

Dissertação de Mestrado

SÍNTESE DE CATALISADORES CuO, CuCl₂, CuCl₂K/SÍLICA E CONCEPÇÃO DE UM REATOR PARA REAÇÕES DE CLORAÇÃO DO GÁS NATURAL

José Harlen Albino Dantas

Natal, dezembro de 2005

JOSÉ HARLEN ALBINO DANTAS

**SÍNTESE DE CATALISADORES CuO, CuCl₂,
CuCl₂K/SÍLICA E CONCEPÇÃO DE UM
REATOR PARA REAÇÕES DE CLORAÇÃO
DO GÁS NATURAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. João Fernandes de Sousa

Co-orientador: Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza

Natal – RN

Dezembro/ 2005

DANTAS, José Harlen Albino – Síntese de catalisadores CuO, CuCl₂, CuCl₂K/SÍLICA e concepção de um reator para reações de cloração do gás natural.

Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo – PRH 14, Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural.

Orientador: Prof. Dr. João Fernandes de Sousa.

Co-orientador: Prof. Dr. Carlson Pereira de Sousa.

RESUMO

A cloração do metano tem se apresentado como um processo de importância econômica na indústria petroquímica. As rotas tradicionais de produção de clorometanos são baseadas em processos térmicos, fotoquímicos e catalíticos. A tecnologia que envolve o processo térmico leva a produtos de baixa pureza e requer um rigoroso controle de temperatura para prevenir a pirólise do hidrocarboneto. Por outro lado, os processos fotoquímicos e catalíticos apresentam-se economicamente viáveis para produções em pequena ou média escala. O presente trabalho tem como objetivos a síntese de catalisadores que possam ser empregados no processo de oxicloração do gás natural, bem como a montagem de um reator para desenvolver esse processo. Os catalisadores sintetizados, por troca iônica e umidade incipiente, foram à base de cloreto de cobre suportado em sílica, tendo como promotor o cloreto de potássio. A metodologia empregada seguiu duas etapas: a impregnação do cobre à sílica seguido da impregnação do promotor. A caracterização dos catalisadores, por termogravimetria e fluorescência de raios X, comprova a eficiência do método, uma vez que foram atingidos os níveis de cobre e de potássio previstos nos cálculos teóricos. As curvas termogravimétricas representadas, por regiões distintas, mostram que o cloreto de potássio agiu como um promotor da reação. Além disso, realizou-se um estudo termodinâmico para prever o comportamento do sistema reacional.

Palavras-chaves: Metano, Oxicloração, Clorometano reator catalítico de leito fixo.

BANCA EXAMINADORA E DATA DA DEFESA: 18 de dezembro 2005.

Presidente:	Prof. Dr. João Fernandes de Sousa	UFRN
Membros:	Prof. Dr. Carlson Pereira de Sousa	UFRN
	Prof. Dr. Gilson Gomes de Medeiros	UFRN
	Prof. Dr. Mohand Benachour	UFPE

ABSTRACT

The methane chlorination has been presented as a process of economic importance in the petrochemical industry. The traditional routes of chloromethane production are based on thermal, photochemical and catalytic processes. The technology that involves the thermal process leads to products of low purity and requires a rigorous temperature control to prevent the hydrocarbonate pyrolysis. On the other hand, the photochemical and catalytic processes present themselves economically feasible for productions in small or medium scale. The present work has the aim to synthesize catalysts that can be used in the oxychlorination process from the natural gas and a experimental set up of a reactor for development of reaction. The synthesized catalysts, by ionic exchange and incipient humidity, were based on copper chloride supported on silica, having the potassium chloride as the promoter. The methodology used followed two stages: the impregnation of the copper to the silica followed of the impregnation of the promoter. The catalysts characterization, by thermogravimetry and X-ray fluorescence, proves the efficiency of the method, because this method reached the copper and potassium levels predicted in the theoretical calculations. The represented thermogravimetric curves, by different regions, show that the potassium worked as reaction promoter. Furthermore, a thermodynamics studding was done to prevent the reaction comporment.

Keywords: Methane, Oxichlorination, Cloromethane, fixed-bed catalytic reactor, thermodynamic studding.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me direcionado ao curso de Engenharia Química e ter possibilitado que eu fizesse esse mestrado, pois, neste último caso, eu pude crescer bastante profissionalmente e, principalmente, como ser humano.

Agradeço muito a Deus por ter colocado em minha vida pessoas tão especiais como o meu Pai, Alencar, minha mãe, Severina, minha irmã, Anny e minha vida, Veruska, que em tantos momentos de tristeza, desesperança e angústia foram instrumentos da graça de Deus para me confortar e fortalecer minha fé.

Por falar em graça, não poderia deixar de agradecer a todos os integrantes do meu grupo de oração católico, Luz da Vida, que em diversos momentos oraram a Deus por mim e pediram a intercessão de Maria para que eu não desistisse desse trabalho.

Agradeço a meus colegas de profissão, Leopoldo Alcázar, Marcílio Bayer, Juan Juiz e José Roberto de Souza, este responsável técnico do Laboratório de Processamento de Gás - LPG do Centro de Tecnologias do Gás - CTGÁS, que me ajudaram nas discussões técnicas e na construção da Unidade de Testes Catalíticos Diferenciais, equipamento que foi montado para realizar os testes catalíticos.

Agradeço ao CNPq/CTPetro pelo aprovação desse projeto bem como financiamento de grande parte dos recursos de aquisição dos equipamentos, ao meu orientador e co-orientador Prof. Dr. João Fernandes de Sousa e Prof. Dr. Carlson Pereira de Souza, respectivamente, que me direcionaram corretamente no decorrer das atividades e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ por ter conferido Amim as condições mínimas necessárias para a realização deste trabalho.

Por fim, agradeço à Agência Nacional de Petróleo - ANP e ao Programa de recursos Humanos da Engenharia Química da UFRN - PRH 14 pela ajuda financeira relativa à compra de alguns acessórios. Externo também a minha gratidão ao CTGÁS na pessoa do seu ex-diretor Sr. Alcides Santoro Martins e ao atual Coordenador da Unidade de Pesquisa Aplicada Sr. Taismar Zanini, por terem permitido que este trabalho fosse desenvolvido nas dependências da empresa.

Deus utiliza-se de caminhos que muitas vezes não entendemos e temos dificuldades de aceitar para nos transformar em pessoas mais humanas, humildes e reconhecedoras de suas graça em nossas vidas.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, José de Alencar Dantas e Severina Albino Dantas, a minha irmã Anny Hellen Albino Dantas e a minha vida Veruska Soares da Nóbrega.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS.....	XI
1. INTRODUÇÃO	1
2. ASPECTOS TEÓRICOS.....	4
2.1 – O GÁS NATURAL	4
2.1.1 – <i>Características e propriedades</i>	5
2.1.2 – <i>Sistema de Suprimento e Produção</i>	6
2.2 – HIDROCARBONETOS CLORADOS.....	6
2.2.1 – <i>Cloração por substituição</i>	7
2.2.2 – <i>Cloração por adição</i>	8
2.2.3 – <i>Hidrocloração</i>	8
2.2.4 – <i>Desidrocloração</i>	9
2.2.5 – <i>Clorinólise</i>	10
2.2.6 – <i>Oxicloração</i>	10
2.3 – PRINCIPAIS PRODUTOS	11
2.3.1 – <i>Cloreto de metila</i>	11
2.3.1.1 – <i>Fabricação</i>	12
2.3.1.2 – <i>Usos</i>	12
2.3.1.3 – <i>Toxicidade</i>	12
2.3.2 – <i>Cloreto de metileno</i>	13
2.3.2.1 – <i>Fabricação</i>	13
2.3.2.2 – <i>Usos</i>	14
2.3.2.3 – <i>Toxicidade</i>	15
2.3.3 – <i>Clorofórmio</i>	15
2.3.3.1 – <i>Fabricação</i>	15
2.3.3.1.1 – <i>Cloração do metano ou clorometano</i>	16
2.3.3.1.2 – <i>Oxicloração do metano</i>	16
2.3.3.1.3 – <i>Hidrogenação do tetracloreto de carbono</i>	16
2.3.3.1.4 – <i>Redução do álcool ou querosene</i>	16
2.3.3.2 – <i>Usos</i>	17
2.3.3.3 – <i>Toxicidade</i>	17
2.3.4 – <i>Tetracloreto de carbono</i>	17
2.3.4.1 – <i>Fabricação</i>	18
2.3.4.1.1 – <i>Clorinólise de hidrocarbonetos e de seus derivados clorados</i>	18
2.3.4.1.2 – <i>Oxicloração de hidrocarbonetos</i>	18
2.3.4.1.3 – <i>Cloração do dissulfeto de carbono</i>	19
2.3.4.2 – <i>Usos</i>	19
2.3.4.3 – <i>Toxicidade</i>	19
2.4 – O CATALISADOR	20
2.4.1 – <i>Redução da energia de ativação</i>	22
2.4.2 – <i>Tipos de catalisadores</i>	23
2.5 – CATALISADORES HETEROGÊNEOS	23
2.5.1 – <i>Função do suporte</i>	24
2.5.2 – <i>Incorporação do catalisador ao suporte</i>	24
2.5.2.1 – <i>Impregnação</i>	24
2.5.2.2 – <i>Precipitação</i>	25
2.5.2.3 – <i>Co-precipitação</i>	25
2.5.2.4 – <i>Mistura mecânica</i>	25
2.5.2.5 – <i>Adsorção em fase vapor</i>	25
2.5.2.6 – <i>Adsorção em fase líquida</i>	25
2.5.3 – <i>Promotores</i>	25
3. ESTADO DA ARTE.....	27
4. METODOLOGIA	29

4.1 – SÍNTESE DOS CATALISADORES	29
4.1.1 – Precipitação do cobre à sílica – CuO/SiO_2	30
4.1.2 Síntese do catalisador $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$	31
4.1.3 Síntese do catalisador $\text{CuCl}_2\text{KCl/SiO}_2$	32
4.1.3.1 – Impregnação do cloreto de potássio.....	32
4.1.3.2 – Ativação do catalisador.....	35
4.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	36
4.2.1 – Análise termogravimétrica (TG).....	36
4.2.2 – Análise térmica diferencial (DTA).....	36
4.3.3 – Fluorescência de raios X por energia dispersiva	36
4.3 – MONTAGEM DO DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
5.1 – ESTUDO TERMODINÂMICO DO SISTEMA REACIONAL	40
5.2 – SIMULAÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO	47
5.3 – DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE EQUILÍBRIO	49
5.4 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	51
5.3.1 – Composição química dos catalisadores	51
5.3.2 – Análise termogravimétrica (TG).....	51
5.3.3 – Análise térmica diferencial (DTA).....	55
6. CONCLUSÕES	58
7. SUGESTÕES E PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	60
8. BIBLIOGRAFIA	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Gás associado.....	4
Figura 2 - Gás não associado.....	4
Figura 3 - Representação da ação de um catalisador.....	22
Figura 4 - Esquema do sistema de ativação (cloração) dos catalisadores.....	32
Figura 5 - Dispositivos utilizados para impregnar o cloreto de potássio no catalisador.....	35
Figura 6 - Fluxograma dos principais elementos que constituem o sistema experimental.....	38
Figura 7 - Esquema geral da UTCD.....	39
Figura 8 – Fluxograma esquemático do procedimento de cálculo empregado na determinação da composição de equilíbrio dos compostos químicos de interesse.....	42
Figura 9 – Comportamento das constantes de equilíbrio para as reações de formação dos clorometanos.....	49
Figura 10 – Curva termogravimétrica do CuO/SiO_2	52
Figura 11 – Análise termogravimétrica do $\text{CuCl.CuCl}_2/\text{SiO}_2$	53
Figura 12 – Análise termogravimétrica do $\text{CuCl.CuCl}_2\text{KCl/SiO}_2$	54
Figura 13 – Análise térmica diferencial do CuO/SiO_2	55
Figura 14 – Análise térmica diferencial do $\text{CuCl.CuCl}_2/\text{SiO}_2$	56
Figura 15 – Análise térmica diferencial do $\text{CuCl.CuCl}_2\text{KCl/SiO}_2$	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Representação das composições típicas do gás natural. (www.gasenergia.com.br)	5
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do gás natural associado. (www.gasenergia.com.br).....	6
Tabela 3 – Usos do cloreto de metila nos Estados Unidos. (Kirk-Othmer, 1999).....	12
Tabela 4 – Usos do cloreto de metileno em 1989 nos Estados Unidos. (Kirk-Othmer, 1999)	14
Tabela 5 – Efeitos da exposição ao clorofórmio. (Kirk-Othmer, 1999)	17
Tabela 6 – Energia de ativação para processos térmicos e catalíticos.	23
Tabela 7 – Natureza e composição dos catalisadores de oxicloração (Garcia e Resasco, 1989).....	30
Tabela 8 – Dispositivos da UTCD.....	37
Tabela 9 – Balanço de massa para o monoclorometano.	43
Tabela 10 – Equações das frações molares dos componentes envolvidos na Equação 47.	43
Tabela 11 – Balanço de massa para o dicloroetano.	44
Tabela 12 – Equações das frações molares dos componentes da Equação 51.....	44
Tabela 13 – Balanço de massa para o triclorometano	45
Tabela 14 – Equações das frações molares dos componentes das Equação 52.	45
Tabela 15 – Balanço de massa para o tetraclorometano.	46
Tabela 16 – Equações das frações molares dos componentes da Equação 34.....	46
Tabela 17 – Valores da constante de equilíbrio para a formação do monoclorometano.	47
Tabela 18 – Valores da constante de equilíbrio para a formação do diclorometano.	47
Tabela 19 – Valores da constante de equilíbrio para a formação do triclorometano.	48
Tabela 20 – Valores da constante de equilíbrio para a formação do tetraclorometano.	48
Tabela 21 – Valores das frações molares dos componentes na produção do CH_3Cl	50
Tabela 22 – Valores das frações molares dos componentes na produção do CH_2Cl_2	50
Tabela 23 – Valores das frações molares dos componentes na produção do CHCl_3	50
Tabela 24 – Valores das frações molares dos componentes na produção do CCl_4	50
Tabela 25 – Catalisadores para oxicloração suportados em sílica.	51

1. Introdução

O crescimento das reservas de gás natural, descobertas principalmente nos últimos vinte anos, e a crescente demanda de hidrocarbonetos requerida também pelo crescimento e desenvolvimento da sociedade conduziram à necessidade da valorização do gás natural. A previsão para 2010 é que o gás natural assegurará um quarto das necessidades primárias de energia do planeta e será, portanto, a segunda fonte de energia primária após o petróleo, segundo um balanço energético mundial.

Geralmente, o gás natural é consumido nos mercados próximos à sua fonte, como combustível para residências, comércio e na indústria. Entretanto, o maior obstáculo para a sua ampla utilização nos mercados consumidores é o custo de seu transporte para os grandes centros urbanos. Segundo Nubel et al (1992), a conversão do gás natural em produtos líquidos é uma solução promissora para o problema do transporte de hidrocarbonetos de baixo peso molecular de áreas remotas para os grandes centros consumidores e constitui um desafio em especial para a indústria petroquímica e energética mundial. A tecnologia empregada atualmente é baseada na transformação do gás natural em gás de síntese, também conhecido como “syngas”, constituído por uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, que é, subsequentemente, convertido em produtos líquidos.

A partir do gás de síntese liquefeito, que possui uma baixa conversão de gás natural, podem-se desenvolver vários produtos de importância econômica para a indústria petroquímica. O processo intermediário, ou seja, a formação do gás de síntese, eleva os preços dos produtos dele derivados, pois na formação do gás de síntese adiciona-se o oxigênio para reagir com uma molécula relativamente estável, o metano. Outro ponto importante é a presença de oxigênio não consumido no produto de reação, pois, para um subsequente aproveitamento como gasolina e diesel, este oxigênio tem que ser extraído, uma vez que ele é considerado um contaminante. Esta remoção aumenta o custo envolvido neste processo (Nubel et al., 1992).

A reação de polimerização do metano (via direta) tem incentivado numerosas pesquisas no mundo. A maioria dos trabalhos de pesquisa até então desenvolvidos preocupam-se em sintetizar catalisadores mais seletivos para a valorização do gás natural. Uma larga variedade de óxidos tem sido reportada como ativos e seletivos para este tipo de reação. Entretanto, o mecanismo e a natureza da ativação do metano sob a superfície catalítica permanecem abertos a discussões.

Um método alternativo que envolve a conversão do metano para hidrocarbonetos de alta massa molecular é via oxicloração, que é baseada em dois estágios:

Primeira Etapa:



Segunda Etapa:



No primeiro estágio do processo, há a transformação do metano em clorometano através da reação de oxicloração, usando ácido clorídrico e oxigênio. Neste estágio, a substituição de um hidrogênio por um cloro torna o momento dipolar da molécula diferente de zero, provocando uma condensação do gás, facilitando, portanto, o seu transporte e seu reaproveitamento como matéria-prima para a indústria química. Já no segundo estágio, os clorometanos são convertidos em hidrocarbonetos que possuem dois ou mais átomos de carbono e ácido clorídrico. Este ácido pode ser reciclado para o primeiro estágio de forma que seja mínima a necessidade de compra de ácido clorídrico para promover a reação (Nubel et al., 1992).

Dentre os clorometanos, o de maior importância é o monoclorometano por apresentar maior possibilidade de aproveitamento químico com o menor custo de processo.

A presente dissertação é uma proposta de trabalho desenvolvida dentro de um projeto aprovado pelo CNPq/CTPetro- Edital 01/2001, cujos objetivos globais eram o de produzir monocloreto de vinila (MVC) pela via convencional, ou seja, na primeira etapa, formação do monoclorometano a partir do gás natural (objeto da presente dissertação), e, na segunda, como objetivo principal, obtenção de MVC diretamente do gás natural.

Um dos pontos importantes que justificam o desenvolvimento do presente trabalho está relacionado à escassez de artigos encontrados na literatura internacional que tratam o tema de oxicloração do gás natural. Acredita-se provavelmente que este fato está ligado à possibilidade de na reação de oxicloração ser produzido um composto denominado fosgênio ($COCl_2$) o qual é extremamente tóxico, sendo o seu TWA (Time Weighting Average), considerando uma exposição de 8 horas, igual a 0,1 ppm. Esta possibilidade, somada com o envenenamento dos catalisadores provocado pela fase clorada, além da elevada capacidade de

corrosão dos materiais, tem feito com que pouquíssimos cientistas procurem desenvolver suas atividades de pesquisa nesta área de oxicloração.

Com o objetivo de compreender melhor as interações entre as reações de superfície e as reações na fase gasosa e de abordar o problema do melhoramento do rendimento e da seletividade em clorometano, é que se propõe desenvolver uma metodologia a fim de sintetizar catalisadores eficientes para o processo de oxicloração do gás natural.

Esta dissertação é dividida em sete capítulos. Além da introdução, o capítulo dois, “Aspectos Teóricos”, apresenta informações a respeito do gás natural, dos hidrocarbonetos clorados e os principais produtos da oxicloração do metano. O capítulo três, “Estado da arte”, apresenta as informações mais importantes encontradas na literatura científica relacionadas à oxicloração. O capítulo quatro apresenta toda a metodologia empregada na síntese, na caracterização dos catalisadores e na montagem do dispositivo experimental. Em seguida, dedica-se um capítulo a “Resultados e Discussões”. Neste, é também desenvolvido um estudo termodinâmico que tem o objetivo de calcular a composição teórica de equilíbrio dos elementos que estão presentes na reação de oxicloração, considerando um sistema ideal. Por fim, é apresentada a conclusão dos resultados obtidos.

