



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ALINE ESTEVAM CARVALHO

**ANÁLISE DE MODELO MATEMÁTICO PARA SIMULAR A REAÇÃO
CATALÍTICA DE CONVERSÃO DE CO₂ A DME EM LEITO FIXO**

FORTALEZA

2021

ALINE ESTEVAM CARVALHO

ANÁLISE DE MODELO MATEMÁTICO PARA SIMULAR A REAÇÃO CATALÍTICA DE
CONVERSÃO DE CO₂ A DME EM LEITO FIXO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestrado em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto
Coorientador: Prof. Dr. Rafael Barbosa Rios

FORTALEZA

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C321i Carvalho, Aline Estevam.
ANÁLISE DE MODELO MATEMÁTICO PARA SIMULAR A REAÇÃO CATALÍTICA DE
CONVERSÃO DE CO₂ A DME EM LEITO FIXO / Aline Estevam Carvalho. – 2021.
91 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2021.
Orientação: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto.
Coorientação: Prof. Dr. Rafael Barbosa Rios.

1. Modelagem. 2. Conversão de CO₂. 3. dimetil éter.. I. Título.

CDD 660

ANÁLISE DE MODELO MATEMÁTICO PARA SIMULAR A REAÇÃO CATALÍTICA DE
CONVERSÃO DE CO₂ A DME EM LEITO FIXO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestrado em Engenharia Química. Área de concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 28 de junho de 2021

BANCA EXAMINADORA

PROF. DR. MOISÉS BASTOS NETO (Orientador)

Universidade Federal do Ceará

PROF. DR. FRANCISCO MURILO TAVARES DE LUNA

Universidade Federal do Ceará

PROF. DR. RAFAEL DE PELEGRINI SOARES

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

DRA. ANA PAULA SANTANA MUSSE

Membro Externo - Petrobrás

FORTALEZA

2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a UFC e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, que, em parceria com a Petrobras e o CENPES, me proporcionaram a oportunidade e o suporte financeiro para o desenvolvimento deste trabalho no programa de mestrado. Agradeço ao Laboratório de Pesquisas em Adsorção e Captura de CO₂, na pessoa dos professores Dr. Célio Cavalcante e Dra. Diana Azevedo, por toda a estrutura disponível e acolhimento.

Agradeço ainda aos meus orientadores, prof. Dr. Moisés Bastos e prof. Dr. Rafael Rios, por toda compreensão e paciência; pelas orientações, correções e palavras de incentivo. Agradeço em especial ao prof. Eurico Torres, por quem nutro profunda admiração e sou grata pelos ensinamentos, acompanhamento e disponibilidade.

Agradeço também aos amigos e colegas do LPA que acompanharam todo o processo de perto, em especial ao Rafael Siqueira, Rafael Morales, Juliana, Rafaelle e Beatriz por todo o companheirismo e amizade. Agradeço à amiga Daniela, com quem dividi grande parte dos meus dias e rotina ao longo deste mestrado.

Por fim, agradeço imensamente à minha família, por carinhosamente me apoiarem nesta fase pessoal e acadêmica.

RESUMO

Diante dos crescentes índices de emissões de gás carbônico na atmosfera e das alterações climáticas decorrentes de tais emissões, tem-se incentivado a busca por desenvolvimentos de novos processos que permitam a redução dos índices de CO₂ da atmosfera. Além disso, tem-se estudado o CO₂ como uma possível fonte de carbono para conversão em produtos de valor agregado. Dentre tais produtos, destaca-se o dimetil éter, possível combustível substituto para o diesel, porém com menor emissão de poluentes. Considerando ainda o cenário de desenvolvimento de tecnologias de captura e utilização de carbono, foi implementado um modelo matemático pseudohomogêneo para descrever e simular o comportamento da produção de dimetil éter em um reator de leito fixo a partir da conversão direta de dióxido de carbono. A proposta do modelo permite, portanto, avaliar a formação de DME a partir de uma alimentação composta exclusivamente de CO₂ e H₂, indicando a viabilidade do processo e o melhor ajuste dos parâmetros avaliados. Este processo reacional foi simulado, no software gPROMS®, considerando as leis cinéticas comumente adotadas para catalisadores de CuO-ZnO-Al₂O₃ suportados em γ -Al₂O₃. O modelo matemático foi validado a partir de dados experimentais reportados na literatura para a conversão de CO₂ a DME, utilizando um reator de leito fixo de bancada, a 40 bar e 275 °C. Realizou-se, a partir da validação, uma série de estudos sobre o comportamento do processo em função de parâmetros operacionais como temperatura, pressão, composição da alimentação e velocidade espacial. Os resultados obtidos por essas avaliações apontam o favorecimento da produção do dimetil éter a partir da conversão de CO₂ para alimentações com a presença de CO em razões de CO/CO₂ iguais a 0,05; 0,8; e 0,1. Em razões (H₂/CO+CO₂) = 3, a pressão de 20 bar, temperatura de 280 °C e vazão de 1000 mL g⁻¹ h⁻¹, a conversão de CO₂ atingiu 19,15%, com rendimento de metanol e dimetil éter de 17,6% e 7,4%, respectivamente. A presença de água no processo mostrou-se indesejável, interferindo na produtividade de DME. Trabalho futuros visando à redução ou remoção da água no processo poderão ser desenvolvidos visando a favorecer a produção de DME.

Palavras-Chave: Modelagem; Conversão de CO₂; dimetil éter.

ABSTRACT

In view of the increasing levels of carbon dioxide emissions in the atmosphere and the climate changes resulting from such emissions, the development of novel processes that allow the reduction of the CO₂ levels in the atmosphere has been encouraged. In addition, CO₂ has been studied as a possible source of added-value carbon, allowing its capture and conversion into energetically valuable products. Considering the actual scenario of the carbon capture and utilization technologies, a pseudo homogeneous mathematical model was implemented to describe and simulate the behavior of the DME production in fixed bed reactor by CO₂ direct conversion. The proposal of the model, therefore, allows to evaluate the formation of DME from a feed composed exclusively of CO₂ and H₂, indicating the feasibility of the process and the best adjustment of the defined parameters. This reactional process was simulated in gPROMS® software using kinetic models commonly adopted for CuO-ZnO-Al₂O₃ catalysts supported in γ -Al₂O₃. The mathematical model was validated by experimental data reported in literature for CO₂ conversion in DME. The experiments were conducted in a fixed bed reactor, operated at 40 bar pressure and 275 °C. A series of analysis was made in function of operational parameters such as temperature, pressure, feed composition and space velocity. The results show the improvement of DME production from CO₂ conversion with the presence of CO in the feed composition for CO/CO₂ of 0.05, 0.08 and 0.1. In ratios (H₂/CO+CO₂) = 3, 20 bar pressure and 280 °C, and 1000 mL g⁻¹ h⁻¹, CO₂ conversion reached 19.15%, with 17.6% and 7.4% of methanol and dimethyl ether yield, respectively. The water presence in the process was undesirable, interfering on the DME productivity. Future works aiming the reduction or removal of the water in the process can be developed to promote the DME production.

Keywords: Modelling; CO₂ conversion; dimethyl ether.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas de uma reação catalítica heterogênea.....	19
Figura 2 - Esquema representativo das principais rotas de reação para a utilização do CO ₂	22
Figura 3 - Diagrama esquemático da síntese de DME em catalisador bifuncional.....	24
Figura 4 - Diagrama esquemático do reator tubular de bancada para produção de DME.	39
Figura 5. Comparação entre os dados de conversão de CO ₂ simulados neste estudo e os dados experimentais relatados por Ereña et al. (2005).	41
Figura 6. Comparativo entre os dados de Rendimento e Seletividade de DME simulados neste trabalho e os dados experimentais simulados por Ereña et al. (2005).	41
Figura 7 – Análise de malha para o método CFDM em relação à concentração de DME na saída do reator.....	43
Figura 8 - Análise de malha para o método OCFEM em relação à concentração de DME na saída do reator.....	44
Figura 9 - Variação da temperatura de saída do fluido para diferentes correlações de h_w em função do tempo.....	47
Figura 10 - Dados de Seletividade para o metanol em diversas razões de alimentação H ₂ /CO ₂	48
Figura 11 - Dados de conversão e seletividade em diversas razões de alimentação H ₂ /CO ₂	49
Figura 12 - Concentração de componentes para diversas razões H ₂ /CO ₂	50
Figura 13 - Concentração de saída de H ₂ O considerando H ₂ /(CO ₂ +CO) = 3 e razões de CO/CO ₂ iguais a 0,05; 0,08 e 0,1.....	52
Figura 14 - Concentração de saída do DME considerando H ₂ /(CO ₂ +CO) = 3 e razões de CO/CO ₂ iguais a 0,05; 0,08 e 0,1.....	53
Figura 15 - Influência da razão de alimentação CO/CO ₂ na conversão de CO ₂ para razões de CO/CO ₂ iguais a 0,05; 0,08 e 0,1.....	54
Figura 16 - Conversão de CO ₂ em função da temperatura.....	55
Figura 17 - Valores de conversão de CO ₂ (---) no equilíbrio, calculados por Xinyi He e Liping Liu (2017) e (—) obtidos por simulação neste trabalho	56
Figura 18 - Rendimentos do metanol e dimetil éter em função da temperatura.	57
Figura 19 - Conversão de CO ₂ em função da pressão à temperatura constante.....	59
Figura 20 - Conversão de CO ₂ para temperaturas de 240 °C a 300 °C e pressões 10-40 bar.	60
Figura 21 - Rendimento de DME para temperaturas de 240 °C a 300 °C e pressões 10-40 bar.....	60
Figura 22 - Rendimento de metanol em função da temperatura para pressões de 10 a 40 bar.	61
Figura 23 - Conversão de CO ₂ em função do tempo espacial.....	62
Figura 24 - Rendimento de dimetil éter em função do tempo espacial.....	63
Figura 25 - Concentração de Água, Metanol e DME em função do tempo espacial.....	64
Figura 26 - Seletividade de Metanol e DME em função do tempo espacial.....	64
27 - Conversão de CO ₂ para diferentes condições operacionais.....	65
Figura 28 - Rendimento de DME avaliado em diferentes condições operacionais.	66
Figura 29 – Concentração de componentes a 20 bar, H ₂ /(CO+CO ₂) = 3, na saída do reator.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos e de adsorção de componentes das reações <i>R1-R3</i>	37
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos e de adsorção de componentes da reação <i>R4</i>	37
Tabela 3 - Pressões e temperaturas adotadas na literatura para as leis cinéticas de Bercic e Levec (1991) e Graaf <i>et al.</i> (1988; 1990).....	37
Tabela 4 - Parâmetros para determinação das constantes de equilíbrio das reações <i>R1-R3</i>	38
Tabela 5 - Parâmetros e condições operacionais adotados para as simulações de validação do modelo.	40
Tabela 6 – Referências às Equações 5.1 a 5.07.....	45
Tabela 7. Parâmetros e condições operacionais adotados para as simulações do processo de conversão de CO ₂ a DME.....	48

NOMENCLATURA

- C_{gi} = Concentração do componente i ao longo do reator, em mol m^{-3}
- C_i = Concentração real do componente i ao longo do reator, em mol m^{-3}
- C_{i0} = Concentração real do componente i na alimentação, em mol m^{-3}
- C_T = Concentração total do fluido ao longo do reator, em mol m^{-3}
- C_{T0} = Concentração total do fluido na alimentação, em mol m^{-3}
- \tilde{C}_{pf} = Capacidade calorífica específica do fluido, em $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
- \hat{C}_{pf} = Capacidade calorífica específica do fluido, em $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
- \tilde{C}_{pi} = Capacidade calorífica específica do componente puro, em $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
- \hat{C}_{pi} = Capacidade calorífica específica do componente puro, em $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
- \hat{C}_{pp} = Capacidade calorífica específica da partícula, em $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
- \hat{C}_{pw} = Capacidade calorífica específica da parede, em $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
- d_p = Diâmetro da partícula, em m
- d_i = Diâmetro interno do reator, em m
- D_{ax} = Dispersão axial, em $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
- $D_{i,j}$ = Difusividade molecular binária, em $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
- D_m = Difusividade molecular, em $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
- e = Espessura da parede do leito, em m
- h_w = Coeficiente de transferência de calor entre o fluido e a parede, em $\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$
- $K_{eq,n}$ = Constante de equilíbrio da reação n
- k_i = Constante de adsorção dos componentes, em bar^{-1}
- k_{gi} = Condutividade térmica do componente puro i , em $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
- k_f = Condutividade térmica do fluido, em $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
- k_{rj} = Constantes cinéticas das taxas reacionais, em $\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
- M_i = Massa molar do componente i , em kg mol^{-1}
- M = Massa molar do fluido, em kg mol^{-1}
- m_i = mols de componente i que fluem pelo volume do controle, em mol
- n_c = Número de carbonos no componente
- \dot{n} = Vazão molar, em mol s^{-1}
- $Ne_{i,n}$ = Coeficiente estequiométrico de cada componente i na reação n
- P = Pressão do reator, em Pa
- Pr = Número de Prandt
- p_i = Pressão parcial do elemento i ao longo do reator, em Pa

R = Constante dos gases ideais, em $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Re_p = Número de Reynolds para a partícula

R_i = Taxa de consumo ou geração do elemento i , em $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$

R_n = Taxa reacional da reação n , em $\text{mol kg-cat}^{-1} \text{s}^{-1}$

$RWGS$ = *Reverse Water Gas Shift* (reação de troca reversa da água)

T = Temperatura do fluido ao longo reator, em K

T_0 = Temperatura de alimentação, em K

T_w = Temperatura da parede, em K

T_∞ = Temperatura ambiente, em K

u = Velocidade superficial do fluido, em m s^{-1}

u_0 = Velocidade de entrada do fluido, em m s^{-1}

U_g = Coeficiente global de transferência de calor entre a parede e o ambiente, em $\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$

V_t = Volume total, em m^3

V_v = Volume interpartícula, em m^3

W_i = Fluxo molar, em $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$

WGS = *Water Gas Shift* (Reação de deslocamento da água)

y_i = Fração molar do elemento i no reator

z = Coordenada axial do reator, em m

Letras gregas:

α_w = razão volumétrica da superfície da parede com o volume do leito, em m^{-1}

α_{wL} = razão volumétrica da superfície da parede com o ambiente externo, em m^{-1}

$\Delta H r_n$ = Calor da reação n , em J mol^{-1}

ε = porosidade do leito

λ = coeficiente de dispersão axial de calor, em $\text{J m}^{-1} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$

μ = Viscosidade da mistura em Pa s

μ_i = Viscosidade do componente puro i , em Pa s

ρ_b = densidade do leito, em kg m^{-3}

ρ_p = densidade da partícula, em kg m^{-3}

ρ_f = densidade do fluido, em kg m^{-3}

ρ_w = densidade da parede, em kg m^{-3}

σ = diâmetro molecular de colisão

τ_b = tortuosidade do leito

τ = tempo espacial $\Phi_{i,j}$ = Correlação para o método de Wilke

Ω = energia potencial intermolecular

Subscritos:

0 = valor na alimentação

b = *bulk*

f = fluido

i, j = Número de componentes, 1-6

n = Número de Reações, 1-4

p = partícula

w = parede

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVOS GERAIS	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
3.1 FUNDAMENTOS E ASPECTOS GERAIS DA CATÁLISE.....	17
3.1.1 <i>Catálise Heterogênea</i>	17
3.1.2 <i>Catalisadores</i>	17
3.2 REAÇÕES CATALÍTICAS HETEROGÊNEAS.....	18
3.3 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL.....	19
3.3.1 <i>Tecnologias CCU (Carbon Capture and Utilization)</i>	21
3.4 CONVERSÃO DE CO ₂	21
3.5 PRODUÇÃO DE DME.....	22
3.5.1 <i>Rotas de Síntese</i>	23
3.5.2 <i>Principais Catalisadores para a Síntese de DME</i>	24
3.6 REATORES DE LEITO FIXO PARA PRODUÇÃO DE DME.....	25
3.7 MODELAGEM MATEMÁTICA DE REATORES DE LEITO FIXO.....	25
3.8 MÉTODOS NUMÉRICOS.....	26
4 METODOLOGIA	27
4.1 MODELAGEM MATEMÁTICA.....	27
4.1.1 <i>BALANÇO DE MASSA</i>	29
4.1.2 <i>BALANÇO DE ENERGIA</i>	30
4.1.3 <i>BALANÇO DE MOMENTO</i>	31
4.1.4 <i>PARÂMETROS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA</i>	32
4.1.5 <i>PARÂMETROS DE TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA</i>	33
4.1.6 <i>PARÂMETROS DE TRANSFERÊNCIA DE MOMENTO</i>	34
4.2 REAÇÕES DE CONVERSÃO DE CO ₂ A DME.....	35
4.2.1 <i>Cinética reacional</i>	35
4.2.2 <i>Constantes de Equilíbrio</i>	37
4.3 MÉTODO NUMÉRICO E SOFTWARE DE SIMULAÇÃO.....	38
4.4 VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO E SIMULAÇÕES.....	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1 VALIDAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO.....	40
5.2 ANÁLISES NUMÉRICAS.....	42
5.2.1 <i>Comparativo entre Métodos Numéricos e Análise de Malha</i>	42
5.2.2 <i>Influência do Parâmetro de Transferência de Calor entre Fluido e a Parede</i>	44
5.3 SIMULAÇÃO DA CONVERSÃO DO CO ₂ EM DME.....	47
5.3.1 <i>Avaliação da Razão H₂/CO₂ e CO/CO₂</i>	48
5.3.2 <i>Efeito da Temperatura</i>	55
5.3.3 <i>Efeito da Pressão</i>	58
5.3.4 <i>Efeito do Tempo Espacial</i>	62
5.3.5 <i>Conversão da Reação e Rendimento de DME</i>	65
6 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS	67
6.1 CONCLUSÃO.....	67
6.2 TRABALHOS FUTUROS.....	68
7 REFERÊNCIAS	69
APÊNDICES.....	79

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, diante da intensa produção industrial e interferência antropogênica na Terra, a liberação de gases como o dióxido de carbono (CO_2) e monóxido de carbono (CO) tem provocado sérios impactos ambientais, intensificando o aquecimento global e aumentando os níveis de poluentes no ar (LEDLEY et al., 1999; NORHASYIMA; MAHLIA, 2018). Tais gases, uma vez presentes em excesso na atmosfera, provocam, direta ou indiretamente, o aumento do efeito estufa (LORIUS et al., 1990; WALTHER G-R. et al., 2002). Este cenário tem motivado o desenvolvimento de tecnologias capazes de diminuir as emissões destes gases e, conseqüentemente, seus impactos ambientais. Atualmente, estratégias de captura e armazenamento geológico de carbono (em inglês, *Carbon Capture and Storage*, CCS) já são bem estabelecidas e cientificamente aceitas, sendo, inclusive, aplicadas em escalas industriais (LEUNG; CARAMANNA; MAROTO-VALER, 2014; QUINTELLA et al., 2011).

Entretanto, a redução nas emissões de gases poluentes é um desafio que se contrapõe à crescente necessidade energética mundial, tendo em vista que o setor energético, responsável por dois terços da emissão de gases do efeito estufa, tem previsão de uma demanda energética 10% maior para 2030 do que a demanda existente em 2019 (ESCH, 2010; IEA, 2016, 2020). Portanto, considerando estes aspectos, fica evidente a necessidade de suprir a demanda mundial energética sem, no entanto, comprometer recursos naturais e contaminar a atmosfera.

Esta realidade, alinhada à significativa disponibilidade de CO_2 proporcionada pelas tecnologias de captura e armazenamento, tem incentivado o desenvolvimento de pesquisas e processos de captura e utilização de carbono (em inglês, *Carbon Capture and Utilization*, CCU) (CENTI; IAQUANIELLO; PERATHONER, 2011; LEONZIO, 2018; MICHAILOS et al., 2019; OLAJIRE, 2013; RODRIGUES, 2020). Diversas metodologias que propõem utilizar o CO_2 como matéria-prima têm sido estudadas e se encontram em estágios iniciais de desenvolvimento (NORHASYIMA; MAHLIA, 2018).

Neste aspecto, destacam-se os processos catalíticos que, por viabilizarem a produção de combustíveis relativamente limpos a partir da utilização do CO_2 como matéria-prima, atuam diretamente na redução de emissão de poluentes na atmosfera ao tempo em que viabilizam a produção de novas matrizes energéticas renováveis. Tais processos possuem, portanto, significativa relevância econômica e ambiental (HUANG et al., 2015; OZTURK; AVCI, 2019; REN et al., 2019).

Dentre os combustíveis que podem se originar a partir da conversão do CO_2 , o dimetil éter (DME) tem sido fortemente apontado como um substituto para o diesel devido à sua capacidade de alta ignição, maior número de cetanos, queima ambientalmente mais limpa e sem produção de compostos nitrogenados, facilidade de transporte e armazenamento, além de ser um gás degradável na atmosfera, sem causar impactos ao efeito estufa (AZIZI et al., 2014; PARK; LEE, 2014; PRABOWO et al., 2017).

A produção do DME tem sido reportada em reatores de leito fixo, reatores de membrana e reatores de leito fluidizado (AZIZI et al., 2014; DE FALCO; CAPOCELLI; CENTI, 2016; MARDANPOUR et al., 2012; MONDAL; YADAV, 2019a; PAPARI; KAZEMEINI; FATTAHI, 2013; SCHLERETH; HINRICHSEN, 2014). Reatores de membrana e reatores de leito fluidizado, apesar de apresentarem melhor eficiência térmica e menores resistências às transferências de massa quando comparados aos reatores de leito fixo, podem apresentar instabilidades mecânicas, colisões entre as partículas catalíticas e a parede do reator, bloqueio dos poros e perda de catalisador (AZIZI et al., 2014; LU; TENG; XIAO, 2004; LUU et al., 2016; MILANI et al., 2015). Em contrapartida, reatores de leito fixo já foram discutidos e aplicados a grandes plantas industriais, além de serem amplamente utilizados por seu baixo custo e sua simplicidade operacional (AZIZI et al., 2014; PELÁEZ et al., 2018).

Esta relevância dos processos catalíticos em leito fixo tem impulsionado o desenvolvimento e aplicações de modelos matemáticos que descrevam, aprimorem e possibilitem a projeção de unidades reacionais (RASE, 1990; STEGEHAKE; RIESE; GRÜNEWALD, 2019). No entanto, apesar de diversos trabalhos desenvolvidos nesta área, nota-se uma escassez de informações quanto aos fenômenos de transferência de calor e massa, variações temporais e condições operacionais, bem como ausência de detalhamento quanto às correlações cinéticas e termodinâmicas adotadas (CHEN; FAN; YU, 2013; HAYER et al., 2011; LEE et al., 2006; PELÁEZ et al., 2018; SONG et al., 2008).

Neste aspecto, destaca-se a modelagem matemática mais complexa, que considera, ao mesmo tempo, estado transiente, dispersões mássicas e de calor, bem como variações de pressão e velocidade. Dessa forma, é possível prever o comportamento reacional de um processo de hidrogenação de CO/CO₂ a DME, bem como permitir que se estime e otimize o comportamento e os resultados do processo de forma ainda mais precisa, principalmente no tocante aos desvios de idealidade e condições operacionais de partida de reator (*start-up*), já que modelos simplificados e em estado estacionário não englobam considerações suficientes para tal (F. FROMENT, G. BISCHOFF, KENNETH. DE WILDE, 2011; RASE, 1990).

Além disso, a modelagem permite estimar resultados sem que seja necessário recorrer a exaustivos e onerosos testes experimentais, já que as condições operacionais do processo envolvem elevada pressão e temperatura, manuseio de gás tóxico e gastos energéticos significativos (CATIZZONE et al., 2018; RASE, 1990).

Assim, para que seja possível desenvolver tal modelagem, são necessárias informações quanto ao detalhamento operacional e às leis cinéticas das reações envolvidas. Diversos estudos têm destacado a produção de DME em via direta, já que a utilização de catalisador bifuncional ácido-metálico permite que o processo seja realizado em um único reator, além de favorecer termodinamicamente a reação de formação do dimetil éter (DE FALCO; CAPOCELLI; CENTI, 2016; DELGADO OTALVARO et al.,

2020; MANENTI et al., 2014). Para isso, catalisadores de CuO-ZnO-Al₂O₃, suportados em γ -Al₂O₃ têm sido adotados, já que são amplamente conhecidos e utilizados comercialmente (BERCIC; LEVEC, 1992, 1993; EREÑA et al., 2011; VANDEN BUSSCHE; FROMENT, 1996).

Diante de todas as considerações aqui expostas, buscando permitir análises quanto à viabilidade do processo de conversão direta de CO/CO₂ a dimetil éter, bem como avaliar a influência das condições operacionais e dos parâmetros térmicos e dispersivos envolvidos neste processo, este trabalho pretende implementar e simular um modelo matemático para a reação catalítica de produção direta de DME em leito fixo, utilizando catalisador bifuncional de CuO-ZnO-Al₂O₃/ γ -Al₂O₃.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho tem por objetivo geral implementar um modelo matemático pseudohomogêneo que descreva os fenômenos envolvidos na produção de DME. O modelo descreverá o processo transiente de reações catalíticas heterogêneas em leito fixo para a produção do DME a partir do CO₂, utilizando catalisador bifuncional. A partir desta implementação, será possível avaliar, com maior precisão, como os efeitos dispersivos, variações de pressão e velocidade influenciam no processo, além de permitir uma análise sobre o comportamento dinâmico do processo, imprescindível para ampliações de escala.

2.2 Objetivos Específicos

Para tanto, os objetivos específicos deste trabalho são:

- Descrever as equações fenomenológicas que delineiam um processo catalítico pseudohomogêneo em leito fixo, a partir das equações de balanços de massa, energia e momento, bem como das condições de contorno e condições iniciais adequadas;
- Selecionar, a partir de dados da literatura, as leis de velocidade e propriedades físicas, cinéticas, termodinâmicas e catalíticas que representem as reações envolvidas no processo de conversão de gás carbônico e monóxido de carbono em metanol e dimetil éter;
- Implementar e simular um modelo matemático capaz de descrever o processo de conversão de CO/CO₂ a metanol e dimetil éter, em leito fixo;
- Validar um modelo matemático para reações catalíticas em leito fixo a partir de dados experimentais reportados na literatura, especialmente quanto a dados de conversão, seletividade e rendimento;

- Avaliar a influência da temperatura, pressão, tempo espacial e razão entre as frações de alimentação de CO_2 / H_2 / CO na conversão dos reagentes e seletividade dos produtos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fundamentos e Aspectos Gerais da Catálise

Por mais de um século, o estudo da catálise tem se desenvolvido e proporcionado o surgimento e utilização de produtos fundamentais para a vida contemporânea, considerando que 80% de toda a produção industrial envolve processos realizados via catálise (ROSS, 2012). Além disso, a catálise pode ainda ser considerada como a mais importante tecnologia no tocante à proteção ambiental e a prevenção de emissões gasosas (HAGEN, 2015).

A catálise pode ser compreendida como uma ciência e tecnologia que visa promover a variação das taxas reacionais a partir da introdução de materiais inertes à reação, definidos como catalisadores (SCHLÖGL, 2015). Estes não afetam a posição do equilíbrio termodinâmico das reações químicas envolvidas no processo catalítico (GERHARD ERTL, HELMUTH KNÖZINGER, FERDI SCHÜTH, 2008; HAGEN, 2015; KAKAEI; ESRAFILI; EHSANI, 2019).

Considerando que a ligação dos catalisadores com os reagentes se dá por meio de ligações químicas, a catálise, portanto, é um processo cíclico na qual os reagentes se ligam de uma determinada forma ao catalisador, gerando produtos e liberando-os, fazendo com que o material catalítico retorne a sua forma inicial (HAGEN, 2015).

3.1.1 Catálise Heterogênea

Quando o catalisador se apresenta na fase sólida e os reagentes estão na forma líquida ou gasosa, o fenômeno catalítico é heterogêneo. A maioria dos processos industriais acontecem a partir da catálise heterogênea e envolvem reagentes gasosos (HILL JR; ROOT, 2014).

Para uma melhor compreensão sobre o comportamento reacional em um processo catalítico heterogêneo, o conhecimento sobre a termodinâmica e cinética química é fundamental. Para tanto, é necessário que se conheça o equilíbrio químico e as reações envolvidas, além dos fenômenos de superfície, já que as reações ocorrem na interface entre o fluido e o sólido por meio de etapas de adsorção, dessorção, difusão e transferências de massa (HAYES; MMBAGA, 2013). Todos estes princípios, além de fatores macroscópicos, como tipo de reator e viabilidade técnica e econômica, influenciam também na escolha do catalisador.

3.1.2 Catalisadores

Os catalisadores são materiais capazes de transformar reagentes em produtos por meio de uma série de etapas, aumentando a velocidade da reação a partir do processo de formação e quebra de ligações com as moléculas, sem, entretanto, interferirem no equilíbrio químico reacional e sem influenciarem nas taxas de reações indesejadas (HILL JR; ROOT, 2014; PAGE, 1987). Um bom

catalisador deve apresentar uma atividade química constante, possuir uma boa performance catalítica ao longo de grandes períodos ou ser passível de regeneração ao final do processo, evitando ao máximo sua desativação (GERHARD ERTL, HELMUTH KNÖZINGER, FERDI SCHÜTH, 2008; VAZZOLER, 2019).

