmente reprodutibilidade. A cromatografia gasosa, para análise de formaldeído e demais compostos presentes na corrente de saída do reator, foi o método utilizado na grande maioria dos estudos deste processo. É um método que apresenta muitas vantagens por operar em linha e diminuir muito os erros de coleta pela redução das variações de fluxo.

3.4.1 Análise dos dados

A cromatografia gasosa com coluna recheada com Porapak N já foi utilizada na análise de metanol, formaldeído e água.^[19,56,61,62]

Gollob^[30] destaca que os métodos diretos de análise (cromatografia e polarografia) detectam o formaldeído evitando que ele origine compostos intermediários ou derivados; ao contrário dos métodos indiretos (fotometria, e gravimetria).

A viabilidade econômica e o uso sem alteração permitem que tanto os polímeros porosos (Porapaks e séries Chromosorb 100) com as peneiras moleculares de carbono (Spherocarb) empacotem as colunas para análise do formaldeído. Pela facilidade de preparação e reprodutibilidade os polímeros porosos são preferidos.

Segundo estudos de Onuska e outros^[40], a coluna Porapak N a uma temperatura de 120° C permite uma rápida eluição do formaldeído, água e metanol. Nestas condições, a separação dos componentes é nítida e os picos de todos os

componentes são bem definidos para a finalidade da análise. A performance da coluna permanece a mesma após um ano de operação e os tempos de eluição dos componentes permanecem constantes neste período.

As condições operacionais do cromatógrafo e as características da coluna são apresentadas na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 - Condições operacionais no cromatógrafo a gás.

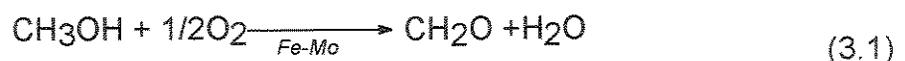
Coluna	Aço inoxidável (2m, $\phi = 1/8''$)
Recheio da coluna	Porapak N (80-100 mesh)
Gás de arraste	H ₂ (30 ml/min)
Temperatura da coluna	122 °C
Temperatura do vaporizador	126 °C
Temperatura do detector	190 °C

Um cromatograma típico obtido se encontra no Apêndice A e no Apêndice B as curvas de calibração obtidas pelo método de padronização externa^[12] para metanol, formaldeído, oxigênio e água.

3.5 Desenvolvimento do modelo da reação

A obtenção da solução de qualquer problema físico requer a habilidade da criação do modelo matemático correspondente. O modelo matemático deve ser tal que possa ser resolvido com tempos de computação não proibitivos e que os resultados obtidos bem representem o modelo físico em questão.

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



Para facilitar o desenvolvimento matemático da equação da taxa, a eq. 3.1 vai ser considerada da seguinte forma:



Na Tabela 3.6 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 modelo, 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.

Utilizando a eq. 2.2, determinou-se o número de rotas:

$$N = S + B - J$$

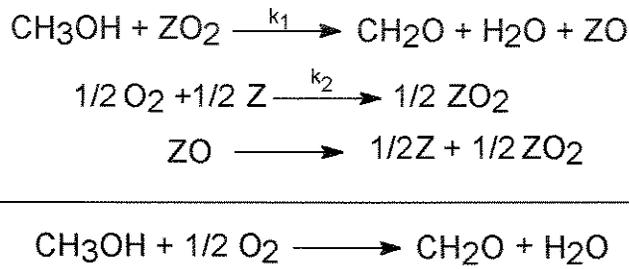
$$N = 5 + 1 - 4$$

$$N = 2$$

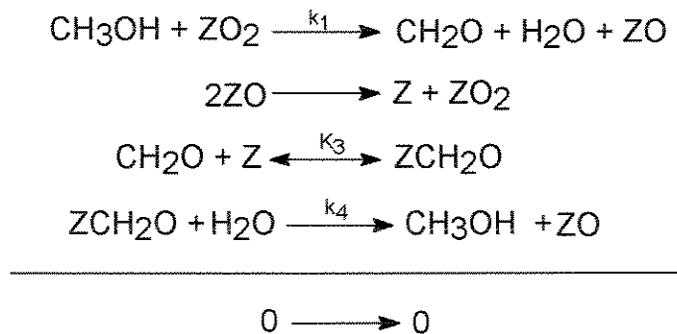
Tabela 3.6. Modelo proposto para a reação pelo Método de Temkin

Etapa		N ⁽¹⁾	N ⁽²⁾
1	$CH_3OH + ZO_2 \xrightarrow{k_1} CH_2O + H_2O + ZO$	1	1
2	$O_2 + Z \xrightarrow{k_2} ZO_2$	1/2	0
2*	$2 ZO \longrightarrow Z + ZO_2$	1/2	1
3	$CH_2O + Z \xrightleftharpoons{k_3} ZCH_2O$	0	1
4	$ZCH_2O + H_2O \xrightarrow{k_4} CH_3OH + ZO$	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:

$$r'_A = \sum_{p=1}^p r'_A^{(p)} \quad (3.3)$$

então:

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

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

$$r'_A = r'_A^{(1)} \quad (3.4)$$

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

$$r'_{Ai} = \sum_{p=1}^p \nu_i^{(p)} r'_{Ai}^{(p)} \quad (3.5)$$

onde:

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

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

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

Considerando o estado estacionário, a taxa em cada etapa:

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

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

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

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

(3.6)

Equação de balanços de sítios:

$$Z + \sum_{i=1}^n [Z_{Ai}] = 1 \quad (3.7)$$

Considerando a equação de balanço de sítios (eq.3.7), a expressão da taxa pode ser colocada em função das constantes cinéticas e das pressões parciais de cada espécie. Ainda usando a tabela estequiométrica mostrada na Tabela 3.7.e as relações da eq. 3.8, a expressão da taxa pode ser escrita em função dos parâmetros e das variáveis experimentais (eq.3.9).

Tabela 3.7 - Tabela estequiométrica. Oxidação parcial de metanol à formaldeído.

		início	reação	final
A	metanol	1	-X	1-X
B	oxigênio	Ro	-0,5 X	Ro-0,5 X
C	formaldeído	0	X	X
D	água	Ra	X	Ra+X
	total	1+Ro+Ra		1+Ro+Ra+0,5 X

$$r'_A = f(k_i, p_i) \quad (3.8)$$

$$p_i = f(y_i, P, X) \quad (3.9)$$

$$y_i = f(Ra, Ro, X) \quad (3.10)$$

$$r'_A = f(k_i, P, Ra, Ro, X) \quad (3.11)$$

Fazendo o desenvolvimento, tem-se:

Balanço de sítios, da eq.3.7:

$$[Z] + [Z_B] + [Z_C] + [Z_O] = 1 \quad (3.12)$$

sendo $[Z_O] \sim 0$

$[Z]$ em função das pressões parciais, considerando $[Z_O]$ desprezível e usando as relações da eq. 3.6, na eq.3.12:

$$r'_A = \frac{2k_1k_2p_Ap_B}{k_1p_A + k_1K_3p_Ap_C + 2k_2p_B + K_3k_4p_Cp_D} \quad (3.13)$$

onde;

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

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

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 equações 3.14 a 3.16 na equação 3.13.

Pressão parcial em função do número de moles:

$$p_i = y_i P \quad (3.14)$$

$$y_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}} \quad (3.15)$$

Para cada espécie:

$$\begin{aligned} p_A &= \frac{(1-X)P}{\gamma} & p_C &= \frac{XP}{\gamma} \\ p_B &= \frac{(R_o - 0,5X)P}{\gamma} & p_D &= \frac{(R_a + X)P}{\gamma} \end{aligned} \quad (3.16)$$

onde: $\gamma = 1 + R_o + R_a + 0,5 X$

E substituindo as expressões de pressão parcial (eq. 3.16) na eq 3.13:

$$r'_A = \frac{2k_1k_2(1-X)(Ro - 0,5X)P}{k_1(1-X)\gamma + k_1K_3X(1-X)P + 2k_2(Ro - 0,5X)\gamma + K_3k_4X(Ra + X)P} \quad (3.17)$$

3.5.. Determinação dos parâmetros

Considera-se a equação de balanço de massa para um reator tubular, onde ocorre uma reação catalítica heterogênea, de acordo com a eq 2.1

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

Substituindo a expressão da taxa obtida na eq.3.17 na eq. 2.1 a obtém -se uma equação não linear da forma:

$$\frac{W}{F_{Ao}} = f(k_i, P, Ra, Ro, X) \quad (3.18)$$

Seja: $\gamma = a + 0,5 X$

onde: $a = 1+Ra+Ro$

então:

$$\frac{W}{F_{Ao}} = \int_0^X \frac{k_1(1-X)(a + 0,5X) + k_1K_3X(1-X)P + 2k_2(Ro - 0,5X)(a + 0,5X) + K_3k_4X(Ra + X)P}{2k_1k_2(1-X)(Ro - 0,5X)P} \cdot dX$$

(3.19)

Resolvendo analiticamente a integral, obtém-se uma expressão da forma:

$$\frac{W}{F_{Ao}} = \frac{1}{2P}(c_1aux_1 + c_2aux_2 + c_3aux_3 + c_4aux_4) \quad (3.20)$$

onde:

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

$$aux_1 = - \left[2(a+Ro) \ln \left(\frac{Ro-0,5X}{Ro} \right) + X \right]$$

$$aux_2 = -2 \left[2Ro \ln \left(\frac{Ro-0,5X}{Ro} \right) + X \right]$$

$$aux_3 = - \left[0,5X + (a+0,5) \ln(1-X) \right]$$

$$aux_4 = \frac{2}{2Ro-1} \left[2Ro(Ra+2Ro) \ln \left(\frac{Ro-0,5X}{Ro} \right) + X(2Ro-1) - (Ra+1) \ln(1-X) \right]$$

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:

$$f = \sum_{i=1}^n \left[\left(\frac{W}{F_{Ao}} \right)_{\text{calculado}} - \left(\frac{W}{F_{Ao}} \right)_{\text{observado}} \right]^2 \quad 3.21$$

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 3.22) e ainda seguirem, a Lei de Arrhenius (eq. 3.23) ou a equação de Van't Hoff ^[24] (eq. 3.24) respectivamente.

$$[k_i, K_i] \geq 0 \quad (3.22)$$

$$k_i = k_i^0 \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) \quad (3.23)$$

$$\frac{d}{dT} \ln K_3 = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3.24)$$

onde:

k_i = constante cinética.

k_i^0 = fator de frequência da etapa i .

E_i = energia de ativação da etapa i .

K_3 = constante de equilíbrio.

ΔH = 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,^[68] disponível no programa computacional STATISTICA.^[57]

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos de acordo com as condições operacionais previamente descritas.

4.1. Condições de operação

A instalação experimental permitiu fácil controle das condições de operação para as faixas de temperatura de reação, relação molar oxigênio/metanol (R_o) e tempo espacial modificado (W/F_{A_0}) programado. A condição de isothermicidade em relação à entrada do leito é aceitável, uma vez que as variações de temperatura não foram superiores a 2%. A Figura 4.1. mostra o perfil de temperatura no leito.