2. Aspectos teóricos

2.1 – O gás natural

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves, que, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, permanece no estado gasoso.

Na natureza, ele é encontrado acumulado nas rochas reservatório, frequentemente acompanhado por petróleo.

O gás natural é dividido em duas categorias: associado, Figura 1, e não-associado, Figura 2. Gás associado é aquele que, no reservatório, está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás. Neste caso, a produção de gás é determinada basicamente pela produção de óleo. Gás não-associado é aquele que, no reservatório, está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de óleo. Nesse caso, só se justifica comercialmente produzir o gás, pois a quantidade de óleo é muito pequena para um possível aproveitamento.

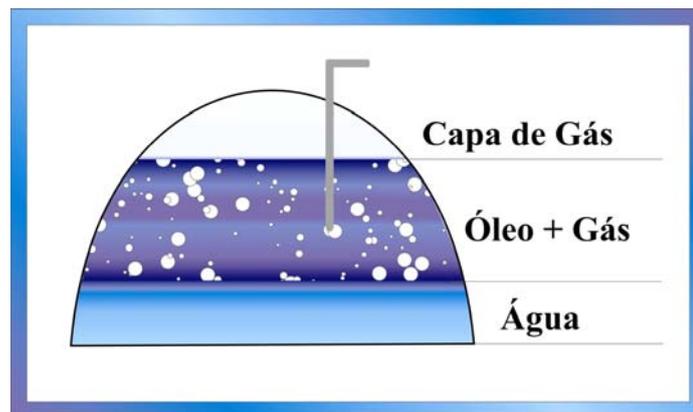


Figura 1 - Gás associado.

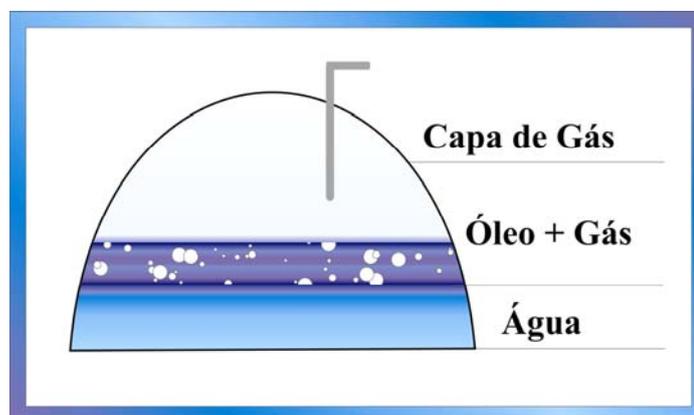


Figura 2 - Gás não associado.

A composição do gás natural pode variar de campo para campo pelo fato do mesmo estar associado ou não associado ao óleo. Além disso, a composição do gás bruto é deferente do gás processado em unidades industriais. Ele é composto predominantemente de metano, etano, propano e, em menores proporções, de outros hidrocarbonetos de maior peso molecular. Normalmente, o gás natural apresenta baixos teores de contaminantes, como nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre. A Tabela 1 mostra composições típicas do gás natural na forma como é produzido e depois de processado numa UPGN (Unidade de Processamento de Gás Natural).

Tabela 1 – Representação das composições típicas do gás natural. (www.gasenergia.com.br)

Substância	Associado (%)¹	Não Associado (%)²	Processado (%)³
Metano	81,57	85,48	88,56
Etano	9,17	8,26	9,17
Propano	5,13	3,06	0,42
i – Butano	0,94	0,47	-
n – Butano	1,45	0,85	-
i – Pentano	0,26	0,20	-
n – Pentano	0,30	0,24	-
Hexano	0,15	0,21	-
Heptano e Superiores	0,12	0,06	-
Nitrogênio	0,52	0,53	1,20
Dióxido de Carbono	0,39	0,64	0,65
Total	100,00	100,00	100,00

1. Gás do campo de Garoupa, Bacia de Campos.

2. Gás do campo de Miranga, na Bahia.

3. Saída da UPGN Candeias, na Bahia.

2.1.1 – Características e propriedades

O gás natural é inodoro, incolor, inflamável e asfixiante quando aspirado em altas concentrações. Geralmente, compostos à base de enxofre são adicionados ao gás para lhe conferir um cheiro marcante e facilitar, portanto, a sua identificação quando estiver vazando. Por já se encontrar no estado gasoso, o gás natural não precisa ser atomizado para queimar. Isso resulta numa combustão praticamente sem a emissão de poluentes, quando comparado com os combustíveis tradicionais. Apresenta ainda melhor rendimento térmico, além de promover, também, melhores rendimentos de reação. De forma sucinta, são apresentadas na Tabela 2 algumas propriedades físico-químicas do mesmo gás natural associado que foi apresentado na Tabela 1.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do gás natural associado. (www.gasenergia.com.br)

Propriedades	Média
Poder Calorífico Superior (kcal/Nm ³)	10,941
Poder Calorífico Inferior (kcal/Nm ³)	9,915
Densidade relativa ao ar	0,71

2.1.2 – Sistema de Suprimento e Produção:

As reservas provadas são da ordem de 231 bilhões de metros cúbicos, nas quais se destacam os Estados do Rio de Janeiro, Rio Grande do Norte e Amazonas. Para complementar a produção nacional, viabilizou-se a importação da Bolívia e da Argentina.

Um serviço de suprimento de gás natural pode ser dividido nas seguintes atividades interligadas: exploração, produção, processamento, transporte e distribuição.

Na produção, o gás passa inicialmente por vasos separadores que retiram a água, os hidrocarbonetos que estiverem em estado líquido e as partículas sólidas (pó, produtos de corrosão e outros). Se estiver contaminado por compostos de enxofre, o gás é enviado para unidades de dessulfurização para a retirada dos contaminantes. Na próxima fase, uma parte do gás é utilizada no próprio sistema de produção, em processos conhecidos como re-injeção e gás “lift”, os quais têm o objetivo de aumentar a recuperação de petróleo do reservatório.

A produção de gás pode ocorrer em áreas de difícil acesso, distantes dos grandes centros de consumo. Esta circunstância torna a produção e o transporte de gás as etapas mais críticas do sistema. O próximo passo é a chegada do gás nas unidades industriais, conhecidas como UPGN (Unidades de Processamento de Gás Natural).

Nesta fase, ele será desidratado e fracionado, gerando as seguintes correntes: metano e etano (que formam o gás processado ou residual); propano e butano (que formam o GLP - gás liquefeito de petróleo ou gás de cozinha); e um produto na faixa da gasolina, denominado C5+ ou gasolina natural.

2.2 – Hidrocarbonetos clorados

A cloração de hidrocarbonetos produz vários produtos químicos, intermediários e solventes clorados que são largamente utilizados no mercado. Dentre os principais hidrocarbonetos clorados, pode-se destacar o clorometano (cloreto de metila), o diclorometano (cloreto de metileno), o triclorometano (clorofórmio) e o tetraclorometano (tetra cloreto de carbono). A seguir, apresentam-se os processos mais utilizados para a produção dessa classe de compostos químicos (Kirk-Othmer, 1999).

2.2.1 – Cloração por substituição

A substituição do átomo de hidrogênio pelo de cloro é um importante processo comercial de cloração. A cloração de pentano pela Sharples Solvent Corporation em 1929 é conhecido como o primeiro processo comercial de cloração por substituição na indústria

Para este tipo de processo, os radicais livres de cloro necessários para a reação de substituição podem ser obtidos por meios térmicos, fotoquímicos e químicos. O método térmico requer uma temperatura de, no mínimo, 523 K para iniciar a decomposição das moléculas do cloro gasoso em radicais livres de cloro. Como esta reação é fortemente exotérmica, o seu controle de temperatura por diluição ou resfriamento é difícil, embora reatores adiabáticos sejam normalmente usados nos processos industriais. A cloração térmica é barata e menos sensível à inibição que os processos fotoquímicos que utilizam lâmpadas de mercúrio como fonte de luz ultravioleta para fornecer um comprimento de onda de 300 – 500 nm.

A cloração do metano fornece todos os quatro possíveis derivados clorados: cloreto de metila, cloreto de metileno, clorofórmio e o tetracloreto de carbono. As reações envolvidas neste mecanismo em cadeia são as seguintes:

Reação de iniciação:



Reações de propagação:



Reações de terminação:



Os átomos de cloro obtidos a partir da dissociação de moléculas de cloro através de processos químicos, térmicos ou fotoquímicos iniciam o processo reacional com o metano para formar o ácido clorídrico e o radical livre metil. O radical metil reage com uma molécula de cloro não dissociada para formar o cloreto de metila e um novo radical livre de cloro necessário para dar continuidade à reação. Os outros compostos clorados são gerados de forma semelhante. A terminação da cadeia deve se proceder de várias maneiras, como se observa nas Equações 8, 9 e 10 (Kirk-Othmer, 1999).

2.2.2 – Cloração por adição

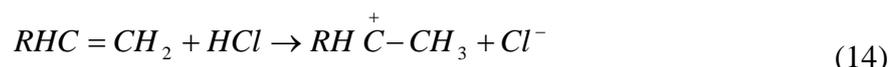
A cloração de olefinas, como o etileno, pela adição de cloro é um importante processo comercial e pode ser realizada com um processo catalítico em fase vapor ou fase líquida. A reação pode ser influenciada pela presença da luz, pelos aspectos de projeto do reator e por inibidores, como, por exemplo, o oxigênio. O mecanismo da adição iônica pode ser maximizado pela adição de um ácido de Lewis, por exemplo, o cloreto férrico. Um processo comercial típico para a preparação de 1,2-dicloroetano é a cloração do etileno na presença de cloreto férrico a uma faixa de temperatura de 313 – 323 K. Esse processo é mostrado nas Equações 11, 12 e 13, a seguir (Kirk-Othmer, 1999):



2.2.3 – Hidrocloração

A hidrocloração consiste na adição de um cloreto de metila à cadeia carbônica insaturada. Um exemplo deste tipo de processo é a hidrocloração de alquenos na ausência de

peróxidos, que conduz o sistema a um mecanismo de substituição eletrofílica. A orientação do substituinte está de acordo com a regra de Markovnikov, na qual o átomo de hidrogênio se liga ao lado da dupla ligação que resulta no íon carbônio mais estável. Este processo ocorre em dois estágios. O primeiro é a formação de um íon carbônio intermediário, como mostrado na Equação 14. O segundo é a adição do íon cloro, Equação 15, que completa o mecanismo da hidrocloração.

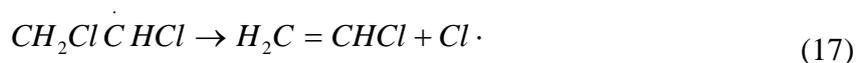


Segundo Kirk-Othmer, a hidrocloração de olefinas é uma reação fracamente exotérmica, com calores de reação variando de 4 a 21 kJ/mol.

2.2.4 – Desidrocloração

Este foi o método utilizado pioneiramente para a produção comercial de cloreto de vinila a partir do 1,2-dicloroetano. A desidrocloração térmica do 1,2-dicloroetano ocorre entre 623 – 788 K, através de um mecanismo de radical livre em cadeia. A reação é acelerada por iniciadores de radicais como o cloro e retardada ou inibida por olefinas e álcoois. (Kirk-Othmer, 1999).

A adição de pequenas quantidades do agente de cloração, como o cloro, promove a desidrocloração em fase gasosa, que resulta na perda do cloreto de metila e na formação de dupla ligação. A desidrocloração do 1,2-dicloroetano na presença de cloro é mostrada através das Equações 16 e 17.



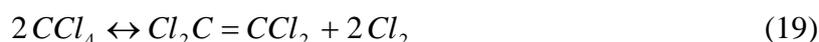
2.2.5 – Clorinólise

A cloração na temperatura da pirólise é frequentemente chamada de clorinólise porque ela envolve, simultaneamente, a quebra do composto orgânico e a cloração dos fragmentos moleculares gerados.

A reação de hidrocarbonetos C_2 e C_3 com excesso de cloro a altas temperaturas pode quebrar as ligações C-C dos hidrocarbonetos e formar, com isso, derivados clorados de cadeia curta. Um processo industrial muito conhecido que envolve esta técnica é a cloração térmica do propano e de hidrocarbonetos clorados para a produção do tetracloreto de carbono e o tetracloroetileno, obtendo-se o ácido clorídrico como subproduto (Obrecht, 1968). O rendimento da reação pode ser fortemente influenciado pelo controle da corrente de reciclo que desloca a conversão do equilíbrio, ou seja, o reciclo de tetracloreto de carbono aumenta a conversão do tetracloroetileno.

Reações típicas usando 1,2-dicloroetano ou 1,2-dicloropropano para a produção do tetracloreto de carbono e o tetracloroetileno através da reação de clorinólise são mostradas nas Equações 18 a 21. A remoção contínua do tetracloroetileno do meio reacional e o reciclo do tetra cloreto de carbono pode resultar em uma produção livre deste último (Kirk-Othmer, 1999).

A partir do 1,2-dicloroetano:



A partir do 1,2-dicloropropano:



2.2.6 – Oxicloração

Este tipo de processo consiste na combinação do cloreto de metila, de um hidrocarboneto e de oxigênio na presença de um catalisador à base de cloreto de cobre.

Rasching desenvolveu o primeiro processo de oxicloração a nível industrial em 1928 para produzir clorobenzeno, que foi, em seguida, hidrolisado a fenol.

O primeiro processo de oxicloração em larga escala para a produção comercial de cloreto de vinila foi colocado em funcionamento em 1958 pela The Dow Chemical Company. Esta planta, empregando um reator de leito fixo contendo um catalisador de cloreto cúprico suportado em um material ativo, produziu 1,2-dicloroetano a partir de etileno. A alta temperatura envolvida na reação foi moderada pelo uso de um diluente apropriado. Em uma reação de oxicloração típica, as correntes de gases pré-aquecidas a uma temperatura de 453 – 473 K são alimentadas em um reator de leito fixo ou fluidizado contendo cloreto de cobre impregnado em alumina ou sílica (Kirk-Othmer, 1999).

2.3 – Principais produtos

A seguir, serão apresentados os principais produtos obtidos com os processos de cloração, bem como os seus processos de fabricação, seus principais usos e, por fim, suas respectivas toxicidades.

2.3.1 – Cloreto de metila

O cloreto de metila (clorometano, monoclorometano), CH_3Cl , na temperatura e pressão ambientes, é um gás incolor e com odor moderado. Milhões de quilogramas de cloreto de metila são produzidos naturalmente todos os dias, principalmente nos oceanos. O cloreto de metila é manipulado comercialmente como líquido. Ele é miscível principalmente em solventes orgânicos e levemente solúvel em água. O líquido seco é estável e não corrosivo, entretanto, na presença de umidade, o líquido se decompõe lentamente, tornando-se corrosivos a metais, particularmente alumínio, zinco e magnésio. O cloreto de metila gasoso é moderadamente inflamável. A exposição prolongada a altas concentrações do vapor pode produzir efeitos tóxicos severos. O cloreto de metila é usado principalmente na fabricação de silicones, borracha sintética, como agente metilante e, como aplicação secundária, como extratante e em refrigerante (Kirk-Othmer, 1999).

Cloreto de metila impuro foi preparado inicialmente em laboratório em 1835 por Dumas e Peligot, que aqueceram o espírito da madeira, ou seja, álcool de metila cru, com uma mistura de ácido sulfúrico e sal comum. Uma das primeiras preparações de cloreto de metila puro foi, provavelmente, realizada por Groves em 1874. Groves passou cloreto de metila por uma solução de cloreto de zinco em álcool de metila cru.

2.3.1.1 – Fabricação

Os dois principais processos para a produção industrial do cloreto de metila são as reações de cloreto de metila com metanol e a cloração do metano. Diversas variantes em ambos os processos são usadas. A cloração do metano produz outros hidrocarbonetos clorados em quantidades substanciais e, em certas condições, o cloreto de metila pode não ser o principal produto. Em virtude dos co-produtos (o cloreto de metileno, o clorofórmio e o tetracloreto de carbono) serem tão importantes comercialmente quanto o cloreto de metila, a cloração do metano pode ser considerada como um processo de produtos múltiplos. A reação do cloreto de metila e metanol produz cloreto de metila como principal produto e pequenas quantidades de dimetil éter como único subproduto.

O cloreto de metila normalmente é o fator determinante na melhor rota para a produção do cloreto de metila. O processo de cloração produz HCl enquanto que o processo de hidrocloração consome HCl. A separação do metano não reagido e o cloreto de metila dos produtos na reação de cloração é mais fácil e, freqüentemente, feita pela absorção do HCl em água. Se há um uso suficientemente grande para o HCl aquoso, este processo pode ser decisivo para viabilização da produção do cloreto de metila através da cloração de metano em escala industrial (Kirk-Othmer, 1999).

2.3.1.2 – Usos

Os principais usos do cloreto de metila nos Estados Unidos, como reportado pela *U. S. Tariff Commission*, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Usos do cloreto de metila nos Estados Unidos. (Kirk-Othmer, 1999)

Uso	Ano		
	1970	1974	1989
Intermediário do silicone	38%	50%	74%
Intermediário do chumbo tetrametila	38%	30%	0%
Borracha butílica	5%	sz	2%
Outros	19%	15%	24%

2.3.1.3 – Toxicidade

Cloreto de metila é uma das mais tóxicas substâncias da família dos hidrocarbonetos clorados. A demora do aparecimento dos sintomas é uma das características da exposição ao cloreto de metila. Os sinais e sintomas da intoxicação só são observados após várias horas depois da exposição à substância e devem se tornar progressivamente piores em

poucos dias antes que ocorra uma melhora ou a morte. Exposições repetidas a baixa concentração ocasionam danos ao sistema nervoso central e, menos freqüentemente, ao fígado, rins, medula óssea e sistema cardiovascular. A intoxicação do cloreto de metila causa dor de cabeça, visão borrada, perda de coordenação, morosidade, depressão e ansiedade. Exames de sangue e de urina de rotina não têm valor diagnóstico. A inalação excessiva do cloreto de metila produz danos ao miocárdio. Exposição diária a 500 ppm é extremamente danosa, até mesmo por um período de duas semanas ou menos (Kirk-Othmer, 1999).

2.3.2 – Cloreto de metileno

O cloreto de metileno, ou simplesmente, o diclorometano, CH_2Cl_2 , é um composto incolor, líquido, com um odor agradável de éter. A sua aplicação como solvente é o que desperta o interesse industrial para a sua produção. Ele foi primeiramente preparado em 1840 por Regnault através da cloração do cloreto de metila sob a luz do sol. O cloreto de metileno tornou-se um produto químico industrial importante na segunda guerra mundial e, durante o período pós-guerra, a sua produção expandiu-se muito rapidamente nos Estados Unidos de forma que, no final da década de 70 e início da década de 80, a sua produção atingiu elevadíssimos índices. Entretanto, no ano de 1985, após a divulgação de um estudo realizado pelo National Toxicology Program (NTP) aonde o cloreto de metila foi apontado como carcinogênico, o seu mercado diminuiu.

2.3.2.1 – Fabricação

Diversos métodos são empregados para se produzir o cloreto de metileno industrialmente. O processo mais antigo e com menos impacto industrial envolve uma reação direta do metano, em excesso, com o gás cloro em altas temperaturas, aproximadamente, 673 – 773 K, ou em temperaturas mais baixa nos processos catalíticos ou fotocatalíticos. Este processo produz os outros clorometanos como subprodutos da reação. A temperatura e o fluxo da matéria-prima podem ser controlados de modo a maximizar a produção de um determinado clorometano desejado. O efluente do reator também contém metano não reagido e ácido clorídrico. Após a remoção do cloreto de metila através de uma lavagem com água, o metano é reciclado para melhorar o rendimento da reação. A corrente de clorometanos líquidos passa, depois da lavagem, da eliminação de compostos alcalinos e da secagem, por várias colunas de fracionamento para obter os clorometanos separados.