Dentre as classificações quanto ao tipo de catalisador, os catalisadores heterogêneos encontram-se geralmente na fase sólida, enquanto os reagentes e produtos estão na fase líquida ou gasosa. Industrialmente, tais catalisadores são utilizados na grande maioria dos processos industriais justamente pela facilidade em separar os produtos do meio, o que colabora para a criação de processos contínuos. Além disso, a heterogeneidade geralmente permite que os processos sejam conduzidos em condições operacionais mais extremas enquanto catalisadores homogêneos representam apenas uma pequena parcela destes (DAVIS; DAVIS, 2003; GERHARD ERTL, HELMUTH KNÖZINGER, FERDI SCHÜTH, 2008; HAGEN, 2015; SANTEN, 2017).

Muitos destes catalisadores apresentam-se na indústria sob a forma de catalisadores suportados, contendo uma fase ativa e um ou mais elementos promotores (HAGEMEYER; VOLPE, 2005). Os suportes catalíticos são materiais porosos, que aumentam e estabilizam a área superficial e o volume de poros do material, favorecendo e preservando a dispersão da fase ativa catalítica que, em geral, é composta por elementos metálicos, óxido metálicos ou sulfetos metálicos (HAGEN, 2015; HAYES; MMBAGA, 2013).

3.2 Reações Catalíticas Heterogêneas

A base do fenômeno catalítico heterogêneo consiste na capacidade de superfícies sólidas fazerem e quebrarem ligações com moléculas que estejam aos seus redores (BLIGAARD; NØRSKOV, 2008). Os reagentes migram da fase fluida e se depositam na superfície sólida do catalisador por meio de um processo de adsorção. Em seguida, a espécie adsorvida reage e, por um processo de dessorção, o produto retorna para a fase fluida (HOUGEN; WATSON; RAGATZ, 1947).

A nível molecular, uma reação catalítica é detalhada com base nas seguintes etapas de transferência de massa (HAYES; MMBAGA, 2013; HILL JR; ROOT, 2014):

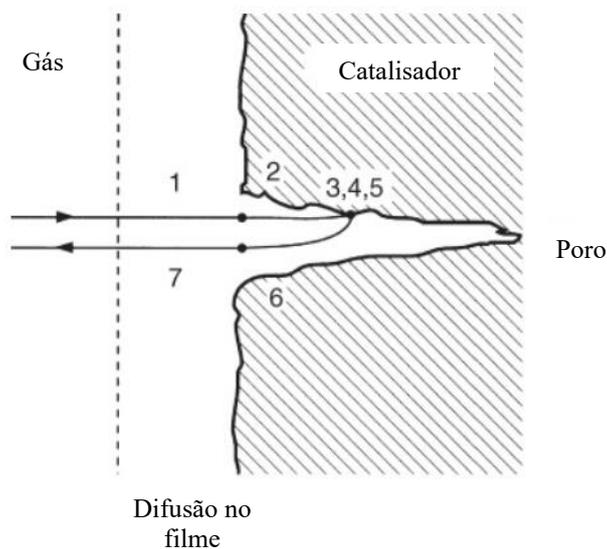
1. Transferência de massa dos reagentes do seio do gás para a superfície exterior da partícula catalítica;
2. Difusão dos reagentes da superfície exterior da partícula para dentro da estrutura porosa do catalisador por difusão molecular ou difusão de Knudsen;
3. Adsorção de pelo menos um dos reagentes na superfície do catalisador;
4. Reação química na superfície do catalisador;
5. Dessorção das espécies adsorvidas e produtos da superfície do catalisador;

6. Transferência dos produtos do interior da estrutura porosa para a superfície externa do catalisador por difusão molecular ou difusão de Knudsen;

7. Transferência dos produtos da superfície exterior da partícula para a fase gasosa.

A Figura 1 ilustra o processo reacional catalítico.

Figura 1 - Etapas de uma reação catalítica heterogênea.



Fonte: Adaptado de HAGEN (2015).

Em um processo catalítico como o descrito anteriormente, uma ou mais etapas podem se destacar e limitar o processo reacional, controlando diretamente a taxa catalítica sob qual a reação está submetida. Diz-se, portanto, que a reação é controlada por difusão no filme ou por difusão nos poros quando as etapas 1 e 7 ou 2 e 6 são limitantes, respectivamente. Por outro lado, quando o controle da reação se dá pela cinética reacional, as etapas de 3 a 5 são as que regem a performance catalítica (GERHARD ERTL, HELMUTH KNÖZINGER, FERDI SCHÜTH, 2008).

3.3 Problemática ambiental

Os efeitos consideráveis da interferência antropogênica na Terra podem ser notados a partir dos desastres naturais e degradações ambientais ocasionadas principalmente pela mudança climática global no último século (WALTHER G-R. et al., 2002). Neste aspecto, diversas pesquisas indicam que, desde o período da revolução industrial (LORIUS et al., 1990; NOTZ et al., 2011), gases como o dióxido de carbono, metano, óxido nitroso e clorofluorcarbonetos são os principais causadores de tais mudanças, justamente por seus períodos de permanência na atmosfera e consequente emissão de calor para a superfície terrestre, provocando a intensificação do efeito estufa no planeta (LORIUS et al., 1990; MONTZKA; DLUGOKENCKY; BUTLER, 2011; ZHOU; WANG, 2016).

Dentre os gases causadores do efeito estufa, o dióxido de carbono, liberado como produto secundário das indústrias química, petroquímica, além de ser emitido por plantas de produção de energia e veículos, tem sido o gás mais representativo na atmosfera, tendo, em 2018, alcançado o valor de 82% da quantidade total emitida dentre tais gases (SUIB, 2013a; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2021). De forma indireta, o monóxido de carbono também tem contribuído para a intensificação deste efeito, já que, em excesso, compete pelos radicais livres de hidroxila, formando mais gás carbônico e evitando a remoção do metano da atmosfera (SHINDELL et al., 2006). Assim, objetivando minimizar os impactos ambientais, diversos acordos mundiais foram propostos visando a diminuição das emissões de dióxido de carbono, mais especificamente propondo a redução, até 2050, de metade da sua emissão global (PAN et al., 2014).

Entretanto, a redução nas emissões de gases poluentes é um desafio que se contrapõe à crescente necessidade energética mundial, tendo em vista que o setor energético é responsável por dois terços da emissão de gases do efeito estufa (IEA, 2016). Portanto, considerando estes aspectos, fica evidente a necessidade de suprir a demanda mundial energética sem, no entanto, comprometer recursos naturais e contaminar a atmosfera. Esta realidade incentivou o desenvolvimento de pesquisas e processos capazes de transformar gases ambientalmente prejudiciais e de grande disponibilidade em produtos de alto valor agregado, sendo uma alternativa complementar frente às técnicas de captura e armazenamento.

Assim, a possibilidade de transformar o dióxido de carbono em combustíveis, por exemplo, tem despertado a atenção de cientistas. O CO₂ é um gás abundante, atóxico, barato e que pode ser usado como fonte de carbono para a síntese de diversos produtos, principalmente graças aos recentes avanços alcançados na área da catálise (ARTZ et al., 2018; YAN; PHILIPPOT, 2018). Atualmente, estudos de conversão de CO₂ em dimetil éter e ácido fórmico, por exemplo, estão em fases iniciais, mas ainda não se é possível produzi-los em sua totalidade a partir do CO₂, principalmente devido aos desafios tecnológicos em se obter rotas economicamente viáveis (YAN; PHILIPPOT, 2018).

Destaca-se que estas propostas de redução das emissões de CO₂ a partir de sua conversão direta em combustíveis tem gerado questionamentos quanto à possibilidade de não reduzir significativamente a emissão de carbono e os impactos ambientais provocados no processo produtivo. Entretanto, Artz *et al.* (2018), mostram com muita propriedade que utilizar o CO₂ como matéria-prima alternativa abre novas oportunidades para mudanças significativas relacionadas à problemática ambiental, principalmente por permitir sua inserção na cadeia industrial em diferentes posições, além de proporcionar o desenvolvimento de novas rotas sintéticas que tenham o CO₂ como fonte de carbono. Nestes dois casos, os benefícios da utilização do CO₂ vão além da redução do impacto global, favorecendo a diminuição do uso de combustíveis fósseis e proporcionando caminhos de produção

ambientalmente mais benignos (ARTZ et al., 2018).

3.3.1 Tecnologias CCU (*Carbon Capture and Utilization*)

Atualmente, tecnologias de captura e armazenamento de carbono já são implantadas com o objetivo de mitigar os impactos ambientais e mudanças climáticas. Entretanto, diante das limitações desta tecnologia e da grande disponibilidade de CO₂ como matéria-prima de custo zero, tecnologias visando a utilização do carbono tem ganhado destaque (GANESH, 2014).

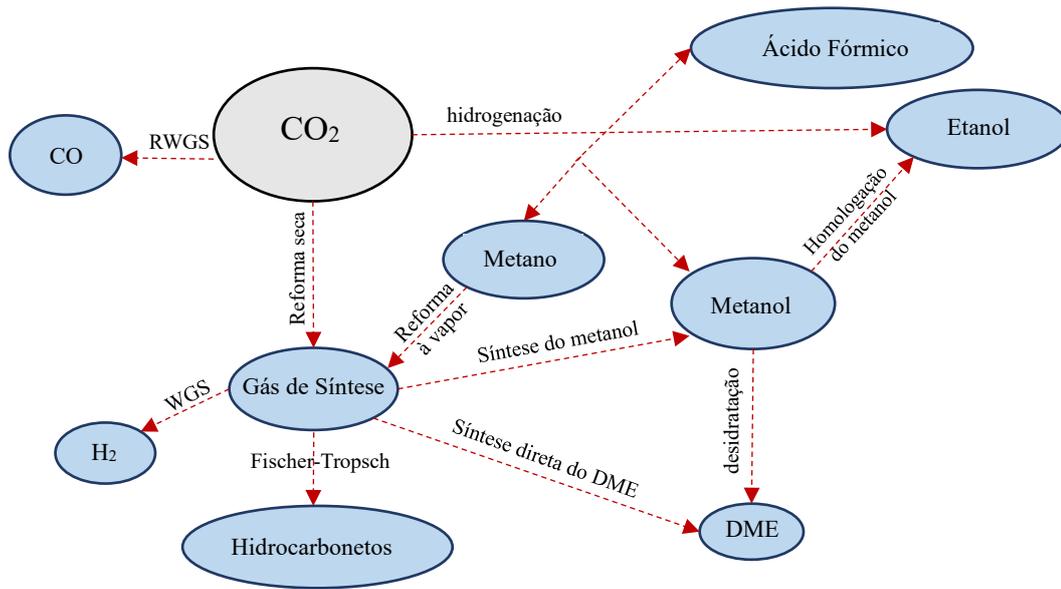
A tecnologia de captura e utilização de carbono (*Carbon Capture and Utilization* - CCU) apresenta-se de forma complementar à CCS, propondo a transformação de um gás sem valor (CO₂) em produtos de valor agregado, ao tempo que contribui como solução para problemas ambientais e energéticos (CUÉLLAR-FRANCA; AZAPAGIC, 2015).

3.4 Conversão de CO₂

Atualmente, já se utiliza o CO₂ em processos industriais nas áreas de alimentos e bebidas, produção de ureia e até mesmo em sistemas de tratamentos de água (ZHU, 2019). Além destes processos já comercialmente implantados, diversas propostas para a utilização de CO e CO₂ têm sido apresentadas na literatura para a produção de ácido fórmico (CHIANG et al., 2017; PÉREZ-FORTES et al., 2016), metanol (ÁLVAREZ et al., 2017), metano (AKOUBEH, 2015; FALCINELLI et al., 2017) e dimetil éter (BONURA et al., 2017; CATIZZONE et al., 2018; HEPBURN et al., 2019; NAIK et al., 2011; SHEN et al., 2000). Nos processos de produção de metanol a partir do CO₂, por exemplo, uma série de benefícios ambientais relacionados a redução do aquecimento global podem ser observados quando se comparado às tecnologias atuais. (ARTZ et al., 2018). A

Figura 2 ilustra as principais rotas possíveis de reação a partir da utilização do CO₂.

Figura 2 - Esquema representativo das principais rotas de reação para a utilização do CO₂.



Fonte: Adaptado de LEONZIO (2018).

Especialmente quanto à rota de hidrogenação mostrada na

Figura 2, destaca-se que a tecnologia de produção do dimetil éter (DME) está entre as mais prováveis a ser primeiramente implementada na indústria, tendo em vista a ausência de complexas unidades de separação em seu processo (ÁLVAREZ et al., 2017). Além disso, sendo o DME um importante intermediário químico e combustível substituto para o diesel (ETIP BIOENERGY, 2016; KUMAR et al., 2018; LI, 2011), o seu intenso consumo pode refletir diretamente em uma demanda de utilização de CO₂ suficientemente elevada, capaz de impactar efetivamente na diminuição dos níveis de emissão destes gases.

Porém, Hepburn *et al.* (2019) alertam quanto aos custos destes processos industriais, principalmente se as fontes de obtenção de hidrogênio não forem ecologicamente limpas. Portanto, enfatiza-se que o desenvolvimento de tecnologias de utilização do gás carbônico em reações de hidrogenação deve estar diretamente relacionado ao desenvolvimento e uso de energias limpas e renováveis para que se garanta a viabilidade socioeconômica e ambiental de qualquer processo. Neste aspecto, destaca-se a importante relação entre as tecnologias de captura, armazenamento e utilização do CO₂ e de produção de hidrogênio verde.

3.5 Produção de DME

O dimetil éter, também conhecido como metoximetano ou metil éter, é o mais simples dentre os ésteres. De fórmula molecular CH₃OCH₃, o DME se apresenta na fase gás em condições ambientes (0,1 MPa a 298 K) (ARCOUMANIS et al., 2008; TOKAY; DOGU; DOGU, 2012). Além disso, não apresenta toxicidade ou riscos à saúde humana, mesmo em concentrações maiores a 10% em volume, apesar de ser altamente inflável e formar uma mistura explosiva com o ar se concentrado acima de 3,4% em volume (ARCOUMANIS et al., 2008; KAPUS; OFNER, 1995).

O DME é uma substância volátil que facilmente forma uma fase líquida se pressurizado acima de 0,5 MPa a 25 °C e, por isso, geralmente é armazenado na forma de líquido (AZIZI et al., 2014). Atualmente, além da utilização do dimetil éter como precursor para o preparo de compostos orgânicos, propulsor de aerossol, agente de polimento e antiferrugem, refrigerante e até mesmo pesticida, trabalha-se a possibilidade de uso como combustível (AZIZI et al., 2014; MONDAL; YADAV, 2019b; SUIB, 2013).

Devido à alta fração de oxigênio e a ausência de ligações químicas do tipo carbono-carbono em sua estrutura molecular, o DME possui uma queima mais eficiente e mais limpa, com baixos níveis de liberação de óxidos de nitrogênio (NO_x) e monóxido de carbono (CO), sem liberação de fuligem (ARCOUMANIS et al., 2008; FLEISH et al., 1997; KAPUS; OFNER, 1995; KISS; SUSZWALAK, 2012). Como combustível, é possível utilizá-lo como substituto do gás liquefeito de petróleo (GLP), bem como em motores de compressão-ignição e em processos de geração de energia para

armazenamento de hidrogênio (ARCOUMANIS et al., 2008; SEMELSBERGER et al., 2006; SEMELSBERGER; BORUP; GREENE, 2006).

Como substituto para o diesel, apesar de apresentar propriedades diferentes às dele, o uso de DME destaca-se pelo seu alto número de cetano, baixa temperatura de autoignição e baixo ponto de ebulição, que por sua vez levam a uma rápida evaporação do composto quando este é injetado nos cilindros de motores de combustão (ARCOUMANIS et al., 2008). Estas propriedades garantem uma combustão mais fácil do DME em motores de ignição quando comparado ao diesel.

3.5.1 Rotas de Síntese

Para se obter o dimetil éter, é possível utilizar rotas biológicas ou catalíticas (ARCOUMANIS et al., 2008; ZHU, 2019). Comercialmente, a rota por catálise heterogênea propõe a síntese por duas etapas: inicialmente o gás de síntese ou gás carbônico são utilizados como reagentes e convertidos a metanol e este, por sua vez, é convertido em DME (SEMELSBERGER; BORUP; GREENE, 2006).

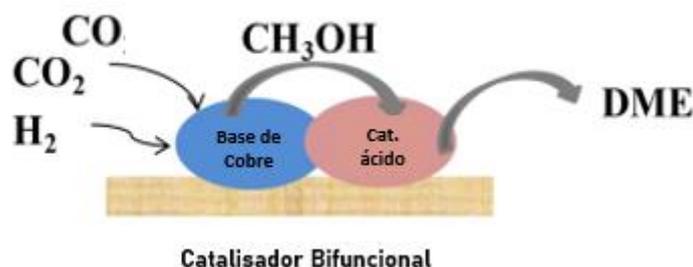
Também é possível produzi-lo a partir de fontes de carbono, CO/CO₂, por via direta, sendo esta uma tecnologia que, apesar ainda estar em desenvolvimento na literatura, apresenta-se promissora para a solução energética e ambiental (SUIB, 2013). Na síntese direta, as reações são conduzidas em um único reator empacotado com catalisador bifuncional, de forma a proporcionar a ocorrência simultânea das reações. Neste método, a síntese é mais prática e os custos operacionais são menores quando comparado à síntese indireta. (MONDAL; YADAV, 2019b). Este processo tem se mostrado mais efetivo do que a rota convencional por via indireta principalmente pela possibilidade de utilização do CO₂ alimentado conjuntamente com CO, materiais que são amplamente disponíveis em processos industriais de queima de carvão, gás natural e biomassa (ATEKA et al., 2018a).

Nos processos de formação de DME por via direta, a fonte de carbono atua como reagente e sofre reação de hidrogenação para formação do metanol. Este álcool, por sua vez, converte-se no éter por um processo de desidratação. Para tanto, é necessário que o catalisador tenha caráter metálico para promover a função de oxirredução e caráter ácido para promover a formação do DME. O desenvolvimento destes materiais catalíticos tem ganhado destaque na literatura, principalmente pela necessidade de apresentarem boa estabilidade, seletividade ao DME e boa performance em relação à conversão de CO₂ (CATIZZONE et al., 2018).

3.5.2 Principais Catalisadores para a Síntese de DME

As propriedades de um catalisador podem afetar diretamente na performance do processo, como desativação catalítica e distribuição do produto (CATIZZONE et al., 2018). Na síntese do dimetil éter por via direta, um único catalisador bifuncional é utilizado, sendo este capaz de promover, de forma

integrada, a síntese do metanol e sua desidratação (AGUAYO et al., 2007; HUANG et al., 2015). A Figura 3 ilustra a formação de dimetil éter em catalisador bifuncional.



Fonte: Adaptado de HAYES e MMBAGA (2013).

Para a formação do dimetil éter, o catalisador deve apresentar sítios ativos metálicos e sítios ácidos. A função metálica do catalisador está relacionada diretamente com a síntese do metanol a partir do gás carbônico, tendo os catalisadores à base de cobre apresentado as melhores performances e se mostrado os mais ativos em relação ao CO_2 (CATIZZONE et al., 2018; HUANG et al., 2015).

Em relação a formação do dimetil éter a partir da desidratação do metanol, uma série de funções ácidas podem ser empregadas, como por exemplo, sílica alumina, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e zeólitas HZSM-5 (CATIZZONE et al., 2018; DA SILVA et al., 2016). Em particular, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta maior seletividade ao DME, baixos custos e boa estabilidade térmica e mecânica (AGUAYO et al., 2007; PELÁEZ; MARÍN; ORDÓÑEZ, 2017; SUIB, 2013; TOKAY; DOGU; DOGU, 2012).

Dentro deste contexto, destaca-se o catalisador de $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ASTHANA et al., 2016; GENTZEN et al., 2018; KOURTELESIS; KOUSI; KONDARIDES, 2020). Este tipo de catalisador bifuncional, geralmente utilizado na forma de pó ou *pellet*, pode ser elaborado por diferentes métodos de síntese, utilizando diferentes proporções de cobre e zinco em sua composição, o que pode afetar diretamente suas características texturais.

Dentro de sua composição, o zinco atua como promotor catalítico, favorecendo a dispersão do cobre e melhorando a estabilidade catalítica, o que é essencial para alcançar alta seletividade para formação do metanol (ASTHANA et al., 2016). A alumina, por sua vez, promove o aumento da área superficial e contribui para a estabilidade do catalisador, inibindo a sinterização de partículas metálicas (KATURCIOGLU; CELIK, 2019). Por fim, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizada como suporte catalítico é, em geral, mesoporosa, possui excelente estabilidade térmica, alta área superficial ($402 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e sítios ácidos de Lewis em sua superfície (CHUPAS; CHAPMAN; HALDER, 2011; PRINS, 2020).

3.6 Reatores de Leito Fixo para Produção de DME

Atualmente, na indústria, há uma série de reatores utilizados para a produção de DME, como reatores de lama, de leito fluidizado, reatores de membrana e reatores esféricos. Entretanto, destacam-

se os reatores de leito fixo, utilizados em 63% dos processos industriais para síntese de DME (MONDAL; YADAV, 2019a).

Reatores de leito fixo são populares devido à sua fácil usabilidade e manutenção, além de serem amplamente utilizados em processos de catálise heterogênea devido a fácil recuperação e regeneração catalítica (EINGENBERGER, 1999; MONDAL; YADAV, 2019a).

3.7 Modelagem Matemática de Reatores de Leito Fixo

A modelagem matemática para reatores de leito fixo tem sido a maior área de desenvolvimento de reatores catalíticos das últimas décadas (DONAUBAUER; SCHMALHORST; HINRICHSEN, 2019). Os modelos clássicos contínuos ainda são amplamente utilizados por serem uma ferramenta realística para o desenvolvimento de projetos e aplicações industriais de reatores de leito fixo (DIXON, 2012; DONAUBAUER; SCHMALHORST; HINRICHSEN, 2019).

Em modelos matemáticos contínuos, também conhecidos como modelos de dispersão, as equações de conservação de massa, energia e momento são adotadas para descrever as complexas interações físico-químicas do processo em função de coordenadas temporais e espaciais uni ou bidimensionais (SCHARL et al., 2020). Os modelos contínuos podem ser heterogêneos ao considerarem a existência de duas fases distintas no reator, ou podem ser pseudohomogêneos se considerarem uma única fase (RASE, 1990; STEGEHAKE; RIESE; GRÜNEWALD, 2019).

Os modelos pseudohomogêneos têm se mostrado relevantes na descrição de reatores de leito fixo por representarem, com boa concordância, os níveis de detalhes e parâmetros do processo reacional. Assume-se neste modelo que o reator consiste de uma única fase em que a partícula sólida catalítica e o fluido possuem a mesma temperatura e pressão (STEGEHAKE; RIESE; GRÜNEWALD, 2019).

É possível aplicar este modelo quando se considera fator de eficiência catalítica equivalente a 1, devendo ser utilizado juntamente com leis de velocidade reacionais intrínsecas. Essas considerações implicam em assumir a ausência das limitações à transferência de massa e calor (GÜTTEL, 2013). No modelo pseudohomogêneo, considerar a superfície externa do catalisador uniforme simplifica a necessidade de incluir a caracterização catalítica no modelo (FINLAYSON, 1971). Comparado aos modelos heterogêneos, o modelo pseudohomogêneo possui um menor número de equações envolvidas, o que resulta em um esforço computacional menor (STEGEHAKE; RIESE; GRÜNEWALD, 2019).

Este modelo simplificado considera o fluxo pistonado e pode ser descrito a partir de diferentes combinações e modificações (IORDANIDIS, 2002). Na literatura é comum incorporar os efeitos dispersivos ocasionados pelo movimento do fluido na modelagem matemática de processos reacionais (IORDANIDIS, 2002; STEGEHAKE; RIESE; GRÜNEWALD, 2019). O modelo pode ainda considerar ou não as variações radiais de concentração e temperatura do reator. Estas variações são

desprezadas quando o diâmetro do reator é relativamente menor do que seu comprimento e o número de Biot calculado para a direção radial é muito pequeno (menor que 0,1) (FARSI; ESLAMLOUEYAN; JAHANMIRI, 2011; SUBAGJO et al., 2014a). Para reatores multitubulares com diâmetros maiores que 5 cm, entretanto, os gradientes radiais se tornam expressivos e não podem ser negligenciados (RASE, 1990).

3.8 Métodos Numéricos

Modelos de processos com variáveis distribuídas para a descrição das leis físicas de conservação de massa, energia e momento, envolvem equações parciais diferenciais, além de equações auxiliares que caracterizem parâmetros e relações entre as variáveis. A solução deste complexo modelo matemático pode ser particularmente difícil, já que pequenas alterações numéricas ou adoção de diferentes condições de contorno podem levar a um comportamento do sistema completamente diferente do esperado. Para tanto, é necessário que se defina um método numérico de discretização adequado ao processo, bem como um pacote computacional adequado para o processamento e solução do conjunto de equações. Dentre os métodos numéricos utilizados, o método de linhas consiste em transformar o sistema de equações parciais diferenciais em equações diferenciais ordinárias, realiza a discretização das variáveis espaciais, mantendo, geralmente, as variáveis temporais contínuas. Essa discretização usualmente se faz pelos métodos das diferenças finitas e dos elementos finitos (FONTANA, 2018; OH; PANTELIDES, 1996).

O método das diferenças finitas é o método mais antigo para solução de equações diferenciais parciais e resulta na solução do modelo por aproximação de derivadas através da expansão da série de Taylor ou aproximação polinomial. A princípio, este método pode ser aplicado a qualquer tipo de malha (FERZIGER; PERIĆ, 2002). A partir da série de Taylor, as aproximações de derivadas podem ser obtidas de forma regressiva, centrada ou progressiva.

O método dos elementos finitos, por sua vez, aproxima-se do método de discretização por volumes finitos e consiste em dividir o domínio em um conjunto de elementos finitos que são, geralmente, desestruturados. Nos métodos mais simples, a solução é aproximada por uma função linear em cada elemento, de forma a garantir a continuidade da solução. Este método tende a ser mais robusto, para malhas mais refinadas (FERZIGER; PERIĆ, 2002).

Além da definição do tipo de método adotado para a discretização espacial, também se faz necessário especificar a ordem de aproximação e o número de intervalos de discretização, já que um pequeno número pode levar a soluções fisicamente impossíveis enquanto muitos intervalos podem gerar grandes esforços computacionais sem, entretanto, fornecerem resultados mais precisos.

Neste quesito, destaca-se o software gPROMS por sua capacidade de solução de modelos

matemáticos de diversos processos. Neste software, é possível simular o modelo matemático adotando o método das diferenças finitas centradas (CFDM), regressivas (BFDM) ou progressivas (FFDM), bem como o método de colocação ortogonal em elementos finitos (OCFEM), definindo, assim, o melhor método numérico para a solução do modelo.

4 METODOLOGIA

De forma geral, um processo reacional em leito fixo organiza-se em diferentes níveis de complexidade, que variam desde a análise macroscópica de seu funcionamento até os fenômenos que acontecem em escalas microscópicas nas partículas de catalisador localizadas no interior do reator. Estes fenômenos serão matematicamente descritos ao longo deste capítulo.

4.1 Modelagem Matemática

Para a descrição matemática de um reator catalítico de conversão de CO/CO₂ a dimetil éter utilizando catalisador de CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃, em escala laboratorial, modelos pseudohomogêneos são comumente adotados por descreverem o comportamento reacional com boa concordância (DOKTORINGENIEUR et al., 2001; PELÁEZ et al., 2018a; STEGEHAKE; RIESE; GRÜNEWALD, 2019; SUN; SIMAKOV, 2017a). Tais modelos consistem em equações de conservação de massa, energia e momento, além de equações auxiliares para descrever as leis cinéticas e de equilíbrio envolvidas no processo.

Os parâmetros cinéticos das reações (i.e. constante pré-exponencial, energia de ativação, ordem da reação, constantes de equilíbrio e calores de adsorção dos componentes) devem ser estabelecidos de acordo com o tipo de catalisador utilizado. Coeficientes de transferência de calor entre o leito e a parede, coeficientes de dispersão axial de massa e calor também devem ser estimados conforme correlações dispostas na literatura e serão descritos neste tópico.

Para o desenvolvimento do modelo em questão, considerou-se o comportamento do gás como ideal ao longo da coluna, de forma que sua fugacidade equivale à sua pressão parcial (MEVAWALA; JIANG; BHATTACHARYYA, 2017; PELÁEZ; MARÍN; ORDÓÑEZ, 2017; RAHIMPOUR, 2008; VAKILI; ESLAMLOUEYAN, 2013). Esta consideração é comumente adotada em trabalhos similares. Peláez *et al.* (2017) reportaram que, para a síntese direta de DME a 30 bar, tal pressão não se mostra suficientemente elevada para provocar desvios significativos da idealidade. Os autores mostraram ainda que os coeficientes de fugacidade dos gases envolvidos no processo, em temperaturas de 250 °C a 270 °C, são muito próximo a 1, com desvio máximo de 6,8%. Tais dados justificam, portanto, a possibilidade de se considerar gás ideal ao longo deste trabalho.