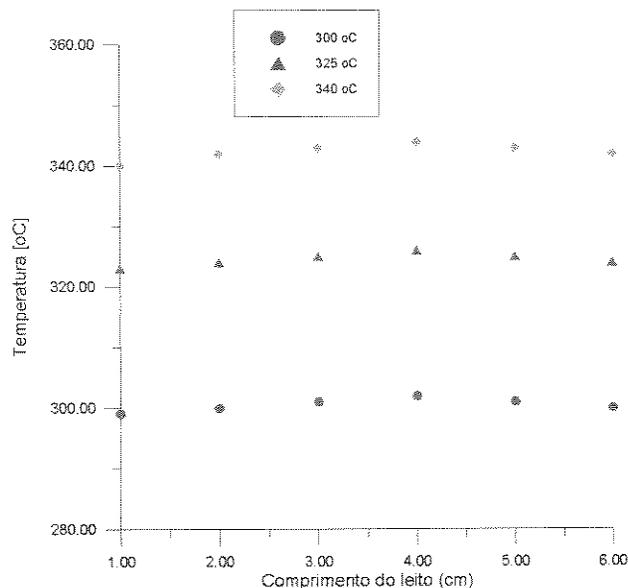


Figura 4.1. Perfil axial de temperatura no leito, $R_a=1,9$ e $R_o=0,95$.

4.2. Atividade e seletividade do catalisador.

Durante o tempo coleta de dados a atividade do catalisador se mostrou estável. A estabilidade foi comprovada pela concordância de resultados na repetição experimentos escolhidos aleatoriamente.

Na faixa de temperatura de 300°C e 340°C foi observada uma seletividade praticamente total para o formaldeído.

4.3. Dados cinéticos e resultados experimentais

Os dados cinéticos coletados, mostrados nas Tabelas 4.1, são resultado do trabalho experimental realizado. As Figuras 4.2 a 4.10 apresentam as curvas de conversão de metanol para formaldeído em função do tempo espacial modificado, para os diferentes valores de temperatura, R_a e para os valores de R_o considerados. Mostra-se em todos os casos que a conversão aumenta quando R_o cresce, a 300 °C, chegou a haver um acréscimo de 15% na conversão para valores de W/F_{A_0} em torno de 30. A 325 °C, o acréscimo é menor, chegando a cerca de 13 %. E a 340 °C o acréscimo é ainda menor, ficando em torno de 7%. Ou seja em temperaturas mais elevadas o excesso de oxigênio em relação ao estequiométrico exerce menor influência.

A água exerce pouca influência sobre a conversão final, na faixa de relações molares água/metanol entre 1,3 e 1,9 estudada, atribuída principalmente ao efeito diluidor causado pela água, Fig 4.15. O efeito inibidor da água é compensado, em relação a reação com o ar, com o aumento da temperatura.

Nas condições de operação com relações molares água/metanol entre 1,3 e 1,9, a água adicionada à alimentação, incorpora-se ao efluente do reator, que por apresentar metanol não convertido permite a obtenção da formalina como produto final, reduzindo assim a emissão de VOCs para a atmosfera. As Figuras 4.11 a 4.14

mostram o efeito da temperatura na conversão, nota-se a forte dependência da conversão com a temperatura

Após a realização da coleta de dados cinéticos, o leito catalítico foi desmontado e verificou-se uma alteração mecânica das partículas do catalisador. Através do método Tyler, foi calculado o valor do diâmetro médio das partículas de 0,26 mm. Durante a coleta de dados, os testes de atividade, mostraram uma variação em torno de 4%. Suspeita-se que esta desagregação ocorreu devido à quantidade de água utilizada na diluição da mistura reagente

A área superficial do catalisador usado, ao final da coleta de dados cinéticos, é de 11,9 m²/g.

Tabela 4.1A - Conversão de metanol para formaldeído - $Ra= 1,3$

Temperatura	Ro	W/F _{Ao}	X média	σ
300 °C	0,5	29,92	0,4687	0,0028
		17,20	0,2838	0,0048
		8,50	0,1534	0,0024
	0,7	29,92	0,5034	0,0077
		17,20	0,3177	0,0063
		8,50	0,1863	0,0041
	0,95	29,92	0,5388	0,0073
		17,20	0,3483	0,0078
		8,50	0,2093	0,0122
325 °C	0,5	29,92	0,7002	0,0053
		17,20	0,4862	0,0102
		8,50	0,2714	0,0075
	0,7	29,92	0,7678	0,0143
		17,20	0,5531	0,0062
		8,50	0,3279	0,0046
	0,95	29,92	0,7925	0,0102
		17,20	0,6021	0,0053
		8,50	0,3741	0,0151
340 °C	0,5	29,92	0,9099	0,0026
		17,20	0,6959	0,0094
	0,7	29,92	0,9265	0,0007
		17,20	0,7164	0,0112
	0,95	29,92	0,9406	0,0011
		17,20	0,7467	0,0062

Tabela 4.1B - Conversão de metanol para formaldeído - Ra= 1,6

Temperatura	Ro	W/F _{Ao}	X média	σ
300 °C	0,5	32,44	0,4506	0,0096
		18,65	0,2987	0,0094
		9,21	0,1390	0,0075
	0,7	32,44	0,4859	0,0059
		18,65	0,3216	0,0115
		9,21	0,1555	0,0052
	0,95	32,44	0,5071	0,0083
		18,65	0,3611	0,0024
		9,21	0,1879	0,0131
325 °C	0,5	32,44	0,7251	0,0086
		18,65	0,4946	0,0077
		9,21	0,2614	0,0073
	0,7	32,44	0,7747	0,0150
		18,65	0,4946	0,0077
		9,21	0,2999	0,0051
	0,95	32,44	0,7936	0,0096
		18,65	0,5546	0,0149
		9,21	0,3538	0,0041
340 °C	0,5	32,44	0,8821	0,0118
		18,65	0,6669	0,0128
	0,7	32,44	0,9196	0,0037
		18,65	0,6985	0,0082
	0,95	32,44	0,9423	0,0101
		18,65	0,7466	0,0111

Tabela 4.1C - Conversão de metanol para formaldeído - Ra= 1,9

Temperatura	Ro	W/F _{Ao}	X média	σ
300 °C	0,5	34,93	0,4565	0,0096
		20,09	0,2488	0,0049
		10,00	0,1190	0,0070
	0,7	34,93	0,4775	0,0120
		20,09	0,2859	0,0116
		10,00	0,1473	0,0124
	0,95	34,93	0,5247	0,0139
		20,09	0,3162	0,0125
		10,00	0,1800	0,0131
325 °C	0,5	34,93	0,7860	0,0043
		20,09	0,5326	0,0073
		10,00	0,3116	0,0102
	0,7	34,93	0,8124	0,0107
		20,09	0,5656	0,0079
		10,00	0,3493	0,0058
	0,95	34,93	0,8322	0,0044
		20,09	0,6195	0,0072
		10,00	0,3932	0,0046
340 °C	0,5	34,93	0,8849	0,0053
		20,09	0,6935	0,0019
	0,7	34,93	0,9153	0,0063
		20,09	0,7141	0,0040
	0,95	34,93	0,9405	0,0069
		20,09	0,7383	0,0018

