

"ESTUDO DA OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO
ETANOL A ÁCIDO ACÉTICO EM FASE
VAPOR"

*Este exemplar corresponde à redação final
da tese defendida por Paula Helena Fialade Santana
e aprovada pela comissão examinadora em 21/6/88*

11/88

A large, stylized handwritten signature in black ink, likely belonging to the examiner or supervisor mentioned in the text above.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
ÁREA DE ENGENHARIA MECÂNICA

"ESTUDO DA OXIDAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL A ÁCIDO ACÉTICO
EM FASE VAPOR"

AUTOR: MARIA HELENA ANDRADE SANTANA

ORIENTADOR: JOSÉ CLAUDIO MOURA

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP
como parte dos requisitos necessários para
obtenção do Grau de DOUTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA.

Campinas - SP - Brasil

Junho - 1988

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus amores
César, Guilherme, Cíntia

Aos meus pais e à memória do
grande amigo José S. Santana

ÍNDICE GERAL

	Página
Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Índice de Figuras	iv
Índice de Tabelas	xii
Nomenclatura	xiv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1 - Aplicações e Rotas de Produção do Ácido Acéti <u>co</u>	1
1.2 - Características e Objetivos	2
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 - Introdução	4
2.2 - Oxidação Direta do Etanol a Ácido Acético	4
2.3 - Seleção e Propriedades dos Materiais Catalíti <u>cos</u>	6
2.4 - Preparação de Catalisadores Sólidos	11
2.4.1 - As Rotas de Preparação	11
2.4.2 - A Rota de Impregnação	15
2.4.2.1 - Preparação dos Suportes	15
2.4.2.2 - Extrusão e Sinterização da Alu <u>mina</u>	16
2.4.2.3 - Impregnação	17
2.4.2.4 - Secagem	19
2.4.2.5 - Calcinação	19
2.4.2.6 - Ativação	20
2.4.3 - Propriedades e Caracterização dos Cata <u>lisadores</u>	21

	Página
2.5 - Interações Metal-Suporte	23
2.6 - Adsorção do Oxigênio em Catalisadores Metálicos	26
2.7 - Mecanismos de Oxidação	26
2.8 - Sistemática de Temkin para análise de Reações Heterogêneas	30
CAPÍTULO III - PREPARAÇÃO E TESTES DOS CATALISADORES	32
3.1 - Introdução	32
3.2 - Catalisadores	33
3.2.1 - Materiais	33
3.2.2 - Sistemática de Preparação	34
3.2.2.1 - Preparação dos Suportes	34
3.2.2.2 - Preparação da Espécie Ativa	36
3.2.2.3 - Caracterização dos Catalisadores	37
3.3 - Testes dos Catalisadores	39
3.3.1 - Materiais	39
3.3.2 - Condições Operacionais	39
3.3.3 - Estabilização dos Catalisadores	40
3.3.4 - Desempenho dos Catalisadores	40
3.4 - Resultados Experimentais e Discussão	42
3.4.1 - Efeito do Tratamento Térmico e do Sal Precursor	42
3.4.2 - Efeito do Suporte	52
3.5 - Resumo das Condições Seleccionadas para a Preparação do Catalisador de Paládio que Apresentou Melhor Desempenho	52
CAPÍTULO IV - INSTALAÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	58
4.1 - Instalação Experimental	58
4.1.1 - Sistema de Medida de Vazão	58
4.1.2 - Sistema de Alimentação de Reagentes	63

	Página
4.1.3 - Sistema de Reação	63
4.1.4 - Sistema de Amostragem e Análise dos Gases	66
4.1.5 - Técnicas de Operação	67
4.2 - Procedimentos Experimental	69
CAPÍTULO V - COLETA DOS DADOS CINÉTICOS E ANÁLISE DAS TENDÊNCIAS DE COMPORTAMENTO DA REAÇÃO	71
5.1 - Introdução	71
5.2 - Coleta dos Dados Cinéticos	71
5.2.1 - Ensaio em Branco	72
5.2.2 - Técnicas Experimentais	72
5.3 - Resultados Relativos à Análise das Tendências de Comportamento da Reação	73
5.3.1 - Ensaio Experimental	78
5.3.2 - Oxidação do Acetaldeído	78
5.3.3 - Oxidação do Ácido Acético	78
5.3.4 - Formação e Estabilidade do Acetato de Etila	79
5.3.5 - Análise da Formação Relativa do Acetaldeído e Ácido Acético	79
CAPÍTULO VI - INTERPRETAÇÃO E TRATAMENTO DOS DADOS CINÉTICOS	89
6.1 - Introdução	89
6.2 - Mecanismos e Equações para as Taxas de Reação	89
6.2.1 - Considerações sobre os Mecanismos de Reação	90
6.2.2 - Esquema Geral para a Oxidação do Etanol	91
6.2.3 - Rotas de Reação	91
6.2.4 - Equações para a Taxa Global de Reação	92
6.2.5 - Mecanismo 1 - Obtenção das Equações para as Taxas de Reação	93

	Página
6.2.5.1 - Etapas de Reação	93
6.2.5.2 - Hipóteses Admitidas	95
6.2.5.3 - Sistema de Equações	98
6.3 - Tratamento dos Dados Cinéticos	101
6.3.1 - Expressões para as Pressões Parciais dos Componentes do Sistema	104
6.3.2 - Simplificações	105
6.3.3 - Distribuição dos Produtos	107
6.3.4 - Estimação dos Parâmetros Cinéticos	108
6.4 - Apresentação dos Resultados	108
6.4.1 - Resultados Relativos à Equação da Taxa Global de Reação	108
6.4.2 - Resultados Relativos à Distribuição dos Produtos	116
6.4.3 - Resultados Relativos aos Mecanismos 2, 3, 4 e 5.	118
6.5 - Discussão dos Resultados	119
CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	138
7.1 - Conclusões	138
7.2 - Sugestões	139
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141
APÊNDICE I	149
APÊNDICE II	155
APÊNDICE III	157
APÊNDICE IV	159
APÊNDICE V	169

Agradecimentos

Gostaria de expressar o meu melhor agradecimento a:

- . Dr. José Claudio Moura, pela orientação e sugestões.
- . Dr. Maurício Prates C. Filho, pela atenção como orientador de programa na Engenharia Mecânica.
- . Dr. Saul G. d'Avila, pelo apoio e incentivo.
- . Dra. Gabriela Stangenhauz pela valiosa ajuda apresentando-me o sistema de programas SAS.
- . Dr. Evaristo Biscaia e Dr. Milton Mori, pela atenção na discussão do problema matemático.
- . Dr. Cesar C. Santana, que sempre esteve ao meu lado... meu melhor mestre, amigo e companheiro.
- . Prof^a Maria Teresa M. Rodrigues, pela ajuda no início do trabalho de computação.
- . Homero Steckelberg, Uriel A. Rosa, Vlamir Braga, pela colaboração nas várias fases do trabalho.
- . Tania L. Garcia, por ter datilografado este trabalho com eficiência e carinho.

À UNICAMP, através das áreas de Engenharia Química e Mecânica, pelo apoio científico e material para a realização deste trabalho.

À FINEP, pelo auxílio financeiro.

À CETEBRA, pela utilização do forno a gás e amostras de alumina.

RESUMO

Este trabalho é um estudo da oxidação catalítica do etanol a ácido acético, em fase vapor, usando catalisadores suportados à base de paládio.

Os catalisadores foram preparados a partir dos sais precursores cloreto e nitrato de paládio, e os suportes foram constituídos de alumina, dióxido de titânio e suas misturas.

A atividade dos materiais catalíticos foi testada para a reação de oxidação em instalação de bancada, contendo um reator tubular de leito fixo, imerso num banho de areia fluidizada com ar.

Os melhores resultados foram obtidos com os catalisadores que tiveram o nitrato de paládio como sal precursor da espécie ativa, impregnado em suporte de alumina com 20% em peso de dióxido de titânio. A decomposição e redução do metal sobre a superfície, foi feita através de tratamento térmico à 400°C e ativação com hidrogênio à 300°C.

A coleta de dados cinéticos foi feita na faixa de temperaturas de 120 a 180°C e razões molares oxigênio/etanol de 1 a 5, usando o catalisador que apresentou melhores resultados durante os testes.

Foram propostos mecanismos de reação e deduzidas equações para as taxas de reação utilizando-se as aproximações usuais em análises de dados cinéticos.

A validade dos mecanismos propostos foi testada com o conjunto de dados experimentais obtidos, e a estimação dos parâmetros cinéticos foi feita utilizando o sistema de programas SAS (Statistical Analysis Systems).

Os resultados obtidos demonstram a aplicabilidade da equação da taxa, na faixa de temperaturas de 120 a 165°C, proveniente de um mecanismo do tipo oxidação-redução, Redox, com adsorção dissociativa do oxigênio.

Para a predição da distribuição dos produtos, foram, propostas equações lineares empíricas que melhor representaram os dados experimentais.

ABSTRACT

The main objective of this study was to examine the vapor phase catalytic oxidation of ethanol conducting to acetic acid as main product by using palladium based support catalysts.

The starting salts for the catalysts preparation were the palladium nitrate and chloride, being the supports constituted by alumina, titanium dioxide and mixtures of both.

The catalytic materials activity was tested on a bench scale experimental set up involving a fixed bed tubular reactor immersed on an isothermic air-solid fluidized bed bath.

The best results were matched with the palladium nitrate as a precursor salt of the active species impregnated on the alumina support containing 20% of titanium dioxide.

The metal decomposing and reduction above the surface was done by thermal treatment at the temperature of 400°C followed by activation with hydrogen at 300°C.

The kinetic data measurements covered a temperature range from 120 to 180°C and a molar ratio of oxygen/ethanol from 1 to 5, being the data obtained with the material that exhibited the best results on the previous tests.

The usual kinetics analysis approximations were used to obtain the reactor rate equations from proposed mechanisms. The validity of the mechanisms were tested using the whole set of experimental data and the statistical software SAS (Statistical Analysis Systems) in order to estimate the kinetic parameters from the reaction.

The results showed the applicability of the proposed rate equation on the temperature range from 120 to 165°C. This equation resulted from a oxidation-reduction mechanism with a dissociative oxygen adsorption.

Empirical linear equations based on best fitting of experimental data was proposed to predict the product distribution.

Índice de Figuras

<u>Figura</u>	<u>Título</u>	<u>Página</u>
2.1	Sistemática geral para o projeto de catalisadores heterogêneos	7
2.2	Atividades relativas dos metais nobres do grupo VIII para a oxidação do etileno à 130°C e propileno à 150°.	9
2.3	Requisitos de um catalisador ideal	12
2.4	Esquema do mecanismo Redox para a oxidação catalítica do etileno	29
3.1	Fotografia feita em microscópio eletrônico de varredura de uma partícula do catalisador de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ suportado em Al_2O_3 com 20% de TiO_2	38
3.2	Fotografia de outra região da mesma partícula de catalisador	38
3.3	Curva típica da primeira estabilização da atividade catalítica	41
3.4	Efeito do tratamento térmico usado na preparação do catalisador, sobre as frações de conversão do etanol em ácido acético e produtos acéticos em função da temperatura de reação para o sal precursor PdCl_2	44

- 3.5 Efeito do tratamento térmico usado na preparação do catalisador sobre os rendimentos em ácido acético e produtos acéticos em função da temperatura de reação para o sal precursor PdCl_2 45
- 3.6 Efeito do tratamento térmico usado na preparação do catalisador sobre as frações de conversão do etanol em ácido acético e produtos acéticos em função da temperatura de reação para o sal precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 46
- 3.7 Efeito do tratamento térmico usado na preparação do catalisador sobre os rendimentos em ácido acético e produtos acéticos em função da temperatura de reação para o sal precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 47
- 3.8 Efeito do tratamento térmico usado na preparação do catalisador sobre as frações de conversão do etanol em acetaldeído e acetato de etila em função da temperatura de reação para o sal precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 48
- 3.9 Efeito do tratamento térmico usado na preparação do catalisador sobre as frações de conversão do etanol em acetaldeído e acetato de etila em função da temperatura de reação para o sal precursor PdCl_2 49

- 3.10 Efeito do sal precursor sobre as frações de conversão do etanol em ácido acético e produtos acéticos em função da temperatura de reação para o tratamento térmico à 400°C 50
- 3.11 Efeito do sal precursor sobre os rendimentos em ácido acético e produtos acéticos em função da temperatura de reação para o tratamento térmico à 400°C 51
- 3.12 Efeito do sal precursor sobre as frações de conversão do etanol em acetaldeído e acetato de etila em função da temperatura térmica à 400°C 53
- 3.13 Efeito do suporte sobre as frações de conversão do etanol em ácido acético e produtos acéticos em função da temperatura de reação para o sal precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e tratamento térmico à 400°C 54
- 3.14 Efeito do suporte sobre os rendimentos em ácido acético e produtos acéticos em função da temperatura de reação para o sal precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e tratamento térmico à 400°C 55
- 3.15 Efeito do suporte sobre as frações de conversão do etanol em acetaldeído e acetato de etila, em função da temperatura de reação para o sal precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e tratamento térmico à 400°C 56

		Página
4.1	Diagrama de blocos da instalação	59
4.2	Fluxograma da instalação	60
4.3	Esquema do medidor capilar	62
4.4	Esquema do conjunto de saturadores	64
4.5	Sistema de reação	65
4.6	Cromatograma típico da análise dos gases na saída do sistema	68
5.1	Rendimento global de acetaldeído e ácido acético em função da conversão total à temperatura de 120°C	80
5.2	Rendimento global de acetaldeído e ácido acético em função da conversão total à temperatura de 150°C	81
5.3	Rendimento global em acetaldeído e ácido acético em função da conversão total à temperatura de 165°C	82
5.4	Rendimento global em acetaldeído e ácido acético em função da conversão total à temperatura de 180°C	83
5.5	Frações de conversão do etanol em acetaldeído e ácido acético em função do tempo espacial modificado, à temperatura de 120°C	84
5.6	Frações de conversão do etanol em acetaldeído e ácido acético em função do tempo espacial modificado à temperatura de 150°C	85

5.7	Frações de conversão do etanol em acetaldeído e ácido acético em função do tempo espacial modificado à temperatura de 165°C	86
5.8	Frações de conversão do etanol em acetaldeído e ácido acético em função do tempo espacial modificado à temperatura de 180°C	87
6.1	Esquema do processo de oxidação/redução	95
6.2	Conversão total do etanol em função do tempo espacial modificado à temperatura de 120°C	110
6.3	Conversão total do etanol em função do tempo espacial modificado à temperatura de 150°C	111
6.4	Conversão total do etanol em função do tempo espacial modificado à temperatura de 165°C	112
6.5	Conversão total do etanol em função do tempo espacial modificado à temperatura de 180°C	113
6.6	Comportamento dos parâmetros cinéticos K_1 e k_3 com a temperatura	114
6.7	Comportamento dos parâmetros K_2 e K_{10} com a temperatura	115
6.8	Fração de conversão do etanol em produtos acéticos em função da sua conversão total à temperatura de 120°C	121

6.9	Fração de conversão do etanol em ácido acético em função da sua fração de conversão em produtos acéticos à temperatura de 120°C	122
6.10	Soma das frações de conversão do etanol em acetaldeído e acetato de etila em função da sua fração de conversão em produtos acéticos à temperatura de 120°C	123
6.11	Fração de conversão do etanol em dióxido de carbono em função da sua conversão total à temperatura de 120°C	124
6.12	Fração de conversão do etanol em produtos acéticos em função da sua conversão total de etanol à temperatura de 150°C	125
6.13	Fração de conversão do etanol em ácido acético em função da sua fração de conversão em produtos acéticos à temperatura de 150°C	126
6.14	Soma das frações de conversão do etanol em acetaldeído e acetato de etila em função da sua fração de conversão em produtos acéticos à temperatura de 150°C	127
6.15	Fração de conversão do etanol em dióxido de carbono em função da sua conversão total à temperatura de 150°C	128

6.16	Fração de conversão do etanol em produtos acéticos em função da sua conversão total de etanol à temperatura de 165°C.	129
6.17	Fração de conversão do etanol em ácido acético em função da sua fração de conversão em produtos acéticos à temperatura de 165°C	130
6.18	Soma das frações de conversão do etanol em acetaldeído e acetato de etila em função da sua fração de conversão em produtos acéticos à temperatura de 165°C	131
6.19	Fração de conversão do etanol em dióxido de carbono em função da sua conversão total do etanol à temperatura de 165°C	132
6.20	Fração de conversão do etanol em produtos acéticos em função da sua conversão total de etanol à temperatura de 180°C	133
6.21	Fração de conversão do etanol em ácido acético em função da sua fração de conversão em produtos acéticos à temperatura de 180°C	134
6.22	Soma das frações de conversão do etanol em acetaldeído e acetato de etila em função da sua fração de conversão em produtos acéticos à temperatura de 180°C	135

		Página
6.23	Fração de conversão do etanol em dióxido de carbono em função da sua conversão total à temperatura de 180°C	136
6.24	Comparação entre as conversões experimentais e preditas pelo mecanismo 1 nas temperaturas de 120°C, 150°C e 165°C.	137
6.25	Gráfico de resíduos associados às conversões preditas pelo mecanismo 1, às temperaturas de 120, 150 e 165°C.	137a

Índice de Tabelas

<u>Número</u>	<u>Título</u>	<u>Página</u>
2.1	Seleção de espécies catalíticas	8
2.2	Operações constituintes das principais rotas usadas na preparação de catalisadores sólidos	13
2.3	As especificações principais de um catalisador	22
3.1	Áreas específicas dos suportes	37
5.1	Dados coletados à temperatura de 120°C	74
5.2	Dados coletados à temperatura de 150°C	75
5.3	Dados coletados à temperatura de 165°C	76
5.4	Dados coletados à temperatura de 180°C	77
6.1	Equações para a taxa global de reação	92
6.2	Etapas de reação e números estequiométricos para o mecanismo 1	94
6.3	Valores estimados para os parâmetros da equação da taxa global de reação	109

		Página
6.4	Equação do tipo Arrhenius para os parâmetros K_1 , K_2 , k_3 , e K_{10}	116
6.5	Equações empíricas para a predição da distribuição dos produtos nas temperaturas de 120 e 150°C	117
6.6	Equações empíricas para a predição da distribuição dos produtos nas temperaturas de 165 e 180°C	118
A4.1	Etapas de reação e números estequiométricos para o mecanismo 2	160
A4.2	Etapas de reação e números estequiométricos para o mecanismo 3	162
A4.3	Etapas de reação e números estequiométricos para o mecanismo 4	166

Nomenclatura

- A - Etanol
- Ac - Produtos acéticos (acetaldeído + ácido acético + acetato de etila)
- B - Acetaldeído
- C - Ácido acético
- D - Acetato de etila
- D_c - Diâmetro do capilar
- E - Dióxido de carbono
- F_i - Taxa de alimentação da espécie i , mol/h
- F' - Vazão total na alimentação mol/h
- F - Vazão volumétrica total na alimentação, Nl/min
- k_n - Constante da taxa de reação correspondente à etapa n do mecanismo
- K_n - Constante de equilíbrio para a adsorção ou dessorção correspondente à etapa n do mecanismo
- k_j - Parâmetros cinéticos
- L - Comprimento do tubo capilar, cm
- N - Número total de espécies adsorvidas
- $N(p)$ - p 'ésima rota de reação
- O - Oxigênio
- P_j - Pressão parcial do componente j na fase gasosa
- Q - Vazão volumétrica de ar, cm^3/s
- R - Razão molar oxigênio/etanol na alimentação
- R' - Razão molar ar/etanol na alimentação
- $(-r_i)$ - Taxa de consumo do componente i por reação química, mol de reagente i
h.g de catalisador

- r - Taxa total de consumo de etanol por reação química, mol de etanol reagente
h.g de catalisador
- r_j - Taxa de consumo de etanol para a formação do componente j por reação química, mol de etanol reagente
h.g de catalisador
- W/F' - Tempo espacial modificado, g de catalisador . h
mol de mistura reagente
- W/F - Tempo espacial modificado, g de catalisador . min
Nl de mistura reagente
- X - Conversão total de etanol
- X_j - Fração de conversão do etanol no componente j
- Y_i - Fração molar do etanol na alimentação
- Z - Sítio ativo ou sítio ativo reduzido
- jZ - Sítio ativo ocupado pelo componente j
- H_2OZ - Sítio ativo coberto pela água
- H_2ZO^* - Água de hidratação
- ZO - Sítio ativo ocupado pelo oxigênio dissociado ou sítio
ativo oxidado
- ZO_2 - Sítio ativo ocupado pelo oxigênio molecular
- $[Z]$ - Fração de sítios ativos vazios ou fração de sítios
ativos reduzidos
- $[ZO]$ - Fração de sítios ativos ocupados pelo oxigênio disso
ciado ou fração de sítios ativos oxidados
- $[ZO_2]$ - Fração de sítios ativos ocupados pelo oxigênio mole
cular
- $[jZ]$ - Fração de sítios ativos, ou de sítios ativos reduzi
dos ocupado pelo componente j

[jZO] - Fração de sítios ativos oxidados ocupados pelo componente j

[H₂OZ]- Fração de sítios ativos ocupado pela água

a, a', a'', a''', b, b', b'', b''' - coeficientes das equações lineares empíricas

ϕ_j - Rendimento global do componente j na transformação

ϕ_j - Rendimento instantâneo do componente j na transformação

μ - Viscosidade do ar, cp

ν_n - Número estequiométrico correspondente à etapa n do mecanismo

δ $\Sigma (\Delta X - \Delta \hat{X})^2$

Subscritos

A - Etanol

B - Acetaldeído

C - Ácido acético

D - Acetato de etila

E - Dióxido de carbono

O - Oxigênio

j - Componente

p - número que indica rota de reação

n - número que indica etapa de reação

i - componente de referência

Superscritos

- símbolo que representa medida experimental

- símbolo que representa média aritmética dos valores

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO GERAL

1.1 - Aplicações e Rotas de Produção do Ácido Acético

O ácido acético é de grande importância na indústria química, por abranger um campo muito vasto de aplicações. É matéria-prima para obtenção de vários produtos de interesse comercial, tais como acetato de vinila, acetato de celulose, anidrido acético, ácido tereftálico (TPA), dimetiltereftalato (DMT), acetanilina, acetato de amônia, ácido monocloroacético, etc. Dêle provêm os intermediários para a fabricação de plásticos, detergentes, tintas, borrachas, solventes, fibras têxteis, e produtos farmacêuticos. Além disso, o ácido acético tem importantes aplicações na indústria alimentícia como acidulante, e na conservação de alimentos.

Os processos desenvolvidos para a sua produção, seguem geralmente a rota alcoolquímica por meio de processos bioquímicos e químicos em fase líquida.

Os principais processos químicos de produção do ácido acético são: (1)

1 - Oxidação do acetaldeído.

Processo usado no Brasil em fase líquida, tendo como catalisador o acetato de manganês. O rendimento é de 95%, sendo mais conhecidos os processos da Hoechst e da Rhone Poulenc.

2 - Oxidação de sec-butanol, com rendimento de 80%.

3 - Oxidação direta do etanol com ar, com rendimento de 90%.

4 - Carboxilação do metanol, com rendimento de 80%.

5 - Oxidação do n-butano

6 - Oxidação do n-buteno

7 - Oxidação catalítica do etileno, processo da Halcon International.

No Brasil, as empresas produtoras são: Butilamil, Oxiteno, Cloroetil, Usina Victor Sense, e Rhodia em São Paulo, The Sidney Ross no Rio de Janeiro, e a Elekeiroz do Nordeste em Pernambuco.

A oxidação direta do etanol em fase vapor, processo 3, constitui uma alternativa importante, porque através da utilização de materiais de caráter fortemente oxidante, é possível a obtenção do ácido acético com rendimento elevado, eliminando uma etapa intermediária do processo que é a produção de acetaldeído. Esse processo, ainda não encontra-se em escala industrial, e as informações existentes sobre o comportamento do seu sistema reativo são limitadas, e encontram-se registradas somente em formas de patentes.

Os catalisadores adequados são os metais nobres, geralmente depositados em suportes inertes, ou contendo promotores da reação. Esses catalisadores para uso industrial ou de laboratório são importados, o que torna desejável aumentar a viabilização do processo de produção dessa classe de novos materiais no país.

1.2 - Características e Objetivos

Este trabalho, é uma contribuição ao estudo do sistema reativo do processo de oxidação direta do etanol a ácido acético em fase vapor, em escala de laboratório.

Os objetivos principais consistiram na preparação e testes de desempenho dos catalisadores sólidos à base de paládio, seleção da faixa operacional, coleta e interpretação dos dados cinéticos.

Para atingir os objetivos citados, foram realizados ensaios experimentais, e feita a interpretação e o tratamento dos dados obtidos.

Os ensaios experimentais compreenderam as seguintes etapas:

- Preparação de catalisadores sólidos à base de paládio em suportes de alumina e dióxido de titânio.

- Montagem de instalação para testes de catalisadores e obtenção de dados cinéticos.

- Testes dos catalisadores no meio reativo, e determinação da faixa operacional ótima.

- Coleta de dados cinéticos usando um catalisador selecionado dentre aqueles que foram preparados.

- Experimentos qualitativos com o objetivo de esclarecer algumas etapas do mecanismo de reação.

A interpretação e tratamento de dados, consistiu das etapas de:

- Avaliação do desempenho dos catalisadores no meio reativo, utilizando os dados de conversão e rendimento em função da temperatura de operação.

- Proposição de mecanismos de reação, obtenção das equações da taxa e estimação dos parâmetros utilizando os dados cinéticos coletados.

Os resultados deste estudo, são apresentados nos capítulos subsequentes em quatro partes distintas, tal como foi feito durante a sua elaboração: Preparação e testes de catalisadores, Coleta dos dados cinéticos, Proposição de mecanismos de reação, Interpretação e tratamento dos dados experimentais.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Introdução

O estudo de um sistema reativo partindo da preparação do catalisador até a interpretação dos dados cinéticos, compreende um número grande de aspectos a serem tratados, cuja revisão bibliográfica é extensa e diversificada.

Aqui, serão apresentadas somente as informações específicas, contidas na literatura sobre a reação em questão e a bibliografia de caráter geral mais ligada aos aspectos abordados.

2.2 - Oxidação direta do Etanol a Ácido Acético

A rota de obtenção direta do ácido acético a partir do etanol, foi tratada inicialmente em 1928 com o trabalho de Goldschmidt (2).

O processo foi conduzido em fase vapor, utilizando como catalisador fios de prata e prata metálica suportada em asbestos. A faixa ótima de temperaturas situou-se entre 380 e 440°C, e o seu controle foi feito através da velocidade da mistura gasosa reagente. Essas temperaturas, são favoráveis à ocorrência de reações secundárias de polimerização, que devem ser evitadas através do resfriamento rápido dos produtos após passarem pelo leito catalítico.

Outros processos em fase vapor, operaram na faixa de temperaturas de 285 a 400°C, usando catalisadores constituídos de óxidos de Mn, Co, Ni, Fe, Zr, em suportes de CuO , Al_2O_3 ou carbonatos alcalinos terrosos (3), CaCO_3 com Fe_2O_3 (4), vanadato suportado em sílica-gel (5), cobre suportado em alumina com dióxido de titânio como promotor (6), e óxidos de vários metais (7).

Todos esses processos também apresentaram como desvantagens a necessidade de temperaturas elevadas de reação e o perigo de polimerização dos produtos, com consequentes per-

das apreciáveis nos rendimentos.

Para contornar essas dificuldades, surgiram na década de 1950 os processos em fase líquida, que requeriam temperaturas bem mais baixas porém necessitavam de um meio de reação alcalino para obtenção do ácido acético.

Uma consequência da presença do meio básico, é a produção de acetato de sódio, trazendo com isso a desvantagem associada à necessidade de uma etapa adicional no processo, destinada à transformação do acetato em ácido acético.

Em 1970, a "National Distillers and Chemical Corporation" patenteou o processo de fabricação de ácido acético a partir do etanol, em fase vapor, com catalisadores sólidos à base de paládio (8). Esse processo tem como principais vantagens a exclusão do material alcalino do meio reacional, e a operação na faixa de temperaturas de 90 a 130°C.

O processo caracteriza-se pelo uso de catalisadores contendo paládio metálico, suas ligas ou soluções sólidas, em suportes de alumina e zircônio. A espécie ativa, com um teor do metal de 0,001 a 5% em peso em relação do suporte, deve ser dispersa no sólido com penetração moderada, requerendo para isso suportes com área específica variando entre 5 a 200 m²/g. O catalisador pode conter promotores na forma de óxidos, carbonatos e acetatos dos grupos do cobre, mercúrio, césio, zinco, magnésio, tálio, estanho, vanádio, cromo, manganês, tório, molibdênio, tungstênio, urânio, níquel, cobalto ou ferro, em proporção de até 50% do peso do suporte.

Os melhores resultados foram obtidos com catalisador contendo 2% em peso de paládio metálico suportado em alumina, operando à temperaturas de 100 e 125°C. As conversões obtidas por passo foram de 60 a 75% em ácido acético, 2,5 a 3% em acetaldeído e 6 a 7% em dióxido de carbono.

Yung-Fang (9), estudou a oxidação total do etanol na faixa de temperaturas de 100 a 450°C. Foram usados catalisadores de Pt, Pd, Rh, Ag, e óxidos de metais de transição como CuO, Mn₂O₃, CuCr₃O₄, Co₃O₄, Cr₂O₃, Fe₂O₃, V₂O₅, NiO, todos suportados em Al₂O₃ ou ZrO₂.

Para os metais, a ordem de atividade encontrada para

a oxidação total do etanol, foi a seguinte:



2.3 - Seleção e Propriedades dos Materiais Catalíticos

Os materiais catalíticos caracterizam-se como possuidores de sítios ativos, distribuídos numa estrutura particular que lhes confere atividade e especificidade para um determinado grupo de transformações químicas.

O desenvolvimento de novos conceitos em catálise, e a procura de um entendimento melhor do modo de atuação dos catalisadores nas reações, através de estudos de superfícies, conduziram ao estabelecimento de sistemáticas de seleção desses materiais cujo objetivo é o de colocar em base científica o projeto de catalisadores sólidos.

Trimm(10), apresenta uma sistemática geral para a seleção de catalisadores, cujo esquema é apresentado na Figura 2.1. Essa sistemática, pode ser aplicada tanto no desenvolvimento de novos catalisadores, como no aperfeiçoamento de catalisadores já em uso.

O ponto de partida para o projeto, requer o estabelecimento na forma de reações químicas das rotas mais atrativas, baseadas em cálculos termodinâmicos e fatores econômicos. A seleção de espécies ativas, constitui o requisito primário no projeto de catalisadores, embora as informações sobre a estrutura e propriedades de superfície das espécies ativas sejam limitadas pela complexidade da caracterização. Geralmente, são estabelecidos padrões de atividades para classes de materiais que catalisam reações do mesmo tipo, e a análise desses padrões constitui a maneira mais simples de identificar espécies ativas.

Ao lado dos padrões de atividades, é possível uma previsão das espécies ativas baseada na análise dos calores de adsorção dos reagentes, do tipo de orbital que toma parte nas ligações, e na comparação dos comprimentos das ligações das espécies adsorvidas com os parâmetros cristalinos do catalisador.

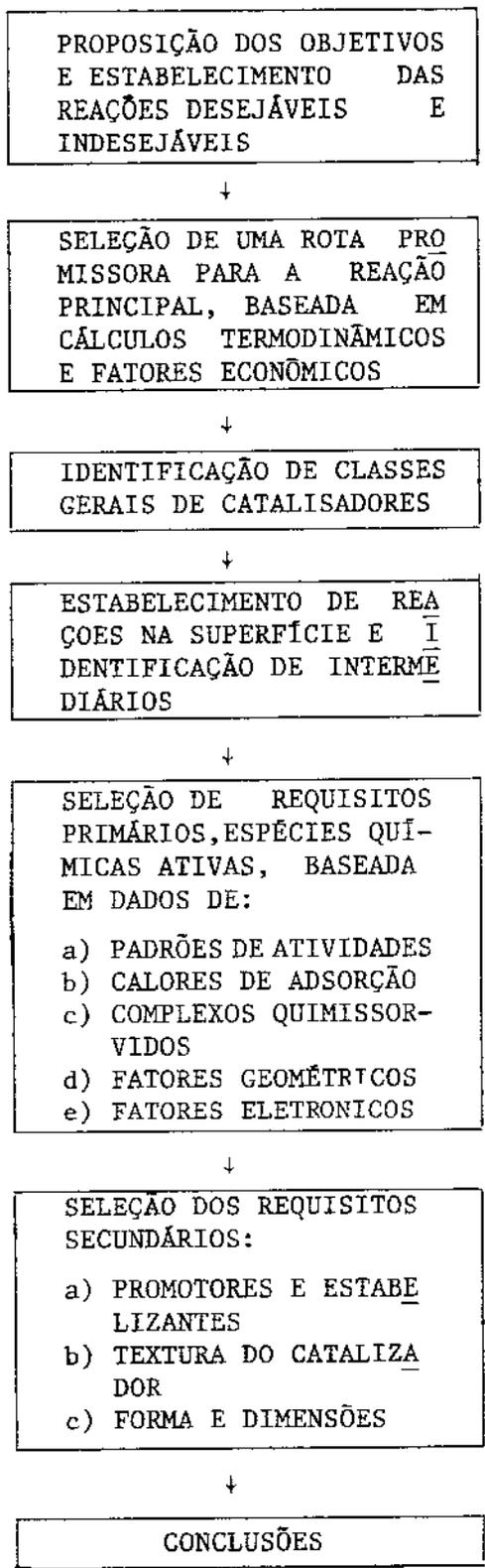


Figura 2.1 - Sistemática geral para o projeto de catalisadores heterogêneos. (Fonte: Trimm (10)).

Esses aspectos são amplamente discutidos em trabalhos fundamentais das décadas de 70 e 80, tais como referenciados em (11), (12), e (13), que reuniram informações sobre a interação de espécies ativas com as ligações químicas mais comuns nos compostos.

A Tabela 2.1, apresentada no trabalho de Andrew (13), contém uma lista típica dos tipos de ligações que são ativas pelas diferentes espécies usadas como catalisadores.

Tabela 2.1 - Seleção de espécies catalíticas
(Fonte: (Andrew (13))).

<u>ATIVACÃO REQUERIDA</u>	<u>ESTADO DO CATALISADOR</u>	<u>ATIVIDADE ALTA</u>	<u>ATIVIDADE MÉDIA</u>
H ⁻	Metal, Óxido	Pd, Pt, Rh, Ru, Ir	Mn, Fe, Ni, Cu, W, Ag, Cr, Co, Zn, V, Mo
O ⁼	Metal ou Óxido	Pt, Pd, Mn, Co, Cu	Ag, Ni, Fe, V, Mo, Sb, Cr, Ti
C≡	Metal	Fe, Ru, Os, Ru	Ni, Co
N≡	Metal	Fe, Ru, Cs, Mo	W, Mn, U
S≡		Mo, W	Co, Ni, Cu, Fe, Sn, Zn, V
C	Carbonato	K, Na	Ca
Cl ⁻	Cloreto	Cu, Zn, Hg, Ag	
H ₂ O, OH ⁻	Óxido ou Hidróxido	W, P, V, Ca, Th, Mg	B, Al, Ti, Hg, Zn, Si, Al
H ⁺	Óxido ou Haletos	(SiAl, P, Cr, W) Óxidos	(Al, Sn, Zn, B) Haletos
HCl	Óxido ou Cloreto	SiAl, Al	
=C=C= } -C≡C- }	Metal ou Óxido	Pd, Pt, Rh, Ru	Co, Ni, Fe, Ir, W, Mo, Cr, Cu
-C≡C-	Sais	Hg, Cu, Ag	Zn
CO	Metal ou Óxido	Pt, Cu, Pd, Ir	Zn, Co, Fe, Mn, Ag
SO ₂	Metal ou	Pt, V	Fe, Al
NENHUMA	ÓXIDO	Al, Mg, MgAl, Mg Si, Ca Al ₂	

Estudos com filmes de metais do grupo VIII, demonstraram as suas atividades para a oxidação completa de olefinas (14).

Cant e Hall (15), mostraram que dos metais nobres do grupo VIII, a platina e o paládio são os mais ativos na oxidação do etileno e propileno.

Sinfelt (16), usando dados do trabalho de Cant e Hall, relacionou as atividades específicas dos metais do grupo VIII com a sua posição na tabela periódica. Foi tomada como referência a atividade do ródio na oxidação do etileno à 130°C. Esses resultados são mostrados na Figura 2.2.

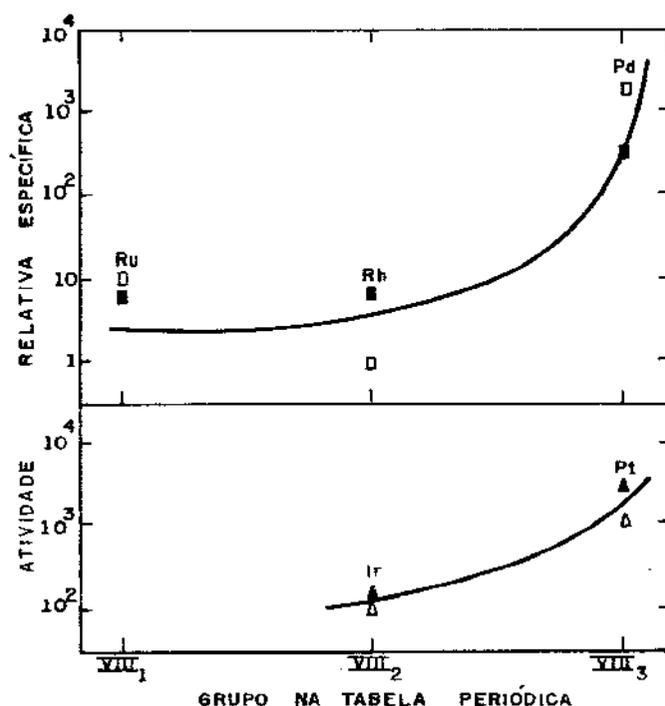


Figura 2.2 - Atividades relativas dos metais nobres do grupo VIII para a oxidação do etileno à 130°C (□,Δ) e propileno à 150°C (■,▲). Os dois campos separam os metais nobres da segunda e terceira séries de transição. (Fonte: Sinfelt (16)).

As atividades representam as taxas de oxidação total do etileno à 130°C e propileno à 150°C respectivamente, e aumentam na direção do aumento do número atômico para esse grupo de metais. Na oxidação do etileno, foram também observadas a presença de acetaldeído e ácido acético em quantidades significativas (8 a 28%), com os catalisadores de paládio e irídio.

Moss (17), relacionou a atividade de catalisadores heterogêneos com propriedades geométricas e eletrônicas desses materiais.

Satterfield (3b), classificou os catalisadores efetivos para reações de oxidação em três grandes categorias:

- Óxidos de metais de transição, nos quais o oxigênio é facilmente transferido e retirado da estrutura. A maioria desses catalisadores são misturas contendo dois ou mais cátions em proporção não estequiométrica tais como os sistemas de ferro-molibdato e bismuto-molibdato.
- Metais, nos quais o oxigênio é quimissorvido.
- Óxidos metálicos nos quais a espécie ativa é o oxigênio quimissorvido na forma molecular ou atômica, ou o oxigênio intersticial.

Schuit (18), reuniu informações sobre a oxidação de olefinas usando catalisadores óxidos e selecionou os seguintes fatores como determinantes da atividade e seletividade:

- A tendência de dissociar o oxigênio.
- A tendência de adsorver água em seus vazios.
- A facilidade de reoxidação.
- A possível formação de estados de oxidação mais elevados durante a reoxidação (Fe^{IV} , Ni^{III}).

- Fatores estruturais tais como camadas estruturais que proporcionem diferentes caminhos para a difusão dos íons O^{2-} durante a redução e oxidação.

Embora a principal característica de um catalisador seja a sua composição química, torna-se imprescindível atender aos requisitos secundários durante a sua preparação, de modo a garantir um desempenho satisfatório no meio reativo. Esses requisitos são de natureza física tais como área específica, tamanho de poros, propriedades mecânicas e tamanho de partículas. Um esquema geral desses requisitos é apresentado na Figura 2.3.

2.4 - Preparação de Catalisadores Sólidos

Em geral, os catalisadores sólidos não são constituídos de uma substância pura. A sua preparação, envolve na maioria dos casos, duas ou três substâncias, que são tratadas num conjunto de operações que compõem as rotas de preparação.

As variáveis manipuladas em cada operação, exercem influência significativa nas propriedades finais do catalisador, e por isso, as condições de trabalho adotadas no processo de preparação devem ser bem definidas, para permitir a reprodução desses materiais e possibilitar a otimização de algumas de suas propriedades básicas.

As condições específicas usadas nos processos de preparação dão origem às numerosas tecnologias de formulação dos catalisadores sólidos.

2.4.1 - As Rotas de Preparação

As principais rotas usadas na preparação de catalisadores sólidos são classificadas em seis grandes grupos:

- Precipitação ou Co-precipitação
- Impregnação

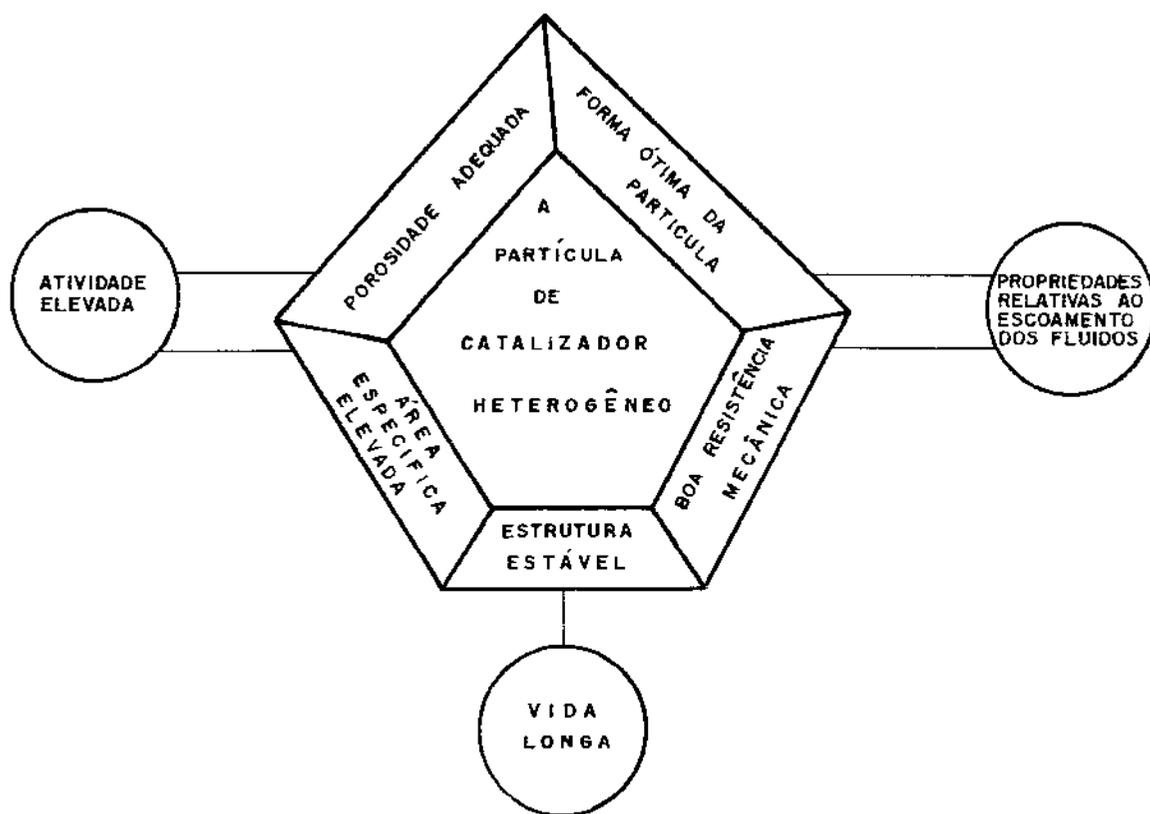


Figura 2.3 - Requisitos de um catalisador ideal
(Fonte: Trimm (10))

- Mistura Mecânica
- Fusão
- Extração
- Evaporação

Cada rota, é composta de um conjunto de operações características. As operações características de cada rota, podem ser agrupadas em etapas globais de preparação química, tratamento térmico e moldagem. Em geral, é a etapa de preparação química que distingue as rotas entre si.

A escolha de uma das rotas, depende da facilidade de realização das operações em relação aos materiais a serem tratados, e dos requisitos desejados para o catalisador.

A Tabela 2.2 apresenta esquematicamente as operações constituinte dessas rotas.

Tabela 2.2 - Operações constituintes das principais rotas usadas na preparação de catalisadores sólidos.
(Fonte: Higginson, (19)).

<u>PRECIPITAÇÃO</u>	<u>IMPREGNAÇÃO</u>	<u>MISTURA MECÂNICA</u>
Mistura de duas ou mais soluções	Preparação do Suporte	Precipitação do componente principal
↓	↓	↓
Precipitação	Impregnação com soluções dos precursores	Lavagem e Secagem
↓	↓	↓
↓ ↓	Secagem	Mistura com outros sais metálicos
Moldagem Secagem	↓	↓
↓	Lavagem ou decomposição	Moldagem
Lavagem Lavagem	↓	↓
↓	Ativação	Secagem
Secagem Moldagem		↓
↓		Lavagem ou Decomposição
↓		↓
Ativação		Ativação

A rota de precipitação é muito usada na preparação de catalisadores multicomponentes, principalmente na forma de óxidos.

Na rota de co-precipitação, o catalisador e o suporte são precipitados simultaneamente. Exemplos típicos desses materiais são os catalisadores de sílica-alumina usados nas reações de craqueamento catalítico, e os de ferro-molibdato, $[MoO_3 + Fe_2(MoO_4)_3]$, para a reação de oxidação do metanol.

O procedimento geral usado na etapa de preparação química consiste na preparação de soluções aquosas dos sais dos componentes ativos aos quais adiciona-se um agente de precipitação. A escolha criteriosa dos materiais precursores é de grande importância, para que compostos indesejáveis resultantes de precipitações paralelas sejam facilmente removidos, ou para evitar que íons não precipitados sejam ocluídos pelo precipitado envenenando o catalisador.

A impregnação é usada na preparação de catalisadores com uma estrutura porosa bem definida, ou quando o custo da espécie ativa é elevado. Nesses catalisadores, um ou mais componentes ativos são incorporados a um determinado suporte.

Através dessa rota são preparados catalisadores metálicos suportados em sílica, alumina e dióxido de titânio, usados num grande número de reações.

A rota de mistura mecânica é usada quando existe dificuldade de incorporar ou solubilizar os constituintes do catalisador. A mistura pode ser seca ou úmida. Essa rota é geralmente empregada na preparação de catalisadores de laboratório ou na introdução de promotores em catalisadores industriais. Como exemplo tem-se a adição do cobalto ao sistema ferro-molibdato.

Outras rotas menos usadas porém importantes em certas circunstâncias são: fusão, extração e evaporação.

A fusão é usada para a obtenção de uma solução de alguns óxidos promotores em magnetita, que é o principal componente dos catalisadores preparados por essa rota. Exemplos típicos são os catalisadores de ferro usados para a síntese da amônia, nas reações de desidrogenação.

A extração consiste na remoção de um ou mais componentes de uma liga através de tratamento químico. Essa rota é usada na preparação do catalisador Níquel-Raney, resultante do tratamento da liga níquel-alumínio com hidróxido de sódio o qual dissolve o alumínio liberando o esqueleto do níquel de elevada área específica e ativo para reações de hidrogenação.

A rota de evaporação é geralmente usada em laboratório na preparação de catalisadores puros, tais como filmes metálicos e cristais simples, destinados à pesquisa fundamental.

As técnicas usadas em cada rota são descritas e discutidas na literatura básica (3b,4b,5b), e em artigos de revisão (19,20,21), nos quais são referenciados trabalhos e patentes relativos à preparação de catalisadores típicos.

A influência das variáveis de preparação, tem sido amplamente discutida, e vários trabalhos foram realizados usando catalisadores específicos, com o objetivo de identificá-las, e correlacionar a sua variação com as propriedades finais dos materiais estudados. Dos catalisadores metálicos suportados, os sistemas mais estudados são os Pt/Al_2O_3 , Pt/SiO_2 , $Pt/Al_2O_3 - SiO_2$, e Ni/Al_2O_3 .

2.4.2 - A Rota de Impregnação

A preparação do suporte é a primeira operação da rota de impregnação. Em seguida são feitas as operações de impregnação, secagem e ativação, que dão ao catalisador as suas propriedades finais.

2.4.2.1 - Preparação dos Suportes

Os suportes exercem funções importantes no catalisador tais como: proporcionar estabilidade térmica, mecânica, e uma estrutura porosa adequada para a dispersão do componente ativo. A maioria deles não são inertes, e participam das reações através de interações com a espécie ativa.