Além disso, foram adotadas as seguintes considerações para o modelo pseudohomogêneo

desenvolvido neste trabalho:

1. Gradientes intrapartícula de massa, calor e velocidade são desprezados, já que a razão entre o diâmetro interno do leito e o diâmetro da partícula catalítica é maior que 15 (DELGADO, 2006; SONG et al., 2008);
2. Gradientes de massa, calor e velocidade na direção radial do reator são desprezíveis, considerando a relação entre o diâmetro do reator e seu comprimento (Número de Biot $< 0,1$) (FARSI; ESLAMLOUEYAN; JAHANMIRI, 2011; STEGEHAKE; RIESE; GRÜNEWALD, 2019; SUBAGJO et al., 2014b);
3. Assume-se que há equilíbrio térmico entre o fluido e a partícula catalítica;
4. As dispersões axiais de energia e de massa são consideradas ao longo do reator;
5. As entalpias de reação não variam em relação à temperatura;
6. A capacidade calorífica efetiva varia em relação à temperatura e composição dos reagentes e produtos;
7. A porosidade do leito é constante e homogênea ao longo do reator;
8. As partículas são consideradas homogêneas em termos de porosidade e geometria;
9. O reator encontra-se em condições não-isotérmicas e não-adiabáticas.

Todas as equações que compõem o modelo estão resumidas no Anexo I deste trabalho.

4.1.1 Balanço de Massa

Para a descrição matemática dos fenômenos envolvidos, adotou-se um volume de controle infinitesimal, de seção transversal constante e comprimento ∂z . Neste volume, a mistura gasosa flui através dos espaços interpartículas, representados pela porosidade do leito, ε . Os reagentes entram em contato com a partícula sólida catalítica, reagem e produzem novos componentes, em um determinado intervalo de tempo ∂t .

As diferentes contribuições para o balanço de massa são apresentadas na equação da continuidade:

$$\frac{\partial C_{gi}}{\partial t} + (\nabla \cdot W_i) - R_i = 0 \quad (4.1)$$

onde C_{gi} representa a concentração do componente i ; R_i representa o termo de geração ou consumo de mols do componente i por volume em cada reação química n ; e W_i representa o fluxo molar resultante das contribuições por convecção e difusão. Considerando a porosidade do leito para se determinar a real concentração do componente i , C_i , na fase fluida:

$$C_{gi} = \frac{m_i}{V_t} = \varepsilon \cdot \frac{m_i}{V_v} = \varepsilon \cdot C_i \quad (4.2)$$

onde V_t representa o volume total, V_v o volume interpartícula e m_i é o número de mols do componente que flui pelo volume de controle.

Considerando ainda que o fluido escoo essencialmente na direção axial z , W_i pode ser definido como:

$$W_i = \frac{\partial(u \cdot C_i)}{\partial z} - \varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial C_T \cdot y_i}{\partial z} \right) \quad (4.3)$$

Na Equação 4.3, o primeiro termo do lado direito representa a contribuição convectiva do fluido que escoo a uma velocidade superficial u , enquanto o segundo termo considera os efeitos provocados pela movimentação molecular por meio da dispersão axial, D_{ax} . O termo y_i representa a fração molar do elemento.

Por fim, o termo R_i é definido como:

$$R_i = \rho_p \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \sum N e_{i,n} \cdot R_n \quad (4.4)$$

onde ρ_p representa a densidade da partícula; $N e_{i,n}$ o coeficiente estequiométrico do componente i na reação n ; e R_n as taxas reacionais envolvidas no processo, que serão detalhadamente descritas na seção 4.2 deste trabalho.

Assim, substituindo as Equações 4.2, 4.3 e 4.4 na equação da continuidade, tem-se que (RASE, 1990; STEGEHAKE; RIESE; GRÜNEWALD, 2019):

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(u \cdot C_i)}{\partial z} - \varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial C_T \cdot y_i}{\partial z} \right) = \rho_p \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \sum N e_{i,n} \cdot R_n \quad (4.5)$$

A mudança ocasionada na velocidade do gás em função de mudanças volumétricas durante a reação é considerada pela Equação 4.6 (GÜTTEL, 2013; SUN; SIMAKOV, 2017):

$$u = u_0 \cdot \frac{\sum C_i}{\sum C_{i0}} \quad (4.6)$$

No instante $t = 0$, o único fluido presente no reator é a corrente de hidrogênio, que se encontra a uma temperatura inicialmente estabelecida, T_0 . Neste instante, o fluido e as paredes do reator estão em equilíbrio. Ao alimentar o reator com a mistura gasosa, assume-se que na entrada o fluido sofre os efeitos da dispersão axial. Na saída, não ocorrem mais variações de concentração. Dessa forma, pode-se estabelecer as seguintes condições de contorno e condições iniciais para a completa resolução matemática do modelo, adotando as condições propostas por Danckwerts (HAYES; MMBAGA, 2013):

$$u_0 \cdot C_{i0} = u_{|z=0} \cdot y_{|z=0} \cdot C_{T|z=0} - \varepsilon \cdot D_{ax} \frac{\partial (y_{|z=0} \cdot C_{T|z=0})}{\partial z} \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial (y_{i|z=L} \cdot C_{T|z=L})}{\partial z} = 0 \quad (4.8)$$

$$u_0 \cdot C_{T0} = u_{|z=0} \cdot C_{T|z=0} \quad (4.9)$$

$$C_i = \text{H}_2 |_{t=0} = C_{T0} \quad (4.10)$$

$$C_i \neq \text{H}_2 |_{t=0} = 0 \quad (4.11)$$

4.1.2 Balanço de Energia

Para o mesmo volume de controle adotado no balanço de massa descrito no tópico 4.1.1, e considerando as dispersões de calor e trocas térmicas envolvidas entre o fluido e a parede do reator e entre esta e o ambiente, pode-se adotar o seguinte balanço de energia para um modelo pseudohomogêneo (HAYES; MMBAGA, 2013; RASE, 1990; SUN; SIMAKOV, 2017):

$$\left[\varepsilon \cdot (\tilde{C}_{pf} \cdot C_T) + (1 - \varepsilon)(\hat{C}_{pp} \cdot \rho_p) \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial(u \cdot \tilde{C}_{pf} \cdot C_T \cdot T)}{\partial z} - \lambda \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) = \quad (4.12)$$

$$- \frac{4}{d} \cdot h_w(T - T_w) + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \sum (-\Delta H r_n) \cdot R_n$$

onde T representa a temperatura do fluido; T_w a temperatura da parede; $\Delta H r_n$ a entalpia de reação; λ representa o coeficiente de dispersão axial de calor; h_w é o coeficiente de transferência de calor entre o fluido e a parede do reator; e \tilde{C}_{pf} e \hat{C}_{pp} representam, respectivamente, as capacidades caloríficas do fluido e do catalisador.

Na Equação 4.12, o primeiro termo do lado esquerdo da equação diz respeito ao acúmulo; o segundo termo leva em consideração contribuição convectiva do fluido que escoar a uma velocidade superficial u , enquanto o terceiro termo considera os efeitos provocados pela dispersão axial de calor, λ . No lado direito desta equação, o primeiro termo leva em consideração as trocas térmicas existentes entre o fluido e a parede, enquanto o segundo termo representa as variações de energia devido às reações químicas envolvidas no processo.

Para a completa solução matemática do modelo, exige-se ainda uma equação que descreva a relação das trocas térmicas entre T_w e as vizinhanças do reator, bem como as condições de contorno e condições iniciais, já que a Equação 4.12 possui derivadas parciais de primeira e segunda ordem, além da variação da temperatura em relação ao tempo t .

Assim, tem-se a equação do balanço de energia para a parede:

$$(\hat{C}_{pw} \cdot \rho_w) \frac{\partial T_w}{\partial t} = \alpha_w \cdot h_w(T_w - T) - \alpha_{wL} \cdot U_g(T_w - T_\infty) \quad (4.13)$$

onde c_{pw} e ρ_w representam, respectivamente, a capacidade calorífica e a densidade da parede; α_w e α_{wL} são parâmetros intrínsecos à geometria do sistema; U_g representa o coeficiente global de transferência de calor; e T_∞ é a temperatura das vizinhanças.

No momento em que $t = 0$, o reator encontra-se a uma temperatura inicialmente estabelecida, T_0 . Na entrada do reator, assume-se que o fluido sofre os efeitos da dispersão axial. Na saída, não ocorrem mais variações de temperatura. Dessa forma, pode-se estabelecer as seguintes condições de contorno:

$$u_0 \cdot \tilde{C}_{pf} \cdot C_{T_0} \cdot T_0 = u_{|z=0} \cdot \tilde{C}_{pf} \cdot C_{T|z=0} \cdot T_{|z=0} - C_{T|z=0} \cdot \lambda \frac{\partial T}{dz} \quad (4.14)$$

$$\frac{\partial T_{|z=L}}{dz} = 0 \quad (4.15)$$

$$T_{|t=0} = T_0; \quad (4.16)$$

$$T_w|_{t=0} = T_{0w}; \quad (4.17)$$

4.1.3 Balanço de Momento

Em um escoamento, a passagem do fluido provoca atrito entre as paredes do tubo, que por consequência gera perdas energéticas. Além disso, a presença de sólidos intensifica estas perdas em virtude da resistência que as partículas catalíticas apresentam em relação à passagem do fluido (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002). A equação comumente adotada para descrever esta queda de pressão em colunas recheadas é dada pela Equação de Ergun (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002; FERREIRA et al., 2014):

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2 \cdot \mu \cdot u}{\varepsilon^3 \cdot d_p^2} + 1.75 \cdot \frac{(1 - \varepsilon) \cdot \rho_f \cdot |u| \cdot u}{\varepsilon^3 \cdot d_p} \quad (4.18)$$

onde ρ_f representa a densidade do fluido, assumida constante; P é a pressão do sistema; μ a viscosidade da mistura gasosa; e d_p o diâmetro das partículas catalíticas, considerado uniforme.

Na saída do reator, a pressão assume um valor constante devido à presença de uma válvula reguladora de pressão na saída. Assim, a condição de contorno adotada para a devida resolução da Equação 4.18 foi:

$$P_{|z=L} = P_0 \quad (4.19)$$

4.1.4 Parâmetros de Transferência de Massa

Para a determinação do coeficiente de dispersão axial mássico, D_{ax} , existem diversas correlações na literatura. Para este trabalho, adotou-se a seguinte correlação (BERGER; KAPTEIJN; MOULIJN, 1988):

$$D_{ax} = \varepsilon \left(\frac{D_m}{\tau_b} + 0,5 \cdot d_p \cdot u \right) \quad (4.20)$$

em que τ_b representa a tortuosidade do leito, definida por:

$$\tau_b = \frac{1}{\varepsilon^{0,5}} \quad (4.21)$$

Na Equação 4.20, D_m representa a difusividade molecular do componente i , podendo ser estimada na mistura de multicomponentes por (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 1959; RUTHVEN, 1984):

$$D_m = \frac{1 - y}{\sum \frac{y_j}{D_{ij}}} \quad (4.22)$$

onde $D_{i,j}$ é a difusividade binária entre os componentes i e j da mistura, calculada a partir da equação de Chapman-Enskog (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 1959; RUTHVEN, 1984):

$$D_{ij} = \frac{0,00158 \cdot T^3 \left(\frac{1}{M_j} + \frac{1}{M_i} \right)^{1/2}}{P \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega} \quad (4.23)$$

Na Equação 4.23, $M_{j,i}$ são as massas moleculares dos componentes e Ω é função adimensional da temperatura, dependente de ε/k . Por sua vez, σ e ε/k são parâmetros que representam o diâmetro de colisão entre as partículas a partir do potencial de Lennard-Jones e a energia máxima de interação entre as moléculas, calculados a partir das correlações propostas por Poling *et al.* (1959):

$$\Omega = [A \cdot T'^{-B}] + C \cdot [\exp(-D \cdot T')] + E \cdot [\exp - F \cdot T'] + F \cdot [\exp - D \cdot T'] \quad (4.24)$$

$$T' = \frac{T}{\varepsilon/k} \quad (4.25)$$

Com $A = 1,16145$; $B = 0,14874$; $C = 0,52487$; $D = 0,77320$; $E = 2,16178$; e $F = 2,43787$ (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 1959).

4.1.5 Parâmetros de Transferência de Energia

A dispersão axial de calor pode ser calculada a partir da expressão (SUN; SIMAKOV, 2017):

$$\lambda = k_f \cdot (8 + 0,05 \cdot Re_p^{1,09}) \quad (4.26)$$

onde Re_p representa o número de Reynolds para a partícula e k_f representa a condutividade térmica da mistura, calculada a partir das correlações propostas para misturas gasosas propostas por Poling *et al.* (2000), de forma análoga às correlações de mistura pelo método de Wilke (1950) (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002; POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 1959). As Equações 4.27 e 4.28 foram utilizadas para calcular o número de Reynolds e a condutividade térmica da mistura, respectivamente:

$$Re_p = \frac{\rho_f \cdot u \cdot d_p}{\mu} \quad (4.27)$$

$$k_f = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \cdot k_{gi}}{\sum y_i \cdot \Phi_{i,j}} \quad (4.28)$$

A condutividade térmica k_{gi} de cada componente puro e a constante adimensional $\Phi_{i,j}$, por sua vez, são calculados por (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2002; POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 1959; WILKE, 1950):

$$k_{gi} = \left(\hat{C}_{pi} + \frac{5}{4} \frac{R}{MM} \right) \cdot \mu_i \quad (4.29)$$

$$\Phi_{i,j} = \frac{\left[1 + \left(\mu_i / \mu_j \right)^{1/2} \left(M_j / M_i \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \cdot \left(1 + M_i / M_j \right) \right]^{1/2}} \quad (4.30)$$

onde μ e μ_i das equações 4.27 e 4.29 representam, respectivamente, as viscosidades de mistura e de componente puro, estando descritas no tópico 4.1.6 deste capítulo. \hat{C}_{pi} , por sua vez, é a capacidade calorífica do componente i (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 1959). Segundo Poling *et al.* (1959), as capacidades caloríficas da mistura e dos componentes puros podem ser calculadas de acordo com:

$$\tilde{C}p_f = \sum y_i \cdot \tilde{C}p_i \quad (4.31)$$

$$\tilde{C}p_i = R \cdot [A_2 + B_2 \cdot T + C_2 \cdot T^2 + D_2 \cdot T^3 + E_2 \cdot T^4] \quad (4.32)$$

Sendo R a constante dos gases ideais e A_2 , B_2 , C_2 , D_2 e E_2 constantes tabeladas para cada componente puro (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 1959).

Quanto aos parâmetros de transferência de calor global, U_g , e transferência de calor entre o fluido e as paredes, h_w , foram adotadas as seguintes equações, sendo e a espessura da parede do leito (INCROPERA *et al.*, 2007; SUN; SIMAKOV, 2017):

$$\frac{1}{U_g} = \frac{1}{h_w} + \frac{1}{\lambda_w \cdot \ln e} \quad (4.33)$$

$$h_w = k_f \cdot d_p \cdot (24 + 0,34 \cdot Re_p^{0,77}) \quad (4.34)$$

Por fim, Segundo Ferreira *et al.* (2015) α_w e α_{wL} foram estabelecidos, sendo d_i o diâmetro interno:

$$\alpha_w = \frac{d_i}{e(2d_i + e)} \quad (4.35)$$

$$\alpha_{wL} = \frac{2}{\left((d_i + e) \cdot \ln \left(\frac{d_i + 2e}{d_i} \right) \right)} \quad (4.36)$$

4.1.6 Parâmetros de Transferência de Momento

Os parâmetros relativos à transferência de momento, viscosidade e densidade da mistura, foram calculados por (POLING; PRAUSNITZ; O'CONNELL, 1959):

$$\rho_p = \frac{PM_f}{RT} \quad (4.37)$$

$$\mu = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \cdot \mu_i}{y_i + \sum \Phi_{i,j} \cdot y_j} \quad (4.38)$$

$$\mu_i = \frac{26,69 \cdot (M_i \cdot T)^{0,5}}{\sigma^2 \cdot \Omega} \quad (4.39)$$

onde M_f representa a massa molecular da mistura, calculada pelo somatório do produto entre as frações molares e as massas moleculares de cada componente. Os parâmetros σ^2 , Ω e $\Phi_{i,j}$ foram calculados como descrito pelas Equações 4.23, 4.24 e 4.30.

4.2 Reações de conversão de CO₂ a DME

A reação de formação do dimetil éter acontece a partir da formação do metanol e sua consequente desidratação. A formação do metanol acontece a partir da reação de hidrogenação do CO e CO₂ e envolve as seguintes reações:



A reação de desidratação do metanol é dada por:



A reação de hidrogenação do CO (I), a reação de troca reversa da água (*reverse water gas shift*) (II), e a reação de hidrogenação do CO₂ (III) são comumente catalisadas por catalisadores metálicos, tipicamente contendo Cu, Zn e Al, enquanto a reação de desidratação do metanol (IV) acontece essencialmente em catalisadores de propriedades ácidas, o que justifica o uso de γ -alumina como suporte, promovendo assim a bifuncionalidade do catalisador e conversão direta a DME (AGUAYO et al., 2007; EREÑA et al., 2011; NG; CHADWICK; TOSELAND, 1999; OZTURK; AVCI, 2019; SONG

et al., 2008).

Diversas leis cinéticas já foram propostas na literatura para este conjunto de reações ocorrendo neste tipo de catalisador (CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃). Neste trabalho, a cinética reacional e seus respectivos parâmetros foram selecionados e obtidos a partir da literatura, descritos no tópico a seguir.

4.2.1 Cinética reacional

A produção do DME tem sido estudada na literatura a partir da conversão de monóxido de carbono e gás carbônico. Para tanto, gás de síntese com a presença de CO₂ tem sido utilizado como reagente. Para catalisadores de CuO-ZnO-Al₂O₃, suportados em γ-Al₂O₃, mais de 48 leis cinéticas foram propostas na literatura a partir de considerações distintas sobre etapas limitantes e adsorção dos componentes no catalisador (GRAAF; STAMHUIS, 1988).

Para a conversão do CO e CO₂ e produção de metanol, Graaf *et al.* (1988; 1990) realizaram estudos cinéticos em uma faixa de temperatura de 210 a 275 °C. Os autores consideraram a presença da reação de troca reversa da água, além de considerarem um mecanismo de duplo sítio, no qual o hidrogênio é adsorvido dissociativamente. O modelo cinético obtido pelos autores foi determinado considerando-se a ausência de limitações à transferência de massa.

As leis de velocidade adotadas para as reações de conversão do CO (R₁), de troca reversa da água (R₂) e de conversão CO₂ (R₃), são mostradas nas equações 4.40-4.42. (GRAAF et al., 1990; GRAAF; STAMHUIS, 1988).

$$R_1 = \frac{k_{r1} \cdot K_{CO} \left[p_{CO} \cdot (p_{H_2})^{1,5} - \frac{1}{Keq_1} \cdot \frac{p_{CH_3OH}}{(p_{H_2})^{0,5}} \right]}{\left[1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} \right] \sqrt{p_{H_2}} + \frac{k_{H_2O}}{k_{H_2}^{0,5}} \cdot p_{H_2O}} \quad (4.40)$$

$$R_2 = \frac{k_{r2} \cdot K_{CO_2} \left[p_{CO_2} \cdot p_{H_2} - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2O}}{Keq_2} \right]}{\left[1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} \right] \sqrt{p_{H_2}} + \frac{k_{H_2O}}{k_{H_2}^{0,5}} \cdot p_{H_2O}} \quad (4.41)$$

$$R_3 = \frac{k_{r3} \cdot p_{H_2} \cdot p_{CO_2} \left[p_{CO_2} \cdot (p_{H_2})^{1,5} - \frac{p_{CH_3OH} \cdot p_{H_2O}}{Keq_3 \cdot (p_{H_2})^{0,5}} \right]}{\left[1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} \right] \sqrt{p_{H_2}} + \frac{k_{H_2O}}{k_{H_2}^{0,5}} \cdot p_{H_2O}} \quad (4.42)$$

Para a desidratação do metanol na presença da γ-Al₂O₃, Bercic e Levec propuseram uma lei cinética que denota a reação controlada pela superfície, considerando que o metanol é adsorvido dissociativamente, em um intervalo de temperatura de 290 °C a 360 °C. Além disso, os autores

evidenciam que a adsorção do DME pode ser negligenciada, tendo em vista que a adsorção do metanol e da água em γ -Al₂O₃ são muito mais evidentes. A lei de velocidade para esta reação é descrita por (BERCIC; LEVEC, 1992, 1993):

$$R_4 = \frac{k_{r4} \cdot k_{CH_3OH}^2 \left[C_{CH_3OH}^2 - \frac{C_{H_2O} \cdot C_{DME}}{K_{eq4}} \right]}{\left[1 + 2\sqrt{k_{CH_3OH} \cdot C_{CH_3OH}} + k_{H_2O} \cdot C_{H_2O} \right]^4} \quad (4.43)$$

Nas Equações 4.40-4.43, p_i representa a pressão parcial de cada componente i ; $k_{r,n}$ representa a constante cinética da reação n ; e K_i é a constante de adsorção do componente i no catalisador. O parâmetro $K_{eq,n}$ representa a constante de equilíbrio de cada reação n e será descrito no tópico 4.2.2 deste trabalho.

Os parâmetros cinéticos são apresentados em função da temperatura de acordo com as equações de Arrhenius e van't Hoff, conforme mostram a

Tabela 1 e Tabela 2 (BERCIC; LEVEC, 1992; GRAAF et al., 1990; GRAAF; STAMHUIS, 1988; RAHIMPOUR, 2008).

Tabela 1 - Parâmetros cinéticos e de adsorção de componentes das reações R_1 - R_3 .

Parâmetro = $A(i) \cdot \exp(B(i)/RT)$	$A(i)$	$B(i)$
k_{r1}	$(4,87 \pm 0,29) \times 10^7$	-113.000 ± 300
k_{r2}	$(9,64 \pm 7,30) \times 10^{11}$	-152.900 ± 11800
k_{r3}	$(1,09 \pm 0,07) \times 10^5$	$- 87.500 \pm 300$
K_{CO_2}	$(7,05 \pm 1,39) \times 10^{-7}$	61.700 ± 800
$K_{H_2O}/K_{H_2}^{0,5}$	$(6,37 \pm 2,88) \times 10^{-9}$	84.000 ± 1400
K_{CO}	$(2,16 \pm 0,44) \times 10^{-5}$	46.800 ± 800

Fonte: Graaf *et al.* (1990).

Tabela 2 - Parâmetros cinéticos e de adsorção de componentes da reação R_4 .

Parâmetro = $A(i) \cdot \exp(B(i)/T)$	$A(i)$	$B(i)$
k_{r4}	$(1,48 \pm 0,15) \times 10^{13}$	$- 17280$
K_{CH_3OH}	$(5,39 \pm 0,54) \times 10^{-7}$	8.487
K_{H_2O}	$(8,47 \pm 0,85) \times 10^{-5}$	5.070

Fonte: Beric e Levec (1992).

É importante ressaltar que diversos trabalhos recentes da literatura, como mostra a Tabela 3, têm utilizado as leis cinéticas aqui mostradas em temperaturas ligeiramente maiores ou menores do que as adotadas para a formulação de tais leis e, ainda assim, encontraram resultados satisfatórios, com baixos valores de desvios padrão, para os propósitos que se destinaram avaliar. Dessa forma, pode-se afirmar que as leis cinéticas são válidas para intervalos maiores de pressão e temperatura, e, por isso, as análises desenvolvidas neste trabalho estão em consonância com os modelos cinéticos aqui representados.

Tabela 3 - Pressões e temperaturas adotadas na literatura para as leis cinéticas de Beric e Levec (1991) e Graaf *et al.* (1988; 1990).

Autores	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)
Pelaez <i>et al.</i> (2017)	250 - 270	3
Hayer <i>et al.</i> (2011)	210 - 300	1 - 6
Song <i>et al.</i> (2008)	220	5
Manenti <i>et al.</i> (2014)	211 - 267	5

Fonte: A autora (2021).

4.2.2 Constantes de Equilíbrio

Os parâmetros de equilíbrio adotados para o modelo matemático deste trabalho são descritos pela

Tabela 4 e Equação 4.44 (RAHIMPOUR, 2008; SAMIMI et al., 2014).

Tabela 4 - Parâmetros para determinação das constantes de equilíbrio das reações R_1 - R_3 .

<i>Parâmetro = 10^{A(i) / T - B(i)}</i>		
	<i>A(i)</i>	<i>B(i)</i>
K_{eq1}	5.139	12.621
K_{eq2}	-2073	-2,029
K_{eq3}	3066	-10,502

Fonte: Graaf *et al.* (1986) e Rahimpour *et al.* (2008).

$$K_{eq4} = \exp\left(\frac{3128}{T} + 0.86 \log T + 1,33 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,23 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 3,5 \cdot 10^{-10} T^3\right) \quad (4.44)$$

4.3 Método Numérico e Software de Simulação

Para a simulação do processo em leito fixo e a adequada solução do conjunto de equações envolvidas no modelo, utilizou-se o software gPROMS, da empresa *Process Systems Enterprise Limited*, escolhido por sua capacidade de solução de modelos matemáticos de diversos processos.

Para a solução matemática do modelo, inicialmente realizou-se um comparativo entre três métodos numéricos distintos: método de colocação ortogonal de elementos finitos (OCFEM); método das diferenças finitas centradas (CFDM) e método das diferenças finitas regressivas (BFDM). Para avaliar a consistência numérica de cada método, foram realizados testes com malhas de 15, 80, 100, 150 e 300 elementos.

Após todas as análises, as demais simulações seguiram desenvolvidas a partir do método de colocação ortogonal de elementos finitos (OCFEM) com ordem de discretização equivalente a 2, em 200 intervalos.

4.4 Validação do Modelo Matemático e Simulações

A validação do modelo ora proposto foi realizada a partir das características do reator e condições experimentais adotadas no trabalho de Ereña et al (2005). Neste trabalho, os autores realizam a síntese do DME a partir da conversão de CO_2 e H_2 . Ressalta-se ainda que o modelo cinético aqui adotado leva em consideração a formação do DME a partir da conversão de ambos os gases, permitindo que a validação do modelo seja realizada tanto para processos de produção a partir do CO_2 quanto para processos a partir do CO , descrevendo igualmente os fenômenos envolvidos em um reator de leito fixo. A validação do modelo também foi realizada para a conversão de CO em DME e a sua descrição, bem

como os resultados obtidos estão detalhados no Apêndice I deste trabalho.

No trabalho de Ereña *et al.* (2005), os resultados mostram que a formação de hidrocarbonetos ao longo do processo é insignificante. Dessa forma, os resultados do modelo matemático aqui implementado puderam ser comparados e avaliados em relação aos resultados de conversão, seletividade e rendimento de DME obtidos experimentalmente pelos autores a fim de que se verifique a validade e aplicabilidade do modelo. A conversão e seletividade são calculadas de acordo com as Equações 4.47-4.49, respectivamente (ERENA *et al.*, 2005):

$$\text{Convers\~ao \% } (X_i) = \frac{\dot{n}_{CO_2,0} - \dot{n}_{CO_2}}{\dot{n}_{CO_2,0}} \cdot 100 \quad (4.45)$$

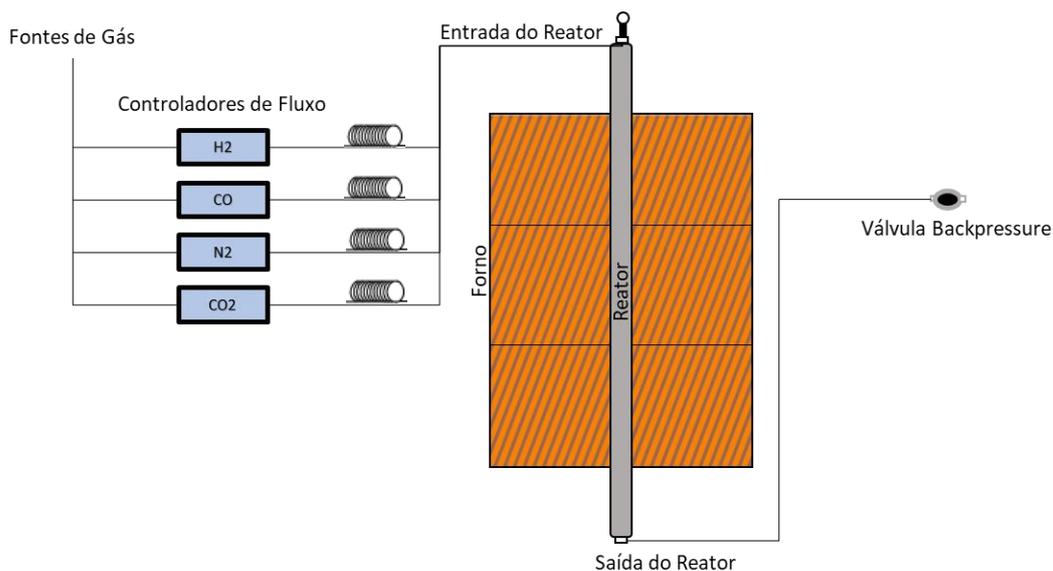
$$\text{Seletividade \% } (S_i) = \frac{n_c \cdot \dot{n}_i}{\dot{n}_{CO_2,0} - \dot{n}_{CO_2}} \cdot 100 \quad (4.46)$$

$$\text{Rendimento \% } (Y_i) = \frac{n_c \cdot \dot{n}_i}{\dot{n}_{CO_2,0}} \cdot 100 \quad (4.47)$$

onde n_c representa o número de carbonos presente no componente e $\dot{n}_{i,0}$ e \dot{n}_i representam, respectivamente, as vazões molares do componente i na alimentação e ao longo do reator. A

Figura 4 apresenta diagrama esquemático do sistema reacional considerado para a simulação e validação do modelo.