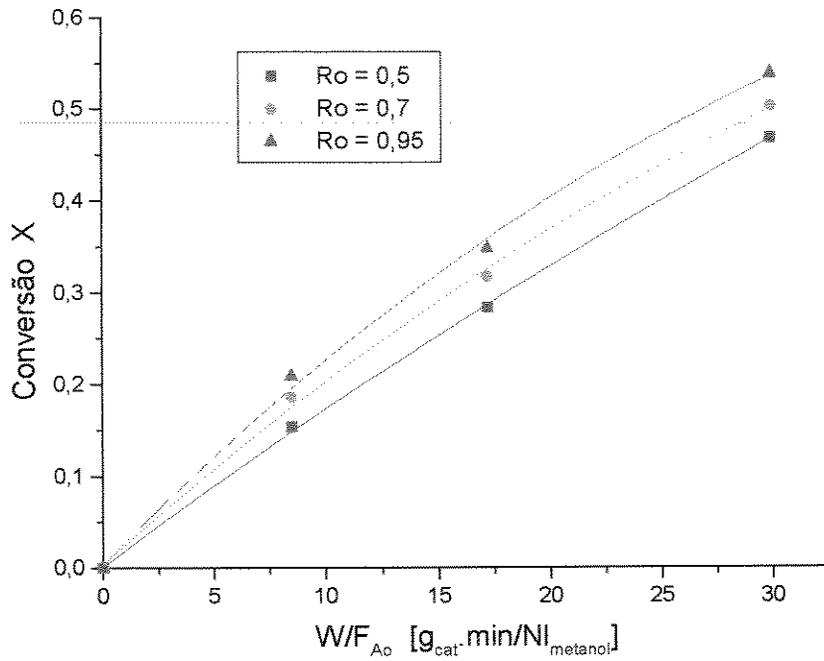


Figura 4.2 Conversão de metanol para formaldeído, Ra = 1,3 à 300°C

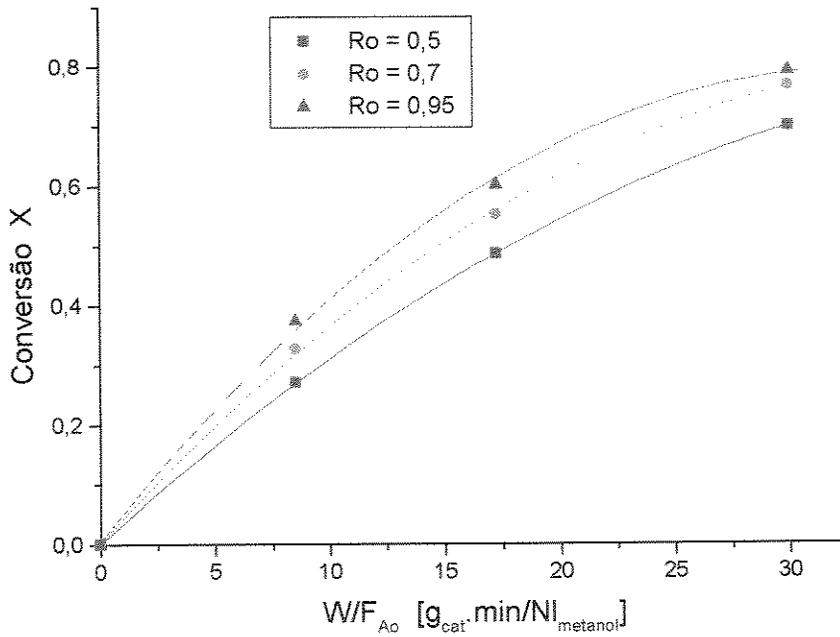


Figura 4.3 Conversão de metanol para formaldeído, Ra = 1,3 à 325°C

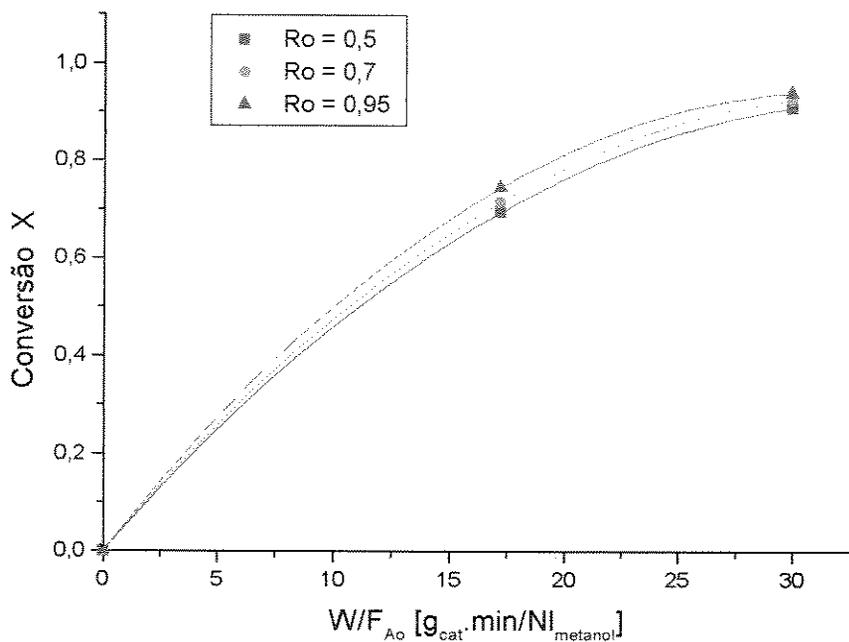


Figura 4.4 Conversão de metanol para formaldeído, $Ra = 1,3$ à $340^\circ C$

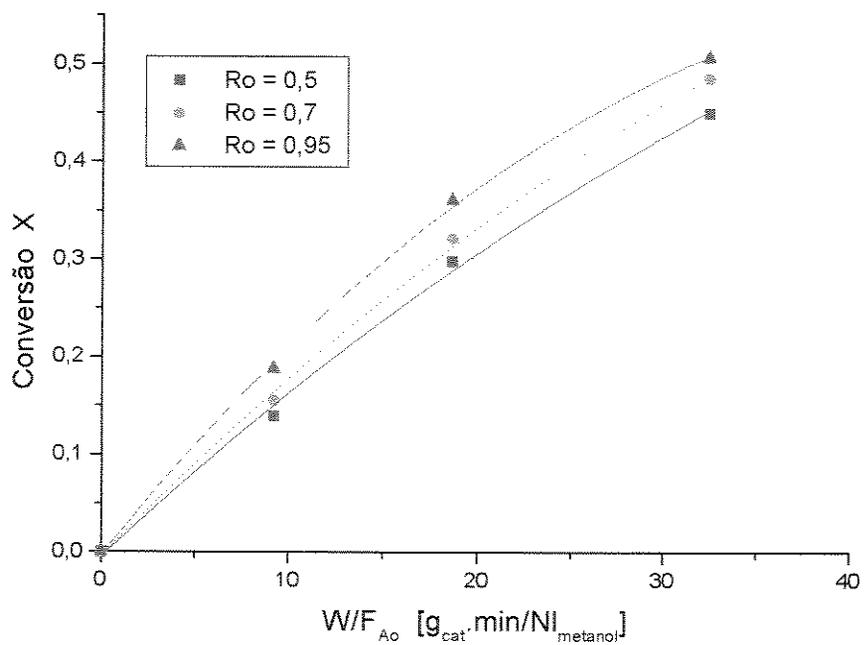


Figura 4.5 Conversão de metanol para formaldeído, $Ra = 1,6$ à $300^\circ C$

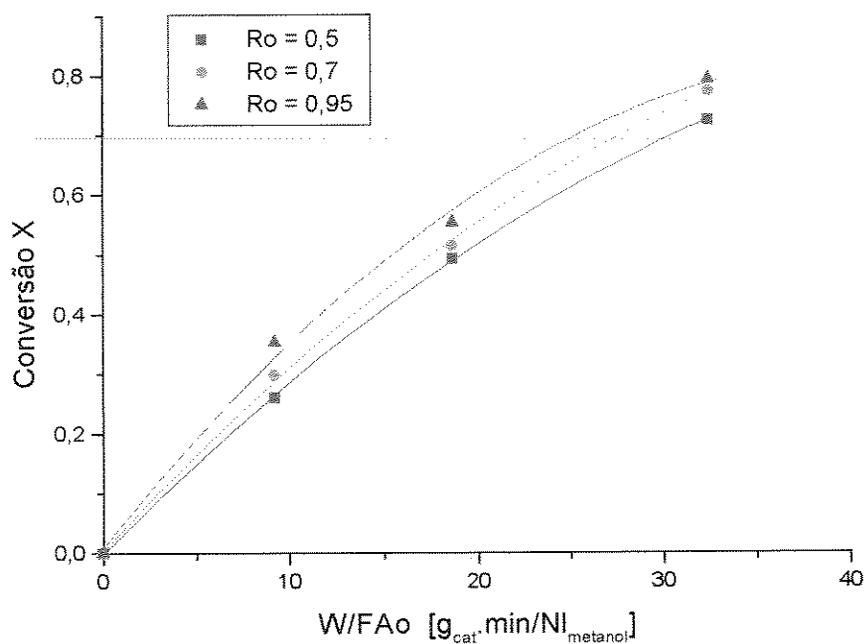


Figura 4.6 Conversão de metanol para formaldeído, Ra = 1,6 à 325°C

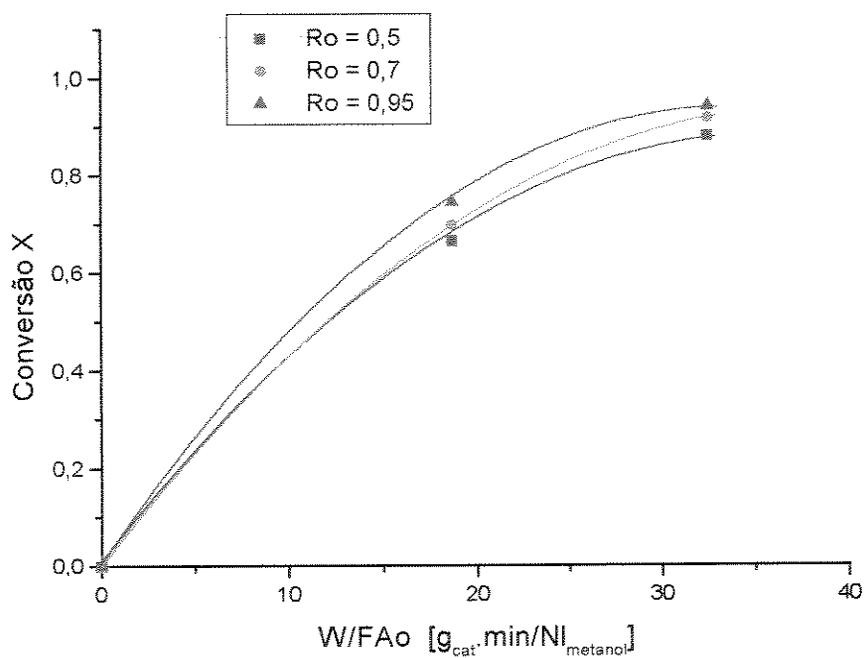


Figura 4.7 Conversão de metanol para formaldeído, Ra = 1,6 à 340°C

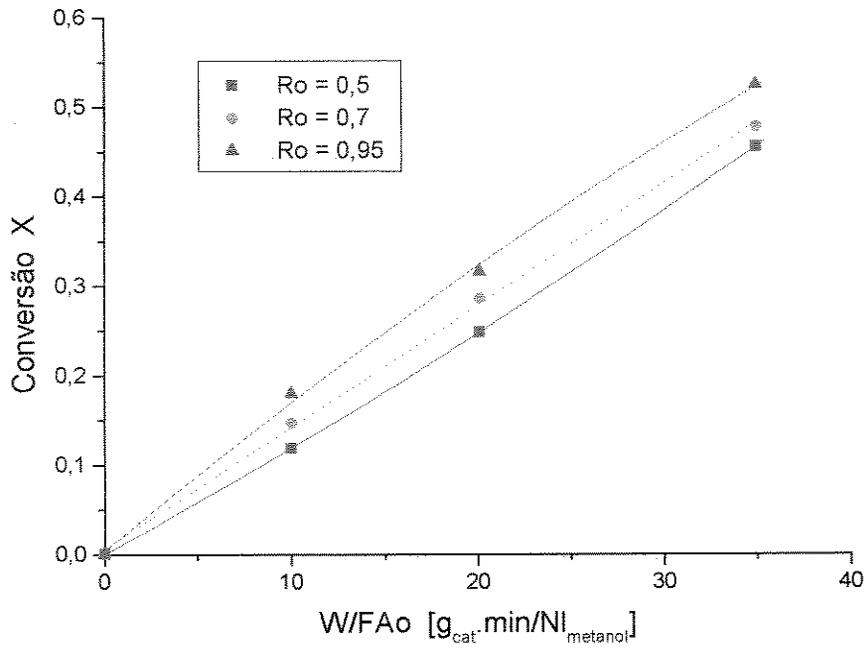


Figura 4.8 Conversão de metanol para formaldeído, Ra = 1,9 à 300°C

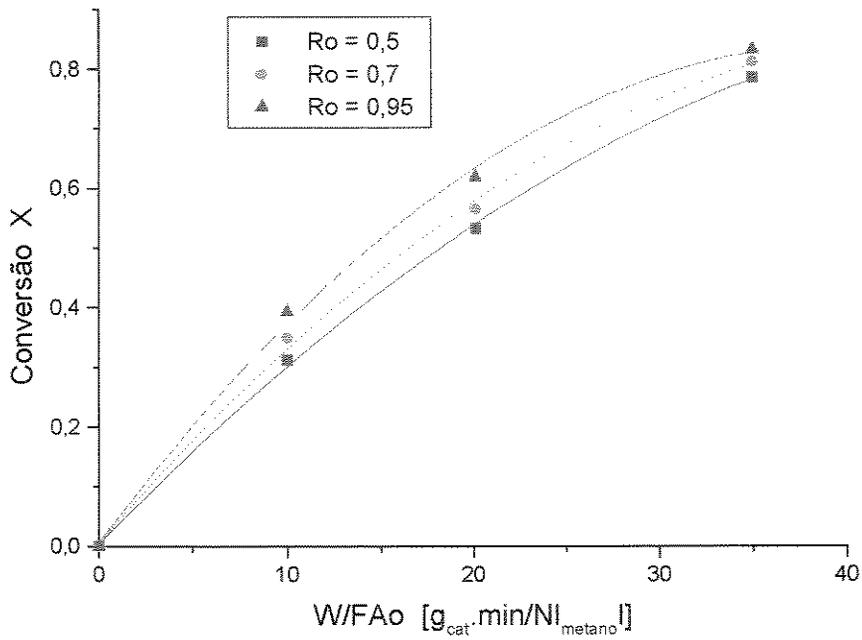


Figura 4.9 Conversão de metanol para formaldeído, Ra = 1,9 à 325°C

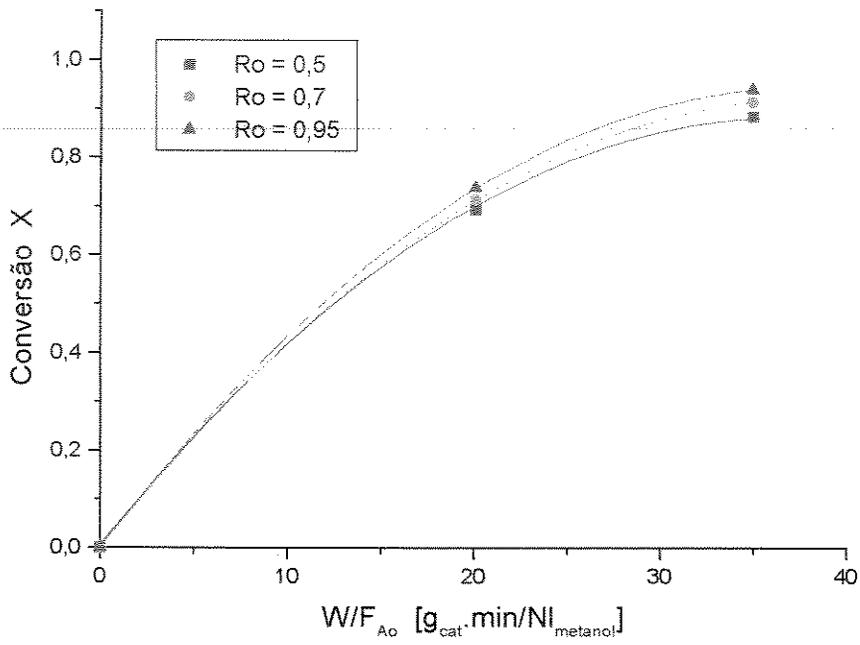


Figura 4.10 Conversão de metanol para formaldeído para $Ra = 1,9$ à $340\text{ }^\circ C$

