

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

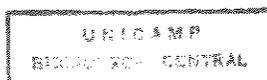
**Estudo do efeito da água na reação de oxidação catalítica
de etanol para acetaldeído, visando redução de VOC**

Autora: ANA ROSA COSTA

Orientador: Prof. Dr. JOSÉ CLAUDIO MOURA

Dissertação submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química de Campinas como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Campinas - SP - Brasil
abril - 1995



UNIDADE	OC
N.º CHAMADA	UNICAMP
V.	C823e
TCMBO BC/	26.214
PROC.	4.33/95
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	02/12/95
N.º CPD	

CM-00082866-1

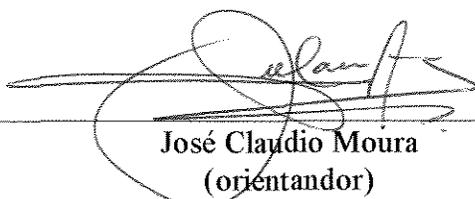
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C823e Costa, Ana Rosa
Estudo do efeito da água na reação de oxidação catalítica de etanol para acetaldeído, visando redução de VOC. / Ana Rosa Costa.--Campinas, SP: [s.n.], 1995.

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

1. Oxidação. 2. Álcool. 3. Água-uso. 4. Compostos orgânicos. 5. Cinética química. I. Moura, José Cláudio. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde à redação final da dissertação de mestrado, defendida por Ana Rosa Costa e aprovada pela comissão julgadora em abril de 1995.



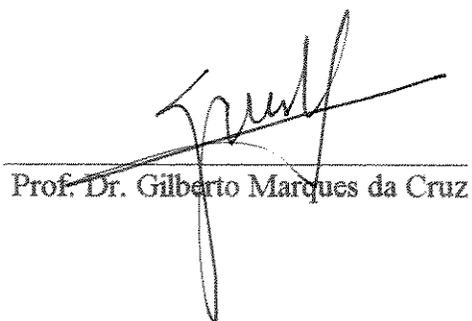
Handwritten signature of José Claudio Moura, consisting of a large, stylized 'J' and 'M' with a horizontal line through them.

José Claudio Moura
(orientador)

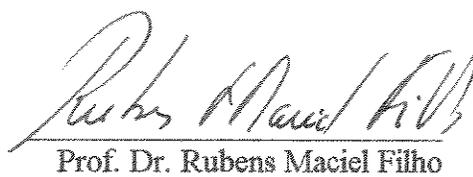
Tese defendida e aprovada, em 20 de abril de 1995, pela banca examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. José Cláudio Moura - Orientador



Prof. Dr. Gilberto Marques da Cruz



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

À minha querida mãe.

À Fafá e Lizandrinha.

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos aos:

Professor Doutor José Cláudio Moura, pelas valiosas e sempre presentes orientações prestadas no desenvolvimento da tese.

Rosana pela colaboração técnica no laboratório.

CNPQ pelo auxílio financeiro.

Luis Antonio pelo carinho e importantes discussões.

Rita e Capistrano pela socialização dos micros.

Sandra, Ana Cláudia, Daiton e Cynthia pelo companheirismo e amizade.

Resumo

A cinética da oxidação catalítica de etanol para acetaldeído sobre catalisador de óxido de ferro-molibdênio, foi estudada em reator tubular de leito fixo, na faixa de temperatura de 235 à 260°C e à pressão atmosférica.

Uma tentativa de aperfeiçoamento deste processo foi realizada, através da diluição de reagentes com água. Água foi adicionada à alimentação, como veículo de remoção de calor, e também, para reduzir, ainda na fonte, emissões de orgânicos tóxicos para a atmosfera.

A coleta de dados foi conduzida no estado estacionário, em regime livre de efeitos difusivos e com reduzidos gradientes térmicos. Nestas condições, o catalisador de ferro-molibdênio mostrou-se estável, e com seletividade praticamente total em acetaldeído. Obteve-se conversões de etanol acima de 80%, sendo portanto necessário o uso do método integral de análise dos dados.

A cinética da reação foi descrita por um modelo, que supõe adsorção do oxigênio molecular sem dissociação, considerando que parte dos sítios ativos foi permanentemente coberta por moléculas de água adsorvidas. A equação da taxa foi obtida pelo método de Temkin.

A presença de água no meio reacional foi vista reduzir a taxa da reação, e aumentar a faixa de temperatura, na qual obtém-se seletividade total em acetaldeído. O uso de água na alimentação sugere um reciclo de oxigênio, reduzindo a corrente de vapor para atmosfera.

Utilizou-se o Método de Otimização Simplex de Nelder e Mead, para determinação dos parâmetros cinéticos e físico-químicos, utilizando o modelo e os dados experimentais obtidos. O ajuste resultou na totalidade dos pontos, com desvios menores que 10%, em relação aos valores experimentais.

palavras chave: acetaldeído, oxidação, água, taxa, compostos orgânicos voláteis.

Sumário

	Página
Capítulo I - Introdução	1
Capítulo II - Revisão da literatura	3
2.1. - Geral.....	3
2.1.1. - Fatores de risco.....	3
2.1.2. - Manufatura.....	4
2.2. - Reação de oxidação catalítica heterogênea de etanol.....	4
2.3. - O catalisador de ferro-molibdênio.....	7
2.3.1. - Geral.....	7
2.3.2. - Usos do catalisador de ferro-molibdênio.....	8
2.4. - O efeito da água sobre a taxa da reação.....	9
Capítulo III - Fundamentos teóricos	11
3.1. - Introdução.....	11
3.2. - Reator tubular.....	11
3.2.1. - Reator integral e diferencial.....	12
3.2.2. - Balanço material para reator catalítico tubular heterogêneo.....	12
3.3. - Efeitos da transferência de massa.....	14
3.4. - Efeitos da transferência de calor.....	15
3.5. - Técnicas para interpretação de dados cinéticos.....	15
3.5.1. - Método diferencial de análise de dados.....	15
3.5.2. - Método integral de análise de dados.....	16
3.6. - Método de Temkin para reações heterogêneas.....	17

3.7. - Equação da taxa da reação pelo método de Temkin.....	19
3.8. - O método de otimização Simplex de Nelder e Mead.....	20
Capítulo IV - Montagem Experimental.....	21
4.1. - Introdução.....	21
4.2. - Diagrama de blocos e descrição geral da instalação experimental.....	21
4.3. - Fluxograma da instalação experimental.....	22
4.4. - Material de construção da instalação experimental.....	23
4.5. - Vaporizador.....	24
4.6. - Reator.....	24
4.7. - Sistema de análise.....	25
Capítulo V - Procedimento Experimental.....	31
5.1. - Introdução.....	31
5.2. - Faixa de operação das variáveis do processo.....	31
5.2.1. - Razão molar oxigênio-etanol (R_o) e razão molar água-etanol (R_a)....	32
5.2.2. - Tempo espacial modificado.....	33
5.2.3. - Temperatura.....	34
5.3. - Catalisador.....	34
5.3.1. - Ativação do catalisador.....	35
5.3.2. - Montagem do leito catalítico.....	35
5.4. - Atividade do catalisador.....	36
5.5. - Coleta de dados experimentais.....	36
5.5.1. - Método por padronização externa.....	37
5.6. - Reprodutibilidade e obtenção de dados experimentais.....	37
Capítulo VI - Análise de dados.....	39

6.1. - Apresentação do modelo.....	39
6.2. - Dedução da equação da taxa.....	41
6.3. - Influência da água sobre a taxa da reação.....	44
6.4. - Determinação de parâmetros.....	45
6.5. - O método de otimização simplex no ajuste de funções.....	46
Capítulo VII - Resultados Experimentais.....	48
7.1. - Isotermicidade do reator.....	48
7.2. - Atividade e seletividade do catalisador.....	49
7.4. - Modelo de reação.....	49
7.5. - Estimativa de parâmetros.....	50
7.5.1. - Discussão dos resultados obtidos.....	51
7.6. - Análise e discussão sobre o efeito da água na separação dos produtos.....	52
Capítulo VIII - Conclusões e sugestões.....	54
8.1. - Conclusões.....	54
8.2. - Sugestões.....	55
Apêndice A	57
Apêndice B	60
Apêndice C.....	69
Anexo A.....	74

Referências Bibliográficas.....78

Abstract.....84

Sumário de figuras

Figura	Título	Página
3.1.	Balanço de massa em reator tubular heterogêneo.....	13
4.1.	Diagrama de blocos da instalação experimental.....	26
4.2.	Fluxograma da instalação experimental.....	28
4.4.	Cromatograma típico.....	30
7.1.	Perfil de temperatura ao longo do leito catalítico.....	61
7.2.	Conversão total de etanol versus W/F_0 à 235°C.....	62
7.3.	Conversão total de etanol versus W/F_0 à 245°C.....	63
7.4.	Conversão total de etanol versus W/F_0 à 255°C.....	64
7.5.	Conversão total de etanol versus W/F_0 à 260°C.....	65
7.6.	Desvios de W/F_0 calculado pelo modelo versus W/F_0 experimental.....	66
7.7.	Gráficos de Arrhenius para k_1 , k_2 , K_3 , k_4 e K_w	67
7.8	Gráfico comparativo do efeito inibidor causado pela presença de água...68	
5.1.	Curva de calibração da bomba de infusão para mistura etanol-água.....	70

5.2.	Curva de calibração para oxigênio.....	71
5.3.	Curva de calibração obtida para acetaldeído, pelo método por padronização externa.....	72
5.4.	Curva de calibração obtida para etanol, pelo método por padronização externa.....	73

Sumário de tabelas

Número	Título	Página
2.1	Modelo de reação proposto por Maciel, utilizando o método de Temkin.....	9
5.1	Condições de operação utilizadas por Maciel [1], para a reação de oxidação catalítica de etanol à acetaldeído, utilizando etanol anidro.....	32
5.2	Condições de operação utilizadas na reação de oxidação catalítica de etanol à acetaldeído, com a diluição dos reagentes com água.....	34
5.3	Dados experimentais obtidos na reação de oxidação catalítica de etanol para acetaldeído, a partir da diluição dos reagentes com água.....	38
6.1.	Modelo de reação usando o método de Temkin para oxidação de etanol para acetaldeído com catalisador de ferro-molibdênio.....	40
7.1.	Constantes da taxa da reação e constantes de equilíbrio de adsorção, para o processo de oxidação catalítica de etanol para acetaldeído, com a diluição dos reagentes com água.....	58
7.2.	Fatores de frequência, energia de ativação e entalpia de adsorção para o modelo proposto na tabela 6.1.....	58
7.3.	Comparação de parâmetros físico-químicos obtidos para a reação de oxidação de etanol para acetaldeído, utilizando etanol anidro e com diluição dos reagentes com água.....	59

Nomenclatura

a - (1 + Ro + Ra)

cp - calor específico molar, cal/mol.°K

$$c_1 - \frac{1}{k_2 P}$$

$$c_2 - \frac{1}{k_1 P}$$

$$c_3 - \frac{K_3 k_4}{k_1 k_2}$$

$$c_4 - \frac{K_3}{k_4}$$

dx_A - variação diferencial da conversão de etanol

dW - elemento diferencial de massa do catalisador

E_i - energia de ativação da reação da etapa i, cal/ mol

E_a - energia de ativação, cal/mol

F_{Ao} - vazão volumétrica de etanol na entrada do reator, NI/min

F_o - vazão volumétrica da mistura reagente na entrada do reator, NI/min

f - função objetivo

ΔH_e - entalpia de adsorção da etapa de equilíbrio, cal/mol

J - número de intermediários

k_i - constante de Arrhenius associada à etapa i

k_i^o - fator de frequência da reação na etapa i

k_e^o - razão dos fatores de frequência para etapa de equilíbrio

K₃ - constante de equilíbrio de adsorção da etapa 3

K_w - constante de equilíbrio de adsorção da água

m - massa, g

N^(p) - p'ésima rota de reação

p - rota de reação

P - pressão, atm

P_j - pressão parcial da substância j, atm

R - razão molar ar-etanol

R - constante dos gases

Ra - razão molar água-etanol

Ro - razão molar oxigênio-etanol

$(-r_A)$ - taxa de desaparecimento de etanol,

$(-r_{Am})$ - taxa de desaparecimento de etanol, modificada pela presença de água,

$r^{(p)}$ - taxa de reação associada à rota $N^{(p)}$

r - taxa global da reação

r_m - taxa global da reação, modificada pela presença de água

s - número de etapas do modelo

T - temperatura interna do reator, °C

W - massa do catalisador, g

W/F_o - tempo espacial modificado (g.cat. x min./NI de mist. reagente)

x - grau de conversão de etanol para acetaldeído (%)

y - fração molar de etanol

[z] - fração de sítios livres

[z_j] - fração de sítios ocupados pela espécie j adsorvida

letras gregas:

λ - grau de cobertura de sítios ativos

Ω - resistência ohms

$\gamma = (1+0.5x+Ro+Ra)$

U - número estequiométrico

Subscritos:

A - etanol

B - oxigênio

C - acetaldeído

D - água

i - número que indica a etapa da reação

j - espécie química presente no meio reacional

Ao - reagente limite na alimentação

Superscritos:

p - indica a rota da reação

símbolos matemáticos:

α - proporcionalidade

$\sum i$ - somatório de i

σ - desvio-padrão

Capítulo I

Introdução

A produção de acetaldeído é importante para manufatura de uma série de compostos orgânicos, especialmente ácido acético.

No Brasil, país grande produtor de etanol, a indústria alcoolquímica possui posição de destaque, especialmente nos últimos anos, com a utilização de etanol como combustível alternativo.

Este trabalho trata da reação de oxidação parcial de etanol na fase vapor para produzir acetaldeído, utilizando como catalisador óxido de ferro-molibdênio comercial. Esse processo tem sido estudado desde 1985, na tentativa de melhorar o processo industrial, que faz uso de catalisadores caros como a prata, operando em temperaturas acima de 500°C e rendimento inferior à 95%. O catalisador de ferro-molibdênio tem-se mostrado mais eficiente, apresentando maior conversão e seletividade para formação de acetaldeído, e operando em temperaturas inferiores.

Neste trabalho, uma tentativa de aperfeiçoamento deste processo foi realizada, através da diluição dos reagentes com água. A reação de oxidação de etanol é altamente exotérmica, sendo necessário um eficiente sistema de transferência de calor. Água foi então introduzida como veículo de remoção de calor. Ainda, a utilização de ar na reação produz perda de produtos na fase vapor, uma vez que o nitrogênio e o oxigênio em excesso são responsáveis pelo arraste de parte dos produtos para a atmosfera. Na tentativa de reduzir a poluição atmosférica por emissões de orgânicos tóxicos industriais, ainda na fonte, a reação foi conduzida com a substituição de N₂ por água na alimentação.

É portanto objetivo deste trabalho, o estudo do efeito da diluição dos reagentes com água, sobre a taxa da reação, e na separação de produtos.

Uma instalação experimental foi montada em escala de laboratório, oferecendo um sistema conveniente para estudo, desde que todas as variáveis do processo puderam ser de fácil controle.

A reação foi realizada em reator tubular de leito fixo, na faixa de temperatura de 235 à 260°C. Outras variáveis estudadas foram a razão molar oxigênio-etanol e o tempo espacial modificado, nas faixas de 1,5 à 5 e 1,71 à 8,21 g.cat. x min./NI mist. reagente, respectivamente, à uma razão molar água-etanol fixa.

Fatores como a velocidade da mistura reagente, dimensões do catalisador e do reator, características do fluido, condições do meio externo e a diluição do leito catalítico com inerte, foram considerados, de forma a proceder a coleta de dados, numa região livre de transferência de massa e com gradientes térmicos muito pequenos.

Nessas condições, foram analisadas as seletividade e atividade do catalisador. As maiores conversões foram obtidas para maiores valores de temperatura, razão molar oxigênio-etanol e tempo espacial.