Figura 4 - Diagrama esquemático do reator tubular de bancada para produção de DME.



Fonte: Adaptado de Ereña *et al.* (2005).

A Tabela 5 apresenta as condições operacionais e parâmetros adotados para as simulações de validação do modelo.

Tabela 5 - Parâmetros e condições operacionais adotados para as simulações de validação do modelo.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Temperatura (°C)	275
Pressão (MPa)	40
Razão de alimentação H ₂ /CO ₂	1/1; 3/1; 6/1 e 8/1
Comprimento do Reator (m)	0,1524
Diâmetro (m)	0,0064
Densidade da partícula (kg m ⁻³)	1783,5
Porosidade	0,78
Massa de catalisador (g)	2
Capacidade Calorífica da Partícula (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	27000
Tempo espacial (g h mol ⁻¹)	33,33

Fonte: Ereña *et al.* (2005).

Os estudos seguintes, realizados a partir da validação do modelo, foram realizados para uma alimentação de CO₂ e H₂, considerando as mesmas características físicas do reator e da partícula mostrados na Tabela 5. A influência da temperatura, razão de alimentação, pressão e tempo espacial foram analisadas em função da conversão, seletividade e rendimento, calculados pelas equações 4.47 a 4.49 (ASTHANA *et al.*, 2016; ERENA *et al.*, 2005). Os parâmetros analisados foram determinados na saída do reator, após o alcance do estado estacionário do processo.

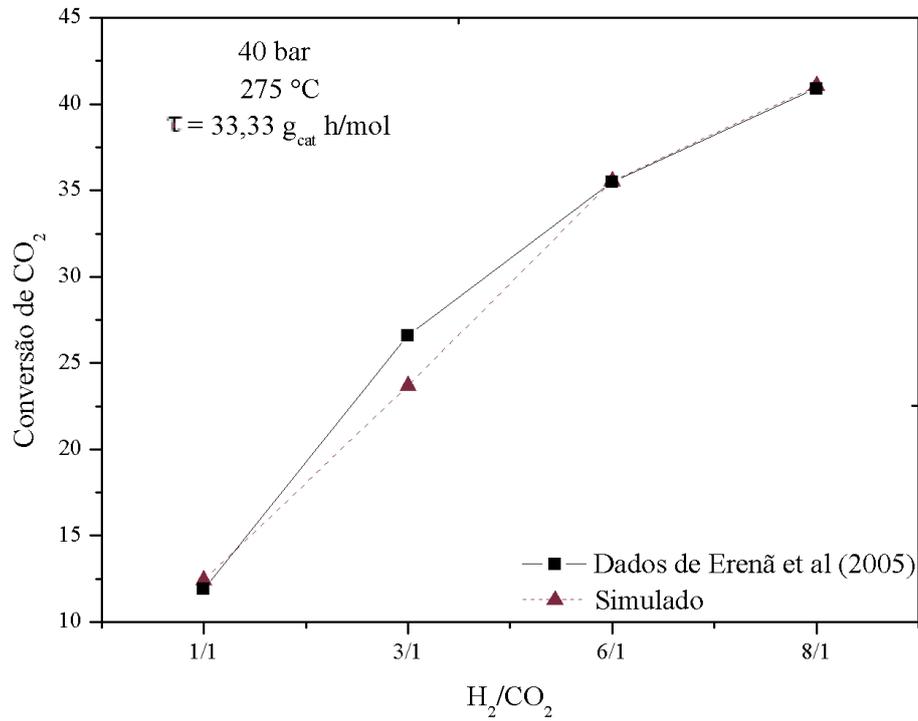
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Validação do Modelo Matemático

Para a validação do modelo matemático descrito no tópico 4, considerou-se inicialmente que a alimentação é exclusivamente composta por H₂ e CO₂, com vazão de alimentação de reagentes equivalente a 1 mmol/min (ERENA *et al.*, 2005).

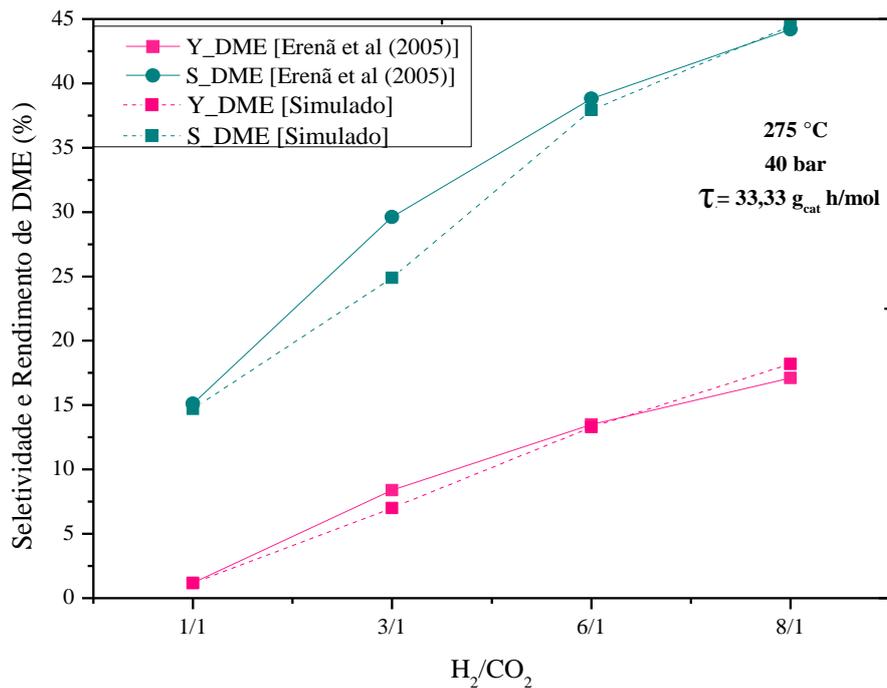
As **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e 6 apresentam o comparativo entre os resultados de conversão e rendimento e seletividade, respectivamente, na saída do reator, em regime estacionário, obtidos pela simulação do modelo ora proposto e reportados por Ereña *et al.* (2005). Os autores não reportaram os erros experimentais associados.

Figura 5. Comparação entre os dados de conversão de CO₂ simulados neste estudo e os dados experimentais relatados por Ereña et al. (2005).



Fonte: A autora (2021).

Figura 6. Comparativo entre os dados de Rendimento e Seletividade de DME simulados neste trabalho e os dados experimentais simulados por Ereña et al. (2005).



Fonte: A autora (2021).

Os resultados simulados apresentados nas Figuras 5 e 6 apresentam erros relativos de até 6% em relação aos dados experimentais de Ereña *et al.* (2008), com exceção para os valores obtidos para a razão de alimentação $H_2/CO_2 = 3/1$, que apresentaram erros de até 19%. Esses erros podem estar associados ao desvio padrão dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio, bem como erros experimentais incapazes de serem previstos pelo modelo matemático, como falhas na medição do fluxo de alimentação do reator, geralmente associadas à calibração de controladores, bem como erros inerentes ao processo de análise cromatográfica para identificação da composição da corrente de saída do reator.

Diante das ponderações realizadas e dos resultados apresentados, pode-se considerar que o modelo matemático proposto descreve adequadamente o sistema reacional e pode ser, portanto, utilizado para simular outros processos reacionais que se enquadrem em condições similares às adotadas.

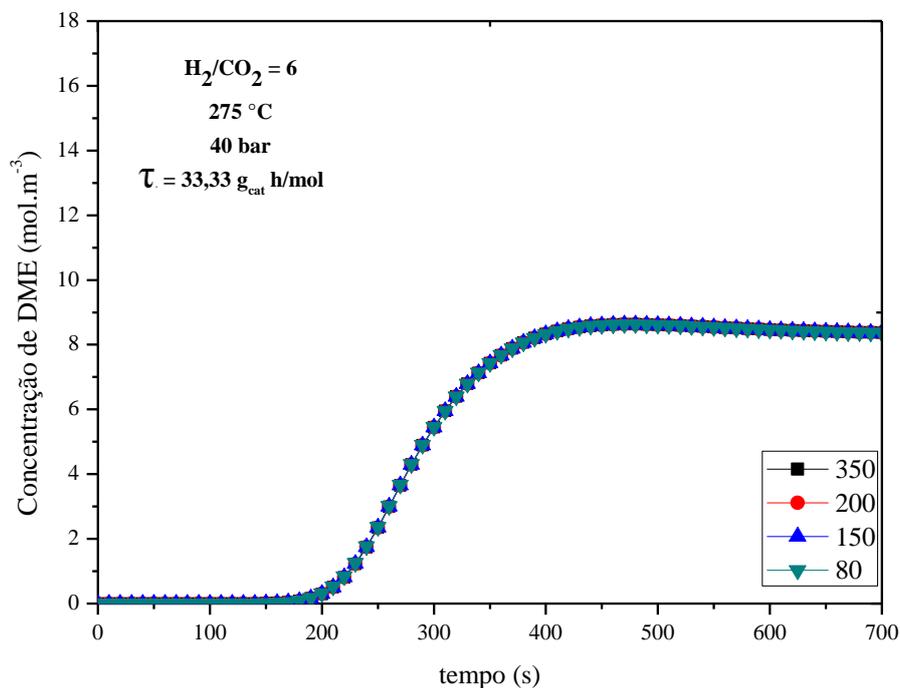
5.2 Análises Numéricas

5.2.1 Comparativo entre Métodos Numéricos e Análise de Malha

Para avaliar o modelo matemático, inicialmente realizou-se um comparativo entre três diferentes métodos numéricos de discretização para a solução do modelo, em diferentes malhas. Além do método de colocação ortogonal de elementos finitos (OCFEM), utilizou-se o método das diferenças finitas centradas (CFDM) e das diferenças finitas regressivas (BFDM). Quanto a análise de malhas, todos os três métodos foram avaliados para malhas de 15, 80, 100, 150, 200 e 350 elementos. Todas as simulações foram realizadas considerando-se as mesmas condições da simulação adotada para a validação, com razão de alimentação $H_2/CO_2 = 6$, 275 °C, 40 bar e tempo espacial de 33,33 g h mol⁻¹.

As simulações realizadas utilizando o método BFDM, em qualquer uma das malhas testadas, não geraram resultados devido à ocorrência de erros numéricos. Já as análises realizadas para o método CFDM não indicaram alterações nos resultados ao se testarem as malhas de 80, 150, 200 e 350 elementos, não apresentando resultados para malhas de 15 e 100 elementos, evidenciando, portanto, a necessidade de utilizar malhas mais refinadas, como mostra a Figura 07.

Figura 7 – Análise de malha para o método CFDM em relação à concentração de DME na saída do reator.

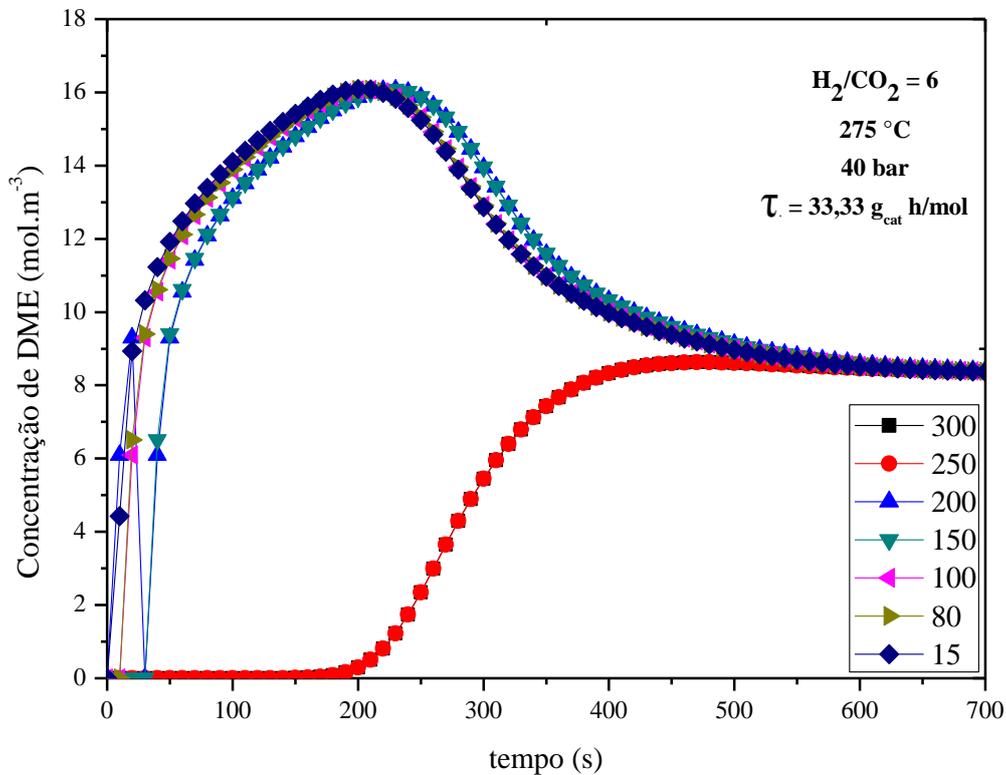


Fonte: A autora (2021).

Por fim, os resultados para o método OCFEM mostraram que, adotando um número de elementos menor que 200, há ruídos e oscilações nos resultados analisados na saída do reator até que se atinja o estado estacionário. Para valores iguais ou maiores a 200, entretanto, os resultados obtidos na saída do reator, a qualquer tempo, não variaram mais.

Para tanto, adotou-se um número de elementos igual a 200, resultando em um tempo de simulação computacional de 10 segundos. Os resultados para a concentração de DME na saída do reator em relação a análise de malha realizada para o método OCFEM pode ser visualizada na Figura 08.

Figura 8 - Análise de malha para o método OCFEM em relação à concentração de DME na saída do reator.



Fonte: A autora (2021).

Pelas figuras, é possível notar que os métodos OCFEM e CFDM não apresentaram diferenças significativas entre si quanto à concentração de DME na saída do reator no estado estacionário. Dentre estes dois métodos, o método OCFEM, de ordem 2 e 200 elementos, foi o adotado para este trabalho e tem sido comumente adotado na literatura em trabalhos de simulação para sistemas similares a este (DONAUBAUER; SCHMALHORST; HINRICHSEN, 2019; MOHAMMADY MAKLAVANY et al., 2017; RIGOPOULOS; JONES, 2003; SEWERIN; RIGOPOULOS, 2017).

5.2.2 Influência do Parâmetro de Transferência de Calor entre Fluido e a Parede

Até o momento, adotou-se a Equação 4.33 para todas as simulações realizadas devido esta proporcionar um melhor ajuste para os resultados da validação do modelo descritos no tópico 5.1. Entretanto, é sabido que na literatura há uma série de correlações para o cálculo do parâmetro de transferência de calor entre a parede e o fluido (h_w). Para esta simulação, foram avaliadas outras seis correlações para estimar este coeficiente. Os impactos nos resultados gerados por este trabalho serão discutidos neste tópico.

As Equações 5.1 a 5.07 mostram as correlações testadas neste estudo.

$$h_{w,1} = \frac{0,91 \cdot Re^{-0,51} \cdot \hat{C}p_f \cdot \rho_f \cdot u}{Pr^{2/3}} \quad (5.1)$$

$$h_{w,2} = \frac{5,77 \cdot k_f}{d_p} \quad (5.2)$$

$$h_{w,3} = \frac{0,458 \cdot \varepsilon \cdot Re^{-0,407} \cdot \hat{C}p_f \cdot \rho_f \cdot \mu}{Pr^{2/3}} \quad (5.3)$$

$$h_{w,4} = \frac{(12,5 + 0,048 \cdot Re) \cdot k_f}{d_p} \quad (5.4)$$

$$h_{w,5} = \frac{(140 + (0,0133 \cdot d_p^2 \cdot Re)) \cdot k_f}{d_p} \quad (5.5)$$

$$h_{w,6} = 35,82 \cdot Re^{0,365} \quad (5.6)$$

$$h_{w,07} = k_f \cdot d_p \cdot (24 + 0,34 \cdot Re^{0,77}) \quad (5.7)$$

A Tabela 6 apresenta as referências e condições de validade para as equações 5.1-5.7.

Tabela 6 – Referências às Equações 5.1 a 5.07

<i>Equação</i>	<i>Referência</i>	<i>Validade</i>
$h_{w,1}$	Geankoplis JC (1983)	$0,01 \leq Re_p \leq 50$
$h_{w,2}$	Bird, Stewart e Lightfoot (2002)	$Nu = 5,77$, fluxo pistonado
$h_{w,3}$	Smith (1980)	Aplicado para escoamento de gases, em leito fixo, $d_p/d < 0,15$
$h_{w,4}$	Incropera <i>et al.</i> (2007)	$3,5 \leq Re_p \leq 76000$ $0,71 \leq Pr \leq 380$
$h_{w,5}$	De Wash e Froment (1972)	$0,01 \leq Re_p \leq 10^3$
$h_{w,6}$	Calderbank e Podgorski (1957)	Partículas esféricas, reatores tubulares
$h_{w,7}$	Simakov e Sheintuch (2008, 2010) e Sun e Simakov (2017)	$1 \leq Re_p \leq 60$

Fonte: A autora (2021).

Em um estudo por simulações, cujo modelo ainda não pôde ser validado experimentalmente, a

escolha de uma correlação em detrimento de outra pode impactar diretamente nos resultados, como é o caso deste trabalho. Como o desempenho das reações envolvidas está intimamente relacionado com a temperatura, alterações nesta variável podem gerar resultados bem diferentes.

Beek (1962), Dixon e Cresswell (1979) e Richardson (1963) avaliaram uma série de correlações e suas aplicabilidades, geralmente analisadas em função da geometria das partículas e reator, do número de Reynolds e da razão entre d_i/d_p .

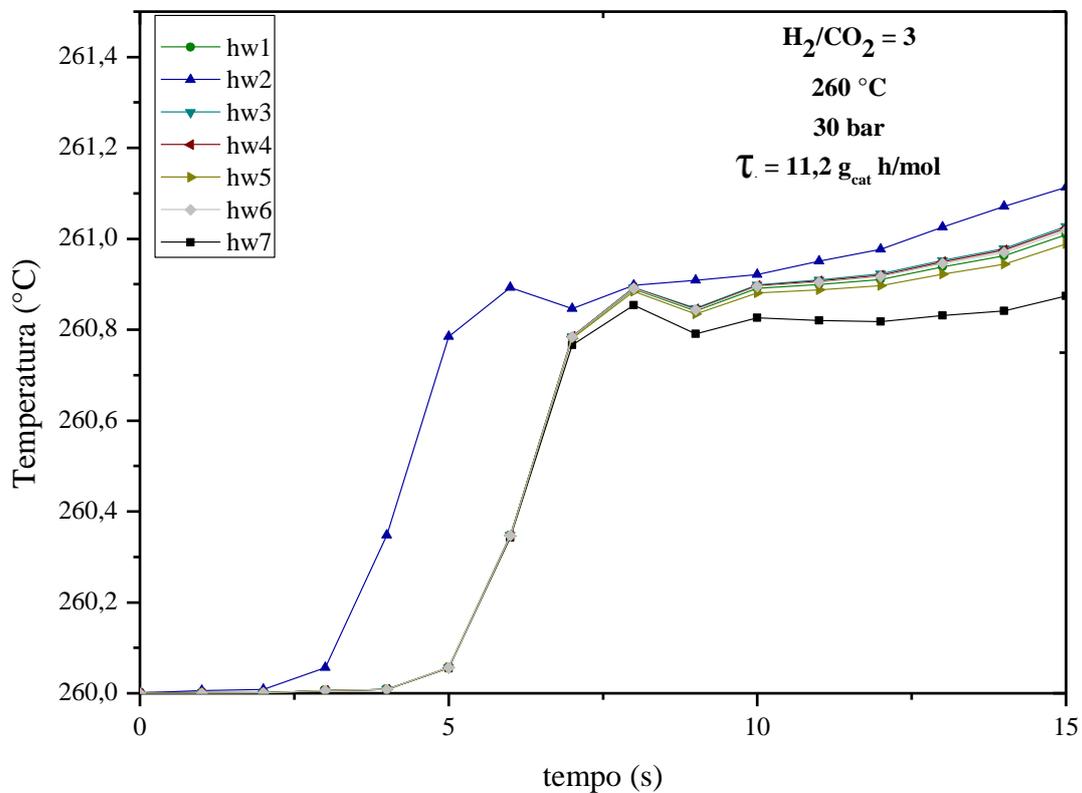
Dixon (2012), em sua revisão crítica sobre diferentes recomendações e modelos de parâmetros de transferência de calor, evidencia as discordâncias destes parâmetros entre estudos com modelos pseudohomogêneos. O autor cita que estas divergências geralmente ocorrem por problemas experimentais, deficiências de modelo e até mesmo simplificações exageradas que possam afetar a obtenção de cada parâmetro ou correlação. Mesmo diante de experimentos bem conduzidos, as correlações propostas podem gerar erros de 20% a 30% nos modelos (DIXON, 2012; DIXON; CRESSWELL, 1979).

As correlações apresentadas pelas Equações 5.1 a 5.07 foram determinadas ou sugeridas por seus autores a partir de condições de validade específicas mostradas na Tabela 6. As correlações consideram ainda as partículas uniformes. Todas estas correlações foram extraídas da literatura por serem aplicadas em processo de leito fixo, adsorção ou reacionais, sendo possíveis de utilização por este trabalho, já que, para as condições operacionais adotadas nestas simulações, $Re = 1,1$; $Pr = 2,4$ e $d_p/d = 0,0052$.

O resultado da avaliação de cada uma destas correlações, mantendo os demais parâmetros e condições de simulação constantes, pode ser avaliado na

Figura 9.

Figura 9 - Variação da temperatura de saída do fluido para diferentes correlações de h_w em função do tempo.



Fonte: A autora (2021).

Pela

Figura 9 é possível notar que a temperatura do fluido na saída do reator sofre variações insignificantes, menores de 1 °C. Essa avaliação mostra que, para as condições operacionais utilizadas, as sete correlações podem ser adotadas sem que causem divergências nos resultados do processo.

5.3 Simulação da Conversão do CO₂ em DME

A partir dos dados de saída do reator, analisou-se a influência da razão de alimentação e da presença de monóxido de carbono, do calor específico molar da mistura, da temperatura e pressão de alimentação, sobre os resultados de conversão, seletividade e rendimento dos componentes.

A simulação da conversão de CO₂ a DME foi realizada adotando-se as características descritas na Tabela 07.

Tabela 7. Parâmetros e condições operacionais adotados para as simulações do processo de conversão de CO₂ a DME

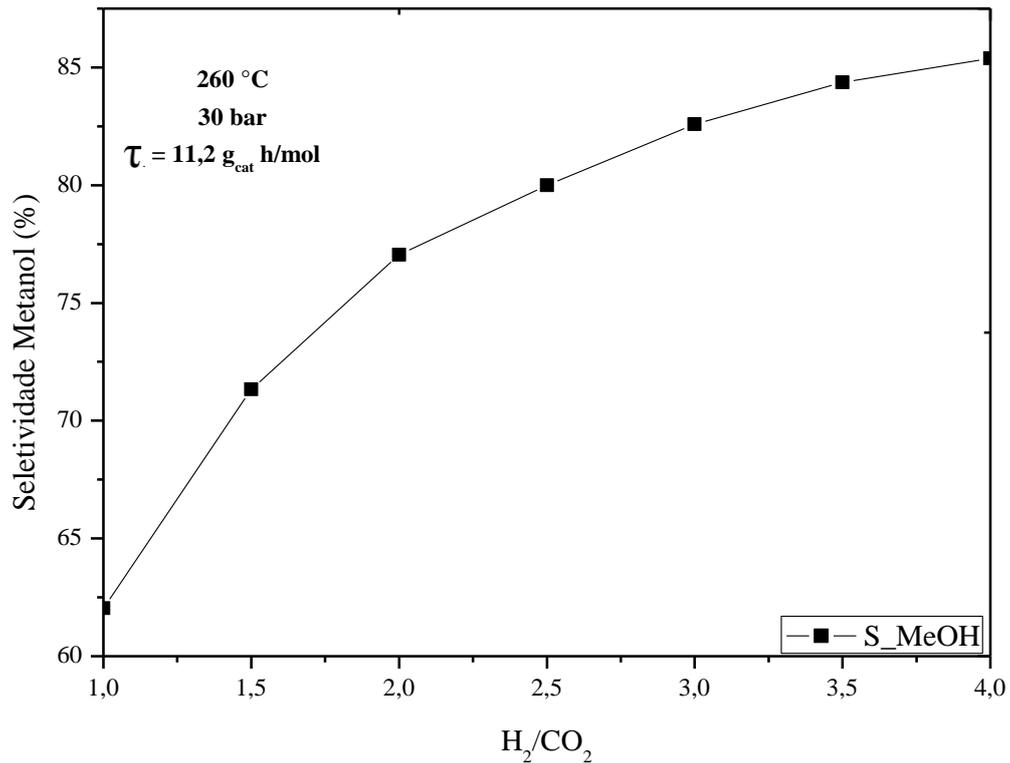
<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Temperatura (°C)	260
Pressão (MPa)	30
Razão de alimentação H ₂ /CO ₂	3/1
Comprimento do Reator (m)	0,1524
Diâmetro (m)	0,0064
Densidade da partícula (kg m ⁻³)	1783,5
Porosidade	0,78
Massa de catalisador (g)	12
Capacidade Calorífica da Partícula (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	27000
Tempo espacial (g h mol ⁻¹)	11,2

Fonte: A autora (2021).

5.3.1 Avaliação da Razão H₂/CO₂ e CO/CO₂

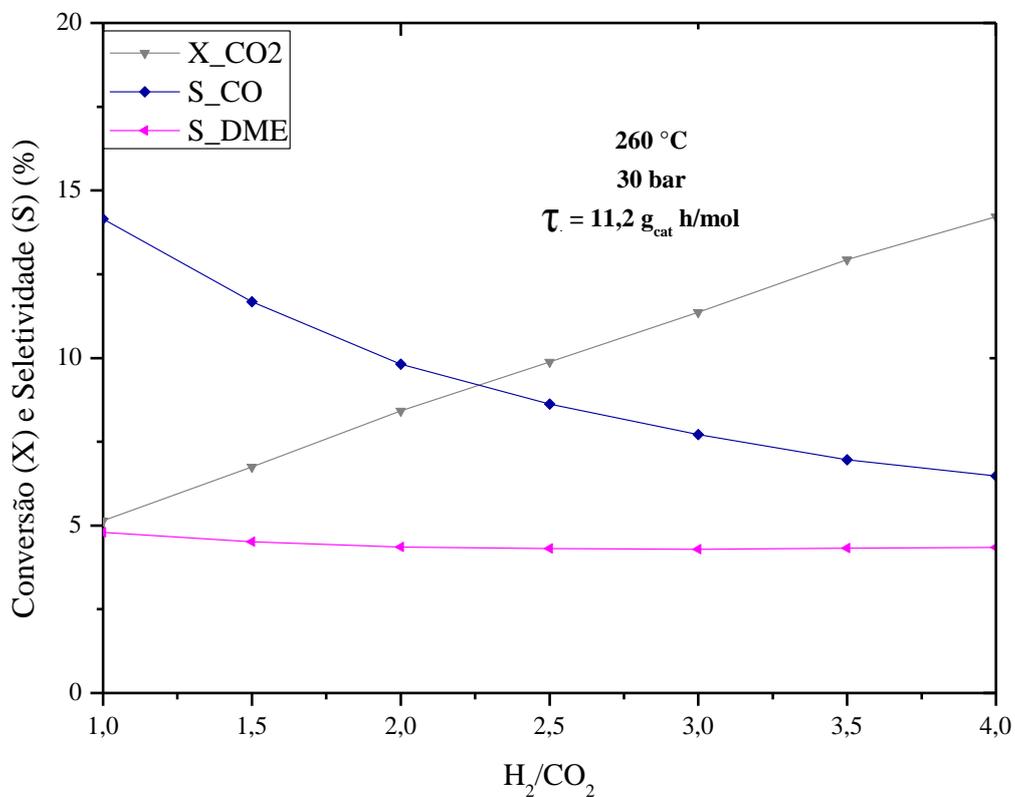
Avaliou-se a influência da razão de alimentação H₂/CO₂, em fração molar, variando-a entre 1 a 4, considerando uma alimentação exclusivamente composta por hidrogênio e dióxido de carbono. Manteve-se constante todos os demais parâmetros operacionais. Os resultados obtidos para a seletividade do metanol e para a conversão de CO₂ e seletividades de dimetil éter e monóxido de carbono, em função da alimentação de H₂/CO₂, são mostrados na Figura 10 e Figura 11, respectivamente.

Figura 10 - Dados de Seletividade para o metanol em diversas razões de alimentação H₂/CO₂.



Fonte: A autora (2021).

Figura 11 - Dados de conversão e seletividade em diversas razões de alimentação H_2/CO_2 .



Fonte: A autora (2021).

Com o aumento da proporção de hidrogênio na alimentação, a conversão de CO_2 também aumenta,

como é possível verificar pela Figura 11. Este comportamento também é observado para razões de H_2/CO_2 maiores que 4. Explica-se o aumento da conversão de CO_2 em função do aumento da razão H_2/CO_2 pela competição entre as reações de hidrogenação e troca reversa da água (SIERRA et al., 2010a, 2010b). Com o aumento de hidrogênio na alimentação, a reação de hidrogenação do CO_2 a metanol é favorecida (Reação I).