Os materiais constituintes dos suportes podem ser natu

rais ou sintéticos, e a sua escolha deve ser criteriosa, levando em conta fatores e propriedades físico-químicas, como a possível atividade catalítica, a modificação das propriedades catalíticas do componente suportado, área específica, porosidade, estrutura, calor específico, condutividade térmica, tamanho de partículas, densidade, abrasão, dureza, resistência à compressão e estabilidade nas condições de reação.

A preparação dos suportes sintéticos pode ser feita a partir da sua síntese química geralmente por precipitação, ou usando compostos adquiridos comercialmente. As suas formas e tamanhos variados de acordo com as aplicações do catalisador, são obtidas através de granulação, tableamento e extrusão, que são técnicas usuais de moldagem.

2.4.2.2 - Extrusão e Sinterização da Alumina

As operações de moldagem e sinterização da alumina têm sido amplamente estudadas pela sua importância como material cerâmico.

Os óxidos, não possuem propriedades plásticas, e para a sua extrusão necessitam da adição de plasticizantes que lhes conferem as propriedades necessárias para escoar através de um molde e assumir uma forma definida.

Dentre as substâncias usadas como plasticizantes destacam-se o álcool polivinílico, propileno glicol e glicerol, os quais volatilizam-se acima de 100°C. O amido e carboximetil-celulose agem como ligantes e plasticizantes proporcionando geralmente uma distribuição uniforme no material. O conteúdo de umidade na mistura ligante e/ou plasticizante com alumina, é ajustado de modo a formar uma massa densa, a qual deve ser extrudada à pressões moderadas (22).

A sinterização tem por objetivo conferir propriedades de resistência mecânica aos materiais cerâmicos, através do aquecimento do pó aglomerado ou compactado à temperaturas inferiores ao ponto de fusão dos seus constituintes.

A sinterização da alumina, ocorre por um processo de transporte de massa por difusão volumétrica e ao longo do contorno dos grãos. A força motriz é a diminuição da superfície livre e da área interfacial das partículas do pó (23).

As principais variáveis que influenciam diretamente a taxa do processo são: a temperatura, o tempo, a atmosfera do forno e a adição de aditivos de sinterização. A atmosfera do forno também exerce influência na densidade final, e o uso de gases insolúveis como os gases nobres ou o ar na sinterização da alumina preservam uma porosidade residual no material sinterizado. Os aditivos de sinterização aceleram o processo de densificação e limitam o crescimento dos grãos. São usados em concentrações de 100 a 1000 ppm, e os que comprovadamente atuam na sinterização da alumina são: Ti^{+4} , Fe^{+2} , Zn^{+2} , Mg^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} e Sn^{+4} . (22,24).

Rocha e Hübner (24,25), prepararam alumina pura em laboratório, e estudaram o comportamento dos seus parâmetros microestruturas, tamanho do grão e porosidade, com as variáveis de sinterização. O objetivo principal foi o de otimizar as condições de operação para a obtenção de maior resistência mecânica.

2.4.2.3 - Impregnação

A impregnação pode ser feita por duas técnicas básicas, classificadas como úmida e seca.

Na impregnação úmida, o substrato é imerso numa solução diluída de um sal do componente ativo. A concentração desejada da espécie ativa no suporte, é obtida controlando-se o pH da solução, a temperatura, e o tempo de impregnação. A quantidade de material pode ser introduzida por uma única impregnação ou por várias, porém nesse último caso após cada impregnação o conjunto deve ser insolubilizado por calcinação.

Maatman e Prater (26), fizeram uma análise da adsorção e exclusão dos precursores em materiais porosos, verificando que a quantidade de material ativo no catalisador é uma função da capacidade de adsorção do suporte, e das dimensões relativas entre os poros, moléculas do soluto e solvente.

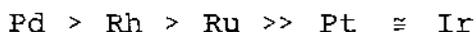
A impregnação seca, consiste na dispersão da solução adsortiva, de concentração predeterminada e volume equivalente à capacidade de sorção do suporte. Essa técnica é empregada

da na impregnação de metais valiosos, e o controle da concentração da espécie ativa é mais fácil de ser feito, sendo bem menor o número de variáveis que devem ser controladas.

Em ambas as técnicas, as taxas de transferência de massa determinam a distribuição do componente ativo, e das várias condições operacionais resultam perfis de impregnação de diferentes formas, que podem até determinar a atividade catalítica. Dependendo das suas naturezas, o suporte e precursor metálico podem ou não interagir durante a incorporação, e o objetivo é sempre a obtenção da máxima dispersão do metal e uma distribuição uniforme na superfície.

Na impregnação sem interação, as forças motrizes para a penetração do precursor são forças capilares, quando os poros estão livres, ou o gradiente de concentração quando os poros são preenchidos pelo solvente.

A impregnação com interação consiste na fixação do precursor no suporte por interações eletrostáticas (no caso da troca iônica), ou por ligações químicas. Nesse caso, as propriedades de impregnação são também influenciadas pela taxa intrínseca de reação além da área específica e difusividade. Summers e Ausen (27), estudaram a penetração do precursor nos sistemas constituídos de metais nobres sobre a alumina. Os perfis de distribuição obtidos para os metais no suportes, encontravam-se localizadas na parte externa da partícula, para os precursores mais ativos que eram rapidamente removidos das soluções. Na situação inversa, os perfis prolongaram-se uniformemente por todo o raio da partícula. Para a série $(\text{NH}_4)_2\text{MCl}_6$, onde M é um metal nobre, as reatividades relativas à γ -Alumina apresentaram-se na seguinte ordem:



Marcilly (28), fez uma análise detalhada dos fenômenos que caracterizam as impregnações capilar e por difusão. Para a impregnação com interação foi considerado somente o caso da troca iônica.

2.4.2.4 - Secagem

A secagem tem como objetivo principal a eliminação do solvente usado na solução de impregnação. Embora admita-se a sua importância, os estudos sobre a sua aplicação na preparação de catalisadores são escassos, e o controle da operação ainda é muito empírico.

A secagem tem muita influência nas situações em que o metal é fracamente adsorvido, ou não adsorvido pelo suporte. Nesses casos, essa operação é responsável por mudanças significativas na distribuição do precursor determinada anteriormente pela impregnação.

Uma análise da secagem de sistemas porosos sem interação entre o suporte e precursor foi feita por Marcilly (28). Foram considerados sistemas porosos simples, com duas categorias de tamanho de poros, e a secagem de sistemas porosos mais complexos. Em ambos os casos, a operação foi caracterizada pelo parâmetro \underline{d} , que representa a razão entre as taxas de escoamento capilar e de difusão do vapor. As etapas do processo de evaporação foram acompanhadas pela evolução do parâmetro \underline{U} , que designa o grau de umidade do suporte.

2.4.2.5 - Calcinação

Os objetivos principais da calcinação são a decomposição dos precursores na sua forma oxidada, e eliminação de impurezas.

Durante essa operação, podem ocorrer mudanças de fase, alterações na estrutura porosa e na resistência mecânica.

A acidez, é uma das propriedades de superfície mais afetadas pela calcinação, e Traina e Pernicone (29), apresentam gráficos que correlacionam acidez, atividade e temperatura de calcinação para catalisadores de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ e ZnO .

Dependendo da temperatura de calcinação, podem também ocorrer reações sólido-sólido uma vez que essa operação finaliza todo o tratamento hidrotérmico do material, ou ter início a sinterização das partículas do metal na superfície, com conseqüente perda de área ativa.

A decomposição térmica dos cloretos de ródio, irídio e rutênio, foi estudada através de análise termogravimétrica por Newkirk e Mckee (30). Os resultados apresentados indicam que o tratamento com hidrogênio na faixa de temperaturas de 150 a 200°C é suficiente para reduzir os citados cloretos a metais. Em ar, a dechlorinação e oxidação são completas à 890°C e 440°C para os sais de ródio, irídio e rutênio respectivamente. Esses autores também verificaram que quando os sais estão dispersos em suportes de alta área específica como a alumina a perda máxima de peso do haleto ocorre à temperaturas mais elevadas do que aquelas observadas para os haleto não suportados. Além disso, pode ocorrer a retenção, através da adsorção por parte da alumina, do ácido clorídrico produzido na decomposição.

2.4.2.6 - Ativação

A ativação consiste no tratamento térmico das partículas em atmosfera gasosa especial, e é responsável pelo aparecimento das características finais da fase ativa.

Essa operação geralmente é feita com o catalisador no reator, e a necessidade de sua realização depende do tipo de reação catalítica, ou seja: redução, oxidação, etc.

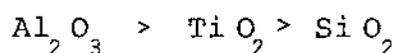
A ativação pode ter a função de limpar a superfície sólida eliminando compostos indesejáveis retidos nas etapas anteriores, ou reduzir o componente ativo à sua forma metálica.

A redução com hidrogênio, exerce grande influência no tamanho e distribuição das partículas depositadas sobre o suporte. Nandi et alii (31), estudaram os efeitos desse tratamento sobre a estrutura dos catalisadores Pt/SiO₂.

Bozon-Verduraz et alii (32), verificaram por espectroscopia XPS e ultravioleta o estado químico do paládio após os tratamentos de impregnação, secagem e redução com hidrogênio.

Foram usados como suportes a γ e δ - alumina, dióxido de titânio e sílica. Para as amostras impregnadas com cloreto de paládio e submetidas à secagem sem posterior redução, a espécie predominante observada sobre a superfície foi o

PdCl_4^{-2} para os suportes de η e δ - alumina, e dióxido de titânio. Nos suportes de sílica, foi verificada a presença do complexo $\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4^{+2}$, o qual não continha cloro na sua esfera de coordenação. As análises das amostras reduzidas com hidrogênio, demonstraram a presença de complexos na superfície, envolvendo uma parte dos átomos de paládio, e contendo íons cloreto. O conteúdo de cloro retido nos suportes decresce na seguinte ordem:



Nas amostras de $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a razão atômica total Cl/Pd é de 1/5, o que demonstra a grande habilidade da alumina para reter íons Cl^- .

2.4.3 - Propriedades e Caracterização dos Catalisadores

As propriedades essenciais de um catalisador são a Atividade, Seletividade e Vida útil.

Essas propriedades, resultam de características físicas, químicas e físico-químicas determinadas por fatores geométricos e eletrônicos inerentes ao material sólido preparado estrategicamente.

Pela complexidade de sua natureza, as características dos materiais catalíticos são normalmente especificadas de uma maneira global incluindo composição, estrutura, textura e propriedades mecânicas.

A Tabela 2.3, apresenta essas especificações com os respectivos parâmetros que as compõem e os métodos experimentais mais usados nas suas determinações (33).

A composição do catalisador, é definida pela natureza de cada componente, e as relações quantitativas entre eles.

A especificação da estrutura, compreende dados sobre as fases existentes sejam elas amorfas ou cristalinas, a estimativa dos defeitos e forma de cristais tanto na fase ativa como no suporte. Esses dados definem a localização de átomos ou íons no material, que determina as características ácido-base e de dispersão e distribuição das espécies ativas

Tabela 2.3 - As especificações principais de um catalisador.
(Fonte: Manual de Catálise, IBP, 1984 (33)).

ESPECIFICAÇÕES		MÉTODOS PRINCIPAIS DE CARACTERIZAÇÃO
Composição	- Composição	Análise Química
e	- Composição da superfície	Espectrometria de Absorção, Emissão AES, UPS, XPS Adsorção Seletiva
Estrutura	- Estrutura	Raio X
	- Forma e diâmetro médio da fase <u>a</u> tiva	Microscopia eletrônica Métodos Magnéticos
Textura	- Área específica total	Método de BET
	- Área ativa	Adsorção seletiva (Raio X, microscopia eletrônica)
	- Porosidade: forma, diâmetro médio e volume dos poros	volumetria porosimetria
Propriedade	- Forma e tamanho do grão ou pastilha	Microscopia, Sedimentação
Mecânica	- Densidade com compactação	Picnometria de Hg, água e He
	- Estabilidade mecânica	Teste de atrito, resistência ao esmagamento etc.

na superfície, que são de grande importância na adsorção.

A textura do catalisador é especificada através de parâmetros como área específica, área ativa e porosidade, que são resultantes do volume, tamanho médio e distribuição de poros na partícula. Para os catalisadores metálicos suportados, a área ativa depende do tamanho das partículas do metal na superfície.

A especificação das propriedades mecânicas do catalisador, é feita através das determinações de forma e tamanho do grão ou pastilha, densidade com compactação e estabilidade mecânica.

A determinação experimental dessas características, varia em termos de complexidade dependendo dos materiais tratados e dos métodos de análise empregados, muitos deles, ainda exigindo maturidade no seu desenvolvimento e interpretação.

A referência (33), traz uma listagem extensa desses métodos com informações relativas à sua utilização em materiais catalíticos e seu estado de desenvolvimento.

Descrições das técnicas experimentais usadas, são apresentadas nas referências (34,35,36).

2.5 - Interações Metal-Suporte

O comportamento catalítico de metais do grupo VIII e níquel, suportados em óxidos de metais de transição susceptíveis à redução, tem merecido atenção considerável por parte dos pesquisadores, pelas suas características atípicas e pela importância desses sistemas catalíticos.

Observou-se que esses materiais exibem uma atividade normal para a quimissorção do hidrogênio, quando a redução é conduzida à temperaturas menores ou próximas de 200°C, porém, quando submetidos à temperaturas mais elevadas, apresentam grandes perdas da sua capacidade sortiva. O tratamento posterior com oxigênio, restabelece total ou parcialmente a capacidade original de sorção do metal.

Tauster et alii (37), verificaram por difração de raios X e microscopia eletrônica, que a redução da capacidade sor

tiva não está associada à aglomeração do metal na superfície, mas à algum tipo de interação entre o metal e o suporte, a qual caracterizou como efeito ou estado SMSI (Strong Metal-Support Interactions).

O estado SMSI é um fenômeno de superfície, que afeta as propriedades quimissortivas sem mudar as propriedades volumétricas dos materiais. Seus efeitos, refletem-se na atividade catalítica dos sistemas e foram verificados em várias reações como a hidrogenação do etileno, benzeno e estireno, desidrogenação do ciclohexano e hidrogenólise do butano, todas elas com catalisadores de Pt/TiO₂, Ir/TiO₂ e Rh/TiO₂ (38); adsorção do CO e hidrogenação, usando catalisadores de paládio em suportes de SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃, TiO₂ (39).

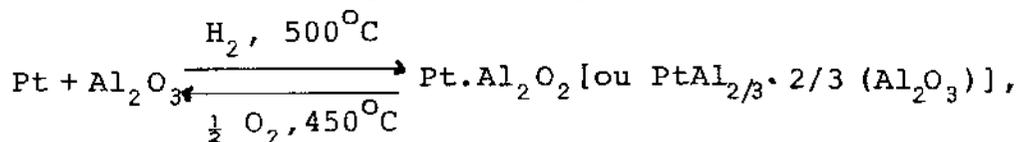
A extensão dessas interações depende fortemente do suporte (40), da temperatura de redução (38,41) e da dispersão do metal na superfície (42).

Apesar de muito discutida, a natureza desses efeitos ainda permanece obscura, e vários modelos baseados em observações experimentais têm sido propostos para explicá-la.

Tauster et alii (43), atribuíram o efeito SMSI em sistemas TiO₂/metal nobre, à formação de uma ligação forte localizada entre o cation Ti e o metal nobre. Mériandeau et alii (44), propuseram um mecanismo que abrange as propriedades coletivas dos elétrons do metal, atuando sobre o TiO₂ reduzido.

Nesse caso, o efeito SMSI aparece em decorrência da transferência dos elétrons do metal, para a qual a força motriz é a diferença entre os níveis Fermi do metal e suporte. Baseado em estudos sobre o sistema Pt/Al₂O₃, Otter e Dautzenberg (45), atribuíram os efeitos SMSI à formação de ligas Pt₃Al.

Mais tarde, Kimio et alii (46) propuseram a seguinte reação para um possível mecanismo Redox acontecendo durante o pré-tratamento com hidrogênio e oxigênio.



onde $\text{Pt}.\text{Al}_2\text{O}_2$ representa a composição das espécies na superfície, consistente com a quantidade de hidrogênio e oxigênio consumida.

Para suportes constituídos de dióxido de titânio, a formação de compostos intermetálicos como PtTi e Ir_3Ti não é plausível, por ocorrer somente acima de 1727°C . Baker et al (47), sugeriram que sob condições severas de redução, o TiO_2 é transformado em Ti_4O_7 . Durante a redução, a função do metal é promover a dissociação do hidrogênio, o qual é responsável pela conversão do TiO_2 para Ti_4O_7 .

Marcelin e Lester (48), estudaram os efeitos SMSI em catalisadores de níquel suportados, e verificaram que as interações metal-suporte podem ser induzidas através de diferentes mecanismos, os quais dependem do suporte. Essas interações, podem restringir-se à fenômenos de superfície, os quais afetam somente as propriedades quimissortivas do material, como é o caso dos suportes de TiO_2 e outros óxidos metálicos.

Para os suportes contendo fosfato, as interações afetam também as propriedades globais do catalisador, alterando o seu comportamento magnético.

Spencer (49), atribuiu os efeitos SMSI em catalisadores de Pt/TiO_2 , como decorrentes da formação de uma camada de subóxido de Titânio, TiO_x sobre a superfície da platina. A formação dessa camada torna-se possível através de dois mecanismos:

- Redução do TiO_2 para uma liga de $\text{Pt}-\text{Ti}$, seguida pela segregação da superfície e oxidação.
- Formação de TiO_x na interface Pt/TiO_2 , seguida pelo transporte através da superfície da platina.

Cálculos de difusão indicam que ambas as rotas são muito rápidas à altas temperaturas de redução, porém muito lentas à baixas temperaturas.

As evidências experimentais (49) apontam importância maior para o segundo mecanismo.

Outras explicações para o fenômeno baseiam-se em mudanças morfológicas no metal ativo (50).

2.6 - Adsorção do Oxigênio em Catalisadores Metálicos

O oxigênio pode ser adsorvido sobre metais do grupo da platina nas formas molecular, dissociada, ou até mesmo com a formação de óxidos (51,52,53).

Engel et alii (51), verificaram que a adsorção dissociativa do oxigênio em metais do grupo da platina ocorre em temperaturas superiores a 100 K. A dessorção térmica ocorre na forma molecular, na faixa de temperatura entre 1000 K a 1800 K. A exigência de altas temperaturas para a dessorção de ve-se à possibilidade do oxigênio ser quimissorvido ou incorporado na superfície.

Kravchuk et alii (54), observaram que a presença de íons cloreto e nitrato causam um decréscimo acentuado na capacidade de quimissorção do oxigênio em catalisadores de paládio sobre alumina, que foram reduzidos e não calcinados. Verificou-se que nas amostras não calcinadas, uma parte do paládio estava na forma oxidada, o que contribuía para o decréscimo da adsorção do oxigênio. Uma das causas atribuídas ao aumento da capacidade de quimissorção após a calcinação, foi o decréscimo da acidez observado nessas amostras. Por outro lado, o decréscimo da quantidade de paládio facilita a remoção de cloretos por calcinação. Esses resultados impõem limitações no uso do método experimental de determinação da área específica do metal na superfície por quimissorção do oxigênio, quando aplicado a sistemas contendo paládio.

2.7 - Mecanismos de Oxidação

A oxidação seletiva de hidrocarbonetos em fase vapor usando ar como agente oxidante tem sido bastante estudada nos últimos 20 anos. Balasubramanian e Viswanath (55), apresentam uma revisão das teorias propostas, e um método generalizado

baseado num mecanismo Redox para estimativa do coeficiente estequiométrico global do oxigênio no caso da transformação envolvendo várias reações. O método foi ilustrado usando dados experimentais da oxidação do pseudocumeno sobre catalisador de vanadato, e o cálculo das constantes das taxas das várias etapas, confirmam o esquema proposto, no qual os produtos são formados por um mecanismo de reações paralelas.

Mecanismos do tipo Eley Rideal e Langmuir-Hinshelwood têm sido propostos para este tipo de reação.

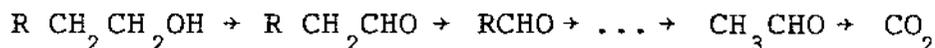
Man e Hahn (56) e Bhattacharyya (57), verificaram a validade de um mecanismo Redox na oxidação do metanol.

A cinética da oxidação seletiva do tolueno e metanol sobre catalisadores de V_2O_5 contendo sulfatos alcalinos como K_2SO_4 , Na_2SO_4 e Li_2SO_4 , foi estudada usando três tipos de mecanismos: Langmuir-Hinshelwood, Hinshelwood e Redox com duas etapas. Verificou-se que as equações cinéticas resultantes do primeiro desses mecanismos não representaram satisfatoriamente o processo de oxidação. Os dois últimos representaram bem os dados experimentais.

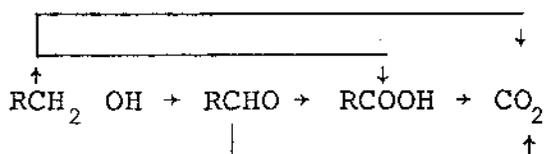
O mecanismo Redox, propõe a renovação dos átomos do oxigênio da rede cristalina do óxido através de uma interação direta com o composto orgânico, o qual deve ser quimissorvido, enquanto que o mecanismo Hinshelwood sugere que somente moléculas ou átomos de oxigênio (e não o oxigênio da rede cristalina) são removidas por reação com o composto orgânico que permanece na fase gasosa. A discriminação entre esses dois modelos foi feita pela análise dos valores obtidos para os parâmetros cinéticos, sendo apontado o mecanismo Redox como o mais provável para representar o processo (58).

Dobrynkin et alii (59), admitiram os seguintes esquemas de reações para a oxidação total de etanol e n-propanol usando catalisadores de CuO , $CuO/\gamma-Al_2O_3$ e $Pt/\gamma-Al_2O_3$:

Para os catalisadores à base de cobre, foi sugerido o seguinte esquema de reação:



enquanto que para os catalisadores de Pt/ γ -Al₂O₃ admitiu-se o esquema de reações paralelas e consecutivas, no qual o aldeído não se decompõe em aldeídos com menor número de átomos de carbono para a formação de CO₂, havendo também a eliminação da molécula intermediária de CO.



Seoane et alii (60,61) obtiveram os seguintes resultados para a oxidação do etileno a ácido acético usando catalisadores de V₂O₅:

- a) A adição de paládio ao catalisador de V₂O₅ acelera a taxa de redução desse óxido, tornando o catalisador mais ativo quando comparado com o V₂O₅ usado isoladamente.
- b) Usando a forma oxidada do catalisador durante a redução com etileno, houve a formação dos produtos de oxidação na ausência do oxigênio gasoso, indicando a participação efetiva dos átomos de oxigênio da rede cristalina do óxido na transformação.
- c) A formação do dióxido de carbono ocorreu em muito maior proporção através da oxidação do acetaldeído, visto que a oxidação do ácido acético mostrou-se lenta, não produzindo modificações significativas na forma oxidada do catalisador.
- d) O acetaldeído é o precursor do ácido acético o qual é formado pela sua oxidação parcial.
- e) À medida que a pressão parcial do oxigênio aumenta, foi observada que a composição do catalisador variou da forma parcialmente reduzida para a forma totalmente oxidada, sendo essas composições determina

De modo a conciliar as observações d) e f), os autores consideraram que o acetaldeído formado pode encontrar-se adsorvido em ambos os sítios, oxidados ou reduzidos da superfície. Sobre os sítios oxidados, o acetaldeído pode desorver-se ou oxidar-se produzindo o ácido acético, havendo assim a formação paralela de ambos os produtos, embora o acetaldeído seja o precursor do ácido acético. A razão entre essas taxas de desorção e oxidação independe da pressão parcial do oxigênio. Por essa linha de idéias a influência da pressão parcial de oxigênio na alimentação, ocorre sobre o acetaldeído adsorvido nos sítios reduzidos. O aumento dessa pressão, favorece a reoxidação dos sítios reduzidos, havendo maior probabilidade de uma posterior oxidação do acetaldeído ao invés da sua desorção. Isso explica o comportamento descrito na observação f).

2.8 - Sistemática de Temkin para Análise de Reações Heterogêneas

A sistemática proposta por Temkin (62), constitui uma forma simples de analisar o conjunto de reações que fazem parte de uma transformação da qual resultam vários produtos.

Temkin considerou os conceitos de Langmuir relativos à adsorção na superfície, a condição de regime estacionário para as reações, e introduziu na sua análise a definição de rota de reação complexa.

Uma reação complexa, é definida como o conjunto de diferentes reações elementares relacionadas entre si através de substâncias chamadas de intermediárias, por não aparecerem na análise química global dos produtos. O resultado dessa reação pode ser descrito por uma ou várias equações estequiométricas globais.

Para a caracterização do mecanismo das reações complexas, as reações elementares são agrupadas em etapas classificadas como simples ou complexas. As etapas simples, são representadas por um par de reações reversíveis ou uma única reação elementar irreversível. O agrupamento de várias etapas simples dá origem à uma etapa complexa quando as taxas de suas reações elementares são extremamente altas comparadas

com a taxa de reação complexa como um todo.

As equações globais são combinações lineares das equações químicas das etapas, cujos coeficientes são designados por números estequiométricos e escolhidos de tal maneira que a equação global não contenha os intermediários.

O conjunto de números estequiométricos que compõem uma equação global através de suas etapas é chamado de rota de reação complexa.

As rotas linearmente independentes formam o conjunto de rotas básicas para a transformação em questão. Várias rotas básicas podem resultar numa mesma equação global. Rotas que não resultam em nenhuma transformação química são chamadas de rotas vazias.

Segundo essa sistemática, a rota $N(p)$ é caracterizada por números estequiométricos ν_i correspondentes às etapas dessa rota.

As frações dos sítios ativos vazios ou ocupados por substâncias adsorvidas, são relacionadas através de equações do balanço de sítios ativos que têm a forma:

$$[Z] + \sum_{j=1}^N [jZ] = 1 \quad (1)$$

onde $[Z]$ $[jZ]$, representa a fração de sítios vazios, e as frações dos sítios ocupados pelas N substâncias adsorvidas.

Para superfícies com mais de um tipo de sítio ativo, são usadas tantas equações de balanço quantos forem os tipos de sítios.

Os números estequiométricos, definidos para as várias rotas, formam um conjunto de equações algébricas que juntamente com as equações de balanço dos sítios ativos fornecem as equações das taxas para as reações complexas consideradas.

CAPÍTULO III

PREPARAÇÃO E TESTES DOS CATALISADORES

3.1 - Introdução

O desenvolvimento de materiais catalíticos heterogêneos é um trabalho amplo, e de natureza complexa. Como é bem conhecido, o comportamento desses materiais depende fortemente das espécies químicas envolvidas, e das suas características microestruturais.

O processo de preparação desses catalisadores deve estar intimamente ligado à uma caracterização cuidadosa, tendo em vista o grande número de variáveis envolvidas, permitindo assim uma análise mais fundamentada da influência dos parâmetros importantes do processo de preparação, nas propriedades finais do catalisador. Essa análise, possibilita não somente garantir a reprodutibilidade dos materiais preparados, mas também a otimização do processo de preparação, de grande importância para o desenvolvimento da engenharia de catalisadores.

Os principais parâmetros que devem ser caracterizados são: a estrutura, distribuição da espécie ativa, e natureza das espécies adsorvidas durante a reação.

Neste trabalho, foram preparados catalisadores sólidos à base de paládio, em suportes de alumina, dióxido de titânio, e suas misturas, e testados no meio reacional quanto à estabilidade e desempenho.

A caracterização desses materiais no entanto, sofreu grandes limitações, não só pela complexidade de sua natureza, mas também pela disponibilidade de equipamentos específicos de análise. Foram feitas somente medidas de área específica dos vários suportes e difração de raios X do catalisador que apresentou melhores resultados nos testes.

A sistematização das condições de preparação desses catalisadores foi baseada em informações da literatura, e observações qualitativas exploratórias de propriedades como homogeneidade do suporte, resistência mecânica da partícula e

dispersão da espécie ativa, resultantes dos vários tratamentos aos quais os materiais foram submetidos durante a preparação.

3.2 - Catalisadores

3.2.1 - Materiais

Os catalisadores foram preparados por impregnação em soluções aquosas dos sais precursores, cloreto e nitrato de paládio, em suportes constituídos de alumina, dióxido de titânio e suas misturas.

Os materiais usados no processo de preparação possuem as seguintes especificações:

- Alumina (Al_2O_3) - Produzida pela CETEBRA (Cerâmica Técnica Brasileira), com as seguintes características:

Fase - α

Diâmetro médio do grão - 2μ

Composição Química:

Al_2O_3 - 98,9%

SiO_2 - 0,017 a 0,024%

Fe_2O_3 - 0,023 a 0,030%

TiO_2 - 0,001 a 0,003%

CaO - 0,030 a 0,040%

Na_2O - < 0,2%

- Dióxido de Titânio (TiO_2) - Riedel de Haenag Seelze-Hannover, de peso molecular 79,90.
- Cloreto de Paládio (PdCl_2) - Quimis, de peso molecular 177,31.

- Nitrato de Paládio ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) - John Mathey Chemicals Ltda., embalado pela Interlab, e de peso molecular 266.75.
- Amido Solúvel P.A. para Iodometria - Ecibra
- Diluente dos catalisadores - Partículas de aço inoxidável de dimensões aproximadamente iguais às dos catalisadores.

3.2.2 - Sistemática de Preparação

A preparação das amostras dos catalisadores compreendeu duas etapas distintas: A preparação dos suportes, e a preparação da espécie ativa.

3.2.2.1 - Preparação dos Suportes

Foram preparados três tipos diferentes de suportes, sendo dois deles compostos de alumina com 0,5 e 20% em peso de dióxido de titânio, e o terceiro contendo apenas dióxido de titânio puro.

O processo de preparação compreendeu as seguintes etapas:

- Preparação da massa
- Compactação e moldagem do material verde
- Decomposição do ligante e sinterização

As condições operacionais de cada etapa, foram selecionadas com o objetivo da preparação de suportes de baixa área específica e resistência mecânica adequada ao processo.

Para os suportes constituídos da mistura de alumina e dióxido de titânio, a etapa de preparação da massa foi iniciada com a mistura dos pós finos dos referidos óxidos, através de agitação mecânica com água durante 30 minutos, de modo a obter uma mistura sólida homogênea dos dois componentes após a evaporação da água.

A massa propriamente dita foi preparada após a adição e homogeneização do material ligante com os sólidos. O ligante, que tem a função de conferir plasticidade aos corpos verdes compactados de modo a facilitar o manuseio, foi constituído de solução aquosa de amido de composição 480 g/l. A quantidade de amido usada correspondeu à proporção de 10% em peso da mistura de óxidos.

A compactação foi feita misturando cuidadosamente o ligante ao pó, de modo a obter uma massa uniforme e de consistência plástica satisfatória.

A moldagem dos materiais verdes foi feita por extrusão, em matriz de aço inoxidável à pressão de 6 ton/cm², produzindo um fio de 1mm de diâmetro que foi cortado manualmente em partículas com a forma de cilindros equiláteros. Esta forma de partícula foi usada para todos os catalisadores preparados.

A decomposição do ligante foi feita aquecendo os sólidos à uma taxa de 200°C/h até a temperatura de sinterização propriamente dita. Esse tratamento, procura evitar os efeitos de inchamento e contaminação por carbono, que ocorreriam se o ligante fosse subitamente submetido à altas temperaturas.

A sinterização teve por objetivo proporcionar alta resistência mecânica aos suportes. Nesse processo, a temperatura e o tempo de sinterização são as variáveis mais importantes, e os seus níveis dependem da composição da mistura sólida. Nos suportes constituídos de Al₂O₃/TiO₂, o dióxido de titânio atua como agente de sinterização da alumina.

Conseguiu-se bons resultados, tratando os suportes contendo 20% de dióxido de titânio, e aqueles contendo apenas dióxido de titânio puro, à temperatura de 1400°C durante uma hora. A sinterização foi feita em mufla com aquecimento elétrico. Os suportes contendo 0,5% do agente de sinterização, foram tratados à 1800°C durante meia hora, em forno tubular com aquecimento indireto a gás, no qual a taxa de aquecimento não foi rigorosamente controlada como nas amostras anteriores, por limitações do equipamento.

Em ambos os casos o resfriamento foi feito lentamente,

resultando do efeito total de sinterização, partículas de baixa porosidade, capazes de absorver 0,5 ml de água/g de suporte, e boa resistência mecânica.

3.2.2.2 - Preparação da Espécie Ativa

A preparação da espécie ativa foi feita em três etapas consecutivas nas quais foram realizadas as operações de impregnação dos suportes com solução aquosa do sal do metal, secagem do solvente, tratamento térmico e ativação.

Os sais precursores da espécie ativa usados nas soluções de impregnação foram cloreto e nitrato de paládio. As soluções foram preparadas com um volume de água correspondente aproximadamente ao volume de poros do suporte acessíveis ao solvente, contendo uma quantidade de sal correspondente à concentração de 5% de paládio em relação ao peso do suporte. Os sais foram usados separadamente e em impregnações independentes.

A impregnação foi feita à temperatura ambiente, gotando a solução sobre as partículas do suporte. A perda de solução nessa etapa do processo foi considerada insignificante e admitiu-se que as partículas impregnadas continham aproximadamente 5% de paládio.

A secagem foi feita com ar, em leito de jorro cônico de pequenas dimensões, à 120°C durante duas horas, obtendo-se nessas condições uma melhor distribuição do material impregnado na superfície do suporte.

A finalidade do tratamento térmico foi estudar os efeitos da decomposição dos sais precursores na atividade catalítica, e consistiu no aquecimento das amostras a uma taxa de 10°C/min, até as temperaturas de 400 e 800°C. Essas temperaturas foram escolhidas considerando os resultados obtidos com a decomposição dos referidos sais puros por análise térmica gravimétrica, e foram igualmente utilizadas para os dois sais a fim de excluir os efeitos produzidos pelo grau de sinterização das partículas do metal na superfície.

A ativação foi feita com o catalisador no reator, elevando-se a temperatura à uma velocidade de 2,5°C/min, até

300°C, e com fluxo de hidrogênio alimentado à uma vazão de 50 ml/min. O catalisador foi mantido nessas condições durante cinco horas, e em seguida o reator foi purgado com nitrogênio durante uma hora.

3.2.2.3 - Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X e medida da área específica pelo método BET.

As fases cristalinas detectáveis por difração de raios X, mostraram-se serem constituídas fundamentalmente de alumina, na forma de corundum, e dióxido de titânio na forma de rutilo, além da presença de óxido de paládio, PdO, na superfície.

A Tabela 3.1 apresenta os valores das áreas específicas para os vários suportes.

Tabela 3.1 - Áreas específicas dos suportes

SUPORTES	ÁREA ESPECÍFICA
Al ₂ O ₃ /TiO ₂ (20%)	40 m ² /g
Al ₂ O ₃ /TiO ₂ (0,5%)	60 m ² /g
TiO ₂	55 m ² /g

Nas Figuras 3.1 e 3.2 são apresentadas fotografias feitas em microscópio eletrônico de varredura, de diferentes re

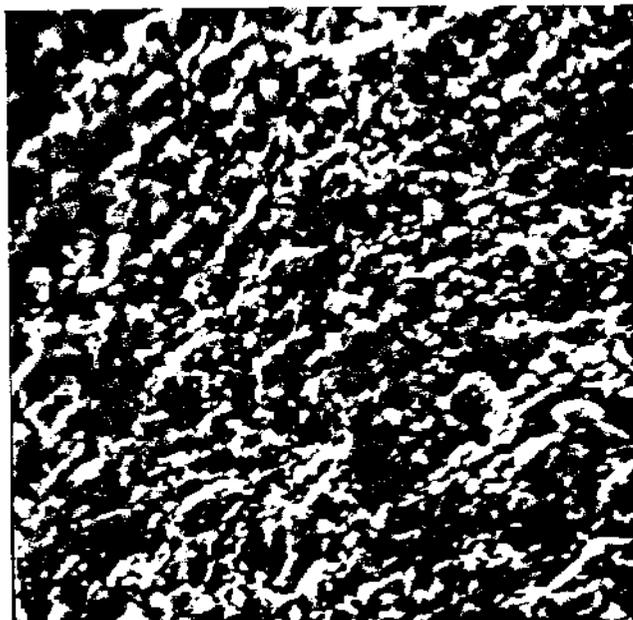


Figura 3.1 - Fotografia feita em microscópio eletrônico de varredura de uma partícula do catalisador de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ suportado em Al_2O_3 com 20% de TiO_2 .
Aumento: 2000 x

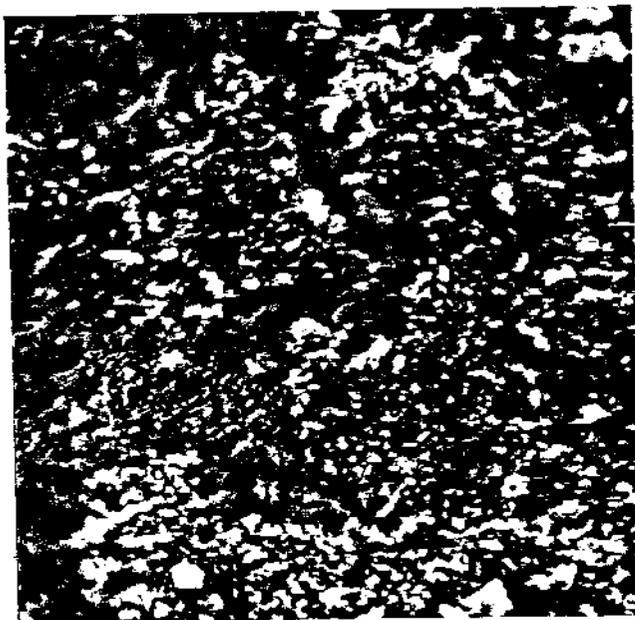


Figura 3.2 - Fotografia de outra região da mesma partícula de catalisador
Aumento: 2000 x

giões da superfície de uma partícula de catalisador, após im^{pregnação} com nitrato de paládio, e tratamento térmico à 400°C. Pode-se observar através das fotografias, uma distribuição relativamente uniforme das espécies na superfície.

3.3 - Testes dos Catalisadores

Os catalisadores preparados, foram testados quanto à sua atividade, no meio reativo, com o objetivo de selecionar o sal precursor, o tratamento térmico e o suporte, que conferem ao catalisador o melhor desempenho nas reações em estudo.

3.3.1 - Materiais

Os materiais usados nos testes dos catalisadores foram os seguintes:

Etanol (C_2H_5OH) - Merck, com 98,4% de Etanol em volume e 1,6% de água.

Ar comprimido - pressão até 100 lbf/in² isento de óleo.

3.3.2 - Condições Operacionais

O reator foi carregado com uma mistura contendo 1g de catalisador, diluído na proporção 2:1 em volume (catalisador/diluyente). O leito catalítico foi formado pela mistura uniforme de partículas de catalisador e diluyente.

Os testes foram feitos em condições de regime estacionário, e com as seguintes condições operacionais:

Razão molar Oxigênio/Etanol - $R = 1,5$

Temperaturas - $T = 120, 150, 180^\circ C$

Tempo espacial modificado - $W/F = 72,77$ g de catalisador . min/Nl de mistura reagente.

A escolha dessas condições, foi baseada em análise exploratória da faixa de operação dos catalisadores, de modo que a comparação de seus desempenhos pudesse ser significativa.

A instalação e procedimento experimental usados neste trabalho estão descritas no capítulo IV.

3.3.3 - Estabilização dos Catalisadores

A primeira estabilização dos catalisadores, mostrou-se completa após 48 horas, quando os resultados reproduziram-se com erro de análise de 5%, e foram consistentes com o balanço de massa do sistema em regime estacionário.

A operação foi acompanhada com análises cromatográficas durante todo o período, e a Figura 3.3 mostra uma curva típica da primeira estabilização da atividade catalítica.

As estabilizações subsequentes, para novas condições operacionais, mostraram-se completas após 8 horas.

3.3.4 - Desempenho dos Catalisadores

Os catalisadores apresentaram boa estabilidade e resistência mecânica durante os testes. Os produtos obtidos foram: ácido acético, acetaldeído, acetato de etila e dióxido de carbono.

Na fase preliminar exploratória da etapa de impregnação, observou-se que para os catalisadores cuja dispersão do material impregnado não foi uniforme, resultando em partículas de alumina expostas na superfície, houve também a produção de éter etílico em quantidades significativas.

A comparação dos desempenhos dos catalisadores foi feita em termos de conversões e rendimentos em ácido acético e produtos acéticos (acetaldeído + ácido acético + acetato de etila).

As conversões de etanol em produtos acéticos e em ácido acético foram designadas por X_{Ac} e X_C , e definidas pelas

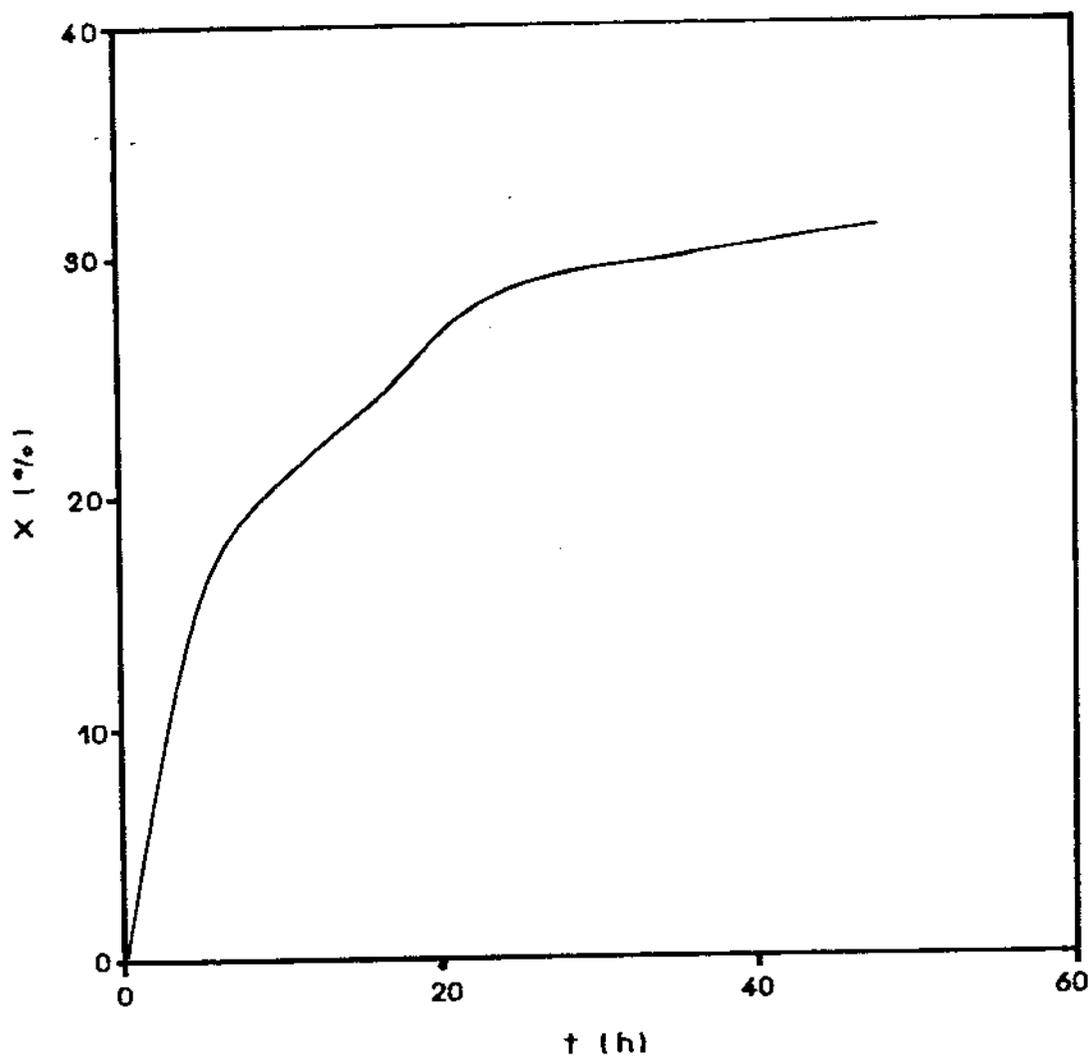


Figura 3.3 - Curva típica da primeira estabilização da atividade catalítica.

equações (3.1) e (3.2) abaixo:

$$X_{Ac} = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ de moles de etanol convertido em prod. ac\u00e9ticos}}{\text{n}^{\circ} \text{ de moles de etanol alimentado}} \quad (3.1)$$

$$X_C = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ de moles de etanol convertido em ac. ac\u00e9tico}}{\text{n}^{\circ} \text{ de moles de etanol alimentado}} \quad (3.2)$$

Os rendimentos globais ou seletividades, foram designados por ϕ_{Ac} e ϕ_C , e definidos pelas equações (3.3) e (3.4) abaixo:

$$\phi_{Ac} = \frac{X_{Ac}}{X} \quad (3.3)$$

$$\phi_C = \frac{X_C}{X} \quad (3.4)$$

onde X \u00e9 a convers\u00e3o total de etanol.

3.4 - Resultados experimentais e discuss\u00e3o

Apresentamos a seguir os gr\u00e1ficos que relacionam fra\u00e7\u00f5es de convers\u00e3o e rendimentos globais com a temperatura, sendo os valores num\u00e9ricos dessas vari\u00e1veis mostrados nas Tabelas que se encontram no ap\u00eandice I.

3.4.1 - Efeito do tratamento t\u00e9rmico e do sal precursor

As Figuras 3.4 a 3.9 mostram o efeito da varia\u00e7\u00e3o do tratamento t\u00e9rmico e do sal precursor no desempenho dos catalisadores. Os testes foram feitos com catalisadores suporta

dos em alumina com 20% de dióxido de titânio.

Os resultados apresentados nas Figuras 3.4 a 3.7 indicam predominantemente que os níveis de conversão e rendimentos são superiores para ambos os catalisadores tratados à temperatura de 400°C. Estas diferenças podem ser atribuídas tanto ao grau de oxidação do paládio, como também à sinterização das partículas do metal na superfície, resultante do tratamento térmico à 800°C. Os catalisadores preparados a partir do PdCl₂ foram mais sensíveis ao tratamento térmico do que aqueles em que se utilizou o Pd(NO₃)₂ · 2H₂O. Nas Figuras 3.8 e 3.9 são apresentadas as distribuições dos produtos, acetaldeído e acetato de etila, obtidas para ambos os sais e tratamentos térmicos. Observa-se que as diferenças nos níveis de conversão são também mais pronunciadas quando o sal precursor foi o PdCl₂.

As tendências de comportamento mostradas nas Figuras 3.10 e 3.11, indicam que o catalisador impregnado com nitrato de paládio apresentou melhor desempenho do que o catalisador preparado a partir do cloreto correspondente. Os rendimentos em produtos acéticos foram praticamente equivalentes, porém a seletividade em ácido acético foi superior para o catalisador cujo sal precursor foi o nitrato de paládio.

Para o catalisador preparado a partir do nitrato de paládio as conversões máximas em produtos acéticos e ácido acético foram de 57,5% e 49% respectivamente. A seletividade em ácido acético atingiu o nível máximo de 68,5% à 150°C.

As conversões máximas em produtos acéticos e ácido acético obtidas para o catalisador preparado a partir do cloreto de paládio foram de 47,5% e 30,5%, correspondentes à seletividade de 53% em ácido acético.

Estas diferenças na atividade catalítica podem ser atribuídas à uma melhor decomposição do nitrato de paládio em relação ao cloreto, influenciando na adsorção do oxigênio como foi verificado na referência (54).