O método predominante de produção de cloreto de metileno emprega, como primeiro estágio, a reação do cloreto de metila e metanol para gerar o cloreto de metila. O

excesso do cloreto de metila é então misturado com cloro e reage para gerar o cloreto de metileno, o clorofórmio e o tetracloreto de carbono. Esta reação é, normalmente, realizada através do processo térmico; entretanto, os processos catalíticos (Pyke e Reid, 1982) e fotocatalíticos (Chakravarty e Dranoff, 1984) podem ser empregados.

O cloreto de metileno pode ainda ser produzido através da redução do clorofórmio ou do tetracloreto de carbono com o hidrogênio sobre um catalisador de platina ou com um hidreto metálico.

O processo de oxicloração do metano pode atingir quantidades significantes do cloreto de metileno. Diversos catalisadores têm sido desenvolvidos para possibilitar a reação através de tal processo. Normalmente, é empregada uma mistura de catalisadores de Cu, Ni, Cr ou Fe com promotores constituídos por metais alcalinos.

2.3.2.2 – Usos

Para o seu principal uso, como removedor de tintas, o cloreto de metileno é misturado com outros produtos químicos para maximizar a sua eficiência contra superfícies específicas. Os principais aditivos são: álcoois, ácidos, amins ou hidróxido de amônio, detergentes e cera parafínica. A formulação de removedores sem a presença do cloreto de metileno mostra-se com baixa eficiência de remoção.

O cloreto de metileno pode ser usado também na indústria alimentícia como um solvente seqüestrante para descafeinação, para o tratamento de pimentas e cerveja, bem como pode ser aplicado para a fabricação de filmes fotográficos e solventes para a indústria têxtil.

Há diversos usos para o cloreto de metileno na indústria química, incluindo a produção de plástico policarbonado, a produção de coberturas fotorresistentes e como solvente para inseticidas e herbicidas. De forma resumida, temos os usos do cloreto de metileno no ano de 1989, nos Estados Unidos, apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Usos do cloreto de metileno em 1989 nos Estados Unidos. (Kirk-Othmer, 1999)

Uso	Porcentagem
Removedor de tintas	28
Aerossol	18
Exportação	15
Processamento químico	11
Outros	28

2.3.2.3 – Toxicidade

O cloreto de metileno é um dos metanoclorados menos tóxicos. A dose fatal para uma pessoa de 68 kg varia entre 80 mL e 470 mL. Ele causa dores e irritações quando em contato direto com os olhos. O valor limite de contato (Threshold Limit Contact – TLV) para o cloreto de metileno é de 50 ppm por volume para uma exposição de oito horas.

Elevados níveis de vapores de cloreto de metileno têm uma ação anestésica. O limite de odor é de 300 ppm. Em uma concentração entre 310 e 800 ppm, o odor é claramente identificado, mas não desagradável. Na faixa de 900 a 1200 ppm, o odor é pronunciado e os efeitos anestésicos aparecem a partir de um período de 20 minutos de exposição. Exposições excessivas para níveis maiores que 2300 ppm causam náuseas, dores de cabeça, vertigem e entorpecimento das extremidades. Lerdeza mental e coordenação física também podem ser acometidas. Exposições a níveis elevadíssimos em tempos de exposições prolongados podem resultar em um desfalecimento ou até mesmo em morte.

2.3.3 – Clorofórmio

O clorofórmio, ou triclorometano, CHCl_3 , na temperatura e pressão ambientes é um líquido volátil, claro, denso e com odor não irritante. Embora o clorofórmio não seja inflamável, o seu vapor aquecido em contato com álcool vaporizado queima, apresentando uma chama levemente esverdeada. O clorofórmio é miscível em quase todos os solventes orgânicos e levemente miscível em água. A sua estabilidade é menor que a do cloreto de metila e o cloreto de metileno. O clorofórmio se decompõe a temperaturas brandas sob a influência da luz do sol com ausência de ar e na ausência de luz com a presença de ar. O fosgênio, (COCl_2), já referido anteriormente neste trabalho como altamente tóxico, é um dos compostos produzidos na sua decomposição oxidativa (Kirk-Othmer, 1999).

O clorofórmio foi usado principalmente como anestésico e em manipulações farmacêuticas antes da segunda guerra mundial. Entretanto, estes usos têm sido banidos. Anualmente, a produção dos Estados Unidos e do Reino Unido chega a 900 e 1.350 toneladas, respectivamente. Durante a guerra, a produção do clorofórmio nos Estados Unidos triplicou devido a ele ser utilizado como intermediário para a produção de penicilina.

2.3.3.1 – Fabricação

O clorofórmio pode ser fabricado a partir de várias matérias-primas, por exemplo, a partir da cloração do metano, do cloreto de metila, do cloreto de metileno e da desidrocloração do tetraclorometano. O metano pode também ser oxiclorado com o ácido

clorídrico e o oxigênio para formar uma mistura de clorocarbonos que contém, evidentemente, o clorofórmio. A cloração do cloreto de metila é, atualmente, o processo mais empregado a nível comercial para a produção do clorofórmio.

2.3.3.1.1 – Cloração do metano ou clorometano

Esta reação de cloração é geralmente realizada em fase gasosa a 673 – 773 K, produzindo, como resultado da reação, todos os derivados clorados do metano. A reação ocorre quando a corrente de hidrocarboneto se mistura ao cloro gasoso e é aquecida para iniciar a reação. Uma vez iniciada, o processo por radicais livres, por ser uma reação exotérmica, libera calor que é aproveitado para aquecer as correntes de alimentação do reator. A reação é controlada pela limitação da quantidade de um dos componentes da reação, normalmente o cloro (Masini e Verot, 1984).

2.3.3.1.2 – Oxicloração do metano

A oxicloração do metano com ácido clorídrico e oxigênio tem recebido uma grande atenção desde os anos 70, embora não exista ainda nenhuma planta a nível comercial funcionando no mundo. O clorofórmio pode ser um co-produto em processos que objetivam produzir clorometanos ou em processos que priorizem a produção do cloreto de metila. O interesse despertado pela comunidade científica para este processo nos últimos anos está relacionado com o progresso dos estudos para produzir hidrocarbonetos leves diretamente do metano (Kirk-Othmer, 1999).

2.3.3.1.3 – Hidrogenação do tetracloreto de carbono

O tetracloreto de carbono pode ser hidrogenado, ou seja, desidroclorado, para produzir clorofórmio através de uma reação catalítica ou térmica. Embora também não existam exemplos de plantas comerciais para este processo, receberá mais atenção à medida que o clorofórmio inicie com mais consistência o processo de substituição do CFC-11 e CFC-12 nos aerossóis (Kirk-Othmer, 1999).

2.3.3.1.4 – Redução do álcool ou querosene

A reação de álcool e cetonas com o cloro e uma base para gerar o clorofórmio é bem conhecida (Safi e Rouleau, 1981). Este foi um processo industrial para a produção do clorofórmio, mas não há plantas em operação no momento no mundo que utilizem esta

tecnologia. Esta reação é possivelmente uma importante fonte de clorofórmio nos processos de tratamento de água.

2.3.3.2 – Usos

Aproximadamente 90% do clorofórmio produzido nos Estados Unidos são empregados na fabricação do HCFC-22 (clorodifluormetano).

Diversos usos do clorofórmio incluem a extração e a purificação da penicilina, a produção de alcalóides, vitaminas e aromatizantes, bem como a sua utilização como intermediário na preparação de tintas e pesticidas.

2.3.3.3 – Toxicidade

O principal perigo causado pela exposição ao clorofórmio é o dano causado ao fígado e aos rins provocado pela inalação ou ingestão. A inalação de elevadas quantidades pode resultar em um distúrbio no equilíbrio ou na perda da consciência. O clorofórmio é levemente irritante, quando em contato com a pele e as membranas mucosas.

Os efeitos tóxicos do clorofórmio são praticamente os mesmos que serão apresentados para o tetracloreto de carbono. Os efeitos prováveis causados através de sua exposição em concentrações variadas na atmosfera são resumidos na Tabela 5.

Tabela 5 – Efeitos da exposição ao clorofórmio. (Kirk-Othmer, 1999)

Concentração		Resposta
ppm	mg/L	
205 – 310	1 – 1,5	Menor quantidade que pode ser detectada pelo olfato
390	1,9	Resistência de 30 minutos sem comprometimento do organismo
1.025	5	Fadiga e dores de cabeça permanecem por horas após o período de exposição
1.025	5	Vertigem, alterações na pressão intracraniana e náuseas após 7 minutos de exposição
1.475	7,2	Vertigem e salivação após poucos minutos de exposição
4.100	20	Vômito e sensação de desmaio
14.340 – 16.400	70 – 80	Concentração limite de narcótico

2.3.4 – Tetracloreto de carbono

O tetracloreto de carbono, ou tetraclorometano, CCl_4 , a temperatura e pressão ambientes, é um líquido denso, incolor, com odor não irritante e não inflamável. O produto comercial contém, normalmente, estabilizadores. O tetracloreto de carbono é miscível em

muitos líquidos orgânicos, sendo um poderoso solvente para graxas, asfalto e resinas benzênicas (Kirk-Othmer, 1999).

O tetraclorometano foi o primeiro produto químico orgânico produzido industrialmente em larga escala. Em 1890, o processo de fabricação comercial estava sendo investigado pela *United Alkali Company*, na Inglaterra. No mesmo ano, ele foi produzido na Alemanha e exportado para os Estados Unidos. A produção em larga escala deste composto nos Estados Unidos iniciou-se em 1907. Durante a primeira guerra mundial, a produção dos Estados Unidos aumentou enormemente em virtude da sua utilização na indústria de borracha. Na segunda grande guerra mundial, a demanda requerida pelo mercado estimulou a produção do tetraclorometano e iniciou a sua utilização como matéria-prima para a produção dos clorofluormetanos, que constitui, hoje, a sua principal aplicação.

2.3.4.1 – Fabricação

Por muitos anos, a cloração do dissulfeto de carbono foi o principal processo para a fabricação do tetracloreto de carbono. Em 1950, a cloração de hidrocarbonetos, particularmente o metano, tornou-se mais difundida nos Estados Unidos. Muitos hidrocarbonetos e seus derivados clorados são hoje usados como alimentação para os reatores de cloração que têm o objetivo de produzir o tetracloreto de carbono.

2.3.4.1.1 – Clorínólise de hidrocarbonetos e de seus derivados clorados

Vários processos têm sido descritos na literatura como caminhos para a produção do tetracloreto de carbono através da clorínólise (cloração na temperatura de pirólise) de vários hidrocarbonetos ou de seus derivados clorados, mas o processo mais discutido, estudado e publicado é aquele que utiliza o metano como matéria-prima. A quantidade do tetracloreto de carbono produzido depende um pouco da natureza dos reagentes de alimentação do reator, mas depende mais fortemente das condições da cloração. O principal subproduto é o percloroetileno, com pequenas quantidades de hexacloroetano, hexaclorobutadieno e hexaclorobenzeno (Kirk-Othmer, 1999).

2.3.4.1.2 – Oxicloração de hidrocarbonetos

O metano pode reagir através da oxicloração com ácido clorídrico e oxigênio numa relação de 4:3:3 em presença de uma mistura salina fundida de $\text{CuCl-CuCl}_2\text{-KCl}$, para gerar uma mistura de derivados de metano com vários graus de substituição, sendo que o

tetracloroeto de carbono constituirá 60% dessa composição de produtos. O ácido clorídrico aquoso (20%) foi usado em um processo com vários estágios. O ácido clorídrico anidro é o mais utilizado nas pesquisas que envolvem esse tema. Outro processo de cloração pode ser feito com o alcance de elevados rendimentos para o tetracloroeto de carbono gerado a partir de vários outros hidrocarbonetos (Gregoire, 1972). A temperatura típica de reação é de 673 – 873 K.

2.3.4.1.3 – Cloração do dissulfeto de carbono

A cloração do dissulfeto de carbono é um método mais antigo de produção do tetracloroeto de carbono e ainda é empregado a nível industrial nos Estados Unidos. Neste processo, o CS₂ não reagido é separado por destilação para uma quantidade que varia de 0 – 5 ppm. O principal subproduto é o S₂Cl₂, que pode ser reduzido com hidrogênio, em um reator a 723 K, para gerar um enxofre com 99,985% de pureza sem a necessidade do emprego de catalisadores (Martinez-Alvarez et al., 1972).

2.3.4.2 – Usos

O tetracloroeto de carbono era formalmente usado para desengordurar metais, como fluido de limpeza a seco e fluido de extintores de incêndio, dentre outras aplicações. Durante a década de cinquenta, a demanda desse produto como matéria-prima para a produção dos clorofluorcarbonos aumentou e, como conseqüência, houve um crescimento contínuo da utilização deste produto no mercado. Em 1970, o tetracloroeto de carbono foi banido de todo e qualquer uso pelos consumidores dos Estados Unidos, fato este decorrente, principalmente, de sua aplicação como precursor do clorofluorcarbono e pelo fato dele se constituir como intermediário para vários outros tipos de reação.

2.3.4.3 – Toxicidade

Todas as pessoas que tem, ocasionalmente, que usar ou manipular o tetracloroeto de carbono deveriam ser cuidadosamente instruídas e adequadamente supervisionadas no manuseio da substância para prevenir ou minimizar a exposição ao líquido e aos seus vapores.

Em virtude da aplicabilidade do tetracloroeto de carbono, suas propriedades toxicológicas tem sido objeto de muitas investigações. Estudos cuidadosos só reforçam que o tetracloroeto de carbono é o solvente mais perigoso encontrado no mercado.

O tetracloroeto de carbono é tóxico quando os seus vapores são inalados ou quando seu líquido é ingerido. A inalação do vapor constitui o maior perigo. A exposição excessiva a

níveis elevados desse composto pode ocasionar dois tipos de acometimentos: um efeito anestésico semelhante ao ocorrido com o clorofórmio e o dimetil éter; e lesões orgânicas em certos órgãos e nos tecidos, em particular no fígado e nos rins. Este tipo de enfermidade pode tornar-se evidente apenas em um período que varia de um a dez dias após a exposição (Kirk-Othmer, 1999).

2.4 – O catalisador

A velocidade das reações pode ser alterada pela presença de pequenas quantidades de substâncias, que não entram na estequiometria da reação. Tal fenômeno, conhecido intuitivamente há milênios, foi sempre posto em prática nas fermentações alcoólica e acética.

Berzelius, em 1836, dedicou um capítulo de seus anais sob o título de: “algumas idéias sobre uma força ativa na formação de compostos orgânicos na natureza viva, mas até então não notada”. De uma forma mais simplificada, a definição fornecida por Berzelius pode ser escrita da seguinte forma: “Estes materiais de propriedades surpreendentes, chamados de catalisadores, podem acelerar uma determinada reação ou ainda, retardar, no caso de catalisadores negativos, uma reação”. Ele também levantou, ainda, a questão sobre a equivalência do efeito catalítico ao efeito de aumento de temperatura, bem como sobre a seletividade dos catalisadores e a orientação da reação química por meio deles. Ele foi além, introduzindo também o conceito de catálise como existente nos organismos vivos, fato que se provou totalmente certo (Ciola, 1981).

Reconheceu-se logo que deviam intervir fenômenos de adsorção, explicados e estudados principalmente por Langmuir, no ano de 1916, e, posteriormente, por Freundlich (1923) e Taylor (1934). Em 1938, Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram um método baseado na determinação da adsorção do nitrogênio na sua temperatura de liquefação, que permite a determinação da área superficial dos catalisadores com grande exatidão e reprodutibilidade. Este fato foi considerado como o maior avanço no estudo dos fenômenos catalíticos (Ciola, 1981).

A descoberta de novas técnicas analíticas (espectroscopia de emissão e absorção, cromatografia de gás, emprego de radioisótopos) permitiu que um grande número de mecanismos de processos catalíticos fosse desvendado.

Levenspiel, em seu livro “Engenharia das Reações Químicas” (2000), afirma que há duas amplas classes de catalisadores: aqueles que operam com sistemas biológicos, a uma temperatura próxima à da ambiente, e os catalisadores sintéticos, que operam em alta temperatura. Os catalisadores biológicos, chamados de enzimas, são encontrados em qualquer

lugar no mundo bioquímico e nas criaturas vivas. Já os catalisadores sintéticos são, em sua maioria sólido.

Estes geralmente objetivam provocar a ruptura de uma ligação em alta temperatura ou a síntese de materiais. Estas reações desenvolvem um papel importante em muitos processos industriais. Estima-se que bem mais de 50% de todos os produtos químicos produzidos hoje em dia sejam feitos com o uso de catalisadores.

Para explicar a ação dos catalisadores, pode-se pensar que as moléculas dos reagentes são, de certa forma, modificadas, energizadas ou afetadas para formar intermediários nas regiões próximas à superfície do catalisador. Várias teorias têm sido propostas para explicar os detalhes desta ação. Em uma teoria, o intermediário é visto como uma associação de uma molécula de reagente com uma região da superfície; em outras palavras, as moléculas são, de algum modo, presas à superfície. Em uma outra teoria, imagina-se que as moléculas se movam em direção à atmosfera próxima da superfície e que fiquem sob a influência de forças da superfície. Sob este ponto de vista, as moléculas estão ainda móveis, porém são modificadas. Na terceira teoria, imagina-se que um complexo ativo, um radical livre, seja formado na superfície do catalisador. Esse radical livre retorna então à corrente principal de gás e inicia uma cadeia de reações com as moléculas recém-chegadas, antes de serem finalmente destruídos. Em contraste com as duas primeiras teorias, que consideram que a reação ocorre na vizinhança da superfície, esta teoria vê a superfície do catalisador simplesmente como um gerador de radicais livres, com a reação ocorrendo no corpo principal do gás (Levenspiel, 2000).

Sob a ótica da teoria do estado de transição, o catalisador reduz a barreira de energia potencial sobre a qual os reagentes têm de passar para formar os produtos. Esta diminuição na barreira de energia é mostrada na Figura 3.

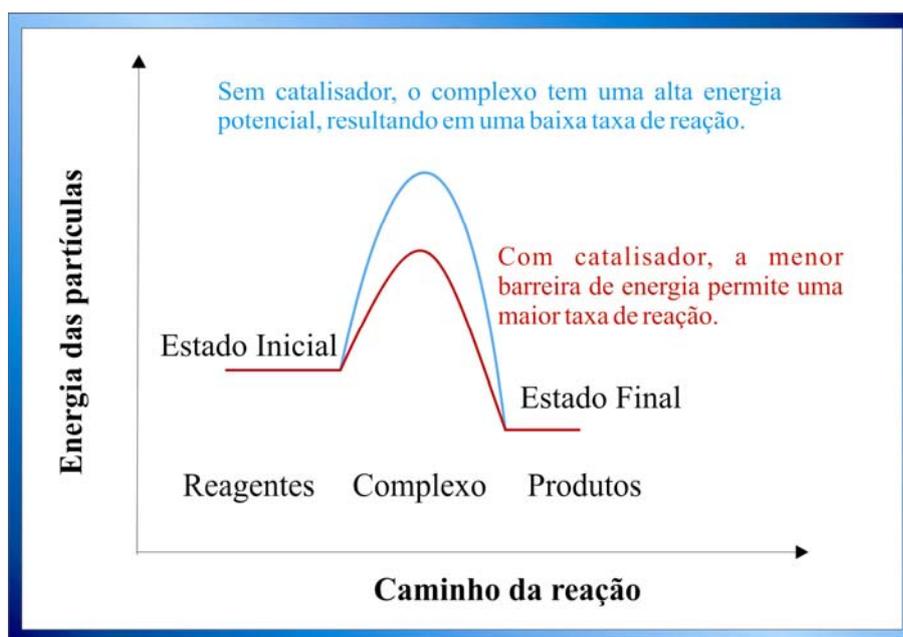


Figura 3 - Representação da ação de um catalisador.