Amostras de efluentes do reator, operando em regime permanente, foram analisadas “on line”, com um cromatógrafo de condutividade térmica.

Altas conversões foram observadas, conduzindo ao uso do método integral de análise de dados. A equação da taxa da reação foi obtida, a partir da proposta de um modelo de reação, usando o método de Temkin, e os parâmetros cinéticos e físico-químicos, determinados pelo método de otimização simplex no ajuste do modelo, com o uso de recursos computacionais.

Capítulo II

Revisão da literatura

2.1 - Geral:

O acetaldeído é utilizado como intermediário em síntese orgânica industrial. Foi produzido pela primeira vez em 1774, por Scheele, através do processo de desidrogenação de etanol. Foi considerado como um novo composto em 1800 e teve sua constituição estabelecida em 1835.

Acetaldeído foi intensivamente usado durante a primeira guerra mundial, como intermediário para produzir acetona a partir de ácido acético, que é seu principal derivado [3].

2.1.1. - Fatores de risco:

Acetaldeído é classificado como um líquido inflamável. Misturas de vapor de acetaldeído e oxigênio são inflamáveis, se suas concentrações forem superiores à 4 e 9% respectivamente. É uma substância muito volátil, oxida rapidamente e pode formar peróxidos altamente explosivos. Dióxido de carbono e água são os principais agentes de extinção [4].

Acetaldeído é classificado dentro da norma NBR 10004, quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, compondo as listagens de substâncias tóxicas e inflamáveis [6].

2.1.2. - Manufatura:

As principais rotas para manufatura de acetaldeído são:

- 1 - hidratação de acetileno
- 2 - oxidação parcial de etanol na fase vapor
- 3 - desidrogenação de etanol
- 4 - oxidação de etileno na fase líquida
- 5 - oxidação de hidrocarbonetos à altas temperaturas.

Os processos acima apresentam máximo rendimento em acetaldeído e conversão por passo, de 95 e 72% respectivamente, fazendo uso de catalisadores caros, corrosivos ou perigosos, em temperaturas superiores à 290°C [4].

No Brasil, a rota de oxidação parcial de etanol na fase vapor é mais utilizada, uma vez que o país é grande produtor de etanol. Industrialmente, obtém-se acetaldeído por oxidação de etanol, utilizando prata como catalisador e operando em temperatura de aproximadamente 500°C.

2.2. - Reação de oxidação catalítica heterogênea de etanol:

A partir de 1817, com as experiências de Humphrey e Davy, a oxidação parcial de etanol na fase vapor vem sendo objeto de numerosas investigações [7].

Desde 1920, os catalisadores de cobre e principalmente a prata já se destacavam por apresentarem altas atividade e seletividade para acetaldeído.

Em 1931, Faith e Keyes [8] utilizaram diversas formas de catalisadores de prata, cobre e níquel, na faixa de temperatura de 450 a 650°C, onde o melhor catalisador foi a prata, apresentando rendimento máximo de 80,6% em acetaldeído, seguido de cobre (78%) e níquel (29%). No mesmo ano, Day [9] verificou que a adição de 0,5% de óxido de samário à prata aumenta a conversão de etanol para acetaldeído, apresentando rendimento de 92% a 370°C.

Simington e Adkins [10] investigaram a reação de oxidação de etanol, utilizando catalisadores de telas de cobre, prata e ligas de prata e cobre. O catalisador com 90% de cobre e 10% de prata apresentou 76% de rendimento em acetaldeído, melhor que os catalisadores constituídos somente de cobre e prata.

Wachs e Madix [11] estudaram a mesma reação, sobre cristais de prata e cobre, com o propósito de comparar a interação de etanol, sobre as superfícies de prata e cobre. Características similares foram obtidas sobre os dois catalisadores. Foi sugerida adsorção dissociativa de etanol sobre dois sítios, com formação de intermediários alcóxidos. Etóxi foi o principal intermediário encontrado sobre as superfícies de ambos os catalisadores. O catalisador de prata mostrou-se mais ativo para desidrogenação de etóxi para acetaldeído e hidrogênio. Pequenas quantidades de etileno também foram detectadas.

O estudo cinético da equação da taxa da reação de oxidação de etanol a acetaldeído, foi iniciado por Roy et.al. em 1968, com catalisador de prata, obtendo uma equação empírica para a taxa da reação. Em 1972, o mesmo autor realiza a reação em reator diferencial, na faixa de temperatura de 470 à 570°C, obtendo conversão máxima de 8% em acetaldeído. Quarenta e oito modelos foram testados com os dados experimentais, não havendo definição a respeito do mecanismo da reação [12].

Moura [13] realizou estudo cinético da reação de oxidação de etanol sobre cobre oxidado, em condições isotérmicas, na faixa de temperatura de 300 à 360°C. O modelo cinético proposto supõe a adsorção do oxigênio molecular, com a participação de reação em série, consumindo parte do acetaldeído em reação de combustão.

A partir de 1980, a reação de oxidação total de etanol tomou posição de destaque, na procura de catalisadores em potencial para controle de emissões de gases de exaustão de veículos movidos a álcool, visando melhorar a qualidade do ar.

Em 1983, McCabe e Mitchell [14] estudaram a oxidação de etanol, na faixa de temperatura de 250 à 750°C. Foram utilizados, como catalisadores, platina e uma mistura de cobre-cromo. Todos os catalisadores produziram acetaldeído, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Os dados sugeriram que sobre o catalisador à base de cobre, o mecanismo da reação é em série, enquanto que com platina, há evidências de uma combinação série-paralelo.

Em 1984 [15], os mesmos autores estudaram a reação sobre metal nobre e catalisadores óxidos metálicos. Duas classes de catalisadores foram testados: aqueles que promovem a oxidação de etanol para acetaldeído e dióxido de carbono, e aqueles que favorecem a desidratação para éter dietílico e etileno. Os catalisadores do primeiro grupo mostraram maior atividade e seletividade para dióxido de carbono, enquanto os outros mostraram menor atividade e produziram vários produtos orgânicos, inclusive acetaldeído.

No mesmo ano, Yung et. al. [16] estudaram a reação de oxidação de etanol sobre catalisadores de platina, prata e ródio, bem como sobre os óxidos da primeira linha dos metais de transição, todos suportados em Al_2O_3 ou ZrO_2 , na faixa de temperatura de 100 a 450°C . A conversão em acetaldeído foi maior para catalisadores à base de óxidos, com excessão de $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Em 1985, Maciel [1] realizou a oxidação de etanol sobre catalisador de ferro-molibdênio, na faixa de temperatura de 180 a 240°C , em reator isotérmico de leito fixo. Foram verificadas conversões de praticamente todo o etanol, com rendimento total em acetaldeído e boa estabilidade do catalisador.

Em 1992, Domingues [17] sugere, para a mesma reação, o uso de um reator multitubular, com câmaras estanques, capazes de receberem alimentações independentes de fluido refrigerante. Foi realizada a modelagem e simulação desse tipo de reator, que apresentou, quando comparado com reator de resfriamento paralelo, maiores conversões e produção de acetaldeído, com maiores possibilidades de melhoria do processo, por apresentar maior número de variáveis manipuláveis.

Em 1993, Rajesh e Ozkan [18] estudaram a reação completa de oxidação de etanol, acetaldeído e misturas etanol/metanol, sobre óxido de cobre e óxido de cromo. Reação de oxidação de etanol: O catalisador de óxido de cobre e as ligas contendo maior quantidade de cobre apresentaram maiores conversões de CO_2 do que de acetaldeído, o contrário ocorrendo com o catalisador de óxido de cromo e ligas com maiores teores de Cr. Reação de oxidação da mistura etanol-metanol: Acetaldeído e CO_2 foram os únicos produtos obtidos, com excessão do catalisador de óxido de cromo, onde foi observada a ocorrência de CO. Em temperaturas acima de 200°C , a conversão total de metanol mostrou-se maior do que a de etanol.

Reação de oxidação de acetaldeído: CO_2 foi o único produto obtido.

2.3. - O catalisador de ferro-molibdênio:

2.3.1. - Geral

O catalisador de ferro-molibdênio consiste de uma mistura de óxido de ferro e óxido de molibdênio, cujo componente ativo é o molibdato férrico $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [1].

Adkins e Peterson foram os primeiros a prepararem este tipo de catalisador em 1931, mas somente a partir de 1960 houve maior interesse em seu estudo, devido às altas seletividade e atividade apresentadas para a reação de oxidação de metanol para formaldeído. Industrialmente, o catalisador é utilizado neste tipo de reação.

Pernicone et. al. [19] compararam o catalisador de ferro-molibdênio com óxido de molibdênio, MoO_3 , para a reação de oxidação de metanol, a 232°C . A mistura catalítica $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ exibiu maior atividade, porém, igual energia de ativação. Portanto, os autores concluíram que o íon Fe^{+3} aumenta a concentração de sítios ativos. Na temperatura estudada, o catalisador não mostrou nenhuma perda de atividade.

Segundo Edwards [20], a presença de ferro parece facilitar a transferência de elétrons, tal que Mo^{+6} não é irreversivelmente reduzido para Mo^{+4} durante a reação.

Popov e Bibin [21] estudaram a reação de oxidação de metanol a formaldeído, acima de 350°C . A reação revelou rápida perda de atividade com a simultânea perda de molibdênio do catalisador.

Ma e Kmiotek [22] estudaram o problema da desativação, na faixa de temperatura de 600 a 700°C , e concluíram que as principais causas são: sinterização e volatilização do molibdênio em pontos quentes. Existe evidência de que o molibdato férrico, tido como componente ativo, decompõe-se em molibdato ferroso nesses pontos quentes, resultando na desativação do catalisador.

Recentemente, Moura e outros obtiveram carta patente [37] para utilização do catalisador de ferro-molibdênio na reação de oxidação de etanol para acetaldeído.

2.3.2. - Usos do catalisador de ferro-molibdênio:

O catalisador de ferro-molibdênio é quase que exclusivamente usado na reação de oxidação de metanol para formaldeído. Diversos autores fizeram o estudo cinético dessa reação, começando por Jiru et. al. [23], cujos resultados experimentais foram explicados com base num mecanismo redox, posteriormente desenvolvido por Mars e Van Krevelen, onde o oxigênio da superfície do catalisador participa da reação. Santacesaria [24] utilizou a equação de Van Krevelen, obtendo bons resultados na ausência de água.

Pernicone et. al. [25] questionaram os resultados obtidos por Jiru, propondo um modelo de reação de forma clássica: (1) adsorção dos reagentes, (2) reação na superfície e (3) dessorção dos produtos. No entanto, essa forma de modelo não permitiu a aplicação da teoria de Hougen e Watson para tratamento quantitativo dos dados cinéticos, uma vez que os autores propõem que metanol e oxigênio são adsorvidos sobre centros de adsorção diferentes [28].

A cinética de oxidação de etanol para acetaldeído sobre catalisador de ferro-molibdênio foi detalhadamente estudada por Maciel [1], na faixa de temperatura de 180 a 240°C. O autor propôs um modelo, onde o oxigênio é adsorvido molecularmente em um sítio ativo, sem dissociação. Etanol na fase vapor reage com moléculas de oxigênio adsorvido, formando acetaldeído, água e oxigênio atômico, que rapidamente se recombina, formando oxigênio adsorvido. O modelo proposto por Maciel é dado na tabela 2.1., sendo a equação da taxa da reação determinada pelo método de Temkin, descrito no capítulo 3.

O autor ainda considerou a etapa 2' como sendo muito rápida, com a concentração de oxigênio atômico adsorvido praticamente zero, e a etapa 3, uma etapa de equilíbrio.

Tabela 2.1 - Modelo de reação proposto por Maciel [1], utilizando o método de Temkin [29].

Etapas		$N^{(1)}$	$N^{(2)}$
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{ZO}_2 \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{ZO}$	1	1
2	$\text{O}_2 + \text{Z} \xrightarrow{k_2} \text{ZO}_2$	1/2	---
2'	$2\text{ZO} \rightarrow \text{Z} + \text{ZO}_2$	1/2	1
3	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Z} \xrightarrow{K_3} \text{ZCH}_3\text{CHO}$	---	1
4	$\text{ZCH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{K_4} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{ZO}$	---	1

2.4. - O efeito da água sobre a taxa da reação:

Nas reações exotérmicas, a adição de água na alimentação é uma boa opção para remoção de calor no interior do reator. No entanto, é necessário que se conheça o seu efeito sobre a taxa da reação.

A influência da água sobre a taxa da reação de oxidação de etanol para acetaldeído foi estudada sobre diversos catalisadores metálicos e óxidos [2, 7, 16, 27]. Em todos os casos, a água mostrou-se inibidora da reação, com excessão do catalisador de ródio suportado em $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, onde a adição de 2% de água aumentou a atividade do catalisador.

Pernicone et. al.[26], em 1967, estudaram detalhadamente a influência da água sobre a taxa da reação de oxidação de metanol para formaldeído sobre catalisador de ferro-molibdênio. Os autores também notaram a diminuição da taxa com o aumento da pressão parcial da água. O efeito negativo da água foi explicado em termos de adsorção competitiva entre metanol e água pelos mesmos sítios ativos.

Santacesaria et. al. [24] estudaram a cinética de oxidação de metanol para formaldeído, sobre influência da água. Um modelo foi proposto, baseado num simples mecanismo de oxidação- redução, considerando a fração de sítios coberta pela água.

Em 1987, Volf [2] realizou o estudo cinético da reação de oxidação de etanol para acetaldeído, utilizando pequenas quantidades de água na alimentação. A reação foi conduzida na faixa de temperatura de 180 a 240°C, numa razão molar ar/etanol entre 4,5 e 21,9 e razão molar água-etanol na faixa de 0,14 à 1,4. A altas temperaturas e altos valores de tempo espacial, o efeito inibidor da água foi menor, e conversões acima de 90% por passo foram obtidas. O modelo que mostrou-se representativo dos dados experimentais, foi o mesmo proposto por Maciel, dado na tabela 2.1, utilizando o método de Temkin [29].

Capítulo III

Fundamentos teóricos

3.1. - Introdução:

Neste capítulo são apresentados alguns fundamentos, necessários para a garantia do sucesso experimental. As dimensões e tipo de reator utilizado, a escolha dos fatores de maior importância e as hipóteses simplificativas, quando assumidas corretamente, garantirão valores experimentais de qualidade e menor esforço matemático. As técnicas utilizadas na aquisição dos dados experimentais e no seu tratamento são fundamentais na determinação da taxa da reação com parâmetros coerentes com as leis físico-químicas. Neste capítulo, serão descritos o reator tubular, o efeito da transferência de massa e de calor, o método integral de análise de dados, o método de Temkin e os fundamentos do método de otimização simplex, usado na determinação de parâmetros cinéticos e físico-químicos.

3.2. - Reator Tubular:

A escolha do tipo de reator a ser utilizado é função de muitos fatores, dentre eles: o tipo de reação, estabilidade operacional, controle, precisão e flexibilidade das operações, adaptabilidade do equipamento para novas condições de operação e processo, método de análise de dados a ser utilizado. A experiência e o conhecimento fundamentado das características do sistema estudado levaram à escolha do reator do

tipo tubular, sem reciclo. Esse tipo de reator é utilizado na maioria das reações catalíticas heterogêneas gás-sólido, já tendo sido testado para a reação de oxidação de etanol para acetaldeído sobre catalisador de ferro-molibdênio, mostrando um comportamento compatível com esse tipo de sistema [1, 2].

O reator tubular é um reator contínuo, caracterizado por apresentar um escoamento ordenado dos elementos fluidos. Em consequência, nesse tipo de reator, os efeitos difusivos longitudinais são desprezíveis, bem como as diferenças de velocidade entre dois elementos quaisquer do fluido, quando operando em condições isobáricas e isotérmicas. Essas simplificações conduzem a um modelo matemático simples para esse tipo de reator.