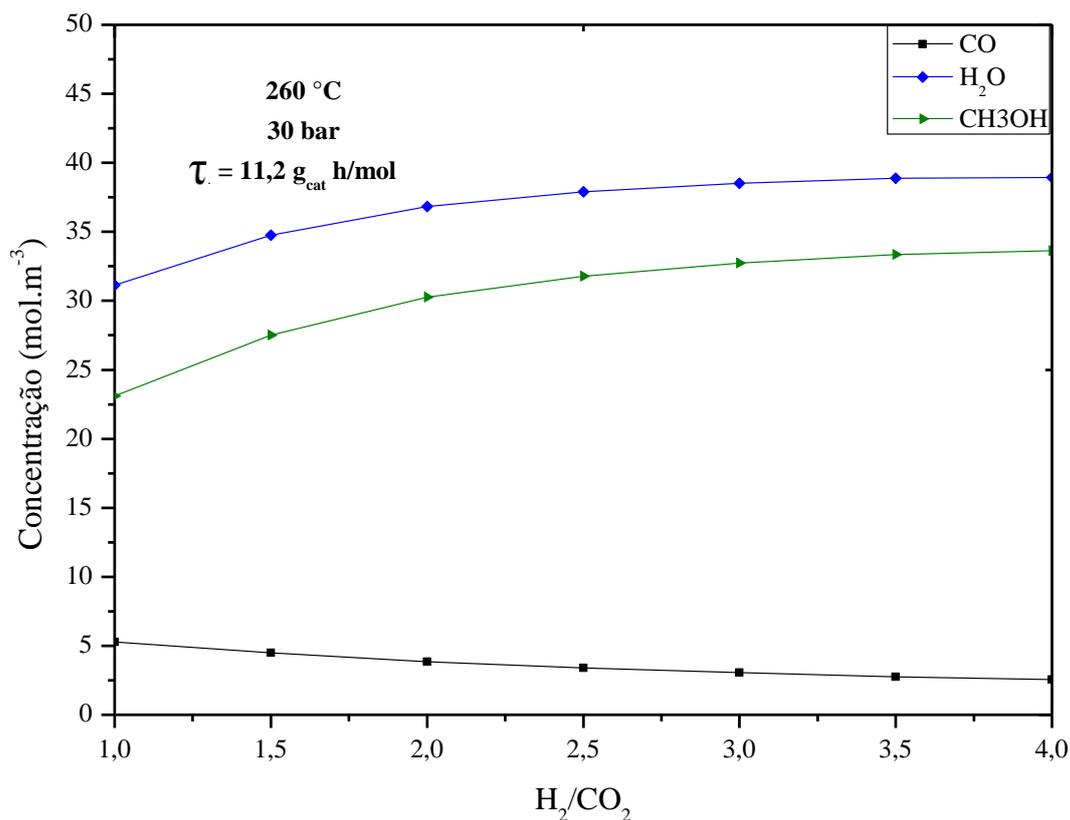
Entretanto, este favorecimento da reação de hidrogenação provoca também o aumento considerável de água no sistema. A presença de altas concentrações de água desloca o equilíbrio da reação de desidratação do metanol, favorecendo sua formação e desfavorecendo a de DME. (BAYAT; DOGU, 2016; ERENA et al., 2005; EREÑA et al., 2011; PEINADO et al., 2020). A Figura 11 evidencia a constância da seletividade do dimetil éter e a Figura 10 o significativo aumento da seletividade do metanol com o aumento da razão de alimentação H_2/CO_2 . Dessa forma, não é vantajoso adotar razões maiores do que 4, já que é possível economizar hidrogênio no processo sem causar prejuízos à seletividade de DME.

Neste estudo, observou-se também que a variação da razão H_2/CO_2 não produziu impactos significativos na produção de DME, já que sua vazão molar de saída apresentou uma variação máxima de 0,7% em comparação ao maior valor de saída obtido para a razão $H_2/CO_2 = 4$.

Este comportamento também é observado na literatura. He e Liu (2017) avaliaram o efeito da razão molar H_2/CO_2 para valores de 1 a 20 e não identificaram vantagens na produção de DME para razões maiores que 5. Ateka *et al.* (2018) apontam em seus resultados que não há diferenças consideráveis em relação à produção de DME ao variarem a razão molar $H_2/(CO+CO_2)$ de 3 para 4, evidenciando, entretanto, ligeiro aumento da conversão de gás carbônico. Ereña *et al.* (2011) mostram a significativa formação de metanol para razões de alimentação $H_2/CO_2 = 4$. Ateka *et al.* (2017) também corroboram este entendimento.

Os resultados para a concentração de metanol, água e monóxido de carbono quando avaliados para diferentes razões de H_2/CO_2 são mostrados pela Figura 12.

Figura 12 - Concentração de componentes para diversas razões H_2/CO_2 .



Fonte: A autora (2021).

Na Figura 12 é possível constatar o aumento da concentração de água em função da razão de alimentação, bem como o aumento da concentração de metanol. Este comportamento concorda com o entendimento reportado na literatura no sentido de que, ao aumentar a quantidade de H_2 na corrente de alimentação, aumenta-se a conversão de CO_2 , diminuindo a conversão de metanol e, consequentemente, a produção de DME. A formação de grandes quantidades de água também representa um problema durante a síntese do DME por criar limitações termodinâmicas para a reação de desidratação do metanol (MONDAL; YADAV, 2019b).

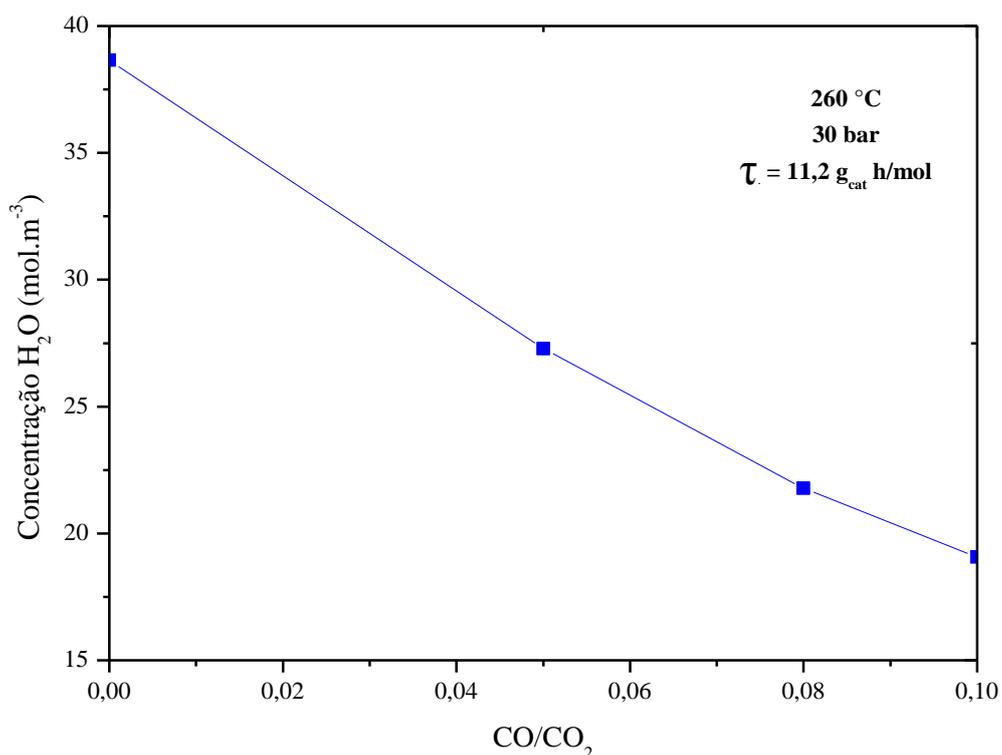
A fim de reverter este cenário e diminuir a formação de água ao longo do reator, analisou-se a influência da presença de pequenas frações de CO na alimentação com o intuito de deslocar o equilíbrio da reação de troca reversa da água (reação II) e favorecer a reação de desidratação do metanol.

A presença de CO, mesmo que em pequenas quantidades, pode ser notada em alguns processos industriais, como, por exemplo, em correntes de transporte de captura de CO_2 , na proporção de $H_2/CO_2/CO = 75/22/3$ e razão $CO/CO_2 = 0,14$, ou mesmo em correntes de reciclo do próprio processo reacional (FORNERO et al., 2011; HE; LIU, 2017). Também pode-se obter volumes de CO_2 significativamente mais altos que o CO em correntes de transformação de biomassa, a depender do processo de gaseificação, evidenciando a presença conjunta de CO e CO_2 nestas correntes (PEINADO et al., 2020).

Assim, mantendo uma razão de alimentação $H_2/(CO+CO_2)$ igual a 3 e todos os demais parâmetros

constantes, foram realizadas simulações considerando a presença de CO em pequenas quantidades, variando a razão CO/CO_2 entre 0,05 a 0,1. Os resultados destas simulações para a concentração de água na saída do reator em função da presença de CO na alimentação pode ser observado na Figura 13.

Figura 13 - Concentração de saída de H_2O considerando $\text{H}_2/(\text{CO}_2+\text{CO}) = 3$ e razões de CO/CO_2 iguais a 0,05; 0,08 e 0,1.



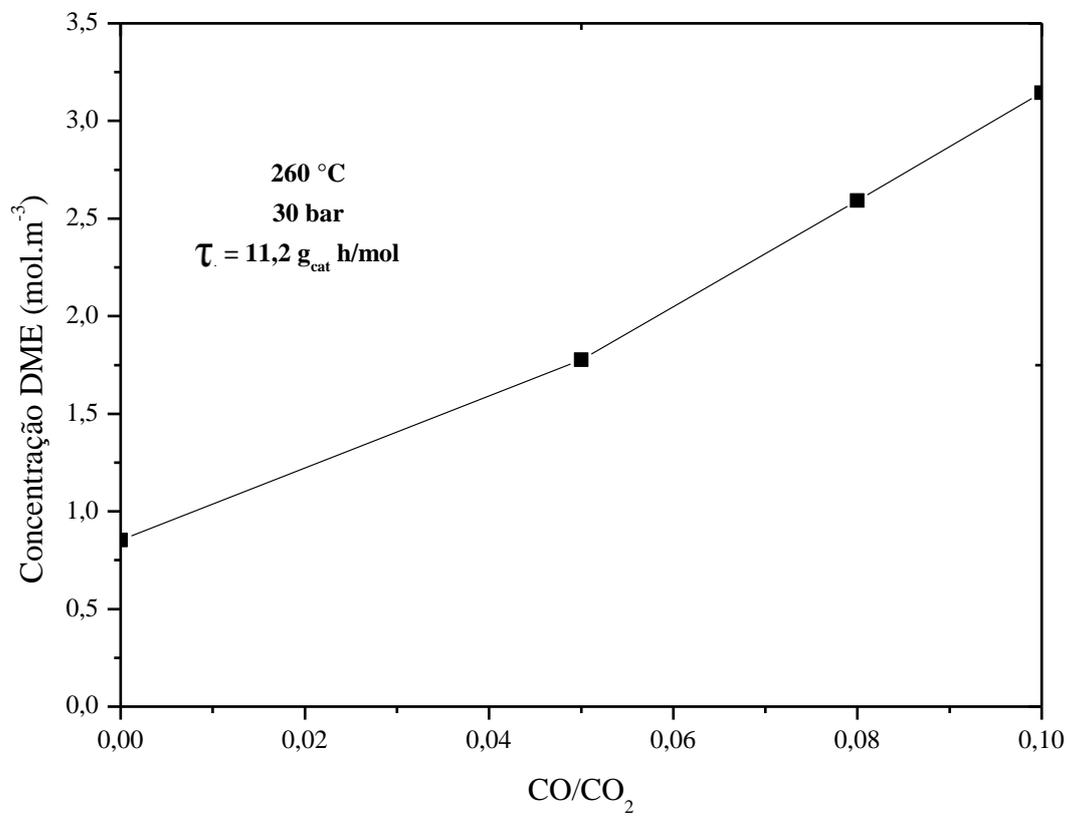
Fonte: A autora (2021).

Nota-se pela Figura 13, para a razão $\text{CO}/\text{CO}_2 = 0,05$, que uma pequena fração de CO na alimentação (no caso, $y_{\text{CO}} = 0,012$) já é capaz de proporcionar uma diminuição de 30% na concentração de H_2O , mostrando que aumentar a quantidade de CO na alimentação pode ser equivalente a remover parte da água do sistema.

O impacto desta diminuição na produção de água gera o favorecimento na produção de DME, conforme evidenciado pelos resultados da

Figura 14.

Figura 14 - Concentração de saída do DME considerando $H_2/(CO_2+CO) = 3$ e razões de CO/CO_2 iguais a 0,05; 0,08 e 0,1.



Fonte: A autora (2021).

Pela Figura 13 e pela

Figura 14 é possível inferir que a presença de CO na alimentação além de contribuir positivamente para a diminuição de água no processo, favorece a produção de DME.

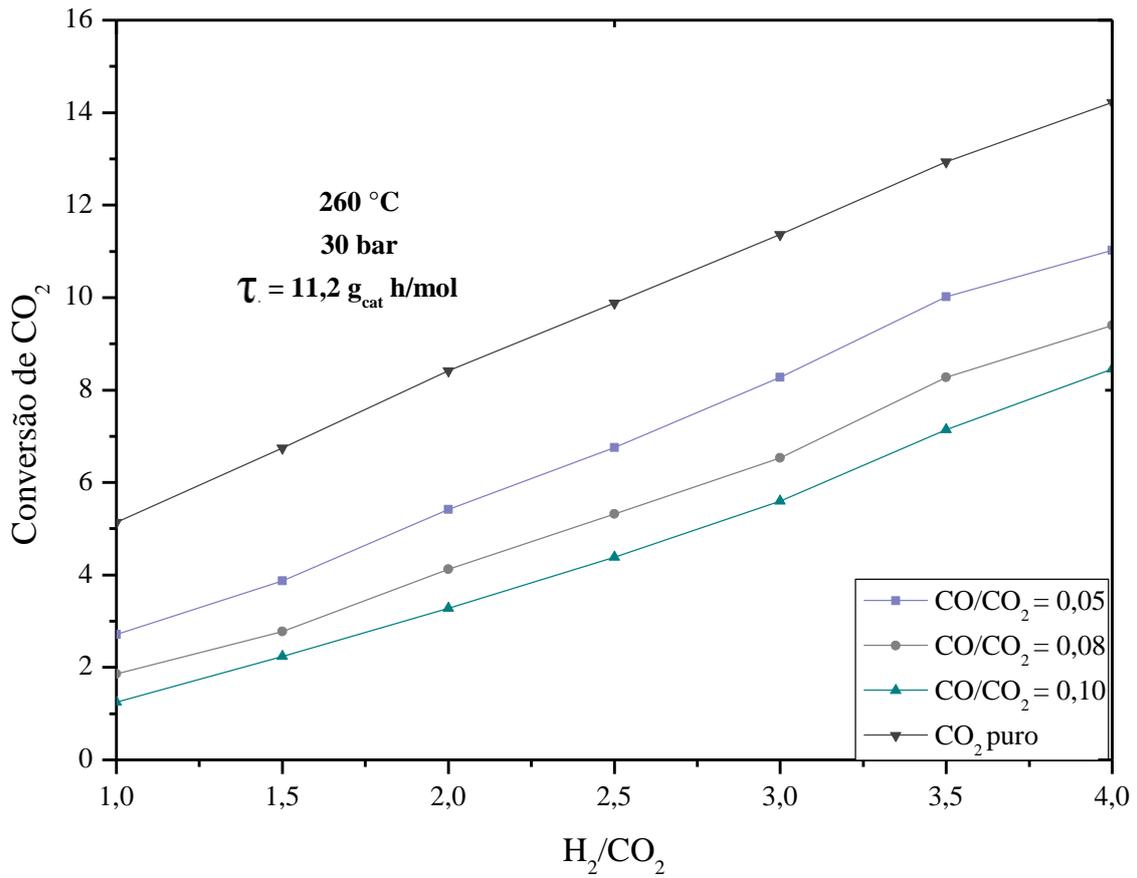
É importante destacar que esta competitividade entre essas reações e a consequente formação de água tem ganhado destaque na literatura (CATIZZONE et al., 2018). A presença de água pode comprometer o processo, dificultando a produção de DME e a separação dos produtos.

Entretanto, com a presença de CO na alimentação, é possível reduzir o teor de água, fazendo com que a formação de DME logo seja favorecida, provocando um crescimento em sua concentração na saída. Este favorecimento acontece devido à reação de hidrogenação do CO₂ e CO, bem como a consequente desidratação de metanol. Estudos termodinâmicos desenvolvidos por Shen *et al.* (2000) e He e Liu (2017) corroboram este entendimento ao constatarem as vantagens da presença do CO em processos de síntese de DME a partir do CO₂, enfatizando o papel da reação intermediária de troca reversa da água e sua influência no processo global.

Ateka *et al.* (2017) e Bayat e Dogu (2016) também mostram em seus trabalhos que quanto menor é a razão CO/CO₂, mais evidentes podem ser as limitações termodinâmicas relacionadas à reatividade do processo. Consequentemente, isso provoca uma diminuição na produção de dimetil éter. Para uma alimentação de CO₂/CO_x = 0,5, a 275 °C e 30 bar, por exemplo, a diminuição no rendimento de DME pode chegar a 28% quando comparado com razões menores (ATEKA et al., 2017).

Os impactos causados pela presença de monóxido de carbono na conversão de CO₂, variando a composição de alimentação de H₂/CO₂ é mostrada na Figura 15:

Figura 15 - Influência da razão de alimentação CO/CO₂ na conversão de CO₂ para razões de CO/CO₂ iguais a 0,05; 0,08 e 0,1.



Fonte: A autora (2021).

Apesar do aumento na concentração de DME mostrado na

Figura 14, uma menor conversão de CO₂ é observada quando o CO está presente na corrente de alimentação, independentemente da razão de alimentação entre H₂/CO₂. Considerando a complexidade do sistema reacional em questão e a reatividade mais expressiva da conversão do CO, a diminuição nesta conversão do CO₂ mostra que este parâmetro não possui necessariamente uma relação direta com o aumento da concentração de dimetil éter na saída do reator.

A formação de dimetil éter dependerá muito mais significativamente da avaliação e compreensão de outros fatores, como as condições de reação, composição da alimentação, temperatura e pressão (ATEKA et al., 2018b). Termodinamicamente, Shen *et al.* (2000) já demonstraram, por exemplo, a importância da relação dos parâmetros de composição inicial de alimentação e presença de monóxido de carbono para a avaliação da formação de DME. Devido a isso, reforça-se a necessidade de buscar condições ótimas para favorecer a produção de DME sem comprometer significativamente a conversão de CO₂.

5.3.2 Efeito da Temperatura

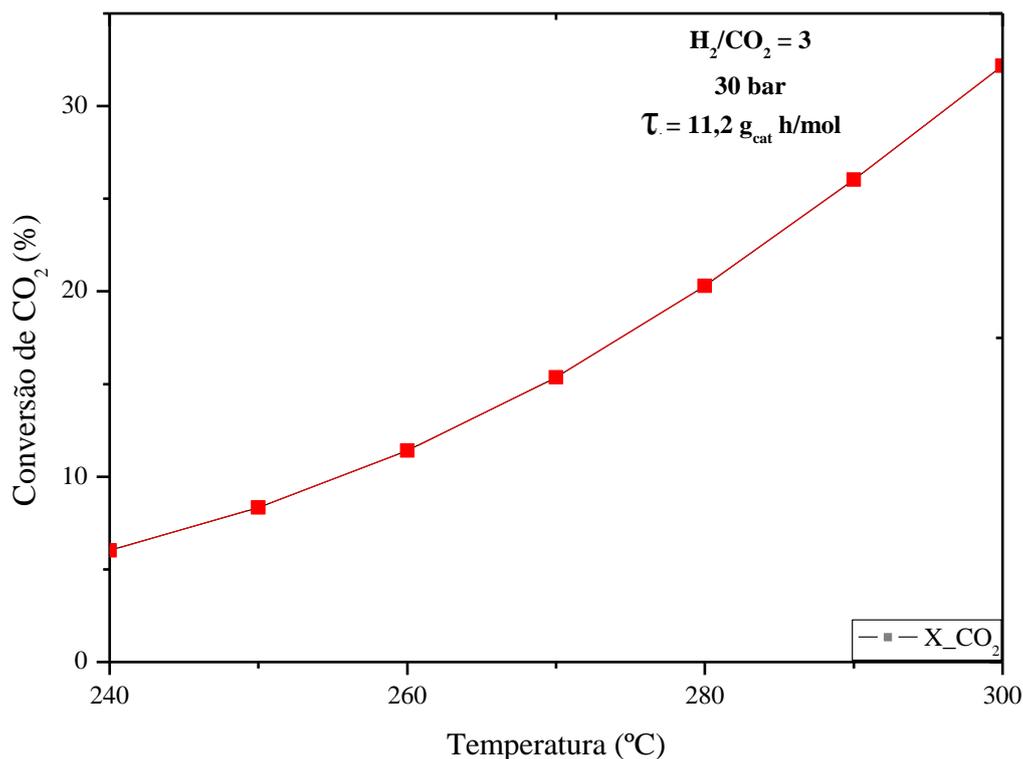
Os efeitos da temperatura e pressão de alimentação foram analisados nos intervalos de 240 - 300 °C e 10 - 60 bar, já que, em catalisadores de CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃, temperaturas maiores que 300 °C podem provocar sua desativação por sinterização da função metálica, alterando sua estrutura e comprometendo sua qualidade (ATEKA et al., 2017; SIERRA et al., 2010a). Além disso, temperaturas abaixo de 230 °C não promovem adequadamente as reações desejadas (EREÑA et al., 2011).

Para avaliar os efeitos da temperatura, inicialmente verificou-se a interferência da variação da capacidade calorífica molar da mistura, calculada pela Equação 4.30. Tal variação ao longo do processo não provocou impactos significativos no comportamento reacional global.

Em seguida, foram avaliados os resultados para a conversão de CO₂ em função da temperatura, mantendo os demais parâmetros operacionais constantes.

A Figura 16 mostra os resultados deste estudo.

Figura 16 - Conversão de CO₂ em função da temperatura.



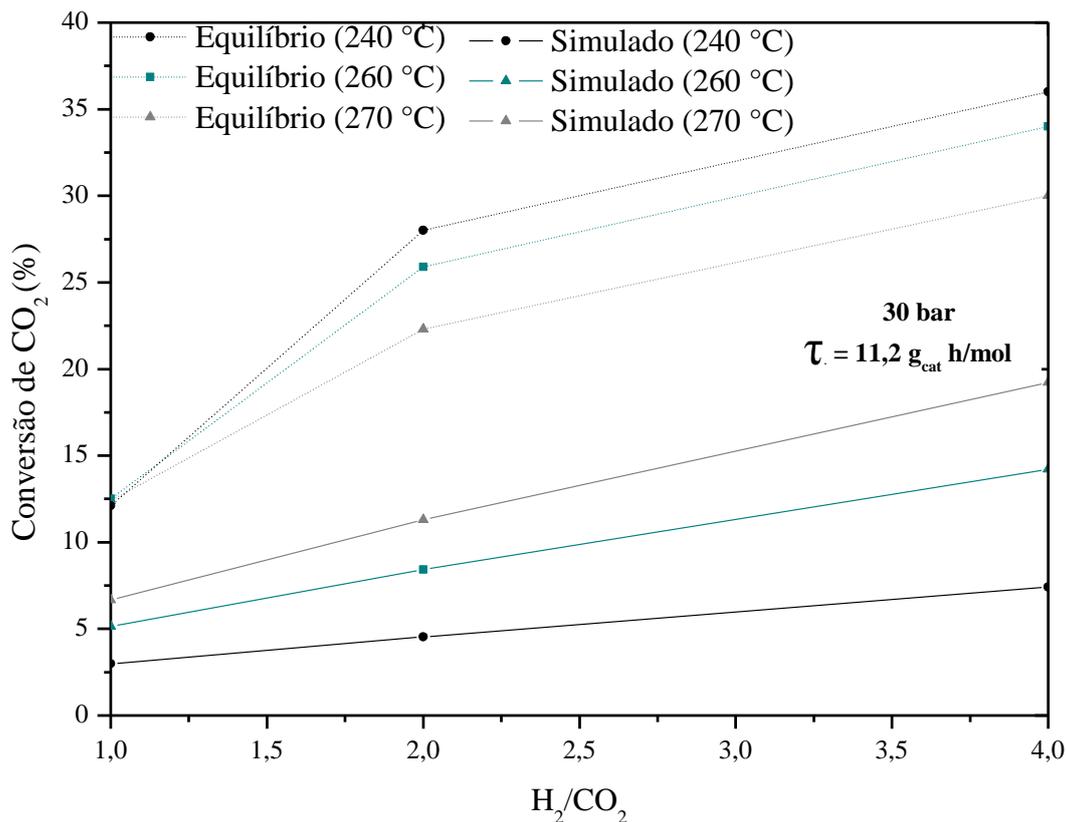
Fonte: A autora (2021).

Na Figura 16 observa-se que o aumento da temperatura promove um aumento na conversão de CO₂. Bahruji *et al.* (2018) apontam mesmo comportamento ao avaliarem o efeito da temperatura, a pressão constante, em catalisadores metálicos suportados em Al₂O₃.

Da silva *et al.* (2016), em condições de 250-270 °C e 30-50 bar, utilizando catalisador não suportado de CuO-ZnO-Al₂O₃, discutem os efeitos positivos da temperatura na conversão de CO₂, explicados pelos baixos valores de conversão alcançados comparados aos valores de conversão na condição de equilíbrio químico.

O desvio existente entre os resultados simulados por este trabalho e os resultados esperados na condição de equilíbrio pode ser verificada na Figura 17. Os valores para conversão de CO₂ no equilíbrio, em diferentes temperaturas, foram determinados por Xinyi He e Liping Liu (2017) a uma pressão de 30 bar e diferentes razões de alimentação H₂/CO₂.

Figura 17 - Valores de conversão de CO₂ (---) no equilíbrio, calculados por Xinyi He e Liping Liu (2017) e (—) obtidos por simulação neste trabalho

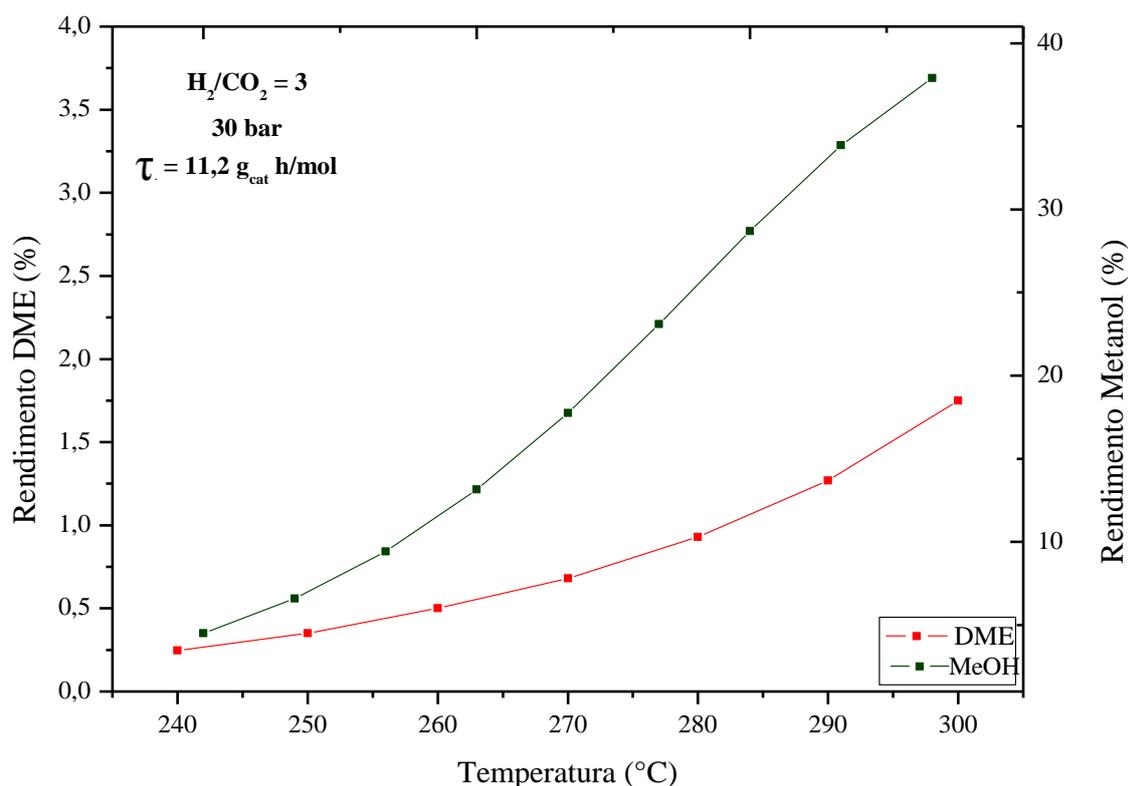


Fonte: A autora (2021).