2.4.1 – Redução da energia de ativação

A taxa de uma reação química do tipo:



pode ser dada pela seguinte lei de velocidade:

$$-r_A = kC_A \quad (23)$$

na expressão acima, C_A é a concentração molar do reagente A e k é constante cinética de reação que é definida por Arrhenius como sendo:

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} \quad (24)$$

onde A é o fator pré-exponencial de Arrhenius, E_A é a energia de ativação, T é a temperatura e R é a constante dos gases ideais.

Para a mesma reação, quanto mais um catalisador diminuir a energia de ativação, melhor ele será. Nota-se que uma diminuição da energia de ativação é equivalente a uma diminuição da temperatura de reação, desde que as condições termodinâmicas o permitam. A título de ilustração, apresenta-se a seguir, na Tabela 6, valores de energia de ativação para a reação catalítica e para a reação térmica (Ciola, 1981).

Tabela 6 – Energia de ativação para processos térmicos e catalíticos.

Reação	Catalisador	Energia de Ativação (kcal/mol)	
		Reação catalítica	Reação térmica
$2 \text{ HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	Au	25	44
$2 \text{ N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ N}_2 + \text{O}_2$	Au	29	58,5

2.4.2 – Tipos de catalisadores

A primeira classificação de catalisadores pode ser feita em função da sua superfície. Neste caso, temos (Ciola, 1981):

a) *Catalisadores sem superfície definida*: são constituídos de um gás, um líquido, geralmente viscoso ou um material vítreo depositado sobre um suporte inerte ou ativa em relação aos outros constituintes ou ao substrato catalítico;

b) *Catalisadores com superfície definida*: são sólidos nos quais a natureza e o valor da área superficial constituem a propriedade fundamental, característica da sua atividade.

Uma outra forma de classificação dos catalisadores diz respeito ao número de fases do sistema reacional:

a) *Homogêneo*: quando o catalisador e o substrato formam uma única fase;

b) *Heterogêneo*: quando o catalisador e o substrato formam sistemas di ou poli-fásicos.

2.5 – Catalisadores heterogêneos

Entre os diversos sistemas catalíticos existentes na indústria, os sistemas heterogêneos são os mais largamente difundidos. Já dentre os sistemas heterogêneos, o sistema gás-sólido é o mais empregado, de forma que muitos autores, quando se referem à catálise heterogênea de um modo geral, tratam, na verdade, da catálise gás-sólido.

Dos catalisadores industriais, somente uma minoria é constituída de uma substância pura. A maioria, porém, apresenta, em sua estrutura, outros constituintes, em pequenas concentrações, que conferem ao catalisador maior estabilidade térmica, seletividade ou atividade. Outros catalisadores são depositados sobre materiais inertes (suportes) que lhes conferem maior resistência mecânica ou, ainda, permitem uma distribuição uniforme de um componente ativo caro sobre uma grande superfície de um material barato. Em outros casos, o suporte pode ser escolhido devido a suas propriedades como dissipador de calor.

De uma forma mais técnica, podemos definir o suporte como sendo um material que constitui, normalmente, a maior parte do catalisador e que serve de base, suporte ou ligante do constituinte ativo, mas que, por si, possui pequena ou nenhuma atividade catalítica considerada (Ciola, 1981).

2.5.1 – Função do suporte

A função principal do suporte é servir de base ou estrutura para o composto catalítico. Ao lado desta função, outros efeitos desejáveis do suporte são discutidos a seguir (Ciola, 1981):

a) Produzir maior área exposta para o agente ativo, portanto, maior atividade catalítica quando o agente tem pouca área superficial. Em alguns casos, o agente é depositado na superfície numa camada monomolecular;

b) Aumentar a estabilidade do catalisador, mantendo os cristais do material ativo longes uns dos outros, evitando assim, a sua sinterização e conseqüentemente a perda de atividade;

c) Dissipar o calor nas reações que, por serem fortemente exotérmicas, sinterizariam o constituinte ativo ou alterariam a cinética da reação e a seletividade.

2.5.2 – Incorporação do catalisador ao suporte

Existem diversas técnicas para incorporar o catalisador ao suporte. A mais utilizadas são descritas sucintamente a seguir (Ciola, 1981):

2.5.2.1 – Impregnação

Consiste em impregnar o suporte com uma solução do componente ativo, evaporar o solvente e, em seguida, calcinar, com o objetivo de decompor o sal, depositando, assim, o catalisador em toda a superfície do suporte.

O suporte poderá ser qualquer sólido, poroso ou não, estável em relação à solução do catalisador e em relação à temperatura de trabalho.

A quantidade de material poderá ser introduzida por uma única impregnação ou por várias; porém, neste caso, após cada impregnação, o conjunto deverá ser calcinado.

A técnica da impregnação, apesar de muito utilizada, tem como principal desvantagem produzir materiais não uniformes, devido à migração para a superfície, durante a

evaporação do material que estava dentro do poro. Com o objetivo de minimizar este fenômeno, a secagem deve ser feita a baixa temperatura (333 – 353 K).

2.5.2.2 – Precipitação

Envolve a impregnação do material, seguida da precipitação do íon ou íons de interesse com um agente conveniente. A seguir, os outros constituintes da reação são lavados, se necessário, e o material é secado e calcinado.

2.5.2.3 – Co-precipitação

É uma técnica muito empregada, de ótimos resultados, e é levada a efeito co-precipitando o catalisador e o suporte ao mesmo tempo. Por este processo, geralmente, o produto calcinado é constituído por uma grade mista.

2.5.2.4 – Mistura mecânica

Em alguns casos, quando existe dificuldade de solubilizar os constituintes do catalisador, estes podem ser misturados mecanicamente com o suporte ou com os sais que são empregados na sua preparação.

Geralmente a mistura é feita com sais hidratados em presença de muito pouca água. O grau de dispersão obtido não é muito alto.

2.5.2.5 – Adsorção em fase vapor

Raramente usada, é, porém, empregada quando se quer impregnar um suporte com um catalisador volátil.

2.5.2.6 – Adsorção em fase líquida

Quando o componente catalítico pode ser seletivamente adsorvido da solução, a adsorção em fase líquida pode ser usada como meio de introduzir o catalisador sobre a superfície do suporte. Esse método ocorre juntamente com a impregnação, para as zeólitas sintéticas.

2.5.3 – Promotores

Segundo Ciola, promotor ou ativador é uma substância que possui baixa ou nenhuma atividade, porém, adicionada em pequenas proporções ao catalisador, na sua

preparação ou no seu sistema catalítico, acarreta uma melhor atividade, estabilidade ou seletividade para a reação desejada que a obtida quando realizada sem ele. Quando o mecanismo de ação do promotor é conhecido e dependendo deste, o promotor pode ser chamado de iniciador de cadeia (Ciola, 1981).

3. Estado da arte

Os compostos clorados do metano são geralmente produzidos pela rota da cloração térmica. Uma alternativa ao processo tradicional é o processo de oxicloração catalítica. Uma vantagem óbvia desta rota sobre a cloração direta é a possibilidade de uso do principal sub-produto industrial, o cloreto de metila, ao invés do cloro. O processo de oxicloração Transcat é um exemplo deste tipo de operação. Este processo, que se diz capaz de utilizar como matéria-prima tanto metano como outros hidrocarbonetos, é baseado em um sistema com dois reatores de leito empacotado. No primeiro, o catalisador, na forma de uma mistura de sais fundidos, flui no sentido descendente em contra-corrente com o fluxo dos reagentes (hidrocarboneto e cloro). Neste estágio, acontece a cloração do hidrocarboneto enquanto que o catalisador, parcialmente reduzido, torna-se inativo. O catalisador usado é, então, redirecionado para o segundo reator aonde é re-oxidado, tornando-se ativo novamente (Garcia e Resasco, 1989).

Os cloretos de metais alcalinos e terras raras têm um importante papel neste tipo de processo. Em primeiro lugar, eles diminuem o ponto de fusão da mistura salina, levando o catalisador para a forma fundida que é essencial para este processo. Além disso, eles favorecem o estágio de regeneração através da aceleração da oxidação dos cloretos cuprosos para oxiclreto de cobre II (Garcia e Resasco, 1989).

Garcia e Resasco, em 1987, estudaram o efeito da adição do cloreto de potássio na atividade catalítica e na distribuição de produtos do catalisador de CuCl_2 suportado em sílica. Neste trabalho, eles observaram que a atividade do catalisador para a oxi-hidrocloração do metano a 670 K aumentou com a adição do KCl. Entretanto, *overdoses* do promotor diminuía a atividade do catalisador. Observou também que a presença do KCl também influenciava a regeneração do catalisador, de forma que, em baixas concentrações, ele melhorava a estabilidade do catalisador de cloreto de cobre. Mas, em altas concentrações, o KCl provocava uma rápida desativação.

Ohtsuka e Tamai, em 1977 afirmaram que, segundo o seu trabalho, o mecanismo de reação para a oxicloração de hidrocarbonetos passaria pelos seguintes estágios: o primeiro estágio é a fusão do sistema salino, cloreto de cobre e cloreto de potássio. O segundo é a liberação dos íons de cloro originados da transformação do CuCl_2 para CuCl . Em seguida, os hidrocarbonetos são clorados com os íons de cloro presentes na fase gasosa. O quarto estágio é a oxidação do CuCl com o O_2 para formar oxiclreto de cobre ou óxido de cobre e ser, por fim, no último estágio, regenerado para CuCl_2 pela reação com o HCl.

Concordando com o publicado por Ohtsuka e Tamai em 1977, Resasco e Garcia, em 1987, sugeriram uma proposta de mecanismo para o processo de oxicloração que, em baixas concentrações, ou seja, formação apenas de produtos primários, seria composto pelas seguintes etapas:

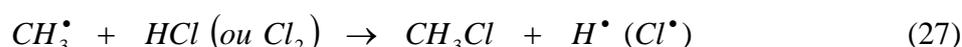
- Liberação de átomos de cloro livre a partir do catalisador:



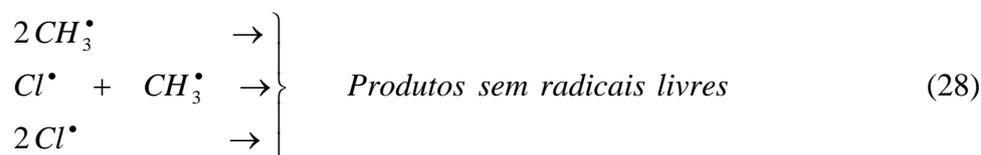
- Início da reação em cadeia:



- Propagação:



- Terminação:



- Regeneração do catalisador:



Pequenas quantidades de produtos oxigenados, tais como ácido fórmico, CO e CO₂, são detectados em elevadas conversões.

Segundo Caprara et al. (1968), as reações de oxicloração são fortemente exotérmicas consumindo, quase que completamente, os seus reagentes, haja vista que, por exemplo, na reação de formação do monoclorometano, entre as temperaturas de 298 e 1000 K, a constante de equilíbrio varia entre 10²⁵ e 10⁸.

4. Metodologia

A metodologia deste trabalho pode ser dividida em três etapas: o processo de síntese e caracterização dos catalisadores, a concepção do reator, e, por fim, a etapa reacional. A primeira etapa, a síntese, foi realizada no Laboratório de Termodinâmica e Reatores localizado no Núcleo de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Norte. A caracterização e o teste catalítico foram desenvolvidos nos Laboratórios de Ensaio dos Materiais e no Laboratório de Processamento de Gás, respectivamente, do Centro de Tecnologias do Gás – CTGÁS, localizado na cidade do Natal, no Rio Grande do Norte.

A seguir, são apresentados, de forma detalhada, a metodologia e os principais equipamentos/reagentes empregados em cada etapa deste trabalho.

4.1 – Síntese dos catalisadores

Como apresentado no capítulo três, Estado da Arte, a literatura científica reporta a utilização, como catalisador para a oxicloração do metano, de uma mistura de cloretos suportados.

Nesta pesquisa, a sílica foi utilizada como suporte para o catalisador pelo fato de não apresentar uma significativa interação com o CuCl_2 promovido por KCl (Garcia e Resasco, 1989), não interferindo, assim, na interpretação dos efeitos catalíticos. O cloreto de potássio tem um importante papel neste tipo de processo. Em primeiro lugar, ele diminui o ponto de fusão da mistura salina, liberando, a uma temperatura mais baixa, os radicais de cloro, os responsáveis pela etapa de cloração, para a fase gasosa. Além disso, ele favorece o estágio de regeneração através da aceleração da oxidação dos cloretos cuprosos para oxicloreto de cobre II (Garcia e Resasco, 1989).

Portanto, para obter um catalisador passível de ser empregado no processo de oxicloração do metano, o processo de síntese foi dividido em três grandes etapas: a) A impregnação do cobre à sílica, b) A impregnação do promotor (K) ao catalisador e, por fim, c) A cloração do catalisador.

Visando verificar a atividade e a seletividade na reação de oxicloração do metano, três tipos de catalisadores foram sintetizados, conforme apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Natureza e composição dos catalisadores de oxicloração (Garcia e Resasco, 1989).

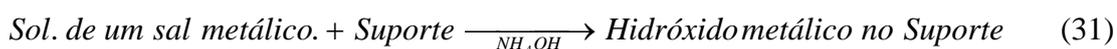
Catalisador	Cu % (mássico)	K % (mássico)	Cu/K (molar)
CuO/SiO ₂	20,00	0,00	NA*
CuCl ₂ /SiO ₂	20,00	0,00	NA*
CuCl ₂ KCl/SiO ₂	20,00	10,00	1,00

*NA – Não aplicado.

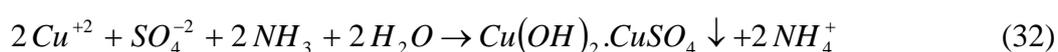
A seguir, será apresentada detalhadamente cada uma das etapas de síntese do catalisador.

4.1.1 – Precipitação do cobre à sílica – CuO/SiO₂

No processo de precipitação, o objetivo maior é atingir o seguinte tipo de reação (Perego e Villa, 1997):



Portanto, no presente trabalho, para se obter o hidróxido de cobre na sílica, inicialmente, dissolveram-se 17,7 g de sulfato de cobre penta-hidratado (CuSO₄.5H₂O) com 98% de pureza em 500 mL de água deionizada. Ao adicionar hidróxido de amônia (em solução aquosa a uma concentração de 1N) de forma que a solução atinja um pH levemente ácido (pH = 5,0), a seguinte reação se desenvolve no sistema:



o precipitado formado tem a cor azul clara como característica marcante.

Com a adição, sob agitação, à solução original, de mais 150 mL da solução de hidróxido de amônia, por um período de duas horas, elevou-se o pH do sistema para um valor igual a 10,0. Neste momento, o precipitado azul claro mostrado acima referido foi novamente dissolvido, formando, desta vez, um complexo tetramino de cobre de cor azul intenso, segundo a seguinte equação:



Com o complexo preparado, a próxima etapa consistiu em ativar a sílica de forma que ela pudesse adsorver o complexo tetramino de cobre. Segundo Brunelle (1978), quando

sílica (SiO_2) entra em contato com uma solução alcalina de pH elevado ($\text{pH} = 10$), ela torna-se carregada negativamente na sua superfície de acordo com o seguinte modelo de reação:



onde o termo S-OH representa um sítio de adsorção superficial, enquanto que B^+OH^- uma base.

Para atingir tal situação, foram adicionados 30,94 g de sílica a 300 mL de uma solução de hidróxido de amônia de $\text{pH} = 10$. Esta mistura ficou sob agitação durante uma hora e em repouso durante 12 horas.

Em seguida, misturaram-se as duas soluções, a da sílica ativada e a do complexo tetramino de cobre, mantendo-se agitação por uma hora. Depois disso, a mistura foi filtrada e lavada três vezes com uma solução de NH_4OH , também de $\text{pH} = 10$, durante um período de vinte minutos cada lavagem, com o objetivo de retirar os íons sulfato, minimizando, assim, a contaminação do catalisador.

Por fim, após a secagem do material obtido a 373 K por um período de doze horas, procedeu-se a sua calcinação com um fluxo de oxigênio a 100 mL/min e a uma temperatura de 723 K, por um período de quatro horas. Isto possibilitou o desprendimento da amônia do material, deixando o cobre na forma de óxido.

4.1.2 Síntese do catalisador $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$

Até o estágio acima descrito, o cobre encontrava-se na forma de óxido. Portanto, esta etapa se fez necessária para possibilitar a transformação do óxido de cobre em cloreto de cobre (fase ativa do catalisador). Para tanto, montou-se um sistema que está, esquematicamente, representado na Figura 4

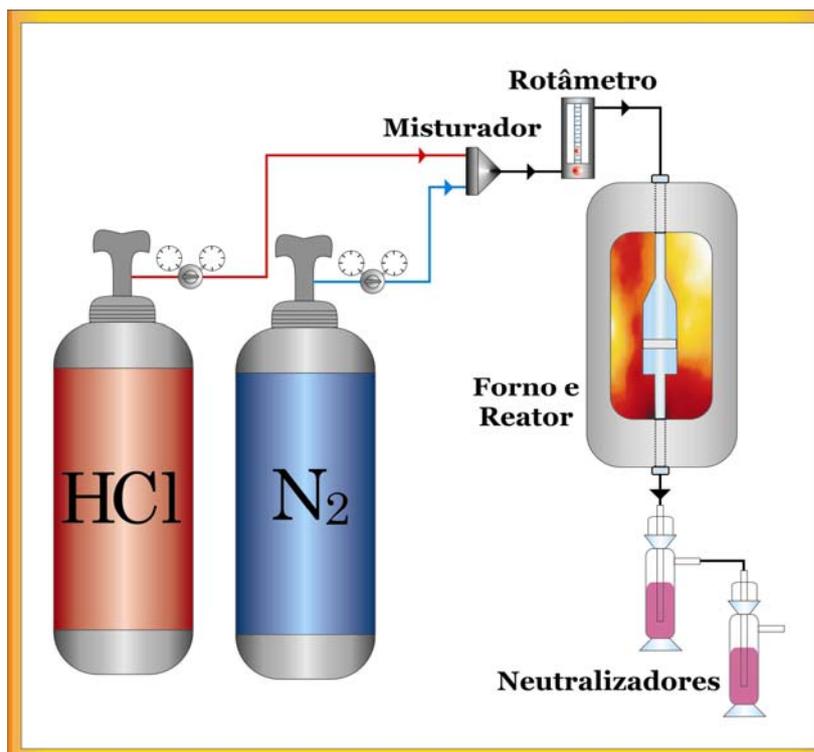


Figura 4 - Esquema do sistema de ativação (cloração) dos catalisadores.

Para efetuar a cloração, foram adicionados 2,6 g de catalisador ao reator, com ajuste da temperatura do forno para 323 K. Na etapa de aquecimento, alimentou-se o reator com um fluxo de nitrogênio com vazão igual a 25 mL/min. Em seguida, após atingir a temperatura de *set point* (323 K), o fluxo de nitrogênio foi substituído pelo HCl com igual vazão. Em um tempo de 10 minutos de reação, interrompeu-se o fluxo de HCl e, novamente, abriu-se o fluxo de nitrogênio até que o catalisador atingisse a temperatura ambiente.