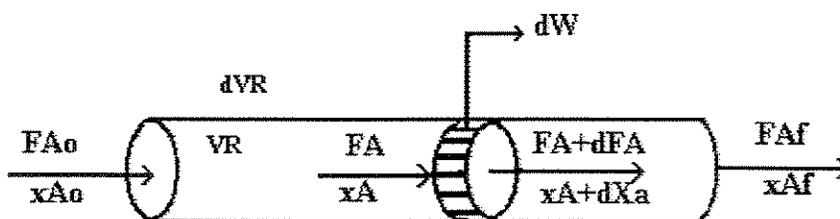
3.2.1. - Reator integral e diferencial:

Um reator é dito diferencial, quando a taxa da reação é praticamente constante, representada por um valor médio ao longo do reator. Como a taxa da reação é função da concentração, essa hipótese só é válida para pequenas conversões do reagente limite. Quando a variação da taxa da reação no interior do reator for razoavelmente alta ou muito alta, o reator deve ser considerado integral.

3.2.2. - Balanco material para reator catalítico tubular heterogêneo:

Num reator tubular, a composição do fluido varia de posição para posição ao longo de seu percurso. Consequentemente, o balanço material para um componente da reação deve ser feito para um elemento diferencial de volume dV , ou um elemento diferencial de massa dW .

Considerando o segmento do reator tubular mostrado na figura 3.1.,

Figura 3.1 - Elemento diferencial de volume de um reator turbular heterogêneo


e presumindo que o elemento de volume dV_R contenha uma quantidade de catalisador dW , então, o consumo do reagente A dentro do volume diferencial é igual a $(-r_A)dW$. Portanto, para condição de operação no estado estacionário, o balanço de massa é dado por:

$$F_{A0}dx_A = (-r_A)dW \quad (3.2)$$

onde:

F_{A0} = vazão volumétrica reagente limite A, quando $x_A=0$, nas condições de entrada do reator, NI/min.

dx_A = variação diferencial da conversão do reagente limitante

$-r_A$ = taxa de desaparecimento do reagente limitante A, NI /g. x min.

dW = elemento diferencial de massa do catalisador, g.

3.3. - Efeitos da transferência de massa:

Durante uma reação catalítica heterogênea, atuam tanto processos físicos quanto químicos. Para catalisadores porosos, as etapas físicas compreendem a transferência de massa entre a fase gasosa e a superfície do catalisador, e o processo de difusão dentro dos poros. Adsorção, reação e dessorção são de caráter puramente químicos.

Para obtenção de dados de conversão representativos de etapas unicamente químicas, é necessário que os processos difusionais não limitem a taxa da reação. Normalmente, isso ocorre quando a transferência de massa é lenta. Portanto, deve-se operar o reator com altas velocidades mássicas, de forma a reduzir essa resistência. Um teste comumente usado é proposto por Hill [28], e consiste em determinar o efeito da velocidade do fluido sobre a conversão, mantendo-se a razão entre a massa do catalisador e a vazão molar da mistura reagente, W/F_0 , constante. Não sendo encontrado nenhum efeito, conclui-se não haver influência de transporte de massa interfase na região analisada. Este teste falha para baixos valores do número de Reynolds, onde os coeficientes de transporte são pouco dependentes da velocidade.

Para catalisadores porosos, a transferência de massa intrafase também pode ter influência sobre a taxa da reação. O teste mais usual para verificação dessa interferência é realizado, determinando-se a taxa da reação para diferentes tamanhos de partículas de catalisador. A ausência de transporte intrafase implica na constância da taxa da reação.

A ausência de efeitos difusivos é confirmada pela linearidade da equação de Arrhenius, na forma $\ln k$ versus $1/T$. No entanto, esse teste apresenta o inconveniente de não ser preliminar e os erros só poderem ser detectados após coleta dos dados.

3.4. - Efeitos da transferência de calor:

A isotermicidade do leito catalítico depende das condições de dissipação de calor do leito até o meio externo, tanto por condução quanto por convecção. A eficiência dessa dissipação é função das dimensões do reator, dimensão das partículas de catalisador, da vazão utilizada, características do fluido, condições do meio externo e da condutividade térmica do catalisador e do material do reator.

Os gradientes radiais de temperatura podem ser reduzidos a um mínimo, utilizando-se uma relação diâmetro da partícula/diâmetro do tubo em torno de 0,15 [1, 2]. A minimização dos gradientes axiais pode ser feita pelo uso de leito catalítico de pequeno comprimento e um baixo tempo de residência.

Também é comum diluir o leito catalítico, com algum material inerte, para reduzir o calor liberado por unidade de volume e aumentar a área de troca pela parede, de forma a manter a isotermicidade do leito, e evitar a formação de pontos quentes. A linearidade da equação de Arrhenius também é conclusiva quanto à ausência de limitações por transferência de calor.

3.5. - Técnicas para interpretação de dados cinéticos:

Duas técnicas são comumente usadas na interpretação de dados experimentais: o método diferencial e o método integral de análise de dados.

3.5.1. - Método diferencial de análise de dados:

Esse método é baseado na diferenciação da curva de tempo espacial modificado por conversão. A taxa da reação é obtida, rearrajando a expressão do balanço de massa, na forma:

$$\boxed{(-r_A) = \frac{dx_A}{d\left(\frac{W}{F_{A_0}}\right)}} \quad (3.3)$$

Pela expressão 3.3, deduz-se que a taxa para cada valor de conversão é dada pela inclinação da curva. O conjunto de valores obtidos para velocidade e a conversão correspondente é analisado por métodos matemáticos de ajuste, de forma a se obter a equação da taxa da reação.

Esse método requer maiores cuidados que os demais, pois uma pequena incerteza na inclinação da curva pode conduzir à um grande erro nas velocidades calculadas. Portanto, o método diferencial deve ser usado com um grande número de dados experimentais, ou para reações onde se obtém baixas conversões, em reator diferencial.

3.5.2. - Método Integral de análise de dados:

Para uso do método integral, o balanço de massa para reator tubular é rearrumado na forma integral, ou seja:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad (3.4)$$

onde: W/F_{A_0} = razão entre a massa de catalisador e o fluxo volumétrico do reagente limite na entrada do reator, g catalisador min./ NI de reagente A.

Sabendo-se que:

$$F_{A0} = y \cdot F_0 \quad (3.5)$$

pode-se obter uma expressão de balanço de massa em função da vazão volumétrica total da mistura reagente, dada por:

$$\frac{W}{F_0} = \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} \quad (3.6)$$

onde: F_0 é a vazão volumétrica da mistura reagente na entrada do reator, y a fração molar do reagente limitante e W/F_0 é o tempo espacial modificado.

O método integral consiste em se obter uma expressão para a taxa da reação, substituí-la na equação 3.6 e fazer a integração analítica, se possível, ou numérica. A equação da taxa é obtida por meio de um modelo, que deve obedecer às considerações estabelecidas por um método específico. Quando a forma da equação é simples e possui um número pequeno de parâmetros, a integração analítica ou um simples procedimento gráfico ou numérico são suficientes para se obter o ajuste da equação do modelo aos dados experimentais. No entanto, nos sistemas catalíticos gás-sólido, normalmente as expressões derivadas do modelo são complexas, com muitos parâmetros a serem ajustados. Nesse caso, faz-se uso de algoritmos matemáticos, com o emprego de recursos computacionais.

3.6. - Método de Temkin para reações heterogêneas:

As reações sobre superfícies catalíticas são de natureza complexa e sua descrição somente é possível de forma sistemática com modelos simplificados de reação.

Para determinação do modelo de reação e da equação da taxa, será utilizado o método de Temkin [29].

O método é baseado na condição de estado estacionário e rota de reação complexa. Considera, ainda, que o fenômeno de adsorção é baseado no modelo de adsorção de Langmuir. Uma reação complexa consiste em um conjunto de diferentes reações elementares ocorrendo conjuntamente e relacionadas umas às outras, através de espécies participantes comuns.

Equações descritas somente em termos de reagentes e produtos são chamadas equações químicas globais. Uma reação complexa inclui também outras espécies que não aparecem nas equações químicas globais e são chamadas **intermediários**.

Para propósito do estudo cinético de uma reação complexa, suas reações elementares são agrupadas em estágios ou etapas. Uma etapa é uma reação elementar reversível ou irreversível. Tais etapas são chamadas de etapas simples.

Todas as equações globais são obtidas pela soma das etapas, multiplicadas por certos números (positivos, negativos ou zero), chamados números estequiométricos. Esses números devem ser escolhidos de forma que as equações globais não contenham intermediários. O conjunto de números estequiométricos produzindo uma equação global chama-se **rota de reação**, simbolizada por $N^{(p)}$, onde p indica o número da rota. O número de rotas básicas P , é determinado pela relação:

$$P = S + W - J,$$

onde: S é o número de etapas, W é o número de equações de balanço e J é o número de intermediários. Ainda podem existir rotas que não resultam em nenhuma transformação química, sendo denominadas de **rotas vazias**.

A condição de estado estacionário impõe que as concentrações de todas as espécies na superfície do catalisador não variam com o tempo. A condição de estado estacionário tem a vantagem de simplificar bastante os cálculos matemáticos quando comparado com processos no estado não estacionário. Para reações no estado

estacionário, a formação de um composto intermediário em uma reação elementar deve ser compensada pelo consumo deste composto em outra reação elementar.

3.7. - Equação da taxa da reação, pelo método de Temkin:

A primeira etapa para determinação da equação da taxa, usando o método de Temkin, é a elaboração de um modelo de reação em n etapas, assumindo-se o número de rotas pelas quais a reação se processa, podendo incluir uma rota vazia. Cada etapa deve ser multiplicada por um número estequiométrico, conforme descrito no item 3.6. A expressão da taxa da reação através da rota $N^{(p)}$ é então obtida em função das concentrações dos reagentes e produtos presentes na fase gasosa, das concentrações dessas espécies adsorvidas na superfície do catalisador e da fração de sítios livres e da temperatura. As concentrações das espécies intermediárias na superfície do catalisador, são calculadas expressando-as em função das pressões parciais do adsorbato na fase gasosa. Para isso, utiliza-se do balanço de sítios, dado por:

$$[z] + \sum_{j=1}^j [z_j] = 1$$

onde: $[z]$ - é a fração de sítios livres.

$[z_j]$ - é a fração de sítios ocupados pela espécie adsorvida j .

Somente as etapas consideradas lentas e de equilíbrio geram equações da taxa, por constituírem etapas determinantes da taxa. Etapas muito rápidas e irreversíveis não participam da equação da taxa.

3.8 - O método de otimização Simplex de Nelder e Mead:

O ajuste de funções apresentado neste trabalho, foi realizado pelo método de otimização Simplex, baseado no trabalho de Nelder e Mead [33]. Esse método é uma extensão do método Simplex Básico, de Spendley, Hext e Himsworth [34], tornando-o mais rápido e geral.

O algoritmo de Nelder e Mead propõe a busca do mínimo de uma função não linear multivariável, através do uso de pontos refletidos, contraídos e expandidos, e é descrito no anexo B.

Capítulo IV

Montagem Experimental

4.1 - Introdução:

A montagem experimental foi conduzida em escala de laboratório, de forma a permitir flexibilidade de operação e fácil controle das variáveis do processo.

Para que não haja comprometimento quanto ao desempenho do reator e tratamento matemático dos dados coletados, é necessário que o sistema reacional esteja livre de impurezas, efeitos difusivos, gradientes térmicos e caminhos preferenciais. A ausência dessas interferências é conseguida, através de criteriosa limpeza e escolha de materiais e levando-se em conta as dimensões do reator e da partícula e as condições de operação escolhidas na condução da coleta de dados. Esses cuidados conduzem à boa reprodutibilidade dos valores obtidos. Neste capítulo, são detalhados os diagrama de blocos e fluxograma da instalação experimental.

4.2. - Diagrama de blocos e descrição geral da instalação experimental:

A instalação experimental é basicamente dividida em quatro seções, como pode ser visto na figura 4.1. A seção 1 compreende os cilindros de gases oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e ar, válvulas redutoras de pressão e válvulas de ajuste de vazão. Três manômetros em “U” são usados na medição da pressão de oxigênio e hidrogênio e ar. A medida da vazão de nitrogênio é feita através de rotâmetro. A seção 2 consiste na

introdução da mistura etanol-água, através de bomba de infusão, passando em seguida por um vaporizador do tipo total. A seção 3 inclui o reator tubular, serpentina de pré aquecimento e um forno elétrico, com temperatura controlada. A seção 4 compreende o sistema de análise composto por um cromatógrafo de condutividade térmica, registrador e integrador eletrônicos.

A instalação foi montada, de forma à permitir a interação entre as quatro seções. Essas interações permitem a execução dos processos dados à seguir:

- interação entre as seções 1 e 3 : permite a execução da etapa de ativação do catalisador.
- interação entre as seções 1, 2 e 4 : responsável pela análise da mistura reagente à ser admitida no reator.
- interação entre as seções 3 e 4 : permite a análise dos produtos e reagentes não convertidos.

4.3 - Fluxograma da instalação experimental:

O fluxograma da instalação experimental é mostrado na figura 4.2.

A mistura líquida de etanol-água, de concentração pré-definida, é injetada no circuito, por meio de uma bomba de infusão (BI), numa vazão definida. A mistura é enviada à um vaporizador do tipo total (VAP), sendo a temperatura mantida a 120°C por meio de termostato. A partir desse ponto, a mistura na fase vapor percorre o circuito em linha aquecida eletricamente a 110°C, de forma à evitar problemas de condensação.

Oxigênio deixa o cilindro, passando por uma válvula redutora de pressão primária (VRP_1) localizada na saída do cilindro, sofrendo em seguida nova redução de pressão, através de uma válvula redutora de pressão secundária (VRS_1), do tipo Norgreen. O fluxo de oxigênio é ajustado, por meio de uma válvula de ajuste de vazão (V_1), causando uma deflexão num manômetro em “U”, dotado de capilar e posicionado antes de V_1 . A queda de pressão de oxigênio é relacionada à vazão, por técnica descrita posteriormente no item 5.2.2.do capítulo V. A mistura etanol, água e oxigênio é então

conduzida a uma serpentina de pré aquecimento (SPA), e enviada para o reator RE, ambos imersos em forno elétrico vazio, que permite o controle da temperatura do leito catalítico. A temperatura do forno é mantida, através de controlador de temperatura ligado a um variador de tensão. O forno é provido de agitação de forma a ajudar na homogeneização da fase gasosa, conseguindo-se assim temperatura uniforme. A instalação ainda contém um sistema de “by pass”, usado para enviar a mistura reagente à ser admitida no reator, para análise em um cromatógrafo de condutividade térmica. Isso é feito através do fechamento das válvulas V_6 e V_7 , e abertura da válvula V_8 . Os produtos da reação e reagentes não convertidos, são encaminhados para análise, inutilizando o “by pass”, pelo fechamento da válvula V_8 . Na ausência de análise, reagentes e produtos são purgados para a capela.

4.4 - Material de construção da instalação experimental:

As tubulações e válvulas utilizadas na instalação experimental são de aço inoxidável AISI 304. O forno elétrico do reator e o vaporizador foram construídos em aço inox AISI 304, isolados com fibra cerâmica e amianto respectivamente. O reator, serpentina de pré-aquecimento, conexões do reator e poço para termopar, inserido no centro do reator, são de aço inoxidável AISI 316. O sistema de alimentação de etanol-água é realizado por bomba de infusão, dotada de seringa de vidro com volume de 50 ml, êmbolo de nylon e anéis de vedação de silicone. O material com que foram feitas as resistências elétricas usadas no forno, vaporizador e tubulações é níquel-cromo, de diâmetro 0,813mm e resistividade 2,0982 Ω/m .

4.5. - Vaporizador:

O vaporizador empregado é do tipo vaporizador total, que considera a massa de líquido na entrada igual à massa de vapor na saída do vaporizador. O vaporizador é da forma tubular, de diâmetro 28mm e comprimento 143 mm, dotado de termopar de Fe-Co em seu interior. A razão entre o diâmetro do vaporizador e o diâmetro dos orifícios de entrada e saída de reagentes foi otimizado, de forma a evitar flutuações de fluxo na entrada do vaporizador, e manter um fluxo contínuo de vapor na saída.