Na Figura 17, os valores de conversão de CO₂ obtidos nas simulações desenvolvidas por este trabalho mostram-se distantes dos valores de conversão no equilíbrio reportados por Xinyi He e Liping Liu (2017). Além disso, quanto maior a temperatura, maiores são os valores de conversão encontrados para as condições simuladas, evidenciando o comportamento esperado para processos nos quais a cinética é determinante. O baixo tempo espacial adotado nestas simulações (menor que 10 s) também favorece o distanciamento para a condição de equilíbrio, já que quanto menor o tempo espacial, mais expressivos se tornarão os efeitos cinéticos (PELÁEZ et al., 2018).

Os rendimentos de metanol e dimetil éter em função da temperatura também foram avaliados e são mostrados na Figura 18.

Figura 18 - Rendimentos do metanol e dimetil éter em função da temperatura.



Fonte: A autora (2021).

Na Figura 18, tanto o rendimento do metanol quanto o do dimetil éter apresentam crescimento em razão do aumento da temperatura. Tal comportamento é esperado já que há favorecimento cinético das taxas reacionais. Ateka *et al.* (2018) apresentaram entendimento similar para faixas de temperatura de 250-350 °C e 30 bar, concluindo que quanto maior a presença de CO₂, a partir de valores de alimentação de CO₂/CO maiores que 1/3, maior é o crescimento do rendimento de metanol em função da temperatura em catalisadores metálicos de Cu e Zn.

Quanto aos valores de rendimento de DME, Aguayo *et al.* (2007), em experimentos a 30 bar com razão de alimentação H₂/CO₂ = 4, utilizando o mesmo catalisador adotado neste trabalho, também encontram valores abaixo de 5% para uma faixa de temperatura de 225 a 300 °C, indicando leve crescimento em função da temperatura, evidenciando assim que os baixos valores mostrados na Figura 18 estão dentro do esperado.

Peinado *et al.* (2020) apresentam comportamentos de conversão e produção de dimetil éter análogos aos obtidos nas Figuras 15 e 17. Os autores fazem observações pertinentes em relação aos efeitos da temperatura ao destacarem que o aumento da conversão de CO₂, identificado na Figura 16, ocorre devido ao favorecimento da reação de hidrogenação e da reação de troca reversa da água, o que poderia gerar um aumento na pressão parcial da água no sistema. Isso levaria a uma diminuição na produção de dimetil éter, como já discutido no tópico 5.2.1. Entretanto, o aumento da conversão de

CO₂ em função da temperatura não provoca prejuízos à produção de DME, já que, como mostra a Figura 18, o aumento da temperatura também beneficia o rendimento de DME. Os autores justificam este comportamento por acreditarem que altas temperaturas diminuem os efeitos causados pela inibição da água na γ -Al₂O₃, já que a cinética envolvida no processo de desidratação do metanol também é favorecida pela temperatura. Além disso, o aumento da temperatura possivelmente promove uma rápida dessorção da água dos sítios ativos (AKARMAZYAN et al., 2014).

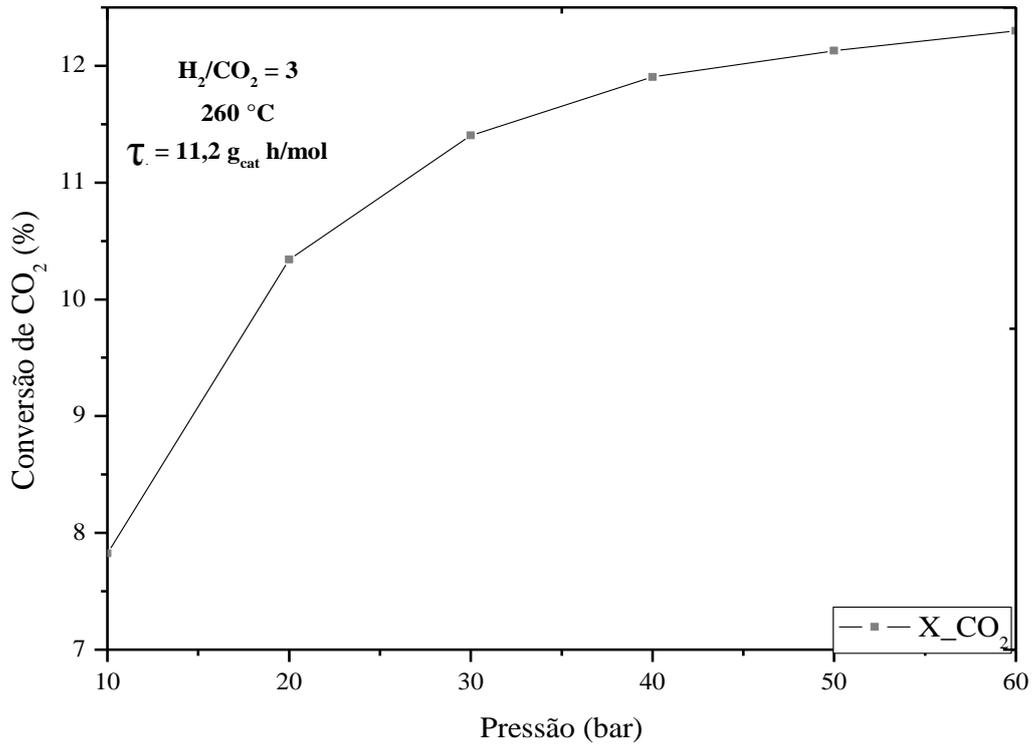
5.3.3 Efeito da Pressão

Para uma avaliação da interferência da variação da pressão no comportamento do reator, a temperatura foi mantida em 260 °C. Espera-se que haja um favorecimento da conversão de CO₂ com o aumento da pressão, considerando a diminuição no número de mols na reação de hidrogenação do CO₂.

Os resultados de conversão de CO₂ em relação à pressão de alimentação podem ser observados na

Figura 19.

Figura 19 - Conversão de CO₂ em função da pressão à temperatura constante.



Fonte: A autora (2021).

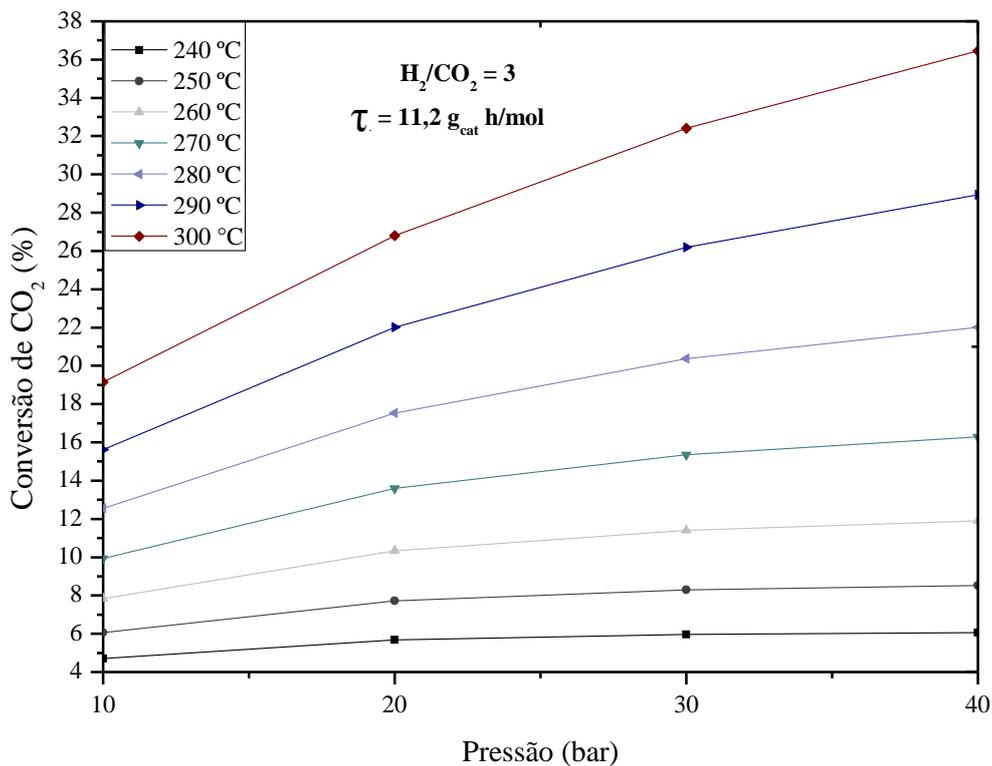
Pela

Figura 19 é possível notar que a conversão de CO₂ aumenta com o aumento da pressão, sendo consistente com o princípio de Le Chatelier. Entretanto, o aumento na conversão deixa de ser significativo para pressões maiores do que 40 bar. Jia *et al.* (2002) e Erena *et al.* (2008) também reportam a baixa influência da pressão para valores acima de 40 bar. Industrialmente, pode não ser viável operacionalizar o processo reacional a pressões maiores do que este valor, considerando todos os custos envolvidos na pressurização do gás, ainda mais se as correntes de alimentação estiverem a pressão ambiente. Considerando isso, todos os próximos resultados deste trabalho foram elaborados para intervalos de pressão de até 40 bar.

A partir do entendimento individual da influência de cada parâmetro, foram avaliados os efeitos de pressão e temperatura conjuntamente, mantendo a razão de alimentação H₂/CO₂ = 3. Os resultados para conversão de CO₂ e rendimento de DME são mostrados, respectivamente, na

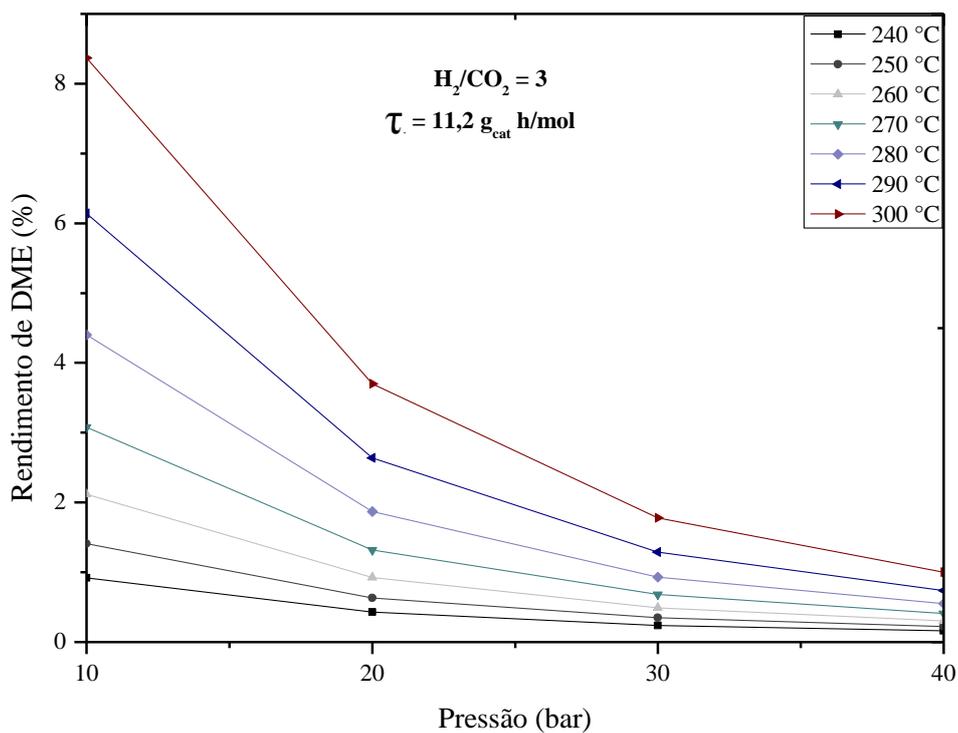
Figura 20 e Figura 21:

Figura 20 - Conversão de CO₂ para temperaturas de 240 °C a 300 °C e pressões 10-40 bar.



Fonte: A autora (2021).

Figura 21 - Rendimento de DME para temperaturas de 240 °C a 300 °C e pressões 10-40 bar.



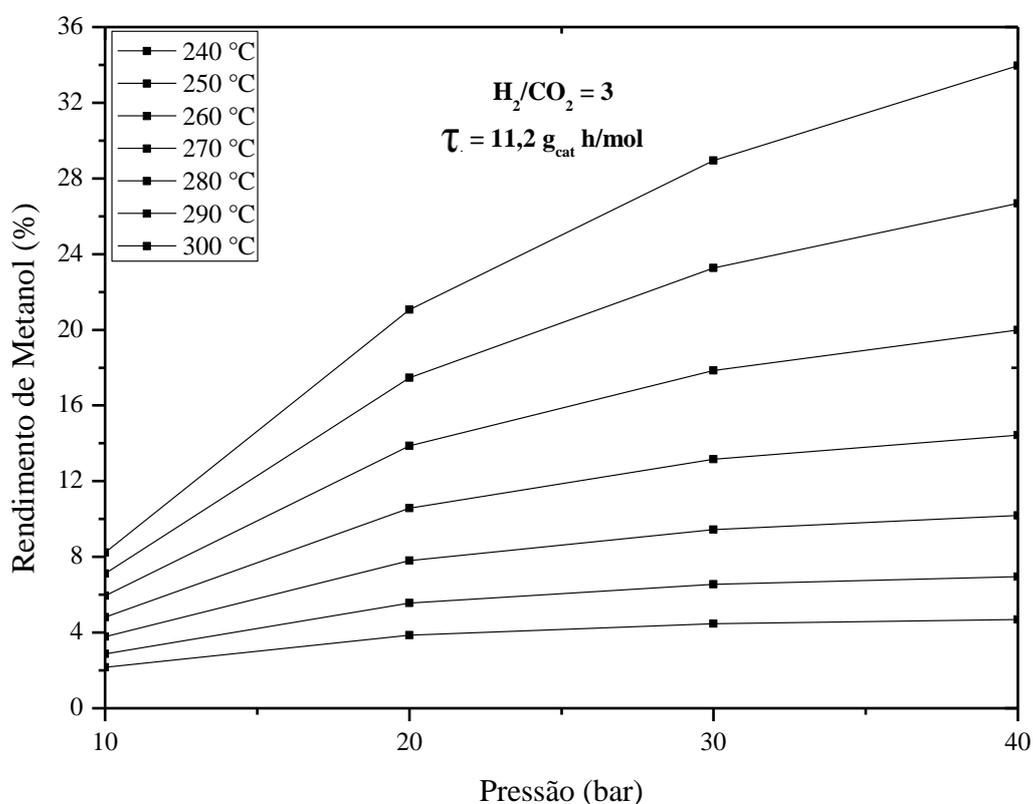
Fonte: A autora (2021).

Pelas Figuras 20 e 21 nota-se que o rendimento do DME, apesar de favorecido pelo aumento da temperatura, sofre diminuição ao se promover a reação em pressões mais elevadas. Este contraponto em relação à crescente conversão de CO₂ para pressões maiores reforça a ausência de correlação direta da conversão de CO₂ com a produção de DME (ATEKA et al., 2018b; DA SILVA et al., 2016).

Da Silva *et al.* (2016) evidenciam que a seletividade para DME é favorecida pelo aumento da temperatura e redução da pressão. Ateka *et al.* (2017), entretanto, mostram que o rendimento de compostos oxigenados (metanol + dimetil éter) aumenta com o aumento da pressão. Porém, os autores não especificam se a contribuição para o crescimento deste rendimento é devido ao aumento do rendimento do metanol, do dimetil éter ou de ambos. Além disso, os autores também mostram uma sutil diminuição da seletividade e do rendimento de DME quando há ligeiro aumento na conversão de CO₂, justificando que a presença de CO₂ favorece a troca reversa da água, atenuando a formação de DME pelo deslocamento do equilíbrio e favorecendo a produção de metanol.

O favorecimento da produção de metanol pode ser analisado pelo seu crescente rendimento em função do aumento da temperatura e pressão, conforme mostra a Figura 22.

Figura 22 - Rendimento de metanol em função da temperatura para pressões de 10 a 40 bar.



Fonte: A autora (2021).

A Figura 22 mostra que o rendimento do metanol aumenta em função do aumento conjunto da

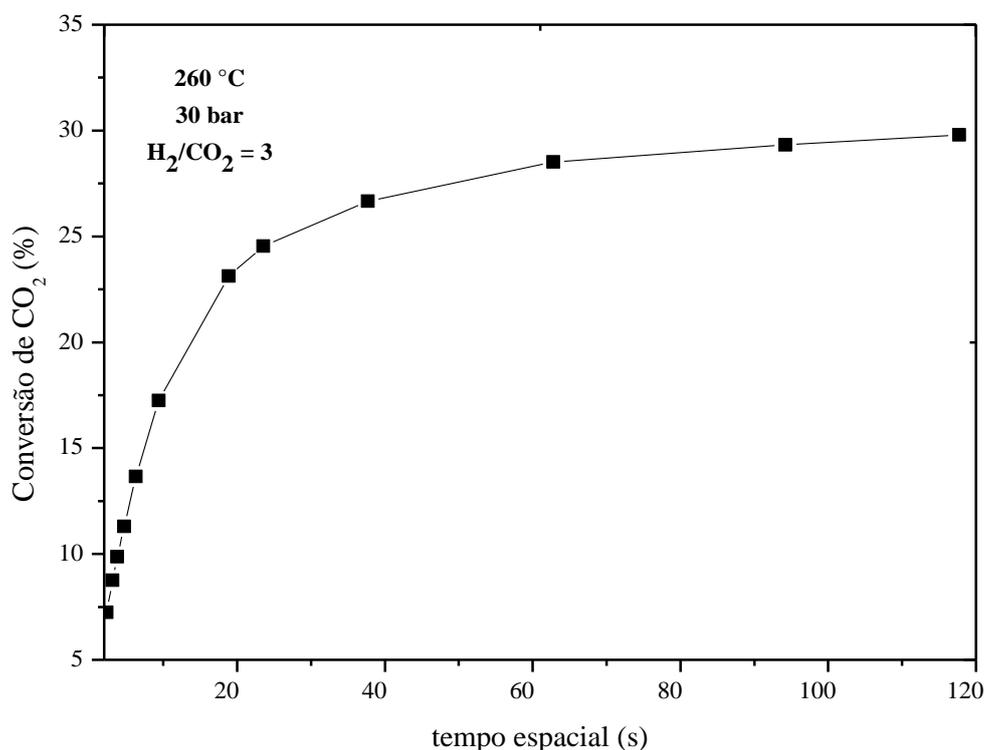
pressão e da temperatura. Este comportamento é apresentado por Moradi *et al.* (2018), justificando que a formação de metanol é favorecida cineticamente pelo aumento da temperatura e pela diminuição molar que ocorre na reação de hidrogenação. Esta reação, por sua vez, também produz água. Além disso, as reações de troca reversa da água e de desidratação do metanol não são muito afetadas pelo aumento da pressão em si, de forma que a diminuição no rendimento de DME é justificada principalmente pela formação da água. Assim, todos os fatores contribuem para um maior rendimento do metanol.

5.3.4 Efeito do Tempo Espacial

Foram simulados experimentos para avaliar os efeitos da variação tempo espacial, mantendo todas as demais condições operacionais constantes.

Os resultados para a conversão de CO₂ em função da velocidade espacial podem ser observados na Figura 23.

Figura 23 - Conversão de CO₂ em função do tempo espacial.



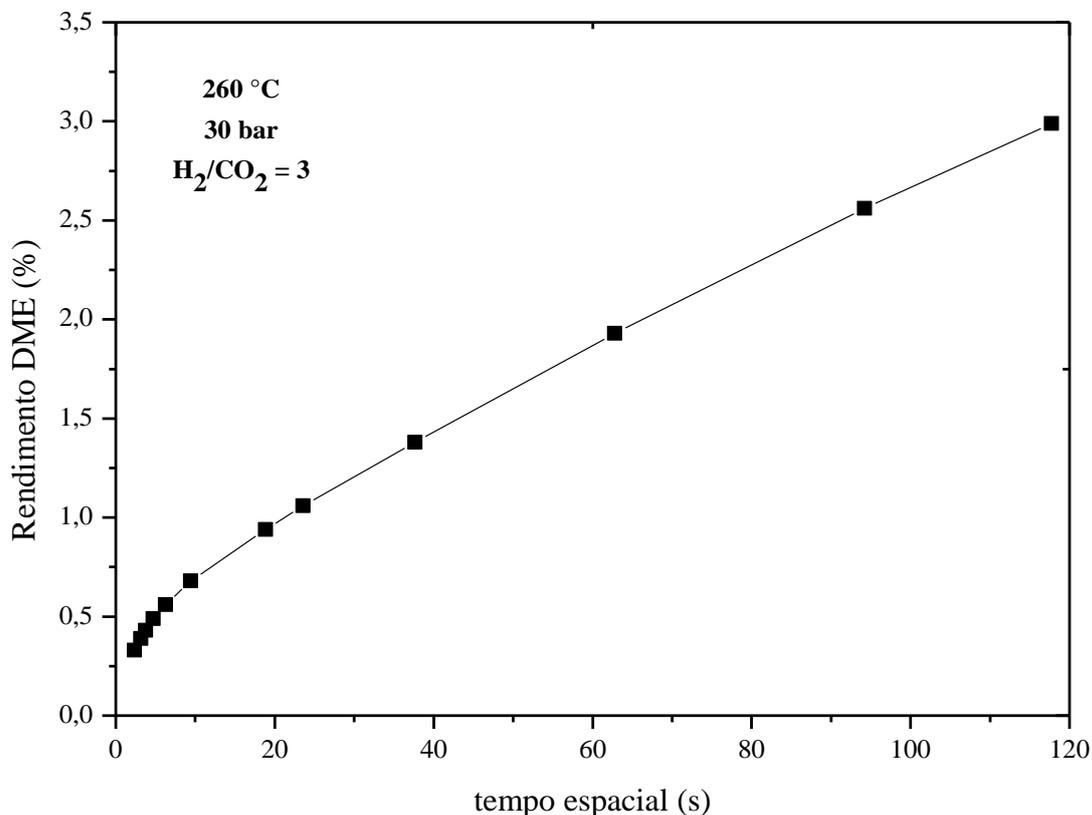
Fonte: A autora (2021).

Para altos tempos espaciais, o fluido permanece em contato com o catalisador por mais tempo, promovendo uma maior interação entre seus componentes e favorecendo o contato entre o metanol e o suporte ácido. (HALABI *et al.*, 2008; KHANDAN; KAZEMEINI; AGHAZIARATI, 2011; PELÁEZ

et al., 2018). Isso consequentemente favorece a produção de DME e provoca a diminuição de metanol no processo.

O rendimento de dimetil éter em função do tempo espacial pode ser observado na Figura 24.

Figura 24 - Rendimento de dimetil éter em função do tempo espacial.



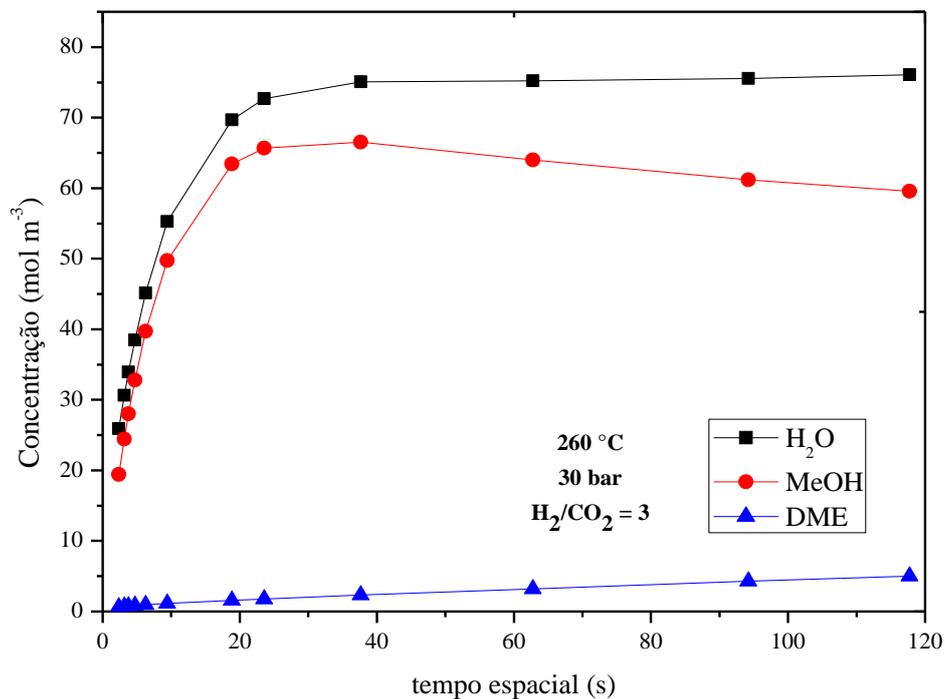
Fonte: A autora (2021).

Na Figura 24, como já esperado, o rendimento de DME é maior para tempos espaciais maiores. Da Silva *et al.* (2016) também comentam tal comportamento, sem, entretanto, apresentarem valores numéricos. Para tempos espaciais menores que 2 s, a 250 °C e 20 bar, o dimetil éter não chega a ser mencionado como produto, evidenciando-se apenas a reação de conversão de CO₂ a metanol (REN et al., 2015).

Aguayo *et al.* (2007) evidenciam comportamento experimental similar para condições operacionais próximas as adotadas para este estudo. Em tempos espaciais de 7,6 s a 273 s, os autores reportaram rendimento de DME máximo abaixo de 8% para uma faixa de temperatura de 225-300 °C. A 260 °C e 30 bar.

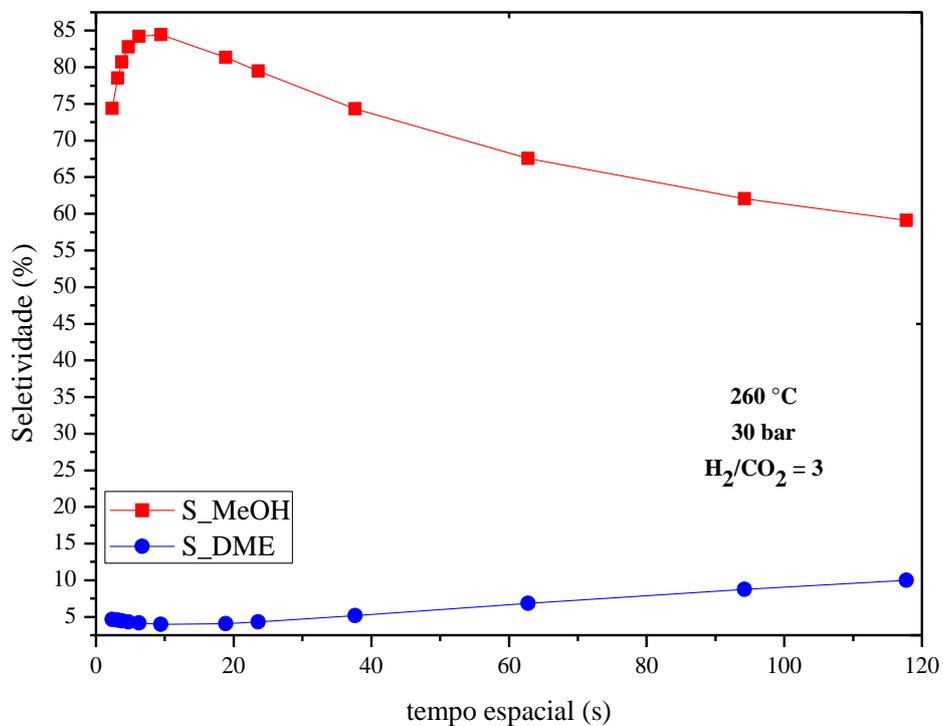
O favorecimento da reação de desidratação do metanol pode ser observado na Figura 25 e Figura 26.

Figura 25 - Concentração de Água, Metanol e DME em função do tempo espacial.



Fonte: A autora (2021).

Figura 26 - Seletividade de Metanol e DME em função do tempo espacial.



Fonte: A autora (2021).

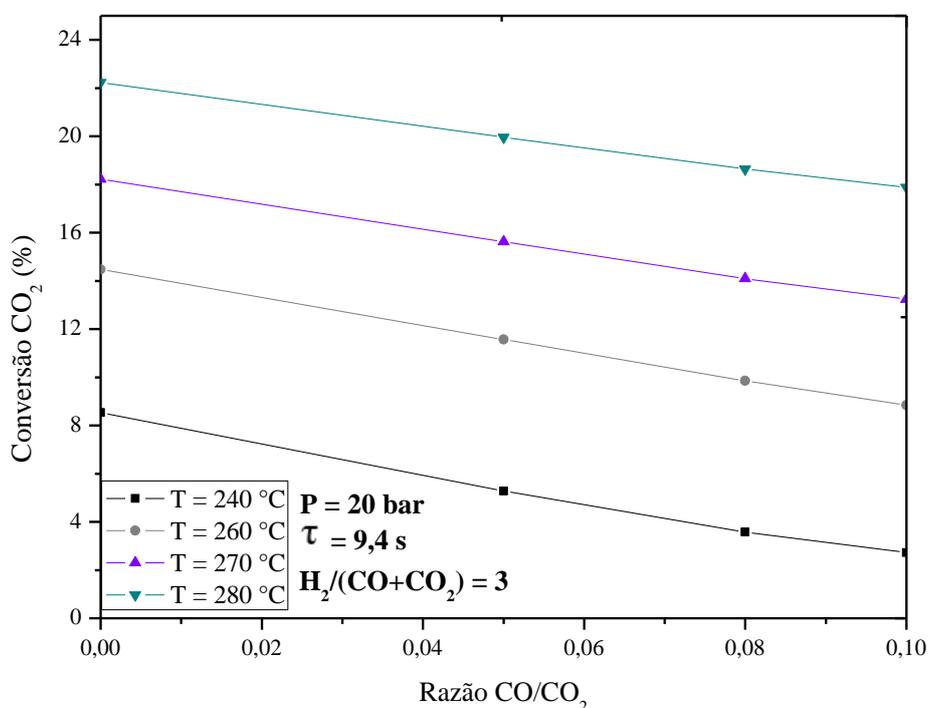
Ao se analisar conjuntamente a Figura 23 e Figura 25, observa-se que, apesar da conversão do

CO₂ se aproximar do estado de equilíbrio com o aumento do tempo espacial (Figura 23), a concentração de metanol continua a decair (Figura 25), indicando o favorecimento reação de desidratação e consequente formação de DME, concordando com o entendimento da literatura já previamente discutido (HALABI et al., 2008; KHANDAN; KAZEMEINI; AGHAZIARATI, 2011; PELÁEZ et al., 2018). Além disso, sendo o rendimento do DME o resultado do produto da conversão pela sua seletividade, a análise conjunta das Figuras 22 e 25 mostra a coerência do crescente rendimento de DME com o tempo espacial.