4.1.3 Síntese do catalisador $\text{CuCl}_2\text{KCl}/\text{SiO}_2$

4.1.3.1 – Impregnação do cloreto de potássio

A impregnação do cloreto de potássio no catalisador envolveu dois estágios básicos: o contato do suporte com a solução impregnante por um período de 6 horas e a secagem do material, a 373 K durante 4 horas, que teve o objetivo de remover o líquido presente no catalisador. A aparelhagem utilizada para impregnação do cloreto de potássio pode ser vista na Figura 5.

Dois procedimentos de contato distintos podem ser utilizados para a etapa de impregnação:

a) **Com excesso de solução:** o suporte é colocado em contato com um excesso de solução em um recipiente por um determinado tempo necessário de forma que possa ser totalmente impregnado. O sólido é então drenado e secado.

b) **Umidade incipiente:** um controle mais preciso é atingido por esta técnica conhecida também como impregnação por umidade incipiente. Neste processo, o sólido entra em contato com uma quantidade de solução de concentração apropriada, correspondente ao volume de poros do suporte. O catalisador é mantido em movimento enquanto a solução evapora.

Neste trabalho, o cloreto de potássio foi impregnado através do método de umidade incipiente pelo fato desta técnica evitar a formação de mais de uma camada de KCl no catalisador e, conseqüentemente, diminuir a sua área superficial. Portanto, o primeiro passo para a utilização da umidade incipiente é a determinação do volume de poros do suporte, de forma que a solução possa ser adicionada em volume igual, evitando, assim, a sobreposição de camadas de promotor.

Inicialmente, determinou-se o volume de solução suficiente para embeber todos os poros do suporte do catalisador (sílica). Para tal, realizou-se o seguinte procedimento: primeiramente, foi determinada a densidade da água nas condições ambientes do laboratório, encontrando-se o valor de 0,991 g/mL. Em seguida, adicionou-se um volume de 15 mL de água a um recipiente e, sobre essa água, foi colocado um papel de filtro, com massa de 0,78 g, que continha 2,5977 g do suporte. Após três horas de contato, com a sílica já fora do papel de filtro, procedeu-se a pesagem da água não adsorvida e do papel de filtro embebido com água.

Para se determinar a quantidade de água adsorvida no catalisador, realizou-se o seguinte cálculo:

$$V_{AD} = V_0 - V_{NAD} - V_{ADP} \quad (35)$$

Onde:

V_{AD} – Volume de água adsorvida na sílica;

V_0 – Volume de água inicial;

V_{NAD} – Volume de água não adsorvida;

V_{ADP} – Volume de água adsorvida no papel

Sabe-se que:

$$V_{NAD} = \frac{m_{\text{Água não Adsorvida}}}{\rho_{H_2O}} \quad (36)$$

e

$$V_{ADP} = \frac{m_{\text{Água Adsorvida no papel}}}{\rho_{H_2O}} \quad (37)$$

Portanto:

$$V_{AD} = V_0 - \frac{m_{\text{Água não Adsorvida}}}{\rho_{H_2O}} - \frac{m_{\text{Água adsorvida no papel}}}{\rho_{H_2O}} = 15,00 - 6,10 - 0,98 = 7,92 \text{ mL} \quad (38)$$

Portanto, este foi o volume máximo adicionado na etapa de impregnação do promotor. Caso a massa do promotor necessária para realizar a impregnação resultasse em um volume de solução maior que 7,92 mL, ela deveria ser adicionada em etapas de forma que o seu volume a cada adição não superasse o volume de água adsorvida experimentalmente. No caso contrário, a solução deveria ser completada para um volume de 7,92 mL para, em seguida, ser adicionada ao catalisador. A massa de, aproximadamente, 2,6 g de catalisador foi utilizada para a impregnação do promotor.

Na literatura, conforme apresentado no capítulo três, Estado da Arte, observou-se que a adição de cloreto de potássio promovia um aumento na atividade do catalisador de cloreto de cobre. Entretanto, existe uma relação ótima para essa mistura, pois uma *overdose* do promotor pode levar a uma diminuição da atividade do catalisador. A relação ótima (Garcia e Resasco, 1987) foi encontrada como sendo a razão molar unitária entre o cobre e o potássio ($K/Cu = 1$).

Para verificar a ação do promotor, foi feita a impregnação do KCl em algumas amostras de $CuCl_2/SiO_2$, mantendo-se outras sem a presença do KCl para a realização de testes comparativos, “em branco”. Nas amostras com promotor, procurou-se atingir a relação $K/Cu = 1$.

Sabendo-se que uma massa de 2,6 g de catalisador seria utilizada para a impregnação do cloreto de potássio, através de cálculos estequiométricos simples, determinou-se a quantidade de KCl que deveria ser adicionada para atingir a relação $K/Cu = 1$. Determinou-se o volume das soluções que deveriam ser adicionadas ao catalisador. Caso este volume excedesse o volume de poros do suporte, essa quantidade deveria ser adicionada em bateladas de forma que em cada batelada, fosse adicionado um volume no máximo igual ao volume de poros do suporte.

Após a determinação da quantidade de solução do promotor a ser adicionada no catalisador, colocou-se a massa do catalisador dentro de um evaporador rotativo, juntamente com dez esferas cerâmicas, impermeáveis à água, de 0,5 cm de diâmetro cada. Estas esferas tinham como objetivo aumentar a turbulência da solução e evitar que, ao secar, o catalisador ficasse aderido à parede do evaporador. Em seguida, foi aplicado um vácuo de 400 mmHg ao

evaporador de forma que, à temperatura de 383 K, o líquido pudesse ser evaporado. Procedeu-se o processo até que o material não apresentasse qualquer traço de umidade. A seguir, apresenta-se o esquema que foi montado para a impregnação do cloreto de potássio.

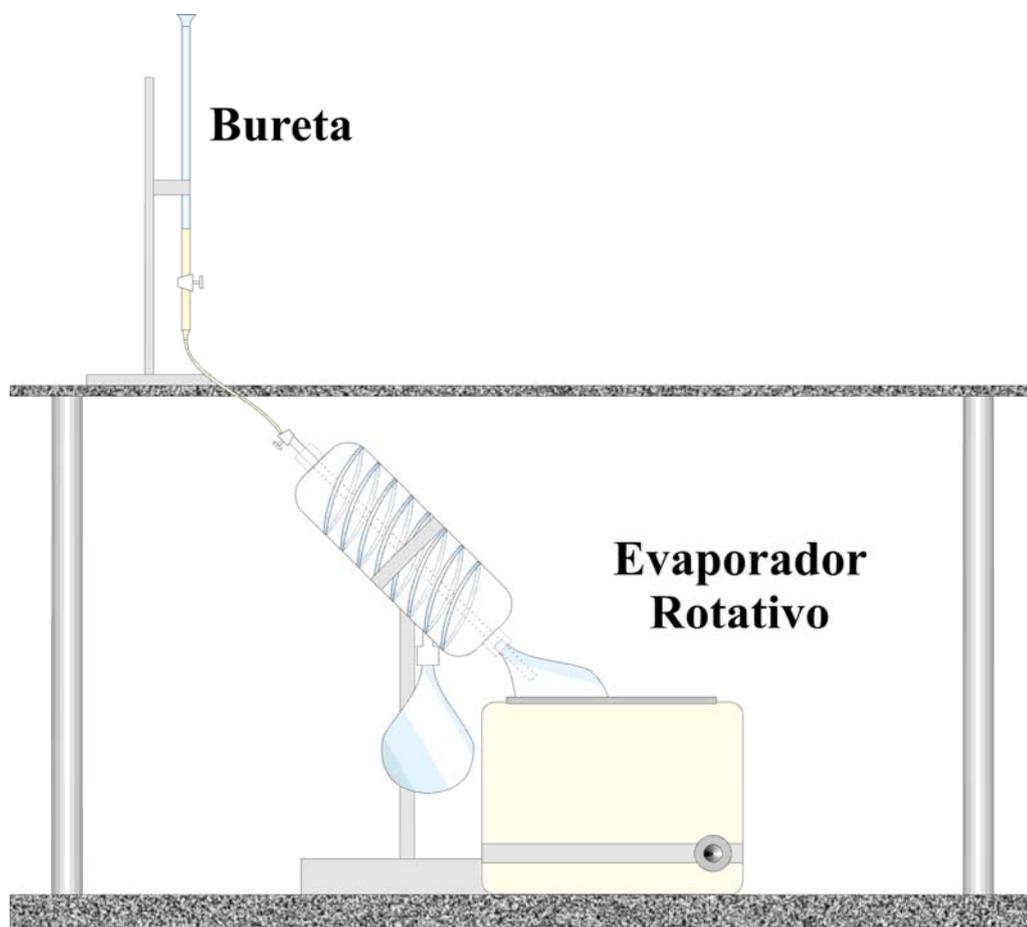


Figura 5 - Dispositivos utilizados para impregnar o cloreto de potássio no catalisador.

4.1.3.2 – Ativação do catalisador

Como já foi discutido nos itens anteriores, a fase ativa do catalisador de oxicloração deve estar na forma de cloreto. Até o presente momento, mesmo após a precipitação do KCl, o cobre ainda se encontra na forma de óxido. Para levar o óxido de cobre para a sua forma clorada, seguiu-se o mesmo procedimento de cloração (ativação) usado para o catalisador $\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$.

4.2 – Caracterização dos catalisadores

A caracterização dos catalisadores foi realizada através de três técnicas, a análise termogravimétrica, a análise térmica diferencial e a fluorescência de raios X. Estes resultados são apresentados no capítulo seis, Resultados e Discussões.

4.2.1 – Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica consiste na observação da variação de massa, seja através de seu ganho ou perda, de uma determinada amostra que se encontra em uma atmosfera controlada em função de uma taxa controlada de aquecimento.

O equipamento utilizado para realizar as Análises Termogravimétricas (TG) foi a balança termogravimétrica TA Instruments 5100, Módulo TGA 2050 da Shimadzu, com aquecimento de 303 a 1173 K, razão de aquecimento de 10 Kmin⁻¹, sob fluxo de 30 cm³min⁻¹ de ar sintético, com massa de amostra variando entre 20-30 mg de sólido.

4.2.2 – Análise térmica diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições são ditas diferenciais pelo fato do registro consistir da diferença entre a temperatura do material de referência (T_R) e a temperatura da amostra (T_A) em função da temperatura ou do tempo, visto que a taxa de aquecimento ou resfriamento é empregada de forma linear nos sistemas.

Os resultados da análise diferencial foram obtidos no equipamento DTA50H da Shimadzu, com aquecimento de 303 a 1173 K, razão de aquecimento de 10 Kmin⁻¹, sob fluxo de 30 cm³min⁻¹ de ar sintético, com massa de amostra variando entre 20-30 mg de sólido.

4.3.3 – Fluorescência de raios X por energia dispersiva

A espectrofotometria de fluorescência de raios X é uma técnica que determina qualitativamente e quantitativamente os elementos presentes em uma determinada amostra. Isto é possível através da incidência dos raios X na superfície da amostra e a posterior análise dos raios X emitidos provenientes da amostra excitada. Independentemente do estado físico do material a ser analisado, esta técnica se mostra não destrutiva para as amostras.

A composição química dos catalisadores foi determinada com o EDX – 700 da SHIMADZU, utilizando, para tanto, três filtros de energia (Ti – U, Na – Sc e S – K), sob uma

atmosfera de hélio. Entretanto, como não foram utilizados padrões apropriados para os elementos que foram caracterizados, esta análise foi classificada como semi-quantitativa.

4.3 – Montagem do dispositivo experimental

Trabalhar com compostos clorados sempre é um desafio em termos de segurança para os pesquisadores envolvidos. Sabendo dessa necessidade, projetou-se um equipamento que proporcionasse aos seus operadores um nível de segurança satisfatório para a realização da oxidação do metano. O equipamento, batizado como Unidade de Testes Catalíticos Diferenciais (UTCD), foi então concebido.

Os principais dispositivos empregados na montagem da UTCD estão listados na Tabela 8, a seguir.

Tabela 8 – Dispositivos da UTCD.

Dispositivos	Modelo	Fabricante
Controladores de fluxo mássico	CFG	AALBORG
Misturador de gás	NA*	UFRN
Forno tubular	EDG10P-S	EDG Equipamentos
Reator Diferencial de Leito Fixo	NA*	UFRN
Cromatógrafo gasoso	SRI 8110C	SRI
Sistema de detecção	<i>PDD – Pulsed Discharge Detector</i>	VICI

NA* - Não aplicável.

O controle da vazão de alimentação de cada gás é exercido por um controlador de fluxo mássico da AALBORG. Em seguida, logo após a sua entrada, os gases são encaminhados para misturador para serem alimentados ao reator diferencial. Esse reator tem um comprimento de 50 cm e um diâmetro interno de 1,27 cm. Entre os controladores de fluxo mássico e o misturador, há quatro válvulas de retenção, uma para cada linha de gás puro, que têm o objetivo de evitar o refluxo da mistura gasosa para qualquer um dos controladores.

A jusante do reator, encontra-se um manômetro analógico que tem o objetivo de informar a pressão do sistema reacional. O reator catalítico diferencial fabricado na oficina do Departamento de Engenharia Mecânica - DEM da UFRN é todo constituído por uma liga especial de Hastelloy®, própria para ser empregada em ambientes extremamente corrosivos, e encontra-se inserido dentro de um forno tubular que proporciona a energia necessária para se atingir a temperatura de reação para o processo de oxidação do metano.

Os produtos de reação são encaminhados para um rotâmetro que tem o objetivo de regular a vazão de gás que passará pelo cromatógrafo. Em paralelo ao cromatógrafo,

encontra-se uma tubulação que tem o objetivo de servir como um *vent*, ou seja, desviar para fora do sistema o excesso de produtos gasosos que não serão analisados.

No cromatógrafo, os produtos são separados em uma coluna Carboxen 101 da Supelco. Após a separação, os produtos são encaminhados para o detector (PDD - *Pulsed Discharge Detector*) da VICI. Os sinais do detector são enviados para um computador que decodifica e apresenta os valores em forma de um cromatograma. O programa de decodificação foi construído pelo M.Sc. Leopoldo Oswaldo Alcázar Rojas que utilizou como ferramenta computacional o LABVIEW e a lógica de programação FUZZY.

Este processo está resumido, na forma de fluxograma, na Figura 6, a seguir:

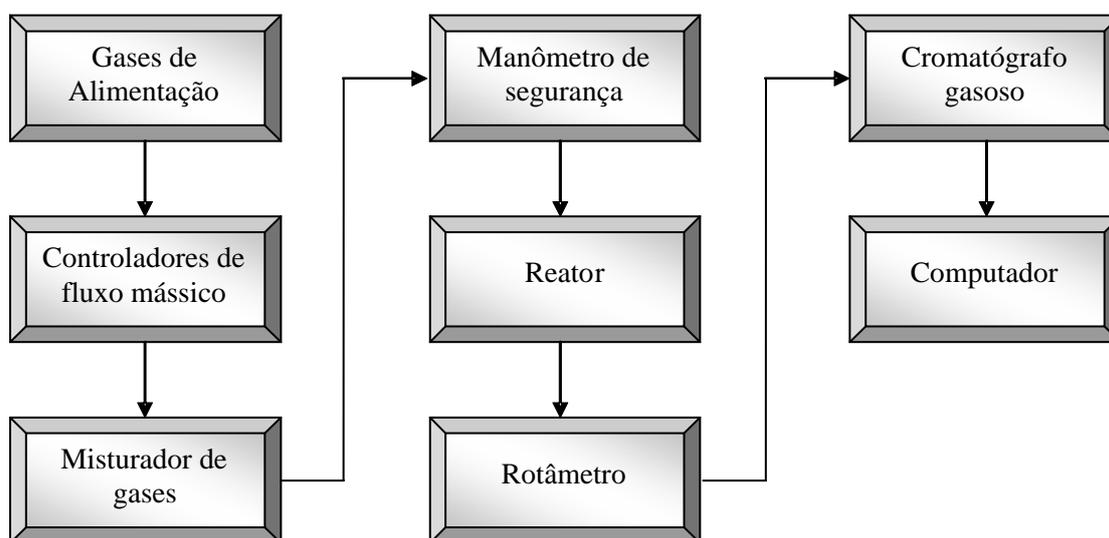


Figura 6 - Fluxograma dos principais elementos que constituem o sistema experimental.

A seguir, na Figura 7, apresenta-se um desenho esquemático da UTCD com todos os seus dispositivos principais, os quais foram instalados com o auxílio dos pesquisadores Eng. M.Sc. Leopoldo Oswaldo Alcázar Rojas e Eng. Dr. Juan Ruiz.

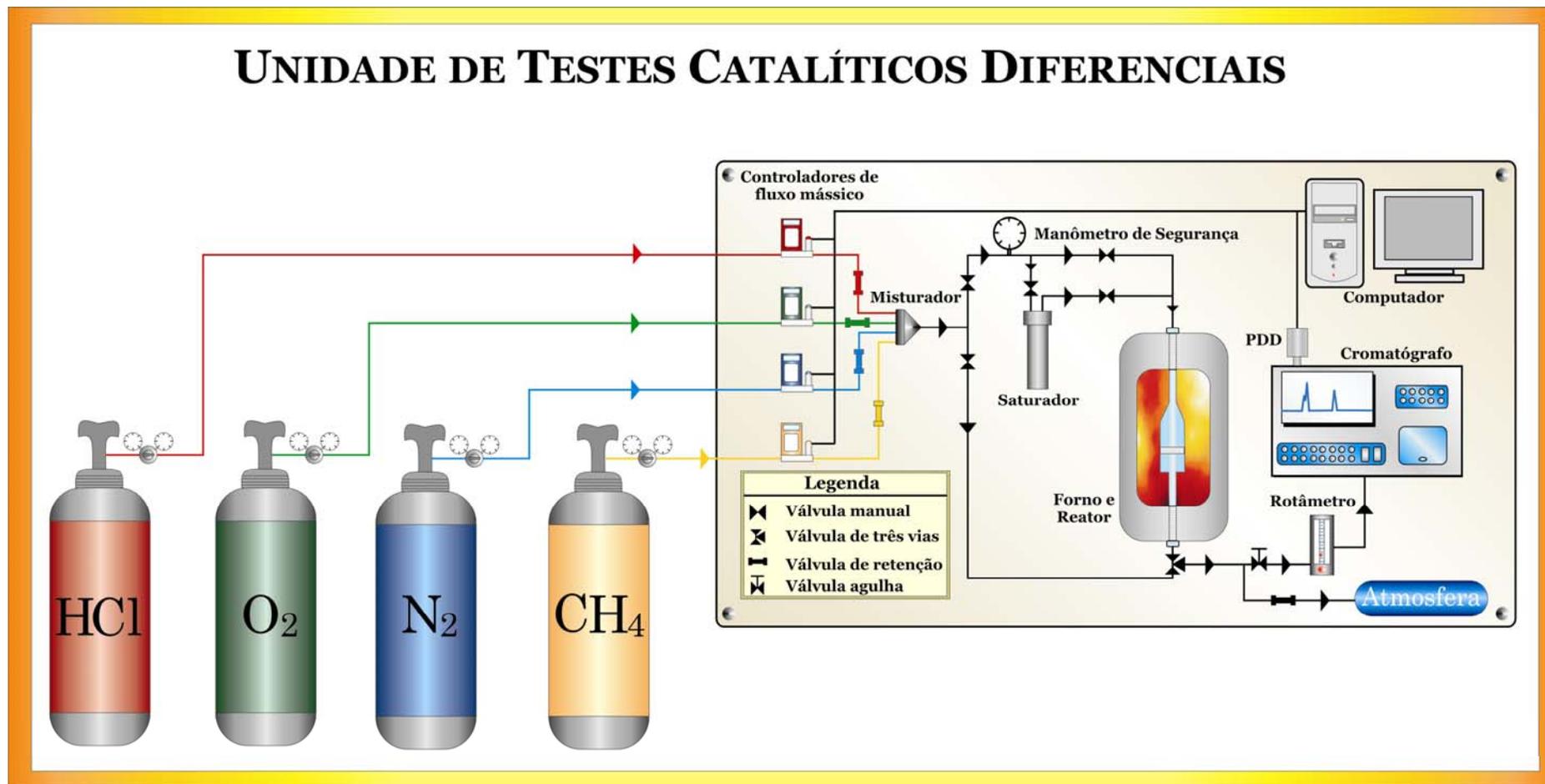


Figura 7 - Esquema geral da UTCD.