4.6 - Reator:

O projeto do reator é de extrema importância para obtenção de dados de qualidade, que não comprometam a dedução da equação da taxa. Para isso, foi considerada uma relação ótima entre o diâmetro do reator e o diâmetro da partícula, material do reator com boa condutividade térmica e pequeno diâmetro do reator. Todas essas considerações no projeto do reator levam à minimização de efeitos difusivos e de gradientes térmicos. Além dos detalhes de construção, é importante que o reator opere com altas velocidades dos gases, de forma a evitar que os efeitos acima interfiram no processo, dificultando o tratamento dos dados. O reator deve possuir ainda, um sistema que permita a medição de temperatura ao longo do leito catalítico.

O reator utilizado é do tipo tubular, com diâmetro interno 9,4 mm e comprimento 78 mm, possuindo no seu interior um outro tubo de diâmetro 1/8", usado como poço para termopar. Acoplada ao reator, existe uma serpentina de pré aquecimento da mistura reagente. O reator opera na posição vertical e o fluxo é de baixo para cima. Maiores detalhes de construção podem ser vistos em [1].

4.7. - Sistema de análise:

O sistema de análise deve permitir rapidez, precisão e principalmente reprodutibilidade. A falta de reprodutibilidade é principalmente função de erros individuais, variação de fluxo, não isothermicidade do leito catalítico e contaminação de materiais ou do reator. Desde que esses erros tendem a ser variáveis com o tempo, cada medida foi repetida até obtenção de no mínimo três valores consecutivos e praticamente iguais.

O sistema de análise é composto por um cromatógrafo a gás, baseado na propriedade da condutividade térmica das espécies presentes. O cromatógrafo utilizado foi o modelo CG 3537-S da Instrumentos Científicos CG Ltda. A injeção das amostras para o interior do cromatógrafo foi realizada através de válvula de seis vias, dotada de “loop” com volume 0,4 ml, ambos em aço inoxidável AISI 316. O conjunto foi inserido em compartimento eletricamente aquecido e mantido à temperatura aproximada de 130°C. Esse sistema de injeção torna-se mais eficiente do que a amostragem com seringa, uma vez que elimina os erros individuais de amostragem.

O gás de arraste utilizado é hidrogênio ultra puro, fornecido pelo Laboratório do Hidrogênio (UNICAMP). O cromatógrafo é composto de uma coluna de aço inoxidável, recheada com Porapak Q, de 3,65m. de comprimento e diâmetro 1/8”. Uma peneira molecular de 2m. de comprimento e diâmetro 1/8” foi utilizada como coluna de referência. Os cromatogramas foram obtidos através de registrador da Instrumentos Científicos CG Ltda. Um cromatograma típico é apresentado na figura 4.3. As áreas abaixo dos picos referentes a cada espécie foram obtidas por meio de um integrador eletrônico modelo CG-100 da Instrumentos Científicos CG Ltda., acoplado ao cromatógrafo e ligado em paralelo com o registrador. Abaixo, são listadas as condições de operação do cromatógrafo, usadas na coleta de dados:

Temperatura da válvula de seis vias: 130°C

Temperatura da coluna: 120°C

Temperatura do vaporizador: 118°C

Corrente dos filamentos: 150 mA.

Vazão de hidrogênio: 30 ml/min.

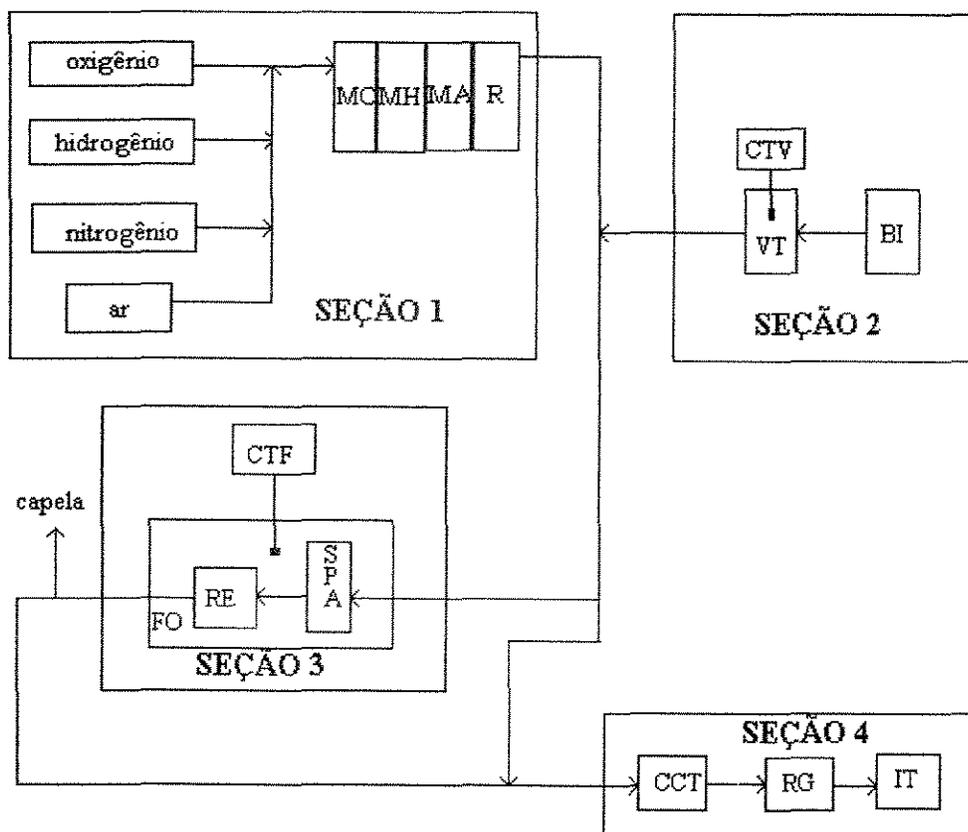


Figura 4.1 - Diagrama de Blocos da Instalação Experimental

Legenda da Figura 4.1

Seção 1:

MO - manômetro para medida de pressão oxigênio

MH - manômetro para medida de pressão de hidrogênio

MA - manômetro par medida de pressão de ar

R - rotâmetro para medida de vazão de nitrogênio.

Seção 2:

BI - bomba de infusão para mistura etanol-água

VT - vaporizador do tipo total

CTV - controlador de temperatura do vaporizador

Seção 3:

CTF - controlador de temperatura do forno

FO - forno aquecido eletricamente

RE - reator tubular

SPA - serpentina de pré-aquecimento

Seção 4:

CCT - cromatógrafo de condutividade térmica

RG - registrador eletrônico

IT - integrador eletrônico

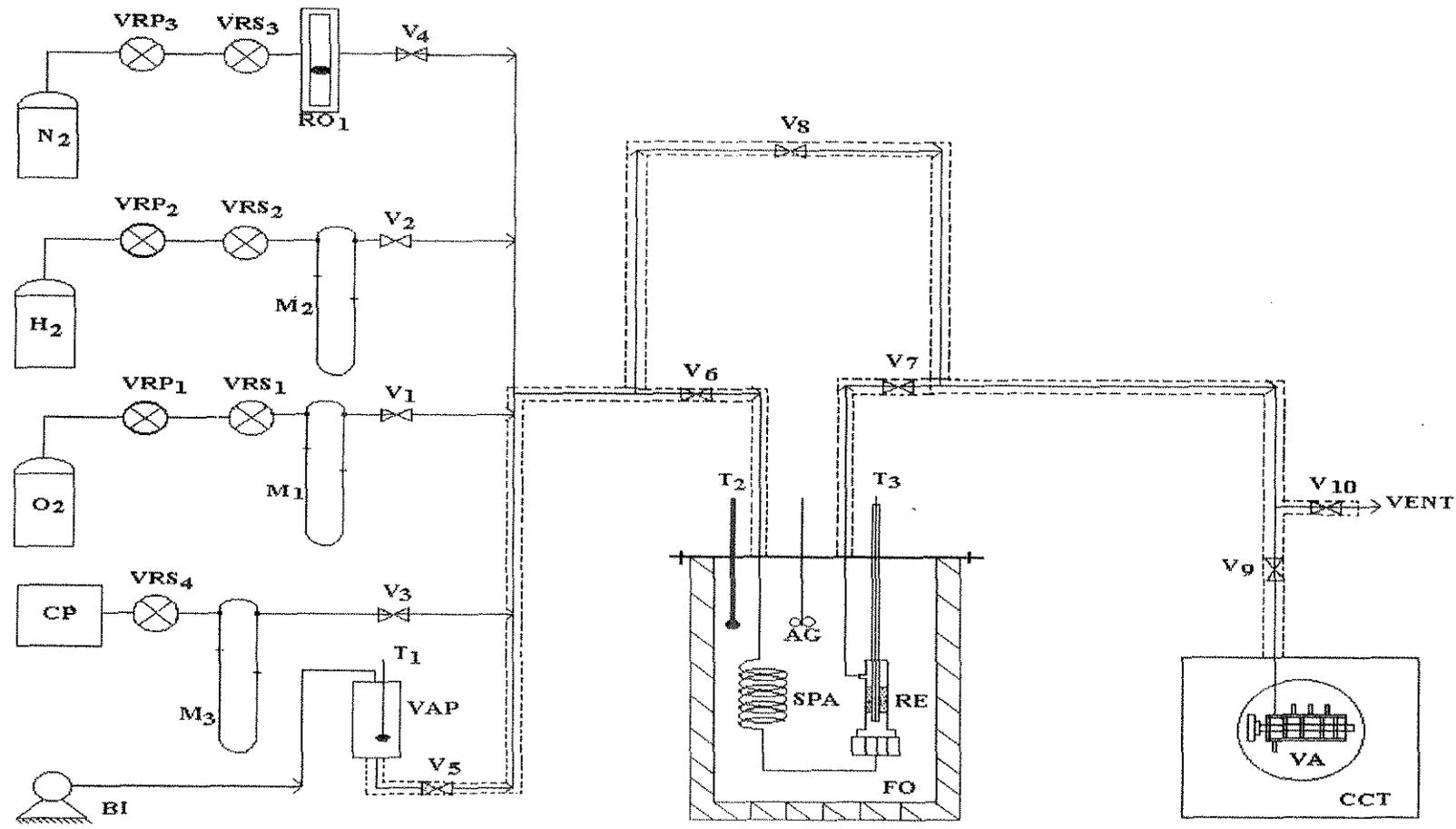


Figura 4.2 - Fluxograma da Instalação Experimental

Legenda da Figura 4.2

- AG - agitador mecânico
- BI - bomba de infusão
- CP - compressor de ar
- CCT - cromatógrafo de condutividade térmica
- H₂ - cilindro de hidrogênio
- N₂ - cilindro de nitrogênio
- O₂ - cilindro de oxigênio
- FO - forno aquecido eletricamente
- M - manômetro em “U” de água
- RE - reator
- RO1 - rotâmetro de nitrogênio
- SPA - serpentina de pré-aquecimento
- T - termopar de ferro-constantan
- VAP - vaporizador total
- VENT - saída de gases para capela
- V - válvula agulha
- VA - válvula de amostragem, aquecida
- VRP - válvula redutora de pressão primária
- VRS - válvula redutora de pressão secundária
- ==== - linha aquecida eletricamente

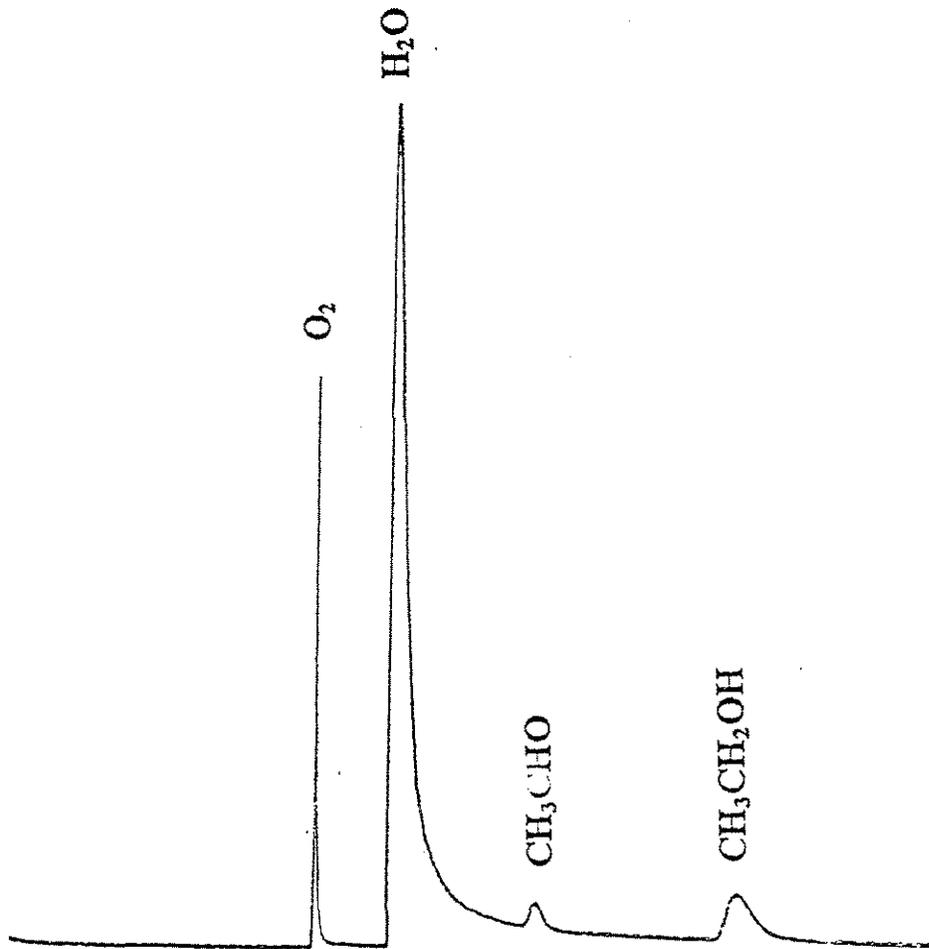


Figura 4.3 - cromatograma típico

Capítulo V

Procedimento Experimental

5.1 - Introdução

A obtenção de dados experimentais confiáveis é essencialmente dependente da forma e dos cuidados com que foram conduzidos os experimentos. A determinação de dados ruins pode conduzir à determinação de parâmetros cinéticos e físico-químicos fisicamente inconsistentes, podendo não confirmar a equação de Arrhenius. Portanto, a certeza dos valores experimentais é fundamental na busca de um modelo representativo da reação. Neste capítulo, são descritos os procedimentos usados na determinação da faixa de operação das variáveis do processo, montagem e ativação do leito catalítico.

5.2 - Faixa de operação das variáveis do processo:

Tendo em vista a análise comparativa dos resultados com dados da literatura, o ponto de partida para determinação da faixa operacional das variáveis, envolvidas no processo de oxidação catalítica de etanol para acetaldeído, foi o trabalho desenvolvido por Maciel [1], que utilizou as condições dadas na tabela abaixo:

Tabela 5.1 - Condições de operação utilizadas por Maciel, para a reação de oxidação catalítica de etanol a acetaldeído, utilizando etanol anidro

Temperatura (T)	180-240°C
Tempo espacial modificado (W/F _o)	2 - 11 g.cat.xmin./NI mist.reag.
Razão molar ar/etanol (R)	3 - 21,6
massa de catalisador (W)	0,5 g
massa de diluente (m)	2,914 g

5.2.1. - Razão molar oxigênio/etanol (R_o) e razão molar água/etanol (R_a):

A partir dos valores de R mostrados na tabela 1, determinou-se a faixa de R_o utilizada, como sendo: R_o = 0,21 R.