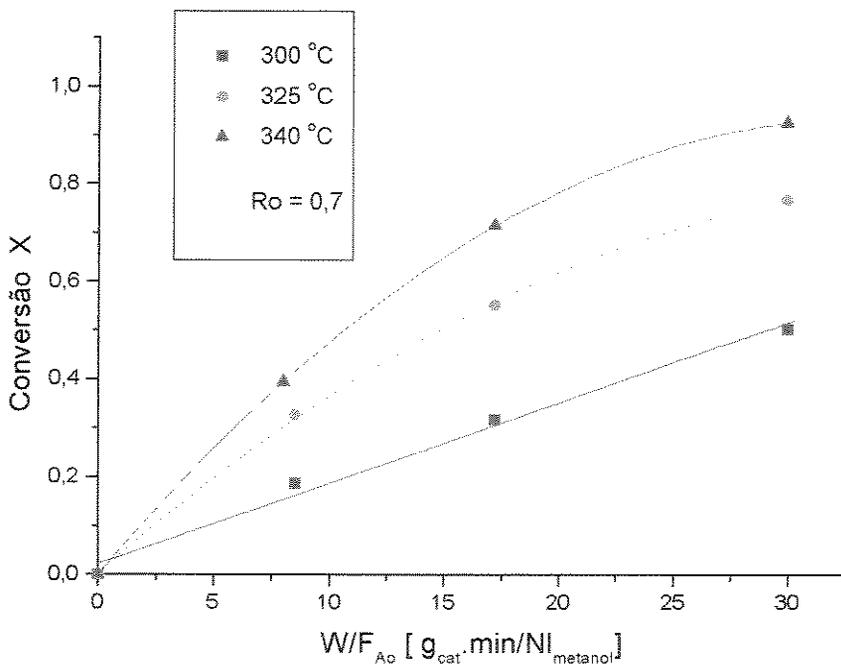


Figura 4.11 Efeito da temperatura na conversão para $Ra = 1,3$

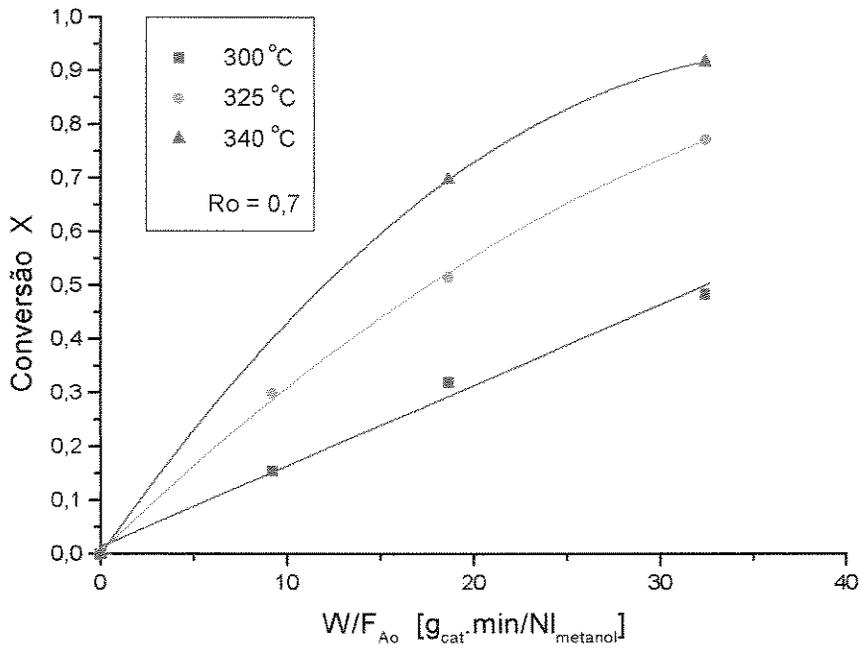


Figura 4.12 Efeito da temperatura na conversão para Ra = 1,6

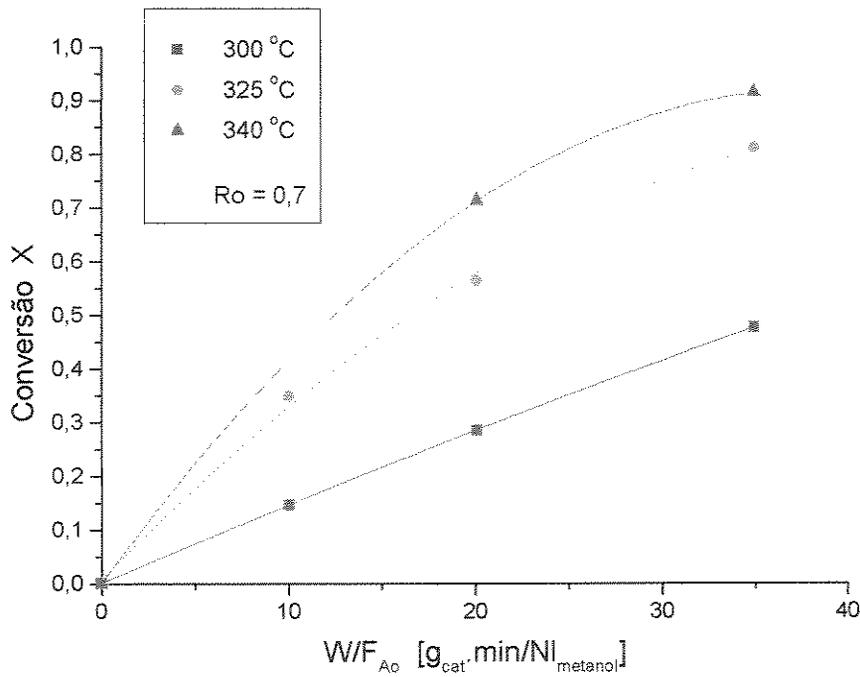


Figura 4.13 Efeito da temperatura na conversão para Ra = 1,9

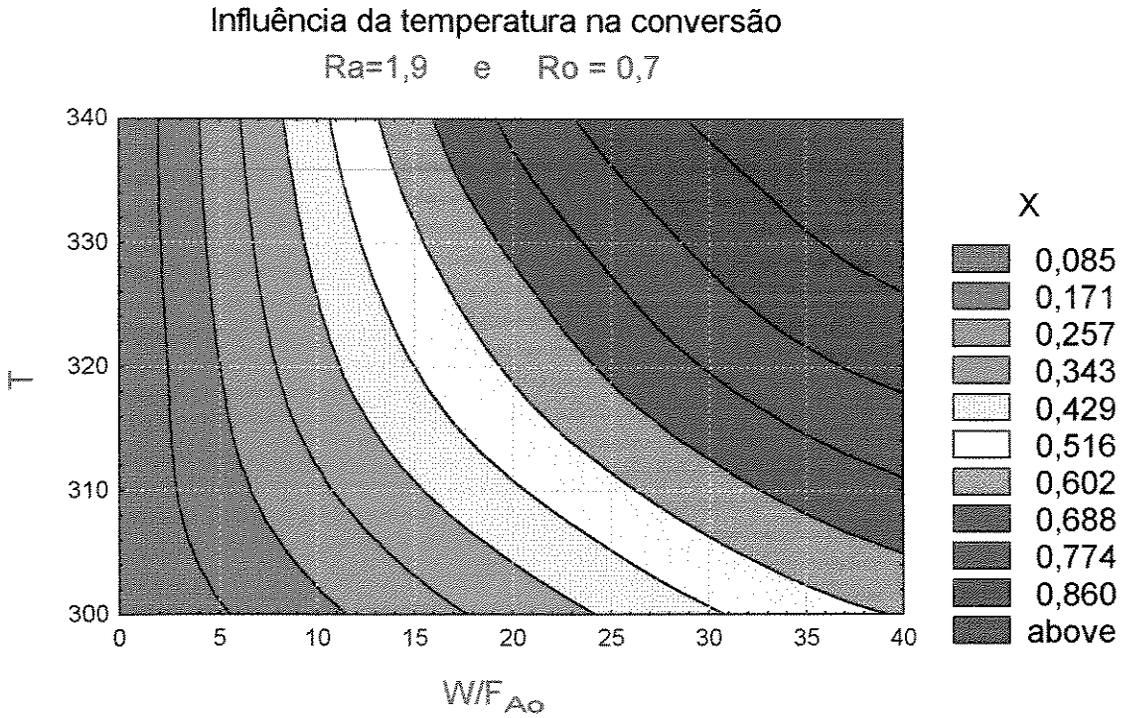


Figura 4.14 Influência da temperatura na conversão

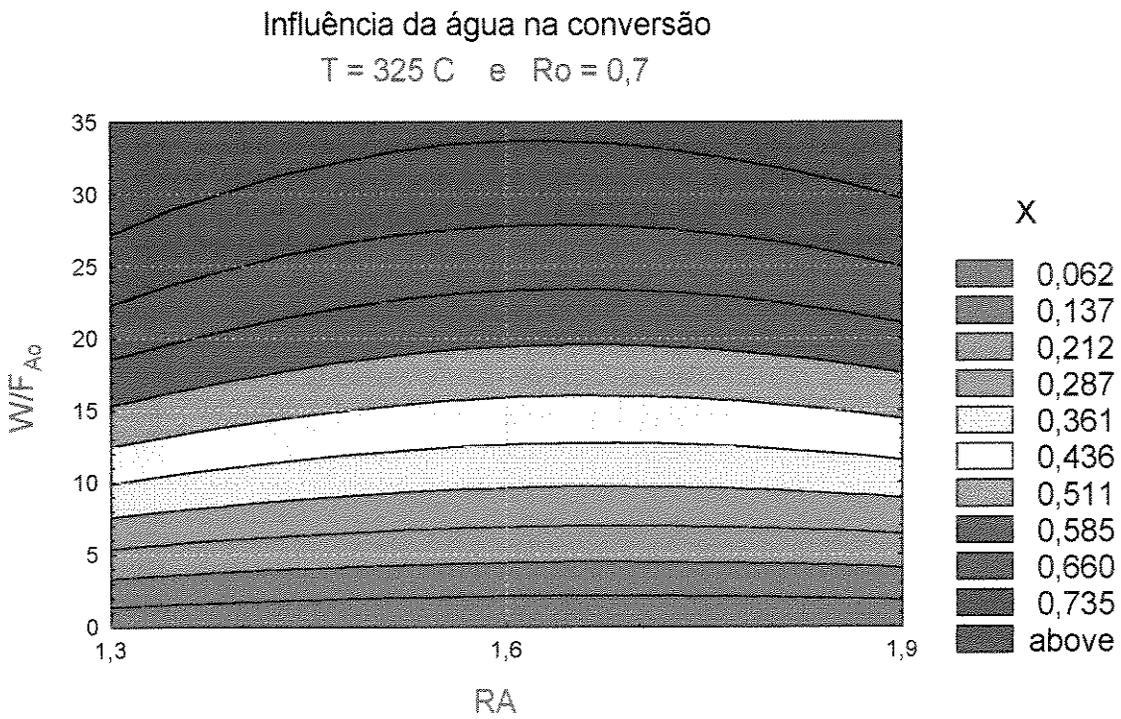


Figura 4.15 Influência da relação água/metanol na conversão.

4.4 Estimativa de parâmetros

Através do método Simplex no ajuste do modelo, os valores das constantes cinéticas e de equilíbrio em função da temperatura foram estimados. Estes foram utilizados para a determinação das constantes da equação de Arrhenius (fator de frequência e energia de ativação e da equação de Van't Hoff (fator de frequência e entalpia da reação de equilíbrio).

A Figura 4.16. apresenta a variação destas constantes com a temperatura. Observa-se que a tendência linear para cada constante corresponde ao comportamento físico-químico previsto pela Lei de Arrhenius e pela equação de Van't Hoff. Na Tabela mostram-se as equações das constantes cinéticas e de equilíbrio, as unidades de cada uma delas e o coeficiente de correlação obtido do ajuste. Na Tabela 4.3 estão apresentados os valores da energia de ativação deste estudo, cuja a ordem de grandeza é idêntica à encontrada na literatura.

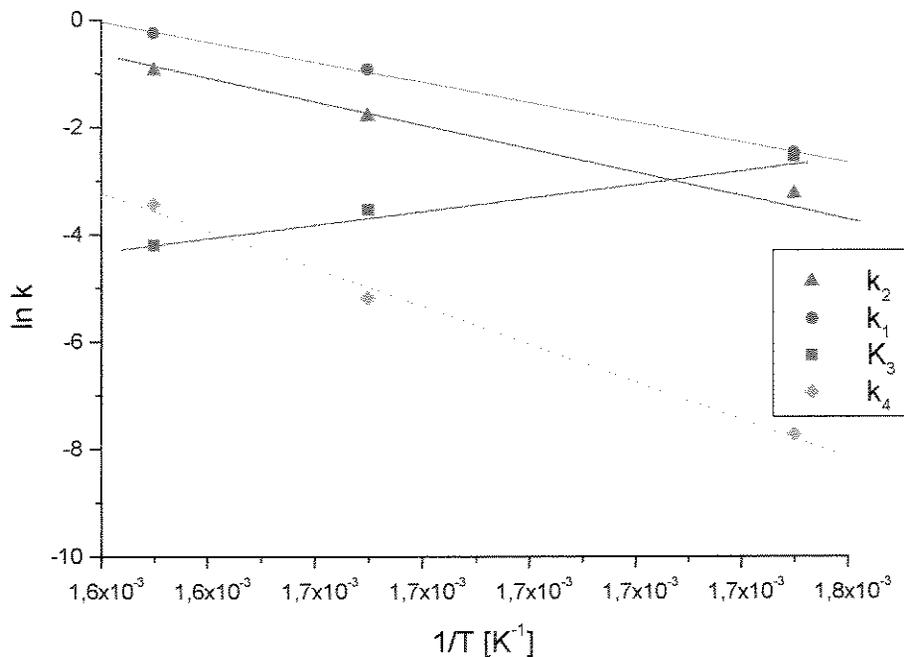


Figura 4.16. Variação das constantes cinéticas e de equilíbrio com a temperatura.

Tabela 4.2 Constantes cinéticas e constante de equilíbrio

Equação	unidade	r ²
$k_1 = 1,15 \times 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-3,69 \times 10^4}{RT}\right)$	$\frac{N_{\text{me tan ol}}}{g_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}}$	0,9892
$k_2 = 1,05 \times 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-3,77 \times 10^4}{RT}\right)$	$\frac{N_{\text{me tan ol}}}{g_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}}$	0,9992
$K_3 = 3,44 \times 10^{-12} \cdot \exp\left(\frac{2,71 \times 10^4}{RT}\right)$	atm ⁻¹	0,9679
$k_4 = 2,05 \times 10^{23} \cdot \exp\left(\frac{-6,97 \times 10^4}{RT}\right)$	$\frac{N_{\text{me tan ol}}}{g_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}}$	0,9964

Tabela 4.3 - Comparação dos valores de energia de ativação e da entalpia de adsorção com os dados de literatura. ^[11,14]

cal/mol	Neste estudo	Tejada	Ma & Kmiotek
E ₁	3,69 x 10 ⁴	2,89 x 10 ⁴	1,74 x 10 ⁴
E ₂	3,77 x 10 ⁴	2,25 x 10 ⁴	2,60 x 10 ⁴
ΔH ₃	-2,71 x 10 ⁴	-1,93 x 10 ⁴	-2,01 x 10 ⁴
E ₄	6,97 x 10 ⁴	6,10 x 10 ⁴	-----

Capítulo 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1. Conclusões

- ✓ A instalação experimental mostrou-se apropriada para garantir a confiabilidade e a reprodutibilidade dos dados experimentais. Permitiu também o adequado controle das vazões dos reagentes e das temperaturas, assim como, a flexibilidade e facilidade no controle de outras variáveis do processo.
- ✓ 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, representaram, de forma apropriada, os valores experimentais.
- ✓ A adição de água na alimentação com uma relação molar água/metanol entre 1,3 e 1,9 é uma boa opção para a remoção convectiva do calor gerado no interior do reator.
- ✓ A presença de água no sistema inibe a taxa de reação, tanto na reação principal, quanto nas reações secundárias, permitindo operar em temperaturas mais elevadas sem prejuízos da seletividade.
- ✓ O efeito inibidor da água na taxa de reação é pequeno e pode ser compensado com o aumento na temperatura de reação em torno de 25°C em relação à reação conduzida com ar.
- ✓ Na faixa de operação, com o procedimento experimental utilizado não houve o aparecimento de produtos secundários, garantindo assim um alto rendimento em formaldeído no processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ADKINS, H.; PETERSON, W. The oxidation of methanol with air over iron, molybdenum, and iron-molybdenum oxides. **Journal of American Chemical Society**, v. 53, p. 1512-1523, April, 1931.