5.3.5 Conversão da Reação e Rendimento de DME

Até o momento, ao longo deste trabalho, analisou-se individualmente a influência de diversos parâmetros, compreendendo uma série de condições favoráveis e desfavoráveis para o processo reacional. Diante destes resultados discutidos até aqui, decidiu-se por realizar uma análise mais ampla do processo, variando conjuntamente a razão de alimentação e temperatura, em condições operacionais de pressão e tempo espacial de 20 bar e 9,4 s, respectivamente. Adotou-se, portanto, melhores condições de simulação para uma avaliação global do processo em comparação com a literatura. A Figura 27 mostra o comportamento da conversão em função da temperatura e razão CO/CO₂.

27 - Conversão de CO₂ para diferentes condições operacionais.

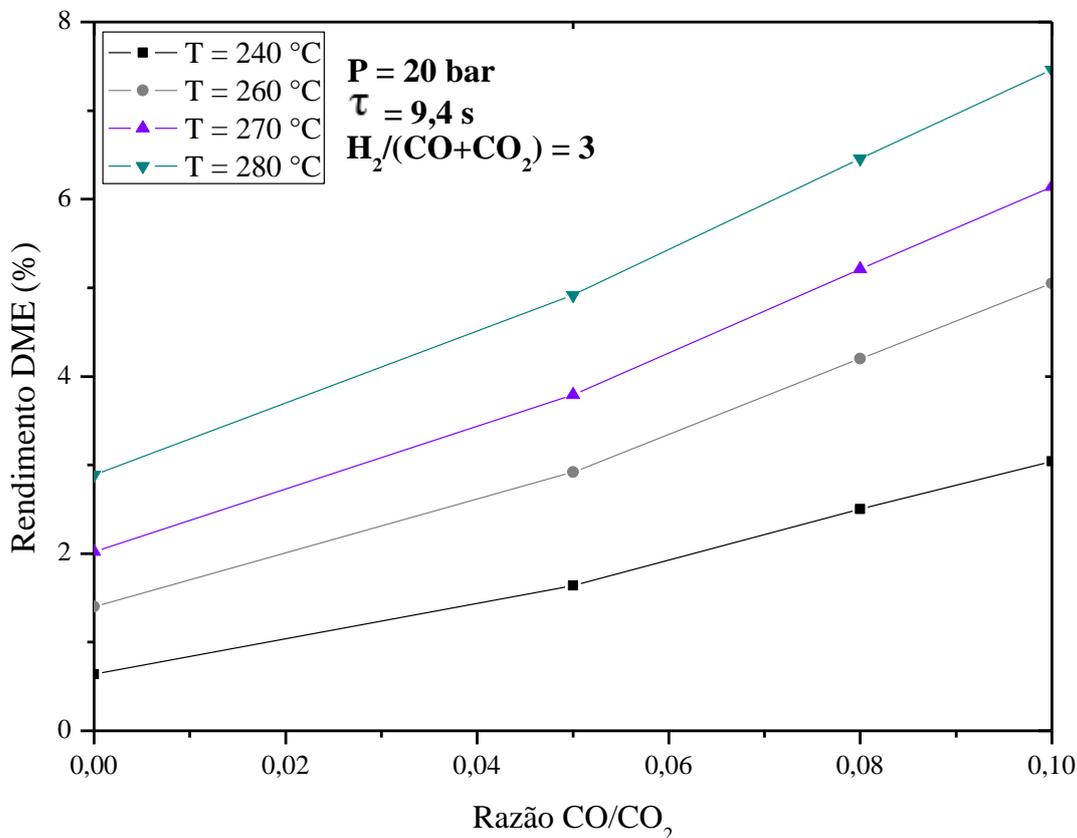


Fonte: A autora (2021).

Bahruji *et al.* (2018), para mesmo catalisador, a 270 °C e 20 bar, relatam uma conversão de CO₂ de 18%. Na Figura 27 é possível observar que o resultado para a conversão de CO₂ alcança valor de

18,4%, mostrando-se condizente com o esperado a partir de dados experimentais reportados na literatura. A Figura 28 apresenta o rendimento de DME em função da temperatura e razão CO/CO₂.

Figura 28 - Rendimento de DME avaliado em diferentes condições operacionais.



Fonte: A autora (2021).

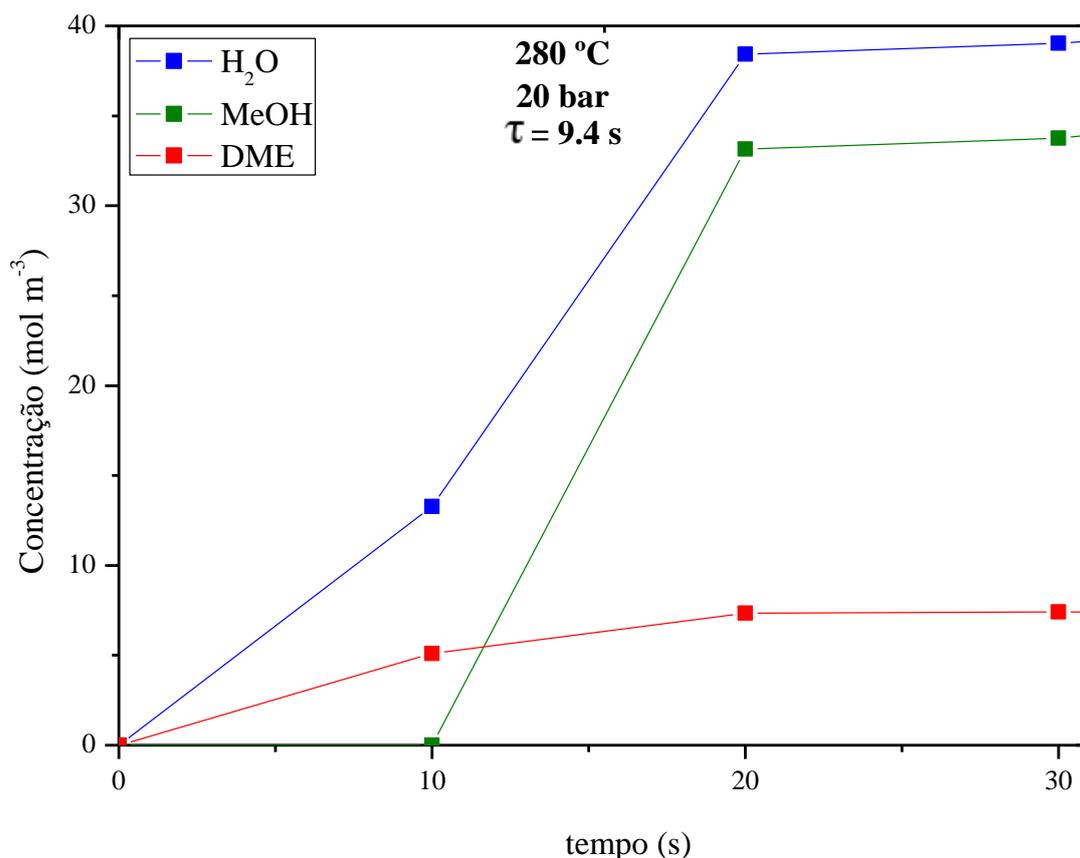
Na Figura 28 é possível observar o rendimento de dimetil éter, apresentando valor de 7,46%. Apesar de baixo, o valor é coerente com os dados reportados na literatura. Nas condições de equilíbrio, Jia *et al.* (2006) apontam que, para temperaturas maiores de 540 K, o rendimento esperado de DME, para uma alimentação CO₂/H₂ = 1/3, é inferior a 15%. Ateka *et al.* (2018), utilizando catalisadores de CuO-ZnO-MnO/SAPO-18, 30 bar, e alimentação rica em CO, evidenciam um rendimento inferior a 20%. Tais resultados mostram que o rendimento de DME em catalisadores metálicos para as condições apresentadas não apresenta valores significativamente altos, sendo esperados os valores apresentados pela Figura 28.

Mondal *et al.* (2019c) corroboram ainda com este entendimento ao apontarem que a tecnologia disponível atualmente para a conversão de CO₂ a DME ainda não é madura o suficiente para proporcionar altos valores de conversão, seletividade e rendimento, justamente pelas limitações termodinâmicas já discutidas ao longo deste trabalho. Os autores apontam ainda que a remoção de água do reator proporcionaria o deslocamento do equilíbrio a favor da síntese do DME, gerando os resultados que seriam mais promissores.

Diante disto, ao analisar o comportamento da conversão de CO₂ (Figura 27) juntamente com o rendimento de DME (Figura 28), nota-se que é possível obter um aumento de 57% para o rendimento de DME, a 280 °C e CO/CO₂ = 0,1, com um decaimento de apenas 10% de conversão de CO₂.

O comportamento das concentrações de saída do DME, metanol e água para estas condições, mantendo as demais constantes, são mostrados na Figura 29.

Figura 29 – Concentração de componentes a 20 bar, H₂/(CO+CO₂) = 3, na saída do reator.



Fonte: A autora (2021).

Nota-se, a partir dos dados apresentados na Figura 29, que apesar de buscar-se condições ótimas para o processo que maximizem a produção de DME, o metanol persiste como forte produto intermediário do processo. Nos primeiros instantes, o metanol formado é completamente consumido e logo dá origem ao dimetil éter. Entretanto, ao longo do processo e até o alcance do estado estacionário, o metanol formado não é completamente consumido, apresentando-se como subproduto na saída do reator.

6 CONCLUSÃO E TRABALHOS FUTUROS

6.1 Conclusão

A partir das simulações desenvolvidas, conclui-se a significativa influência dos parâmetros operacionais como temperatura, pressão e razão de alimentação da mistura $H_2/CO/CO_2$ na conversão de CO_2 , rendimento e seletividade dos produtos. Entende-se, a partir dos resultados obtidos, que não se pode fazer uma análise simplista sobre a conversão de CO_2 e sua relação com a produção de DME, já que conforme demonstrado, elas podem apresentar uma relação direta ou inversa a depender dos parâmetros e condições adotados no processo.

Além disso, variáveis como temperatura, pressão, tempo de contato e composição de alimentação desempenham um papel fundamental para a produção de DME. Dentre as análises, as condições operacionais de 280 °C, 20 bar, com razão de alimentação de $H_2/(CO+CO_2) = 3$, garantiram uma conversão de 19,15% de CO_2 , com rendimento de metanol e dimetil éter de 17,6% e 7,4%, respectivamente.

Os resultados encontrados mostram-se coerentes com o que está disponível na literatura, entretanto, a inibição da formação do DME, ocasionada pelo favorecimento da reação de troca reversa da água, evidencia a problemática existente na formação e presença de H_2O ao longo do processo. Neste aspecto, concluiu-se que a presença de CO na alimentação, mesmo em pequenas quantidades, mostra-se como uma alternativa ao favorecimento da produção de DME a partir do CO_2 como principal fonte de carbono, porém outras medidas podem ser avaliadas para garantir valores ainda maiores de conversão de CO_2 e rendimento de DME.

6.2 Trabalhos Futuros

Para uma direta validação do modelo simulado, propõe-se o desenvolvimento experimental do processo reacional de conversão de CO_2 a DME, em condições controladas, como o descrito neste trabalho.

Com a validação direta do modelo e considerando a necessidade de estudar formas de reduzir os impactos causados pela produção da água ao longo do processo, alguns estudos podem ser realizados para ampliar a discussão. Sugere-se o estudo de processo em leito fixo com leito multicamadas, contendo sólido hidrofílico para adsorção de água. A partir do entendimento do comportamento deste sólido e sua interação com água, é possível acrescentar ao modelo matemático equações e termos que descrevam a remoção deste componente por adsorção.

Além disso, pode-se também realizar estudos sobre a composição da corrente de alimentação e o uso de correntes de reciclo contendo frações de água e monóxido de carbono objetivando aumentar os valores de conversão de CO_2 e rendimento de DME.

7 REFERÊNCIAS

- AGUAYO, A. T. et al. Kinetic modeling of dimethyl ether synthesis in a single step on a CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 17, p. 5522–5530, 2007.
- AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, I. Carbon monoxide. 2014.
- AKARMAZYAN, S. S. et al. Methanol dehydration to dimethylether over Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p. 136–148, 2014.
- AKOUBEH, O. T. Methane production from carbon dioxide and increasing energy return of investment (EROI) in shale oil. **Proceedings of the TMS Middle East - Mediterranean Materials Congress on Energy and Infrastructure Systems, MEMA 2015**, v. 0, p. 381–393, 2015.
- ÁLVAREZ, A. et al. Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 14, p. 9804–9838, 2017.
- ARCOUMANIS, C. et al. The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review. **Fuel**, v. 87, n. 7, p. 1014–1030, 2008.
- ARTZ, J. et al. Sustainable Conversion of Carbon Dioxide: An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment. **Chemical Reviews**, v. 118, n. 2, p. 434–504, 2018.
- ASTHANA, S. et al. Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over Cu-based catalysts: Enhanced selectivity in the presence of MgO. **Journal of Catalysis**, v. 334, p. 89–101, 2016.
- ATEKA, A. et al. A comparative thermodynamic study on the CO₂ conversion in the synthesis of methanol and of DME. **Energy**, v. 120, p. 796–804, 2017.
- ATEKA, A. et al. Catalyst configuration for the direct synthesis of dimethyl ether from CO and CO₂ hydrogenation on CuO–ZnO–MnO/SAPO-18 catalysts. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 124, n. 1, p. 401–418, 2018a.
- ATEKA, A. et al. Capability of the direct dimethyl ether synthesis process for the conversion of carbon dioxide. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 8, n. 5, 2018b.
- AZIZI, Z. et al. Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 82, p. 150–172, 2014.
- BAYAT, A.; DOGU, T. Optimization of CO₂/CO Ratio and Temperature for Dimethyl Ether Synthesis from Syngas over a New Bifunctional Catalyst Pair Containing Heteropolyacid Impregnated Mesoporous Alumina. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 44, p. 11431–11439, 2016.
- BERCIC, G.; LEVEC, J. Intrinsic and Global Reaction Rate of Methanol Dehydration over γ-Al₂O₃

Pellets. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 31, n. 4, p. 1035–1040, 1992.

BERCIC, G.; LEVEC, J. Catalytic Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether. Kinetic Investigation and Reactor Simulation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 11, p. 2478–2484, 1993.

BERGER, R. J.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. Catalyst performance testing radial and axial dispersion related to dilution in fixed bed laboratory reactors. **Applied catalysis**, v. 43, n. 2, p. 213–350, 1988.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. Second ed. [s.l: s.n.].

BLIGAARD, T.; NØRSKOV, J. K. Heterogeneous Catalysis. In: NILSSON, A.; PETTERSSON, L. G. M.; NØRSKOV, J. K. (Eds.). . **Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces**. [s.l.] Elsevier B.V, 2008. p. 225–321.

BONURA, G. et al. DME production by CO₂ hydrogenation: Key factors affecting the behaviour of CuZnZr/ferrierite catalysts. **Catalysis Today**, v. 281, p. 337–344, 2017.

CALDERBANK, P. H.; PODGORSKI, L. A. Heat Transfer in Packed Beds. **Trans. Inst. Chem. Eng**, v. 35, p. 195–207, 1957.

CATIZZONE, E. et al. CO₂ recycling to dimethyl ether: State-of-the-art and perspectives. **Molecules**, v. 23, n. 1, p. 1–28, 2018.

CENTI, G.; IAQUANIELLO, G.; PERATHONER, S. Can we afford to waste carbon dioxide? Carbon dioxide as a valuable source of carbon for the production of light olefins. **ChemSusChem**, v. 4, n. 9, p. 1265–1273, 2011.

CHEN, H. J.; FAN, C. W.; YU, C. S. Analysis, synthesis, and design of a one-step dimethyl ether production via a thermodynamic approach. **Applied Energy**, v. 101, p. 449–456, 2013.

CHIANG, C. L. et al. Conversion of hydrogen/carbon dioxide into formic acid and methanol over Cu/CuCr₂O₄ catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2017.

CHUPAS, P. J.; CHAPMAN, K. W.; HALDER, G. J. Elucidating the structure of surface acid sites on γ -Al₂O₃. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 22, p. 8522–8524, 2011.

CUÉLLAR-FRANCA, R. M.; AZAPAGIC, A. Carbon capture, storage and utilisation technologies: A critical analysis and comparison of their life cycle environmental impacts. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 9, p. 82–102, 2015.

DA SILVA, R. J. et al. Synthesis of methanol and dimethyl ether from the CO₂ hydrogenation over Cu·ZnO supported on Al₂ and Nb₂. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 15, p. 83–88, 2016.

DAVIS, M. E.; DAVIS, R. J. **Fundamentals of Chemical Reaction Engineering**. 1st. ed. [s.l: s.n.].

DE FALCO, M.; CAPOCELLI, M.; CENTI, G. Dimethyl ether production from CO₂ rich feedstocks in a one-step process: Thermodynamic evaluation and reactor simulation. **Chemical Engineering**

Journal, v. 294, p. 400–409, 2016.

DE WASH, A. P.; FROMENT, G. F. Heat transfer in packed beds. **Chemical Engineering Science**, v. 27, p. 567–576, 1972.

DELGADO, J. M. P. Q. A critical review of dispersion in packed beds. **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, v. 42, n. 4, p. 279–310, 2006.

DELGADO OTALVARO, N. et al. Optimization of the direct synthesis of dimethyl ether from CO₂ rich synthesis gas: Closing the loop between experimental investigations and model-based reactor design. **Reaction Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 5, p. 949–960, 2020.

DIXON, A. G. Fixed bed catalytic reactor modelling-the radial heat transfer problem. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 90, n. 3, p. 507–527, 2012.

DIXON, A. G.; CRESSWELL, D. L. Theoretical prediction of effective heat transfer parameters in packed beds. **AIChE Journal**, v. 25, n. 4, p. 663–676, 1979.

DONAUBAUER, P. J.; SCHMALHORST, L.; HINRICHSSEN, O. 2D flow fields in fixed-bed reactor design: a robust methodology for continuum models. **Chemical Engineering Science**, v. 208, p. 115137, 2019.

EINGENBERGER, G. **Fixed bed reactors**. [s.l: s.n.]. v. 52

ERENA, J. et al. Direct Synthesis of Dimethyl Ether From (H₂+CO) and (H₂+CO₂) Feeds. Effect of Feed Composition. **INTERNATIONAL JOURNAL OF CHEMICAL REACTOR ENGINEERING**, v. 3, 2005.

EREÑA, J. et al. Kinetic modelling of dimethyl ether synthesis from (H₂+CO₂) by considering catalyst deactivation. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 2–3, p. 660–667, 2011.

ESCH, J. Keeping the energy debate clean: How do we supply the world's energy needs? **Proceedings of the IEEE**, v. 98, n. 1, p. 39–41, 2010.

ETIP BIOENERGY. European Biofuels Biofuel Fact Sheet. v. 590, 2016.

F. FROMENT, G. BISCHOFF, KENNETH. DE WILDE, J. **Chemical Reactor Analysis and Design**. 3. ed. [s.l: s.n.].

FALCINELLI, S. et al. Methane production by CO₂ hydrogenation reaction with and without solid phase catalysis. **Fuel**, 2017.

FARSI, M.; ESLAMLOUEYAN, R.; JAHANMIRI, A. Modeling, simulation and control of dimethyl ether synthesis in an industrial fixed-bed reactor. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 1, p. 85–94, 2011.

FERREIRA, A. F. P. et al. Methane purification by adsorptive processes on MIL-53 (Al). v. 53, 2014.

FERZIGER, J. H.; PERIĆ, M. **Computational Methods for Fluid Dynamics**. Berlin, Heidelberg:

Springer Berlin Heidelberg, 2002.

FINLAYSON, B. A. Packed bed reactor analysis by orthogonal collocation. **Chemical Engineering Science**, v. 26, p. 1081–1091, 1971.

FLEISH, T. H. et al. Dimethyl ether: a Fuel for the 21st Century. **Natural Gas Conversion IV**, v. 107, p. 117–125, 1997.

FONTANA, É. **Métodos Numéricos em Engenharia Química**. [s.l: s.n.].

FORNERO, E. L. et al. CO₂ capture via catalytic hydrogenation to methanol: Thermodynamic limit vs. kinetic limit. **Catalysis Today**, v. 172, n. 1, p. 158–165, 2011.

GANESH, I. Conversion of carbon dioxide into methanol - A potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 221–257, 2014.

GEANKOPLIS JC. **Transport Processes and Unit Operations**. 3rd. ed. [s.l: s.n.].

GENTZEN, M. et al. Bifunctional catalysts based on colloidal Cu/Zn nanoparticles for the direct conversion of synthesis gas to dimethyl ether and hydrocarbons. **Applied Catalysis A: General**, v. 557, n. March, p. 99–107, 2018.

GERHARD ERTL, HELMUTH KNÖZINGER, FERDI SCHÜTH, J. W. **HANDBOOK OF HETEROGENEOUS CATALYSIS**. [s.l: s.n.], v. 2

GRAAF, G. H. et al. Chemical Equilibria in Methanol Synthesis. **Chemical Engineering Science**, v. 41, n. 11, p. 2883–2890, 1986.

GRAAF, G. H. et al. Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis. **Chemical Engineering Science**, v. 45, n. 4, p. 773–783, 1990.

GRAAF, H.; STAMHUIS, E. J. KINETICS OF LOW-PRESSURE METHANOL SYNTHESIS. v. 43, n. 12, p. 3185–3195, 1988.

GÜTTEL, R. Study of unsteady-state operation of methanation by modeling and simulation. **Chemical Engineering and Technology**, v. 36, n. 10, p. 1675–1682, 2013.

HAGEMeyer, A.; VOLPE, A. Catalysts: Materials. **Encyclopedia of Condensed Matter Physics**, p. 158–165, 2005.

HAGEN, J. **Industrial Catalysis: A Practical Approach**. 3. ed. [s.l.] Wiley-VCH, 2015.

HALABI, M. H. et al. Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer. **Chemical Engineering Journal**, v. 137, n. 3, p. 568–578, 2008.

HAYER, F. et al. Synthesis of dimethyl ether from syngas in a microchannel reactor-Simulation and experimental study. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 2–3, p. 610–615, 2011.

HAYES, R. E.; MMBAGA, J. P. **Introduction to Chemical Reactor Analysis**. 2. ed. [s.l: s.n.].

HE, X.; LIU, L. Thermodynamic analysis on the CO₂ conversion processes of methane dry

reforming for hydrogen production and CO₂ hydrogenation to dimethyl ether. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 100, n. 1, p. 0–8, 2017.

HEPBURN, C. et al. The technological and economic prospects for CO₂ utilisation. **Revised and Resubmitted**, v. 575, n. September 2018, p. 87–97, 2019.

HILL JR, C. G.; ROOT, T. W. **Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design**. 2nd. ed. [s.l: s.n.]. v. 1

HOUGEN, O. A.; WATSON, K. M.; RAGATZ, R. A. **Chemical Process Principles**. [s.l: s.n.].

HUANG, M. H. et al. An experimental study on single-step dimethyl ether (DME) synthesis from hydrogen and carbon monoxide under various catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 39, p. 13583–13593, 2015.

IEA. World Energy Outlook 2016: Executive Summary. **International Energy Agency**, p. 1–8, 2016.

IEA. World Energy Outlook 2020. **Report**, n. October 2020, p. 1–25, 2020.

INCROPERA, F. et al. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa**, 2007.

IODANIDIS, A. A. **Mathematical Modeling of Catalytic Fixed Bed Reactors**. [s.l: s.n.].

KAKAEI, K.; ESRAFILI, M. D.; EHSANI, A. Introduction to Catalysis. **Interface Science and Technology**, v. 27, p. 1–21, 2019.

KAPUS, P.; OFNER, H. Development of fuel injection equipment and combustion system for di diesels operated on dimethyl ether. **SAE Technical Papers**, n. 412, 1995.

KATURCIOGLU, T. Y.; CELIK, M. A Review on Synthesis of Dimethyl Ether From Syngas Over Bifunctional/Hybrid Catalysts. **Global Journal of Pure and Applied Chemistry Research**, v. 7, n. 1, p. 1–24, 2019.

KHANDAN, N.; KAZEMEINI, M.; AGHAZIARATI, M. Direct production of dimethyl ether from synthesis gas utilizing bifunctional catalysts. **Applied Petrochemical Research**, v. 1, n. 1–4, p. 21–27, 2011.

KISS, A. A.; SUSZWALAK, D. J. P. C. Innovative dimethyl ether synthesis in a reactive dividing-wall column. **Computers and Chemical Engineering**, v. 38, p. 74–81, 2012.

KOURTELESIS, M.; KOUSI, K.; KONDARIDES, D. I. Co₂ hydrogenation to methanol over LA₂O₃-promoted CUO/ZNO/AL₂O₃ catalysts: A kinetic and mechanistic study. **Catalysts**, v. 10, n. 2, 2020.

KUMAR, N. et al. **Alternative Fuels for Diesel Engines: New Frontiers**. 1. ed. [s.l.] IntechOpen, 2018. v. i

LEDLEY, T. S. et al. Climate change and greenhouse gases. **Eos**, v. 80, n. 39, 1999.

LEE, S. B. et al. Simulation of fixed bed reactor for dimethyl ether synthesis. **Korean Journal of**

Chemical Engineering, v. 23, n. 4, p. 522–530, 2006.

LEONZIO, G. State of art and perspectives about the production of methanol, dimethyl ether and syngas by carbon dioxide hydrogenation. **Journal of CO2 Utilization**, v. 27, n. August, p. 326–354, 2018.

LEUNG, D. Y. C.; CARAMANNA, G.; MAROTO-VALER, M. M. An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 426–443, 2014.

LI, G. Dimethyl ether(DME): A new alternative fuel for diesel vehicle. **Advanced Materials Research**, v. 156–157, p. 1014–1018, 2011.

LORIUS, C. et al. The ice-core record: Climate sensitivity and future greenhouse warming. **Nature**, v. 347, n. 6289, p. 139–145, 1990.

LU, W. Z.; TENG, L. H.; XIAO, W. DE. Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 22–23, p. 5455–5464, 2004.

LUU, M. T. et al. Analysis of di-methyl ether production routes: Process performance evaluations at various syngas compositions. **Chemical Engineering Science**, v. 149, n. 2016, p. 143–155, 2016.

MANENTI, F. et al. Systematic staging design applied to the fixed-bed reactor series for methanol and one-step methanol/dimethyl ether synthesis. **Applied Thermal Engineering**, v. 70, n. 2, p. 1228–1237, 2014.

MARDANPOUR, M. M. et al. Enhancement of dimethyl ether production with application of hydrogen-permselective Pd-based membrane in fluidized bed reactor. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 3, p. 1157–1165, 2012.

MATHESONGAS. **Carbon monoxide**, 2020.

MEVAWALA, C.; JIANG, Y.; BHATTACHARYYA, D. Plant-wide modeling and analysis of the shale gas to dimethyl ether (DME) process via direct and indirect synthesis routes. **Applied Energy**, v. 204, p. 163–180, 2017.

MICHAILOS, S. et al. Dimethyl ether synthesis via captured CO2 hydrogenation within the power to liquids concept: A techno-economic assessment. **Energy Conversion and Management**, v. 184, n. October 2018, p. 262–276, 2019.

MILANI, D. et al. A model-based analysis of CO2 utilization in methanol synthesis plant. **Journal of CO2 Utilization**, v. 10, p. 12–22, 2015.

MOHAMMADY MAKLAVANY, D. et al. Hydrogen Production via Low Temperature Water Gas Shift Reaction: Kinetic Study, Mathematical Modeling, Simulation and Optimization of Catalytic Fixed Bed Reactor using gPROMS. **Chemical Product and Process Modeling**, v. 12, n. 3, 2017.

MONDAL, U.; YADAV, G. D. Perspective of dimethyl ether as fuel: Part II- analysis of reactor systems and industrial processes. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 32, n. April, p. 321–338, 2019a.

MONDAL, U.; YADAV, G. D. Perspective of dimethyl ether as fuel: Part I- Catalysis. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 32, n. January 2019, p. 299–320, 2019b.

MONTZKA, S. A.; DLUGOKENCKY, E. J.; BUTLER, J. H. Non-CO₂ greenhouse gases and climate change. **Nature**, v. 476, n. 7358, p. 43–50, 2011.

NAIK, S. P. et al. Synthesis of DME from CO₂/H₂ gas mixture. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 362–368, 2011.