Três valores foram escolhidos para R_o: 1,5; 3 e 5. Dentro da relação estequiométrica (R_o=0,5), o aparato experimental utilizado não permitiu que se atingisse o estado estacionário, tendo em vista a vazão muito baixa de oxigênio necessária. Esse estágio foi conseguido com segurança, somente para um valor mínimo de R_o=1.5.

A quantidade de água adicionada ao processo, foi determinada por substituição de nitrogênio (tabela 5.1) por água, de acordo com a equação abaixo:

$$(m_{xcp})_{N_2} = (m_{xcp})_{H_2O} \quad (5.1)$$

A equação 5.1 representa a igualdade entre o calor removido por convecção pelo N₂ durante a reação de oxidação, e o calor removido pela água, nas mesmas condições, de forma a evitar a elevação descontrolada da temperatura no interior do reator.

O valor de R_a foi fixado em aproximadamente 15,0, obtendo-se as seguintes composições molares para a mistura reagente:

$R_o = 1,33$ - 86% água 8% oxigênio 6% etanol

$R_o = 3,2$ - 79% água 16% oxigênio 5% etanol

$R_o = 4,8$ - 72% água 24% oxigênio 5% etanol

5.2.2 - Tempo espacial modificado:

O tempo espacial modificado é dado pela razão entre a massa de catalisador e a vazão total de mistura reagente na entrada do reator. A faixa explorada na coleta de dados, foi de 1,71 à 8,21 g.cat.xmin./NI mist.reag., procurando-se manter na faixa das condições dadas na tabela 5.1. A massa de catalisador utilizada também foi fixada conforme tabela 5.1. A medida de vazão da mistura reagente foi determinada, segundo o procedimento dado a seguir: a vazão mássica da mistura etanol/água na fase vapor foi considerada a mesma da fase líquida, uma vez que a fase líquida passa através de um vaporizador total. A vazão da mistura líquida foi medida através de bomba de infusão. Na saída da bomba, a massa de líquido foi coletada, em frasco fechado, imerso em gelo, para evitar evaporação, e pesada em balança de precisão 0,001g. O tempo necessário para obtenção da mesma massa foi cronometrado, de forma a obter a vazão mássica da mistura líquida. Esse procedimento foi repetido três vezes para cada posição na bomba e adotou-se um valor médio de vazão, obtendo-se um desvio padrão máximo de 0,001. A curva de calibração obtida é mostrada na figura 5.1. do apêndice C. A vazão de oxigênio foi determinada indiretamente, medindo-se a deflexão da coluna de água de um manômetro, correspondente à queda de pressão em um capilar de diâmetro 0,1mm e comprimento 9 cm. Para um valor fixo de deflexão, a vazão foi medida três

vezes através de um fluxímetro de bolha. A vazão considerada, foi a média desses valores. A curva de calibração obtida é mostrada na figuras 5.2 do apêndice C.

5.2.3. - Temperatura:

A escolha da faixa de temperatura utilizada foi realizada, elevando-se a temperatura dentro do reator de 10 em 10°C, a partir de 180 até 260°C. Acima desta temperatura, variações de mais de 5°C foram observadas ao longo do leito catalítico, comprometendo a isotermicidade do reator e a confiabilidade dos dados coletados. Até 230°C, nenhuma reação foi observada para valores de W/F_0 abaixo de 5 e quantidades desprezíveis de acetaldeído foram obtidas para valores de W/F_0 superiores, em toda a faixa de R_0 . Assim, limitou-se a faixa de temperatura entre 235 e 260°C. Dentro desse limite, houve ocorrência de pequena variação de temperatura, sendo observado o aumento da temperatura na entrada do leito, temperatura constante ao longo do leito catalítico e na saída, queda de temperatura, como pode ser visto pelos perfis de temperatura apresentados na figura 7.1, do apêndice B.

A tabela 5.2 resume a faixa de operação das variáveis usadas no processo.

Tabela 5.2 - Condições de operação utilizadas na reação de oxidação catalítica de etanol a acetaldeído, com a diluição dos reagentes com água.

Temperatura (T)	235 - 260°C
Tempo espacial modificado (W/F)	1,71 - 8,21 g.cat.xmin./NI mist.reag.
Razão molar água/etanol (Ra)	14,8 - 15,2
Razão molar oxigênio/etanol (Ro)	1,5 - 5

5.3. - Catalisador:

O catalisador utilizado neste trabalho é óxido de ferro-molibdênio comercial, fornecido pela Perstop do Brasil Ind. e Comércio Ltda. As partículas de

catalisador foram quebradas e o tamanho selecionado por peneiramento, entre 0,84 e 1 mm.

5.3.1. - Ativação do catalisador:

O catalisador foi ativado dentro do próprio reator, numa sequência de etapas de oxidação-redução-oxidação, conforme [1] e [2]. Entretanto, no trabalho realizado por Volf [2], um estudo comparativo foi realizado, com o catalisador sendo ativado em uma única etapa de oxidação. Variação máxima de 2% foi obtida nos valores de conversão, entre as duas formas de ativação. Não existe na literatura um motivo claro que justifique o uso da etapa de redução. O método utilizado neste trabalho foi aquele utilizado em [1], por conveniência de comparação com os resultados obtidos por Maciel.

O processo de ativação foi realizado a 300°C. Inicialmente, foi realizada a etapa de oxidação, passando-se ar durante 2 horas, numa vazão de 30 ml/min. Em seguida, purgou-se o reator com nitrogênio por 15 minutos. Iniciou-se então, a etapa de redução, introduzindo-se hidrogênio, por 2 horas, na vazão de 100 ml/min.. Nova purga foi feita com nitrogênio por mais 15 minutos, e por último, etapa de oxidação, passando-se ar na vazão de 30 ml/min por 2 horas.

5.3.2. - Montagem do leito catalítico:

Utilizou-se na montagem do leito 0,5 grama de partículas de catalisador e 9,4 gramas de partículas de aço inoxidável, usado como diluente, numa razão volumétrica de diluente/catalisador de aproximadamente 3. Adotou-se a diluição, para melhorar a dissipação de calor dentro do reator, evitando o aparecimento de pontos quentes.

O leito foi montado no espaço anular entre o diâmetro do reator e o diâmetro externo de um poço, localizado no centro do reator. A massa do leito foi suportada entre duas placas de aço inoxidável perfuradas. O poço para termopar serviu de guia para posicionamento dessas placas. A placa superior foi fixada numa seção do

reator e a inferior, suportada por lã de vidro silanizada. A altura do leito catalítico foi determinada como sendo 36,5 mm. O perfil axial de temperatura em vários pontos do leito foi obtido através do deslocamento do termopar inserido no poço localizado no centro do reator, fornecendo valores médios de temperatura.

5.4. Atividade do catalisador:

Um teste para conferir a atividade do catalisador foi realizado, através da repetição de uma condição escolhida aleatoriamente. A reprodutibilidade das medidas confirmou a constante atividade do catalisador por 960 horas de uso contínuo, período em que foram coletados os dados experimentais.

5.5 - Coleta de dados experimentais:

Com o catalisador ativado, e fixadas a temperatura e vazões de oxigênio, água e etanol, o tempo observado para a estabilização do sistema é de 4 horas para valores de W/F_0 em torno de 7, 3 horas para W/F_0 aproximadamente 3, e 2 horas com W/F_0 próximo de 2. A cada mudança de temperatura, 2 horas a mais foram acrescentadas aos tempos acima referenciados, mantidos os valores de W/F_0 . O critério usado para considerar o processo em estado estacionário foi verificar a reprodutibilidade das medidas, por no mínimo três vezes consecutivas. A coleta de dados foi realizada “on line”, enviando-se parte dos produtos e reagentes não convertidos, para o cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica, por meio de uma válvula aquecida de seis vias. As áreas abaixo dos picos referentes a cada substância, foram obtidas através de um integrador eletrônico ligado ao cromatógrafo. Essas áreas foram relacionadas com as concentrações, através de curvas de calibração, obtidas por método de padronização externa.

5.5.1 - Método por padronização externa:

A análise por padronização externa consiste em se variar a massa ou o número de moles da espécie que se deseja determinar a concentração, em meio a um padrão [30]. O padrão utilizado foi uma mistura gasosa sintética, contendo alguns dos constituintes presentes na amostra real, em quantidades próximas às da amostra verdadeira. Foi variada inicialmente a massa de acetaldeído, contida num loop de volume conhecido e igual a 0,4 ml, sendo obtidas as áreas correspondentes. O mesmo procedimento foi feito, variando-se a massa de etanol, contida no mesmo volume. Com a massa e volume conhecidos, foi plotada a curva $(\text{área})_i \times (\text{massa})_i$, e obtidas as curvas de calibração para acetaldeído e etanol, mostradas nas figuras 5.3 e 5.4 do apêndice C.

5.6 - Reprodutibilidade e obtenção de dado experimentais:

A tabela 5.3 mostra os dados de conversão de etanol para acetaldeído, nas condições apresentadas na tabela 5.2. Cada valor de conversão apresentado é média de três valores obtidos consecutivamente e σ representa o desvio padrão em relação à conversão, associado a cada ponto.

Tabela 5.3 - Dados experimentais obtidos na reação de oxidação catalítica de etanol para acetaldeído, a partir da diluição dos reagente com água

massa de catalisador : 0,504 +/- 0,001g.

massa de diluente : 9,415 +/- 0,001g.

Pressão : 0,94 +/- 0,01 atm.

Ra \cong 15.0

T(°C)	RO	W/F ₀	x	σ_x
235	$\cong 5$	1,71	0,0729	0,00047
		3,43	0,150	0,01058
		6,85	0,292	0,01015
	$\cong 3$	1,89	0,0595	0,00006
		3,78	0,127	0,00666
		7,57	0,254	0,00802
	$\cong 1.5$	2,05	0,0513	0,00200
		4,11	0,0975	0,00070
		8,21	0,209	0,00116
245	$\cong 5$	1,71	0,138	0,00361
		3,43	0,253	0,01212
		6,85	0,487	0,00241
	$\cong 3$	1,89	0,112	0,00763
		3,78	0,230	0,00058
		7,57	0,447	0,00833
	$\cong 1.5$	2,05	0,0919	0,00480
		4,11	0,208	0,00458
		8,21	0,369	0,00776
255	$\cong 5$	1,71	0,218	0,00492
		3,43	0,414	0,00153
		6,85	0,701	0,00929
	$\cong 3$	1,89	0,201	0,00153
		3,78	0,389	0,00351
		7,57	0,666	0,00503
	$\cong 1.5$	2,05	0,164	0,00351
		4,11	0,316	0,00265
		8,21	0,549	0,01602
260	$\cong 5$	1,71	0,272	0,00153
		3,43	0,508	0,01150
		6,85	0,812	0,00115
	$\cong 3$	1,89	0,250	0,00265
		3,78	0,477	0,00661
		7,57	0,272	0,00670
	$\cong 1.5$	2,05	0,214	0,01500
		4,11	0,422	0,00361
		8,21	0,650	0,00768

Capítulo VI

Análise de dados

Neste capítulo, é apresentada a obtenção da equação da taxa da reação, a partir da proposição de um modelo. O modelo sugerido por Maciel [1] e Volf [2] é usado de forma modificada, levando em consideração que a água afeta a taxa da reação. É vista também a determinação experimental dos parâmetros cinéticos e físico-químicos e o uso do método integral de análise de dados.

6.1. - Apresentação do modelo:

Análise cromatográfica indicou a ocorrência da seguinte reação de oxidação:



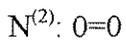
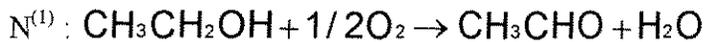
O modelo adotado, segundo método de Temkin, sugere a ocorrência desta reação em duas rotas, e é apresentado na tabela 6.1. A rota N⁽¹⁾, conduz à equação 6.1 e pela rota N⁽²⁾, nenhuma transformação ocorre, sendo considerada uma rota vazia. O modelo descreve cinco etapas pelas quais ocorre a reação. Por analogia com outros trabalhos [1,2], as etapas 1, 2 e 4 são consideradas lentas e irreversíveis, a etapa 2' muito rápida e a etapa 3 como sendo de equilíbrio. Conforme o modelo, o oxigênio molecular é adsorvido sem dissociação, em um único sítio ativo (etapa 2). Etanol na fase vapor colide com sítios compostos de oxigênio molecular adsorvido, formando acetaldeído, água e oxigênio atômico adsorvido (etapa 1). Esses intermediários de oxigênio atômico

adsorvido reagem rapidamente entre si, formando oxigênio adsorvido, e liberando um sítio ativo, conforme visto na etapa 2'. A etapa 3 considera que parte do acetaldeído formado é adsorvido em um sítio ativo, ficando em equilíbrio com acetaldeído na fase gasosa.

Tabela 6.1 - Modelo de reação usando o método de Tenkim para oxidação de etanol para acetaldeído com catalisador de Fe-Mo.

Étapas		N ⁽¹⁾	N ⁽²⁾
1	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{ZO}_2 \xrightarrow{k_1} \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{ZO}$	1	1
2	$\text{O}_2 + \text{Z} \xrightarrow{k_2} \text{ZO}_2$	1/2	---
2'	$2\text{ZO} \rightarrow \text{Z} + \text{ZO}_2$	1/2	1
3	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Z} \xrightarrow{K_3} \text{ZCH}_3\text{CHO}$	---	1
4	$\text{ZCH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_4} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{ZO}$	---	1

Rotas de reação:



Considerações:

$$[\text{ZO}] \cong 0$$

Etapa 2' muito rápida

Etapa 3 equilíbrio

A etapa 4 considera a formação de etanol a partir da colisão de moléculas de água na fase vapor com acetaldeído adsorvido.

6.2. - Dedução da equação da taxa:

A equação da taxa da reação foi obtida a partir do modelo proposto na tabela 6.1.. A taxa global da reação é a soma das taxas ao longo de cada rota. Então, sendo r a taxa global da reação e $r^{(p)}$ a taxa da reação referente à rota p :

$$r = r^{(1)} + r^{(2)} \quad (6.1)$$

A taxa da reação de cada etapa é determinada, aplicando-se o princípio do estado estacionário, dado por:

$$r_i = \sum_{p=1}^p \nu_i^{(p)} \cdot r^{(p)}$$

onde: r_i é a taxa da etapa i e $\nu_i^{(p)}$, o número estequiométrico da etapa i ao longo da rota p . Aplicando a condição de estado estacionário para as etapas 1, 2 e 4 :

$$r_1 = r^{(1)} + r^{(2)} = k_1 P_A [Z_B] \quad (6.2)$$

$$r_2 = 1/2 r^{(1)} = k_2 P_B [Z] \quad (6.3)$$

$$r_4 = r^{(2)} = k_4 P_D [Z_C] \quad (6.4)$$

onde:

A, B, C e D representam as espécies etanol, oxigênio, acetaldeído e água respectivamente.

P_j é a pressão parcial das espécies j presentes no meio reacional.

$[Z]$ é o número de sítios livres dividido pelo número total de sítios ativos.

$[Z_j]$ é o número de sítios ativos ocupados pela espécie j dividido pelo número total de sítios ativos.