5. Resultados e discussões

Este capítulo se divide em duas etapas: A primeira apresenta os resultados obtidos a partir da simulação termodinâmica para a determinação da constante e da composição de equilíbrio do sistema reacional. A segunda trata da caracterização dos catalisadores que serão utilizados no processo de oxicloração, cujos materiais foram submetidos à análise termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DTA) e, finalmente, espectrofotometria de fluorescência de raios X.

5.1 – Estudo termodinâmico do sistema reacional

Sabendo-se que as reações de oxicloração são fortemente exotérmicas e que a tendência do sistema é a completa conversão dos reagentes, propôs-se este estudo teórico para verificar, matematicamente, estas características.

Sabe-se que, quanto maior a constante de equilíbrio, maior será a tendência de formação dos produtos. Portanto, o seu conhecimento, por aplicação de um balanço de massa, fornece uma previsão da composição das espécies químicas presentes no sistema reacional, ou seja, da reação de oxicloração do gás natural estudada no presente trabalho. Comparando-se os valores teóricos referentes à composição de equilíbrio de cada constituinte do meio reacional com os valores experimentais, será possível validar o modelo representado pelas equações termodinâmicas. A seguir, é apresentado o formalismo matemático para se obter tais informações.

Sabe-se que a constante de equilíbrio é definida como sendo:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) = \prod_i (\hat{a}_i)^{\nu_i} \quad (39)$$

onde R é a constante dos gases ideais, ΔG^0 é a variação da energia de Gibbs padrão, \hat{a}_i é o coeficiente de atividade e ν_i é o coeficiente estequiométrico, ambos do componente i na mistura.

A energia de Gibbs padrão, ΔG^0 , é definida como sendo:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (40)$$

onde ΔS^0 e ΔH^0 são as variações da entropia e da entalpia padrão do sistema, respectivamente.

Sabe-se que:

$$\Delta H^0 = \Delta H_0^0 + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^0}{R} dT \quad (41)$$

e

$$\Delta S^0 = \Delta S_0^0 + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^0}{R} \frac{dT}{T} \quad (42)$$

onde: ΔS_0^0 e ΔH_0^0 são as variações de entropia e entalpia para cada reação no estado padrão e na temperatura de referência (298,15 K), sendo o ΔC_P^0 é definido como sendo:

$$\Delta C_P^0 = \sum_i \nu_i C_{Pi}^0 \quad (43)$$

Substituindo as Equações 41 e 42 na Equação 40, temos:

$$\Delta G^0 = \Delta H_0^0 + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^0}{R} dT - T \Delta S_0^0 - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^0}{R} \frac{dT}{T} \quad (44)$$

Entretanto,

$$\Delta S_0^0 = \frac{\Delta H_0^0 - \Delta G_0^0}{T_0} \quad (45)$$

Substituindo a Equação 45 na Equação 44 e efetivando os devidos rearranjos, obtemos:

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta G_0^0 - \Delta H_0^0}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^0}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^0}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^0}{R} \frac{dT}{T} \quad (46)$$

O estudo da composição de equilíbrio foi realizado através da aplicação das equações supracitadas e de um balanço de massa para cada sistema reacional. O procedimento de cálculo é descrito no fluxograma a seguir:

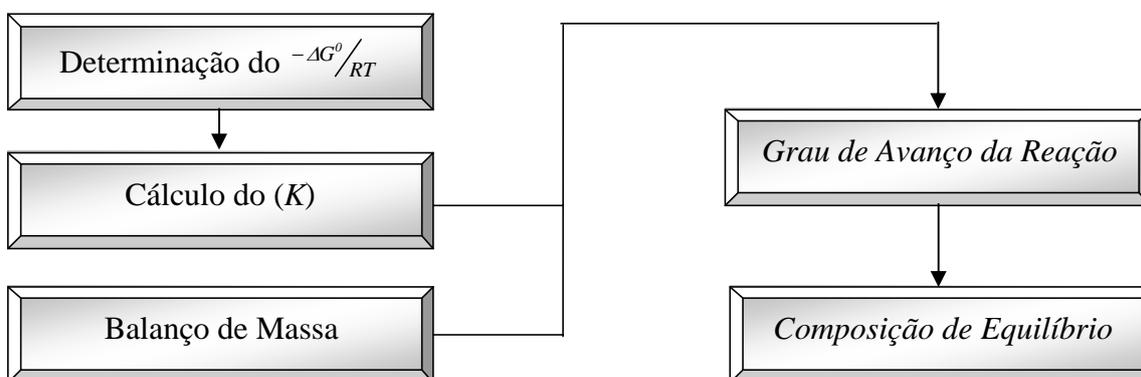
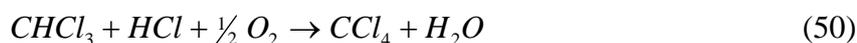
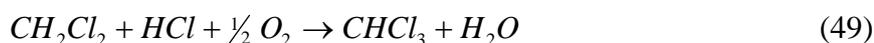
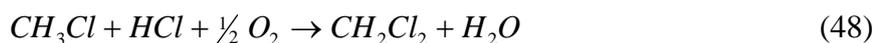
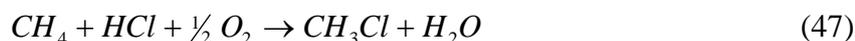
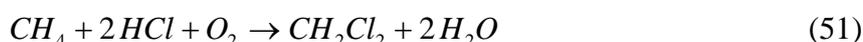


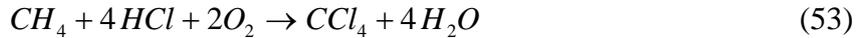
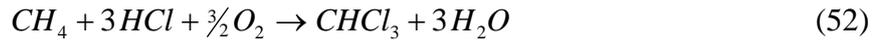
Figura 8 – Fluxograma esquemático do procedimento de cálculo empregado na determinação da composição de equilíbrio dos compostos químicos de interesse.

O conjunto de reações químicas que estão presentes no sistema reacional e que foram propostas para o estudo da composição de equilíbrio é a seguinte:



Porém, os produtos principais da reação, ou seja, o di, o tri e o tetraclorometano, respectivamente, podem ser obtidos através da combinação das reações dadas pelas Equações de 47 a 50 podendo ser reescritas da seguinte forma:





Para determinar a composição de equilíbrio de cada componente de interesse das equações 47, 51, 52 e 53, aplicou-se um balanço de massa para cada equação, considerando, que o sistema reacional encontrava-se todo no estado gasoso ideal e a T e P constantes.

➤ *Balanço de massa para a produção do monoclórometano:*

Escrevendo o balanço de massa para a Equação 47, obtêm-se a seguinte tabela:

Tabela 9 – Balanço de massa para o monoclórometano.

Espécie	Alimentação (mol/min)	Variação	Saída
O ₂	$F_{O_2,0} = 1$	X_1	$1 - X_1$
HCl	$F_{HCl,0} = 2F_{O_2,0}$	$-2X_1$	$2 - 2X_1$
CH ₄	$F_{CH_4,0} = 5F_{O_2,0}$	$-2X_1$	$5 - 2X_1$
CH ₃ Cl	0	$2X_1$	$2X_1$
H ₂ O	0	$2X_1$	$2X_1$
Total	$F_{T,0} = 8$		$F_T = 8 - X_1$

O parâmetro X_1 representa a conversão do oxigênio, considerado como reagente limitante, para a Equação 47.

Com o nível de conversão, determina-se a composição no equilíbrio das espécies químicas. Isto está, de forma resumida, mostrado a seguir na Tabela 10.

Tabela 10 – Equações das frações molares dos componentes envolvidos na Equação 47.

Espécie	Equação
O ₂	$(1 - X_1)/(8 - X_1)$
HCl	$(2 - 2X_1)/(8 - X_1)$
CH ₄	$(5 - 2X_1)/(8 - X_1)$
CH ₃ Cl	$(2X_1)/(8 - X_1)$
H ₂ O	$(2X_1)/(8 - X_1)$

Aplicando a Equação 39 na reação química da Equação 47, obtêm-se a seguinte expressão que relaciona a constante de equilíbrio com a conversão do reagente limitante:

$$K = \frac{y_{CH_3Cl} y_{H_2O}}{y_{CH_4} y_{HCl} y_{O_2}^{0,5}} = \frac{4X_1^2 (8 - X_1)^{0,5}}{(5 - X_1)(2 - X_1)(1 - X_1)^{0,5}} \quad (54)$$

➤ *Balanço de massa para a produção do diclorometano:*

Escrevendo o balanço de massa para a Equação 51, obtém-se a seguinte tabela:

Tabela 11 – Balanço de massa para o dicloroetano.

Espécie	Alimentação (mol/min)	Variação	Saída
O ₂	$F_{O_2,0} = 1$	X_2	$1 - X_2$
HCl	$F_{HCl,0} = 2F_{O_2,0}$	$-2X_2$	$2 - 2X_2$
CH ₄	$F_{CH_4,0} = 5F_{O_2,0}$	$-X_2$	$5 - X_2$
CH ₂ Cl ₂	0	X_2	X_2
H ₂ O	0	$2X_2$	$2X_2$
Total	$F_{T0} = 8$		$F_T = 8 - X_2$

O parâmetro X_2 representa a conversão do oxigênio, considerado como reagente limitante, para a Equação 51.

Com o nível de conversão determina-se a composição no equilíbrio das espécies químicas. Isto está, de forma resumida, mostrado a seguir na Tabela 12

Tabela 12 – Equações das frações molares dos componentes da Equação 51.

Espécie	Equação
O ₂	$(1 - X_2)/(8 - X_2)$
HCl	$(2 - 2X_2)/(8 - X_2)$
CH ₄	$(5 - X_2)/(8 - X_2)$
CH ₂ Cl ₂	$(X_2)/(8 - X_2)$
H ₂ O	$(2X_2)/(8 - X_2)$

Aplicando a Equação 39 na reação química da Equação 51, obtém-se a seguinte expressão que relaciona a constante de equilíbrio com a conversão do reagente limitante:

$$K = \frac{y_{CH_2Cl_2} y_{H_2O}^2}{y_{CH_4} y_{HCl}^2 y_{O_2}} = \frac{4X_2^3(8 - X_2)}{(5 - X_2)(2 - 2X_2)^2(1 - X_2)} \quad (55)$$

➤ *Balanco de massa para a produção do triclorometano:*

Escrevendo o balanço de massa para a Equação 52, obtém-se a seguinte tabela:

Tabela 13 – Balanço de massa para o triclorometano

Espécie	Alimentação (mol/min)	Varição	Saída
O ₂	$F_{O_2,0} = 1$	X_3	$1 - X_3$
HCl	$F_{HCl,0} = 2F_{O_2,0}$	$-2X_3$	$2 - 2X_3$
CH ₄	$F_{CH_4,0} = 5F_{O_2,0}$	$-(2/3)X_3$	$5 - (2/3)X_3$
CHCl ₃	0	$(2/3)X_3$	$(2/3)X_3$
H ₂ O	0	$2X_3$	$2X_3$
Total	$F_{T0} = 8$		$F_T = 8 - X_3$

Onde: X_3 é a conversão do oxigênio, considerado como reagente limitante, para a Equação 52.

Com o nível de conversão, ou seja, com o valor do grau de avanço, determina-se a composição no equilíbrio das espécies químicas. Isto está, de forma resumida, mostrado a seguir na Tabela 14.

Tabela 14 – Equações das frações molares dos componentes das Equação 52.

Espécie	Equação
O ₂	$(1 - X_3)/(8 - X_3)$
HCl	$(2 - 2X_3)/(8 - X_3)$
CH ₄	$[5 - (2/3)X_3]/(8 - X_3)$
CHCl ₃	$[(2/3)X_3]/(8 - X_3)$
H ₂ O	$(2X_3)/(8 - X_3)$

Aplicando a Equação 39 na reação química da Equação 52, obtém-se a seguinte expressão que relaciona a constante de equilíbrio com a conversão do reagente limitante:

$$K = \frac{y_{CHCl_3} y_{H_2O}^3}{y_{CH_4} y_{HCl}^3 y_{O_2}^{1,5}} = \frac{(16/3)X_3^4 (8 - X_3)^{1,5}}{[5 - (2/3)X_3] (2 - 2X_3)^3 (1 - X_3)^{1,5}} \quad (56)$$

➤ *Balanço de massa para a produção do tetraclorometano:*

Escrevendo o balanço de massa para a Equação 53, obtém-se a seguinte tabela:

Tabela 15 – Balanço de massa para o tetraclorometano.

Espécie	Alimentação (mol/min)	Varição	Saída
O ₂	$F_{O_2,0} = 1$	X_4	$1 - X_4$
HCl	$F_{HCl,0} = 2F_{O_2,0}$	$-2X_4$	$2 - 2X_4$
CH ₄	$F_{CH_4,0} = 5F_{O_2,0}$	$-(1/2)X_4$	$5 - (1/2)X_4$
CCl ₄	0	$(1/2)X_4$	$(1/2)X_4$
H ₂ O	0	$2X_4$	$2X_4$
Total	$F_{T0} = 8$		$F_T = 8 - X_4$

Onde: X_4 é a conversão do oxigênio, considerado como reagente limitante, para a Equação 53.

Com o nível de conversão, ou seja, com o valor do grau de avanço, determina-se a composição no equilíbrio das espécies químicas. Isto está, de forma resumida, mostrado a seguir na Tabela 16.

Tabela 16 – Equações das frações molares dos componentes da Equação 34.

Espécie	Equação
O ₂	$(1 - X_4)/(8 - X_4)$
HCl	$(2 - 2X_4)/(8 - X_4)$
CH ₄	$[5 - (1/2)X_4]/(8 - X_4)$
CCl ₄	$[(1/2)X_4]/(8 - X_4)$
H ₂ O	$(2X_4)/(8 - X_4)$

Aplicando a Equação 39 na reação química da Equação 53, obtém-se a seguinte expressão que relaciona a constante de equilíbrio com a conversão do reagente limitante:

$$K = \frac{y_{CCl_4} y_{H_2O}^4}{y_{CH_4}^4 y_{HCl}^4 y_{O_2}^2} = \frac{X_4^5 (8 - X_4)^4}{[5 - (1/2)X_4] (2 - 2X_4)^4 (1 - X_4)^2} \quad (57)$$

5.2 – Simulação da constante de equilíbrio

A determinação deste estudo segue a seqüência apresentada pela Figura 9. Desta forma, aplicando-se a Equação 46 em uma faixa de temperatura na qual os experimentos serão realizados (500 a 800 K) e, em seguida, substituindo os valores obtidos na Equação 39, obtêm-se as constantes de equilíbrio para as equações 47, 51, 52 e 53:

➤ *Constante de equilíbrio para a produção do monoclorometano:*

Tabela 17 – Valores da constante de equilíbrio para a formação do monoclorometano.

Temperatura (K)	$(-\Delta G^0)/RT$	K_1
500	3.135E+01	4.1E+13
525	2.955E+01	6.8E+12
550	2.790E+01	1.3E+12
575	2.641E+01	2.9E+11
600	2.503E+01	7.4E+10
625	2.376E+01	2.1E+10
650	2.260E+01	6.5E+09
675	2.152E+01	2.2E+09
700	2.051E+01	8.1E+08
725	1.958E+01	3.2E+08
750	1.870E+01	1.3E+08
775	1.789E+01	5.9E+07
800	1.712E+01	2.7E+07

➤ *Constante de equilíbrio para a produção do diclorometano:*

Tabela 18 – Valores da constante de equilíbrio para a formação do diclorometano.

Temperatura (K)	$(-\Delta G^0)/RT$	K_2
500	6.284E+01	2.0E+27
525	5.917E+01	5.0E+25
550	5.584E+01	1.8E+24
575	5.279E+01	8.5E+22
600	5.000E+01	5.2E+21
625	4.744E+01	4.0E+20
650	4.507E+01	3.7E+19
675	4.287E+01	4.2E+18
700	4.084E+01	5.4E+17
725	3.894E+01	8.2E+16
750	3.717E+01	1.4E+16
775	3.552E+01	2.7E+15
800	3.397E+01	5.6E+14

➤ *Constante de equilíbrio para a produção do triclorometano:*

Tabela 19 – Valores da constante de equilíbrio para a formação do triclorometano.

Temperatura (K)	$(-\Delta G^\circ)/RT$	K_3
500	9.163E+01	6.2E+39
525	8.617E+01	2.6E+37
550	8.120E+01	1.8E+35
575	7.667E+01	2.0E+33
600	7.252E+01	3.1E+31
625	6.870E+01	6.8E+29
650	6.517E+01	2.0E+28
675	6.191E+01	7.7E+26
700	5.888E+01	3.7E+25
725	5.606E+01	2.2E+24
750	5.343E+01	1.6E+23
775	5.096E+01	1.4E+22
800	4.866E+01	1.4E+21

➤ *Constante de equilíbrio para a produção do tetraclorometano:*

Tabela 20 – Valores da constante de equilíbrio para a formação do tetraclorometano.

Temperatura (K)	$(-\Delta G^\circ)/RT$	K_4
500	1.156E+02	1.5E+50
525	1.085E+02	1.3E+47
550	1.020E+02	2.1E+44
575	9.617E+01	5.9E+41
600	9.079E+01	2.7E+39
625	8.585E+01	1.9E+37
650	8.128E+01	2.0E+35
675	7.706E+01	2.9E+33
700	7.314E+01	5.8E+31
725	6.949E+01	1.5E+30
750	6.608E+01	5.0E+28
775	6.290E+01	2.1E+27
800	5.991E+01	1.0E+26

Caprara et al. (1968) mostraram que as constantes de equilíbrio da reação de produção do monoclorometano analisadas entre a faixa de 298 a 1000 K apresentam uma variação entre 10^{25} e 10^8 . Os resultados aqui apresentados concordam com essa afirmação, indicando que o método de cálculo e as considerações empregadas para a realização dessa simulação estão adequados ao sistema e às informações encontradas na literatura.

De forma resumida, o comportamento das constantes de equilíbrio pode ser observado na figura a seguir, onde K_1 , K_2 , K_3 e K_4 são as constantes de equilíbrio para as reações de obtenção de CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 e CCl_4 , respectivamente.