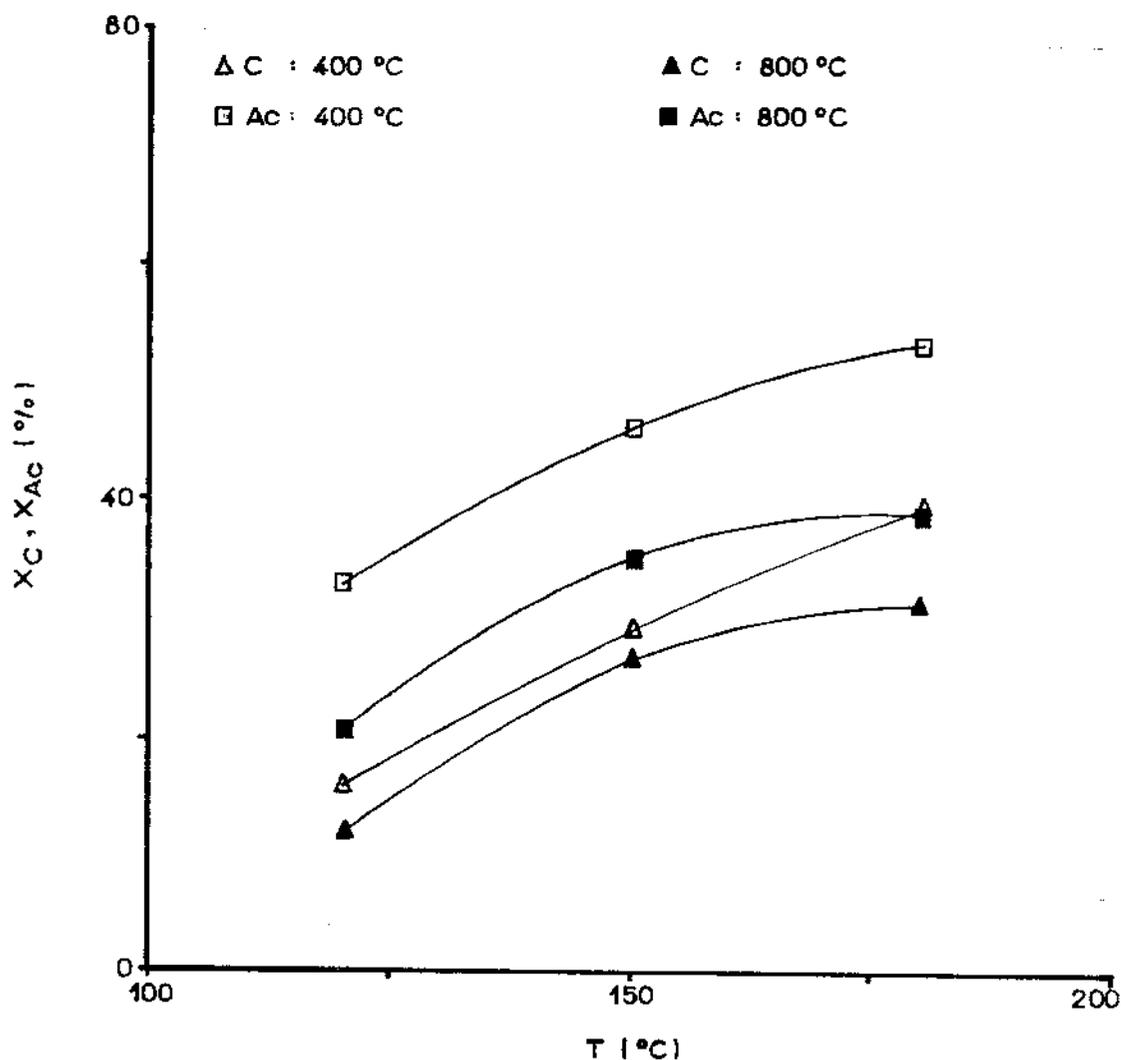


Figura 3.4 - Efeito do tratamento térmico usado na preparação do catalisador, sôbre as frações de conversão do etanol em ácido acético e produtos acéticos, em função da temperatura de reação, para o sal precursor PdCl_2 .

$$R = 1,5, \quad W/F = 72,77 \frac{\text{g de catalisador} \cdot \text{min}}{\text{Nl de mistura reagente}}$$

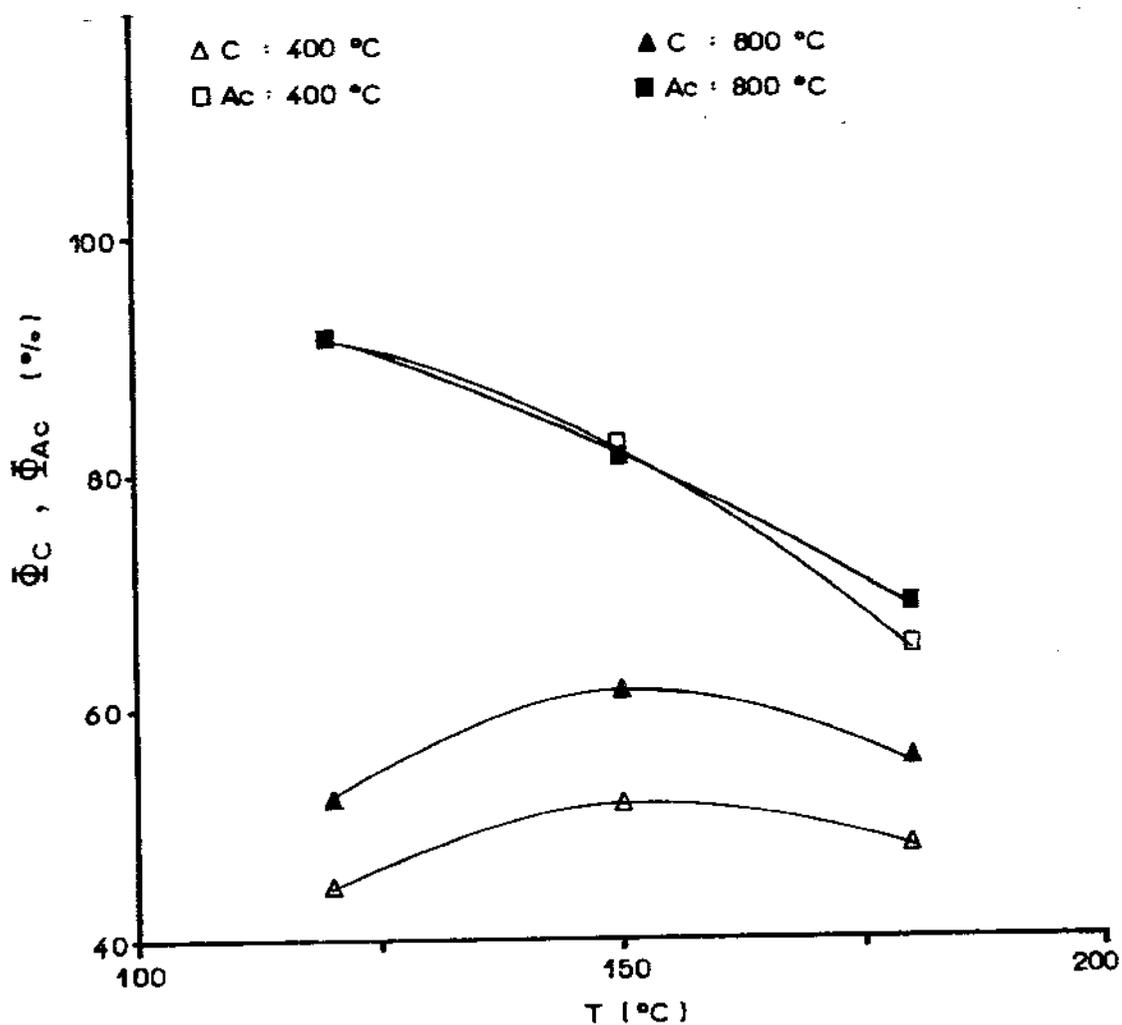


Figura 3.5 - Efeito do tratamento térmico usado na preparação do catalisador, sobre os rendimentos em ácido acético e produtos acéticos, em função da temperatura de reação, para o sal precursor $PdCl_2$.
 $R=1,5$, $W/F = 72,77 \frac{g \text{ de catalisador} \cdot \text{min}}{Nl \text{ de mistura reagente}}$

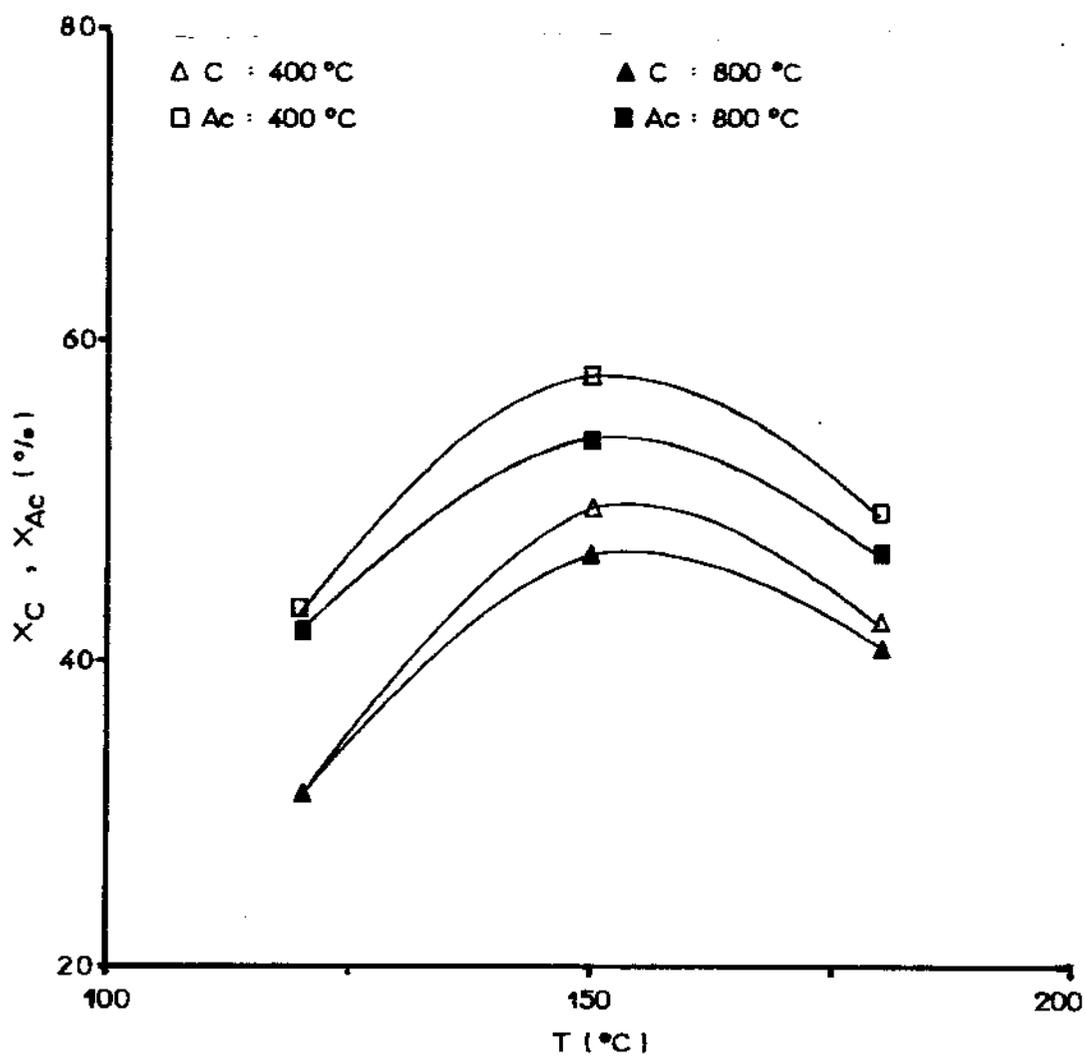


Figura 3.6 - Efeito do tratamento térmico usado na preparação do catalisador, sobre as frações de conversão do etanol em ácido acético e produtos acéticos, em função da temperatura de reação para o sal precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$$R = 1,5 \quad W/F = 72,77 \quad \frac{\text{g de catalisador} \cdot \text{min}}{\text{Nl de mistura reagente}}$$

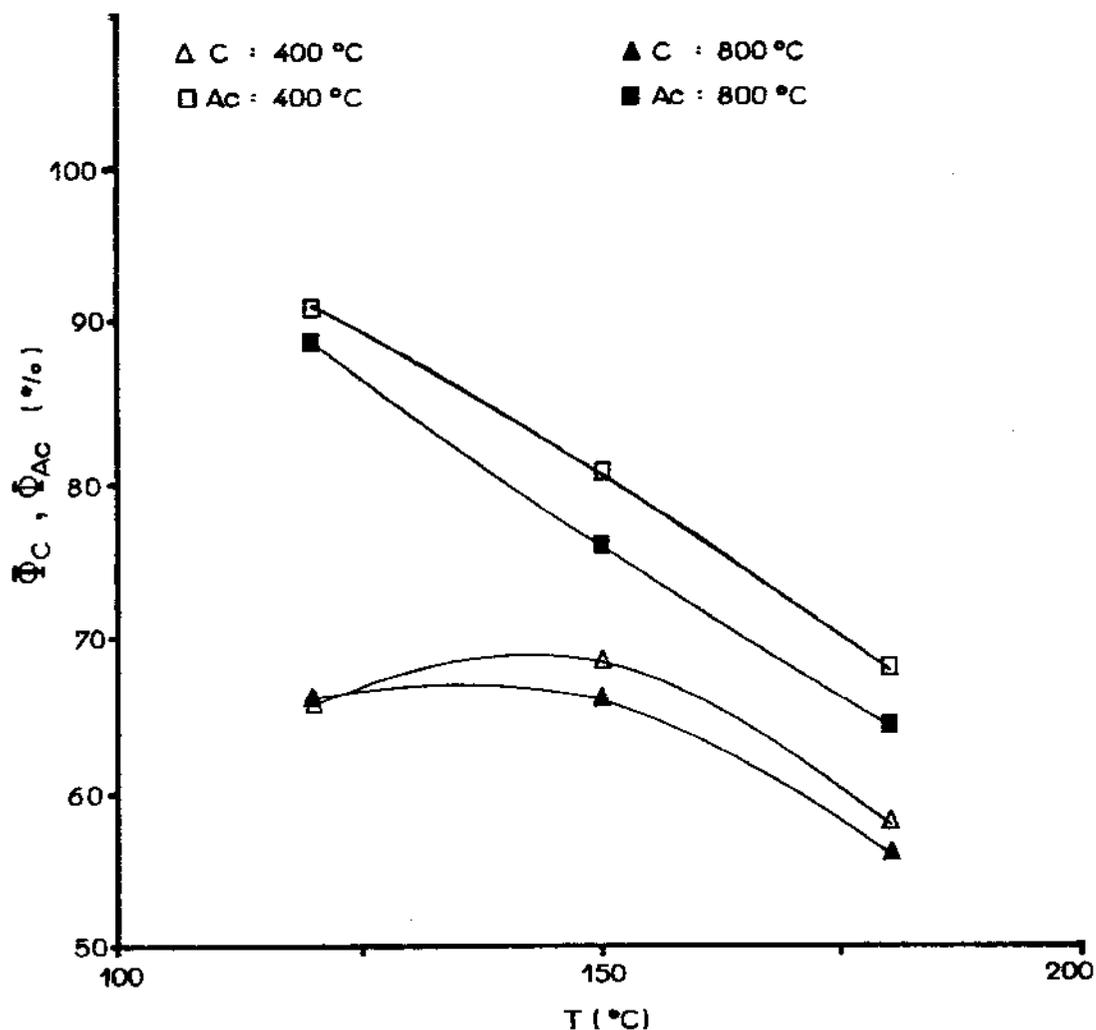


Figura 3.7 - Efeito do tratamento térmico usado na preparação do catalisador, sobre os rendimentos em ácido acético e produtos acéticos, em função da temperatura de reação, para o sal precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$$R = 1,5, \quad W/F = 72,77 \frac{\text{g de catalisador} \cdot \text{min}}{\text{NI de mistura reagente}}$$

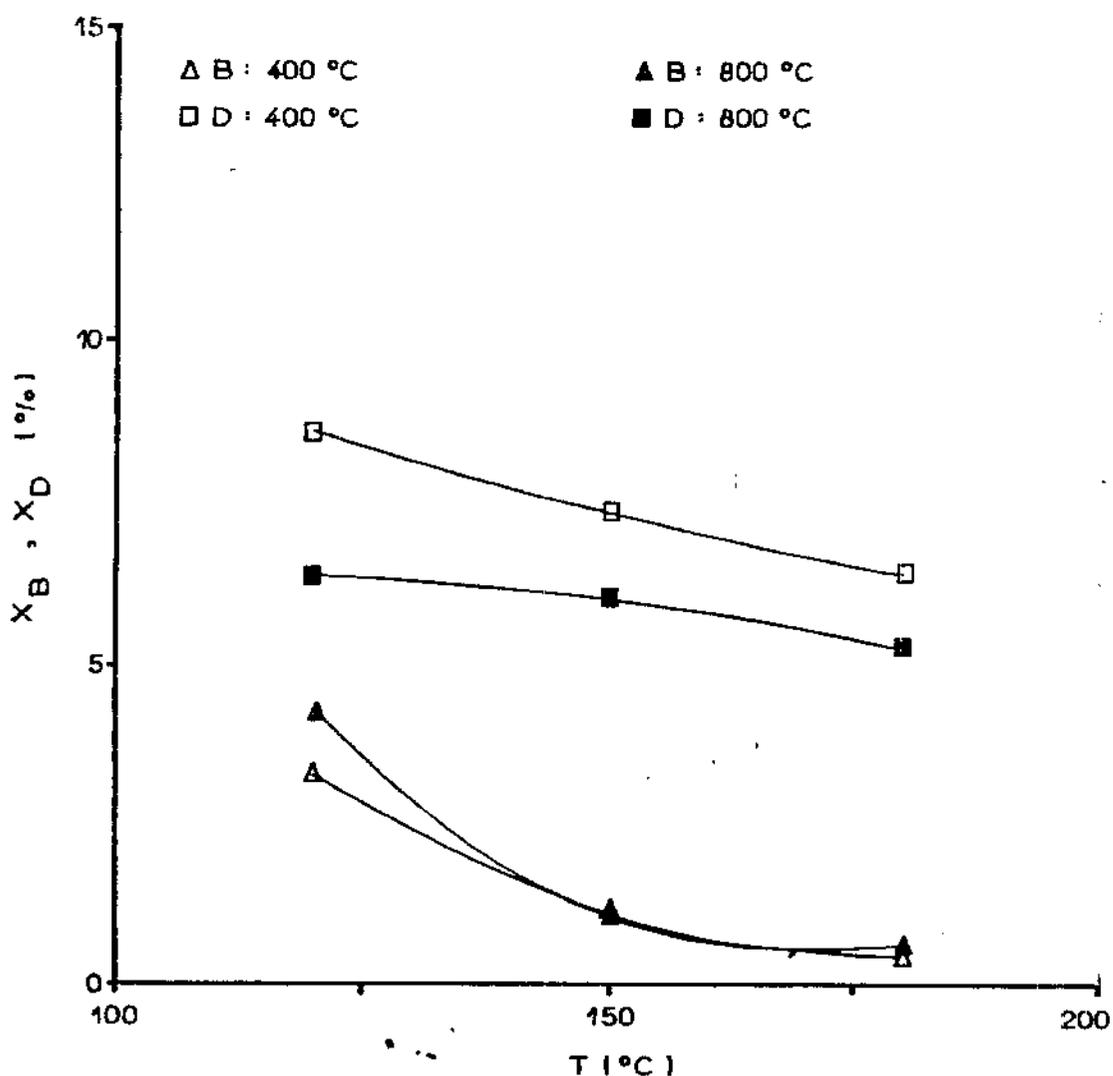


Figura 3.8 - Efeito do tratamento térmico usado na preparação do catalisador, sobre as frações de conversão do etanol em acetaldeído e acetato de etila, em função da temperatura de reação para o sal precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$R = 1,5$, $W/F = 72,77$ $\frac{\text{g de catalisador} \cdot \text{min}}{\text{Ni de mistura reagente}}$

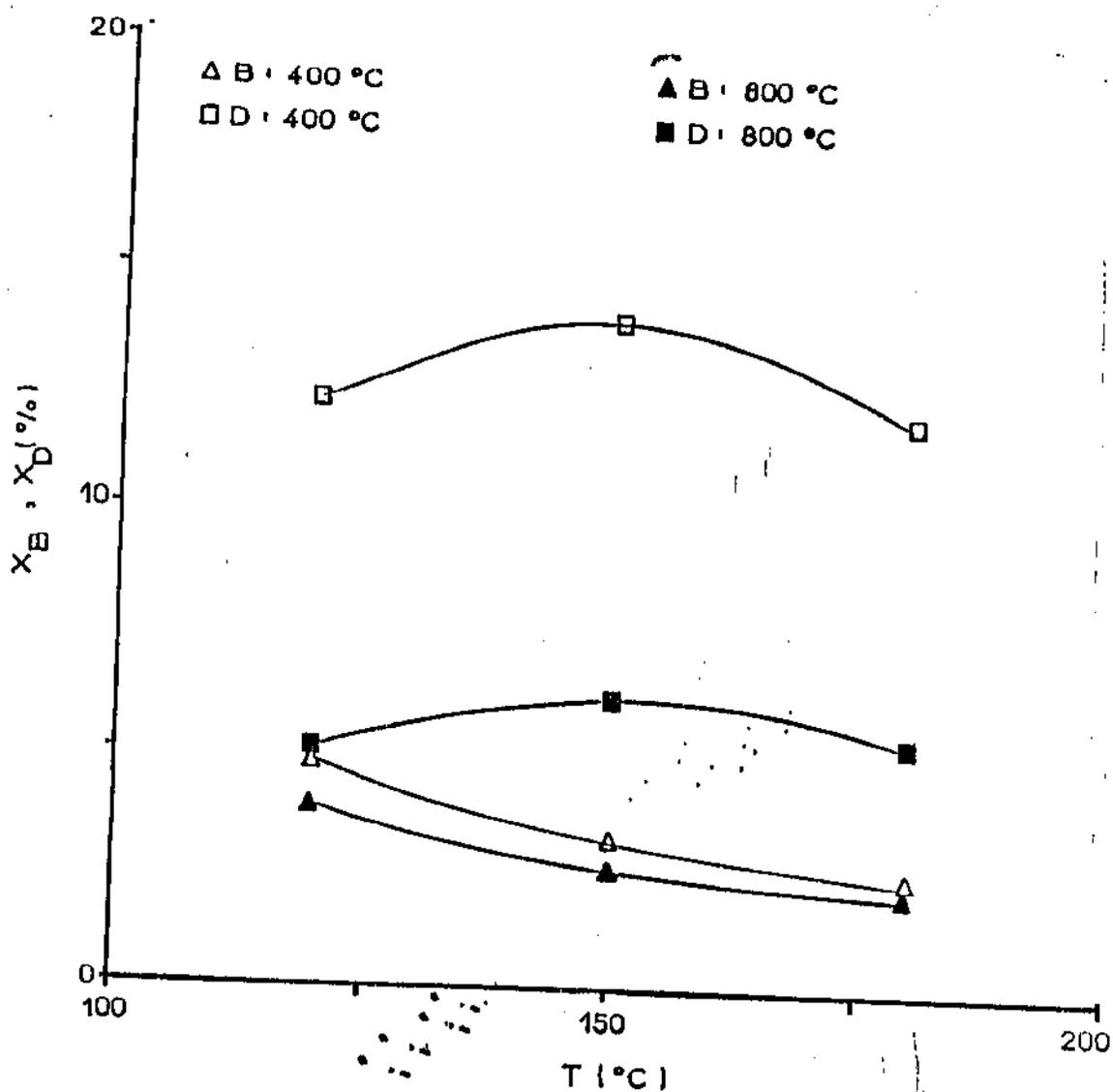


Figura 3.9 - Efeito do tratamento térmico usado na preparação do catalisador, sobre as frações de conversão do acetaldeído e acetato de etila, em função da temperatura de reação para o sal precursor PdCl_2 .

$R = 1,5$, $W/F = 72,77$ g de catalisador . min
 NI de mistura reagente

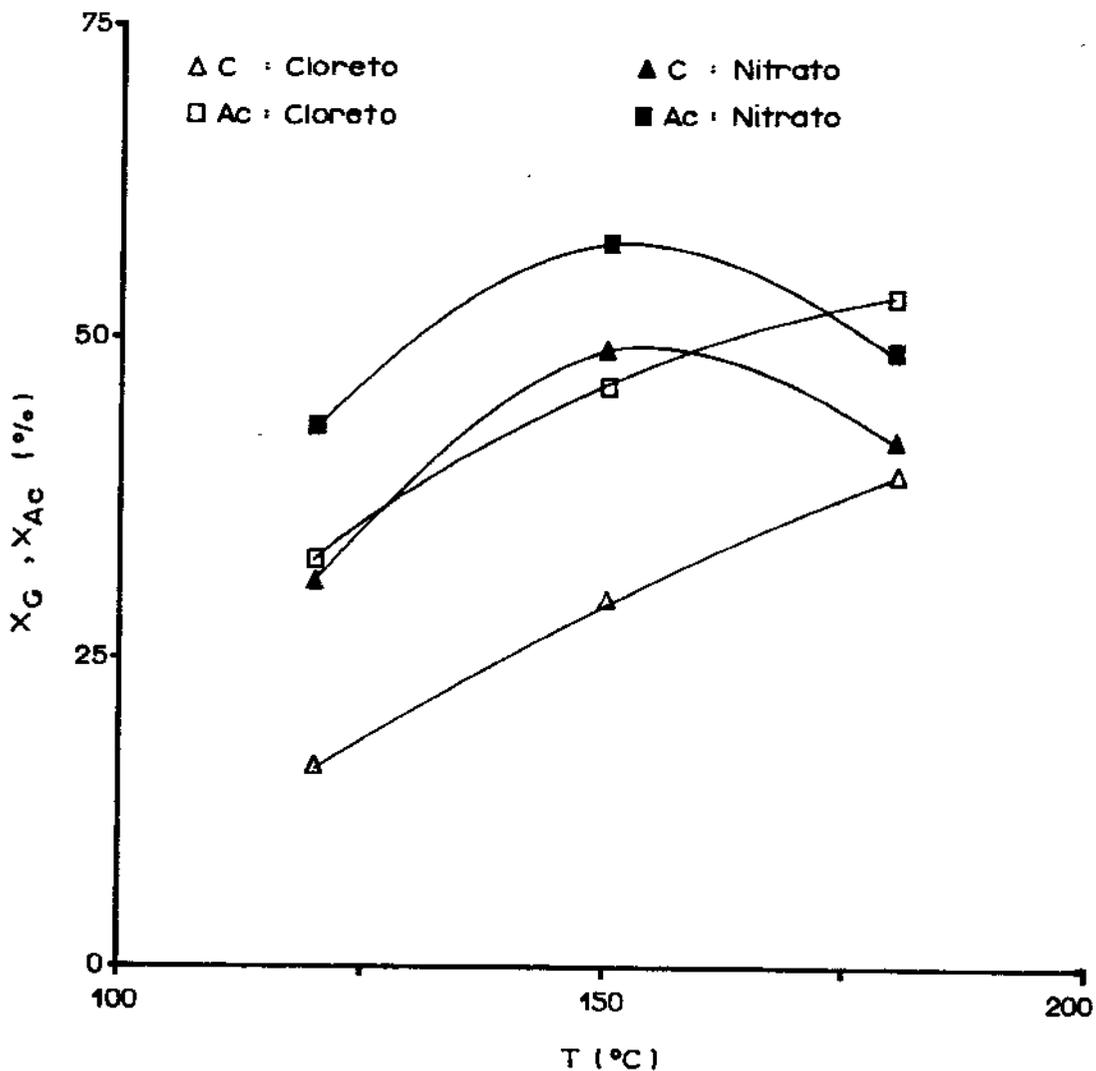


Figura 3.10 - Efeito do sal precursor sobre as frações de conversão do etanol em ácido acético e produtos acéticos, em função da temperatura de reação para o tratamento térmico à 400°C.

$R = 1,5$, $W/F = 72,77$ g de catalisador . min
 Nl de mistura reagente

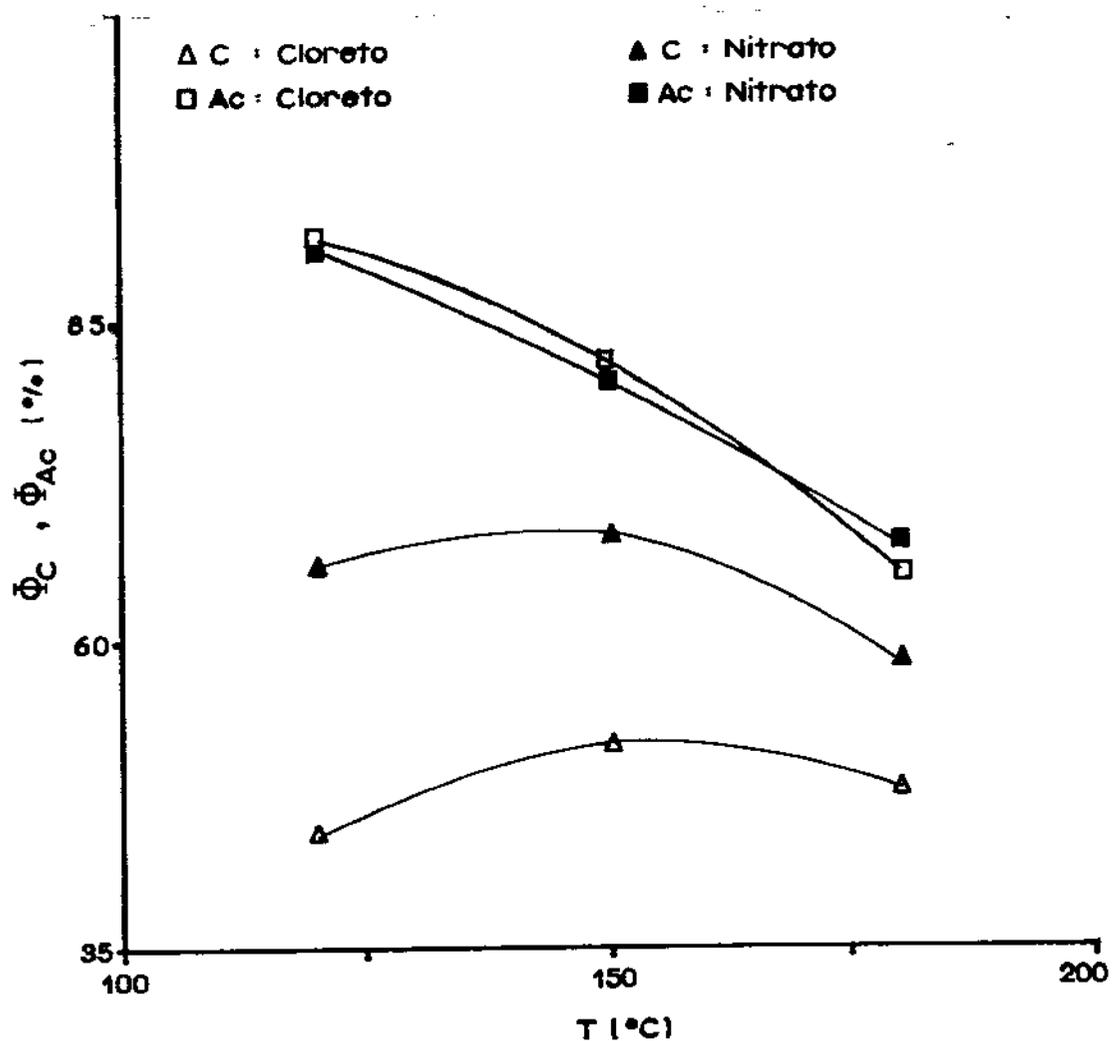


Figura 3.11 - Efeito do sal precursor sobre os rendimentos em ácido acético e produtos acéticos, em função da temperatura de reação para o tratamento térmico à 400°C.

$R = 1,5$, $W/F = 72,77$ $\frac{\text{g de catalisador} \cdot \text{min}}{\text{Nl de mistura reagente}}$

A Figura 3.12 mostra o efeito do sal precursor na distribuição dos produtos acetaldeído e acetato de etila. Observa-se que os níveis de conversões em acetaldeído e acetato de etila são superiores para o catalisador preparado a partir do PdCl_2 .

3.4.2 - Efeito do Suporte

O efeito do suporte foi verificado usando catalisadores impregnados com nitrato de paládio em alumina/dióxido de titânio e dióxido de titânio.

Os resultados comparativos são apresentados nas Figuras 3.13, 3.14 e 3.15.

Os catalisadores suportados em $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, designados como T0,5 e T20, segundo as proporções de 0,5 e 20% de dióxidos de titânio, não apresentaram variações significativas nos seus rendimentos e conversões, podendo-se atribuir esse comportamento à insensibilidade da atividade catalítica, aos diferentes tratamentos térmicos dados aos suportes, ou ainda que o dióxido de titânio na proporção de até 20% misturando à alumina deve atuar somente como agente de sinterização.

O decréscimo da atividade catalítica observado com o catalisador suportado em dióxido de titânio puro, T100, deve-se provavelmente aos fortes efeitos de interação metal-suporte, característicos dos sistemas contendo dióxido de titânio.

3.5 - Resumo das Condições Seleccionadas para a Preparação do Catalisador de Paládio que Apresentou melhor Desempenho.

SUPORTE:

Composição - Al_2O_3 com 20% de TiO_2

Sinterização - à temperatura de 1400°C durante uma hora com gradiente de 200°C/h .

Área Específica - $40 \text{ m}^2/\text{g}$

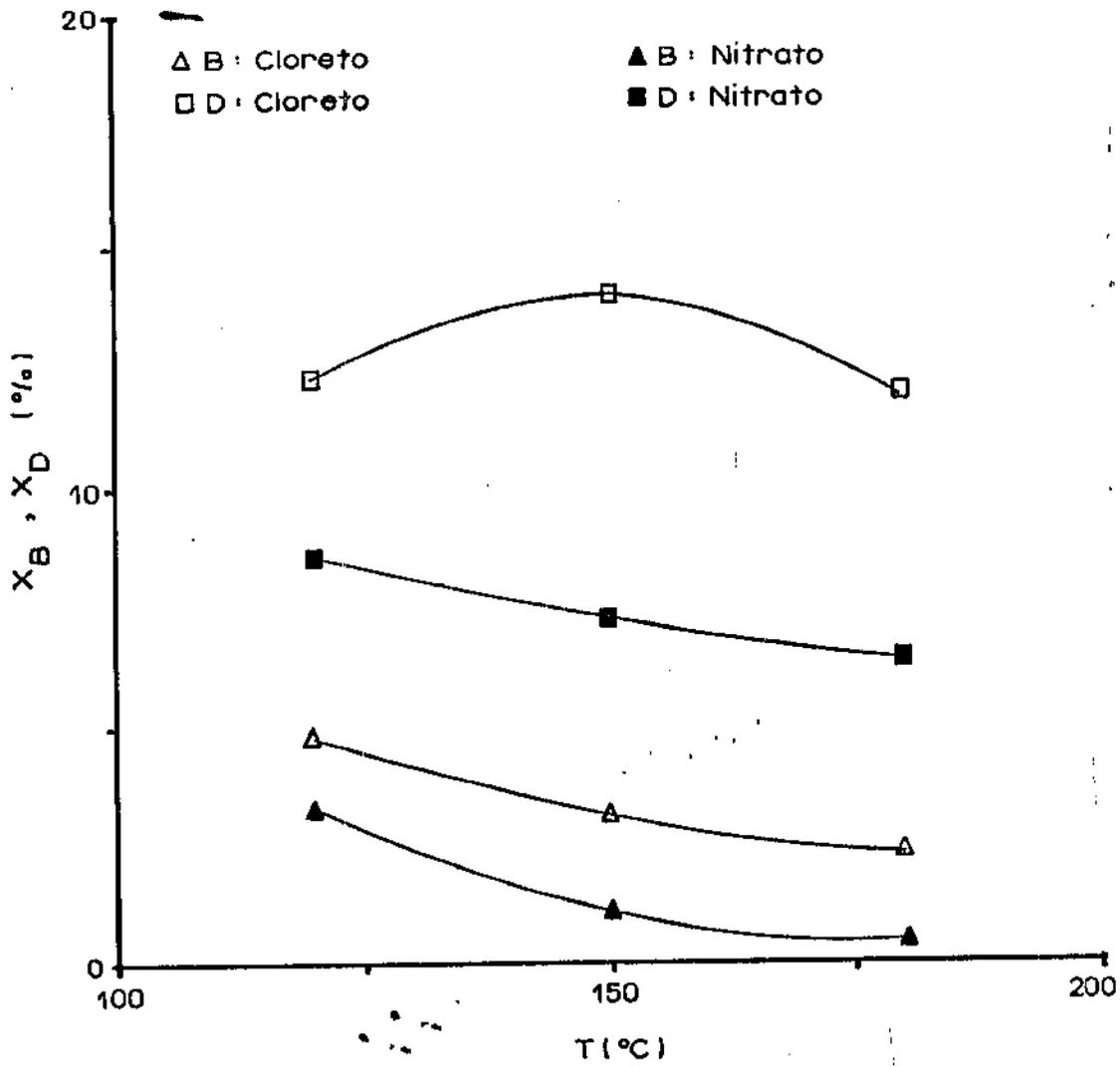


Figura 3.12 - Efeito do sal precursor sôbre as frações de conversão do etanol em acetaldeído e acetato de etila, em função da temperatura de reação, para o tratamento térmico à 400°C.

$R = 1,5$, $W/F = 72,77$ $\frac{\text{g de catalisador} \cdot \text{min}}{\text{Nl de mistura reagente}}$

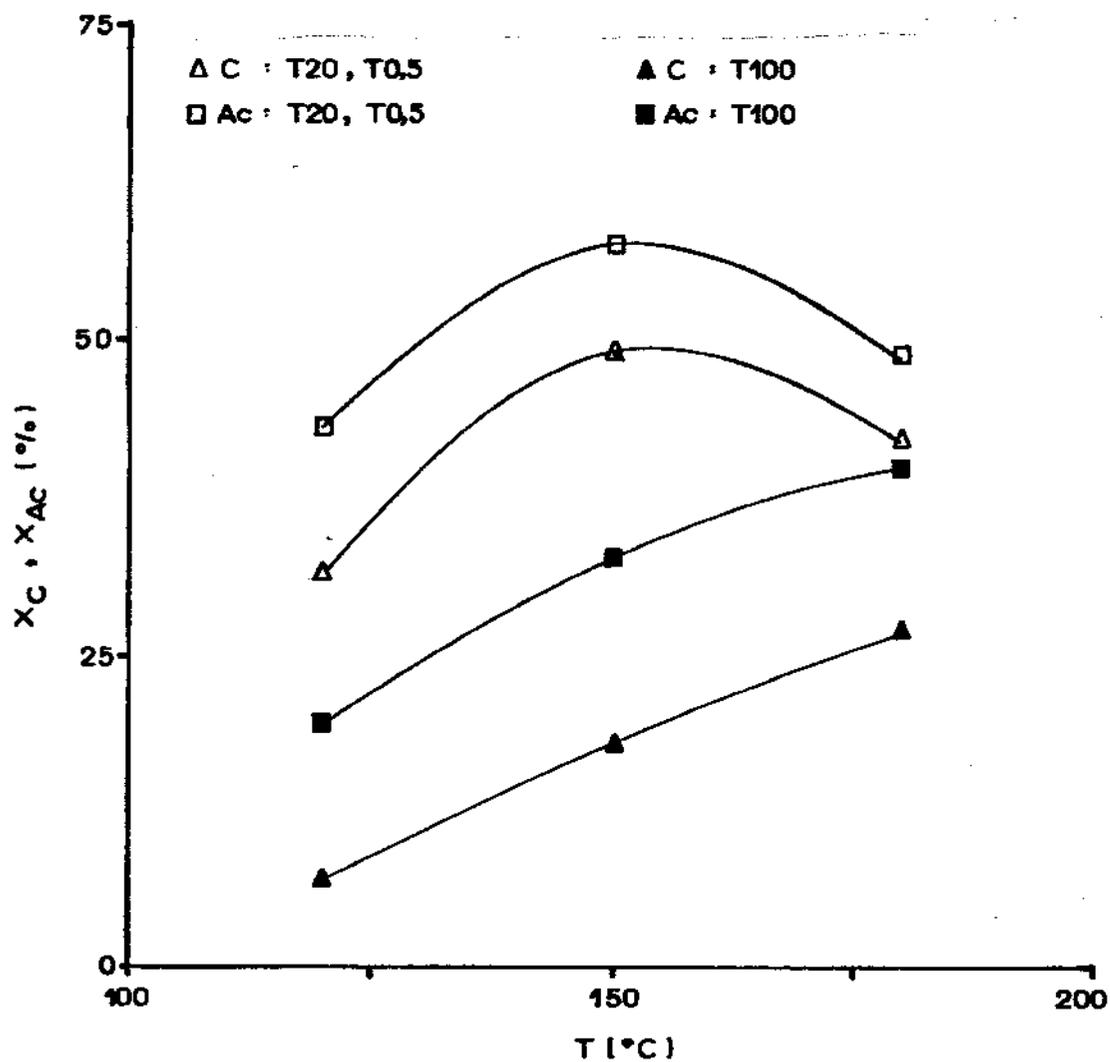


Figura 3.13 - Efeito do suporte sôbre as frações de conversão do etanol em ácido acético e produtos acéticos, em função da temperatura de reação, para o sal precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e tratamento térmico à 400°C .

$R = 1,5$, $W/F = 72,77$ g de catalisador . min
 Nl de mistura reagente

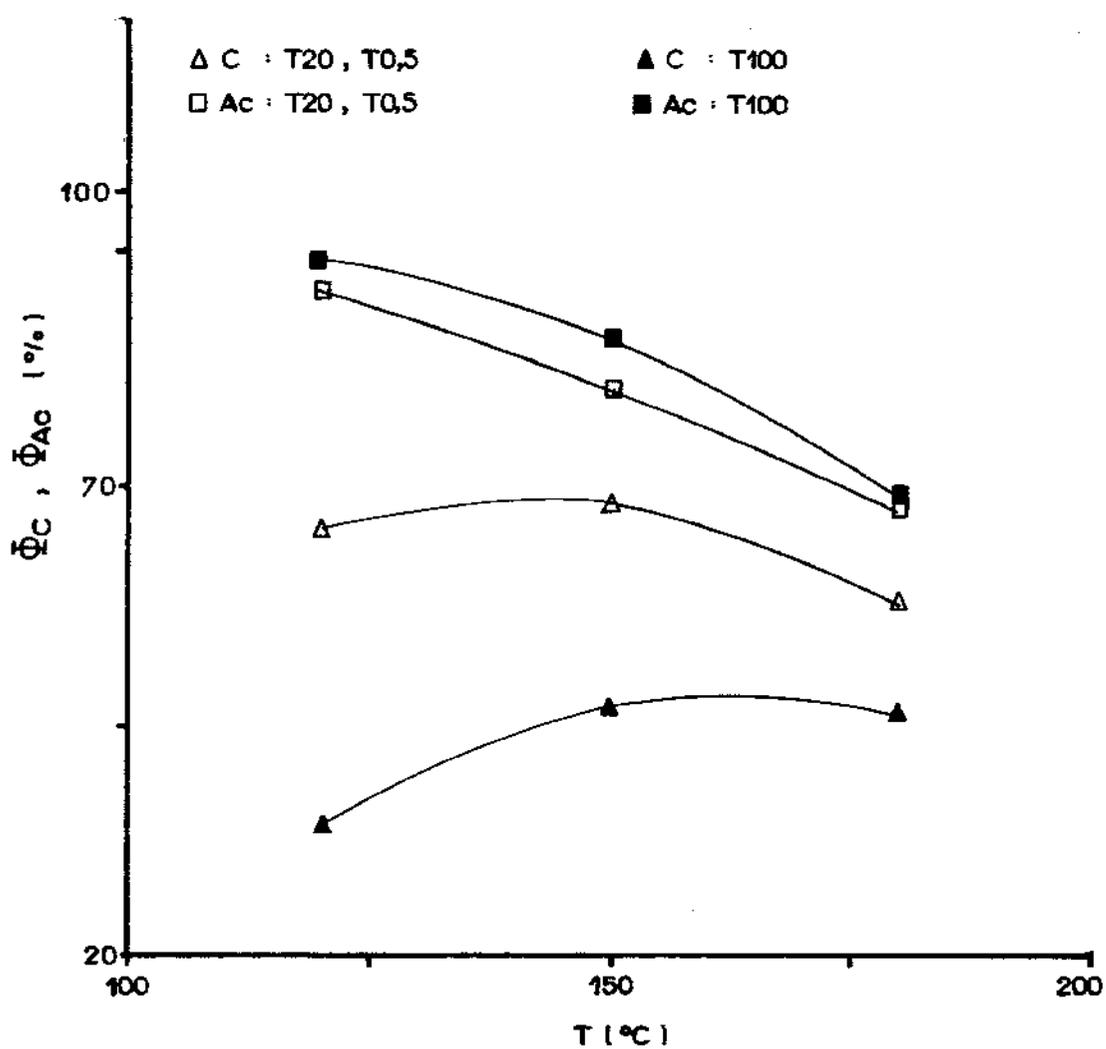


Figura 3.14 - Efeito do suporte sôbre os rendimentos em ácido acético e produtos acéticos, em função da temperatura de reação, para o sal precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e tratamento térmico à 400°C .

$R=1,5$, $W/F = 72,77$ g de catalisador . min
 Nl de mistura reagente

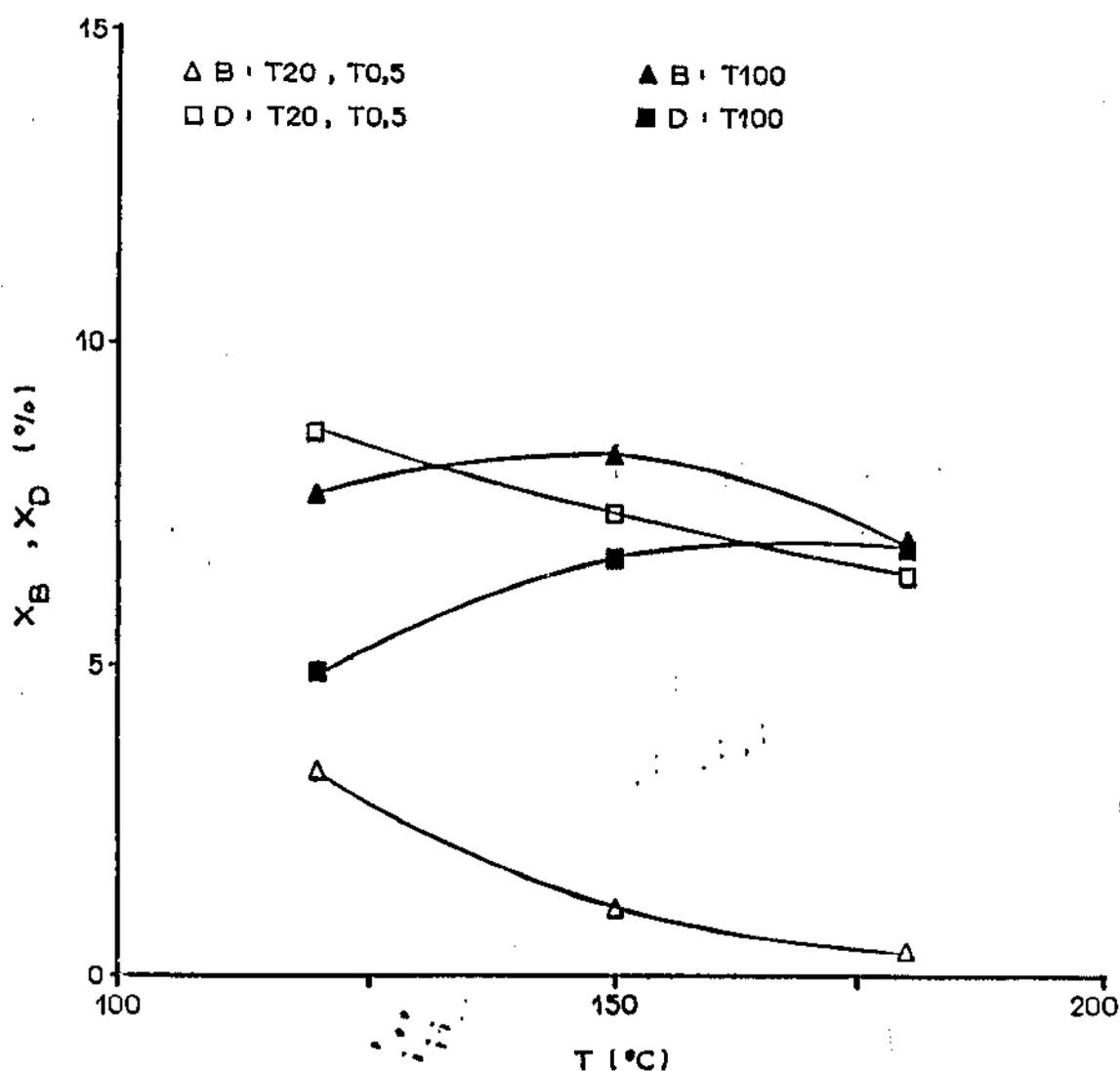


Figura 3.15 - Efeito do suporte sôbre as frações de conversão do etanol em acetaldeído e acetato de etila, em função da temperatura de reação, para o sal precursor $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e tratamento térmico a 400°C .

$R = 1,5$, $W/F = 72,77$ g de catalisador . min
 Nl de mistura reagente

ESPÉCIE ATIVA :

Sal Precursor - $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em solução contendo 5% de paládio.

Impregnação - À temperatura ambiente com volume de solução aproximadamente igual ao volume de poros do suporte.

Tratamento Térmico - 400°C

Concentração de Paládio - 5% em relação ao peso do suporte.