Para a etapa 3 de equilíbrio:

$$[Z_C] = K_3 P_C [Z] \quad (6.5)$$

onde K_3 é a constante de equilíbrio de adsorção da etapa 3. Aplicando o balanço de sítios para o modelo proposto:

$$[Z] + [Z_B] + [Z_C] + [Z_O] = 1 \quad (6.6)$$

Considerando $[Z_O]$ desprezível (etapa 2' é muito rápida), a equação acima torna-se:

$$[Z] + [Z_B] + [Z_C] = 1 \quad (6.7)$$

Resolvendo o sistema constituído pelas equações 6.2 à 6.7, é possível obter $[Z]$ em função das pressões parciais:

$$[Z] = \frac{k_1 P_A}{k_1 P_A + 2k_2 P_B + K_3 k_4 P_C P_D + k_1 K_3 P_A P_C} \quad (6.8)$$

Considerando $r^{(2)} \ll r^{(1)}$, a equação global da taxa da reação torna-se:

$$r = r^{(1)} \quad (6.9)$$

Combinando-se as equações 6.3 e 6.8 :

$$r = \frac{2k_1k_2P_A P_B}{k_1P_A + 2k_2P_B + K_3k_4P_C P_D + k_1K_3P_A P_C} \quad (6.10)$$

As pressões parciais das espécies j podem ser obtidas em função da conversão, R_a e R_o , considerando o comportamento dos gases como ideal e a estequiometria da reação. Assim, as pressões parciais são dadas pelas equações abaixo:

$$P_A = \frac{(1-x).P}{\gamma} \quad (6.11)$$

$$P_B = \frac{(R_o - 0.5x).P}{\gamma} \quad (6.12)$$

$$P_C = \frac{(x).P}{\gamma} \quad (6.13)$$

$$P_D = \frac{(x + R_a).P}{\gamma} \quad (6.14)$$

onde: $\gamma = 1 + 0.5x + R_o + R_a$

P = pressão total dentro do reator ($\cong 1$ atm)

x = grau de conversão de etanol para acetaldeído

Substituindo as equações [6.11] a [6.14] em [6.10], obtém-se a taxa da reação em função das variáveis medidas experimentalmente.

$$r = \frac{[2k_1k_2(1-x)(R_o - 0.5x)].P/\gamma}{k_1(1-x) + 2k_2(R_o - 0.5x) + K_3k_4x(x + R_a).P/\gamma + k_1K_3x(1-x).P/\gamma} \quad (6.15)$$

6.3. - Influência da água sobre a taxa da reação:

Os dados experimentais obtidos sugerem inibição da taxa da reação, provocada pela alta concentração de água na alimentação. Este efeito foi representado através da modificação da equação 6.15 mostrado à seguir:

$$r_m = r \cdot (1 - \lambda) \quad (6.16)$$

onde: r_m é a taxa da reação, modificada pela presença de água.

λ representa a cobertura de sítios ativos, e é dado por:

$$\lambda = \frac{\sum_j k_j P_j}{1 + \sum_j k_j P_j} \quad (6.17)$$

Se essa expressão é aplicada somente para adsorção de água, então:

$$(1 - \lambda) = \frac{1}{1 + K_w P_D}$$

onde K_w é a constante de equilíbrio de adsorção de água.

O grande excesso de água na alimentação permite fazer a consideração de que a pressão parcial de água, durante a reação, é constante e igual à pressão parcial inicial de água na alimentação, e a equação 6.16, torna-se:

$$r_m = \frac{[2k_1k_2(1-x)(Ro-0.5x)].P/\gamma}{k_1(1-x)+2k_2(Ro-0.5x)+K_3k_4x(x+Ra).P/\gamma+k_1K_3x(1-x).P/\gamma} \left[\frac{1}{1+K_wP_D} \right] \quad (6.18)$$

A pressão parcial de água na alimentação é dada por:

$$P_D = \frac{Ra}{1 + Ra + Ro} P \quad (6.19)$$

6.4. - Determinação de parâmetros:

Segundo a equação de balanço de massa para reator tubular catalítico heterogêneo,

$$\frac{W}{F_o} = \frac{1}{1 + Ro + Ra} \int_0^x \frac{dx}{(-r_m)} \quad (6.20)$$

Invertendo a expressão (6.18), substituindo em (6.20) e resolvendo a integral:

$$\frac{W}{F} = \frac{1}{a} \{ [1+k_w P_w] \cdot \{ c_1 [-(R_0+a) \ln(1-0.5x/R_0) - 0.5x] + c_2 [-(0.5+a) \ln(1-x) - 0.5x] + c_3 [((1+R_0) \ln(1-x))/(0.5-R_0) + (2R_0 R_0 + 4 R_0^2) \ln(R_0/(R_0-0.5x))/(0.5-R_0) + 2x] + c_4 [-2 R_0 \ln(1-R_0/0.5x) - x] \} \} \quad (6.21)$$

onde: $a = 1+R_0+R_a$

$P = 1 \text{ atm}$

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

A determinação dos parâmetros c_1, c_2, c_3 e c_4 foi realizada pelo método de otimização simplex de Nelder e Mead.

6.5 - O método de otimização simplex no ajuste de funções:

Embora a palavra “otimização” seja muitas vezes literalmente tomada como fazer algo “perfeito”, na prática ela normalmente significa fazer algo ativo, na busca de uma série de condições, de tal maneira que o melhor resultado de uma dada situação seja alcançado. Trata-se de uma atividade de otimização, o ajuste de dados experimentais para um determinado modelo matemático, na procura de resultados teóricos, o mais próximo possível dos valores experimentais. Uma imensa literatura sobre métodos para obter estimadores de mínimos quadrados ou de mínima variância é disponível [35,36]. O método de otimização simplex de Nelder e Mead é um procedimento usado na solução de muitos problemas de engenharia, incluindo o ajuste

de funções para determinação de parâmetros cinéticos, usando vários critérios de minimização[36].

Seja o modelo representado pela equação 6.21 da forma $W/F=f(x,R_0,k)$, onde k é o vetor dos parâmetros. A determinação desses parâmetros, para cada temperatura, foi realizada usando dados obtidos na tabela 5.3, e pela minimização de uma função, chamada função objetivo, dada por:

$$f = \left(\frac{(W/F_0)_{\text{calc.}} - (W/F_0)_{\text{exp.}}}{(W/F_0)_{\text{exp.}}} \right)^2 \quad (6.22)$$

onde:

$(W/F_0)_{\text{calc.}}$ - valor de tempo espacial modificado, calculado pelo modelo proposto.

$(W/F_0)_{\text{exp.}}$ - valor de tempo espacial modificado, medido experimentalmente

Fez-se uso da variável W/F_0 na função objetivo, por esta apresentar maiores erros experimentais do que os valores de conversão.

Capítulo VII

Resultados experimentais e discussão

Neste capítulo, são analisadas as observações sobre a isotermicidade do leito catalítico, atividade e seletividade do catalisador. São apresentados e discutidos os valores obtidos para as constantes da taxa da reação e de equilíbrio de adsorção, nas temperaturas de 235, 245, 255 e 260°C. Também são apresentados e discutidos os resultados obtidos sobre o efeito da água na separação dos produtos e adequação do modelo proposto aos dados experimentais, mediante comparação estatística entre os valores obtidos pelo modelo e aqueles obtidos experimentalmente. Todas as tabelas e gráficos citados neste capítulo encontram-se nos apêndices A e B, respectivamente.

7.1 - Isotermicidade do reator

As variações de temperatura verificadas nunca foram superiores a 1,6% da maior temperatura utilizada, para cada caso. O maior gradiente ocorreu a 260°C, com $\Delta T = 4^\circ\text{C}$, para toda a faixa de R_o usada e com R_a aproximadamente 15,0. Esses resultados induziram à consideração de isotermicidade do reator.

7.2. - Atividade e seletividade do catalisador

O catalisador mostrou-se estável por 960 horas de uso contínuo, período em que foram coletados os dados experimentais. A estabilidade do catalisador foi comprovada, através da repetição de uma condição, escolhida aleatoriamente, durante o período de coleta de dados.

A programação para coleta de dados visou também evitar o aparecimento de reações laterais. Na faixa de temperatura de 235 a 255°C, seletividade total etanol para acetaldeído foi observada. Na temperatura de 260°C, houve ocorrência de quantidades desprezíveis de um único subproduto, somente para valores de W/F acima de 6,85 g.cat.xmin./NI mist. reag.. Acima de 260°C, foram formadas quantidades consideráveis de outros produtos, para toda a faixa de valores de W/F₀. A reação com reator em branco foi testada em atmosfera de nitrogênio, não sendo observado nenhum tipo de reação até 285°C.

7.4. Modelo de reação:

Os dados experimentais obtidos nas temperaturas de 235, 245, 255 e 260°C, mostrados na tabela 5.3, são apresentados nas figuras 7,2 à 7,5.. A adequação do modelo a esses dados, é confirmada pelos desvios relativos a cada par de valores de W/F₀ calculado e W/F₀ experimental, dados pela fórmula abaixo, através da qual obteve-se desvio máximo de 8.5%.

$$\sigma = \frac{(W / F)_{\text{exp.}} - (W / F)_{\text{calc.}}}{(W / F)_{\text{exp.}}} \cdot 100$$

Um gráfico de $(W/F_0)_{\text{calc.}}$ versus $(W/F_0)_{\text{exp.}}$ é plotado na figura 7.6, mostrando os valores de $(W/F_0)_{\text{calc.}}$ dentro de uma margem de erro de $\pm 10\%$ do valor experimental. Contudo vale ressaltar que a validade do modelo é restrita para as condições experimentais dadas na tabela 5.2, onde obtém-se regime isotérmico e ausência de reações secundárias.

7.5 - Estimativa de parâmetros:

As constantes de velocidade k_1 , k_2 e k_4 , e as constantes de equilíbrio de adsorção obtidas, K_3 e K_w , são mostradas na tabela 7.1., juntamente com os coeficientes de determinação de cada reta obtida no gráfico de Arrhenius (figura 7.7). A relação da temperatura com as constantes de velocidade das etapas 1, 2 e 4 seguem a lei de Arrhenius, dada por:

$$k_i = k_i^{\circ} \exp(E_i / (RTA)) \quad (7.1)$$

onde k_i° é o fator de frequência da etapa i , E_i representa a energia de ativação da etapa i , R é a constante universal dos gases e TA a temperatura absoluta. Para as constantes de equilíbrio de adsorção obtidas, K_3 e K_w , a influência da temperatura é dada por:

$$K_e = K_e^{\circ} \exp(-\Delta H_e / (RTA)) \quad (7.2)$$

onde K_e° é a razão de fatores de frequência e ΔH_e a entalpia de adsorção das etapas de equilíbrio.

Os valores de k_i° , K_e° , E_i e ΔH_e foram determinados pela linearização das equações (7.1) e (7.2), obtendo-se gráficos de $\ln k_i$ e $\ln K_e$ versus o inverso da temperatura. Esses gráficos fornecem os valores dos fatores de frequência, energia de ativação e entalpia de adsorção, através dos coeficientes lineares e angulares da reta obtida, valores esses que são mostrados na tabela 7.2. Os gráficos de Arrhenius podem ser vistos na figura 7.7..

7.5.1. - Discussão dos resultados obtidos:

Dentro das condições de operação usadas, o modelo de reação proposto e a taxa da reação resultante mostraram ser satisfatoriamente representativos dos dados coletados. A figura 7.6 confirma a validade do modelo, desde que a totalidade dos valores calculados situam-se dentro de uma margem de erro de $\pm 10\%$ em relação aos valores experimentais.

A figura 7.7 mostra a concordância dos parâmetros k_1 , k_2 , K_3 e k_4 , do modelo proposto, com a equação de Arrhenius. A linearidade obtida em relação a cada parâmetro indica que o catalisador não sofre mudanças estruturais devidas a efeitos térmicos, variação da razão molar oxigênio-etanol e adição de água à alimentação. Ainda, a figura 7.7 confirma que os dados experimentais foram obtidos, em regime cinético, numa região livre de efeitos difusivos.

As etapas 1 e 2 possuem as menores energias de ativação, sendo encontrados valores muito próximos, como mostra o paralelismo da retas da figura 7.7..

A tabela 7.3 mostra os valores das energias de ativação e calor de adsorção para as etapas 1, 2, 3 e 4, obtidas no trabalho de Maciel, com etanol anidro, comparados com dados obtidos neste trabalho, na presença de água. A tabela 7.3 permite verificar a concordância desses valores, confirmando a validade da representação de água na modificação da equação da taxa da reação.

A variação do parâmetro K_3 com a temperatura é concordante com a proporcionalidade $K_3 \propto \exp(-\Delta H/RT)$. Esse comportamento é típico de reações exotérmicas, indicando a coerência com o modelo proposto.

A diminuição de K_w com o aumento da temperatura, mostra a exotermicidade da etapa de adsorção de água.

As figuras 7.2 a 7.5 indicam que maiores conversões podem ser obtidas, aumentando-se a concentração de oxigênio e o tempo espacial modificado, pois o aumento da temperatura não permite a isotermicidade do leito e conduz à formação de produtos secundários.

Um marcante efeito inibidor, causado pela adição de água à alimentação sobre a taxa da reação, é observado através da figura 7.9. Neste gráfico, são plotadas simultaneamente as curvas que resultam em maiores conversões de acetaldeído, tanto utilizando etanol anidro, quanto com adição de água na alimentação. É visto que água inibe a formação de acetaldeído. Entretanto, é observado que esse efeito pode ser parcialmente compensado pela elevação da temperatura da reação, especialmente para valores mais elevados de W/F_0 , uma vez que a presença de água aumenta o limite máximo de temperatura no qual ocorre o aparecimento de produtos secundários. Também existe a possibilidade de aumento do tempo espacial modificado, nas reações conduzidas na presença de água, podendo-se atingir níveis de conversão próximos aos obtidos com etanol anidro.

7.6 - Análise e discussão sobre o efeito da água na separação de VOC (Compostos Orgânicos Voláteis):

O processo industrial de produção de acetaldeído, via oxidação, utiliza etanol anidro e ar como reagentes, catalisador de prata, opera em temperatura de aproximadamente 500°C e conversão de etanol em torno de 50%. Nesse processo, a separação de acetaldeído da corrente efluente do reator é realizada, enviando-se os produtos para um condensador, seguido de lavagem em torres de absorção, utilizando

água como fluido absorvente, a 8°C. Após lavagem, a fase vapor é liberada para atmosfera.

Uma melhoria desse processo foi realizada utilizando catalisador de Fe-Mo, resultando em conversões acima de 90%, na faixa de temperatura de 180 a 240°C. [1,2].

Simulações de um condensador e torre de absorção foram realizadas com simulador HYSIM, visando comparar dois processos: um com substituição de N₂ por água na alimentação¹ e outro com ar². Verificou-se que para o processo 2, a lavagem necessita ser realizada a 8°C, para emissão de 1ppm em massa de acetaldeído na fase vapor, enquanto no processo 1, a lavagem pode ser realizada à 25°C e o oxigênio pode ser reciclado com menos de 10 ppm em massa de acetaldeído. Assim, na ausência de nitrogênio, não há necessidade de um processo de refrigeração da água de lavagem a ser admitida na torre de absorção, acarretando menor custo para separação de VOC.

As quantidades de água de lavagem em Kg de acetaldeído/Kg de água são para os processos 1 e 2, aproximadamente 0,0129 e 0,0056, respectivamente. Esses resultados sugerem que o estabelecimento de um reciclo de oxigênio poderá reduzir a quantidade de água envolvida na destilação da fase líquida, efluente da torre de absorção, com economia de vapor no processo de separação de VOC.

¹ processo utilizando oxigênio e etanol diluído em água, como reagentes

² processo utilizando nitrogênio, oxigênio e etanol anidro, como reagentes

Capítulo VIII

Conclusões e sugestões

8.1. - Conclusões:

A instalação experimental montada mostrou-se conveniente para o processo estudado, uma vez que todas as variáveis do processo puderam ser facilmente controladas.

A forma, as dimensões do reator e da partícula, o uso de forno elétrico provido de agitação e a adição de diluentes ao leito catalítico propiciaram a isotermicidade do reator, com variação máxima de 4°C ao longo do leito catalítico, na maior temperatura usada.

O tamanho da partícula e a velocidade da mistura reagente escolhidos foram adequados para conduzir a reação em regime cinético, livre de efeitos difusivos.

A linearidade da equação de Arrhenius confirma as observações acima.

O modelo de reação proposto mostrou-se satisfatoriamente representativo dos dados coletados, com as variáveis calculadas pelo modelo apresentando erros dentro de uma faixa de $\pm 10\%$ dos valores experimentais.