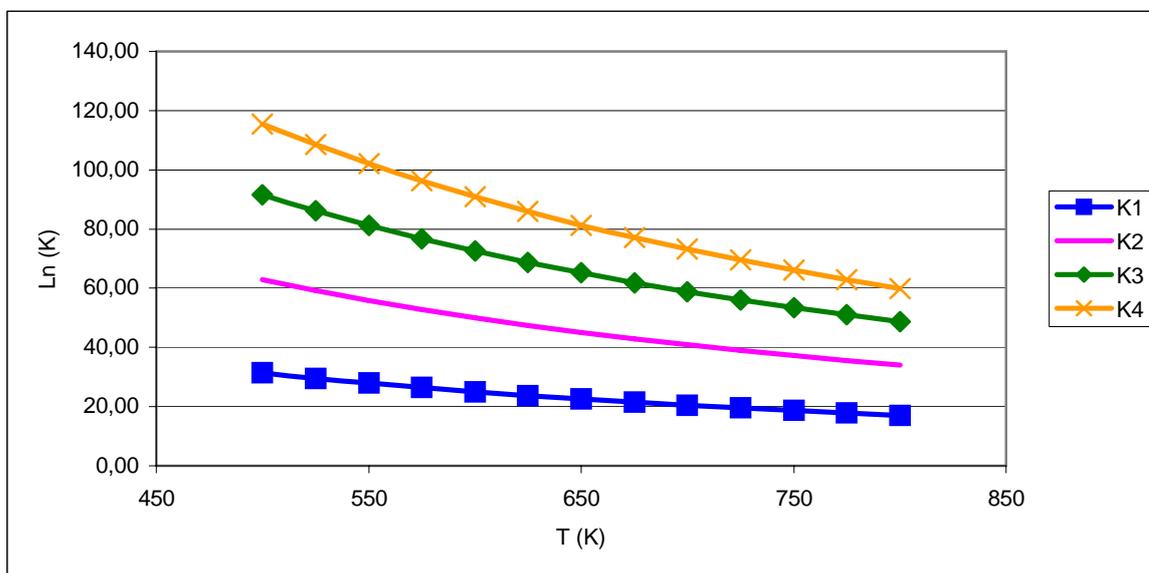


Figura 9 – Comportamento das constantes de equilíbrio para as reações de formação dos clorometanos.

A análise do comportamento das constantes de equilíbrio das reações de formação dos clorometanos fornece as seguintes conclusões sobre o sistema:

- Sabe-se que, quanto maior a constante de equilíbrio, maior a tendência de formação dos produtos da reação; portanto, como $K_4 > K_3 > K_2 > K_1$, pode-se afirmar que, quanto maior o número de átomos de cloro substituindo o átomo de hidrogênio, maior é a tendência de formação dos produtos;
- Observa-se que a variação do $\ln K$ com relação à variação de temperatura é menos sensível para os compostos com menos átomos de cloro. Isto é constatado pela comparação das curvas da constante de equilíbrio K_1 (CH_3Cl) e da constante de equilíbrio K_4 (CCl_4);
- O caráter exotérmico das reações é confirmado, haja vista que, em todos os casos, a constante de equilíbrio diminui o seu valor quando há um aumento de temperatura.

5.3 – Determinação da composição de equilíbrio

Com os resultados obtidos a partir da simulação das constantes de equilíbrio, podem-se determinar as concentrações de equilíbrio dos principais constituintes presentes no sistema reacional da oxicloração do metano.

Ao aplicar os valores das constantes de equilíbrio na Equação 54, 55, 56 e 57, observou-se que, em todos os casos, para uma conversão igual a 0,99999 de oxigênio, o que significaria uma reação que consumiu completamente o reagente limitante, as composições das principais espécies químicas (monoclorometano, diclorometano, triclorometano e tetraclorometano) envolvidas em cada equação seriam as seguintes:

Tabela 21 – Valores das frações molares dos componentes na produção do CH₃Cl.

Espécie	Equação	Valores
O ₂	$(1 - X_1)/(8 - X_1)$	0
HCl	$(2 - 2X_1)/(8 - X_1)$	0
CH ₄	$(5 - 2X_1)/(8 - X_1)$	0,429
CH ₃ Cl	$(2X_1)/(8 - X_1)$	0,286
H ₂ O	$(2X_1)/(8 - X_1)$	0,286

Tabela 22 – Valores das frações molares dos componentes na produção do CH₂Cl₂.

Espécie	Equação	Valores
O ₂	$(1 - X_2)/(8 - X_2)$	0
HCl	$(2 - 2X_2)/(8 - X_2)$	0
CH ₄	$(5 - X_2)/(8 - X_2)$	0,571
CH ₂ Cl ₂	$(X_2)/(8 - X_2)$	0,143
H ₂ O	$(2X_2)/(8 - X_2)$	0,286

Tabela 23 – Valores das frações molares dos componentes na produção do CHCl₃.

Espécie	Equação	Valores
O ₂	$(1 - X_3)/(8 - X_3)$	0
HCl	$(2 - 2X_3)/(8 - X_3)$	0
CH ₄	$[5 - (\frac{2}{3})X_3]/(8 - X_3)$	0,619
CHCl ₃	$[(\frac{2}{3})X_3]/(8 - X_3)$	0,095
H ₂ O	$(2X_3)/(8 - X_3)$	0,286

Tabela 24 – Valores das frações molares dos componentes na produção do CCl₄.

Espécie	Equação	Valores
O ₂	$(1 - X_4)/(8 - X_4)$	0
HCl	$(2 - 2X_4)/(8 - X_4)$	0
CH ₄	$[5 - (\frac{1}{2})X_4]/(8 - X_4)$	0,643
CCl ₄	$[(\frac{1}{2})X_4]/(8 - X_4)$	0,071
H ₂ O	$(2X_4)/(8 - X_4)$	0,286

Observa-se nas tabelas acima que, considerando o consumo total do reagente limitante, em todas as reações a composição da H_2O é constante e igual 0,286. A conversão média de metano obtida foi em torno de 57 %. Concordando com os valores obtidos nos cálculos da constante de equilíbrio que mostram uma tendência maior para a formação do CCl_4 (Figura 10), os cálculos da composição de equilíbrio mostram que o maior rendimento é previsto também para o CCl_4 .

5.4 – Caracterização dos catalisadores

5.3.1 – Composição química dos catalisadores

Os resultados da caracterização química dos catalisadores suportados em sílica através da técnica de espectrofotometria de fluorescência de raios X são apresentados na Tabela 25. Nesta Tabela, observam-se os percentuais experimentais de cobre e potássio nos catalisadores, como também a razão molar entre os mesmos.

Tabela 25 – Catalisadores para oxicloração suportados em sílica.

Catalisador	Cu % (mássico)	K % (mássico)	Cu/K (molar)
CuO/SiO_2	21,556	0	NA*
$CuCl.CuCl_2/SiO_2$	18,719	0	NA*
$CuCl.CuCl_2KCl/SiO_2$	14,987	9,917	0,929

*NA – Não aplicado.

A partir dos dados fornecidos pela composição química, pode-se afirmar o método utilizado para atingir a relação de $Cu/K = 1$ foi satisfatório, tendo em vista que a relação obtida experimentalmente foi de 0,929, caracterizando um desvio de, aproximadamente, 7,1%.

5.3.2 – Análise termogravimétrica (TG)

➤ Caracterização do catalisador CuO/SiO_2

Observa-se, na Figura 11, duas regiões distintas. Na primeira região (A), entre 300 - 450 K, há uma variação de massa referente à perda de água adsorvida no material. Na região B, acima de 450 K, a perda de massa refere-se à liberação de impurezas, por exemplo, íons sulfato.

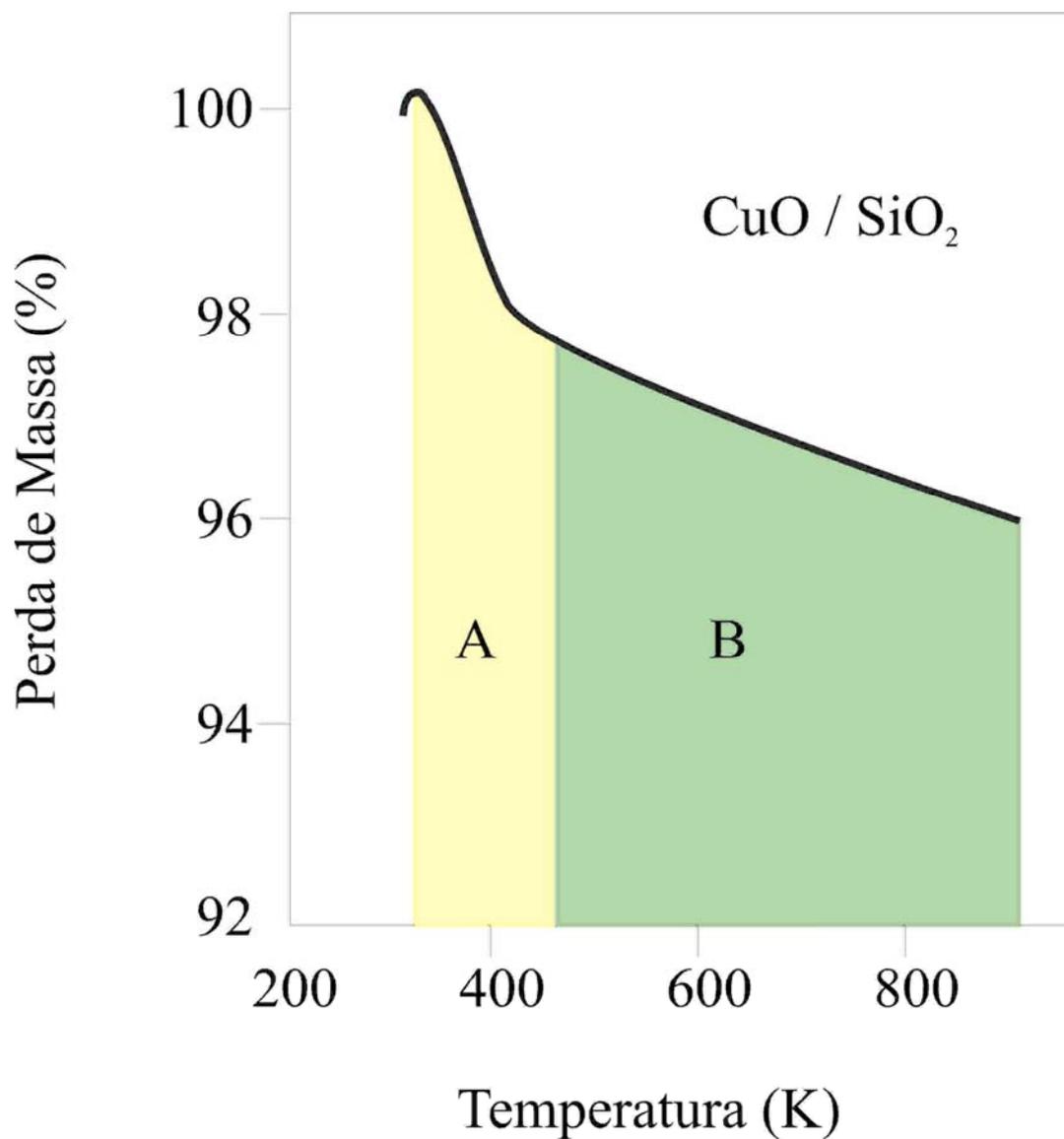


Figura 10 – Curva termogravimétrica do CuO/SiO₂.

➤ Caracterização do catalisador $\text{CuCl}\cdot\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$

Na Figura 12, observam-se três regiões distintas: a região A (300 – 450 K) representa uma perda de massa devido à água adsorvida no material; a região B (450 – 700 K) corresponde à perda de massa do primeiro átomo de cloro do CuCl_2 ; o segundo átomo de cloro é perdido na região C (700 – 900 K).

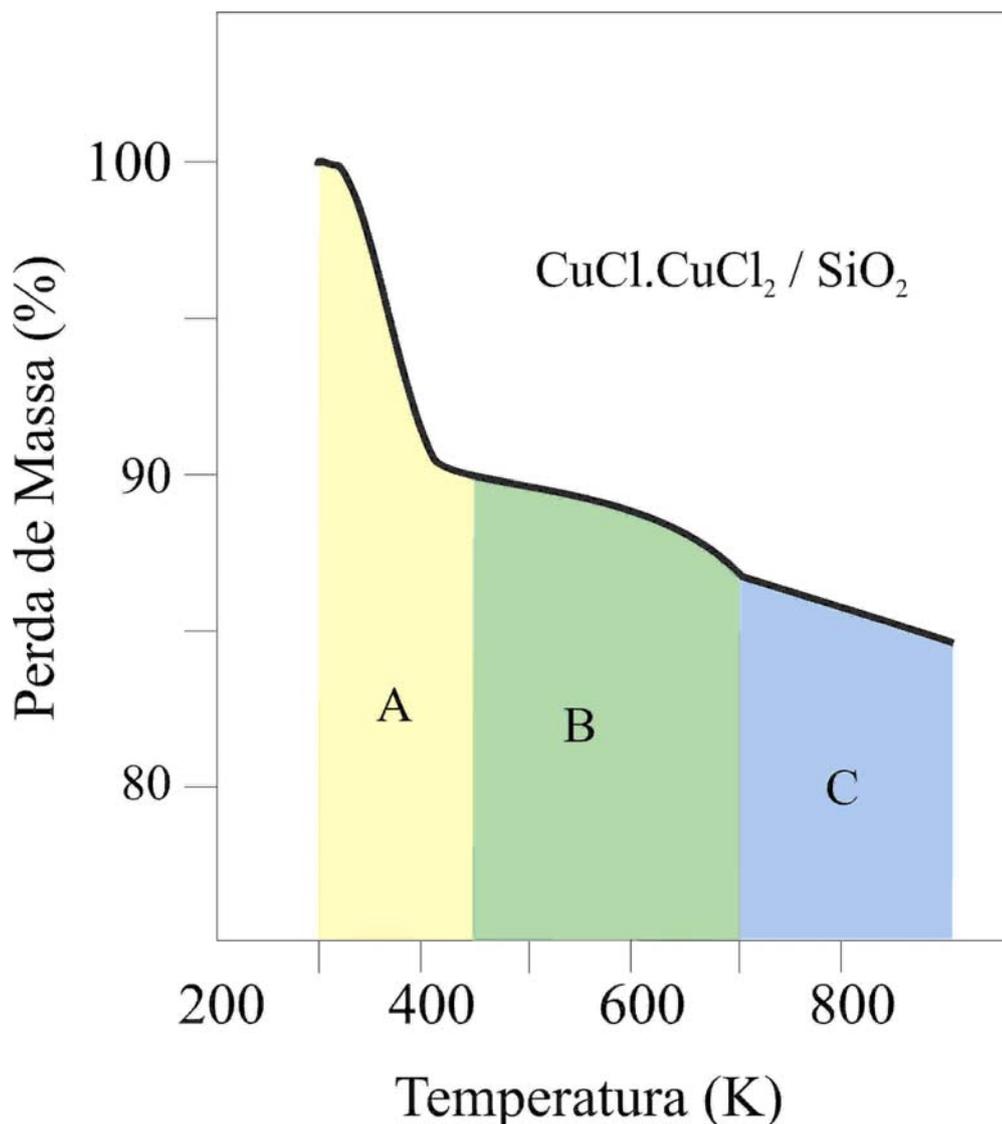


Figura 11 – Análise termogravimétrica do $\text{CuCl}\cdot\text{CuCl}_2/\text{SiO}_2$.

Na Figura 12, observa-se um declive mais acentuado na região A, com maior perda de massa, do que no catalisador CuO/SiO_2 . Isto se deve ao fato da existência de átomos de cloro que, em virtude das interações intermoleculares do tipo dipolo permanente, atraem mais átomos de água presentes na atmosfera, fato este que indica que o catalisador é hidrofílico.

➤ Caracterização do catalisador $\text{CuCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl} / \text{SiO}_2$

Na Figura 13, observam-se três regiões distintas: a região A (300 – 450 K) representa uma perda de massa devido à água adsorvida no material; a região B (450 – 700 K) corresponde à perda de massa do primeiro átomo de cloro do CuCl_2 ; o segundo átomo de cloro é perdido na região C (700 – 900 K). Neste catalisador, observa-se que as regiões B e C apresentam uma maior inclinação da curva de perda de massa. Isto indica a ação do promotor no catalisador, que facilita a liberação dos radicais de cloro para a fase gasosa.

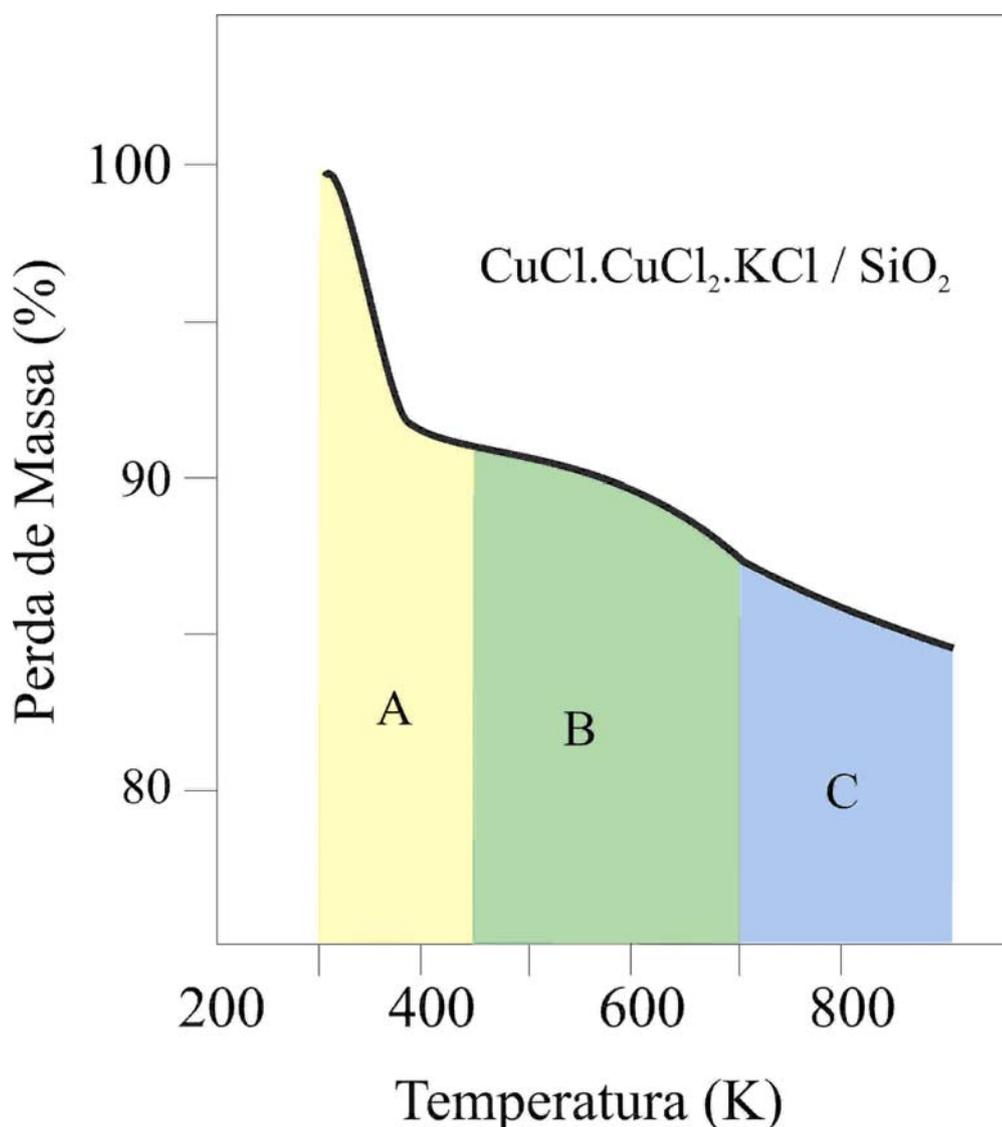


Figura 12 – Análise termogravimétrica do $\text{CuCl} \cdot \text{CuCl}_2 \cdot \text{KCl} / \text{SiO}_2$.