ATIVACÃO :

Com hidrogênio à 300°C durante cinco horas, seguida da passagem de nitrogênio durante uma hora. Resfriamento com fluxo de nitrogênio até a temperatura de reação.

CAPÍTULO IV

INSTALAÇÃO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A instalação e o procedimento experimental descritos neste capítulo foram usados nos testes de catalisadores e na coleta de dados cinéticos.

4.1 - Instalação Experimental

A instalação experimental foi toda construída em aço inoxidável e é composta dos sistemas de medida de vazão, alimentação de reagentes, reação, amostragem e análise de gases, interligados por linhas aquecidas eletricamente à 110°C como mostra o diagrama de blocos da Figura 4.1.

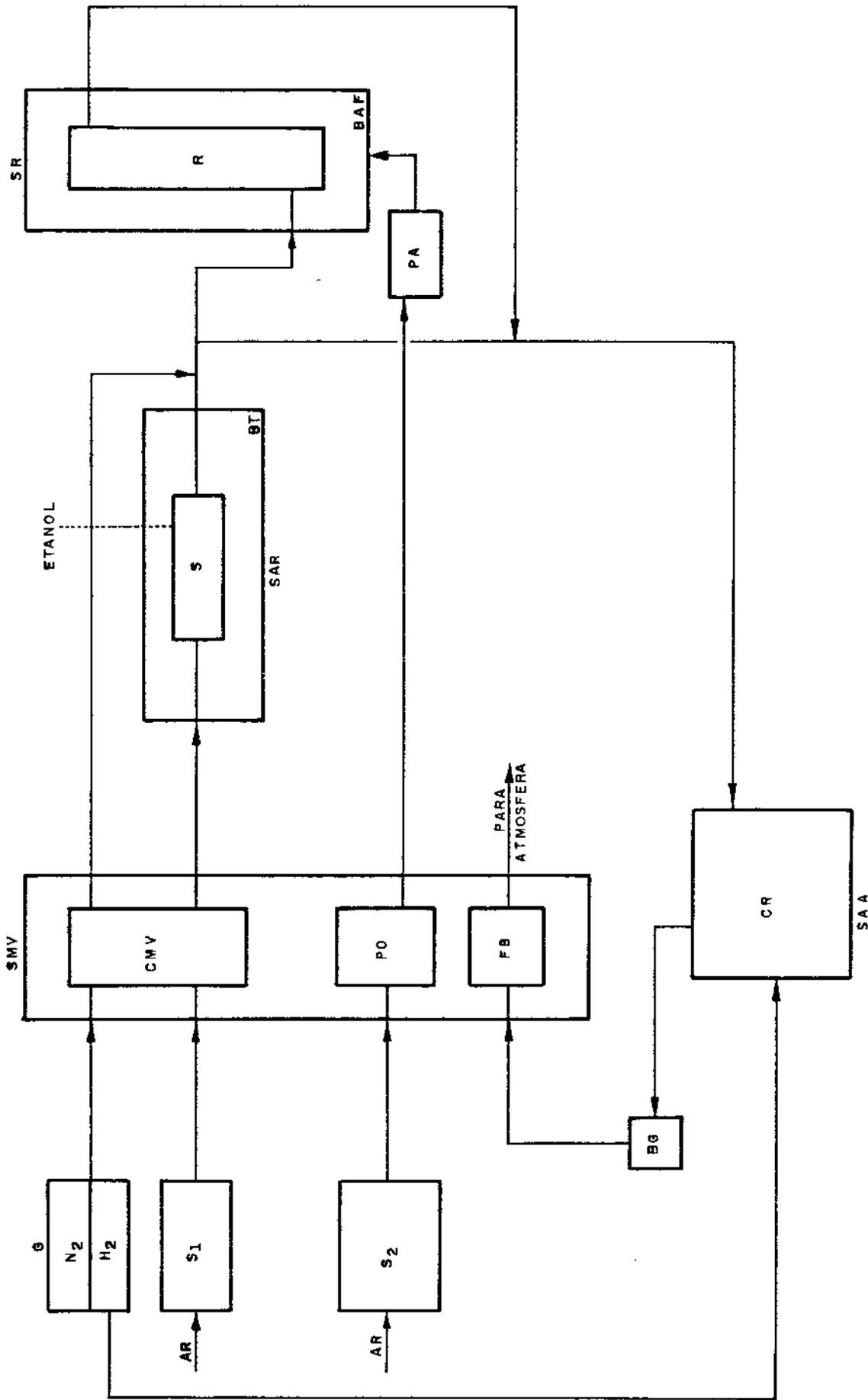
A Figura 4.2 apresenta o fluxograma desta instalação.

4.1.1 - Sistema de Medida de Vazão

O sistema de medida de vazão é constituído de medidores capilares, fluxímetro de bolha e placa de orifício.

Os medidores capilares são destinados à medida de vazão do ar usado como reagente, hidrogênio e nitrogênio. Estes medidores foram construídos com tubos de aço inoxidável de 0,5 mm de diâmetro interno, conectados à manômetros de tubo em U de vidro, contendo água como fluido manométrico, e calibrados para a faixa de vazões de operação. A Figura 4.3 mostra o esquema do medidor capilar e no anexo II estão apresentados os cálculos relativos ao seu dimensionamento.

O fluxímetro de bolha é utilizado para a medida da vazão dos gases não condensáveis na saída do reator, e a placa de orifício destina-se à medida da vazão do ar de fluidização.



SMV - SISTEMA DE MEDIDA DE VAZÃO SAR - SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DE REAGENTES SR - SISTEMA DE AMOSTRAGEM E
 ANÁLISE DO GÁS S1 - DEPÓSITO DE GÁS CMV - CAPILARES MEDIDORES DE VAZÃO SIO - SOPRADOR ISENTO DE ÓLEO SC - SOPRADOR CENTRÍFUGO
 PO - PLACA DE ORIFÍCIO PB - PLUXIMETRO DE BOLLAS S - SATURADOR NT - BANHO TERMOSTÁTICO R - REATOR BAF - BANHO DE ÁGUA FLUIDIZADA
 PA - PLA - REGISTRADOR NG - BOMBA DE PLUIÇÃO CR - CONTROLADOR DE REGISTRO BT - BANCO DE TERMOSTATOS

Figura 4.1 - Diagrama de blocos da instalação

Cl	-	Nitrogênio	RA	-	Resistência de Aquecimento
C2	-	Hidrogênio	TC	-	Termopar de Controle
SIO	-	Soprador isento de óleo	SA	-	Serpentina de Pré Aquecimento
VR	-	Válvula Reguladora de Pressão (Linha de Alta Pressão)	BT	-	Banho Termostático
VRP	-	Válvula Reguladora de Pressão	AG	-	Agitador Mecânico
VA	-	Válvula Agulha	SRE	-	Seringa para Reposição de Etanol
CMV	-	Capilar Medidor de Vazão	S	-	Saturadores
R	-	Resistências Elétricas	BG	-	Banho de gelo
VA	-	Válvula Aquecida	FB	-	Fluxímetro de Bolha
CR	-	Cromatografo a Gas	PO	-	Placa de Orifício
V	-	Válvula Agulha	SC	-	Soprador Centrifugo
BAF	-	Banho de Areia Fluidizada	CT	-	Controlador de Temperatura
RT	-	Reator	*****	-	Linha Aquecida
TI	-	Termopar de Indicação	----	-	Ligação Elétrica
TC	-	Termopar de Controle			

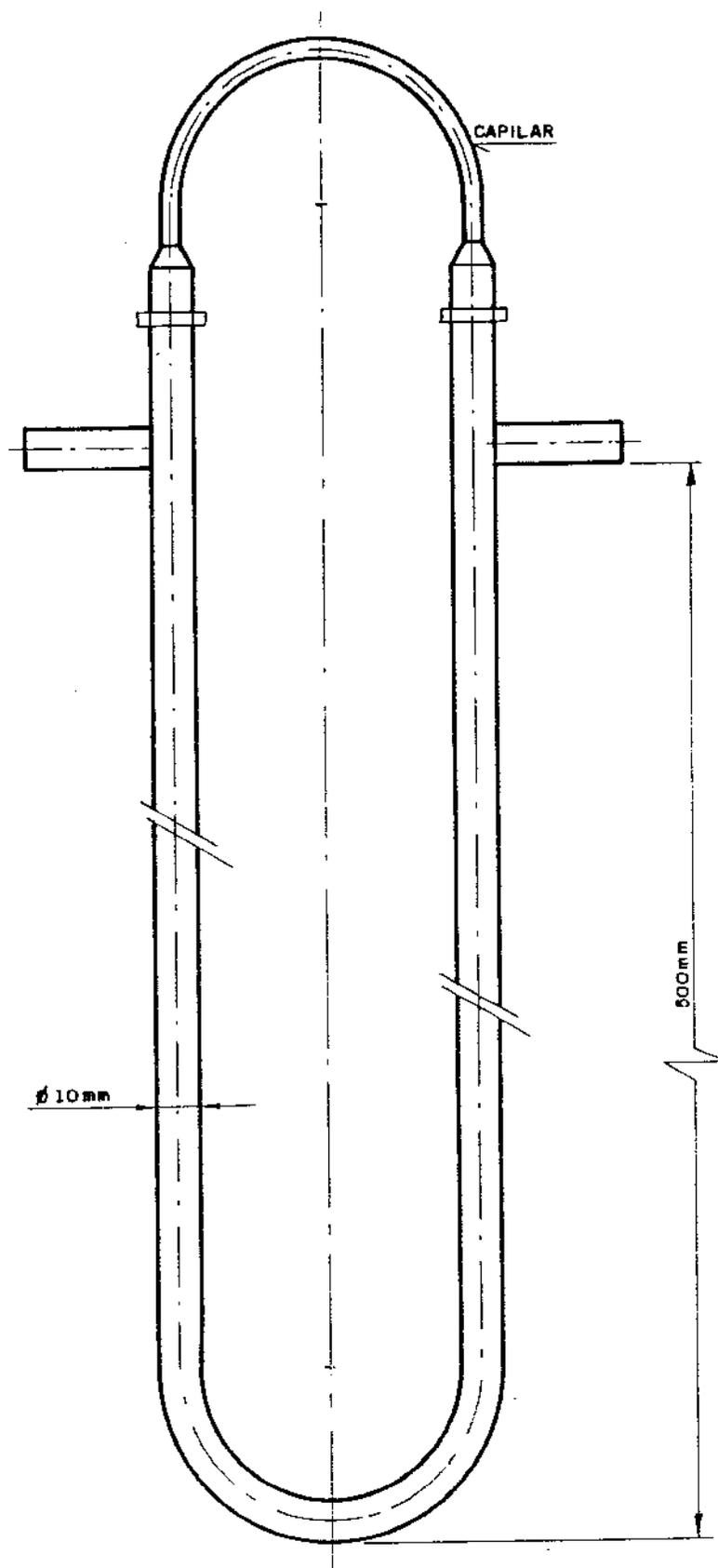


Figura 4.3 - Esquema do medidor capilar

4.1.2 - Sistema de Alimentação de Reagentes

O sistema de alimentação de reagentes é constituído por 4 saturadores, responsáveis pelo suprimento de etanol ao reator, e de um soprador de ar isento de óleo.

Os saturadores são compostos de 4 tubos de aço inoxidável, dispostos em série, e recheados com esferas de vidro e aparas de aço inox na parte superior, para retirar gotas de etanol, reduzindo o arraste.

O conjunto é imerso num banho termostático contendo óleo de silicone, que é circulado através de uma bomba centrífuga submersa. A reposição de etanol nos saturadores é feita com seringa e de modo intermitente.

A temperatura do banho termostático é controlada com precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, utilizando-se um termómetro de mercúrio com contrato elétrico da marca Precision, ligado a um controlador do tipo liga-desliga com relé auxiliar da marca Engro. A Figura 4.4 mostra o esquema e dimensões deste conjunto de saturadores.

A operação do sistema é feita com o fluxo de ar proveniente do sistema de medida de vazão, que é enriquecido com etanol após borbulhar através dos saturadores. A relação oxigênio/etanol foi ajustada através de seleção conveniente da temperatura do banho termostático.

4.1.3 - Sistema de Reação

O sistema de reação mostrado na Figura 4.5, é composto de um reator, imerso num leito de areia fluidizada com ar, e de um sistema de medida e controle de temperatura.

O reator é do tipo tubular com leito fixo de catalisador, contendo na sua parte central um poço de aço inoxidável de parede fina, que permite o deslocamento de um termopar. O leito catalítico é anular, devido à localização do poço do termopar, e é montado entre dois anéis perfurados e duas camadas de lã de vidro silanizada, uma em cada extremidade.

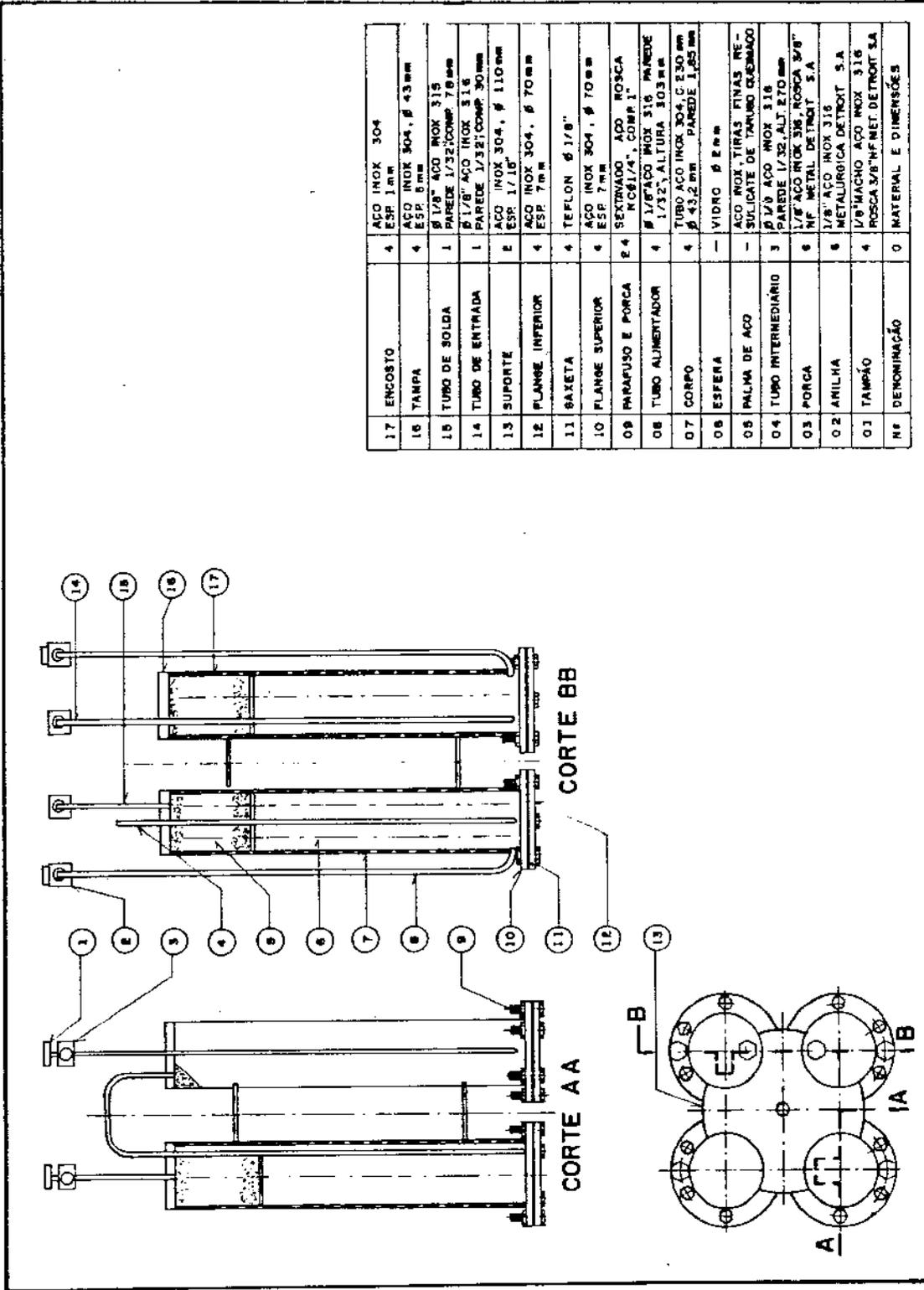
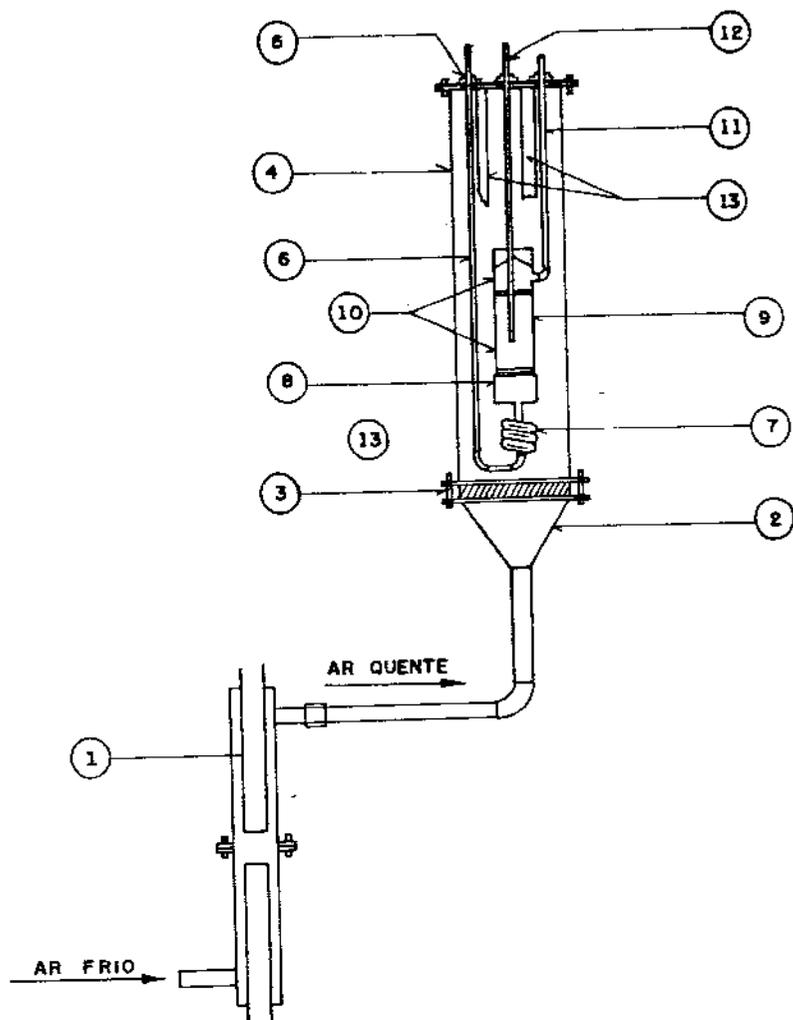


Figura 4.4 - Esquema do conjunto de saturadores



13	POÇO PARA RESISTÊNCIA ELÉTRICA	3	TUBO AÇO CARBONO ϕ 3/4"
12	POÇO PARA TERMOPAR	1	AÇO INOX 316 ϕ 1/8" x 150 mm
11	SAÍDA DOS PRODUTOS	1	AÇO INOX 316 ϕ 1/8"
10	ANEIS PERFURADOS	2	AÇO INOX 316 ϕ 3/8" x 2 mm
9	REATOR	1	AÇO INOX 316 ϕ 3/8" x 83 mm
8	TAMPA DO REATOR	1	AÇO INOX 316 ϕ 1" x 19 mm
7	SERPENTINA	1	AÇO INOX 316 ϕ 1/8" x 648 mm
6	ENTRADA DOS REAGENTES	1	AÇO INOX 316 ϕ 1/8" x 380 mm
5	TAMPA DO BANHO DE AREIA	1	AÇO CARBONO - CHAPA ∇ 10 - 160 mm x 160 mm
4	LEITO FLUIDIZADO	1	AÇO CARBONO - CHAPA ∇ 10 - 320 mm x 320 mm
3	PLACA DISTRIBUIDORA	1	MATERIAL SINTERIZADO
2	CÂMARA PLENA	1	AÇO CARBONO - CHAPA ∇ 10
1	PRÉ-AQUECEDOR DO AR	2	AÇO CARBONO - TUBO ϕ 1"
PEÇA	DENOMINAÇÃO	QUANT.	MATERIAL x DIMENSÃO

Figura 4.5 - Sistema de reação

Os reagentes são alimentados pela base do reator, através de uma placa metálica circular com furos de 1 mm de diâmetro, que distribui o fluxo gasoso no leito catalítico.

Mede-se o perfil longitudinal de temperatura do leito de catalisador deslocando-se um termopar de Ferro-Constantan, de 1,0 mm de diâmetro no poço do reator. Esse termopar é ligado a um ponto frio de gelo e água em equilíbrio, e a um milivoltímetro digital de 4 dígitos, modelo 045, da Equipamentos Científicos do Brasil. Controla-se a temperatura do reator com um controlador do tipo liga-desliga com relé auxiliar da marca Engro, característica PID modelo 6000, ligada a 4 resistências elétricas, tipo cartucho, imersas no leito fluidizado. O sensor é um termopar de Ferro-Constantan de 1 mm de diâmetro, instalado no banho, próximo ao reator.

O leito de areia fluidizada com ar é um banho termostático e tem a função de manter a temperatura escolhida para a reação. Esse tipo de equipamento permite alta taxa de troca térmica e foi escolhido em virtude do caráter fortemente exotérmico da reação, e às elevadas conversões alcançadas com os catalisadores utilizados.

Opera-se o leito fluidizado com areia de granulometria 100 a 150 mesh na escala Tyler e com uma vazão de ar correspondente à duas vezes a vazão de mínima fluidização. Alimenta-se o ar pela base do leito através de uma placa distribuidora, com 3 mm de espessura, feita de esferas de cobre sintetizadas.

Para operação do leito fluidizado em temperaturas maiores como na ativação, o ar de fluidização é pré-aquecido em trocador bitubular, sendo o tubo interno de parede fina, com 5 resistências elétricas de 200W, distribuídas em toda a sua extensão. O ar de fluidização escoar no espaço anular entre os tubos e é pré-aquecido à 200°C.

4.1.4 - Sistema de Amostragem e Análise dos Gases

O sistema de amostragem e análise dos gases é constituído por um cromatógrafo ligado em série a um registrador e integrador eletrônico.

O cromatógrafo, modelo CG 35375, possui detector de condutividade térmica, e coluna de análise do tipo Porapaq Q com 3,65 m de comprimento e 1/8" de diâmetro interno.

O registrador usado é do tipo potenciométrico de 1 canal, modelo SRG-CG, e operou em paralelo com um integrador eletrônico programável da marca Minigrator, modelo 23000-11.

Os gases foram amostrados na entrada e na saída do reator.

A amostragem em linha, foi feita com uma válvula de 6 vias, acoplada diretamente ao cromatógrafo, e aquecida à 110°C para evitar a condensação de algum componente da mistura gasosa. O volume de gas amostrado foi de 2 ml, que foi arrastado com hidrogênio à uma vazão de 30 Nml/min, fornecido pela Oxigênio do Brasil S/A.

O cromatógrafo operou nas seguintes condições:

- Temperatura do vaporizador = 126°C
- Temperatura do detector = 216°C
- Corrente do detector = 50 mA

Fez-se a separação dos picos característicos dos gases analisados, usando-se programação manual da temperatura da coluna de análise com uma taxa de aquecimento de 4°C/min. A temperatura inicial foi de 120°C, na qual saíam os picos do ar e dióxido de carbono. Os picos de acetaldeído e etanol eram registrados quando a temperatura da coluna atingia 150°C, enquanto que à 180°C saíam os picos de ácido acético e de acetato de etila. O tempo total de análise era de 15 min. Um cromatograma típico é mostrado na Figura 4.6.

O cálculo da composição da mistura gasosa na saída do reator foi feito conforme procedimento mostrado no anexo III.

4.1.5 - Técnica de Operação

No início da operação, o ar de fluidização é alimentado no banho de areia fluidizada, BAF, através de soprador centrífugo, SC, tendo sua vazão medida através da placa de orifício P O, de acordo com o fluxograma mostrado na

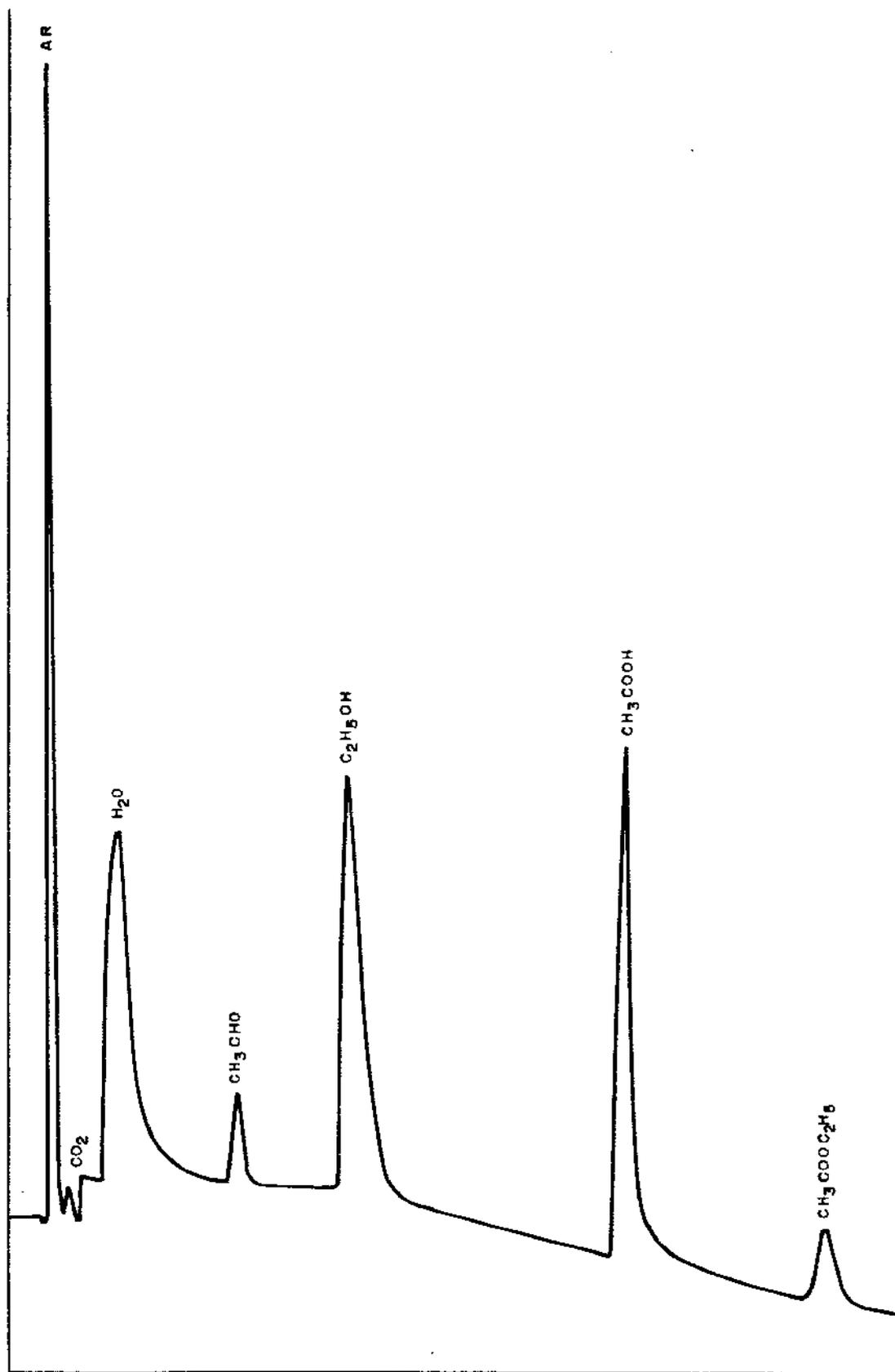


Figura 4.6 - Cromatograma típico da análise dos gases na saída do sistema.

Figura 4.2. São ligadas as resistências R1, R2, R3, R4, e o sistema de controle de temperatura, CT do banho termostático, BAF. As resistências R5, R6, R7, R8, são ligadas somente durante a ativação, na qual é necessário o pré-aquecimento do ar para que seja atingida a temperatura desejada do BAF.

Para a ativação do catalisador, as válvulas V1 ou V2, e V5, V6, V7 são mantidas abertas, enquanto que V3, V4 e V8 permanecem fechadas. Os gases nitrogênio e hidrogênio, provenientes de cilindros pressurizados C1 e C2, passam através de capilares medidores de vazão, CMV1 e CMV2, e são utilizadas no reator RT.

Finalizada a ativação, fecham-se as válvulas V1, V2 e V7, abrindo-se V3 e V8, para que o ar, proveniente do soprador isento de óleo, seja conduzido aos saturadores. Durante o ajuste da concentração de etanol na alimentação, o fluxo é desviado do reator fechando-se as válvulas V5 e V6, e abrindo-se V4, que o conduz diretamente para o cromatógrafo, CR, onde é analisado, e a vazão dos gases não condensáveis medida com o fluxímetro de bôlha, durante a etapa de reação. A linha de ar que passa pelo medidor capilar CMV3, é prevista para diluição da corrente de ar saturado após a saída dos saturadores.

4.2 - Procedimento Experimental

A partida da instalação foi feita com a ativação do catalisador descrita na seção 3.2.2.2.

Durante esse período de tempo, era colocado em funcionamento o banho termostático dos saturadores para a estabilização da temperatura.

Completada a ativação, e estando o reator submetido à temperatura desejada para a reação, procedia-se então à estabilização da mistura ar/etanol através do borbulhamento de ar nos saturadores, com vazão previamente ajustada.

O tempo de estabilização dos saturadores mostrou-se completo em uma hora aproximadamente, e nesse intervalo, a

mistura era analisada até que os resultados fossem reproduzidos dentro do erro da análise, que era de aproximadamente 1%.

Após o ajuste da razão ar/etanol da alimentação, o fluxo era desviado para o reator, e iniciado o processo de estabilização da atividade catalítica. Com o sistema em regime estacionário, foram feitas no mínimo três análises destinadas aos cálculos posteriores da fração de conversão do etanol nos vários produtos.

A variação da temperatura do reator para uma nova condição era feita lentamente evitando-se alterações bruscas no sistema.

Durante o ajuste de novas condições de vazão de ar, o fluxo era desviado do reator para uma linha secundária, "by pass", conectada à saída do sistema. Para vazões mais altas e razões oxigênio/etanol maiores que 1,5, tornava-se necessário diluir a corrente de ar saturado com etanol, com um fluxo de ar secundário de vazão previamente determinada.

CAPÍTULO V

COLETA DOS DADOS CINÉTICOS E ANÁLISE DAS TENDÊNCIAS DE COMPORTAMENTO DA REAÇÃO

5.1 - Introdução

Os dados cinéticos foram coletados na mesma instalação experimental usada nos testes dos catalisadores.

O catalisador usado foi o que apresentou melhor desempenho nos testes, e suas características são apresentadas na seção 3.5.

Inicialmente foram feitos ensaios em branco com a finalidade de verificar a atividade do diluente e do suporte na reação em questão.

A análise das tendências de comportamento da reação, teve por objetivo fundamentar a proposição dos mecanismos que serão apresentados no capítulo VI.

5.2 - Coleta dos Dados Cinéticos

Na coleta de dados cinéticos, devem ser observadas algumas características básicas, de modo a facilitar a análise posterior desses dados, através do estabelecimento de hipóteses simplificativas. Para reatores tubulares, tal como o usado neste trabalho, os dados podem ser considerados como integrais, pois as conversões obtidas são elevadas, não permitindo a adoção de uma concentração média dos reagentes no reator. O tratamento dos dados experimentais assim obtidos, pressupõe operação isotérmica do reator, ausência de limitações do transporte de massa inter e intra-fases, e o escoamento da mistura gasosa no reator como sendo em forma de pistão.

A operação do reator em condições praticamente isotérmicas foi conseguida com diluição do catalisador e imersão do reator em leito fluidizado de areia com ar. A inexistência de limitações de transporte intra-fase foi admitida sa

tisfeita pelo uso de partículas de pequeno diâmetro. As condições do transporte inter-fases foi verificada operando o sistema em condições bem diferentes da razão oxigênio/etanol na alimentação, sendo observadas grandes variações nos níveis de conversão, o que não ocorreria se o sistema sofresse limitações de transporte de massa. A condição de que a relação entre os diâmetros do reator e partícula situe-se entre 8 e 10 é considerada satisfatória para prever a eliminação da possibilidade de formação de canais preferenciais, causados por elementos de fluido movendo-se através do reator com velocidades diferentes. A ausência de canais preferenciais a proxima a condição de ocorrência do escoamento empistonado no reator.

5.2.1 - Ensaio em Branco

Os ensaios em branco foram feitos às temperaturas extremas de 120 e 180°C e razões oxigênio/etanol de 1,0 e 5,0 com o reator contendo somente o diluente ou suporte. Foi verificado que o diluente funciona realmente como material inerte, bem como a ausência de reações em fase homogênea. Utilizando somente o suporte no reator, foi observada a formação de pequenas quantidades de acetaldeído.

5.2.2 - Técnicas Experimentais

O reator foi carregado com uma mistura de partículas de catalisador e diluente, agora na proporção de 1:20 em volume de catalisador/diluente, permitindo assim a coleta de dados em condições aproximadamente isotérmicas, e numa ampla faixa de condições operacionais.

A operação da instalação e o procedimento experimental foram feitos tal como descritos nas seções 4.1.5 e 4.2.

Os dados cinéticos foram coletados em condições de regime estacionário, e para cada temperatura e razão oxigênio/etanol na alimentação variou-se o tempo espacial modificado, W/F, mantendo-se inalterada a massa de catalisador.

As condições operacionais usadas foram:

Temperatura: $T = 120, 150, 165, 180^{\circ}\text{C}$

Razão molar oxigênio/etanol: R - na faixa de 1,0 (razão estequiométrica para a formação do ácido acético) a 5,0.

Tempo espacial modificado : W/F - na faixa de 6,0 a 25g de catalisador . min/Nl de mistura reagente.

Na etapa de coleta de dados cinéticos, a temperatura ao longo do leito catalítico variou em torno de até 2°C , para as condições mais drásticas de reação, correspondendo à uma variação de 1,2%.

Para cada uma das condições experimentais, foram feitas de três a quatro análises cromatográficas consecutivas, verificando-se um desvio da ordem de 1 a 2% nos valores determinados.

Nas Tabelas 5.1 a 5.4 são apresentados os valores médios das conversões e rendimentos calculados a partir das concentrações medidas experimentalmente.

5.3 - Resultados Relativos à Análise das Tendências de Comportamento da Reação.

Analisou-se as tendências de comportamento da reação sob o aspecto de verificação dos precursores da formação dos produtos, pois termodinamicamente são possíveis várias combinações entre substâncias participantes da reação.

Para verificar os precursores da formação do acetato de etila e dióxido de carbono, foi feito um conjunto de ensaios experimentais qualitativos que serão descritos nas próximas seções. A análise da formação relativa do acetaldeído e ácido acético foi feita utilizando-se os dados cinéticos apresentados nas Tabelas 5.1 a 5.4.

TABELA 5.1 - DADOS COLETADOS À TEMPERATURA DE 120°C
 MASSA DE CATALISADOR: 0,5045g
 DILUIÇÃO: 1/20 VOLUME CATALISADOR/PARTÍCULAS DE AÇO INOX

\hat{R}	\hat{W}/F g de catalis. .min NI de mist.reagente	\hat{X}_B (%)	\hat{X}_C (%)	\hat{X}_D (%)	\hat{X}_E (%)	\hat{X}_{AC} (%)	\hat{X} (%)	$\bar{\phi}_{AC}$ (%)	$\bar{\phi}_B$ (%)	$\bar{\phi}_C$ (%)	$\bar{\phi}_D$ (%)	$\bar{\phi}_E$ (%)
1,0	6,17	4,69	1,52	3,19	0,56	9,40	9,96	94,38	47,09	15,26	32,03	5,62
	11,21	5,11	2,68	3,86	0,95	11,65	12,60	92,46	40,56	21,27	30,63	7,54
	17,14	4,61	4,24	4,61	1,07	13,46	14,53	92,64	31,73	29,18	31,73	7,36
	22,23	4,27	6,53	4,87	1,46	15,67	17,13	91,47	24,93	38,12	28,43	8,52
1,56	6,48	5,50	2,08	4,03	0,68	11,61	12,29	94,47	44,75	16,92	32,79	5,53
	10,55	5,59	4,21	5,06	0,98	14,86	15,84	93,81	35,29	26,58	31,94	6,19
	15,43	5,30	6,73	6,31	1,42	18,34	19,76	92,81	26,82	34,06	31,93	7,19
	22,42	5,09	9,96	7,25	1,80	22,30	24,10	92,53	21,12	41,33	30,08	7,47
2,67	5,83	5,67	4,19	4,76	0,67	14,62	15,29	95,62	37,08	27,40	31,13	4,38
	11,21	6,01	9,67	7,83	1,49	23,51	25,00	94,04	24,04	38,68	31,32	5,96
	17,14	5,80	15,86	9,75	2,28	31,41	33,64	93,37	17,24	47,15	28,98	6,63
	22,42	5,13	18,31	10,51	2,46	33,95	36,41	93,24	14,09	50,29	28,87	6,76
5,20	5,00	8,39	8,80	7,72	1,20	24,91	26,11	95,40	32,13	33,70	29,57	4,60
	7,85	8,25	12,60	8,78	1,78	29,63	31,41	94,33	26,27	40,14	27,95	5,67
	12,61	7,22	19,83	11,61	2,46	38,66	41,12	94,02	17,56	48,22	28,23	5,98
	16,82	6,31	26,68	13,09	2,79	46,08	48,87	94,29	12,91	54,59	26,79	5,71

TABELA 5.2 - DADOS COLETADOS À TEMPERATURA DE 150°C
 MASSA DE CATALISADOR: 0,5045g
 DILUIÇÃO: 1/20 VOLUME CATALISADOR/PARTÍCULAS DE AÇO INOX

\bar{R}	$\frac{\bar{W}}{F}$ g de catalis. . min Nl de mist. reagente	\bar{X}_B (%)	\bar{X}_C (%)	\bar{X}_D (%)	\bar{X}_E (%)	\bar{X}_{AC} (%)	\bar{X} (%)	$\bar{\phi}_{AC}$ (%)	$\bar{\phi}_B$ (%)	$\bar{\phi}_C$ (%)	$\bar{\phi}_D$ (%)	$\bar{\phi}_E$ (%)
1,00	6,25	6,72	3,85	4,12	1,52	14,69	16,21	90,62	41,46	23,75	25,42	9,38
	10,00	6,56	7,68	5,45	2,42	19,69	22,11	89,05	29,67	34,74	24,65	10,95
	16,25	5,45	13,55	6,39	3,29	25,39	28,68	88,53	19,00	47,24	22,28	11,47
	21,25	4,94	18,55	7,37	4,52	30,86	35,38	87,22	13,96	52,43	20,83	12,78
1,50	6,44	8,00	8,00	6,00	2,40	22,00	24,40	90,16	32,79	32,79	24,59	9,84
	10,00	8,40	12,40	6,80	3,20	27,60	30,80	89,61	27,27	40,26	22,08	10,39
	16,00	6,80	19,70	8,50	5,00	35,00	40,00	87,50	17,00	49,25	21,25	12,50
	21,50	5,90	25,70	8,80	5,30	40,40	45,70	88,40	12,91	56,24	19,26	11,60
2,50	6,36	8,80	18,50	8,40	4,00	35,70	39,70	89,92	22,17	46,60	21,16	10,08
	9,25	7,30	30,10	10,00	6,00	47,40	53,40	88,76	13,67	56,37	18,73	11,24
	16,70	6,76	35,50	10,30	6,95	52,60	59,50	88,40	11,36	40,17	17,31	11,60
	22,10	5,70	38,10	10,70	8,40	54,50	62,90	86,64	9,06	60,57	17,01	13,36
5,0	6,61	10,25	31,40	10,26	6,53	51,91	58,44	88,63	17,54	53,73	17,56	11,17
	10,00	8,30	39,20	11,60	8,20	60,80	68,50	88,75	12,12	57,23	16,93	11,25
	16,30	5,80	49,17	11,70	11,17	66,67	77,84	86,90	7,45	63,17	15,03	13,10
	22,00	2,40	56,32	11,80	10,98	70,52	81,50	86,53	2,95	69,10	14,48	13,47

Tabela 5.3 - Dados coletados à temperatura de 165°C

Massa de catalisador: 0,5045 g

Diluição: 1/20 volume Catalisador/partícula de aço inox.

\bar{R}	$\bar{W}/F \frac{\text{g de catalisador.min}}{\text{NI de mist.reagente}}$	\bar{X}_B (%)	\bar{X}_C (%)	\bar{X}_D (%)	\bar{X}_E (%)	\bar{X}_{AC} (%)	\bar{X} (%)	$\bar{\phi}_{AC}$ (%)	$\bar{\phi}_B$ (%)	$\bar{\phi}_C$ (%)	$\bar{\phi}_D$ (%)	$\bar{\phi}_E$ (%)
1,19	6,31	8,48	9,16	5,46	4,35	22,73	27,08	83,94	31,31	33,83	20,16	16,06
	12,33	6,98	16,44	6,87	7,22	30,29	37,51	80,75	18,61	43,83	18,32	19,25
	18,69	6,12	18,34	7,35	8,05	31,81	39,86	80,09	15,35	46,01	18,44	19,91
	22,42	5,37	20,34	7,65	8,51	33,36	41,87	79,65	12,83	48,58	18,27	20,35
2,37	6,71	8,45	22,66	8,49	8,66	39,60	48,26	82,06	17,51	46,95	17,59	17,94
	13,10	6,99	32,77	9,50	10,66	49,26	59,92	82,21	11,67	54,69	15,85	17,79
	19,62	5,15	37,60	9,87	11,08	52,62	63,70	82,60	8,08	59,03	15,49	17,40
	22,00	3,31	40,40	9,42	12,82	53,13	65,45	81,18	5,06	61,73	14,39	18,82
5,70	7,00	11,60	38,84	9,22	12,55	59,66	72,21	82,62	16,06	53,79	12,77	17,38
	11,58	8,99	56,30	8,49	15,94	73,78	89,72	82,23	10,02	62,75	9,46	17,77
	16,81	7,52	62,55	7,38	17,72	77,45	95,17	81,38	7,90	65,72	7,75	18,62
	22,00	6,88	62,00	10,00	19,82	78,88	98,70	79,92	6,97	62,82	10,13	20,08

TABELA 5.4 - DADOS COLETADOS À TEMPERATURA DE 180°C
 MASSA DE CATALISADOR - 0,5045g
 DILUIÇÃO: 1/20 VOLUME CATALISADOR/PARTÍCULAS DE AÇO INOX

\hat{R}	\bar{W}/F g de catalis. . min Nl de mist. reagente	\hat{X}_B (%)	\hat{X}_C (%)	\hat{X}_D (%)	\hat{X}_E (%)	\hat{X}_{AC} (%)	\bar{X} (%)	$\bar{\phi}_{AC}$ (%)	$\bar{\phi}_B$ (%)	$\bar{\phi}_C$ (%)	$\bar{\phi}_D$ (%)	$\bar{\phi}_E$ (%)
1,06	6,25	7,17	12,06	5,01	5,31	24,24	29,55	82,03	24,26	40,81	16,95	17,97
	10,00	5,17	17,53	6,34	8,34	29,04	37,38	77,69	13,83	46,90	16,96	22,31
	16,00	3,99	19,76	6,88	9,94	30,63	40,57	75,50	9,83	48,71	16,96	24,50
	22,10	3,96	21,59	6,88	10,23	32,43	42,66	76,02	9,28	50,61	16,13	23,98
1,69	6,44	8,11	19,38	7,24	8,14	34,73	42,87	81,01	18,92	46,19	16,89	18,99
	10,00	4,87	29,55	8,58	12,11	43,00	55,11	78,03	8,84	53,62	15,57	21,97
	15,00	4,53	31,71	8,66	13,77	44,90	58,67	76,53	7,72	54,05	14,76	23,47
	22,00	3,67	36,09	8,80	15,05	48,56	63,61	76,34	5,77	56,74	13,84	23,66
2,50	7,10	9,20	30,05	7,64	13,54	46,89	60,43	77,59	15,22	49,73	12,64	22,41
	9,72	6,77	40,52	7,94	18,38	55,23	73,61	75,03	9,20	55,05	10,79	24,97
	16,81	4,76	46,36	8,32	19,40	59,44	78,84	75,39	6,04	58,80	10,55	24,61
	22,00	3,00	53,06	8,50	21,50	64,56	86,06	75,00	3,49	61,65	9,88	25,00
5,00	6,44	9,99	49,96	7,62	18,01	66,67	84,68	78,73	10,73	60,00	9,00	21,27
	11,56	8,43	54,63	6,38	21,48	69,44	90,92	76,37	9,27	60,08	7,02	23,63
	16,84	7,03	57,55	5,51	26,68	70,09	96,77	72,42	7,26	59,47	5,69	27,58
	20,18	6,08	59,50	4,71	28,03	70,29	98,22	71,49	6,18	60,52	4,79	28,51

5.3.1 - Ensaio Experimentais

Para estes ensaios, foi adotado o seguinte procedimento experimental: as misturas alimentadas no reator, foram feitas borbulhando ar e nitrogênio através do etanol, acetaldeído, ácido acético, acetato de etila e água, em fase líquida, de acordo com a mistura requerida para o ensaio em questão.

Os reagentes líquidos foram colocados em frascos borbulhadores, e a proporção entre os constituintes das misturas era inicialmente ajustada, na faixa de concentrações observadas no sistema de reação original, através de desvio do fluxo na entrada do reator. Em seguida passou-se a mistura através do leito catalítico por um tempo de duas a três horas, durante o qual eram feitas as análises.

As variações da proporção da mistura na alimentação, foram feitas mediante alterações na vazão dos gases, ou aumento da temperatura dos líquidos, porém não quantificadas.

5.3.2 - Oxidação do Acetaldeído

A mistura de oxigênio e acetaldeído, foi feita borbulhando ar através de acetaldeído líquido, à temperatura de 0°C. Nessas condições, a concentração de acetaldeído foi compatível com as condições reais de reação, situando-se na faixa de 5 a 20%.

Os ensaios foram feitos durante duas horas, com o reator à temperatura de 150°C. Observou-se que o acetaldeído foi completamente transformado em ácido acético, acetato de etila e dióxido de carbono.

Durante o ajuste da proporção dos reagentes, desviou-se o fluxo do reator, e nessas etapas observou-se a formação de pequena quantidade de dióxido de carbono em fase homogênea.

5.3.3 - Oxidação do Ácido Acético

A passagem da mistura ar-ácido sobre o catalisador, não conduziu à formação de dióxido de carbono nem de outros produtos em quantidade significativas, mesmo à temperatura de

180°C. Em fase homogênea, a oxidação total também não foi verificada.

5.3.4 - Formação e Estabilidade do Acetato de Etila

Os ensaios exploratórios para a verificação dos precursores da formação do acetato de etila foram feitos à 150°C.

Inicialmente procurou-se explorar a formação do acetato de etila a partir de reações de polimerização.

Para isso, foram feitos ensaios independentes, passando sobre o catalisador as seguintes misturas:

Ácido Acético + Nitrogênio

Acetaldeído + Nitrogênio

Etanol + Nitrogênio

Nenhuma reação foi detectada em fase homogênea ou heterogênea.

A mistura de etanol, acetaldeído e nitrogênio também não conduziu à formação de produtos em fase heterogênea ou homogênea.

A formação do acetato de etila, foi observada, partindo da mistura composta de acetaldeído, ácido acético e nitrogênio, sendo o acetato de etila o único produto da reação. A sua estabilidade, no meio reagente, foi verificada alimentando o reator com uma mistura contendo acetato de etila, nitrogênio e água, não sendo observada a reação de hidrólise que ocorre facilmente em fase líquida.

5.3.5 - Análise da Formação Relativa do Acetaldeído e Ácido Acético.

As Figuras 5.1 a 5.8, apresentam gráficos de conversões e rendimentos do acetaldeído e ácido acético em função do tempo espacial modificado e da conversão total.