- 2 AI, M. The relationship between the oxidation activity and the acid-base properties of Fe₂O₃-based mixed oxides. **Journal of Catalysis**. v 52, p.16-24, 1978.
- 3 AI, M. Catalytic activity for the oxidation of methanol and the acid-base properties of metal oxides. **Journal of Catalysis**. v. 54, p.426-435, 1978.
- 4 ARUANO, J.; SIERGHARD, W. Rates of methanol oxidation over thermally treated Fe-Mo oxide catalysts. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 55, p. 93-95, Feb., 1977.
- 5 BORWIN.® **Borwin: The Intuitive Chromatography Software, Release 1.21.10**. JBMS Developpments, France, 1994.
- 6 BURCH, R. Preparation of higher surface area reduced molybdenum oxide catalysts. **Journal Chem. Soc. Faraday Transactions I**. v.74, part 12, p.2982-2990, 1978.
- 7 CARBERRY, J. J. Designing laboratory catalytic reactors. **Industrial and Engineering Chemistry**. v. 56, n.11, nov., 1964.
- 8 CARBUCICCHIO, M., TRIFIRÓ, F. Surface and bulk redox processes in iron-molybdate-based catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 45, p. 77-85, 1976.
- 9 CHAUVEL, A. R. et. al. Select best formaldehyde catalyst. **HYDROCARBON PROCESSING**, p. 179-184, Sep. 1973.
- 10 CHENG, W. H. Methanol and formaldehyde oxidation study over molybdenum oxide. **Journal of Catalysis**, v.158, p.477-485 1986.
- 11 CHUNG, J.S. et all. Mechanism of partial oxidation of methanol over MoO₃. **Journal of Catalysis**, v.114, p. 398-410, 1988.
- 12 CIOLA, R. **Introdução à cromatografia em fase gasosa**, São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1973.
- 13 CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise**. São Paulo, Editora Moderna Ltda, 1981

- 14 COSTA, A.R. Estudo do efeito da água na reação de oxidação catalítica de etanol para acetaldeído, visando redução de VOC, **Tese de Mestrado**, UNICAMP-FEQ/DPQ, 1995.
- 15 CROCCO, J.R. The global outlook for methanol. **Hydrocarbon Processing**, p. 66C - 66D, May, 1994.
- 16 CROPLEY, J., B. Development of optimal fixed bed catalytic reaction systems. **Chemical Engineering Progress**. v.86, n.2, p.32-39, Feb. 1990.
- 17 DORAISWAMY, L. K; TAJBL, D.G. Laboratory Catalytic Reactors. **Cat. Rev.-Sci. Eng.** v 10, n.2, p.177-219, 1974.
- 18 ECKARD, F. et al. Methanol in: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 5ed., New York, VHC, 1991, v.A16, p. 465-486.
- 19 EDWARDS, J. et al. Methanol partial oxidation at low temperature. **Journal of Catalysis**. v.50, p.24-34, 1977.
- 20 EVMENENKO, N. P., GOROKHOVATSKII, Y. B. Kinetics of methanol oxidation at a ferromolybdenum catalyst. **Kinetika i Kataliz**. v. 10, n.6, p.1071-1075.
- 21 FAGHERAZZI, G., PERNICONE, N. Structural study of a methanol oxidation catalyst. **Journal of Catalysis**. v 16, p. 321-325, 1970.
- 22 FAIR, J. R. Formaldeyde in: **Encyclopedia of Chemical Processing and Design**, John McKetta, New York, Marcel Dekker Inc., 1987, v. 23, p.350-371.
- 23 FLUIDIZED bed improves formaldehyde process. **Chemical & Engineering News**, v. 58, n. 44. 37-38, Nov. 1980.
- 24 FOGLER, H., S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**, Englewood Cliffs, New Jersey, 2nd ed. Prentice Hall Inc., 1992.
- 25 FORMALDEHYDE. In: **EXTREMELY hazardous substances**, Superfund chemical profiles environmental protection agency, Park Ridge: Noyes Data Co., c1988, v.1 New Jersey, USA, p. 765-772.
- 26 FORMALDEÍDO. In: **MANUAL Econômico da Indústria Química - MEIQ**. Camaçari, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento. Programa de Tecnologia da Indústria Química, 1987. 5. ed. v. 2: Produtos Orgânicos, p.433-438.
- 27 FORZATTI, P., BUZZI-FERRARIS, G. Deactivation kinetics of methanol oxidation over a silica-supported $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ catalyst. **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.**, v. 21, p. 67-73, 1982.