Os valores obtidos para as energias de ativação das etapas 1, 2 e 4 do modelo proposto, e a entalpia de adsorção para a etapa 3 de equilíbrio situaram-se dentro da mesma ordem de grandeza dos valores encontrados para a reação conduzida com etanol anidro, mostrando que a modificação da taxa da reação pela presença de água foi corretamente representada.

O comportamento das constantes k_1 , k_2 , K_3 , k_4 e K_w mostraram-se compatíveis com a teoria de Arrhenius, sendo o comportamento das constantes de equilíbrio concordante com a exotermicidade da reação de oxidação.

Um forte efeito inibidor da água sobre a taxa da reação foi observado, em decorrência do alto grau de cobertura de sítios ativos pelas moléculas de água adsorvidas. Entretanto, a seletividade foi aumentada pela presença da água, podendo-se conduzir a reação até 260°C, na ausência de produtos secundários. Nessa temperatura, conversão acima de 80% de etanol em acetaldeído foi obtida. Os resultados mostraram também fortes evidências de que pode-se atingir maiores conversões, aumentando-se a faixa de valores de W/F_0 .

Com a substituição de nitrogênio por água na alimentação, acetaldeído pode ser separado da corrente efluente do reator, através de lavagem com água a 25°C. É possível reciclar oxigênio, com aproximadamente 10 ppm em massa de acetaldeído, e reduzir a quantidade de água envolvida, no processo de destilação.

8.2. - Sugestões:

Dando continuidade ao estudo da oxidação catalítica de etanol para acetaldeído sobre catalisador de ferro-molibdênio, na presença de água, estudos adicionais merecem ser realizados, tendo em vista a alta atividade e seletividade apresentada por este tipo de catalisador, e a eficiência da adição da água na remoção de calor e na redução da poluição atmosférica, ainda na fonte.

Os resultados evidenciam, que conversões acima de 80% podem ser obtidas, explorando-se maior faixa de valores W/F_0 e de razões molares de oxigênio-etanol.

Devido ao efeito inibidor causado pela adição de água à alimentação, maiores conversões podem ser atingidas, através da busca do limite inferior de R_a , no qual consiga-se manter a isothermicidade do reator.

O processo realizado com substituição de oxigênio por água na alimentação, faz uso de oxigênio puro, com menores conversões de etanol, quando comparado com o processo realizado com etanol anidro. Entretanto tem a vantagem de

permitir o reciclo de oxigênio para a alimentação, e propiciar economia no processo de destilação. Portanto, uma análise de custo-benefício merece ser realizada.

Devido às vantagens proporcionadas pelo uso do catalisador de Fe-Mo, a reação merece ser estudada em planta piloto, considerando os efeitos da transferência de massa e de calor e reduzindo riscos de “scale up” para reator industrial.

Síntese do catalisador de Fe-Mo, com maior excesso de Fe^{+3} , na tentativa de aumentar a fração de sítios ativos.

Apêndice A

Tabela 7.1 - Constantes da taxa da reação e constantes de equilíbrio de adsorção, para o processo de oxidação catalítica de etanol para acetaldeído, com a diluição dos reagentes com água.

T (°C)	k_1	k_2	K_3	k_4	K_w
235	0.0825	0.0101	8.889E-3	0.036E-3	0.276E-4
245	0.1403	0.0214	7.726E-3	0.127E-3	0.231E-4
255	0.2487	0.0352	6.459E-3	0.311E-3	0.194E-4
265	0.3149	0.0472	5.695E-3	0.497E-3	0.163E-4

k_1 , k_2 e k_4 - constantes de velocidade das etapas 1, 2 e 4.

K_3 - constante de equilíbrio de adsorção de etanol para acetaldeído

K_w - constante de equilíbrio de adsorção de água.

Tabela 7.2 - Fatores de frequência, Energia de ativação e entalpia de adsorção para o modelo proposto na tabela 4.1.

etapas do modelo	Fator de frequência	Energia de ativação(cal/mol)	Entalpia de adsorção(cal/mol)	Coef. de determin.
1	2.815E+11	2.914E+4	-----	0.999
2	1.148E+12	3.262E+4	-----	0.993
3	7.920E-7	-----	-9430.1	0.988
4	4.371E+19	5.591E+4	-----	0.995
*5	1.000E-9	-----	-10892.9	0.980

* etapa de equilíbrio de adsorção de água

Tabela 7.3 - Comparação de parâmetros físico-químicos obtidos para a reação de oxidação catalítica de etanol para acetaldeído, utilizando etanol anidro e com diluição dos reagentes com água

	modelo utilizado na ausência de água		modelo utilizado na presença de água	
	Ea (cal/mol)	ΔH (cal/mol)	Ea (cal/mol)	ΔH (cal/mol)
k_1	1.5746E+4	-----	2.914E+4	-----
k_2	2.17943E+4	-----	3.262E+4	-----
K_3	-----	-9347	-----	-9430.1
k_4	1.3674E+4	-----	5.591E+4	-----