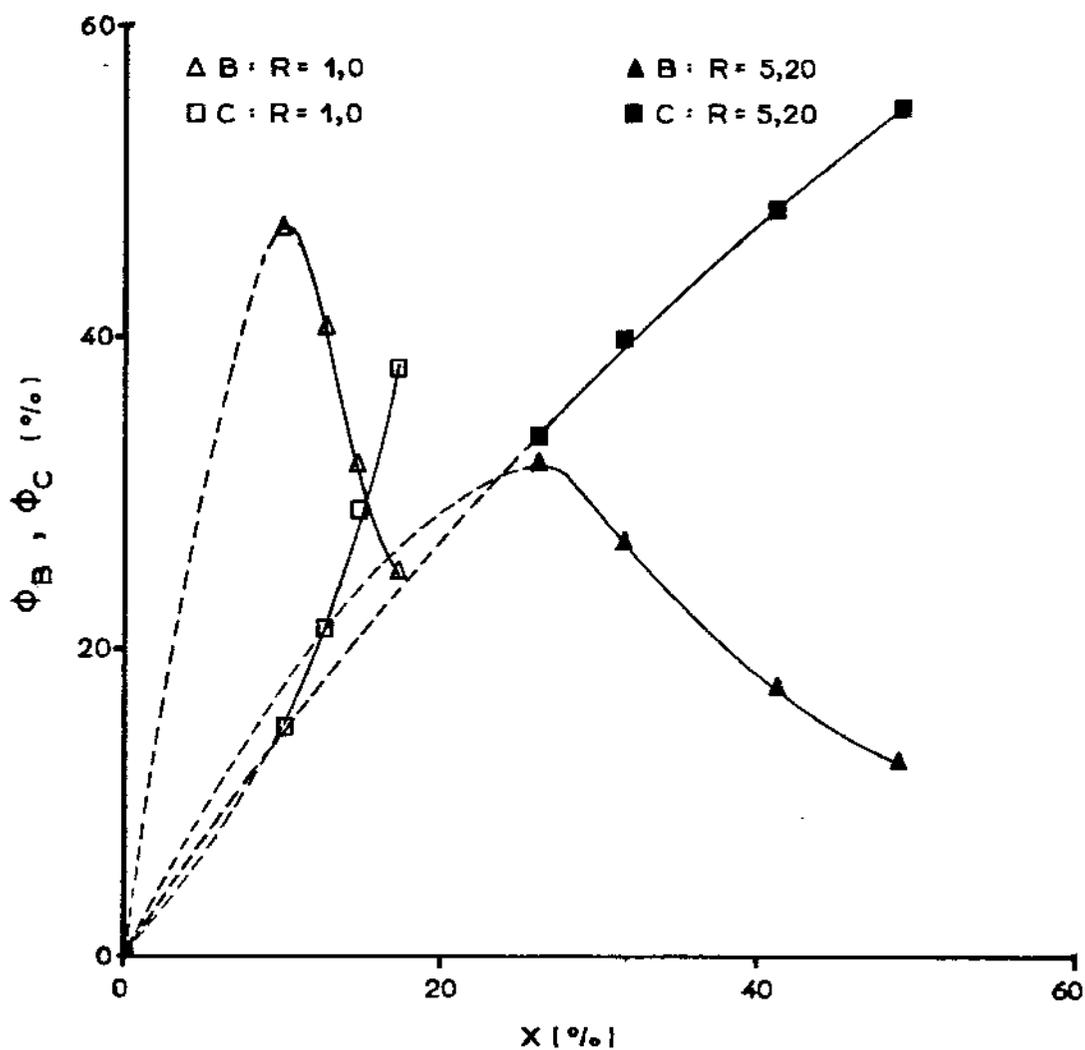


Figura 5.1 - Rendimento global de acetaldeído e ácido acético em função da conversão total à temperatura de 120°C.

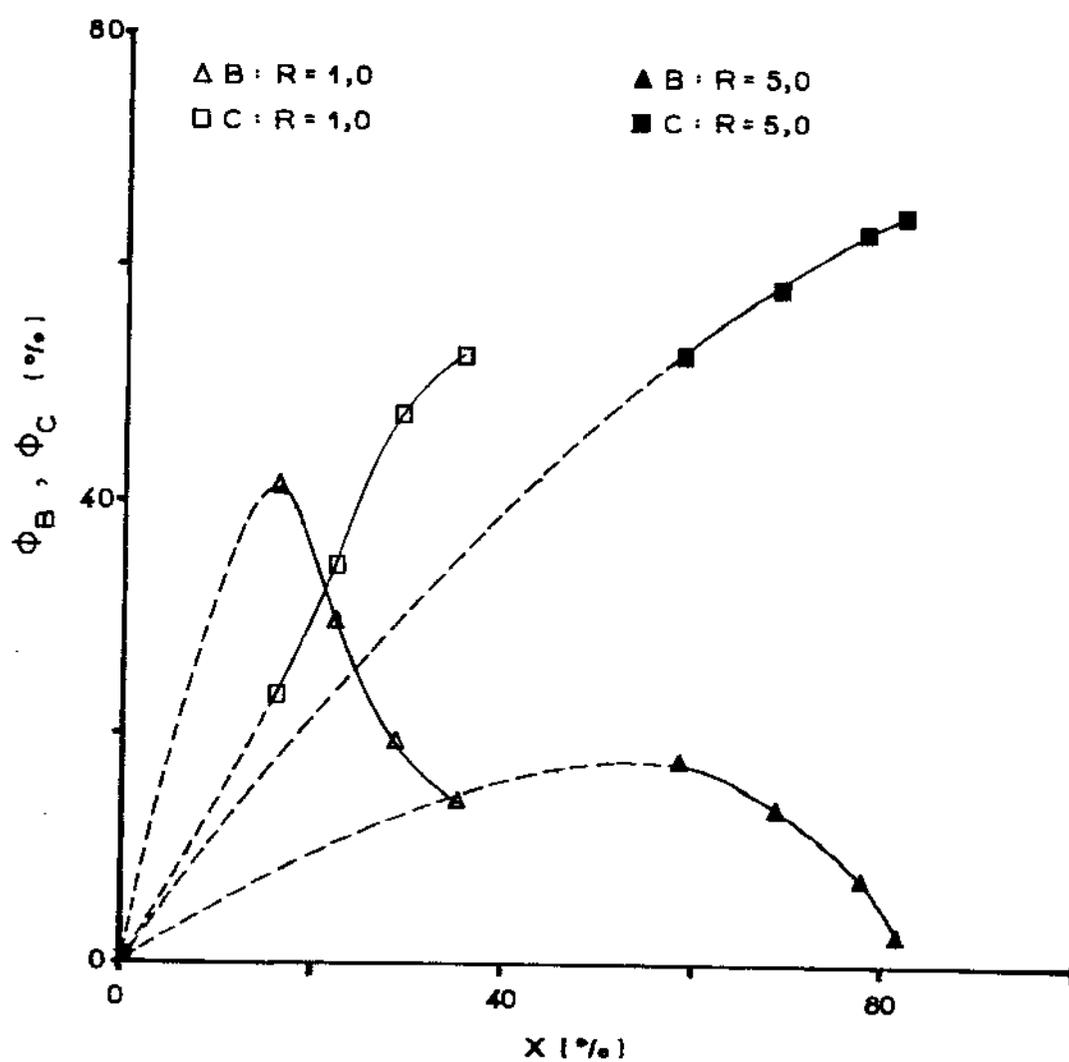


Figura 5.2 - Rendimento global em acetaldeído e ácido acético em função da conversão total à temperatura de 150°C.

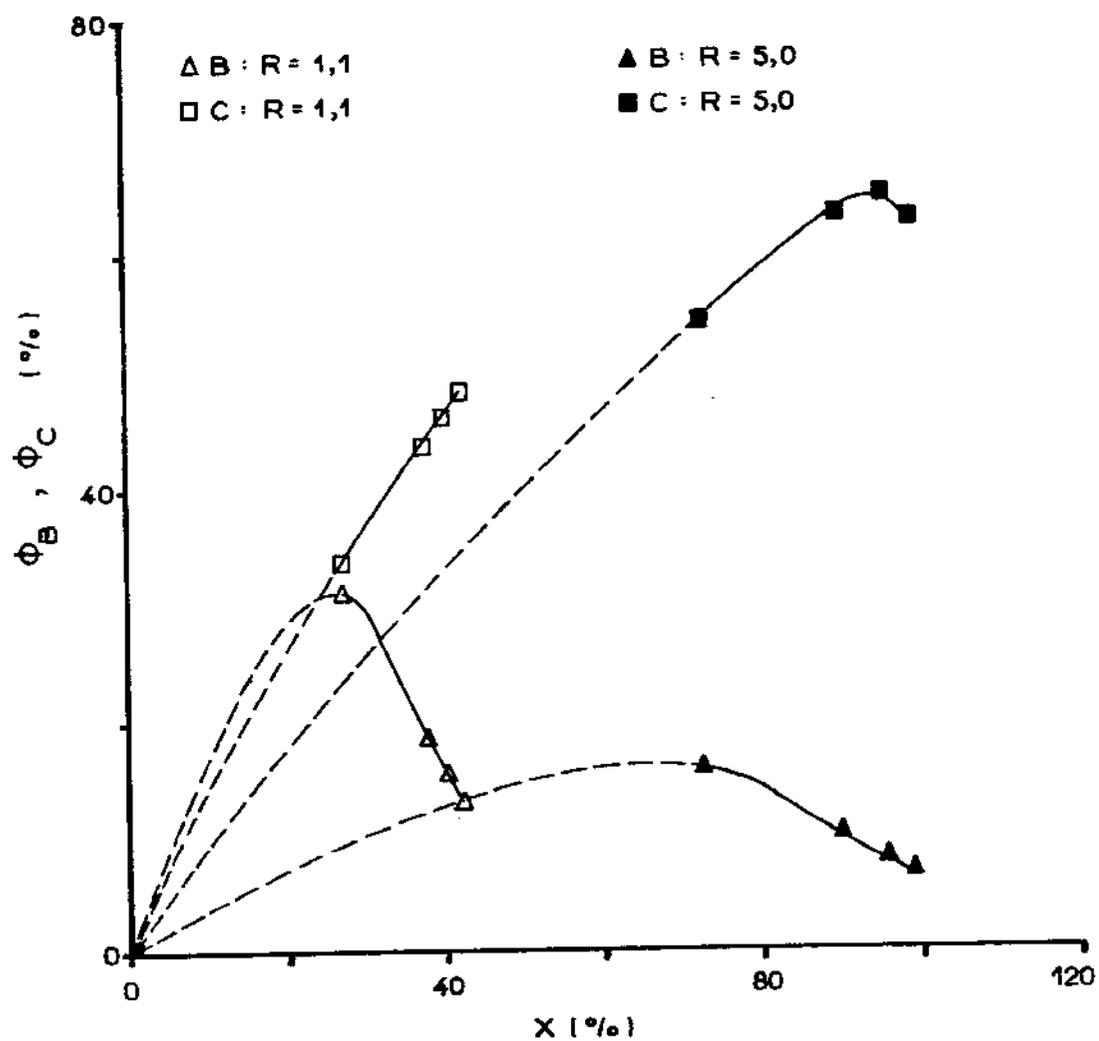


Figura 5.3 - Rendimento global em acetaldeído e ácido acético em função da conversão total à temperatura de 165°C.

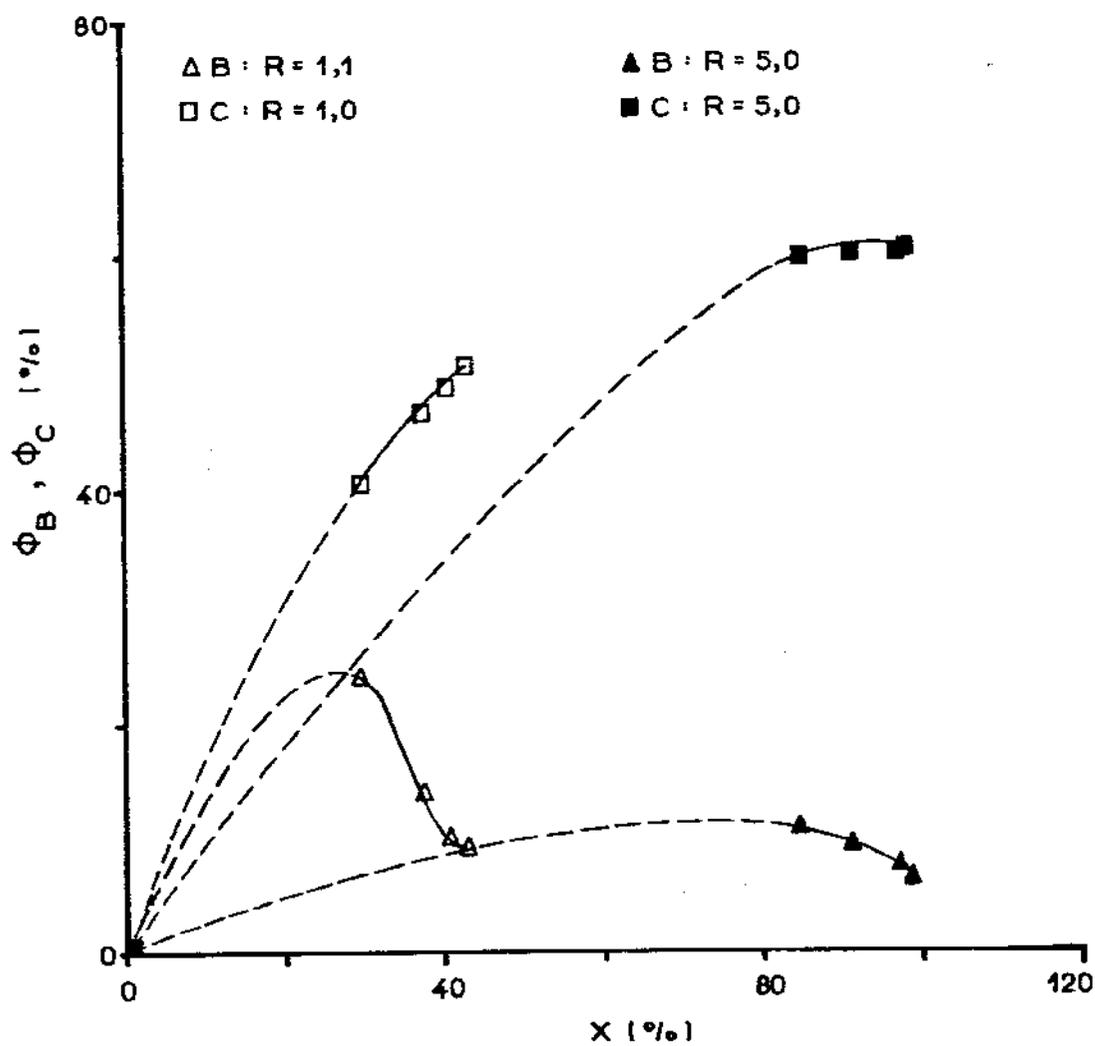


Figura 5.4 - Rendimento global em acetaldeído e ácido acético em função da conversão total à temperatura de 180°C.

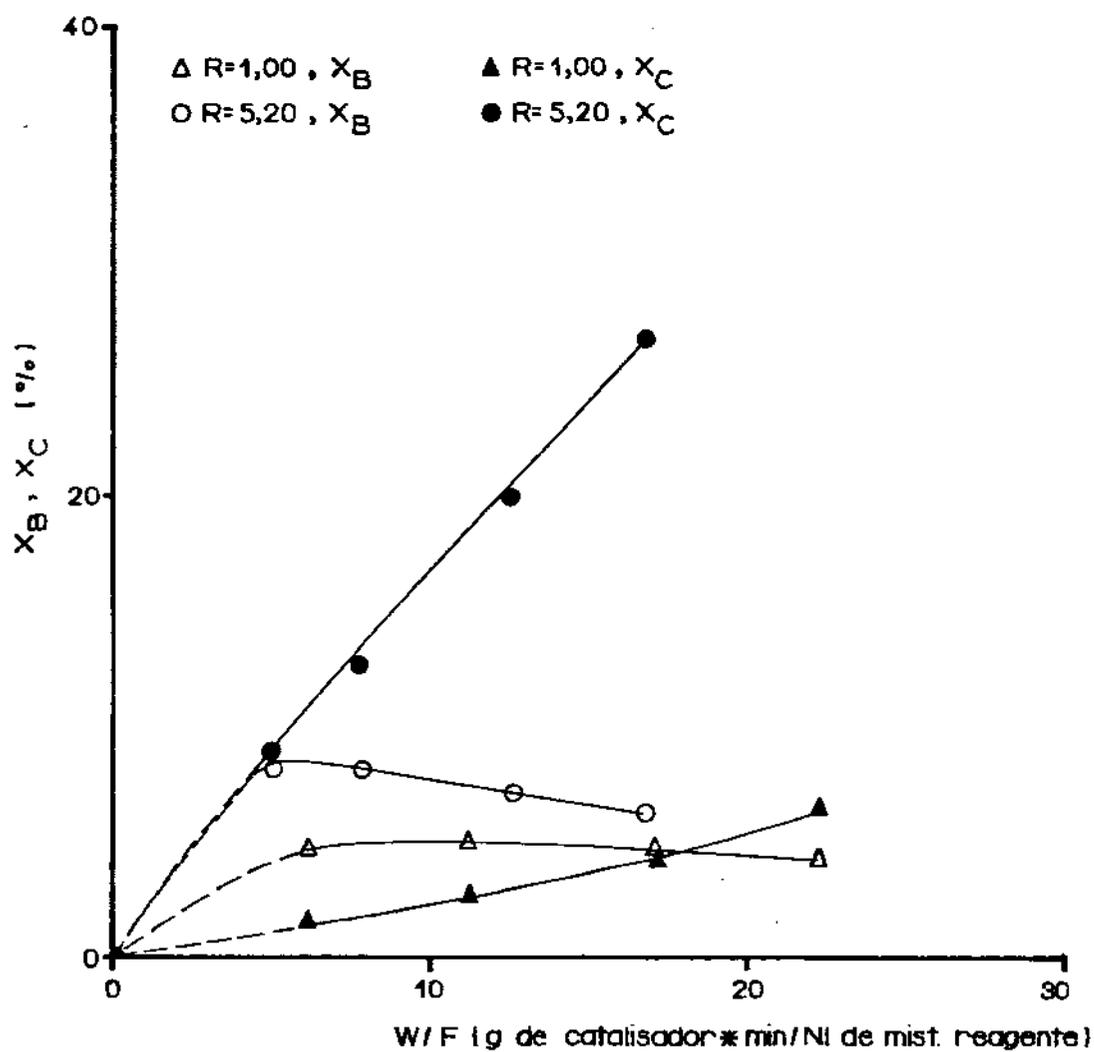


Figura 5.5 - Frações de conversão do etanol em acetaldeído e ácido acético em função do tempo espacial modificado à temperatura de 120°C .

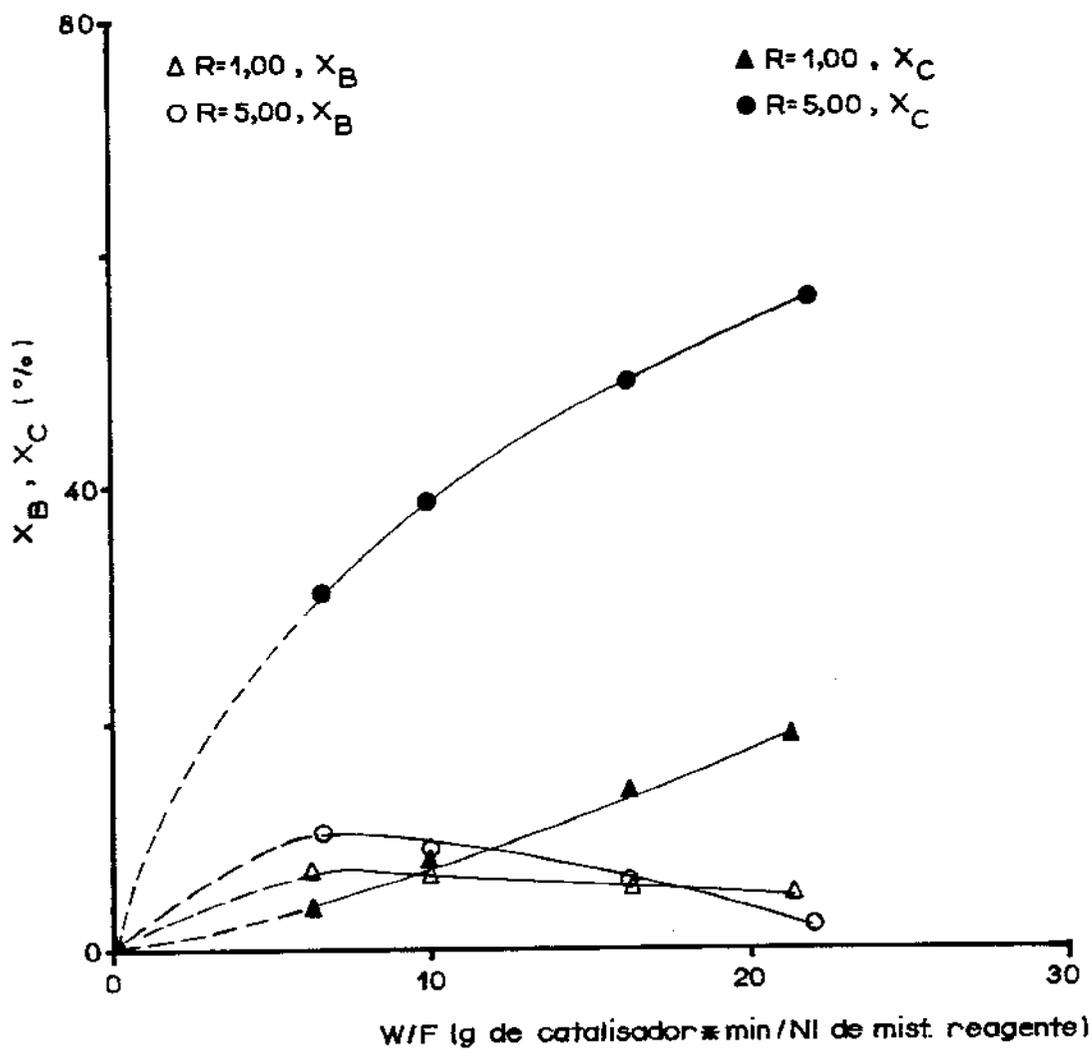


Figura 5.6 - Frações de conversão do etanol em acetaldeído e ácido acético em função do tempo espacial modificado à temperatura de 150°C.

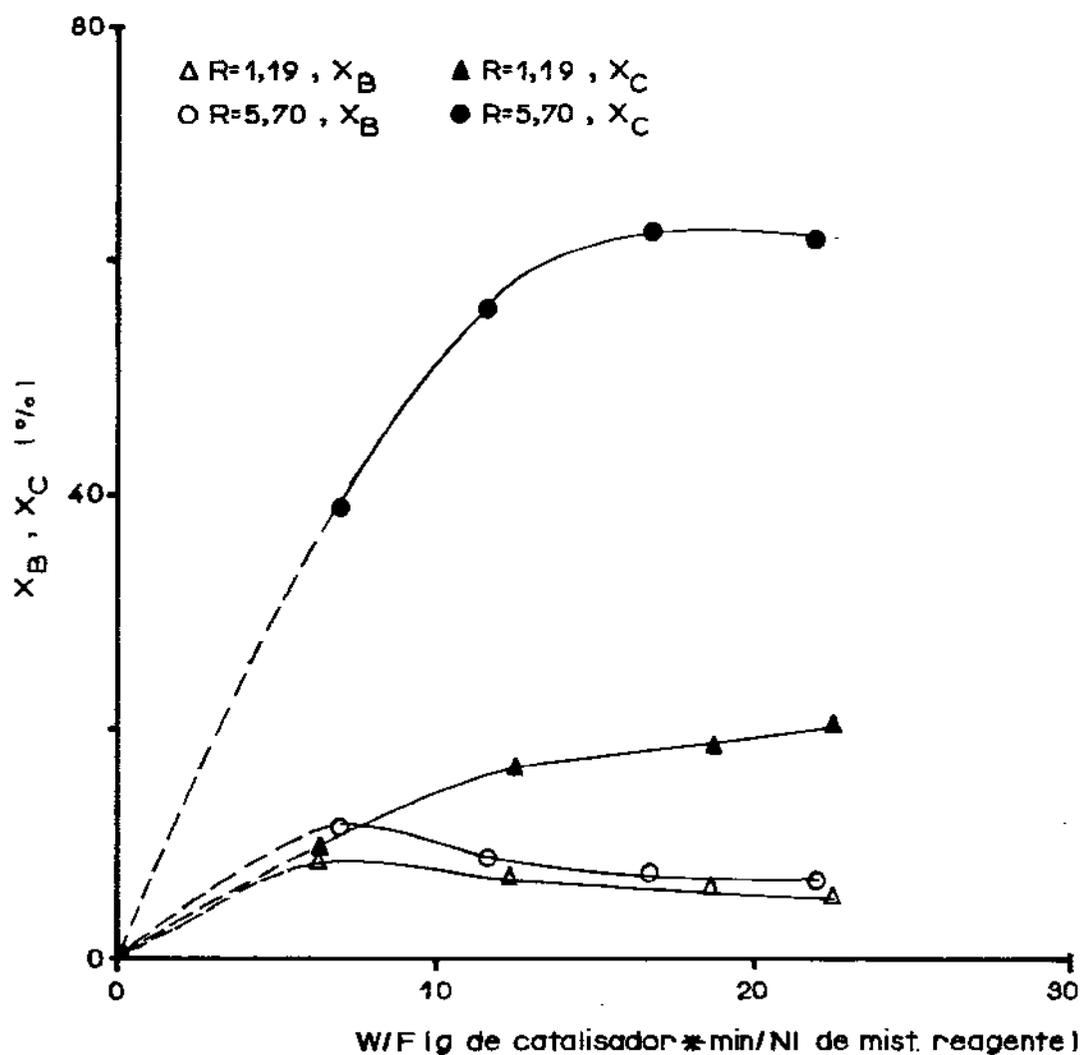


Figura 5.7 - Frações de conversão do etanol em acetaldeído e ácido acético em função do tempo espacial modificado à temperatura de 165°C.

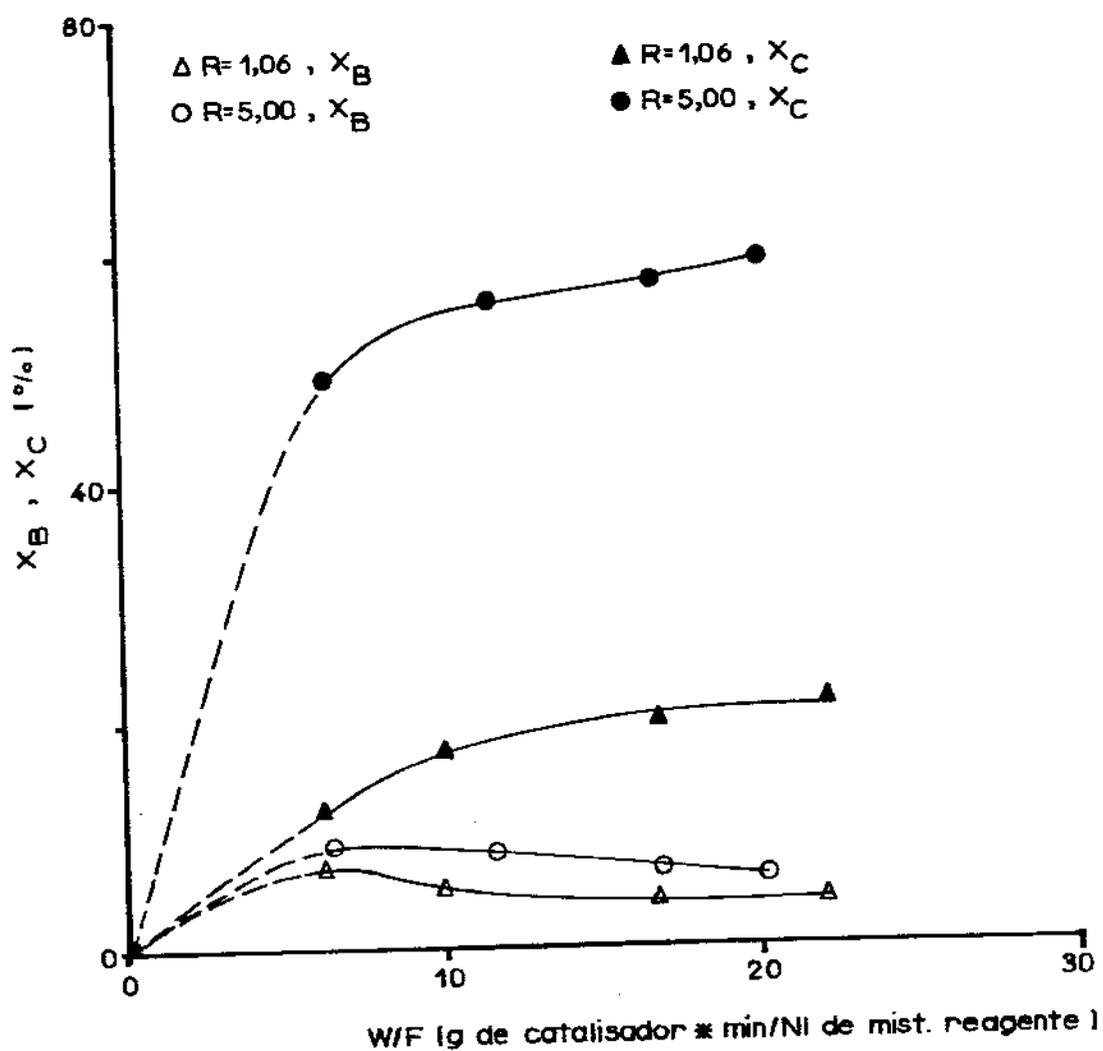


Figura 5.8 - Frações de conversão do etanol em acetaldeído e ácido acético em função do tempo espacial modificado à temperatura de 180°C .

Analisando-se as Figuras 5.1 a 5.4 observa-se que as curvas que representam a variação do rendimento em acetaldeído com a conversão total, passam sempre por um máximo, enquanto que as curvas correspondentes ao ácido acético crescem suavemente, indicando a tendência de que o acetaldeído é o intermediário precursor do ácido acético.

As tendências de comportamento apresentadas nas Figuras 5.5 a 5.8, mostram que as razões entre as taxas iniciais de formação do ácido acético e acetaldeído assumem valores maiores e menores que a unidade à medida que variam a temperatura e a razão molar oxigênio/etanol na alimentação. Isto evidencia que embora o acetaldeído, seja precursor do ácido acético, pode ocorrer também a formação paralela de ambos os produtos.

CAPÍTULO VI

INTERPRETAÇÃO E TRATAMENTO DOS DADOS CINÉTICOS

6.1 - Introdução

Os dados cinéticos foram interpretados através de mecanismos de reação do tipo Hougen-Watson, adotando-se a sistemática de Temkin para reações complexas (62). Esta interpretação teve por objetivo a obtenção de equações para as taxas de reação, representativas do processo de oxidação, e que possam ser usadas no projeto e modelagem de reatores para o sistema reativo em questão.

Na ausência de uma caracterização mais abrangente da superfície catalítica, os mecanismos propostos neste trabalho foram baseados em informações da literatura sobre reações catalíticas semelhantes e nas análises feitas nas seções 3.4, 5.2.1 e 5.3.

Os dados foram tratados pelo método integral, e a estimação dos parâmetros cinéticos foi feita através do método dos mínimos quadrados, usando-se o algoritmo DUP (Doesn't Use Derivatives) (63), do procedimento NLIN, do sistema de programas SAS (Statistical Analysis Systems).

À distribuição dos produtos, foram atribuídas equações lineares empíricas, que representam com boa precisão os dados experimentais.

6.2 - Mecanismos e Equações para as Taxas de Reação

Foram propostos um mecanismo empírico e quatro mecanismos teóricos, admitindo-se para os últimos tanto a adsorção molecular como a dissociativa do oxigênio, considerando-se o etanol tanto na fase gasosa como adsorvido na forma molecular.

A seção 6.2.1 apresenta um resumo das informações utilizadas na formulação dos mecanismos.

O esquema geral e as rotas de reação são apresentadas nas seções 6.2.2 e 6.2.3, e foram considerados comuns para todos os mecanismos teóricos.

No texto, é apresentado o esquema e dedução das equações das taxas de reação somente para o mecanismo que melhor representou os dados experimentais. Os outros mecanismos são apresentados no apêndice IV.

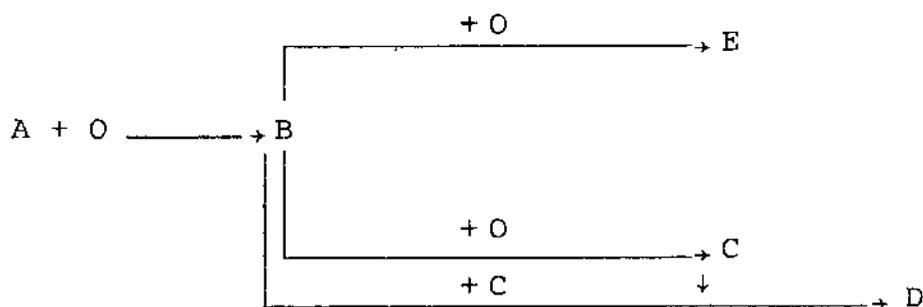
6.2.1 - Considerações sobre os Mecanismos de Reação

Para a proposição dos mecanismos de reação foram consideradas as seguintes informações:

- 1 - O oxigênio pode ser adsorvido sobre a superfície do paládio na forma molecular ou dissociada, tal como verificado nos trabalhos de Engel e Ertl (51).
- 2 - A oxidação do etileno sobre o catalisador de pentóxido de vanádio, V_2O_5 , é melhorada significativamente pela presença do paládio na superfície, o qual foi considerado por Seoane et al (60), como co-catalisador ou promotor da reação. Os mesmos autores verificaram a participação efetiva do oxigênio proveniente da rede cristalina do V_2O_5 nas reações de oxidação (61).
- 3 - As tendências de comportamento da reação apresentadas na seção 3.4.2, mostram que os níveis de conversões e rendimentos são alterados significativamente, dependendo do tipo de óxido usado como suporte, indicando a sua participação efetiva na atividade catalítica.
- 4 - A alumina participa da reação como oxidante, pois pequenas quantidades de acetaldeído foram obtidas no ensaio descrito na seção 5.2.1.
- 5 - A análise das tendências de comportamento da reação feita na seção 5.3.5, indica que o acetaldeído é precursor do ácido acético, e em várias condições experimentais usadas, ocorre a formação paralela de ambos os produtos.

6.2.2 - Esquema Geral para a Oxidação do Etanol

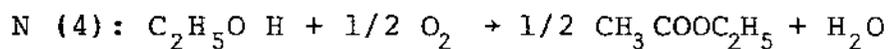
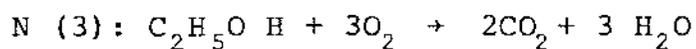
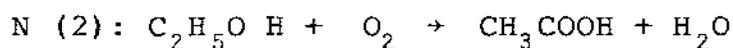
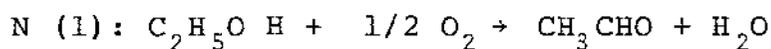
No esquema geral para a oxidação do etanol, o acetaldeído foi considerado como intermediário comum para a formação dos produtos.



onde: A - Etanol
 O - Oxigênio
 B - Acetaldeído
 C - Ácido Acético
 D - Acetato de Etila
 E - Dióxido de Carbono

6.2.3 - Rotas de Reação

Foram admitidas as seguintes rotas de reação:



6.2.4 - Equações para a Taxa Global de Reação

Na Tabela 6.1, são apresentadas as equações para a taxa global de reação, correspondentes aos mecanismos propostos:

TABELA 6.1 - Equações para a taxa global de reação

EQUAÇÃO DA TAXA	MECANISMOS
$r = \frac{K P_A P_O^{\frac{1}{2}}}{[1 + (K_1 P_O)^{\frac{1}{2}} + K_2 P_A + K_{10} P_{H_2O}]^2}$	1- (O/A) adsorvidos
$r = \frac{K P_A P_O}{[1 + K_1 P_O + K_2 P_A]^2}$	2- (O ₂ /A) adsorvidos
$r = \frac{K P_A P_O^{\frac{1}{2}}}{[1 + (K_1 P_O)^{\frac{1}{2}} + K_2 P_B]}$	3- [O(adsorvido)/A (fase gasosa)]
$r = \frac{K P_A P_O}{[1 + K_1 P_O + K_2 P_B]}$	4- [O ₂ (adsorvido)/A (fase gasosa)]
$r = K P_A^n P_O^m$	5- empírico

Os mecanismos designados de 1 a 5, possuem as seguintes características principais:

Mecanismo 1 - O etanol e oxigênio são adsorvidos na su
perfície do catalisador.

A adsorção do oxigênio é na forma dissoci
ada.

As reações processam-se de uma forma con
secutiva na fase adsorvida, através de su
cessivas oxidações e reduções dos sítios
ativos do catalisador. Este tipo de meca
nismo é designado na literatura como meca
nismo Redox. Na dedução da equação da ta
xa, considerou-se o oxigênio, etanol, ace
taldeído e água, como as espécies em maior
proporção, adsorvidas na superfície do ca
talisador.

Mecanismo 2 - Possui as mesmas características do meca
nismo 1, exceto para a adsorção do oxigê
nio, considerada na forma molecular. Na
equação da taxa foi simplificado a termo
relativo à adsorção da água.

Mecanismo 3 - O etanol na fase gasosa interage com o
oxigênio adsorvido na forma dissociada.

Mecanismo 4 - Possui as mesmas características do meca
nismo 3, exceto para a adsorção do oxigê
nio admitida na forma molecular.

Mecanismo 5 - Tipo empírico

6.2.5 - Mecanismo 1 - Obtenção das Equações para as Ta xas de Reação.

6.2.5.1 - Etapas da Reação

Para o mecanismo 1, considerou-se as etapas de reação

apresentadas na Tabela 6.2, juntamente com os seus respectivos números estequiométricos correspondentes às rotas de reação N(1) a N(4).

Tabela 6.2 - Etapas de reação para o mecanismo 1

ETAPAS DE REAÇÃO	NÚMEROS ESTEQUIOMÉTRICOS			
	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)
1. $O_2 + 2Z \xrightleftharpoons{K_1} 2ZO$	1/2	1	3	1/2
2. $C_2H_5OH + Z \xrightleftharpoons{K_2} C_2H_5OHZ$	1	1	1	1
3. $C_2H_5OHZ + ZO \xrightarrow{k_3} CH_3COHZ + H_2OZ$	1	1	1	1
4. $CH_3COHZ \xrightleftharpoons{K_4} CH_3COH + Z$	1		1	
5. $CH_3COHZ + ZO \xrightarrow{k_5} CH_3COOHZ + Z$		1		1/2
6. $CH_3COOHZ \xrightleftharpoons{K_6} CH_3COOH + Z$		1		
7. $CH_3COH + 5ZO \xrightarrow{k_7} 2CO_2 + 2H_2OZ + 3Z$			1	
8. $CH_3COHZ + CH_3COOHZ \xrightarrow{k_8} CH_3COOC_2H_5Z + ZO$				1/2
9. $CH_3COOC_2H_5Z \xrightleftharpoons{K_9} CH_3COOC_2H_5 + Z$				1/2
10. $H_2OZ \xrightleftharpoons{K_{10}} H_2O + Z$	1	1	3	1

Etapas de equilíbrio: 1, 2, 4, 6, 9, 10
 Etapas lentas : 3, 5, 7, 8

6.2.5.2 - Hipótese Admitidas

Na formulação das etapas do mecanismo 1, foram admitidas as hipóteses apresentadas nessa seção, e um resumo esquemático da oxidação e redução dos sítios ativos com a formação do acetaldeído a ácido acético é apresentado na Figura 6.1.

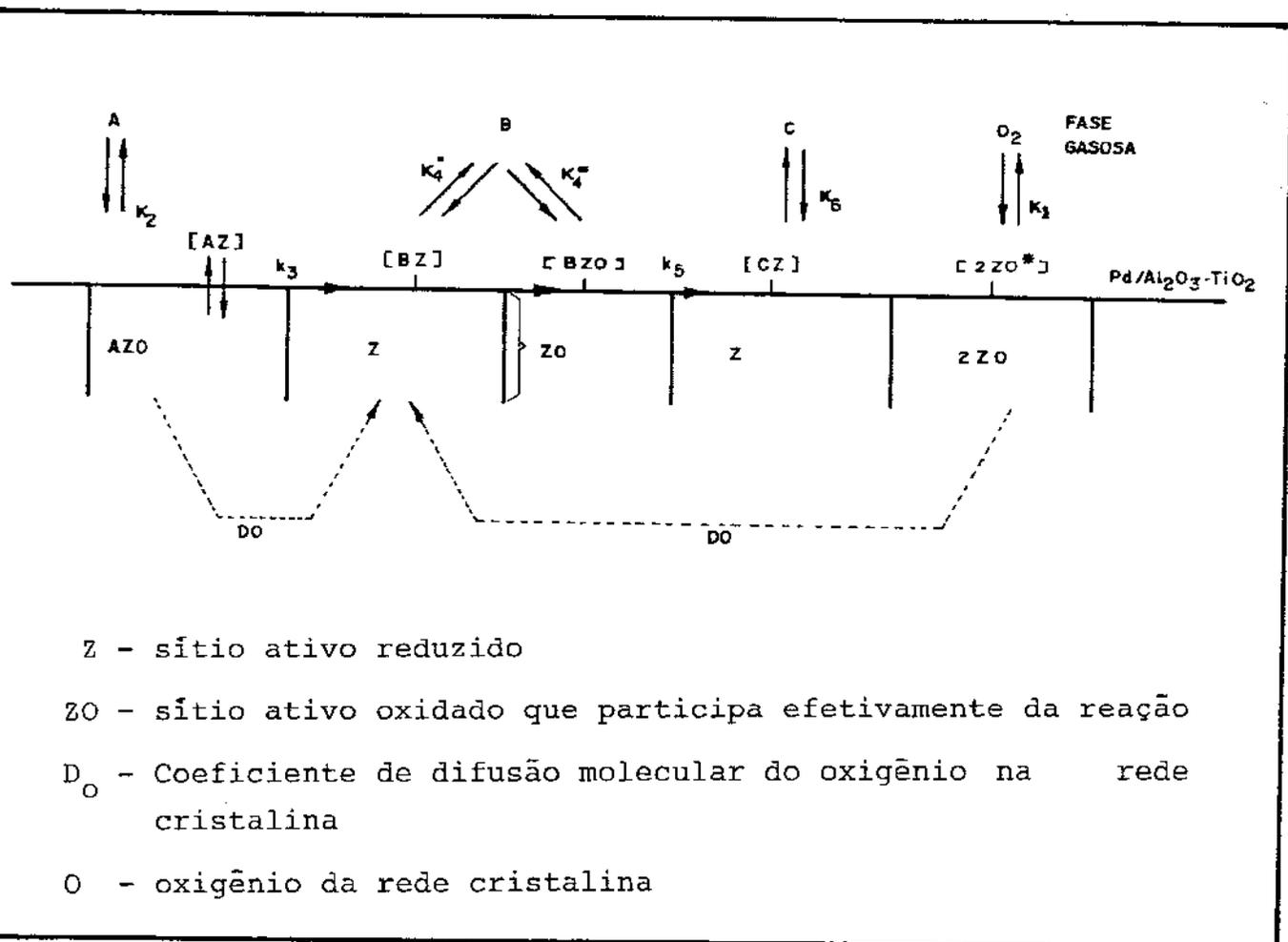


Figura 6.1 - Esquema do processo de oxidação e redução dos sítios ativos, e formação do acetaldeído e ácido acético.

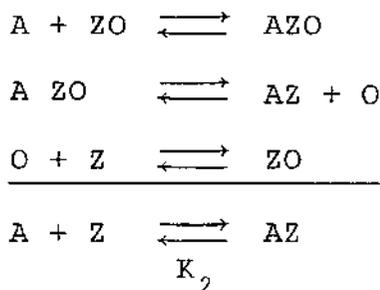
1) O paládio e alumina formam um sistema catalítico constituído de um único tipo de sítio ativo reduzido, designado por Z.

2) O paládio, promove a adsorção do oxigênio na forma dissociada, formando sítios ZO* na superfície, cujo oxigênio é incorporado à rede cristalina do óxido formando os sítios oxidados ZO, os quais participam efetivamente da reação.

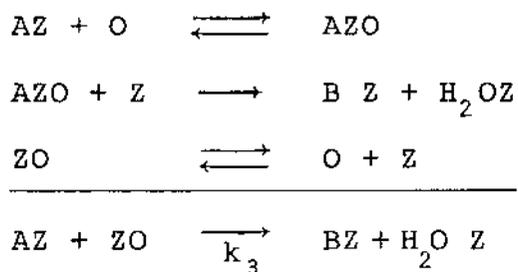
3) A etapa 1 do processo mostrada na Tabela 6.2 representa uma etapa global de quimissorção com dissociação do oxigênio e incorporação desses átomos na rede cristalina do óxido. Considerando o efeito promotor do paládio na adsorção do oxigênio, foi admitida como hipótese simplificativa, o equilíbrio nesse processo de quimissorção.

4) O oxigênio da rede cristalina, O, migra por difusão molecular, segundo um coeficiente D_o , reoxidando os sítios Z, e transformando-os em ZO.

5) O etanol, é adsorvido sobre os sítios ZO, formando sítios AZO, em equilíbrio com sítios AZ da superfície, e o oxigênio da rede cristalina O, segundo as etapas elementares:

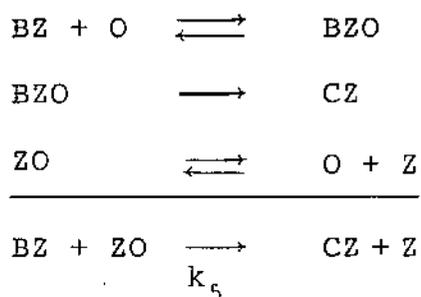


6) O etanol quimissorvido AZO, interagindo com um sítio vizinho reduzido Z, é transformado em acetaldeído e água adsorvidos BZ e H_2OZ , segundo uma constante da taxa k_3 :



7) O acetaldeído adsorvido, dá origem através da reoxidação de BZ à sítios BZO, que são transformados em sítios reduzidos, contendo o ácido acético adsorvido.

A etapa global 5, pode ser escrita em função das etapas elementares:

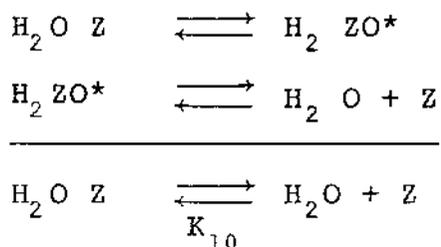


8) O acetaldeído na fase gasosa, pode ser originado da dessorção a partir dos sítios BZ ou BZO. A etapa 4 do mecanismo representa uma etapa global da dessorção do acetaldeído.

9) Na formação do dióxido de carbono, o acetaldeído gasoso interage com sítios oxidados, formando diretamente CO_2 e H_2O , sem converter-se em aldeído fórmico.

10) O acetaldeído e ácido acético adsorvidos em centros vizinhos BZ e CZ, reagem formando acetato de etila adsorvido DZ, liberando o sítio ZO tal como mostra a etapa 8 da Tabela 6.2.

11) A água adsorvida, pode ser transformada em água de hidratação nos sítios H_2ZO^* , em equilíbrio com os sítios H_2OZ da superfície, ou dessorvida para a fase gasosa segundo as etapas elementares:



6.2.5.3 - Sistema de Equações

Aplicando a condição de regime estacionário para as etapas lentas 3,5,7 e 8, obtêm-se o seguinte sistema de equações:

$$r_B + r_C + r_D + r_E = k_3 [\text{AZ}] [\text{ZO}] \quad (6.1)$$

$$r_C + 1/2 r_D = k_5 [\text{BZ}] [\text{ZO}] \quad (6.2)$$

$$r_E = k_7 p_B [\text{ZO}]^5 \quad (6.3)$$

$$r_D = 2 k_8 [\text{BZ}] [\text{CZ}] \quad (6.4)$$

Das etapas em equilíbrio 1, 2, 4, 6, 9 e 10 resultam as seguintes equações:

$$[\text{ZO}]^2 = K_1 p_O [\text{Z}]^2 \quad (6.5)$$

$$[\text{AZ}] = K_2 p_A [\text{Z}] \quad (6.6)$$

$$[\text{BZ}] = 1/K_4 p_B [\text{Z}] \quad (6.7)$$

$$[\text{CZ}] = 1/K_6 p_C [\text{Z}] \quad (6.8)$$

$$[\text{DZ}] = 1/K_9 p_D [\text{Z}] \quad (6.9)$$

$$[\text{H}_2\text{O Z}] = 1/K_{10} p_{\text{H}_2\text{O}} [\text{Z}] \quad (6.10)$$

onde [AZ], [BZ], [CZ], [DZ] e [H₂O Z], representam as frações de sítios ativos ocupados com etanol, acetaldeído, ácido acético, acetato de etila e água, adsorvidos na superfície. [ZO] e [Z], são as frações dos sítios oxidados e reduzidos na superfície, P_B, P_C, P_D, P_O representaram as pressões parciais do acetaldeído, ácido acético, acetato de etila, oxigênio e água na fase gasosa.