- 28 GAI, P. L.; LABUN, P. A. Electron microscopy studies relating to methanol oxidation over ferric molybdate and molybdenum trioxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v.94, p.79-96, 1985.
- 29 GERBERICH, H. R., STANTZENBERGER, A. L.; HOPKINS, W. C. Formaldehyde in: **Kirk & Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, Third Edition, New York, A Wiley - Interscience Publication, 1980, v. 11, p. 231-250
- 30 GOLLOB, L., WELLONS, J. D. Analytical methods for formaldehyde. **Forest Products Journal** v. 30, n° 6 p. 27-34, June, 1980.
- 31 HADER, R. N. et. al. Formaldehyde from methanol. **INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY**, v 44, n. 7, p. 1508-1518, July. 1952.
- 32 HILL, C. G. **An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design**. New York, Willey, 1977.
- 33 HOLSTEIN, W. L., MACHIELS, C. J.. Inhibition of methanol oxidation by water vapor-effect on measured kinetics and relevance to the mechanism. **Journal of Catalysis**, v.162, p.118-124, 1996
- 34 IVANOV, K. Preparation of an active and very selective iron-molybdenum catalyst for methanol oxidation. **Applied Catalysis A:General**, v.116, n.1-2, p.L1-L3, 1994.
- 35 LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. v 2, São Paulo, Edgard Blüncher Ltda, 1994.
- 36 MA, H. Y., KMIOTEK, J. S. Deactivation kinetics of ferric molybdate catalysts. **Journal of Catalysis**, v.109, p.132-142, 1988
- 37 MACHIELS, C. J.; SLEIGHT, A. W. Kinetic isotope effect in the selective oxidation of methanol to formaldehyde over some molybdate catalysts. **Journal of Catalysis**. v.76, p.238-239, 1982.
- 38 MACIEL, R. F. Oxidação catalítica de etanol a acetaldeído sobre catalisador de óxido de ferro-molibdênio, **Tese de Mestrado**, UNICAMP-FEQ/DEQ, 1985.
- 39 NOVÁKOVÁ, J., JÍRÚ, P., ZAVADIL, V. Oxidation of methanol and formaldehyde on Fe_2O_3 in comparison with MoO_3 and a mixed $\text{Mo}^{6+}\text{Fe}^{3+}\text{O}$ catalyst. **Journal of Catalysis**, v.21, p.143-148, 1971.
- 40 ONUSKA, F. et all. Analysis of formaldehyde by gas chromatography using Porapak N. **Journal of Chromatography**. v 4, p.209-212. 1969.

- 41 OTSUKA, K. et al. Kinetic Study of the partial oxidation of methane over $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ catalyst. **Journal of Chemical Society Translations**, v.89, n.23, p.4225-4230, 1993.
- 42 PARKINSON, G. A cheap way to make methanol. **Chemical Engineering**, v.104, n. 8, p. 19, Aug., 1997.
- 43 PERNICONE, N. et al. On the mechanism of CH_3OH oxidation to CH_2O over $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 14, p. 293-302, 1969.
- 44 PERNICONE, N. $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ Catalysts for methanol oxidation. **Journal of the Less-Common Metals**, v. 36, p. 289-297, 1974.
- 45 PERNICONE, N. Methods for laboratory-scale evaluation of catalyst life in industrial plants. **Applied Catalysis**. v 15, p.17-31, 1985.
- 46 PERNICONE, N. Deactivation of Fe-Mo oxide catalyst in industrial plant and simulation tests on laboratory scale. **Catalysis Today**. v 11, n.1, p.85-91, 1991.
- 47 PERNICONE, N., LAZZERIN, F., LANZAVECCHIA, G. The effect of water on the catalytic oxidation of methanol to formaldehyde. **Journal of Catalysis**. v.10, p.83-91, 1968.
- 48 PERRY, R.H. **Chemical Engineer's Handbook**, 6 ed., New York, Mc Graw Hill, 1984.
- 49 PICCOLI, R.L. Estudo cinético da oxidação parcial de metanol a formaldeído sobre catalisador de ferro-molibdênio. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 8, 1995, Nova Friburgo RJ. **Trabalhos Técnicos**. Rio de Janeiro: IBP, 1995, p. 72-79.
- 50 POPOV, B.I.; BIBIN, V., N.; BORESKOV, N.G. Study of an iron-molybdenum oxide catalyst for the oxidation of methanol to formaldehyde. **Kinetika i Kataliz**, v.17, n.2, p. 371-377, March-April, 1976.
- 51 POPOV, B. I; SKOMOROKHOVA, N.G. Changes in activity, selectivity and surface area along an iron-molybdenum catalyst bed after its industrial application. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v 18, n.1-2, p.101-105, 1981.
- 52 POPOV, B., I.; SMOKOROKHOVA, N., G. Influence of the composition and calcination temperature of Mo-Fe catalysts on their activity and selectivity in methanol oxidation. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v 18, n.1-2, p. 107-110, 1981.
- 53 REUSS, G et al. Formaldehyde in: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 5 ed., New York, VHC, 1991, v.A11, p 619-651.

- 54 SANTACESARIA, E., MORBIDELLI, M., CARRÁS, S., Kinetics of the catalytic oxidation of methanol to formaldehyde. **Chemical Engineering Science**, v.36, p.909-918, 1981.
- 55 SATTERFIELD, C.N., **Heterogeneous Catalysis in Practice**. New York: McGraw-Hill chemical engineering series, 1980. 416p.
- 56 SOHRABI, M., BAHRAM, D., MOZAFFARI, F. Model for the rate of catalytic oxidation of methanol in a fixed bed reactor. **Chem. Eng. Technol.**, v. 14, p. 96-100, 1991.
- 57 STATISTICA.® **Statistica for Windows, Release 5.0**, StatSoft Inc, USA, 1995.
- 58 SUN-KOU, M., R. et al., Influence of the preparation method on the behaviour of Fe-Mo catalysts for the oxidation of methanol. **Journal of Materials Science**, v.30, p.496-503, 1985.
- 59 SWARNAKAR, R., CONRADO, L., S., FOSSY, M., F. Seletividade em formaldeído a partir de metanol sobre catalisadores $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3$ e FK-2 (TOPSOE): influência de calcinação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 10, 1994, São Paulo. **Anais...** São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Química, 1994, v.2, p.979-982.
- 60 TATIBOUET, J.M., GERMAIN, J.E. Structure-sensitive catalytic oxidation: alcohols on graphite-supported molybdenum trioxide. **Journal of Catalysis**, 1983, v.82, p.240-244
- 61 TEJADA, P.V. Estudo da substituição do N_2 por água na oxidação parcial de metanol a formaldeído sobre catalisador de ferro molibdênio, **Tese de Mestrado**, UNICAMP - DPQ/FEQ, 1996.
- 62 TEJADA, P.V., MOURA, J.C. Estudo da substituição do N_2 por água na oxidação parcial de metanol a formaldeído sobre catalisador de ferro-molibdênio. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 11, 1996, Rio de Janeiro. **Trabalhos Técnicos...** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Química, 1996, v.2, p.1098-1103.
- 63 TEMKIN, M. I. The kinetic of some industrial heterogeneous catalytic reactions. **Advanced in Catalysis**. v 28, p.173-291, 1979.
- 64 TRIFIRÒ, F., PASQUON, I. Classification of oxidation catalysts according to the type of metal-oxygen bond. **Journal of Catalysis**, v.12, p.412-416, 1968.

- 65 TRIFIRÓ, F., PASQUON, I., CENTOLA, P. The role of metal-oxygen bond in the activity of molybdates in oxidation reactions. **Journal of Catalysis**. v 10, p. 86-88, 1968.
- 66 TRIFIRÓ, F., PASQUON, I., NOTARBARTOLO, S. The nature of the active component in a $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ catalyst - II Study of the variations occurring during high temperature treatment. **Journal of Catalysis**, v.22, p.324-32-332, 1971.
- 67 TRIFIRÓ, F., PASQUON, I., VECCHI, V. The nature of the active component in a $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ catalyst - I Study on the catalyst reduction and oxidation. **Journal of Catalysis**, v.15, p.8-16, 1969.
- 68 VERGILI, R.,J. Aplicação do método simplex de otimização experimental em química analítica. **Tese de Mestrado**, UNICAMP, IQ, 1988.
- 69 WALKER, J. F. **Formaldeyde**, 3 ed., N. Y., Robert E. Krieger Publishing Co., 1975
- 70 WEEKMAN, V. W. Laboratory reactors and their limitations. **AIChE Journal**. v.20, n.5, p.833-840, Sep. 1974.