5.3.3 – Análise térmica diferencial (DTA)

➤ Caracterização do catalisador CuO/SiO_2

Na Figura 14, observa-se um evento endotérmico significativo que está relacionado a uma variação de sinal provocada pela perda de água adsorvida no material. No equipamento no qual o teste foi realizado, os sinais endotérmicos são representados por um pico invertido (vale), enquanto as variações exotérmicas são representadas por um pico tradicional.

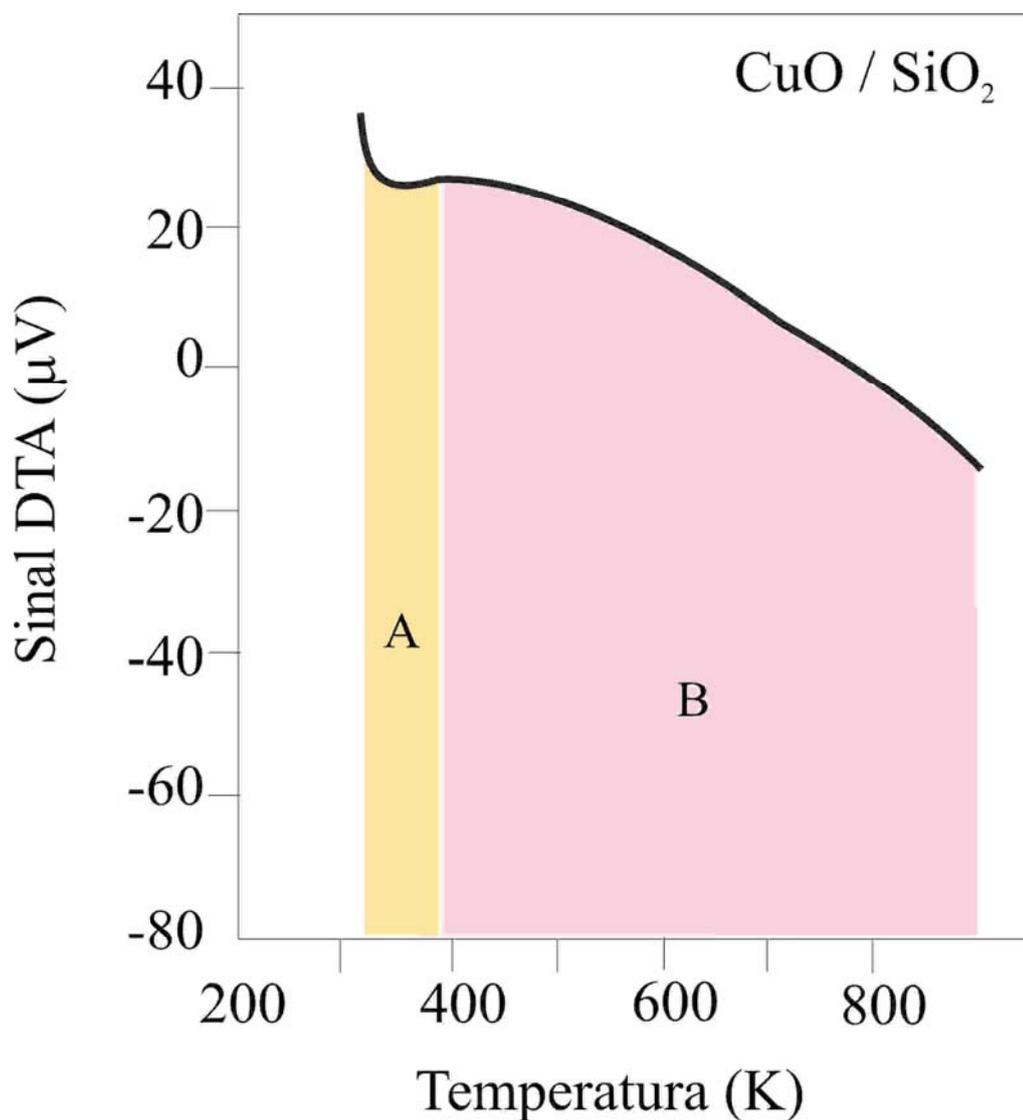


Figura 13 – Análise térmica diferencial do CuO/SiO_2 .

➤ $\text{CuCl.CuCl}_2/\text{SiO}_2$

Na Figura 12, observa-se que o pico de dessorção de água é mais intenso e definido que no catalisador CuO/SiO_2 , o que está relacionado com a quantidade de água que no caso do $\text{CuCl.CuCl}_2/\text{SiO}_2$, pelo fato de ser polar, é maior. O evento caracterizado pela região B está relacionado com a liberação do cloro para a fase gasosa.

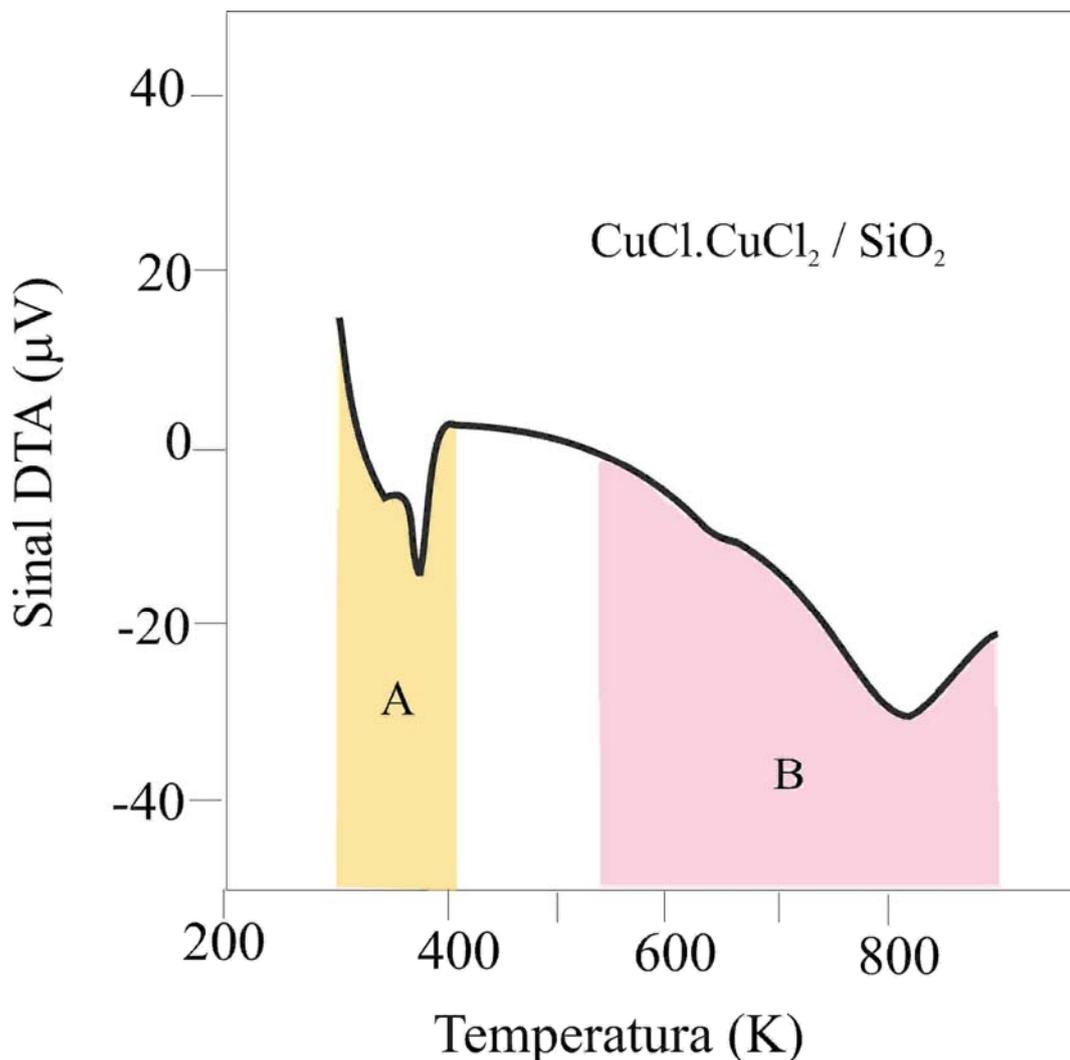


Figura 14 – Análise térmica diferencial do $\text{CuCl.CuCl}_2/\text{SiO}_2$.

Na Figura 12, observa-se a presença de dois picos na região de dessorção de água mais definidos que no catalisador CuO/SiO_2 . O primeiro vale está associado a moléculas fracamente adsorvidas (fisissorção), sendo, provavelmente, resultado de adsorção multicamada das moléculas de água. O segundo vale corresponde às moléculas que estão com interações intermoleculares mais fortes (quimissorção), o que significa que uma maior quantidade de energia foi utilizada para quebrar as ligações entre os átomos de cloro e os átomos da água.

➤ Caracterização do catalisador $CuCl.CuCl_2KCl/SiO_2$

Nesta Figura 16, observa-se que o pico de dessorção de água é menos intenso e definido que no catalisador $CuCl.CuCl_2.KCl/SiO_2$, o que está relacionado com a presença do promotor, que interage com os compostos clorados de cobre bloqueando, em algumas regiões, a interação entre a água e o $CuCl.CuCl_2$. Na região B, a presença do promotor facilita a liberação dos radicais de cloro, o que provoca uma atenuação no pico, tornando-o mais largo que no catalisador $CuCl.CuCl_2/SiO_2$.

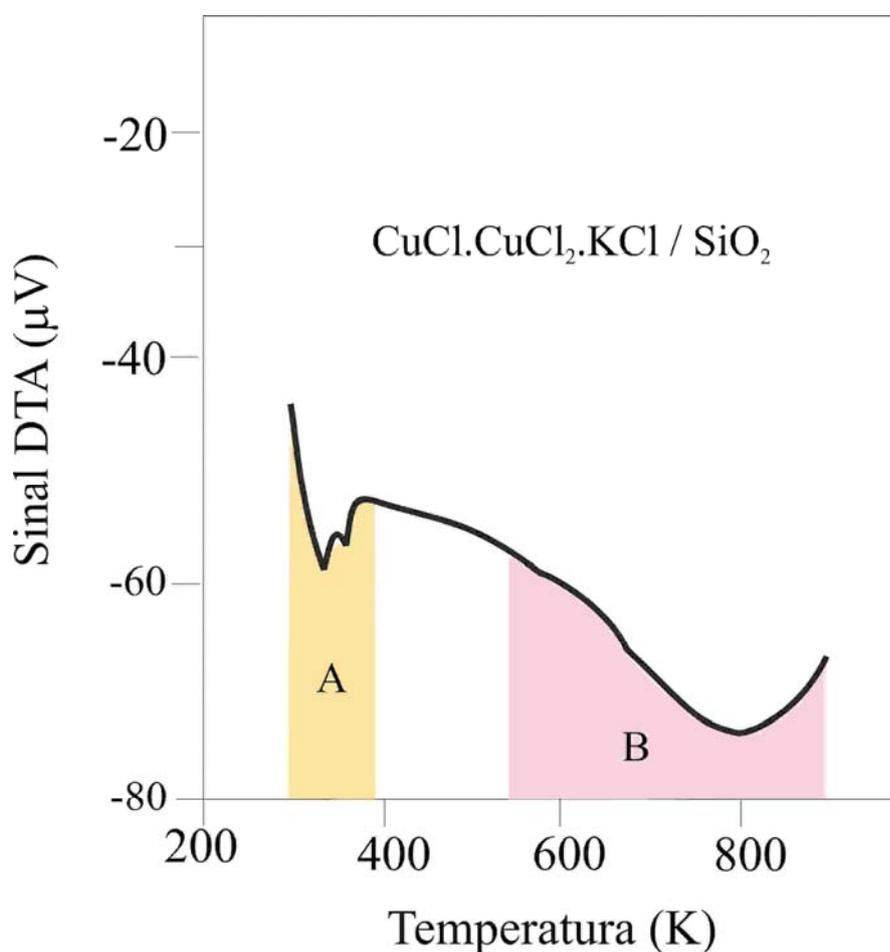


Figura 15 – Análise térmica diferencial do $CuCl.CuCl_2KCl/SiO_2$.

Este catalisador apresentou, na região A, uma menor definição dos vales que o catalisador $CuCl.CuCl_2/SiO_2$. Isto, provavelmente, decorre do fato do promotor (KCl) bloquear ou obstruir a adsorção entre as moléculas de água e do cloreto de cobre do catalisador. Apesar do promotor também apresentar moléculas de cloro, estas estão em menor quantidade, diminuindo os sítios ativos à adsorção e bloqueando uma parcela dos já existentes.

6. Conclusões

A análise do comportamento das constantes de equilíbrio das reações de formação dos clorometanos fornece as seguintes conclusões sobre o sistema e o método de cálculo utilizado:

- Primeiramente, pode-se afirmar que, mesmo com a consideração de que o sistema era formado por gases ideais, o método de cálculo foi adequado visto que os resultados obtidos para a constante de equilíbrio da reação e obtenção do monoclorometano encontravam-se dentro da faixa encontrada na literatura.
- Confirmou-se o caráter exotérmico das reações e sua tendência ao não estabelecimento do equilíbrio, visto que, em todos os casos, a conversão da reação tende à unidade, caracterizando todo o consumo do reagente limitante.

A análise dos dados das Tabelas 21, 22, 23 e 24, que apresentam as composições de equilíbrio do sistema reacional, conduz às seguintes conclusões:

- As frações dos clorometanos não devem ultrapassar os valores calculados a partir do balanço de massa.
- Quanto maior o número de átomos de cloro substituindo o átomo de hidrogênio, menor é a composição do clorometano no equilíbrio, fato este esperado, já que as reações de produção dos clorometanos com mais de uma substituição de cloro são seqüenciais.

Com relação ao método de preparação dos catalisadores, pode-se afirmar que:

- A etapa de precipitação do cobre à sílica mostrou-se uma técnica muito precisa, desde que a quantidade de cobre que é desejada no catalisador não seja superior à relação estequiométrica entre o tetramino de cobre e os sítios ativos existente na sílica ativada;
- A técnica de preparação através da umidade incipiente desenvolvida com o evaporador rotativo mostrou-se satisfatória, visto que a relação entre os metais cobre e potássio foi muito próxima ao valor expresso na literatura como ótimo;

Com relação às caracterizações dos catalisadores, pode-se afirmar que:

- A análise termogravimétrica e a análise térmica diferencial confirmaram a ação do promotor KCl de facilitar a liberação dos radicais de cloro do catalisador na faixa de temperatura entre 600 e 800 K;
- Não foi evidenciada, através dos métodos empregados para caracterização, a antecipação do ponto de fusão da mistura salina provocada pela utilização do promotor, conforme discutido no capítulo do estado da arte. Isto pode ser explicado pela diferença entre os métodos de preparação do catalisador deste trabalho (umidade incipiente) e o da literatura (Garcia e Resasco, 1989), que utilizou por impregnação seqüencial e co-impregnação;
- Diante dos dados obtidos, provavelmente o catalisador que terá melhor resposta reacional será o que apresenta o promotor KCl na sua formulação.

Com relação ao equipamento montado, pode-se afirmar que:

- Em testes preliminares (processo de dosagem), o detector utilizado, PDD, mostra-se seletivo para os compostos clorados, capturando informações na ordem de ppb;
- O programa de captura de dados elaborado pelo Leopoldo Oswaldo em LABVIEW mostrou-se excelente, permitindo, inclusive, a exportação dos dados para o MS Excel.

Diante de todos esses pontos, pode-se afirmar que o DEQ-UFRN, em parceria com o CTGÁS, terá, como fruto deste trabalho, um sistema reacional otimizado, automatizado e resistente à corrosão, conferindo confiabilidade na operação e segurança para os pesquisadores que porventura venham a utilizá-lo.

7. Sugestões e Perspectivas de Trabalhos Futuros

A realização desse trabalho possibilitou sugerir o desenvolvimento dos seguintes trabalhos futuros:

- Validação do estudo termodinâmico através da comprovação dos valores da composição de equilíbrio teóricos dos constituintes da reação com os valores obtidos experimentalmente.
- Estudo das influências do teor de cobre e de KCl sobre as características estruturais e na atividade.
- Teste da atividade dos catalisadores na reação de oxicloração do metano e do gás natural utilizando o reator de leito fixo proposto no presente trabalho.

8. Bibliografia

- Caprara, G.; Montorsi, G. e Lo Vetere, G. Clorurazone ossidativa Del metano. La Chimica e L'Industria, vol. 50, p. 200, 1968;
- Chakravarty, D.; Dranoff, J. S. AIChE Journal, vol 30, p. 45, 1984;
- Chu, P.; Dwyer, F. G.; U. S. Patent 4.513.092, 1985;
- Ciola, R.; Fundamentos da Catálise, USP / Moderna, 1ª Edição, 1981.
- Garcia, C. L.; Resasco, D. E. Effects of the support and the addition of a second promoter on potassium chloride – copper(II) chloride catalysts used in the oxychlorination of methane. Applied Catalysis, vol. 46, p. 251, 1989;
- Garcia, C. L.; Resasco, D. E. Promoter action of KCl on CuCl₂/SiO₂ catalysts used for oxyhydrochlorination of methane. Applied Catalysis, vol. 29, p. 55, 1987;
- Gregoire, J.H.C.; Germany Patent 2.351.898, 1972;
- Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical technology. Fourth edition, vol. 5, p. 1017, 1999;
- Levenspiel, O.; Engenharia das Reações Químicas; Edgard Blucher, 1ª Edição, 2000;
- Martinez-Alvarez, F.; U. S. Patent 3.655.789, 1972;
- Masini, J. J.; Verot, Y.; European Patent 128.818, 1984;
- Noceti, R. P.; U. S. Patent 4.769.504, 1988;
- Nubel, P. O.; U. S. Patent 5.087.779, 1992;
- Obrecht, R. P.; U. S. Patente 1.275.040, 1968;
- Ohtsuka, Y.; Tamai, Y. Oxychlorination of methane in the presence of molten metallic chlorides. Journal of Catalysis, vol. 51, p. 169, 1978;

- Perego, C; Villa, P. Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, vol 34, p. 281, 1997;
- Pieters, W. J. M. U. S.; Patent 4.123.389, 1978;
- Pyke, D. R.; Reid, R.; British Patent 2.095.244, 1982;
- Rozanov, V. N.; Gvozd, E. V.; Kernerman, V. A.; Svetlanov, E. B.; Truschechkina, M. A.; Treger, Y. A. Kinetics of the oxychlorination of methane in a reactor with a fluidized layer catalyst. Translated from *Kinetika i Kataliz*, vol. 30, nº 1, p. 148, 1989;
- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M.; *Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química*, LTC, 5ª Edição, 2000;
- Vlasenko, V. M.; Chernobrivets, V. L.; Copper-containing catalysts for oxidative chlorination of methane. *Russian Journal of Applied Chemistry*, vol 67, nº 10, Part 1, 1984;
- Xueju L.; Jie L.; Guangdong Z.; Kaiji Z.; Wenxing L.; Tiexin C.; Ethane oxychlorination over γ -Al₂O₃ supported CuCl₂-KCl-LaCl₃. *Catalysis Letters*, V. 100 No 3-4, April, 2005.