Do balanço dos sítios ativos, sobre a superfície do catalisador, tem-se:

$$\{Z\} + [ZO] + [AZ] + [BZ] + [CZ] + [DZ] + [H_2O Z] = 1 \quad (6.11)$$

Substituindo as equações 6.5 a 6.10 em 6.11, resulta:

$$[Z] = \frac{1}{[1 + (K_1 P_O)^{\frac{1}{2}} + K_2 P_A + K'_4 P_B + K'_6 P_C + K'_9 P_D + K'_{10} P_{H_2O}]} \quad (6.12)$$

onde:

$$K'_4 = 1/K_4 \quad (6.13)$$

$$K'_6 = 1/K_6 \quad (6.14)$$

$$K'_9 = 1/K_9 \quad (6.15)$$

$$K'_{10} = 1/K_{10} \quad (6.16)$$

A taxa global de consumo de etanol é a soma das taxas parciais de consumo desse reagente para a formação dos vários produtos. Desse modo, das equações 6.1, 6.5, 6.6 e 6.12, tem-se:

$$r = r_B + r_C + r_D + r_E = k_3 [AZ] [ZO] \quad (6.1)$$

$$r = \frac{K P_O^{\frac{1}{2}} P_A}{V} \quad (6.17)$$

onde:

$$K = K_1^{\frac{1}{2}} K_2 k_3 \quad (6.18)$$

$$V = [1 + (K_1 P_O)^{\frac{1}{2}} + K_2 P_A + K_4' P_B + K_6' P_C + K_9' P_D + K_{10}' P_{H_2O}]^2 \quad (6.19)$$

A resolução do sistema formado pelas equações 6.1 a 6.4, e a substituição das expressões 6.5 a 6.10, fornece as equações para as taxas parciais de consumo de etanol:

$$r_B = \frac{P_O^{\frac{1}{2}} (K P_A - S P_B) - M P_B P_C}{V} - \frac{N P_O^{5/2} P_B}{V^{5/2}} \quad (6.20)$$

$$r_C = \frac{S P_O^{\frac{1}{2}} P_B - M P_B P_C}{V} \quad (6.21)$$

$$r_D = \frac{U P_B P_C}{V} \quad (6.22)$$

$$r_E = \frac{N P_O^{5/2} P_B}{V^{5/2}} \quad (6.23)$$

$$M = K_4' K_6' K_8 \quad (6.24)$$

$$N = K_1^{5/2} K_7 \quad (6.25)$$

$$S = K_1^{1/2} K_4' K_5 \quad (6.26)$$

$$U = 2M \quad (6.27)$$

As equações 6.20 a 6.27 caracterizam o comportamento de todo o sistema reativo.

6.3 - Tratamento dos Dados Cinéticos

O balanço de massa para o consumo do componente de referência i , num sistema reativo, tem, a forma conhecida:

$$\frac{dX_i}{d(W/F_i)} = -r_i (X_i, P, T, K_j) \quad (6.28)$$

onde:

X_i - fração de conversão do componente i

W/F_i - tempo espacial modificado onde W é a massa de catalisador e F_i a vazão mássica do componente i na alimentação.

P - pressão do sistema

T - temperatura da reação

K_j - parâmetros cinéticos

$-r_i$ - taxa de consumo do componente i por reação química

O etanol, reagente limite, foi tomado como componente de referência, e os dados foram tratados à pressão e temperatura constantes, Nessas condições, a equação 6.28 toma a seguinte forma:

$$\frac{dX_i}{d(W/F_i)} = -r_i(X_i, K_j) \quad (6.29)$$

É usual utilizar-se a taxa de alimentação global F' , em lugar de F_i na expressão 6.29.

Sendo y_i a fração molar de etanol e R' a razão molar ar/etanol, ambas na alimentação, pode-se escrever as relações:

$$F_i = F' \cdot y_i \quad (6.30)$$

$$y_i = \frac{1}{R' + 1} \quad (6.31)$$

Das relações 6.30 e 6.31 resulta:

$$F_i = F' / (R' + 1) \quad (6.32)$$

Substituindo a equação 6.32 em 6.29, tem-se

$$\frac{dX_i}{d(W/F')} = (R' + 1) [-r_i(X_i, K_j)] \quad (6.33)$$

Mediante a integração da equação 6.36, com a condição inicial $X_i = 0$ para $W/F' = 0$, obtêm-se uma função que depende evidentemente da equação utilizada para a taxa de reação.

Substituindo as equações 6.17 e 6.20 a 6.23 na equação 6.33, e fazendo $-r_i = r$, r_B , r_C , r_D e r_E , obtêm-se a fórmula matemática para a predição do comportamento do sistema reativo que pode ser feita através da determinação dos parâmetros do seguinte sistema de equações:

$$\frac{dx_B}{d(W/F')} = (R' + 1) \frac{P_O^{\frac{1}{2}} (K P_A - S P_B) - M P_B P_C - N P_O^{5/2} P_B}{V} \quad (6.34)$$

$$\frac{dx_C}{d(W/F')} = (R' + 1) \frac{S P_O^{\frac{1}{2}} - M P_B P_C}{V} \quad (6.35)$$

$$\frac{dx_D}{d(W/F')} = (R' + 1) \frac{U P_B P_C}{V} \quad (6.36)$$

$$\frac{dx_E}{d(W/F')} = (R' + 1) \frac{N P_O^{5/2} P_B}{V^{5/2}} \quad (6.37)$$

$$\frac{dx}{d(W/F')} = (R' + 1) \frac{K P_O^{\frac{1}{2}} P_A}{V} \quad (6.38)$$

6.3.1 - Expressões para as Pressões Parciais dos Componentes do Sistema

Admitindo-se comportamento ideal para os gases, o balanço de massa no reator submetido à pressão total uniforme, P , fornece as seguintes expressões para as pressões parciais dos componentes do sistema:

$$P_A = \frac{(1 - X)}{\gamma} \cdot P \quad (6.39.)$$

$$P_O = \frac{R + (2,5 \phi_{Ac} - \frac{1}{2} \phi_C - 3) X}{\gamma} \cdot P \quad (6.40)$$

$$P_B = \frac{X \phi_B}{\gamma} \cdot P \quad (6.41)$$

$$P_C = \frac{X \phi_C}{\gamma} \cdot P \quad (6.42)$$

$$P_D = \frac{X \phi_D}{2 \gamma} \cdot P \quad (6.43)$$

$$P_{H_2O} = \frac{X(3 - 2 \phi_{Ac})}{\gamma} \cdot P \quad (6.44)$$

$$P_E = \frac{2 X (1 - \phi_{Ac})}{\gamma} \cdot P \quad (6.45)$$

$$\text{onde : } \gamma = R' + 1 + \frac{1}{2} X_B + X_E \quad (6.46)$$

R - Razão molar oxigênio/etanol na alimentação

R' - Razão molar ar/etanol na alimentação

ϕ_B , ϕ_C , ϕ_D e ϕ_{Ac} - Rendimentos globais do acetaldeído ácido acético, acetato de etila a produtos acéticos (acetaldeído + ácido acético + acetato de etila).

6.3.2 - Simplificações

Com o objetivo de exprimir a taxa global de reação através de uma única equação, diminuindo assim o número de parâmetros a serem determinados, adotou-se as seguintes simplificações:

$$1) \phi_{Ac} = \bar{\phi}_{Ac} \text{ para cada temperatura}$$

Analisando os dados experimentais das Tabelas 5.1 a 5.4, observa-se que para uma mesma temperatura o rendimento global em produtos acéticos, ϕ_{Ac} , é aproximadamente constante com a variação da conversão total. Esta aproximação é tanto melhor quanto menor for a temperatura. Os máximos desvios em relação à média foram de 1%; 2,5%; 3,5%; e 5%, correspondentes às temperaturas de 120°C, 150°C, 165°C e 180°C respectivamente. Como simplificação admitiu-se o rendimento global em produtos acéticos como igual à média aritmética dos seus valores correspondentes às conversões totais obtidas para cada temperatura.

$$2) \{ [Z] + [ZO] + [AZ] + [H_2O Z] \} \gg \{ [BZ] + [CZ] + [DZ] \}$$

Na equação 6.12, admitimos que a ordem de grandeza do termo $\{ [Z] + [ZO] + [AZ] + [H_2O Z] \}$ é muito maior que a soma $\{ [BZ] + [CZ] + [DZ] \}$.

Pelas elevadas quantidades obtidas dos produtos de oxidação parcial, parece razoável a aproximação de que a fração de sítios coberta por essas espécies é pequena, e bem menor

do que aquela correspondente aos reagentes e à água.

A equação 6.11 é então simplificada para:

$$[Z] + [ZO] + [AZ] + [H_2O Z] = 1 \quad (6.47)$$

e conseqüentemente a equação 6.19 torna-se:

$$V = [1 + (K_1 p_O)^{\frac{1}{2}} + K_2 p_A + K'_{10} p_{H_2O}]^2 \quad (6.48)$$

3) $\gamma = R' + 1$ na equação 6.46

Dos dados experimentais, verificou-se que a ordem de grandeza de $R' + 1$ é bem maior que a da soma $1/2 X_B + X_E$.

$$4) p_O = \frac{R + X(2,5 \phi_{AC} - 3)}{\gamma} \cdot P \quad \text{na equação 6.40}$$

Tendo em vista que o termo $2,5 \phi_{AC}$ é muito maior que $\frac{1}{2} \phi_{AC}$ em toda a faixa de rendimentos obtidos, e incorporando a simplificação 1).

Com essas simplificações a equação 6.38 adquire a seguinte forma:

$$\frac{dX}{d(W/F')} = (R' + 1) \frac{K p_O^{\frac{1}{2}} p_A}{[1 + (K_1 p_O)^{\frac{1}{2}} + K_2 p_A + K'_{10} p_{H_2O}]^2} \quad (6.49)$$

Substituindo as expressões das pressões parciais com as simplificações adotadas, e F' por F , tem-se:

$$\frac{dX}{d(W/F)} = \frac{K(1-X)(R+\alpha X) \gamma^{-1/2} P^{3/2}}{\{1 + [K_2(1-X) + K'_{10} \beta X] \frac{P}{\gamma} + [K_1(R+\alpha X) \frac{P}{\gamma}]^{\frac{1}{2}}\}^2} \quad (6.50)$$

$$\text{onde: } \alpha = 2,5 \phi_{Ac} - 3 \quad (6.51)$$

$$\beta = 3 - 2 \phi_{Ac} \quad (6.52)$$

F = vazão volumétrica total na alimentação Nl/min

A equação 6.50 foi integrada numericamente, e usada na estimação dos parâmetros K, K₁, K₂ e K₁₀, com os dados das Tabelas 5.1 a 5.4.

6.3.3 - Distribuição dos Produtos

Analisando os dados experimentais, verifica-se que a distribuição dos produtos pode ser obtida com muito boa aproximação através de equações lineares empíricas em função das conversões total e em produtos acéticos.

Desse modo, tem-se:

$$X_{Ac} = a + bX \quad (6.53)$$

$$X_C = a' + b' X_{Ac} \quad (6.54)$$

$$X_B + X_D = a'' + b'' X \quad (6.55)$$

$$X_E = a''' + b''' X \quad (6.56)$$

Tendo em vista que:

$$X_{Ac} = X_B + X_C + X_D \quad (6.57)$$

Obtendo-se a conversão total X , através da equação (6.50), podemos prever com as equações 6.53 a 6.56 as frações de conversão do etanol nos vários produtos.

6.3.4 - Estimação dos Parâmetros Cinéticos

A estimação dos parâmetros cinéticos foi feita pelo método dos mínimos quadrados, e a conversão total foi admitida como a variável dotada de maior erro experimental.

Neste trabalho, o método dos mínimos quadrados consiste na estimação dos parâmetros que o minimizam a função:

$$\delta = \sum (\Delta X - \Delta \bar{X})^2$$

onde a função $\Delta X = \Delta X(X, K_j, W/F)$ foi obtida pela integração numérica da equação 6.50 usando o método de Simpson.

O ajuste não linear foi feito pelo método DUD (doesn't use derivatives), desenvolvido por Jennrich e Ralston (63), utilizando o procedimento NLIN do sistema SAS (Statistical Analysis Systems), que permite o ajuste de mínimos quadrados de regressões não lineares pelos métodos DUD, MARQUARDT, GAUSS E GRADIENTE.

Os resultados obtidos usando-se os métodos DUD e MARQUARDT na estimação dos parâmetros deste trabalho, foram bem semelhantes, de modo que optou-se pelo método DUD pela vantagem de não necessitar do uso de derivadas.

No apêndice V, é apresentado um dos programas SAS usado.

6.4 - Apresentação dos Resultados

6.4.1 - Resultados Relativos à Equação da Taxa Global de Reação.

A Tabela 6.3 contém os valores estimados para os parâmetros da equação da taxa global de reação, equação 6.50.

Tabela 6.3 - Valores estimados para os parâmetros da equação da taxa global de reação.

Parâmetros	Temperatura °C	120	150	165	180
$K_1 \text{ atm}^{-1}$		7,160	224,502	667,810	381,574
$K_2 \text{ atm}^{-1}$		33,860	172,434	127,454	265,707
$K \text{ Nl etanol reagente}$ $\text{min.g de cat. atm}^{3/2}$		2,327	122,100	185,415	390,229
$K'_{10} \text{ atm}^{-1}$		145,119	531,967	463,316	25,945

Tendo em vista as equações (6.16) e (6.18), pode-se obter a partir dos parâmetros da Tabela 6.3 os valores correspondentes à k_3 e K_{10} relativos às etapas 3 e 10 do mecanismo apresentado na Tabela 6.1.

As Figuras 6.2 à 6.5, contêm as curvas médias previstas de conversão total em função do tempo espacial modificado W/F , em contraste com os dados experimentais.

O comportamento exponencial que caracteriza a equação de Arrhenius é apresentado nas Figuras 6.6 e 6.7, com os gráficos de $\ln K$ vs $1/T$.

Os parâmetros relativos à temperatura de 180°C foram excluídos da análise, pelo comportamento dos parâmetros K'_{10} e K_1 à essa temperatura, como pode ser visto na Tabela 6.3. Esse comportamento será discutido na seção 6.5.

As equações do Tipo Arrhenius obtidas para os parâmetros K , K_1 , K_2 e K_{10} , são apresentadas na Tabela 6.4.

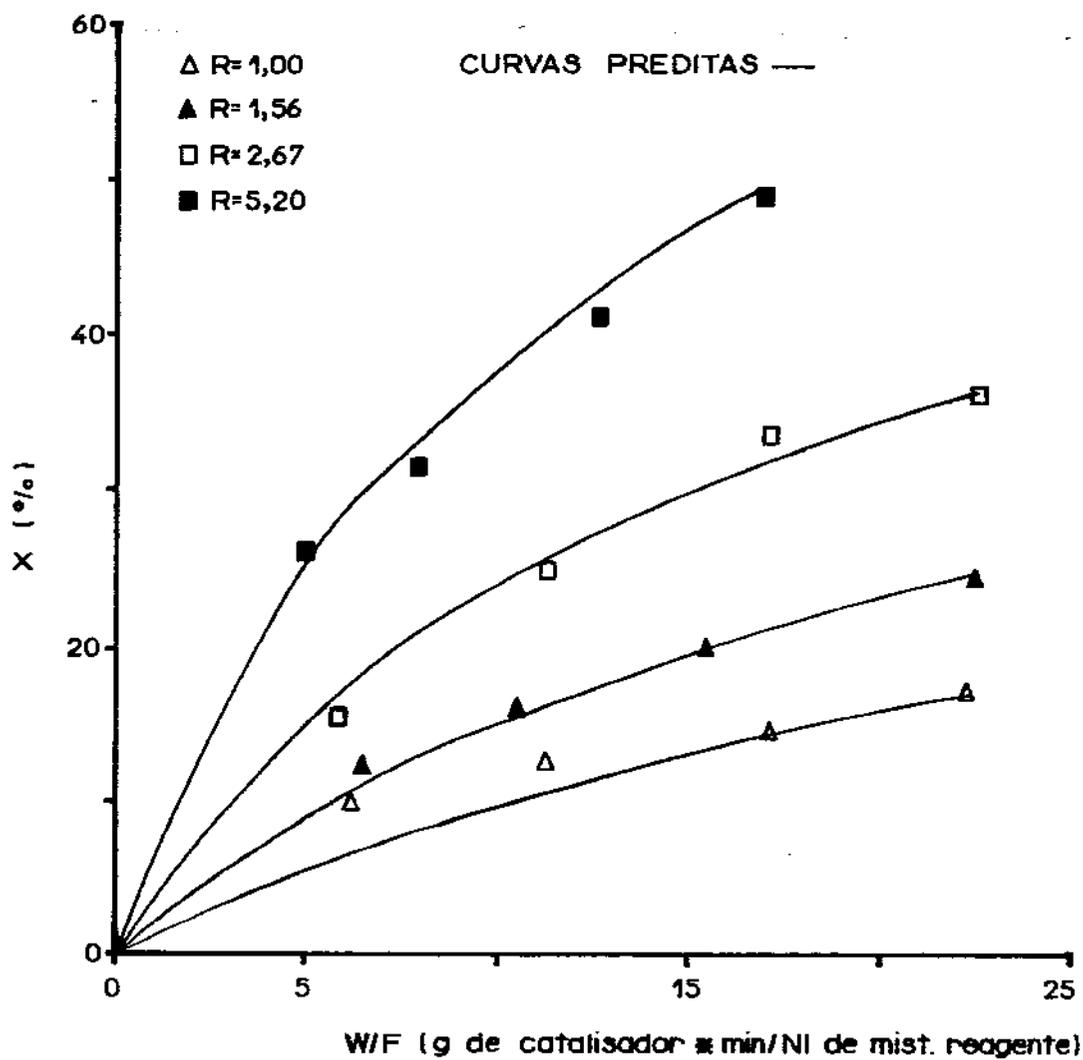


Figura 6.2 - Conversão total do etanol em função do tempo espacial modificado à temperatura de 120°C.

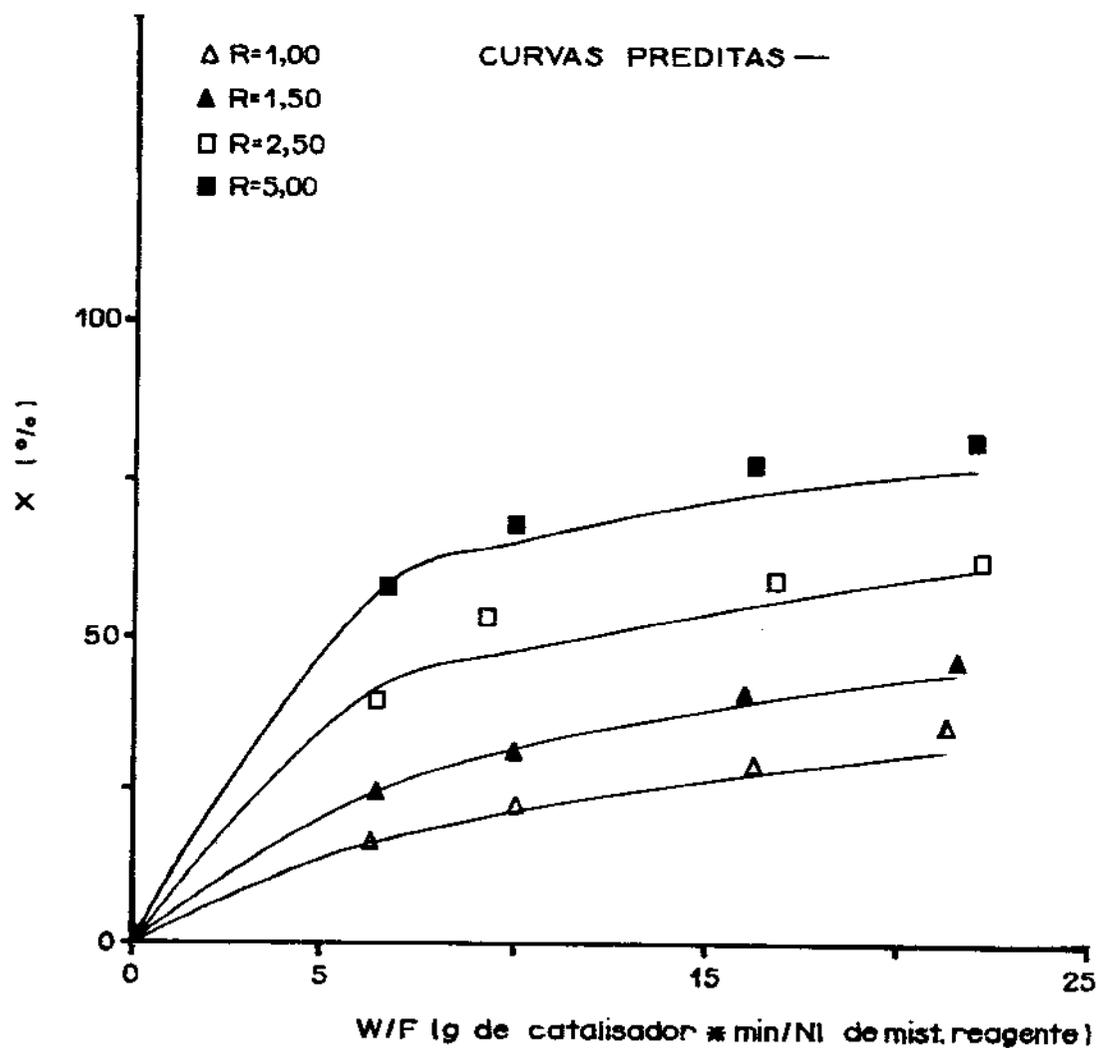


Figura 6.3 - Conversão total do etanol em função do tempo espacial modificado à temperatura de 150°C.

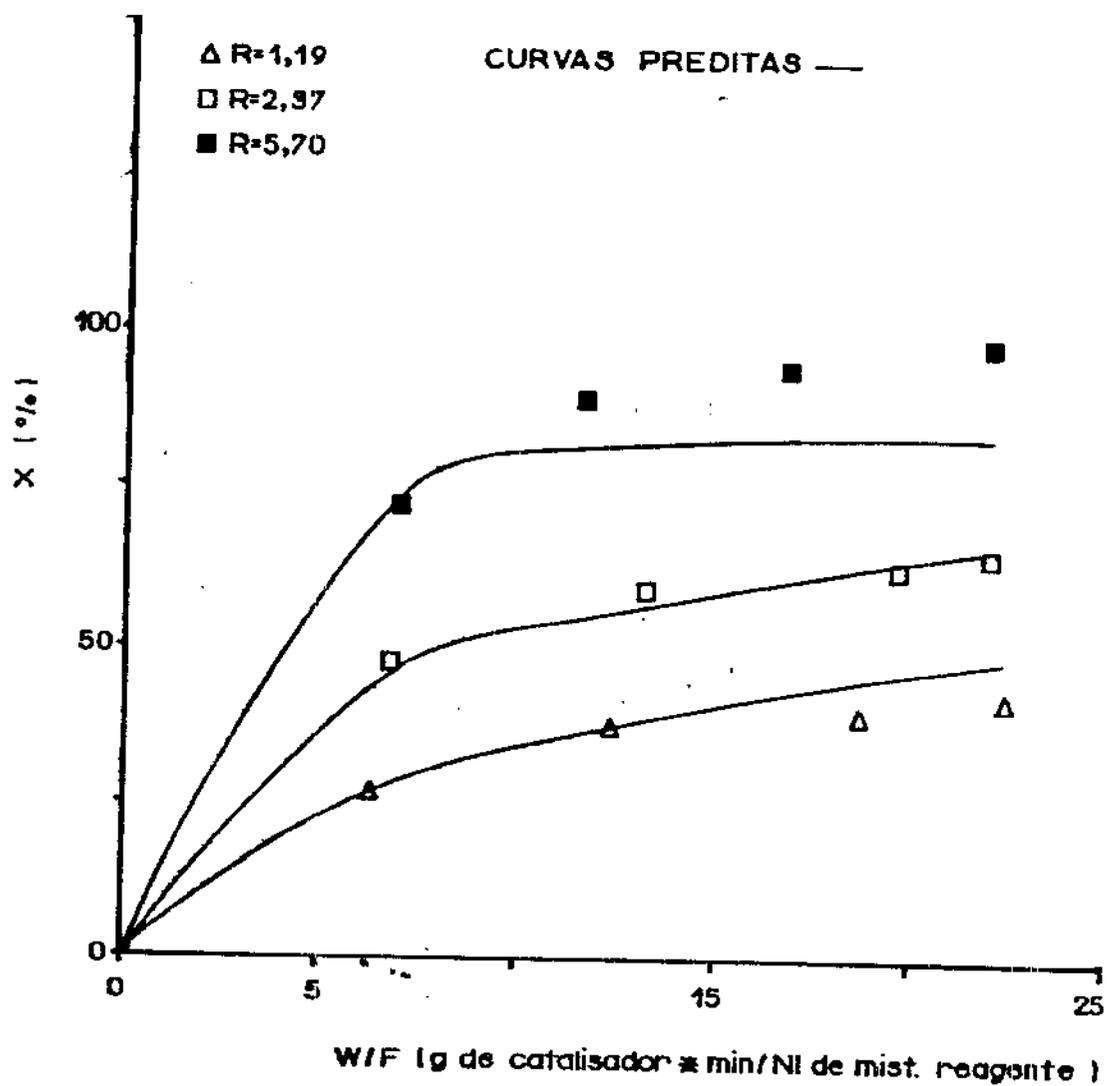


Figura 6.4.- Conversão total do etanol em função do tempo espacial modificado à temperatura de 165°C .

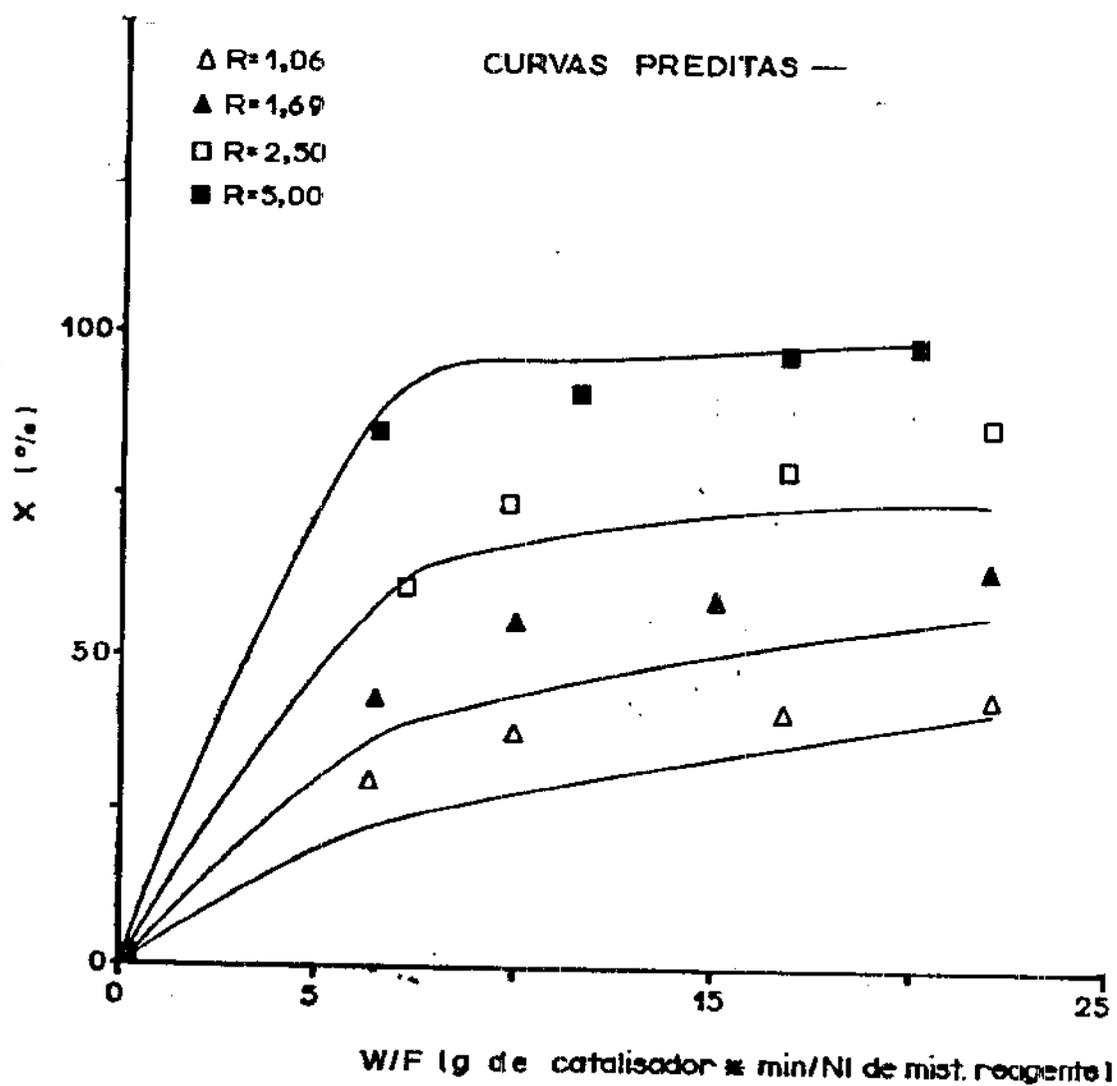


Figura-6.5 - Conversão total do etanol em função do tempo espacial modificado à temperatura de 180°C.

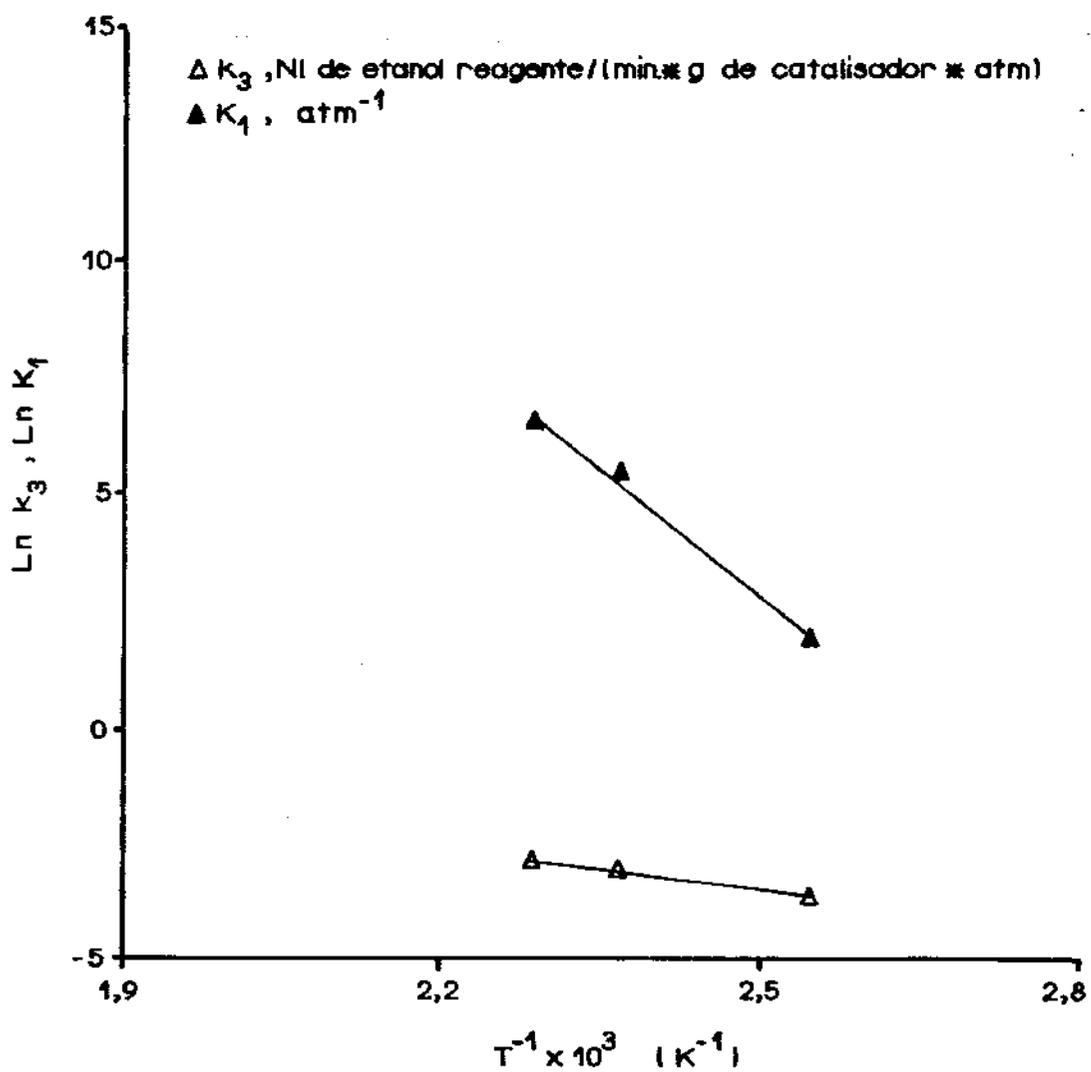


Figura 6.6 - Comportamento dos parâmetros K_1 e k_3 com a temperatura

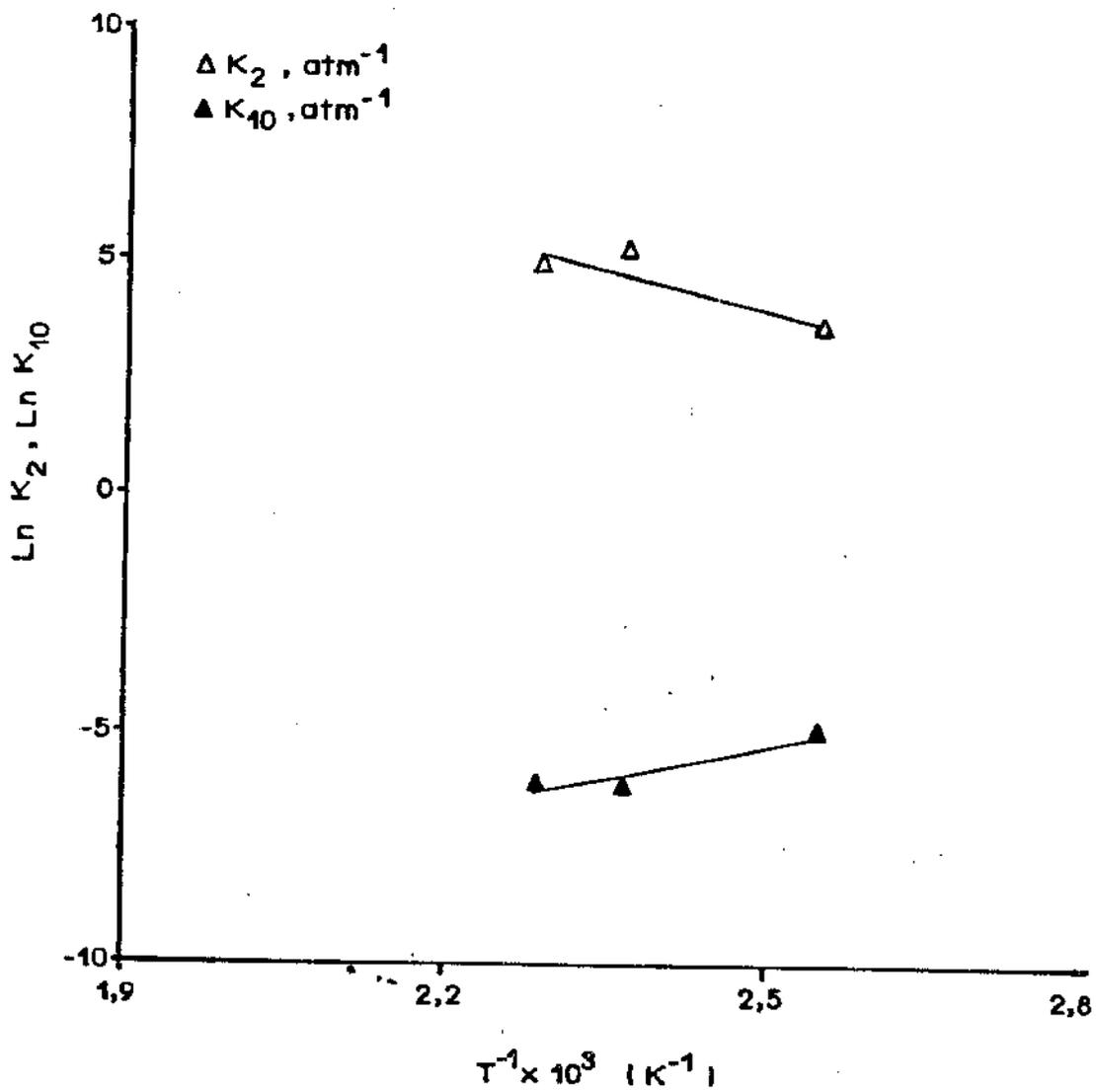


Figura 6.7 - Comportamento dos parâmetros K_2 e K_{10} com a temperatura

Tabela 6.4 - Equações do tipo Arrhenius para os parâmetros K , K_1 , K_2 e K_{10} .

Parâmetro	Equação
K_1	$\ln K_1 = -17670,904 \frac{1}{T} + 46,986$
K_2	$\ln K_2 = -5818,296 \frac{1}{T} + 18,445$
k_3	$\ln k_3 = -3085,023 \frac{1}{T} + 4,197$
K_{10}	$\ln K_{10} = 4912,457 \frac{1}{T} - 17,572$

Os valores do fator pré-exponencial, k_3^0 e a energia de ativação E_3 , obtidos para a etapa 3 do mecanismo, que representa a formação do acetaldeído adsorvido, foram os seguintes:

$$k_3^0 = 65,70 \frac{\text{Nl de etanol reagente}}{\text{g de catalisador.min}}$$

$$E_3 = 6121,76 \text{ cal/mol.}$$

6.4.2 - Resultados Relativos à Distribuição dos Produtos

As Tabelas 6.5 e 6.6 contêm as relações lineares empíricas ajustadas para a predição da distribuição dos produtos, e as Figuras 6.8 a 6.23 apresentam os gráficos relativos à esta distribuição.

As Figuras 6.8 a 6.23, apresentam os gráficos da variação das frações de conversão do etanol nos vários produtos em relação à conversão total ou em produtos acéticos, nos quais as curvas cheias representam as retas que melhor se ajustam aos dados experimentais.

Tabela 6.5 - Equações empíricas para a predição da distribuição dos produtos nas temperaturas de 120 e 150°C.

Temperatura (°C)	Equação	R
120°C	$X_{Ac} = 0,942X - 0,001$	$101 \leq R \leq 5,20$
	$X_C = 0,666X_{Ac} - 0,054$	$1,01 \leq R \leq 5,20$
	$X_E = 0,058X_A + 0,001$	$1,01 \leq R \leq 5,20$
	$X_B + X_D = 0,322X_{Ac} + 0,053$	$1,01 \leq R \leq 5,20$
	$X_B + X_D = 0,160X_{Ac} + 0,123$	5,20
150°C	$X_{Ac} = 0,858X + 0,01$	$1,00 \leq R \leq 5,00$
	$X_C = 0,879X_{Ac} - 0,106$	$1,00 \leq R \leq 5,00$
	$X_E = 0,144X_A - 0,011$	$1,00 \leq R \leq 5,00$
	$X_B + X_D = 0,091X_{Ac} + 0,095$	1,00
	$X_B + X_D = 0,096X_{Ac} + 0,121$	1,50
	$X_B + X_D = 0,302X_{Ac} + 0,364$	5,00

Tabela 6.6 - Equações empíricas para a predição da distribuição dos produtos nas temperaturas de 165 e 180°C.

Temperatura (°C)	Equação	R
165 °C	$X_A = 0,814 X + 0,003$	$1,19 \leq R \leq 2,37$
	$X_C = 0,963 X_{Ac} - 0,132$	$1,19 \leq R \leq 2,37$
	$X_E = 0,185 X - 0,002$	$1,19 \leq R \leq 2,37$
	$X_B + X_D = -0,070 X_{Ac} + 0,156$	1,19
	$X_B + X_D = -0,779 X_{Ac} + 0,550$	2,37
	$X_B + X_D = -0,257 X_{Ac} + 0,361$	5,70
180 °C	$X_A = 0,711 X + 0,032$	$1,06 \leq R \leq 5,00$
	$X_C = 0,971 X_A + 0,118$	$1,06 \leq R \leq 5,00$
	$X_E = 0,289 X - 0,032$	$1,06 \leq R \leq 5,00$
	$X_B + X_D = -0,175 X_{Ac} + 0,164$	1,06
	$X_B + X_D = -0,210 X_{Ac} + 0,226$	1,69
	$X_B + X_D = -0,305 X_{Ac} + 0,313$	2,50
	$X_B + X_D = -0,960 X_{Ac} + 0,807$	5,00

6.4.3 - Resultados Relativos aos Mecanismos 2,3,4 e 5.

A equação da taxa resultante do mecanismo 2, ajustou-se bem aos dados experimentais, porém com valores negativos para o parâmetro k_3 .

Os ajustes obtidos com os mecanismos 3 e 4, foram inferiores aos obtidos com os mecanismos 1 e 2, por apresentarem valores mais elevados da soma dos quadrados dos desvios, o que demonstra a aplicabilidade do mecanismo Redox na oxidação do etanol.

Não houve convergência para o mecanismo tipo empírico, no ajuste aos dados experimentais.

6.5 - Discussão dos Resultados

A Figura (6.24), apresenta os valores da conversão total predita pelo mecanismo proposto na seção 6.2.4, em função do seu correspondente valor experimental. Verifica-se que cerca de 85% dos pontos apresentam desvios inferiores à 10%, indicando que o conjunto de parâmetros cinéticos estimados e mostrados na Tabela 6.3, representa uma boa solução. O mecanismo do tipo Redox, com adsorção dissociada do oxigênio, pode ser considerado como um dos possíveis mecanismos capazes de explicar as tendências de comportamento verificadas na oxidação do etanol.

A tendência de comportamento do parâmetro K_1 com a temperatura na faixa de 120 a 165°C, mostrada na Figura 6.6, justifica a proposição da etapa 1 do mecanismo, como uma etapa de quimissorção dissociativa, composta das etapas elementares de dissociação do oxigênio, adsorção na superfície do paládio e incorporação na rede cristalina do óxido.

Indiretamente, a difusão do oxigênio controla a adsorção do etanol na superfície, uma vez que essa última sub-etapepa depende da formação de sítios ZO. Essa proposição, explica o aumento verificado do parâmetro K_2 com a temperatura, visto que esse mesmo efeito ocorre com o coeficiente global de difusão do oxigênio.

O parâmetro K_{10} , representa a constante de dessorção da água. Como pode ser visto na Figura 6.7, os seus valores tendem a decrescer quando a temperatura varia de 120 a 165°C, indicando que a etapa 10 do mecanismo proposto na seção 6.2.4, não pode ser considerada como uma etapa elementar, e a água formada durante as reações pode ter uma parte dessorvida, e

outra como água de hidratação do óxido. Com o aumento da temperatura, o equilíbrio pode ser deslocado na direção da hidratação.

À 180°C, verificam-se variações na tendência de comportamento dos parâmetros K_1 e K'_{10} , como pode ser visto na Tabela 6.3. É possível que essas variações representem mudanças no mecanismo das reações, as quais podem ser decorrentes de modificações estruturais no catalisador, com a grande quantidade de água produzida, alterando significativamente as interações entre os constituintes da reação.

Os métodos usados na análise dos dados cinéticos revelaram-se como instrumentos valiosos, permitindo a obtenção de bons resultados a partir de um conjunto limitado de dados experimentais.

Durante a estimação dos parâmetros da equação da taxa global de reação, observou-se a forte correlação entre esses parâmetros (coeficiente de correlação muito próximo ou igual a 1). Isto indica, a necessidade de uma reparametrização, que só poderá ser feita com dados experimentais adicionais que permitam determinar as relações dos parâmetros entre si. Tendo em vista estes aspectos, o desvio padrão assintótico e os intervalos de confiança associados aos parâmetros não foram determinados neste trabalho.

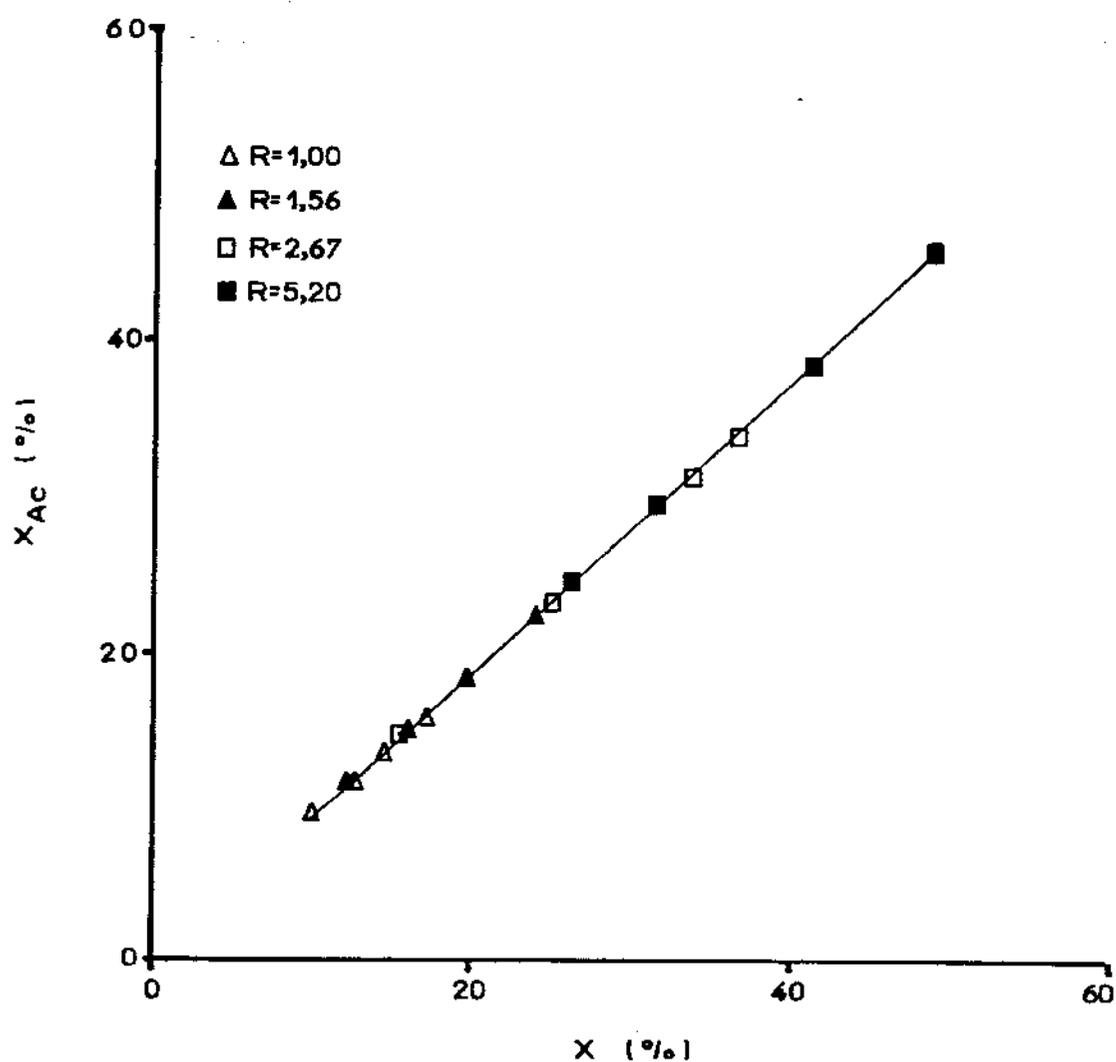


Figura 6.8 - Fração de conversão do etanol em produtos acéticos em função da sua conversão total à temperatura de 120°C.