APÊNDICES

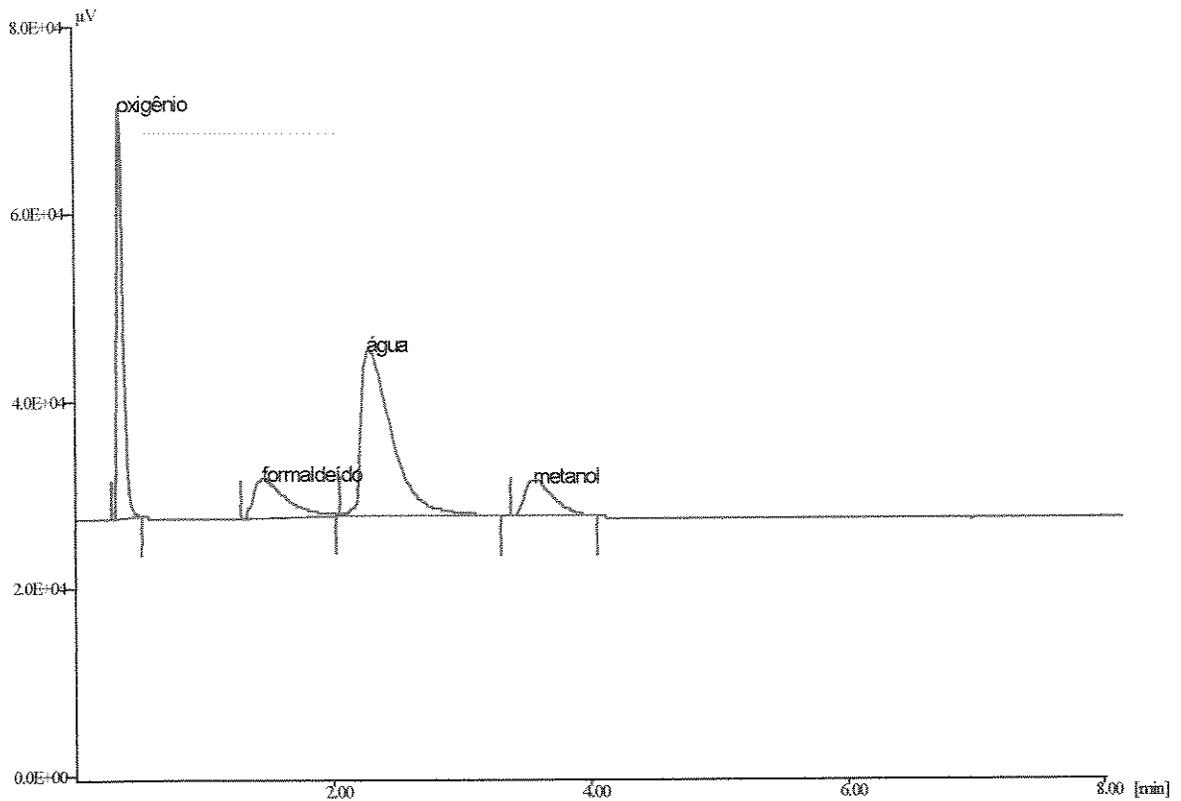


Figura A-1 Cromatograma típico.

File name : 243C_016.CH3 User : LORENA

Acqu. Date : 25-May-97 19:20:46

Info :

Reação

Treator = 340 C

Fb = 0.08 ml/min Ra = 1.6 Ro = 0.95

Control Method :

#	Name	Rt	Area	Quantity
1	oxigênio	0.33	102178.000	2.012 umol
2	formaldeído	1.43	68036.000	2.236 umol
3	água	2.23	276188.000	8.043 umol
4	metanol	3.50	56751.500	1.064 umol
Total Area of Peak = 503153.50				

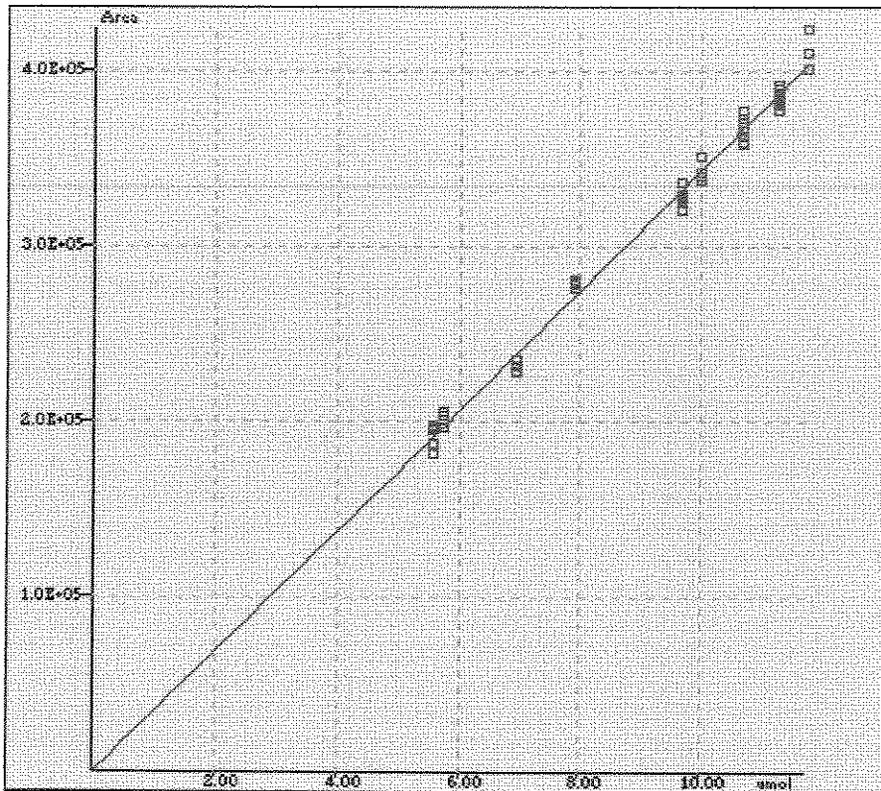


Figura B-1 Curva de calibração para água, método de padronização externa.

Calibration Report

Component : água User : LORENA

Model : $Y = AX$ Nb of Points : 54

A = 34339.0228

B = 0.0000

Correlation = 0.9964

Standard Error V_y = 888.5849

Mean %Error = 1.884

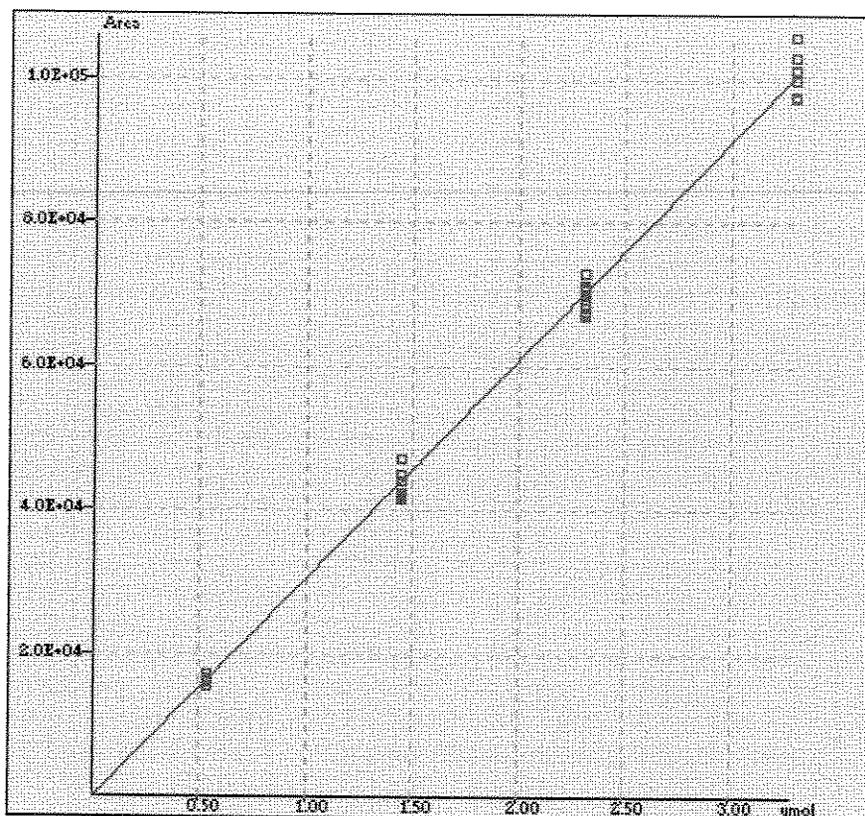


Figura B-2 Curva de calibração para o formaldeído, método de padronização externa.

Calibration Report

Component :formaldeído User : LORENA

Model : $Y = AX$ Nb of Points : 36

A = 30423.3973

B = 0.0000

Correlation = 0.9979

Standard Error V_y = 341.4457

Mean %Error = 2.880

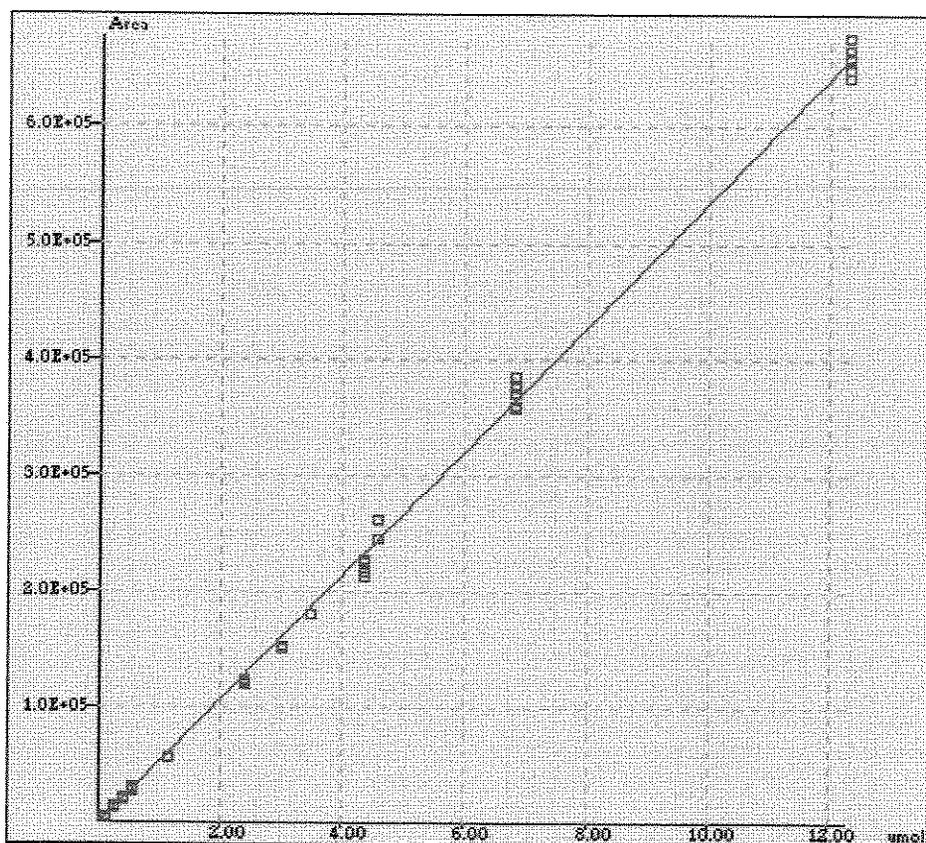


Figura B-3 Curva de calibração para o metanol, método de padronização externa.