NG, K. L.; CHADWICK, D.; TOSELAND, B. A. Kinetics and modelling of dimethyl ether synthesis from synthesis gas. **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 15–16, p. 3587–3592, 1999.

NORHASYIMA, R. S.; MAHLIA, T. M. I. Advances in CO₂ utilization technology: A patent landscape review. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 26, n. March, p. 323–335, 2018.

NOTZ, R. J. et al. CO₂ Capture for Fossil Fuel-Fired Power Plants. **Chemical Engineering and Technology**, v. 34, n. 2, p. 163–172, 2011.

OH, M.; PANTELIDES, C. C. A modelling and simulation language for combined lumped and distributed parameter systems. **Computers and Chemical Engineering**, v. 20, n. 6–7, p. 611–633, 1996.

OLAJIRE, A. A. Valorization of greenhouse carbon dioxide emissions into value-added products by catalytic processes. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 3–4, p. 74–92, 2013.

OZTURK, N. F.; AVCI, A. K. Intensified dimethyl ether production from synthesis gas with CO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 370, n. March, p. 885–896, 2019.

PAGE, J. F. L. **Applied Heterogeneous Catalysis**. [s.l: s.n.]. v. 66

PAN, X. et al. Equitable Access to Sustainable Development: Based on the comparative study of carbon emission rights allocation schemes. **Applied Energy**, v. 130, p. 632–640, 2014.

PAPARI, S.; KAZEMEINI, M.; FATTAHI, M. Modelling-based optimisation of the direct synthesis of dimethyl ether from syngas in a commercial slurry reactor. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 6, p. 611–621, 2013.

PARK, S. H.; LEE, C. S. **Applicability of dimethyl ether (DME) in a compression ignition engine as an alternative fuel** *Energy Conversion and Management*, 2014.

PEINADO, C. et al. Study of catalyst bed composition for the direct synthesis of dimethyl ether from CO₂-rich syngas. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 4, n. October, p. 100039, 2020.

PELÁEZ, R. et al. Direct synthesis of dimethyl ether in multi-tubular fixed-bed reactors: 2D multi-scale modelling and optimum design. **Fuel Processing Technology**, v. 174, n. February, p. 149–157, 2018.

PELÁEZ, R.; MARÍN, P.; ORDÓÑEZ, S. Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over mechanical mixtures of CuO/ZnO/Al₂O₃ and γ -Al₂O₃: Process optimization and kinetic modelling. **Fuel Processing Technology**, v. 168, n. July, p. 40–49, 2017.

PÉREZ-FORTES, M. et al. Formic acid synthesis using CO₂ as raw material: Techno-economic and environmental evaluation and market potential. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2016.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. [s.l: s.n.]. v. 12

PRABOWO, B. et al. State of the art of global dimethyl ether production and it's potential application in Indonesia. **Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences: Part B**, v. 54, n. 1B, p. 29–39, 2017.

PRINS, R. On the structure of γ -Al₂O₃. **Journal of Catalysis**, v. 392, p. 336–346, 2020.

QUINTELLA, C. M. et al. CO₂ capture technologies: An overview with technology assessment based on patents and articles. **Energy Procedia**, v. 4, p. 2050–2057, 2011.

RAHIMPOUR, M. R. A two-stage catalyst bed concept for conversion of carbon dioxide into methanol. v. 89, p. 556–566, 2008.

RASE, H. F. **Fixed-Bed Reactor Design and Diagnostics Gas-Phase Reactions**. [s.l: s.n.].

REN, H. et al. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu/ γ -Al₂O₃ catalysts modified by ZnO, ZrO₂ and MgO. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 261–267, 2015.

REN, S. et al. Highly active and selective Cu-ZnO based catalyst for methanol and dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation. **Fuel**, v. 239, n. September 2018, p. 1125–1133, 2019.

RIGOPOULOS, S.; JONES, A. G. Finite-element scheme for solution of the dynamic population balance equation. **AIChE Journal**, v. 49, n. 5, p. 1127–1139, 2003.

RODRIGUES, A. E. Chemical engineering and environmental challenges. Cyclic adsorption / reaction technologies : Materials and process together ! **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103926, 2020.

ROSS, J. R. H. **Heterogeneous Catalysis**. 1. ed. Spain: [s.n.]. v. 1

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption processes** **Reactive Polymers, Ion Exchangers, Sorbents**, 1984.

SAMIMI, F. et al. Mathematical modeling and optimization of DME synthesis in two spherical reactors connected in series. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 17, p. 33–41, 2014.

SANTEN, R. A. VAN. **Modern Heterogeneous Catalysis**. [s.l: s.n.].

SCHARL, V. et al. Applying Reaction Kinetics to Pseudohomogeneous Methanation Modeling in Fixed-Bed Reactors. **Chemical Engineering and Technology**, v. 43, n. 6, p. 1224–1233, 2020.

SCHLERETH, D.; HINRICHSEN, O. A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO₂. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 4, p. 702–712, 2014.

SCHLÖGL, R. Heterogeneous catalysis. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 11, p. 3465–3520, 2015.

SEMELSBERGER, T. A. et al. Generating hydrogen-rich fuel-cell feeds from dimethyl ether (DME) using physical mixtures of a commercial Cu/Zn/Al₂O₃ catalyst and several solid-acid catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 65, n. 3–4, p. 291–300, 2006.

SEMELSBERGER, T. A.; BORUP, R. L.; GREENE, H. L. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 497–511, 2006.

SEWERIN, F.; RIGOPOULOS, S. An explicit adaptive grid approach for the numerical solution of the population balance equation. **Chemical Engineering Science**, v. 168, p. 250–270, 2017.

SHEN, W. J. et al. Thermodynamic Investigation of Methanol and Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 2, p. 210–216, 2000.

SHINDELL, D. T. et al. Multimodel simulations of carbon monoxide: Comparison with observations and projected near-future changes. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 111, n. 19, 2006.

SIERRA, I. et al. Regeneration of CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst in the direct synthesis of dimethyl ether. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 1–2, p. 108–116, 2010a.

SIERRA, I. et al. Deactivation kinetics for direct dimethyl ether synthesis on a CuO-ZnO-Al₂O₃/γ-Al₂O₃ Catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 2, p. 481–489, 2010b.

SIMAKOV, D. S. A.; SHEINTUCH, M. Design of a Thermally Balanced Membrane Reformer for Hydrogen Production. **AIChE J.**, v. 54, n. 10, p. 2735–2750, 2008.

SIMAKOV, D. S. A.; SHEINTUCH, M. Model-Based Optimization of Hydrogen Generation by Methane Steam Reforming in Autothermal Packed-Bed Membrane Reformer. **AIChE Journal**, v. 57, n. 2, p. 525–541, 2010.

SMITH, J. M. **Chemical Engineering Kinetics**. [s.l.: s.n.].

SONG, D. et al. Numerical analysis of a pilot-scale fixed-bed reactor for dimethyl ether (DME) synthesis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 13, p. 4553–4559, 2008.

STEGEHAKE, C.; RIESE, J.; GRÜNEWALD, M. Modeling and Validating Fixed-Bed Reactors: A State-of-the-Art Review. **ChemBioEng Reviews**, v. 6, n. 2, p. 28–44, 2019.

SUBAGJO et al. Homogeneity of continuum model of an unsteady state fixed bed reactor for lean CH₄ oxidation. **Journal of Engineering and Technological Sciences**, v. 46 B, n. 2, p. 195–210, 2014a.

SUBAGJO, S. et al. Homogeneity of Continuum Model of an Unsteady State Fixed Bed Reactor for

Lean CH₄ Oxidation. **J. Eng. Technol. Sci.**, v. 46, n. 2, p. 195–210, 2014b.

SUIB, S. L. **New and Future Developments in Catalysis**. [s.l: s.n.].

SUN, D.; SIMAKOV, D. S. A. Thermal management of a Sabatier reactor for CO₂ conversion into CH₄: Simulation-based analysis. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 21, n. July, p. 368–382, 2017.

TOKAY, K. C.; DOGU, T.; DOGU, G. Dimethyl ether synthesis over alumina based catalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 278–285, 2012.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Overview of greenhouse gases. **Epa**, p. 1, 2020.

VAKILI, R.; ESLAMLOUEYAN, R. Design and optimization of a fixed bed reactor for direct dimethyl ether production from syngas using differential evolution algorithm. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 11, n. 1, p. 1–12, 2013.

VANDEN BUSSCHE, K. M.; FROMENT, G. F. A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 161, n. 1, p. 1–10, 1996.

VAZZOLER, A. **Cálculo de Reactores Catalíticos Gás-Sólido**. [s.l: s.n.].

WALTHER G-R. et al. Ecological responses to recent climate change. **Nature**, v. 416, p. 389–395, 2002.

WILKE, C. R. A viscosity equation for gas mixtures. **The Journal of Chemical Physics**, v. 18, n. 4, p. 517–519, 1950.

YAN, N.; PHILIPPOT, K. Transformation of CO₂ by using nanoscale metal catalysts: cases studies on the formation of formic acid and dimethylether. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 20, p. 86–92, 2018.

ZHOU, P.; WANG, M. Carbon dioxide emissions allocation: A review. **Ecological Economics**, v. 125, n. 2016, p. 47–59, 2016.

ZHU, Q. Developments on CO₂-utilization technologies. **Clean Energy**, v. 3, n. 2, p. 85–100, 2019.

APÊNDICES

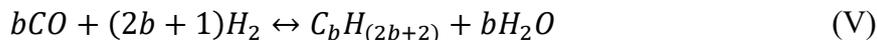
APÊNDICE A

1. Validação do Modelo a partir da conversão de H₂ + CO

A validação do modelo ora proposto foi realizada a partir das características do reator e condições experimentais adotadas no trabalho de Asthana et al. (2016). Neste trabalho, os autores realizam a síntese do DME a partir da conversão de CO e H₂. A escolha deste trabalho como referência para a validação do modelo foi motivada pela deficiência observada em trabalhos experimentais de produção do DME a partir do CO₂, especialmente quanto à ausência de informações imprescindíveis sobre condições operacionais, o que compromete a modelagem adequada do processo.

Ressalta-se ainda que o modelo cinético aqui adotado leva em consideração a formação do DME a partir da conversão de ambos os gases, permitindo que a validação do modelo seja realizada tanto para processos de produção a partir do CO₂ quanto para processos a partir do CO, descrevendo igualmente os fenômenos envolvidos em um reator de leito fixo.

No trabalho de Asthana *et al.* (2016), os resultados experimentais indicam, de forma genérica, a presença hidrocarbonetos na saída do reator. Tais compostos podem se formar conforme descrito pela reação V:



sendo $1 \leq b \leq 10$.

Apesar da ausência de dados reportados no trabalho de Asthana *et al.* (2016) sobre quais hidrocarbonetos são formados e suas respectivas quantidades absolutas e composições de saída, sabe-se que reações catalíticas de CO e H₂ podem desencadear a reação de formação de hidrocarbonetos e, especialmente em catalisadores de cobre a pressões de 20-40 bar, tal reação ocorre favorecendo significativamente a formação de metano ($b = 1$) (AGUAYO et al., 2007; EREÑA et al., 2011).

Portanto, considerando que o principal hidrocarboneto formado nos experimentos de Asthana *et al.* (2016) é o metano, acrescentou-se mais uma lei de velocidade ao modelo, R_5 , para representar a sua formação. Esta lei de velocidade foi ajustada matematicamente para representar os resultados experimentais.

Sendo a Reação V reversível e considerando que a adsorção de água no catalisador provoca uma atenuação na taxa cinética, a Equação A.1 foi considerada para representar a formação de metano no processo, seguindo o embasamento teórico proposto por Aguayo *et al.* (2007):

$$R_5 = \frac{k_{r5} \cdot \left(p_{CO} \cdot p_{H_2}^3 - \frac{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}}{K_{eq5}} \right)}{(1 + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O})} \quad (A.1)$$

$$k_{r5} = 1,4 \cdot 10^{-8} \cdot \exp\left(-205 \cdot 10^3 \cdot \frac{\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{548}\right)}{R_g}\right) \quad (\text{A.2})$$

$$K_{eq5} = \exp\left(24,90 + \left(\frac{22^3}{T}\right) - 7,95 \cdot \text{LOG } T + 46,54 \cdot 10^{-4} \cdot T - 36,07 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - \frac{4,85 \cdot 10^3}{T^2}\right) \quad (\text{A.3})$$

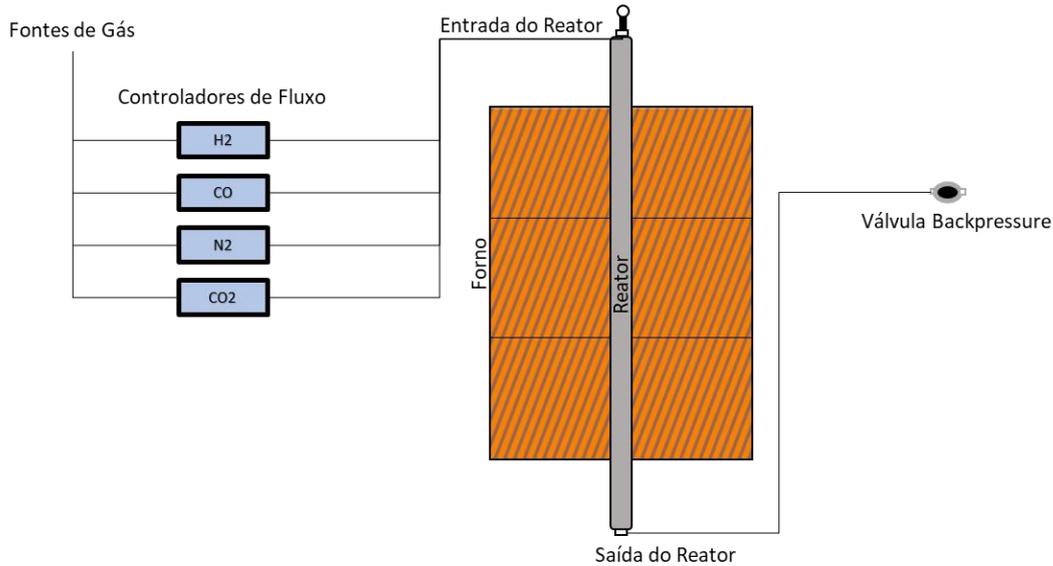
Desta forma, os resultados encontrados a partir da solução do modelo matemático ora proposto puderam ser comparados e avaliados em relação aos resultados de conversão e seletividade obtidos experimentalmente pelos autores a fim de que se verifique a validade e aplicabilidade do modelo. A conversão e seletividade são calculadas de acordo com as equações A.4 e A.5, respectivamente (ASTHANA et al., 2016):

$$\text{Conversão \% } (X_i) = \frac{\dot{n}_{CO,0} - \dot{n}_{CO}}{\dot{n}_{CO,0}} \cdot 100 \quad (\text{A.4})$$

$$\text{Seletividade \% } (S_i) = \frac{n_c \cdot \dot{n}_i}{\dot{n}_{CO} - \dot{n}_{CO}} \cdot 100 \quad (\text{A.5})$$

onde n_c representa o número de carbonos presente no componente e $\dot{n}_{i,0}$ e \dot{n}_i representam, respectivamente, as vazões molares do componente i na alimentação e ao longo do reator. A Figura A.1 apresenta diagrama esquemático do sistema reacional considerado para a simulação e validação do modelo.

Figura A.1 - Diagrama esquemático do reator tubular de bancada para produção de DME.



Fonte: Adaptado de Asthana *et al.* (2016).

A Tabela A.1 apresenta as condições operacionais e parâmetros adotados para as simulações de validação do modelo.

Tabela A.1- Parâmetros e condições operacionais adotados para as simulações de validação do modelo.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Temperatura (°C)	260
Pressão (MPa)	3
Razão de alimentação	H ₂ /CO = 1,5
Comprimento do Reator (m)	0,1
Diâmetro (m)	0,02
Densidade da partícula (kg m ⁻³)	1783,5
Porosidade	0,78
Capacidade Calorífica da Partícula (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	27000
Velocidade espacial (mL g ⁻¹ h ⁻¹)	2000

Fonte: Asthana *et al.* (2016).

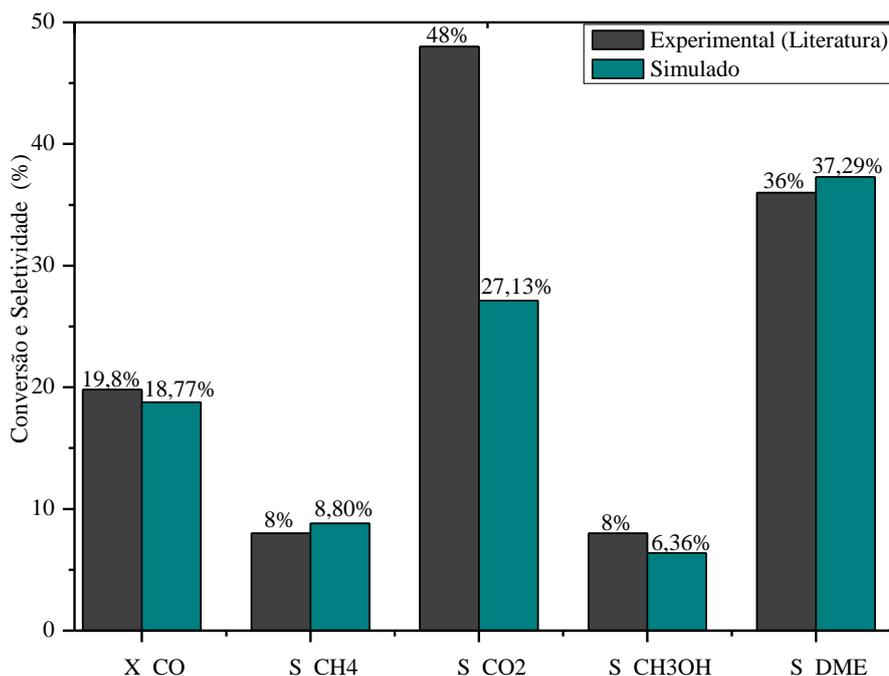
2. Resultados da Validação do Modelo Matemático a partir da conversão de CO

Para a validação do modelo matemático descrito no tópico anterior, considerou-se inicialmente que a alimentação é exclusivamente composta por H₂ e CO, já que no trabalho de Asthana *et al.* (2016) não é informado a quantidade absoluta dos gases de alimentação no reator. O trabalho limita-se a

informar apenas a proporção de alimentação dos gases H₂ e CO.

A Figura A.2 apresenta o comparativo entre os resultados de conversão e seletividade na saída do reator, em regime estacionário, obtidos pela simulação do modelo ora proposto e reportados por Asthana *et al.* (2016). Os autores não reportaram os erros experimentais associados.

Figura A.2 - Comparativo entre dados simulados neste trabalho e os dados experimentais reportados por Asthana *et al.* (2016).



Fonte: A autora (2021).

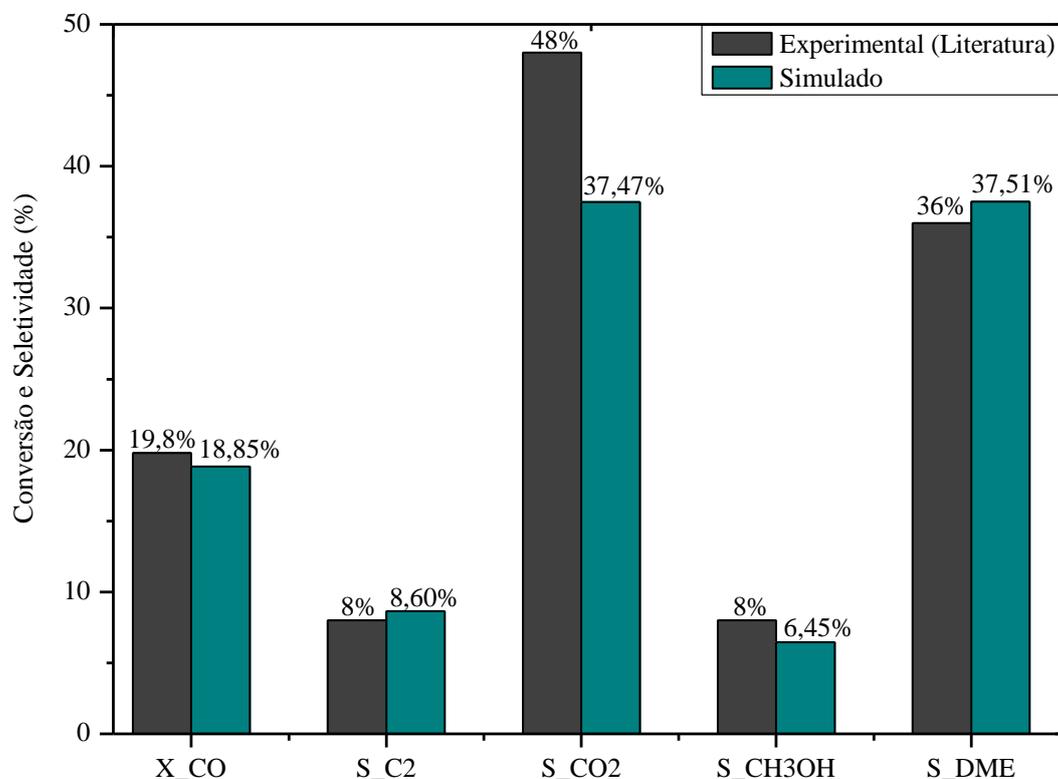
Os valores obtidos pela simulação, conforme exposto na Figura A.2, evidenciam erros absolutos menores do que 2%, com exceção da seletividade para o CO₂. Essa diferença pode ser justificada pela presença de impurezas, na alimentação do reator, capazes de reagirem e alterarem a formação dos componentes da saída não mencionadas no trabalho experimental. Como o trabalho de Asthana *et al.* (2016) não menciona as quantidades absolutas de cada componente, quanto menores os valores absolutos, maior tende a ser variação relativa entre eles.

Sabe-se que o CO é comercializado em diferentes graus de pureza que variam de 98% a 99,999%, a depender da finalidade (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, 2014; MATHESONGAS, 2020). Considerando que o CO utilizado na alimentação do reator, nos experimentos de Asthana *et al.* (2016), contenha impurezas, é razoável considerar que exista pequenas frações de gás carbônico na alimentação do leito fixo.

Com base nisso, realizou-se um teste de sensibilidade adotando, nas simulações, uma alimentação contendo 2% de CO₂ em fração molar, mantendo a proporção H₂/(CO+CO₂) igual a 1,5. A partir dessa alteração, obteve-se uma seletividade de gás carbônico muito mais representativa, como mostra a

Figura A.3:

Figura A.3 - Comparativo entre dados simulados neste trabalho, considerando a presença de CO₂, e os dados experimentais reportados por Asthana *et al.* (2016).



Fonte: A autora (2021).

A Figura A.3 evidencia um erro absoluto em relação a seletividade do CO₂ bem menor do que o mostrado na Figura A.2, além da pouca alteração nos demais dados de conversão e seletividades. Nota-se ainda que a seletividade para CO₂ pode ser bastante sensível a pequenas alterações na composição da alimentação e da saída do reator. Ressalta-se ainda que, no processo de conversão de CO a DME, a fração de CO₂ na alimentação não é suficiente para deslocar o equilíbrio da reação de troca reversa da água, de forma que este gás é um subproduto do processo e qualquer alteração que aconteça em relação às suas quantidades absolutas na saída pode gerar variações relativas significativamente altas. Além disso, experimentos dinâmicos estão sujeitos a interferências externas que nem sempre podem ser previstas pelo modelo, como controle de vazão e temperatura adequados, por exemplo.

Quanto aos valores de seletividade obtidos para os compostos C₂₊ nas Figuras A.2 e A.3, os valores utilizados na Equação 4.44, R_5 , foram ajustados de forma a não causar maiores distanciamentos para os valores reportados experimentalmente de conversão e demais seletividades, o que gerou valores simulados de seletividade C₂₊ de 8,6% e 8,8% ao invés de 8%. Além disso, a literatura adotada para a validação do modelo não apresenta dados experimentais detalhados e precisos quanto aos valores

absolutos na saída do reator, o que interfere na interpretação adequada e precisa dos resultados.

Diante das ponderações realizadas, considera-se que o modelo matemático proposto descreve adequadamente o sistema reacional e pode ser, portanto, utilizado para simular outros processos reacionais que se enquadrem em condições similares às adotadas.

ANEXOS

ANEXO I

1. Modelo Matemático

- Balanço de Massa, condições de contorno e condições iniciais:

$$\varepsilon \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial(u \cdot C_i)}{\partial z} - \varepsilon \cdot D_{ax} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial C_T \cdot y_i}{\partial z} \right) = \rho_p \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \sum N e_{i,n} \cdot R_n$$

$$u = u_0 \cdot \frac{\sum C_i}{\sum C_{i0}}$$

$$u_0 \cdot C_{i0} = u|_{z=0} \cdot y|_{z=0} \cdot C_{T|z=0} - \varepsilon \cdot D_{ax} \frac{\partial(y|_{z=0} \cdot C_{T|z=0})}{dz}$$

$$\frac{\partial(y|_{z=L} \cdot C_{T|z=L})}{dz} = 0$$

$$u_0 \cdot C_{T0} = u|_{z=0} \cdot C_{T|z=0}$$

$$C_i = H_2 |_{t=0} = C_{T0}$$

$$C_i \neq H_2 |_{t=0} = 0$$

- Balanço de energia, condições de contorno e condições iniciais:

$$\left[\varepsilon \cdot (\tilde{C}_{pf} \cdot C_T) + (1 - \varepsilon)(\hat{C}_{pp} \cdot \rho_p) \right] \frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\partial(u \cdot \tilde{C}_{pf} \cdot C_T \cdot T)}{\partial z} - \lambda \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) = -\frac{4}{d} \cdot h_w(T - T_w) + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot \sum(-\Delta H r_n) \cdot R_n$$

$$(\hat{C}_{pw} \cdot \rho_w) \frac{\partial T_w}{\partial t} = \alpha_w \cdot h_w(T_w - T) - \alpha_{wL} \cdot U_g(T_w - T_\infty)$$

$$u_0 \cdot \tilde{C}_{pf} \cdot C_{T0} \cdot T_0 = u|_{z=0} \cdot \tilde{C}_{pf} \cdot C_{T|z=0} \cdot T|_{z=0} - C_{T|z=0} \cdot \lambda \frac{\partial T}{dz}$$

$$\frac{\partial T|_{z=L}}{dz} = 0$$

$$T|_{t=0} = T_0;$$

$$T_w|_{t=0} = T_{0w};$$

- Queda de Pressão e condições de contorno:

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = 150 \cdot \frac{(1-\varepsilon)^2 \cdot \mu \cdot u}{\varepsilon^3 \cdot d_p^2} + 1.75 \cdot \frac{(1-\varepsilon) \cdot \rho_f \cdot |u| \cdot u}{\varepsilon^3 \cdot d_p}$$

$$P|_{z=L} = P_0$$

- Parâmetros de transferência de massa e calor:

$$D_{ax} = \varepsilon \left(\frac{D_m}{\tau_b} + 0,5 \cdot d_p \cdot u \right)$$

$$\tau_b = \frac{1}{\varepsilon^{0,5}}$$

$$D_m = \frac{1-y}{\sum_{D_{ij}} \frac{y_j}{D_{ij}}}$$

$$D_{ij} = \frac{0,00158 \cdot T^3 \left(\frac{1}{M_j} + \frac{1}{M_i} \right)^{1/2}}{P \cdot \sigma_{12}^2 \cdot \Omega}$$

$$\Omega = [A \cdot T'^{-B}] + C \cdot [\exp(-D \cdot T')] + E \cdot [\exp - F \cdot T'] + F \cdot [\exp - D \cdot T']$$

Com $A = 1,16145$; $B = 0,14874$; $C = 0,52487$; $D = 0,77320$; $E = 2,16178$; e $F = 2,43787$

$$T' = \frac{T}{\varepsilon/k}$$

$$\lambda = k_f \cdot (8 + 0,05 \cdot Re_p^{1,09})$$

$$k_f = \sum_{i=1}^6 \frac{y_i \cdot k_{gi}}{\sum y_i \cdot \Phi_{i,j}}$$

$$k_{gi} = \left(\hat{C}_{pi} + \frac{5}{4} \frac{R}{MM} \right) \cdot \mu_i$$

$$\Phi_{i,j} = \frac{\left[1 + (\mu_i/\mu_j)^{1/2} \left(M_j/M_i \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \cdot \left(1 + M_i/M_j \right) \right]^{1/2}}$$

$$\tilde{C}p_f = \sum y_i \cdot \tilde{C}p_i$$

$$\tilde{C}p_i = R \cdot [A_2 + B_2 \cdot T + C_2 \cdot T^2 + D_2 \cdot T^3 + E_2 \cdot T^4]$$

$$\frac{1}{U_g} = \frac{1}{h_w} + \frac{1}{\lambda_w \cdot \ln e}$$

$$h_w = k_f \cdot d_p \cdot (24 + 0,34 \cdot Re_p^{0,77})$$

$$\alpha_w = \frac{d_i}{e(2d_i+e)}$$

$$\alpha_{wL} = \frac{2}{\left((d_i+e) \cdot \ln \left(\frac{d_i+2e}{d_i} \right) \right)}$$

- Número Adimensional:

$$Re_p = \frac{\rho_f \cdot u \cdot d_p}{\mu}$$