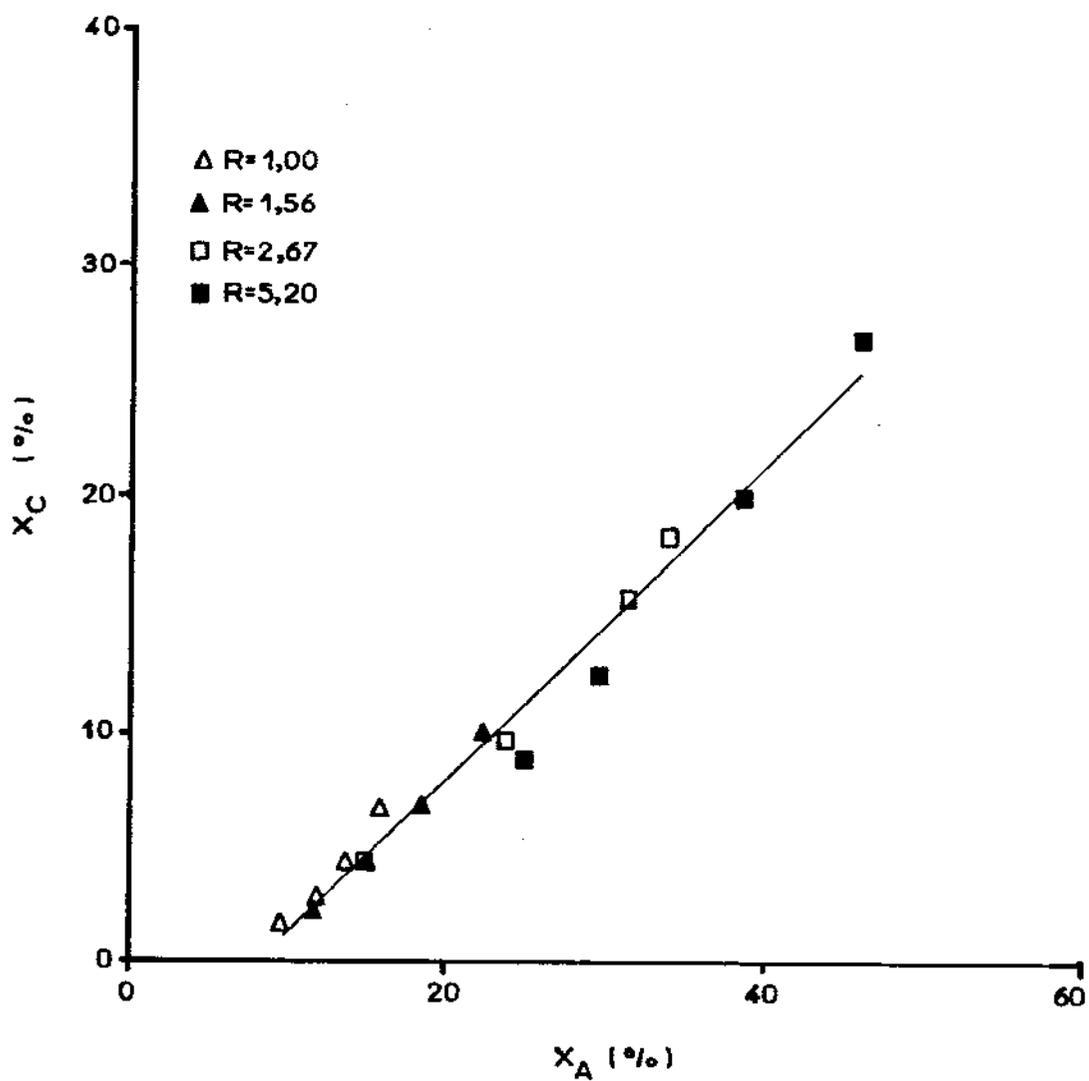


Figura 6.9 - Fração de conversão do etanol em ácido acético em função da sua fração de conversão em produtos acéticos a temperatura de 120°C.

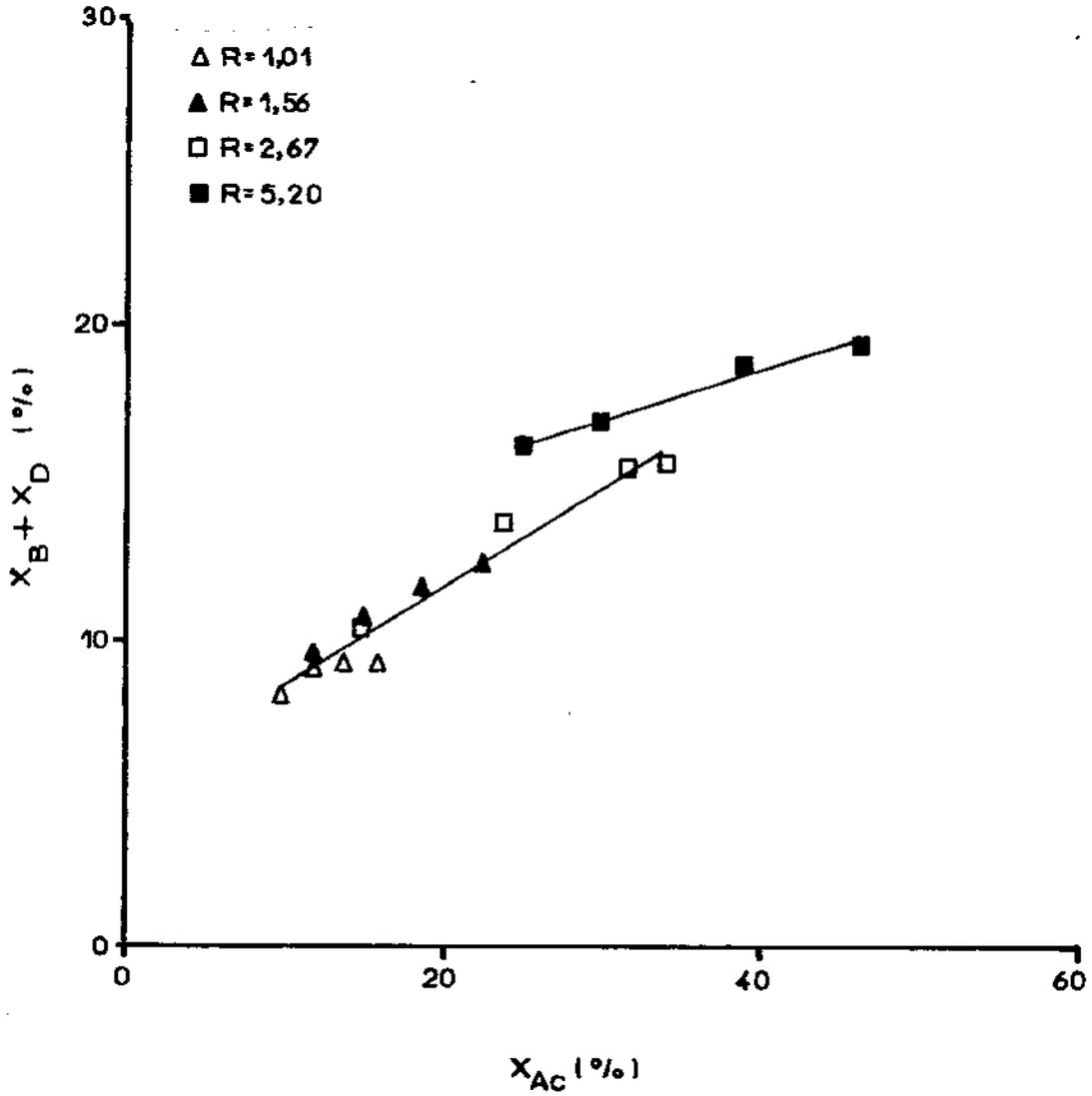


Figura 6.10 - Soma das frações de conversão do etanol em acetaldeído e acetato de etila em função da sua fração de conversão em produtos acéticos à temperatura de 120°C .

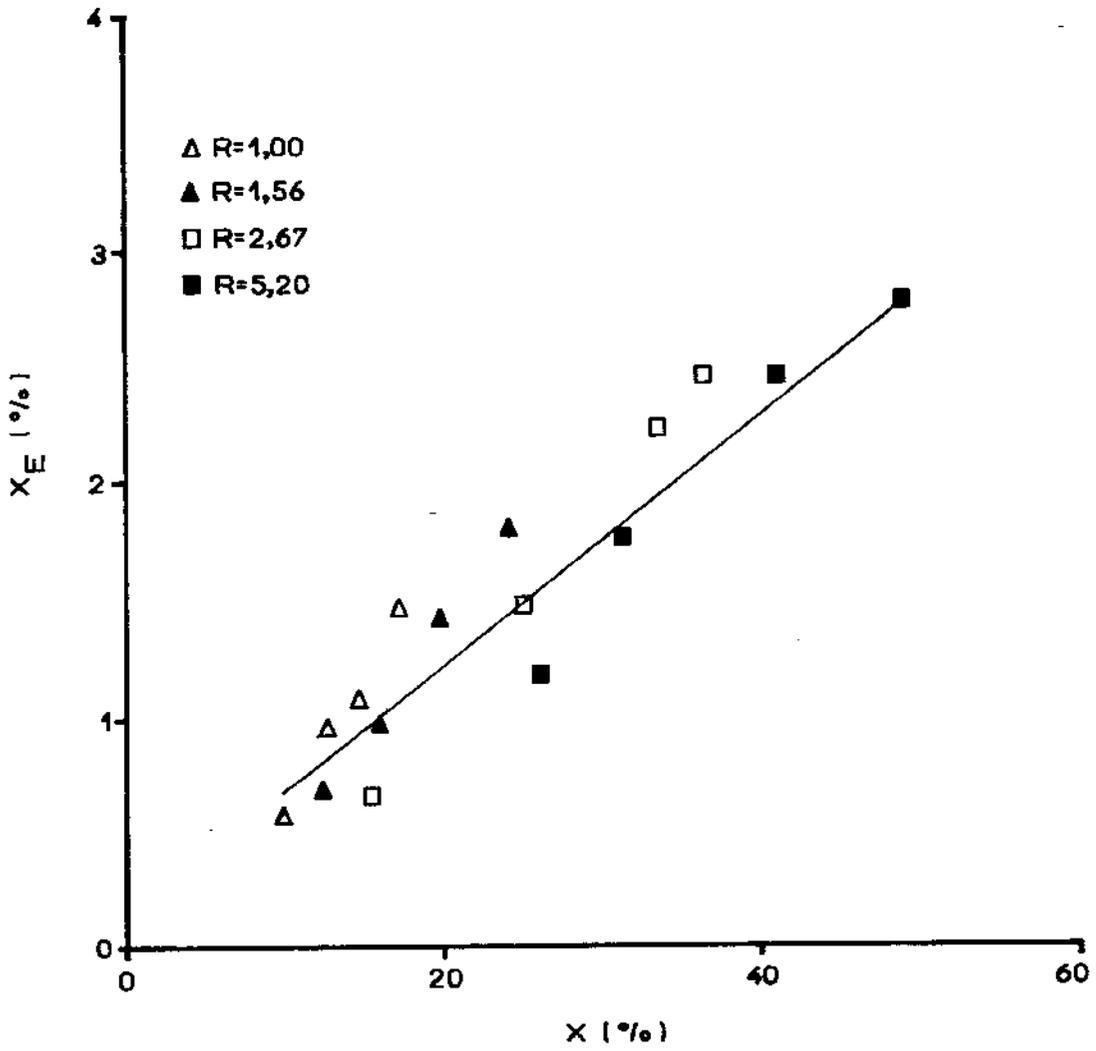


Figura 6.11 - Fração de conversão do etanol em dióxido de carbono em função da sua conversão total à temperatura de 120°C.

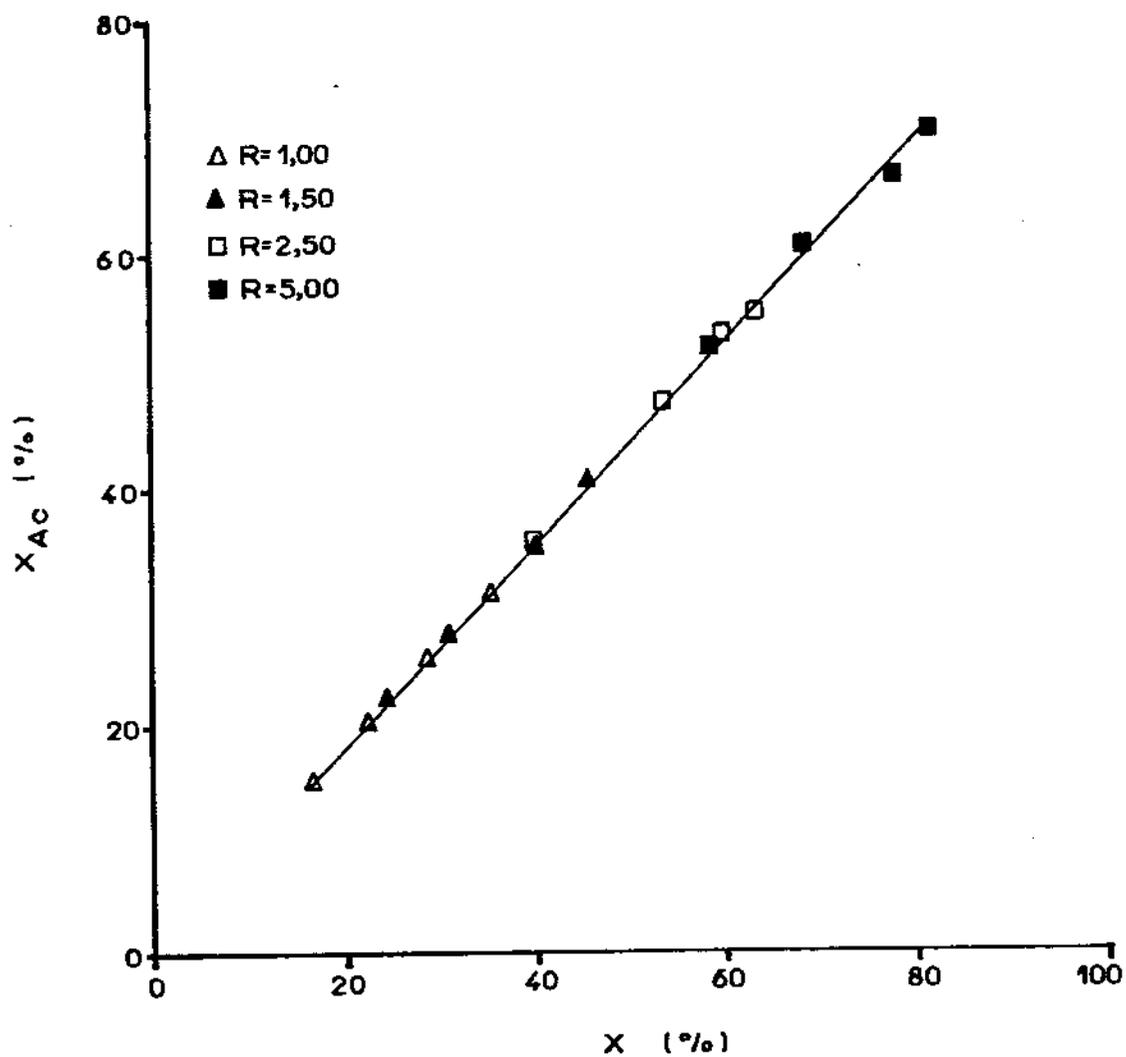


Figura 6.12 - Fração de conversão do etanol em produtos acéticos em função da sua conversão total de etanol à temperatura de $150^{\circ}C$.

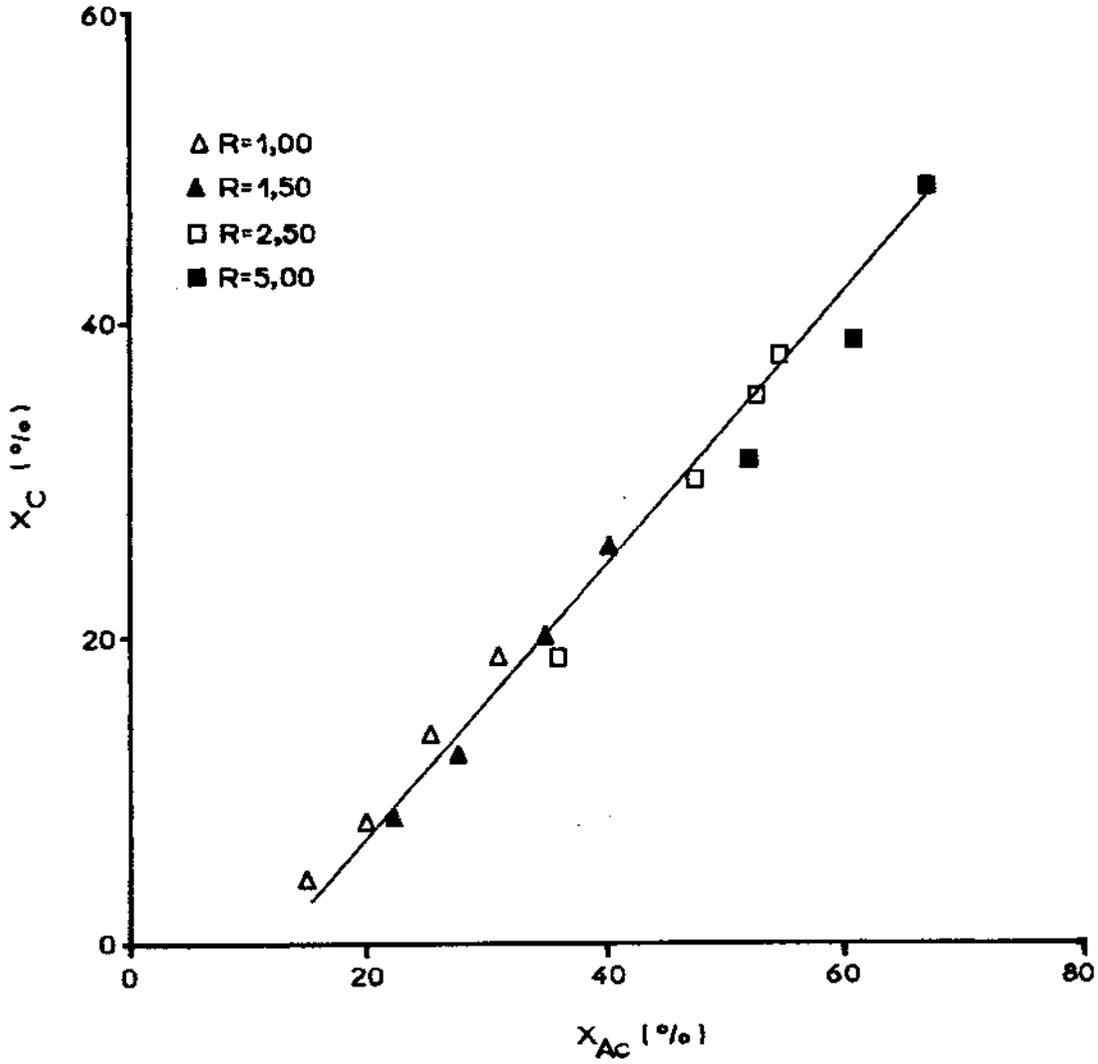


Figura 6.13 - Fração de conversão do etanol em ácido acético em função da sua fração de conversão em produtos acéticos a temperatura de 150°C .

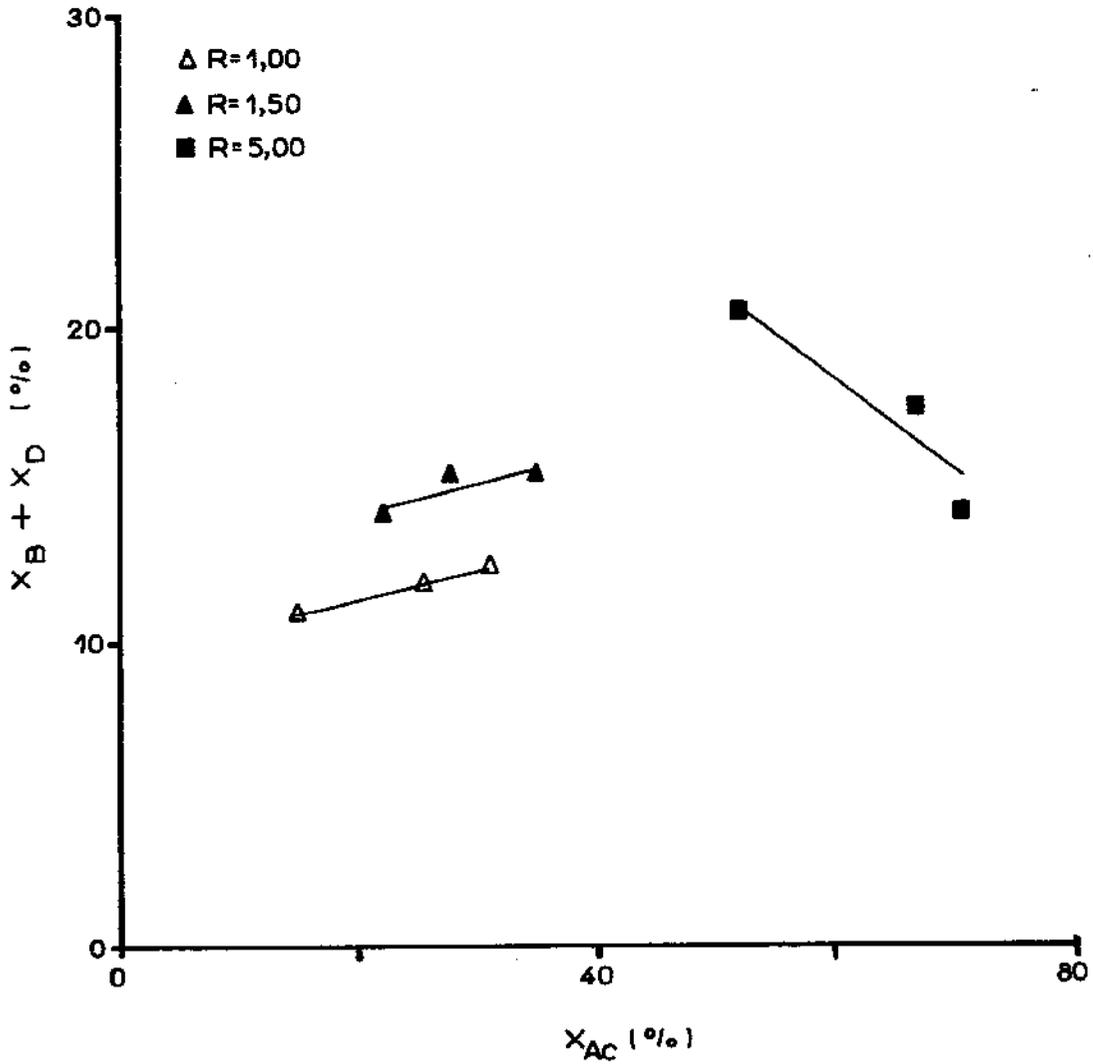


Figura 6.14 - Soma das frações de conversão do etanol em acetaldeído e acetato de etila em função da sua fração de conversão em produtos acéticos à temperatura de 150°C.

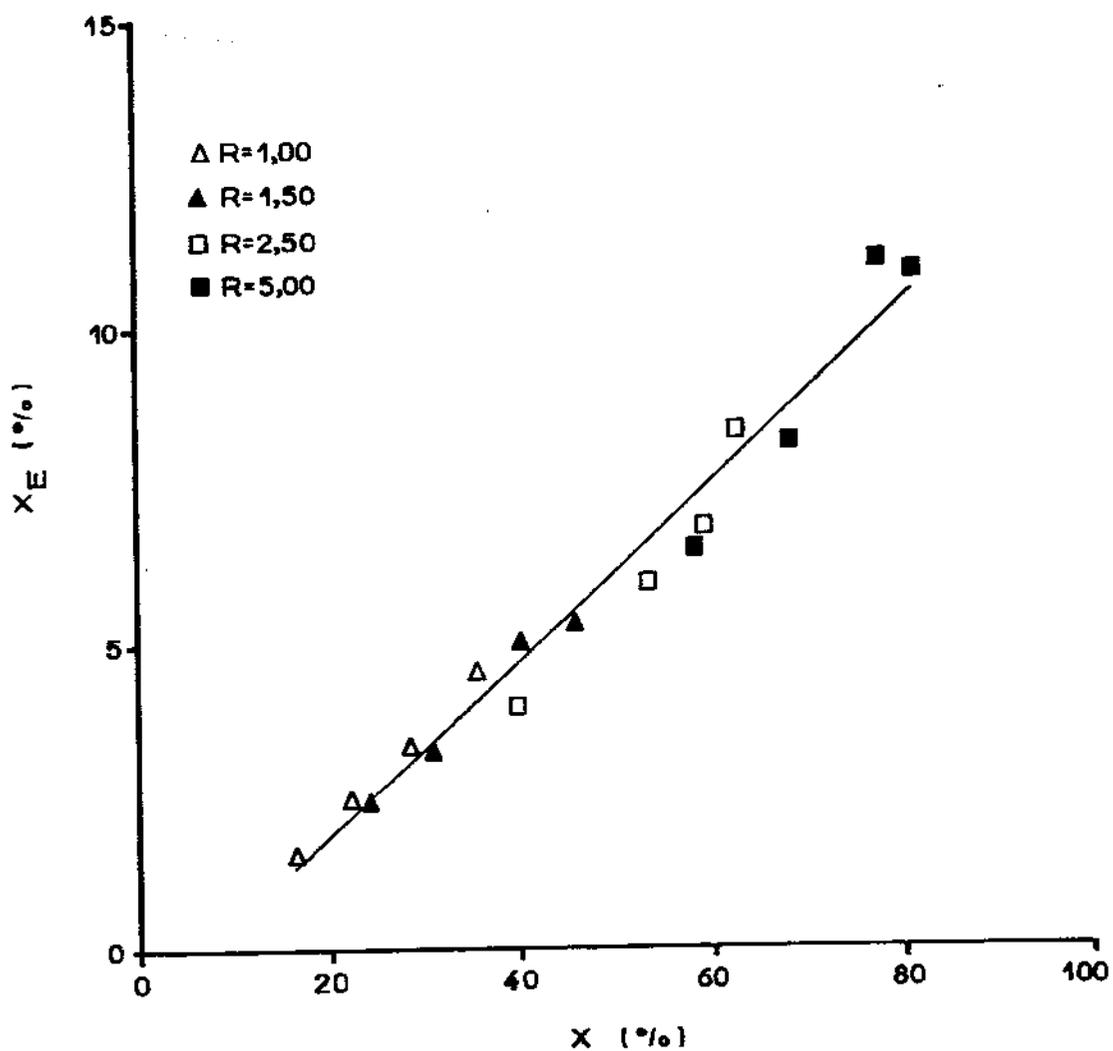


Figura 6.15 - Fração de conversão do etanol em dióxido de carbono em função da sua conversão to tal à temperatura de 150°C.

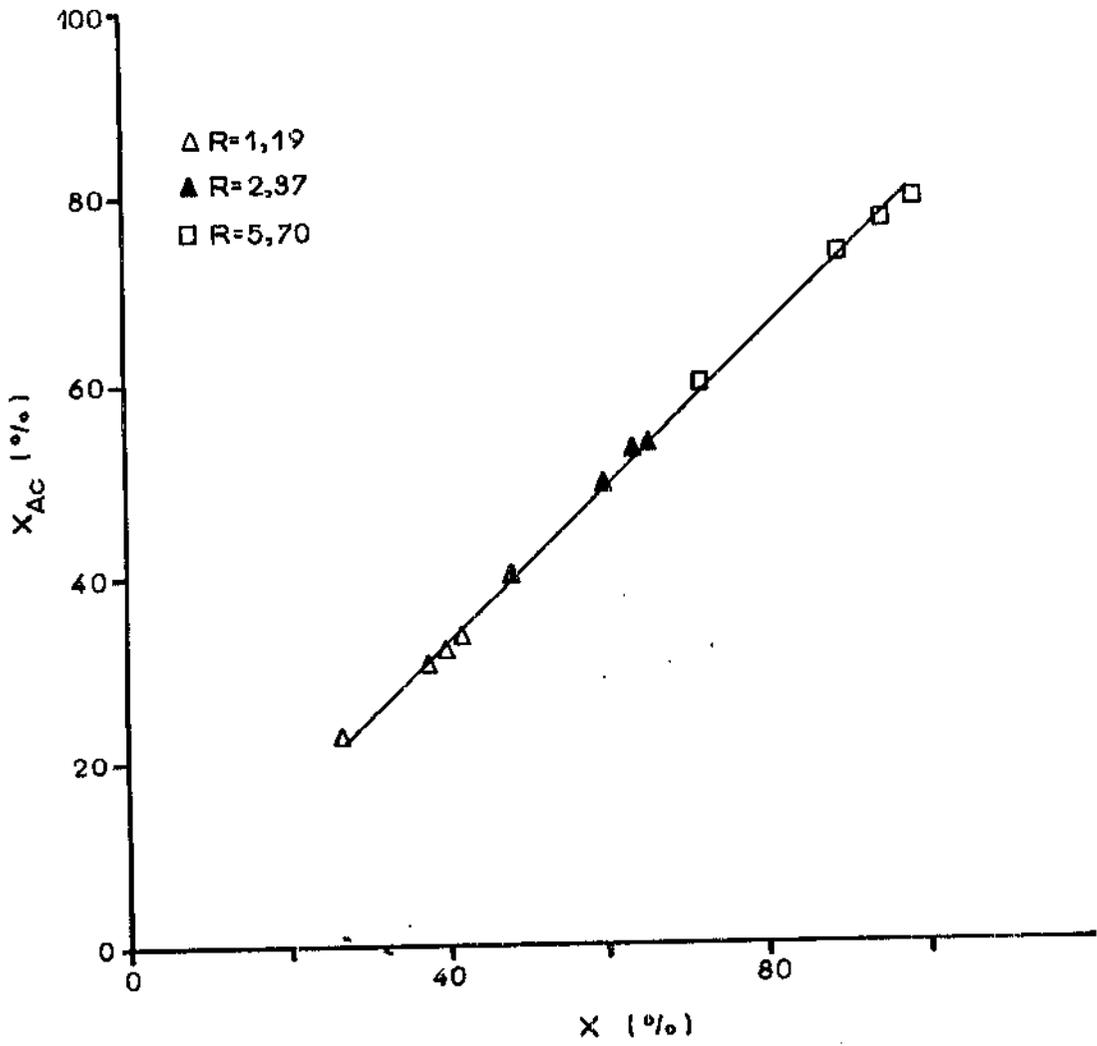


Figura 6.16 - Fração de conversão do etanol em produtos acéticos em função da sua conversão total de etanol à temperatura de 165°C.

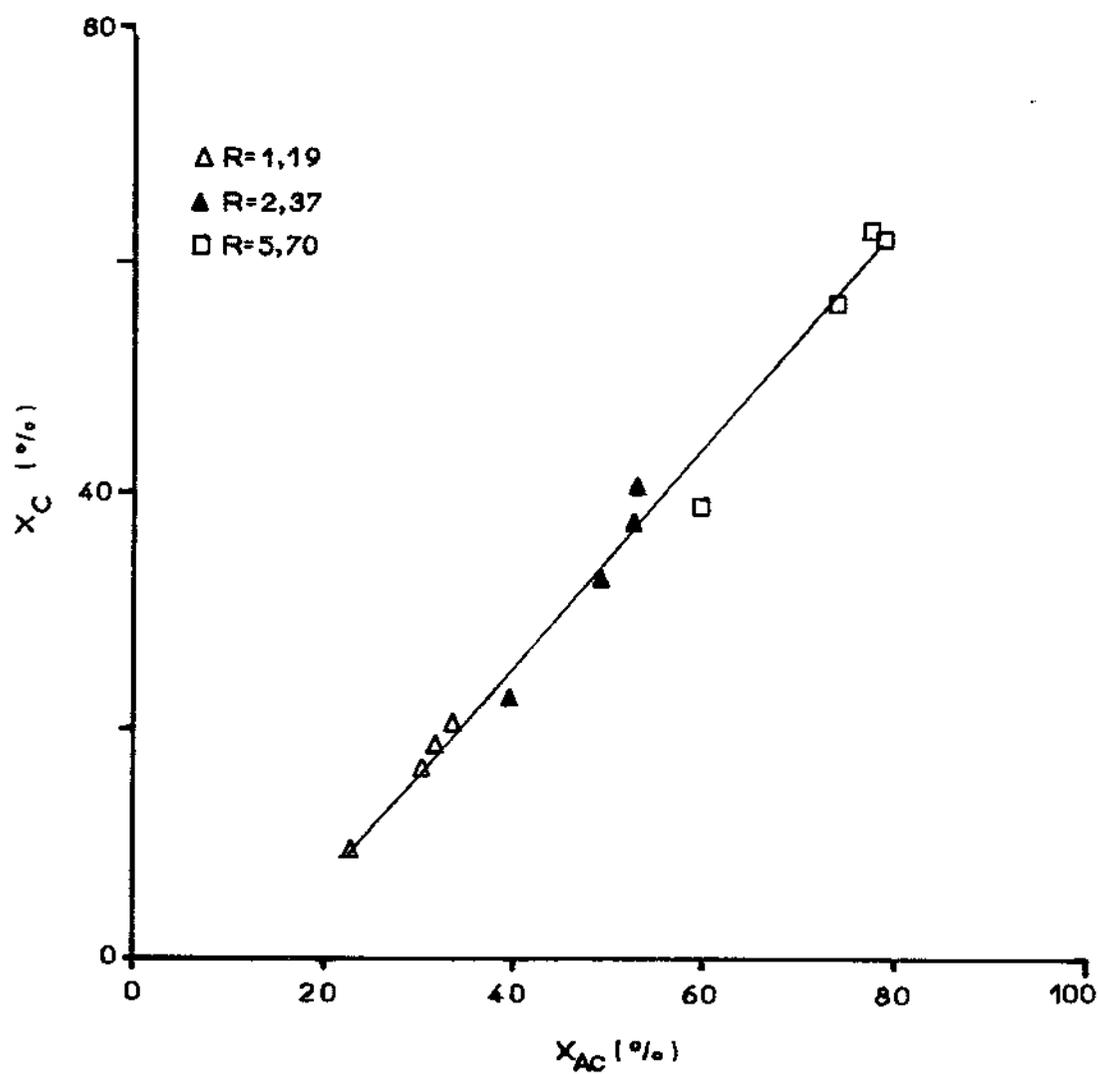


Figura 6.17 - Fração de conversão do etanol em ácido acético em função da sua fração de conversão em produtos acéticos a temperatura de 165°C.

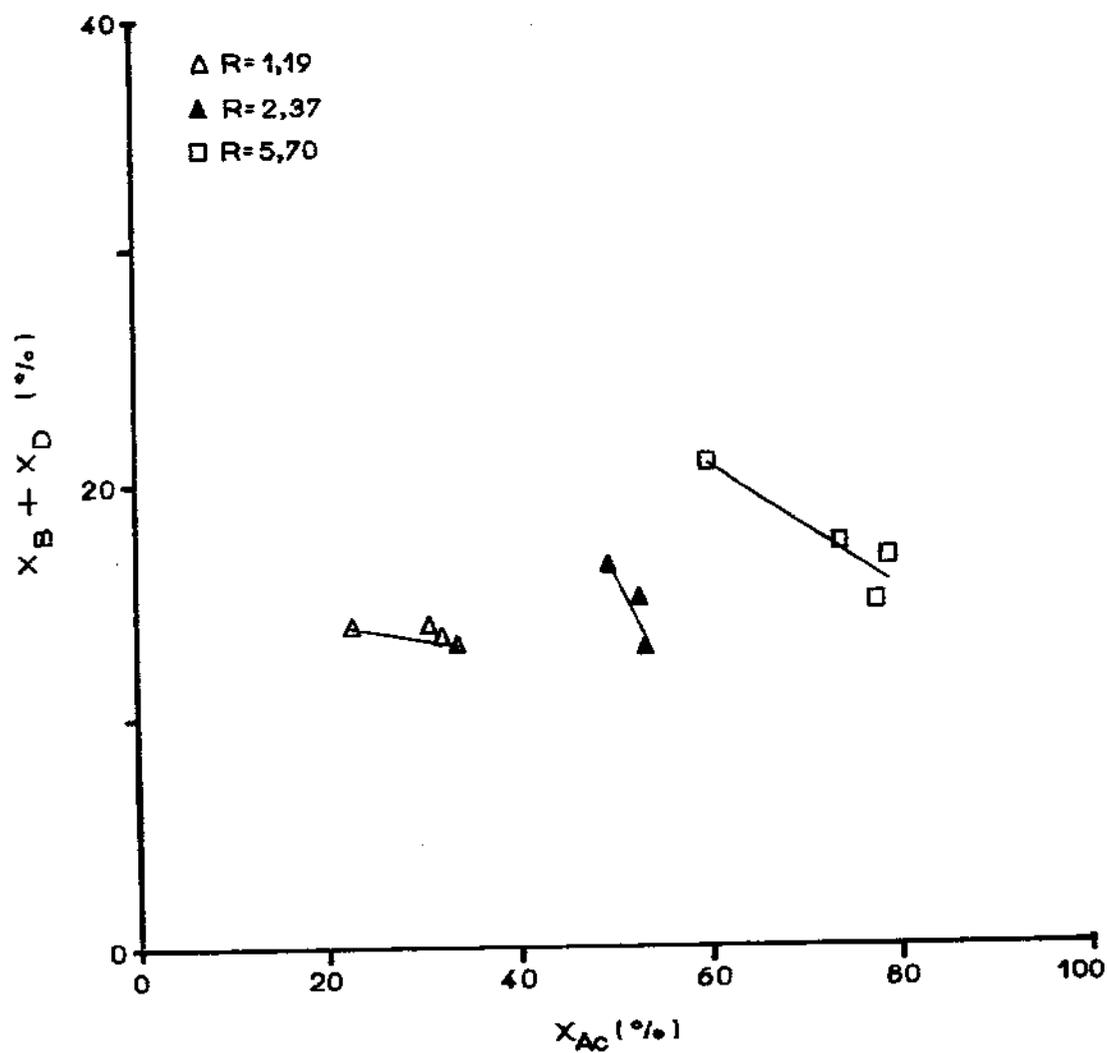


Figura 6.18 - Soma das frações de conversão do etanol em acetaldeído e acetato de etila em função da sua fração de conversão em produtos acéticos à temperatura de 165° .

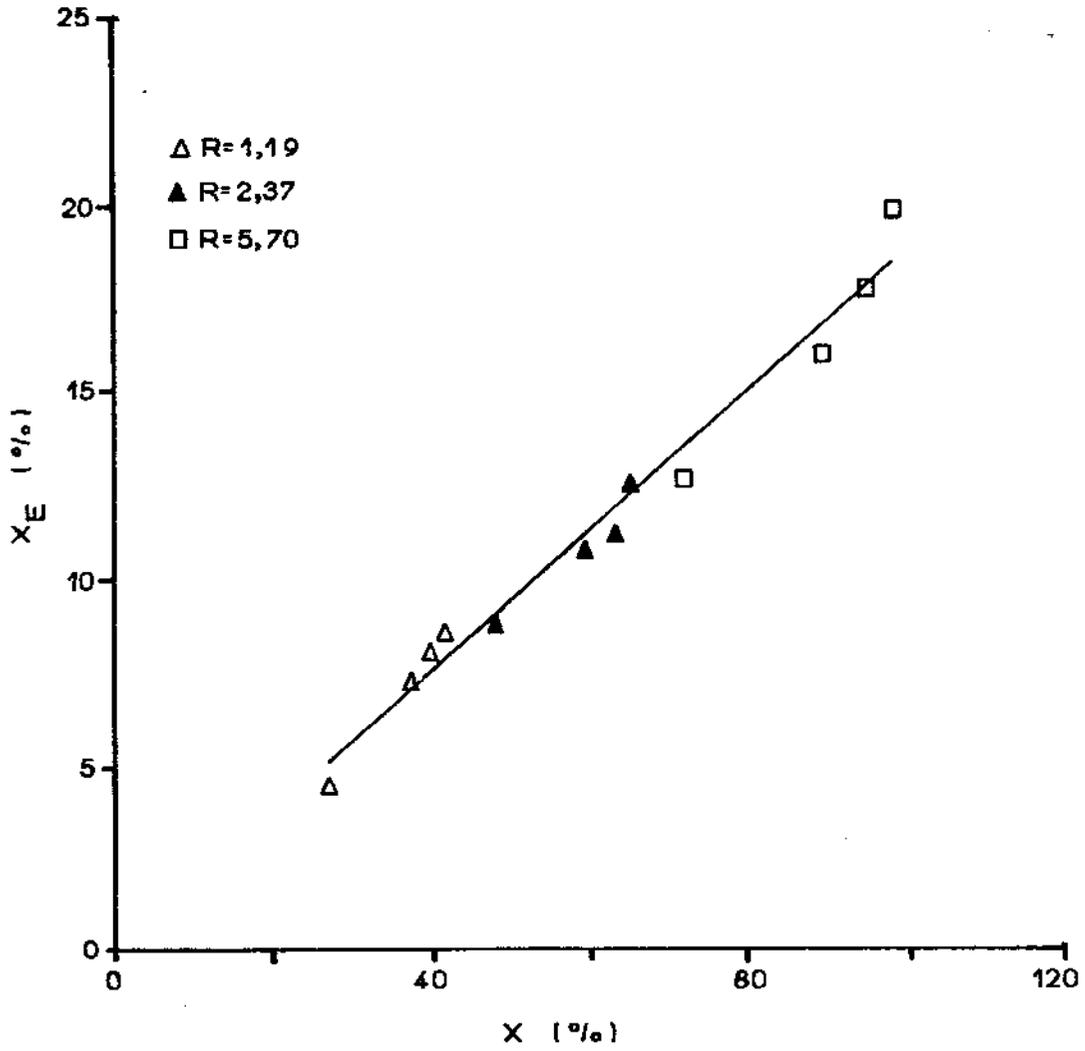


Figura 6.19 - Fração de conversão do etanol em dióxido de carbono em função da sua conversão to tal do etanol à temperatura de 165°C.

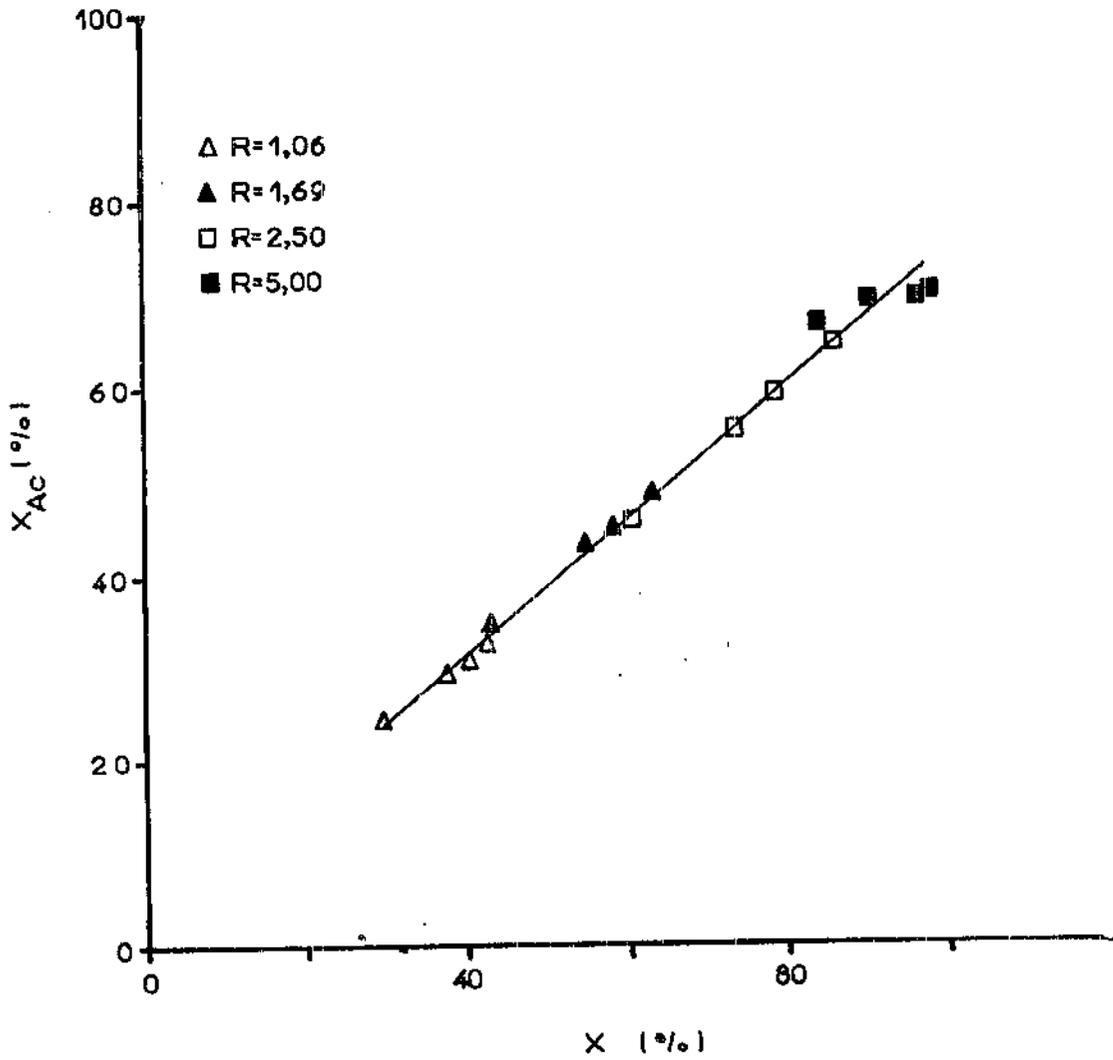


Figura 6.20 - Fração de conversão do etanol em produtos acéticos em função da sua conversão total de etanol a temperatura de 180°C.

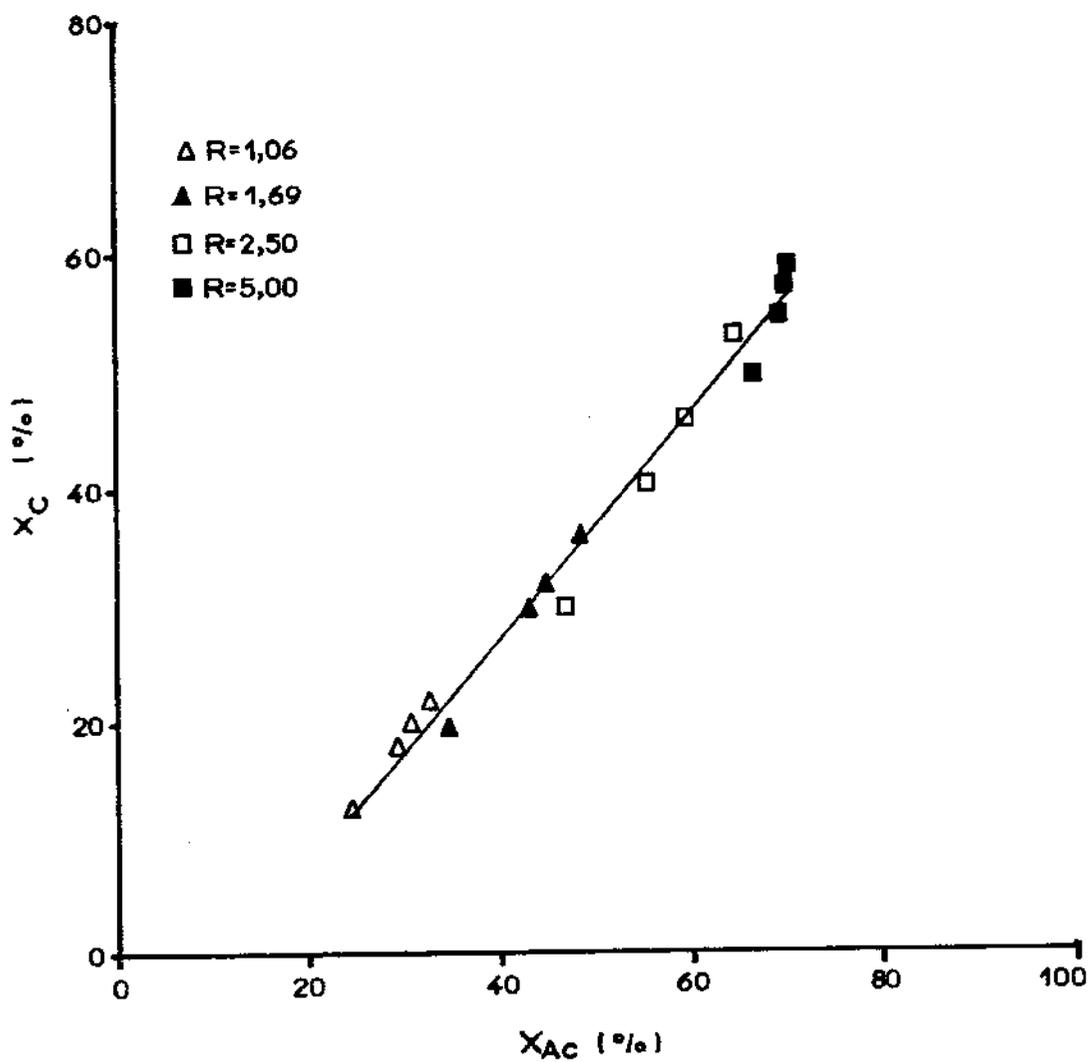


Figura 6.21 - Fração de conversão do etanol em ácido acético em função da sua fração de conversão em produtos acéticos a temperatura de 180°C.