Calibration Report 28-Jul-98

Component : metanol User : LORENA

Model : $Y = AX$ Nb of Points : 55

A = 53354.0636

B = 0.0000

Correlation = 0.9992

Standard Error V_y = 1171.7269

Mean %Error = 4.087

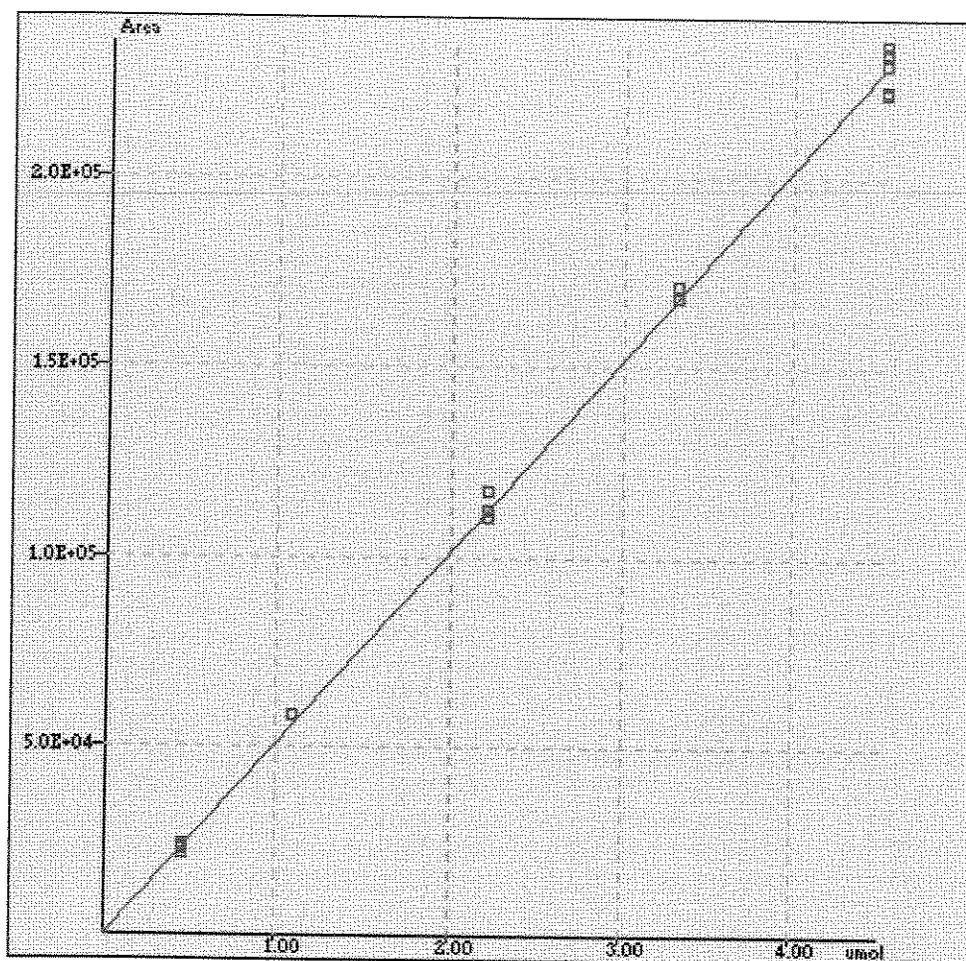


Figura B-3 Curva de calibração para o oxigênio, método de padronização externa

Calibration Report

Component :oxigênio User : LORENA

Model : $Y = AX$ Nb of Points : 19

A = 50773.3416

B = 0.0000

Correlation = 0.9993

Standard Error Vy = 785.4841

Mean %Error = 2.351

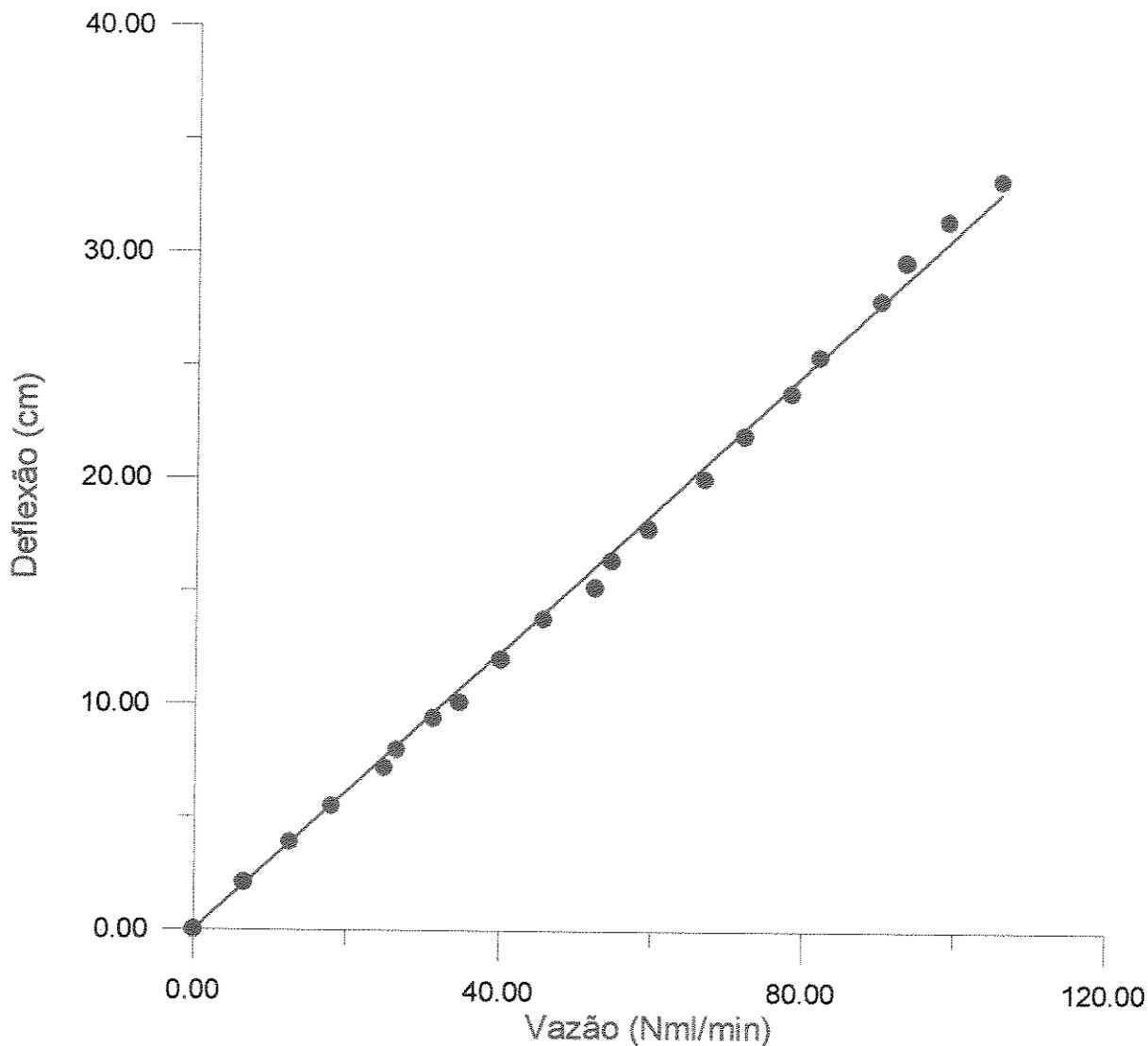


Figura C-1 - Curva de calibração para o manômetro de oxigênio

Fit Results

Fit 1: $Y=B*X$, through origin

Equation:

$$Y = 0.308657 * X$$

Number of data points used = 21

Average X = 51.9893

Average Y = 15.9333

Residual sum of squares = 4.5234

Coef of determination, R-squared = 0.999384

Residual mean square, sigma-hat-sq'd = 0.22617

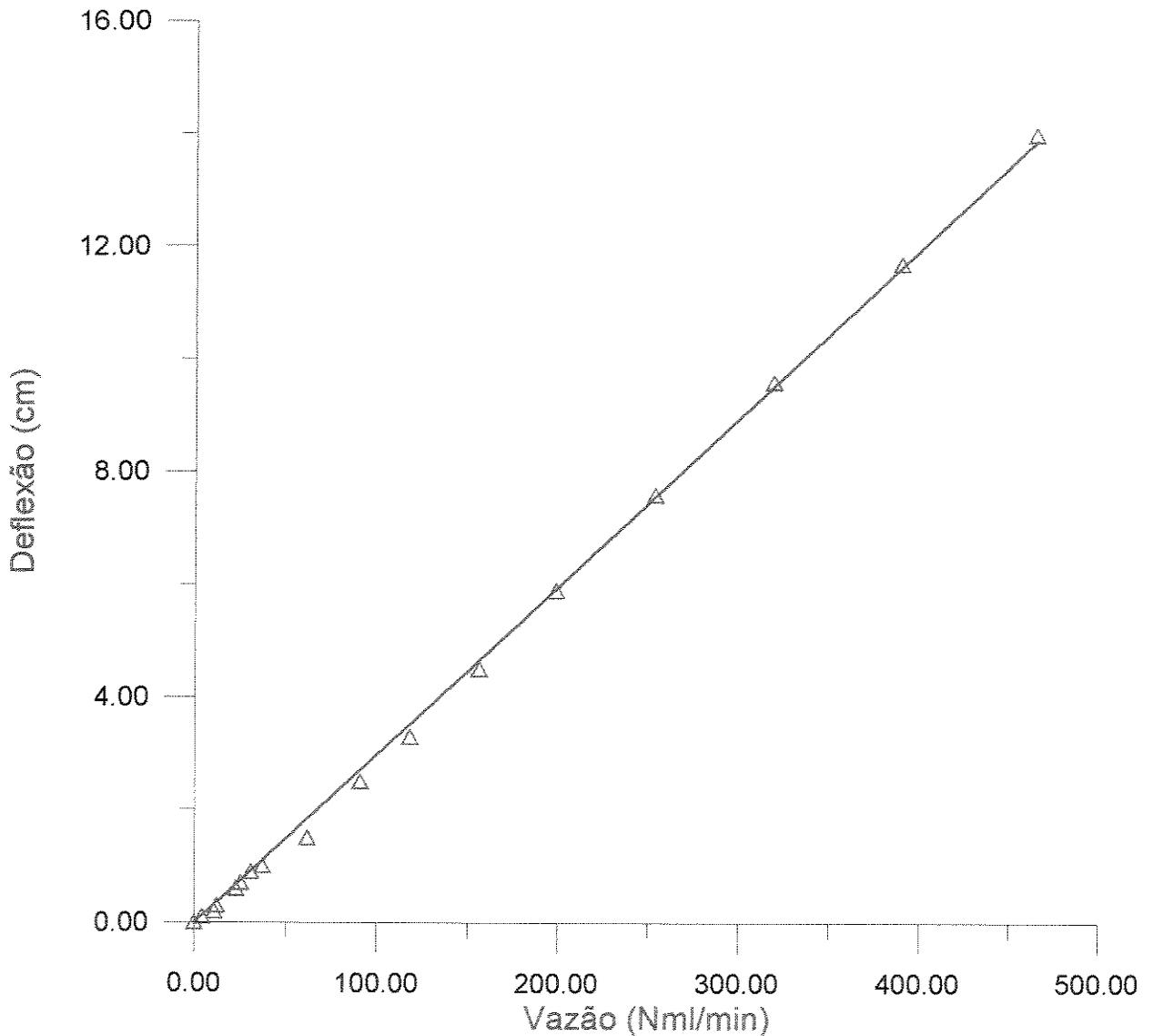


Figura C-2 - Curva de calibração para o manômetro de hidrogênio.

Fit Results

Fit 1: $Y=B*X$, through origin

Equation:

$$Y = 0.0298544 * X$$

Number of data points used = 17

Average X = 129.162

Average Y = 3.78824

Residual sum of squares = 0.30199

Coef of determination, R-squared = 0.999461

Residual mean square, $\hat{\sigma}^2$ = 0.0188744