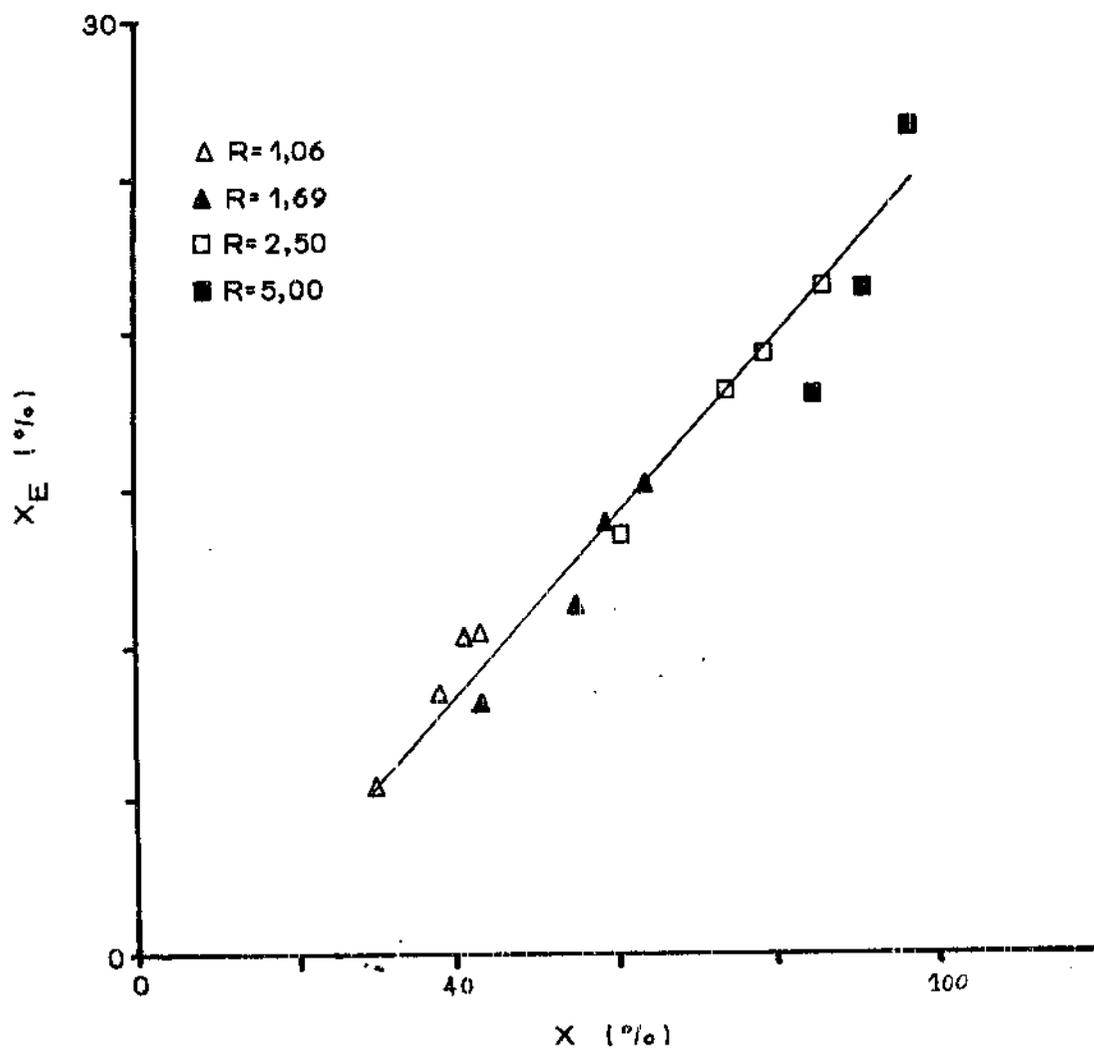


Figura 6.22 - Soma das frações de conversão do etanol em acetaldeído e acetato de etila em função da sua fração de conversão em produtos acéticos à temperatura de 180°C.

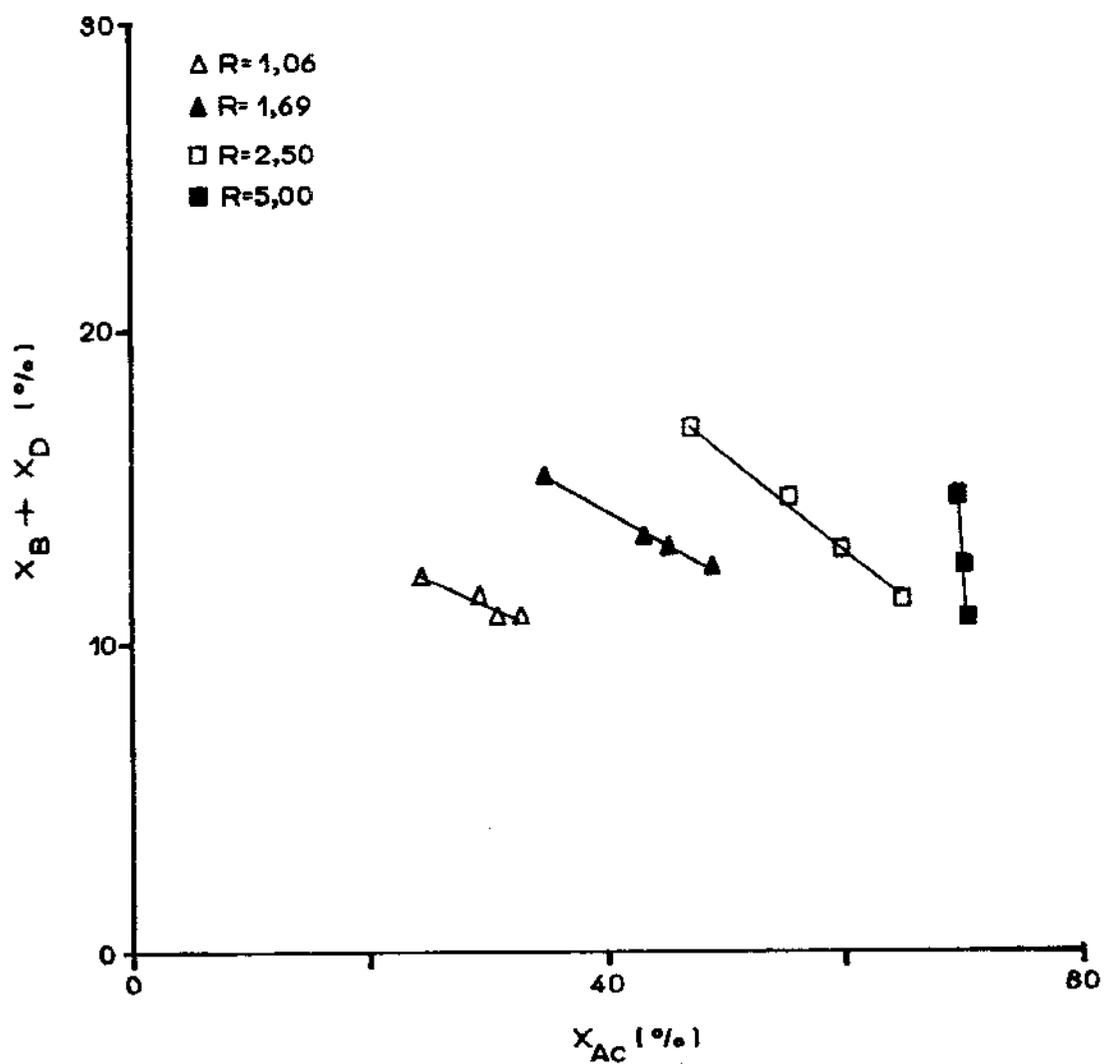


Figura 6.23 - Fração de conversão do etanol em dióxido de carbono em função da sua conversão total à temperatura de 180°C.

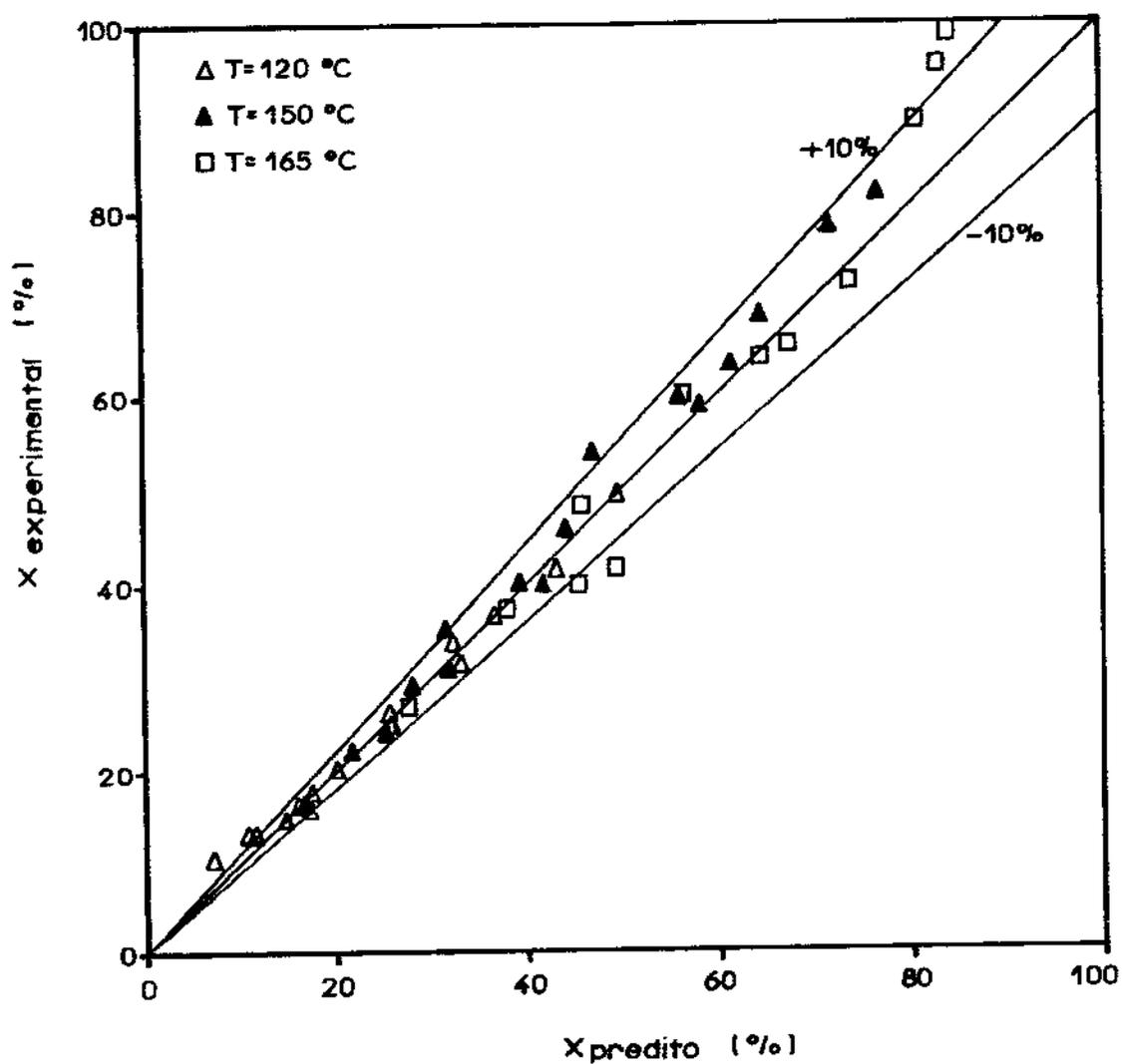


Figura 6.24 - Comparação entre as conversões experimentais e preditas pelo mecanismo 1 nas temperaturas de 120°C, 150°C e 165°C.

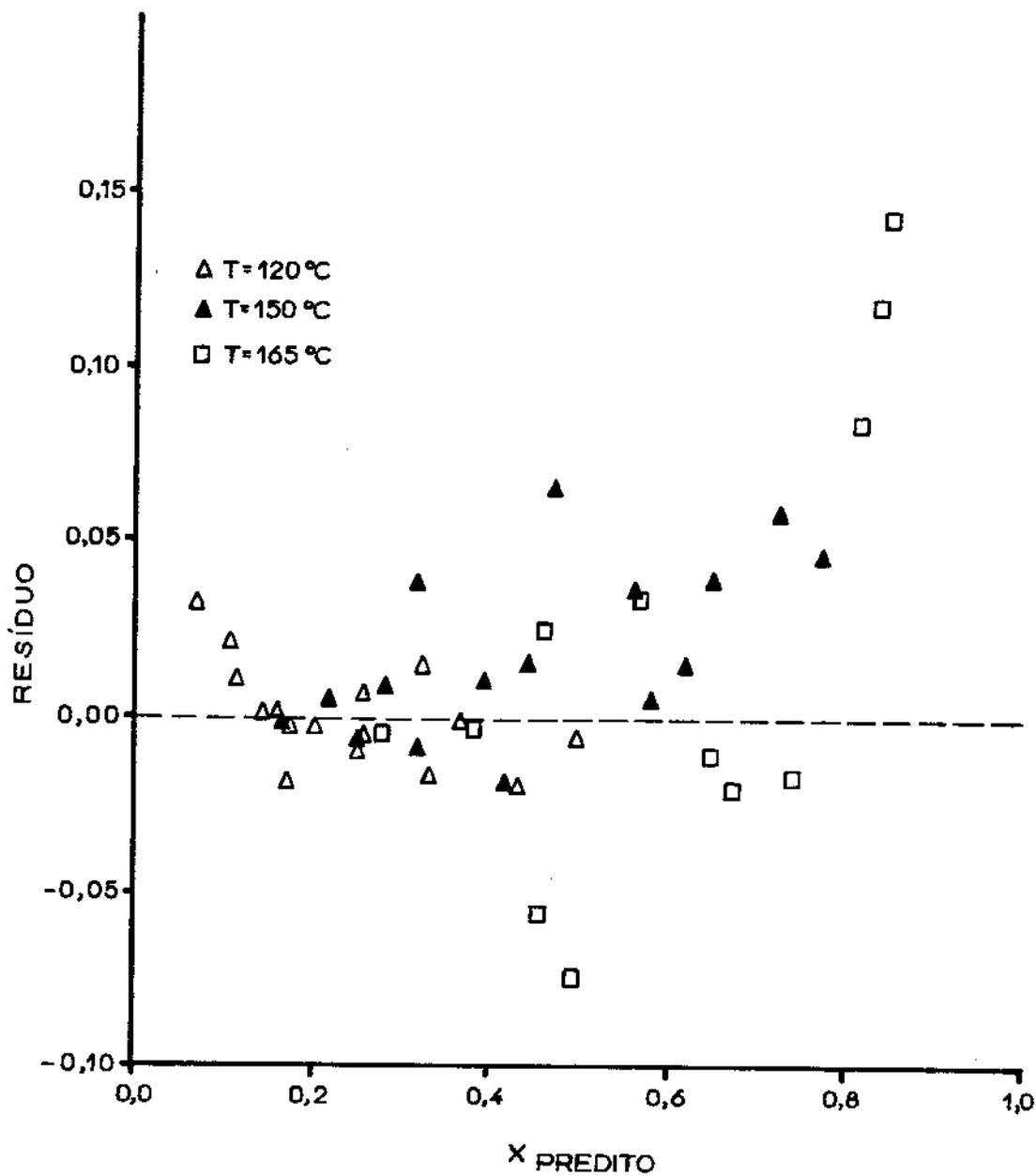


Figura 6.25 - Gráfico de resíduos associados às conversões preditas pelo mecanismo 1, às temperaturas de 120, 150 e 165°C.

CAPÍTULO VII

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Da análise dos resultados e observações experimentais deste trabalho, podemos apresentar as seguintes conclusões e sugestões para trabalhos futuros, que abrem novas perspectivas de estudos sobre a oxidação catalítica do etanol a ácido acético em fase vapor.

7.1 - Conclusões

Das condições de preparação do suporte, resultaram partículas com boa resistência mecânica e baixa área específica, que são propriedades necessárias para o bom desempenho do catalisador no processo.

A secagem do sólido em leito de jorro após a impregnação, mostrou-se bastante eficiente, produzindo uma boa distribuição do sal de paládio na superfície.

O catalisador de paládio suportado em alumina preparado segundo as condições selecionadas neste trabalho, é promissor para o processo de oxidação do etanol a ácido acético, demonstrando boa estabilidade, resistência mecânica e seletividade em relação aos produtos acéticos. Dentre os produtos acéticos obtidos, o ácido acético apresentou-se na maioria das situações como o componente em maior proporção.

A instalação experimental foi adequada para os testes dos catalisadores e obtenção dos dados cinéticos. Neste caso, o banho de areia fluidizada com ar, atendeu bem às necessidades de troca térmica do sistema, e em princípio o equipamento pode ser utilizado para estudos cinéticos de outras reações catalíticas fortemente exotérmicas.

A diluição do catalisador permitiu operar em condições aproximadamente isotérmicas, mantendo a distribuição dos produtos.

As diferenças na atividade dos catalisadores preparados com suportes de dióxido de titânio e alumina/dióxido de titânio, indicam os efeitos de interação entre o metal e o suporte.

Os resultados experimentais relativos à formação dos produtos, indicam que o acetaldeído é o intermediário precursor para a formação de todos os produtos. O ácido acético e dióxido de carbono são produzidos pela oxidação do acetaldeído, e o acetato de etila resulta da reação entre o acetaldeído e ácido acético. Embora o acetaldeído seja precursor do ácido acético, a formação paralela de ambos também ocorre, conforme a análise feita na seção 5.3.5.

A faixa operacional ótima do sistema está situada entre as temperaturas de 150 e 165°C, razões molares oxigênio/etanol entre 1,5 e 3,0, e tempo espacial modificado entre 9,0 e 20g de catalisador.min/Nl de mistura reagente. Nessas condições, obteve-se conversões de 28 a 53% em produtos acéticos, 12 a 38% em ácido acético, e rendimentos de 83 a 90% em produtos acéticos e 40 a 59% em ácido acético.

Os resultados obtidos, indicam que o processo de oxidação catalítica do etanol em fase vapor é promissor para a obtenção do ácido acético.

O mecanismo do tipo Redox representa bem os dados experimentais na faixa de temperaturas de 120 a 165°C, e os parâmetros estimados são satisfatórios para o uso da equação da taxa no projeto de reatores.

7.2 - Sugestões

Do ponto de vista da preparação do catalisador, sugere-se um estudo mais aprofundado do tratamento térmico e ativação, acompanhado de uma caracterização detalhada das propriedades resultantes, relacionando-as com a atividade catalítica.

Deve-se observar as variações da atividade e seletividade de usando-se promotores e várias proporções de paládio no catalisador.

A interação entre o metal e o suporte, mostrou-se um parâmetro importante para a atividade catalítica, para o qual sugere-se estudos utilizando catalisadores de paládio, e testando inclusive os efeitos de outros agentes de sinterização da alumina, como o óxido de magnésio.

Recomenda-se estudar a influência das variáveis de preparação dos catalisadores através de uma programação estatística de experimentos, a qual permite obter informações conclusivas do comportamento do sistema, com um número reduzido de dados experimentais.

Outros metais do grupo VIII, como o Ru, Ir e Rh, que são oxidantes mais fracos, devem ser testados no processo reativo, com o objetivo de verificar as suas atividades e rendimentos.

Pelo caráter fortemente exotérmico da reação, sugere-se estudar o seu comportamento em reator de leito fluidizado, determinando a relação entre a oxidação parcial e total, e a distribuição dos produtos.

A realização de experimentos quantitativos adicionais, alimentando o reator com acetaldeído, ácido acético e suas misturas, permitirá relacionar os parâmetros cinéticos correspondentes à formação e consumo desses produtos, e assim obter-se equações mais simples para as taxas de reação com menos parâmetros a serem estimados.

Usando a equação proposta para a taxa global de reação, deve-se fazer a simulação matemática do funcionamento de sistemas reativos, para verificar a sensibilidade paramétrica.

Outros mecanismos de reação devem ser propostos e analisados de modo a permitir uma discriminação entre aqueles que representarem o comportamento do sistema reativo.

Sugere-se também, realizar cálculos termodinâmicos para a determinação das conversões de equilíbrio do sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

B.1 - Bibliografia básica

B.2 - Bibliografia específica

B.1 - Bibliografia básica:

- 1b - Doraiswamy, L.K., Sharma, M.M., "Heterogeneous Reactions: Analysis, Examples and, Reactor Design", V.1: Gas and Solid-Solid Reactions, John Wiley & Sons, 1983.
- 2b - Hill, C.G., "An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design", John Wiley & Sons, 1977.
- 3b - Satterfield, C.N., "Heterogeneous Catalysis in Practice", Mc Graw Hill Book Company, 1980.
- 4b - Ciola, R., "Fundamentos da Catálise", Editora Moderna, 1ª ed., 1981.
- 5b - Thomas, J.M. Thomas, W.J., "Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis" London, Academic, 1967.

B.2 - Bibliografia específica:

- 1 - Souza, A.M.L., "Alternativas para Uso Industrial do Alcool Etílico", Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, 1979.
- 2 - Goldschmidt, S., U.S. Patent 1,666.447, April, 17, 1928.
- 3 - Charlot, G., Ann. Chim. [11], 2, p. 415 - 490, 1934.
- 4 - Dreyfus, H., U.S. Patent 1,985.769, Dec., 25, 1935.
- 5 - Chang, H-L., Chemistry (China)v.6, p. 94-96, 1942.
- 6 - Lel'chuk, S.L., Balandin, A.A., Vaskevich, D.N., Groer, I.I., Journal Applied Chem. (U.S.S.R.),v.17, p. 60-64, 1944.
- 7 - Saito, H., J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect, v. 71, p. 133-135, 1950.
- 8 - Mc Clain, D.M., Nador, I.L., U.S. Patent, 217,671, March, 23, 1970.
- 9 - Yung-Fang, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., v. 23, p. 60-67, 1984.
- 10 - Trimm, D.L., "Design and Development of Industrial Catalyts", Curso de Tópicos Especiais em Reatores e Cinética Aplicada, COPPE/UFRJ, 1981.
- 11 - Butt, J.B., AIChE Journal, v. 22, nº 1, p. 1-26, 1976.
- 12 - Clark, A. "The Theory of Adsorption and Catalysis", N.Y., Academic, 1970.
- 13 - Andrew, S.P.S., Chem. Eng. Sci., v. 36, nº 9, p. 1431-1445, 1981.

- 14 - Bond, G.C., Webb, G., Wells, P.B. Winterbotton, J.M., Journal of Catalysis, v.1, p. 74-84, 1962.
- 15 - Cant, N.W., Hall, W.K., Journal of Catalysis, v. 16, p. 220-230, 1970.
- 16 - Sinfelt, J.H., AICHE Journal, v. 19, nº 4, p. 673-683, 1973.
- 17 - Moss, R.L., The Chemical Engineer, june, CE 114-142, 1966.
- 18 - Schuit, G.C.A., La Chimica e L'Industria, v. 51, nº 12, p. 1307-1317, 1969.
- 19 - Higginson, G.W., Chemical Engineering, september 30, p. 98-104, 1974.
- 20 - Niller, E., Folkins, H.O., Industrial and Engineering Chemistry, v. 49, nº 2, p. 241-244, 1957.
- 21 - Stellwell, WM. D., Industrial and Engineering Chemistry, vol. 49, nº 2, p. 245-249, 1957.
- 22 - Gitzen, W.H. (Compiled and edited by.), "Alumina as a Ceramic Material", Alcoa Research Laboratories, publication of the American Ceramic Society.
- 23 - Johnson, D.L., Cutler, I.B., "The use of phase diagrams in the sintering of ceramics and metals, Em A.M. Alper (ed), Phase Diagrams, vol. II, p. 265-291, Academic Press, New York e London, 1970.
- 24 - Rocha, J.C., Hübner, H.W., Ceramica, vol.28 (145) p. 1-14, 1982.
- 25 - Rocha, J.C., Hübner, H.W., Ceramica, vol. 28, (153), p. 365-370, 1982.

- 26 - Naatman, R.W., Prater, C.D., Ind. Chem. Eng., v. 49, nº 2, p. 253-256, 1957.
- 27 - Summers, J.C., Ausen, S.A., Journal of Catalysis, v.52, p. 445-452, 1978.
- 28 - Marcilly, C. Anais do 4º Seminário Brasileiro de Catálise, p. 16-31, 1987.
- 29 - Traina, F., Pernicone, N., La Chimica e L'Industria, v. 52, nº 1, p. 1-12, 1970.
- 30 - Newkirk, A.E., McKee, D.W., Journal of Catalysis, v.11, p. 370-377, 1968.
- 31 - Nandi, R.K., Molinaro, F., Tang, C., Cohen, J.B., Butt, J.B., Burweel, R.L., Journal of Catalysis, v. 78, p. 289-305, 1982.
- 32 - Bozon-Verduraz, F. Omar, A., Escard, J., Pontvianne, B., Journal of Catalysis, v. 53, p. 126-134, 1978.
- 33 - Manual de Catálise, Publicação do I.B.P., 1984.
- 34 - Anderson, R.B., Dawson, T., "Experimental Methods in Catalytic Research", N.Y., Academic Press INC., v. I, II, III, 1976.
- 35 - Jirů, P. La Chimica e L'Industria, v. 52, nº 2, p. 128-134, 1970.
- 36 - Smith, P.A., Thrower, P.A., Vannice, M.A., Journal of Catalysis, v. 68, p. 270-285, 1981.
- 37 - Tauster, S.J., Fung, S.C., Baker, R.T.K., Horsley, J.A., Science, v. 211, p. 1121-1131, 1981.

- 38 - Mériaudeau, P., Ellestad, O.H., Dufaux, M., Naccache, C., Journal of Catalysis, v. 75, p. 243-250, 1982.
- 39 - Vannice, M.A., Wang, S-Y., Moon, S.H., Journal of Catalysis, v. 71, p. 152-166, 1981.
- 40 - Wang, S-Y., Moon, S.H., Vannice, M.A., Journal of Catalysis, v. 71, p. 167-174, 1981.
- 41 - Tauster, S.J., Fung, S.C., Journal of Catalysis, v. 55, p. 29-35, 1978.
- 42 - Resasco, D.E., Haller, G.L., Journal of Catalysis, v. 82, p. 279-288, 1983.
- 43 - Tauster, S.J., Fung, S.C., Garlen, R.L., Journal of American Chemical Society, (100:1), v. 4, p. 170-175, 1978.
- 44 - Mérideau, P., Ellestad, O.H., Dufaux, M.R., Naccache, C., Journal of Catalysis, v. 75, p. 243-250, 1982.
- 45 - Otter, G.J., Dautzenberg, F.M., Journal of Catalysis, v. 53, p. 116-125, 1978.
- 46 - Kimio, K., Ikeda, Y., Soma, M., Uchijima, T., Journal of Catalysis, v. 79, p. 185-195, 1983.
- 47 - Baker, R.T.K., Prestidge, E.B., Murrel, L.L., Journal of Catalysis, v. 79, p. 348-358, 1983.
- 48 - Marcelin, G., Lester, J.E., Journal of Catalysis, v. 93, p. 270-278, 1985.
- 49 - Spencer, M.S., Journal of Catalysis, v. 93, p. 216-233, 1985.

- 50 - Smith, J.S., Thrower, P.A., Vannice, M.A., Journal of Catalysis, v. 68, p. 270-285, 1981.
- 51 - Engel, T., Ertl, G., Advances in Catalysis, v. 28, p. 2-78, 1979.
- 52 - Hou, G.K., Schmidt, L.D., Journal of Catalysis, v. 38, p. 335-350, 1975.
- 53 - Close, J.S., White, J.M., Journal of Catalysis, v. 36, p. 185-198, 1975.
- 54 - Kravchuk, L.S., Yvashchenko, N.I., Tetova, L.I., Nolat'yanova, V.S., Kinetics and Catalysis, v. 26, n°3, parte 2, p. 645-648.
- 55 - Balasubramanian, S. Viswanath, D.S., Industrial and Engineering Chemistry, v. 14, n° 3, p. 158-165, 1975.
- 56 - Mann, R.S., Hahn, D.W., Journal of Catalysis, v. 15, p. 329-340, 1969.
- 57 - Bhattacharyya, S.K., Janikiram, K., Ganguly, N.D., Journal of Catalysis, v. 8, p. 128-133, 1967.
- 58 - Sharma, R.K., Srivastava, R.D., AICHE Journal, v. 27, n° 1, p. 41-50, 1981.
- 59 - Dobrynkin, N.M., Rogov, V.A., Ismagilov, Z.R., Popouskū, V.N., Sazanov, L.A., Kinetics and Catalysis, v. 26, n°3, parte 2, p. 561-566, 1985.
- 60 - Seoane, J.L., Boutry, P., Nontarnal, R., Journal of Catalysis, v. 63, p. 191-200, 1980.
- 61 - Seoane, J.L., Boutry, P., Montarnal, R., Journal of Catalysis, v. 63, p. 182-190, 1980.

- 62 - Temkin, M.I., Advances in Catalysis, v. 28, p. 173-289, 1979.
- 63 - Jennrich, R.I., Ralston, M.L., Technometrics, v. 20, nº 1, p. 7-14, 1978.

APÊNDICE ITABELAS COM DADOS EXPERIMENTAIS RELATIVOS AOS TESTES
DOS CATALISADORES

CONDIÇÕES OPERACIONAIS USADAS NA COLETA DOS DADOS:

Razão molar oxigênio/etanol, $R = 1,5$ Tempo espacial modificado, $W/F = 72,77 \frac{\text{g de catalisador. min}}{\text{Ni de mistura reagente}}$

Diluição: 2:1 volume catalisador/volume de inox.

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO PARA OS CATALISADORES PREPARADOS A PARTIR DO PdCl_2 EM SUPORTES CONSTITUÍDOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (20%).

TABELA A1.1 - DADOS CINÉTICOS PARA O CATALISADOR À 400°C.

T _{reação} (°C)	\bar{X}_B (%)	\bar{X}_C (%)	\bar{X}_D (%)	\bar{X}_E (%)	\bar{X}_{AC} (%)	\bar{X} (%)	$\bar{\phi}_B$ (%)	$\bar{\phi}_C$ (%)	$\bar{\phi}_D$ (%)	$\bar{\phi}_E$ (%)	$\bar{\phi}_{AC}$ (%)
120	4,76	16,03	12,29	3,04	33,08	36,12	13,18	44,38	34,03	8,42	91,59
150	3,16	29,41	14,01	10,20	46,58	56,78	5,56	51,80	24,67	17,96	82,04
180	2,41	39,38	11,94	28,85	53,73	82,58	2,91	48,20	14,46	34,94	65,06

TABELA A1.2 - DADOS CINÉTICOS PARA O CATALISADOR TRATADO À 800°C.

$T_{\text{reação}}$ (°C)	\bar{X}_B (%)	\bar{X}_C (%)	\bar{X}_D (%)	\bar{X}_E (%)	\bar{X}_{AC} (%)	\bar{X} (%)	$\bar{\phi}_B$ (%)	$\bar{\phi}_C$ (%)	$\bar{\phi}_D$ (%)	$\bar{\phi}_E$ (%)	$\bar{\phi}_{AC}$ (%)
120	3,82	11,86	5,09	1,90	20,77	22,67	16,85	52,32	22,45	8,38	91,62
150	2,58	26,83	6,19	8,01	35,60	43,61	5,92	61,52	14,19	18,37	81,63
180	2,09	31,50	5,34	17,85	38,93	56,78	3,68	55,47	9,40	31,44	68,56

EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO PARA OS CATALISADORES PREPARADOS A PARTIR DO $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ EM SUPORTES CONSTITUÍDOS DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (20%).

TABELA A1.3 - DADOS CINÉTICOS PARA O CATALISADOR TRATADO À 400°C.

$T_{\text{reação}}$	\bar{X}_B (%)	\bar{X}_C (%)	\bar{X}_D (%)	\bar{X}_E (%)	\bar{X}_{AC} (%)	\bar{X} (%)	$\bar{\phi}_B$ (%)	$\bar{\phi}_C$ (%)	$\bar{\phi}_D$ (%)	$\bar{\phi}_E$ (%)	$\bar{\phi}_{AC}$ (%)
120	3,29	31,14	8,61	4,30	43,04	47,34	6,95	65,78	18,19	9,08	90,92
150	1,12	49,25	7,35	14,35	57,72	72,07	1,55	68,33	10,20	19,91	80,09
180	0,40	42,15	6,38	23,62	48,93	72,55	0,55	58,10	8,79	32,56	67,44

TABELA A1.4 - DADOS CINÉTICOS PARA O CATALISADOR TRATADO À 800°C

T _{reação} (°C)	\bar{X}_B (%)	\bar{X}_C (%)	\bar{X}_D (%)	\bar{X}_E (%)	\bar{X}_{AC} (%)	\bar{X} (%)	$\bar{\phi}_B$ (%)	$\bar{\phi}_C$ (%)	$\bar{\phi}_D$ (%)	$\bar{\phi}_E$ (%)	$\bar{\phi}_{AC}$ (%)
120	4,20	31,11	6,45	5,31	41,76	47,07	8,92	66,09	13,70	11,28	88,72
150	1,03	46,50	6,03	17,08	53,56	70,64	1,45	65,82	8,54	24,18	75,82
180	0,56	40,81	5,30	26,05	46,67	72,72	0,77	56,08	7,28	35,82	64,18

TABELA A1.5 - DADOS CINÉTICOS PARA O CATALISADOR PREPRADO A PARTIR DO $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ EM SUPORTE CONSTITUÍDO DE TiO_2 E TRATADO A 400°C .

$T_{\text{reação}}$ ($^\circ\text{C}$)	\bar{X}_B (%)	\bar{X}_C (%)	\bar{X}_D (%)	\bar{X}_E (%)	\bar{X}_{AC} (%)	\bar{X} (%)	$\bar{\phi}_B$ (%)	$\bar{\phi}_C$ (%)	$\bar{\phi}_D$ (%)	$\bar{\phi}_E$ (%)	$\bar{\phi}_{AC}$ (%)
120	7,65	7,14	4,90	1,20	19,69	20,89	36,62	34,18	23,46	5,74	94,25
150	8,27	18,18	6,69	5,47	33,14	38,61	21,42	47,09	17,33	14,17	85,83
180	6,93	27,00	6,88	17,47	40,81	58,28	11,89	46,33	11,81	29,98	68,94

APÊNDICE II

DETERMINAÇÃO DO COMPRIMENTO DO TUBO CAPILAR
PARA A MEDIDA DE VAZÃO VOLUMÉTRICA.

Da equação de Hagen Poisenille (58), tem-se:

$$\frac{\Delta P}{L} \cdot \frac{2D}{V^2} = \frac{64 \mu}{VD_c} \quad (\text{A2.1})$$

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{32 \mu}{D_c^2} V \quad (\text{A2.2})$$

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{128 \mu}{\pi D_c^4} Q \quad (\text{A2.3})$$

Utilizando o sistema de unidades CGS e explicitando o comprimento do tubo capilar, L , obtêm-se da equação (A.2.3):

Para $\mu_{\text{ar}} : 1,73 \cdot 10^{-4}$ p a 25°C

$$L = \frac{\Delta P D_c^4}{0,706 \times 10^{-2} Q} \quad (\text{A2.4})$$

Para a faixa de vazões: $Q = 0,42$ a $2,5 \text{ cm}^3/\text{s}$, e estipulando as correspondentes deflexões para o manômetro em $\Delta h = 5$ a 30 cm de água, obtemos:

$$\Delta P = P_g \Delta h$$

$$\Delta P = \underline{9810 \text{ a } 29430 \text{ dina/cm}^2}$$

Para o diâmetro do capilar, $D_c = 0,05 \text{ cm}$, e substituindo esses valores na equação (A2.4) obtêm-se:

$$L \approx 10 \text{ cm}$$

APÊNDICE III

ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

No cálculo das concentrações pelas análises cromatográficas, foi empregado o método da resposta térmica relativa, descrito por Ciola (4b).

Os fatores de correção usados, para as áreas dos picos característicos dos compostos químicos, ou respostas térmicas relativas, RTR, foram os seguintes:

$$\text{Ar} = 0,141$$

$$\text{Ácido acético} = 0,164$$

$$\text{Acetato de etila} = 0,089$$

$$\text{Acetaldeído} = 0,154$$

$$\text{Dióxido de carbono} = 0,208$$

$$\text{Água} = 0,303$$

$$\text{Etanol} = 0,139$$

APÊNDICE IV

ETAPAS DE REAÇÃO PARA OS MECANISMOS

2, 3 e 4 PROPOSTOS NESTE TRABALHO

Mecanismo 2

Características - Mecanismo do tipo Redox com adsorção do oxigênio na forma molecular.

Tabela A.4.1 - Etapas de reação e números estequiométricos para o mecanismo 2.

Etapas de reação	Números estequiométricos			
	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)
1. $O_2 + Z \xrightleftharpoons{K_1} ZO_2$	1/2	1	3	1/2
1'. $2 ZO \longrightarrow Z + ZO_2$	1/2	1	1	1
2. $C_2H_5OH + Z \xrightleftharpoons{K_2} C_2H_5OHZ$	1	1	1	1
3. $C_2H_5OHZ + ZO_2 \xrightarrow{k_3} CH_3COHZ + H_2O + ZO$	1	1	1	1
4. $CH_3COHZ \xrightleftharpoons{K_4} CH_3COH + Z$	1		1	
5. $CH_3COHZ + ZO_2 \xrightarrow{k_5} CH_3COOHZ + ZO$		1		1/2
6. $CH_3COOHZ \xrightleftharpoons{K_6} CH_3COOH + Z$		1		
7. $CH_3COH + 3ZO_2 \xrightarrow{k_7} 2CO_2 + 2H_2O + ZO + 2Z$			1	
8. $CH_3COHZ + CH_3COOHZ \xrightarrow{k_8} CH_3COOC_2H_5Z + ZO$				1/2
9. $CH_3COOC_2H_5Z \xrightleftharpoons{K_9} CH_3COOC_2H_5 + Z$				1/2

1' - etapa muito rápida

Equação para a taxa global de reação

$$r = \frac{K P_A P_O}{[1 + K_1 P_{O_2} + K_2 P_A]^2}$$

onde:

$$P_A = \frac{(1-X)}{\gamma} \cdot P \quad (6.39)$$

$$P_O = \frac{R + (2,5 \phi_{Ac} - 3) X}{\gamma} \cdot P \quad (6.40)$$

onde:

$$K = k_3 K_2 K_1$$

Mecanismo 3

Características - Tipo Eley Rideal com o oxigênio adsorvido na forma dissociada.

Tabela A.4.2 - Etapas de reação e números estequiométricos para o mecanismo 3.

Etapas de reação	Números estequiométricos			
	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)
1. $O_2 + 2 Z \xrightleftharpoons{K_1} 2 ZO$	1/2	1	3	1/2
2. $C_2H_5OH + ZO \xrightarrow{k_2} CH_3COHZ + H_2O$	1	1	1	1
3. $CH_3COHZ \xrightleftharpoons{K_3} CH_3COH + Z$	1	1	1	1/2
4. $CH_3COH + ZO \xrightarrow{k_4} CH_3COOZ$		1		1/2
5. $CH_3COOZ \xrightleftharpoons{K_5} CH_3COOH + Z$		1		1/2
6. $CH_3COH + 5 ZO \xrightarrow{K_6} 2 CO_2 + 2 H_2O + 5 Z$			1	
7. $CH_3COHZ + CH_3COOH \xrightarrow{K_7} CH_3COOC_2H_5 + ZO$				1/2

Equação para a taxa global de reação

$$r = \frac{K P_A P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{[1 + (K_1 P_{O_2})^{\frac{1}{2}} + K'_3 P_B]}$$

onde: $K = k_2 K_1^{\frac{1}{2}}$ e $K'_3 = 1/K_3$

onde: $P_A = \frac{(1 - X)}{\gamma} \cdot P$ (6.39)

$P_{O_2} = \frac{R + (2,5 \phi_{AC} - 3) X}{\gamma} \cdot P$ (6.40)

$P_B = \frac{X \phi_B}{\gamma} \cdot P$ (6.41)

O rendimento instantâneo em relação à formação de ace taldeído e consumo de etanol é definido como:

$$\phi_B = \frac{r_B}{r} = \frac{dx_B}{dX} \quad (A4.1)$$

O termo r_B , que representa a taxa de consumo de etanol para a formação do acetaldeído, é obtido a partir do sistema de equações gerado pelos números estequiométricos correspondentes às etapas de reação do mecanismo.

Assim: Das etapas 2, 4, 6 e 7:

$$r = r_B + r_C + r_D + r_E = k_2 P_A [ZO] \quad (A4.2)$$

$$r_B + \frac{1}{2} r_D = k_4 P_B [ZO] \quad (A4.3)$$

$$r_E = k_6 P_B [ZO]^5 \quad (A4.4)$$

$$r_D = 2 k_7 P_C [BZ] \quad (A4.5)$$

Usando a equação (A4.3), e admitindo a simplificação de que $r_B \gg \frac{1}{2} r_D$, obtem-se:

$$r_B = K_4 P_B [ZO] \quad (A4.6)$$

Substituindo as equações (A4.2) e (A4.6) em (A4.1), resulta:

$$\frac{dX_B}{dX} = \frac{K_4 P_B}{K_2 P_A} \quad (A4.7)$$

O rendimento global em acetaldeído, ϕ_B , é definido como:

$$\phi_B = \frac{X_B}{X} \quad (\text{A4.8})$$

Substituindo as equações (A4.8), (6.39) e (6.41), em (A4.7), resulta:

$$\frac{d(X \phi_B)}{dX} = \frac{K_4}{K_2} \frac{(X \phi_B)}{(1 - X)} \quad (\text{A4.9})$$

Integrando a equação (A4.8) com a condição inicial $X = 0$ $X \phi_B = 0$, obtêm-se uma expressão para ϕ_B , que deverá ser usada para o cálculo de p_B na equação da taxa global de reação.

Assim:

$$X \phi_B = B1 [(1 - X)^{B2} - (1 - X)] \quad (\text{A4.10})$$

$$\text{onde } B1 = \frac{1}{1 - \frac{K_4}{K_2}}$$

$$B2 = \frac{K_4}{K_2}$$

Mecanismo 4

Características: Tipo Eley Rideal com o oxigênio adsorvido na forma molecular.

Tabela A.4.3 - Etapas de reação e números estequiométricos para o mecanismo 4.

Etapas de reação	Números estequiométricos			
	N(1)	N(2)	N(3)	N(4)
1. $O_2 + Z \xrightleftharpoons{K_1} ZO_2$	1	2	4	1,5
1'. $2 ZO \longrightarrow ZO_2 + Z$				
2. $C_2H_5OH + ZO_2 \xrightarrow{k_2} CH_3COHZ + H_2 + \frac{1}{2} O_2$	1	1	1	1
3. $CH_3COHZ \xrightleftharpoons{K_3} CH_3COH + Z$	1	1	1	1/2
4. $CH_3COH + ZO_2 \xrightarrow{k_4} CH_3COOH + \frac{1}{2} O_2$		1		1/2
5. $CH_3COH + 5 ZO_2 \xrightarrow{k_5} 2 CO_2 + 2 H_2O + 5Z + 5/2 O_2$			1	
6. $CH_3COHZ + CH_3COOH \xrightarrow{k_6} CH_3COOC_2H + \frac{1}{2} O_2 + Z$				1/2
1' - etapa muito rápida				

Equação para a taxa global de reação

$$r = \frac{K p_A p_O}{(1 + K_1 p_O + K_3' p_B)}$$

$$\text{onde: } p_A = \frac{1 - X}{\gamma} \cdot P \quad (6.39)$$

$$p_O = \frac{R + (2,5 \phi_{Ac} - 3) X}{\gamma} \cdot P \quad (6.40)$$

$$p_B = \frac{X \phi_B}{\gamma} \cdot P \quad (6.41)$$

$$K = k_2 K_1 \text{ e } K_3' = \frac{1}{K_3}$$

Sistema de equações gerado pelos números estequiométricos correspondentes às etapas de reação:

$$r_B + r_C + r_E + r_D = k_2 p_A [ZO_2]$$

$$r_C + \frac{1}{2} r_D = k_4 p_B [ZO_2]$$

$$r_E = k_5 p_B [ZO_2]$$

$$r_D = 2 k_6 [BZ] p_C$$

$$[ZO_2] = K_1 p_O [Z]$$

$$[BZ] = K_3' p_B [Z]$$

$$[Z] = (1 + k_1 P_O + K_3' P_B)^{-1}$$

$$\text{onde: } K_3' = \frac{1}{K_3}$$

Usando as definições de rendimento instantâneo e global, apresentadas na dedução do mecanismo 3, obtem-se:

$$X \phi_B = \frac{1}{1 - \left(\frac{k_4 + k_5}{k_2} \right)} \left[(1 - X) \frac{k_4 + k_5}{k_2} - (1 - X) \right]$$

APÉNDICE V

PROGRAMA SAS

```

DATA REATOR;
INPUT R T1-T3 X1-X3 S I;
Y=X3-X1;
A=T1*T2+T2*T3+T1*T3;
B=-2*(T2+T1+T3);
C=3;
D=-((4*A*C)-B**2);
P1=((2*C*T3+B-(D**.5))/(2*C*T3+B+(D**.5)))/((2*C*T1+B-(D**.5))/(2*C*T1
+B+(D**.5)));
P2=(A+B*T3+C*T3**2)/(A+B*T1+C*T1**2);
P3=(1/C)*(T3-T1)-(B/(2*C**2))*LOG(P2)+((B**2-2*A*C)/(2*C**2*D**.5))*
LOG(P1);
P4=(1/(2*C))*LOG(P2)-(B/(2*C*D**.5))*LOG(P1);
P5=(LOG(P1))/D**.5;
W21=P3-(T2+T3)*P4+T3*T2*P5;
W22=P3-(T1+T3)*P4+T1*T3*P5;
W23=P3-(T1+T2)*P4+T1*T2*P5;

```

```

CARDS;
.000 0.0000 2.500 6.1700 .0000 .0580 .0996 -.6468 1
1.000 6.1700 9.009 11.210 .0996 .1200 .1300 -.6468 1
1.000 11.210 15.00 17.140 .1300 .1460 .1453 -.6468 1
1.000 17.140 20.00 22.230 .1453 .1580 .1713 -.6468 1
1.403 0.0000 1.297 6.4800 .0000 .0600 .1229 -.6468 1
1.403 6.4800 7.785 10.550 .1229 .1350 .1584 -.6468 1
1.403 10.550 11.79 15.430 .1584 .1700 .1976 -.6468 1
1.403 15.430 18.92 22.420 .1976 .2200 .2410 -.6468 1
2.294 0.000 1.8428 5.8300 .0000 .0700 .1529 -.6468 1
2.294 5.830 7.9620 11.210 .1529 .2000 .2500 -.6468 1
2.294 11.21 13.659 17.140 .2500 .2800 .3364 -.6468 1
2.294 17.14 19.852 22.420 .3364 .3500 .3641 -.6468 1
4.743 0.000 1.6280 5.0000 .0000 .1300 .2611 -.6468 1
4.743 5.000 6.5370 7.8500 .2611 .2900 .3141 -.6468 1
4.743 7.850 9.6735 12.610 .3141 .3600 .4112 -.6468 1
4.743 12.61 14.590 16.820 .4112 .4500 .4887 -.6468 1

```

```

DATA REATOR;
SET REATOR;
IF I=1;
PROC NLIN METHOD=QUAD BEST=10;
PARMS K=11.37
      K1=58.17
      K2=80.89
      K5=339.88;
BOUNDS -100<K<1000,
        -100<K1<1000,
        -100<K2<1000,
        -100<K5<1000;
ARRAY XC(3) X1-X3;
ARRAY FX(3) FX1-FX3;
ARRAY PAC(3) PA1-PA3;
ARRAY POE(3) PO1-PO3;
ARRAY PH2O(3) PH2O1-PH2O3;
ARRAY NUM(3) NUM1-NUM3;
ARRAY DEN(3) DEN1-DEN3;
ARRAY TAX(3) TAX1-TAX3;
      P=712/760;
      RLIN=R/.21;
      FO=RLIN+1;
      DO I=1 TO 3;
      FX(I)=1-XC(I);
      POE(I)=(R+S*XC(I))*P/FO;
      PAC(I)=FX(I)*P/FO;
      PH2O(I)=XC(I)*(3-2*((S+3)/2.5))*P/FO;
      NUM(I)=K*FO*PAC(I)*POE(I)**.5;
      DEN(I)=(1+K2*PAC(I)+((K1*K1)**.25)*(POE(I)**.5)+K5*PH2O(I));
      TAX(I)=NUM(I)/(DEN(I)**2);
      END;

```

```
MODEL Y=W21*TAX1+W22*TAX2+W23*TAX3;  
OUTPUT OUT=AJUSTE P=YAJUST R=RES;
```

```
PROC PRINT;  
VAR Y YAJUST;
```

```
PROC PLOT;  
PLOT YAJUST*Y;  
PLOT RES*YAJUST;
```