Apêndice B

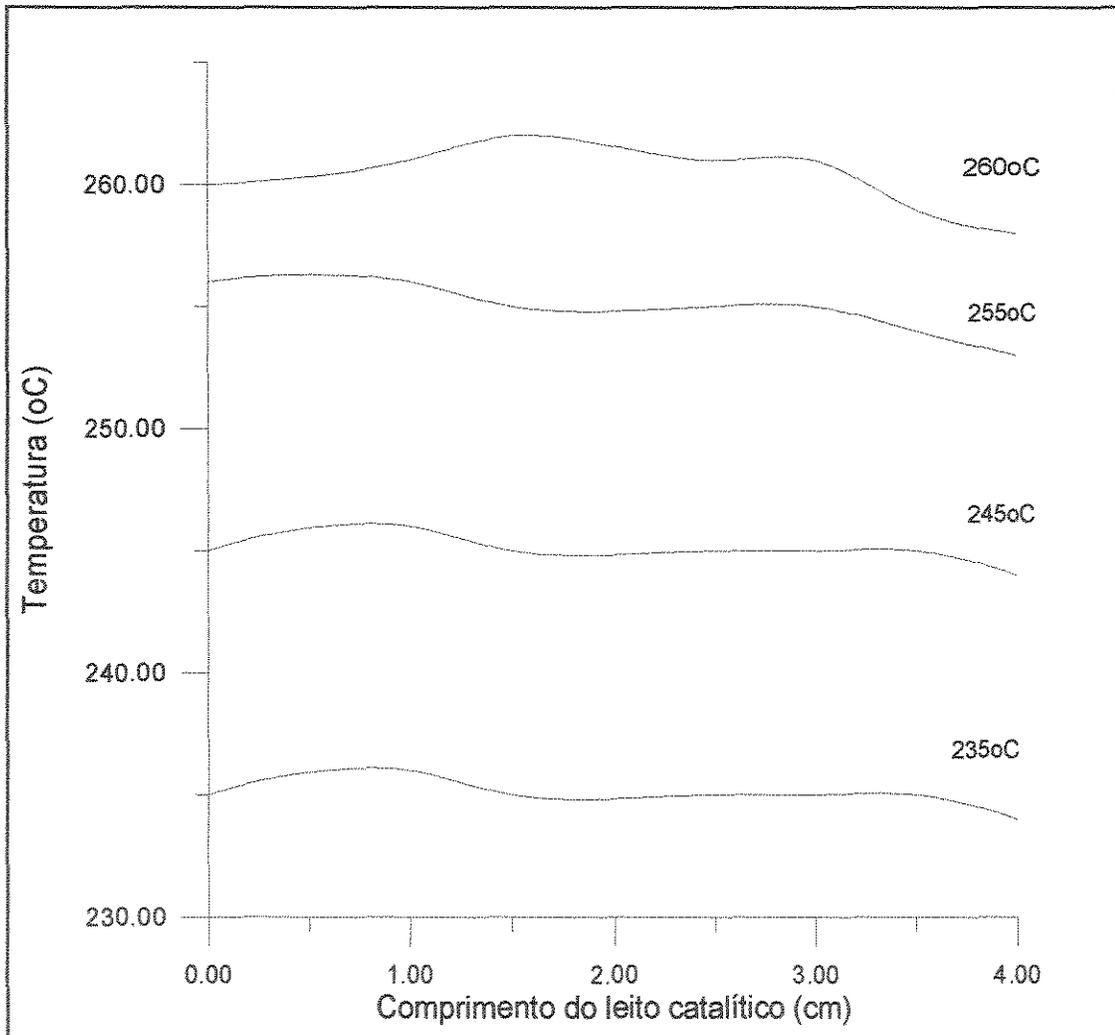


Figura 7.1 -Perfil de Temperatura ao longo do leito catalítico

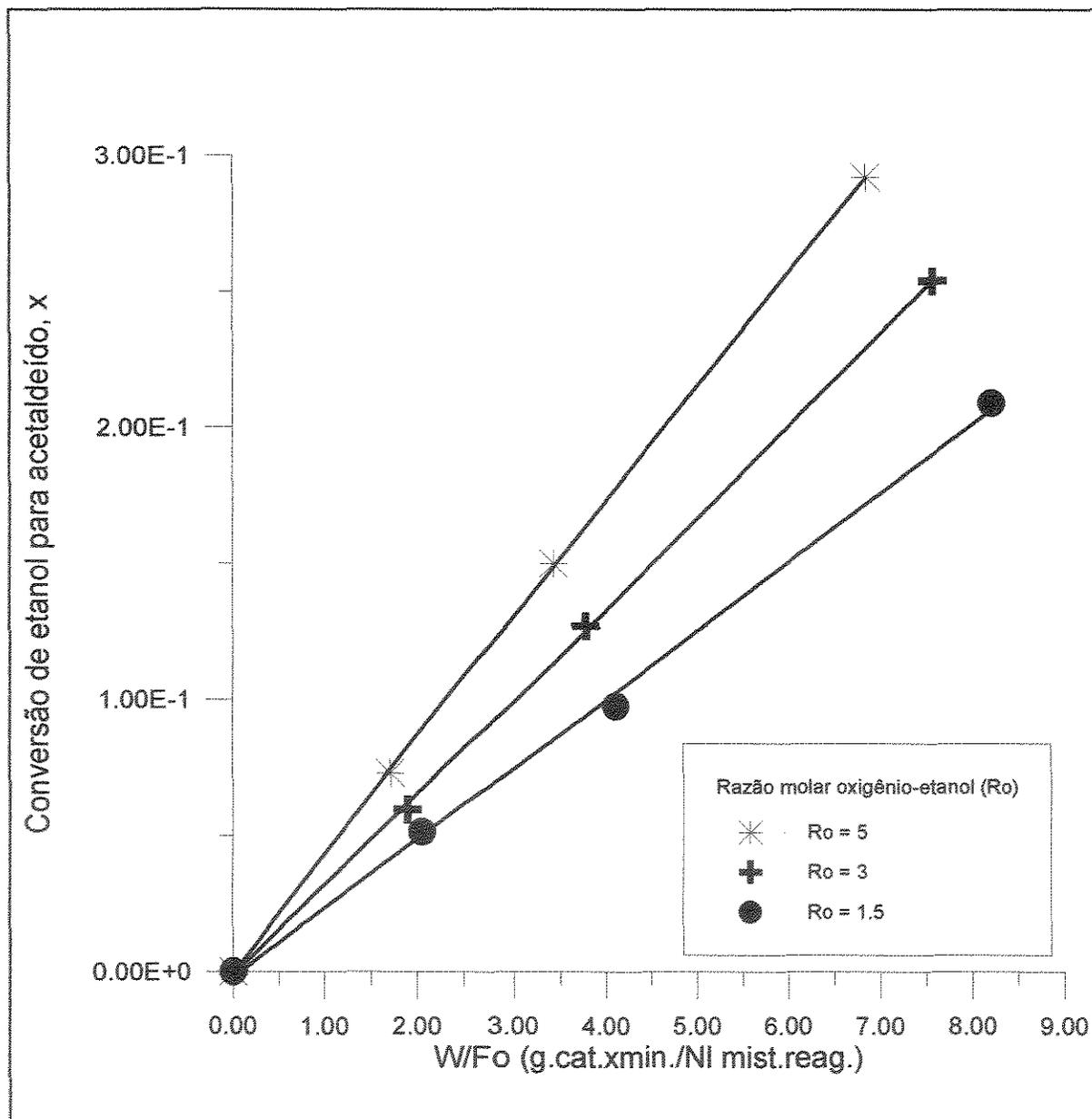


Figura 7.2 - Conversão de etanol versus W/F_0 à 235°C

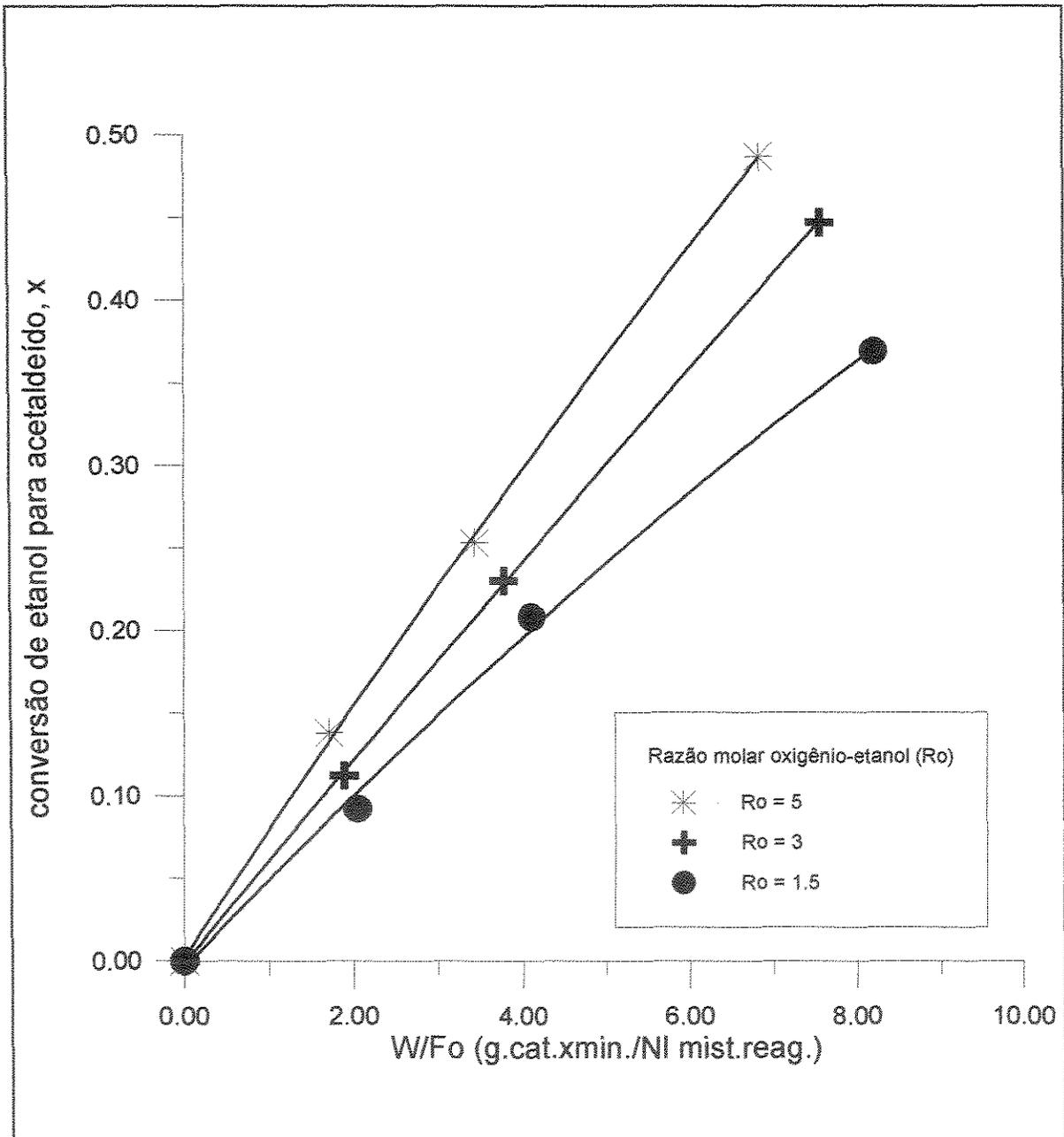


Figura 7.3 - Conversão total de etanol versus W/F_0 à 245°C

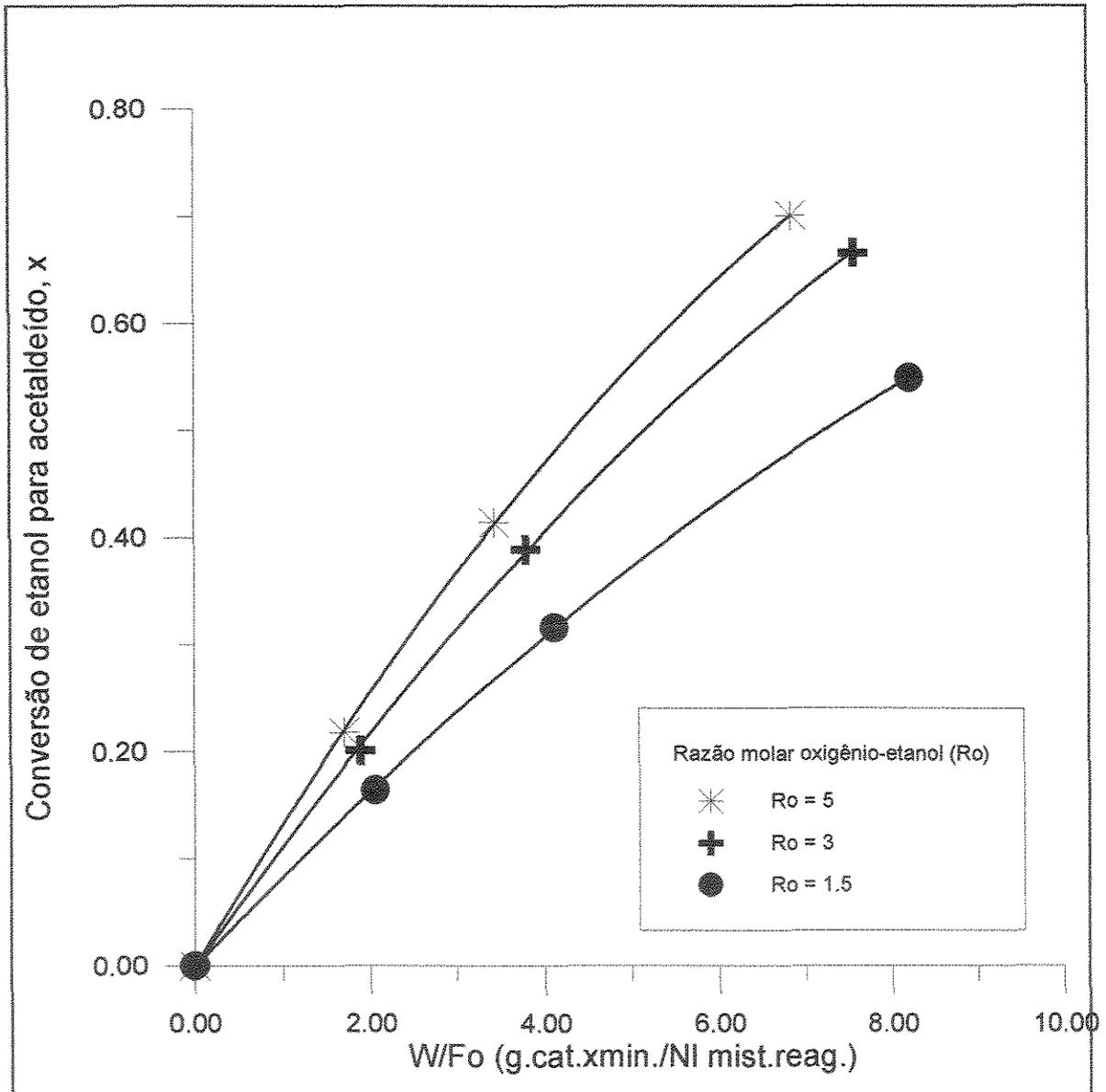


Figura 7.4 - Conversão total de etanol versus W/F_o à 255°C

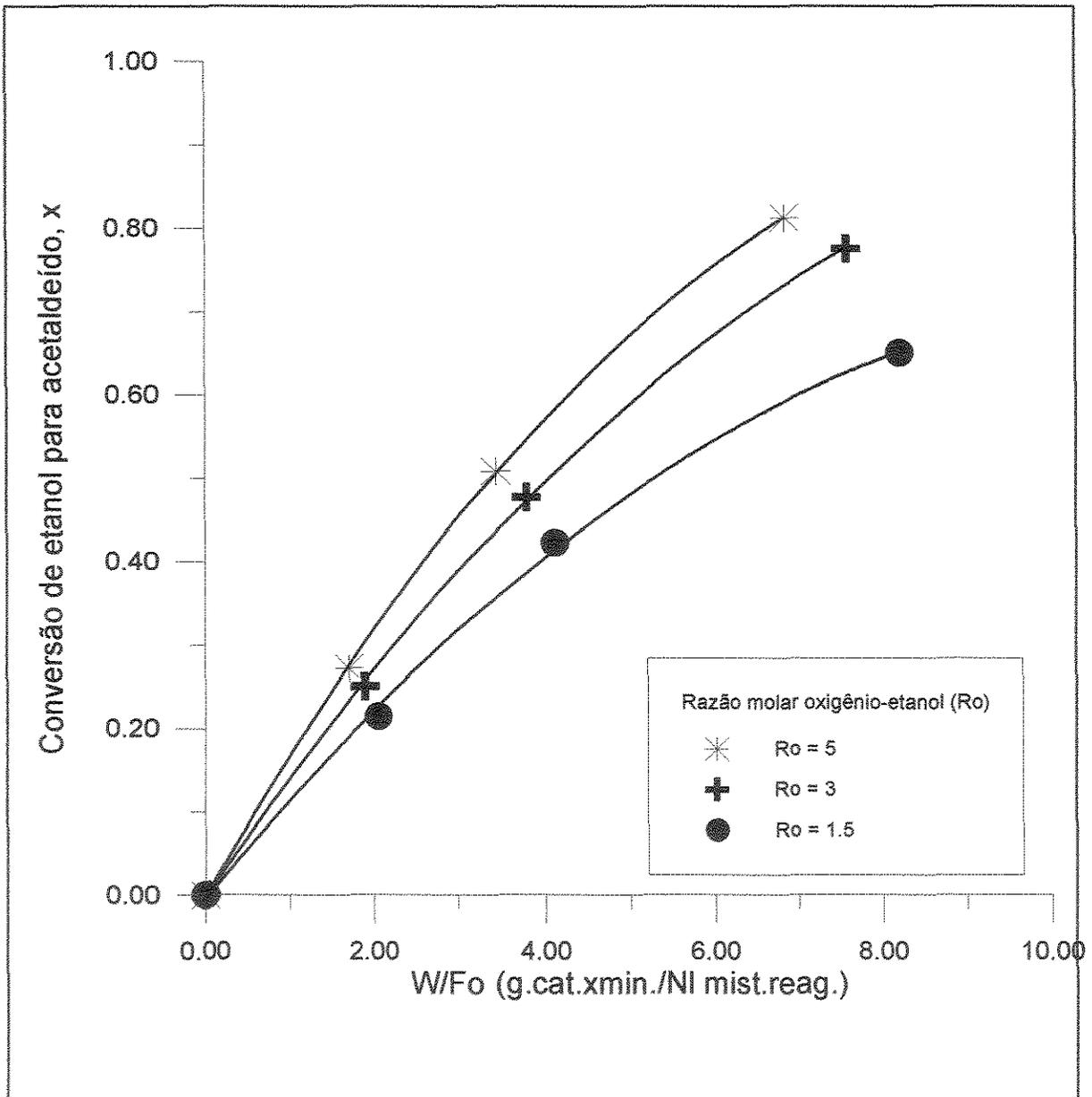


Figura 7.5 - Conversão total de etanol versus W/F_0 à 260°C

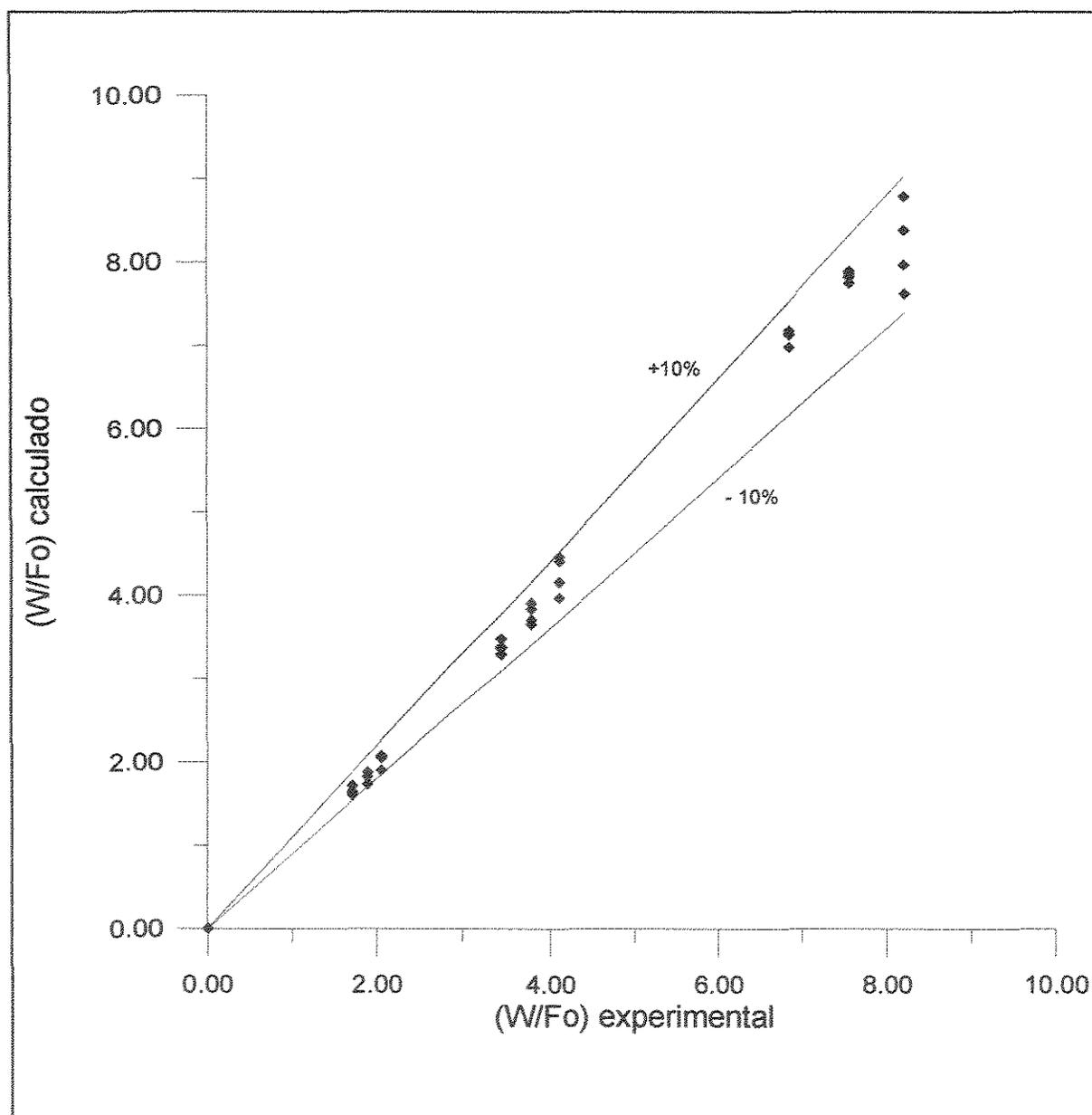


Figura 7.6 - Desvios de W/F_0 calculados pelo modelo versus W/F_0 experimental

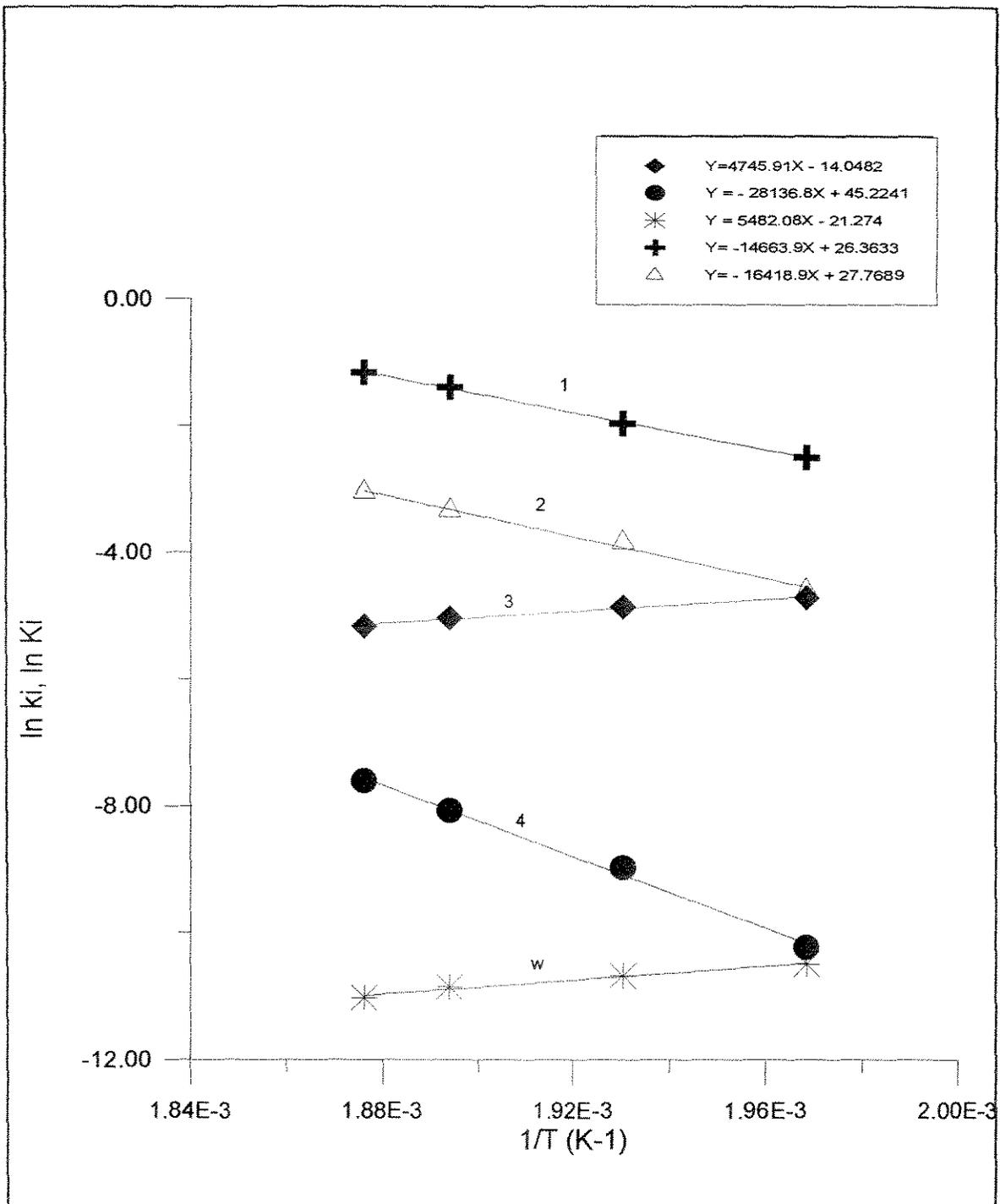


Figura 7.7 -Gráfico de Arrhenius para k_1 , k_2 , K_3 , k_4 e K_w

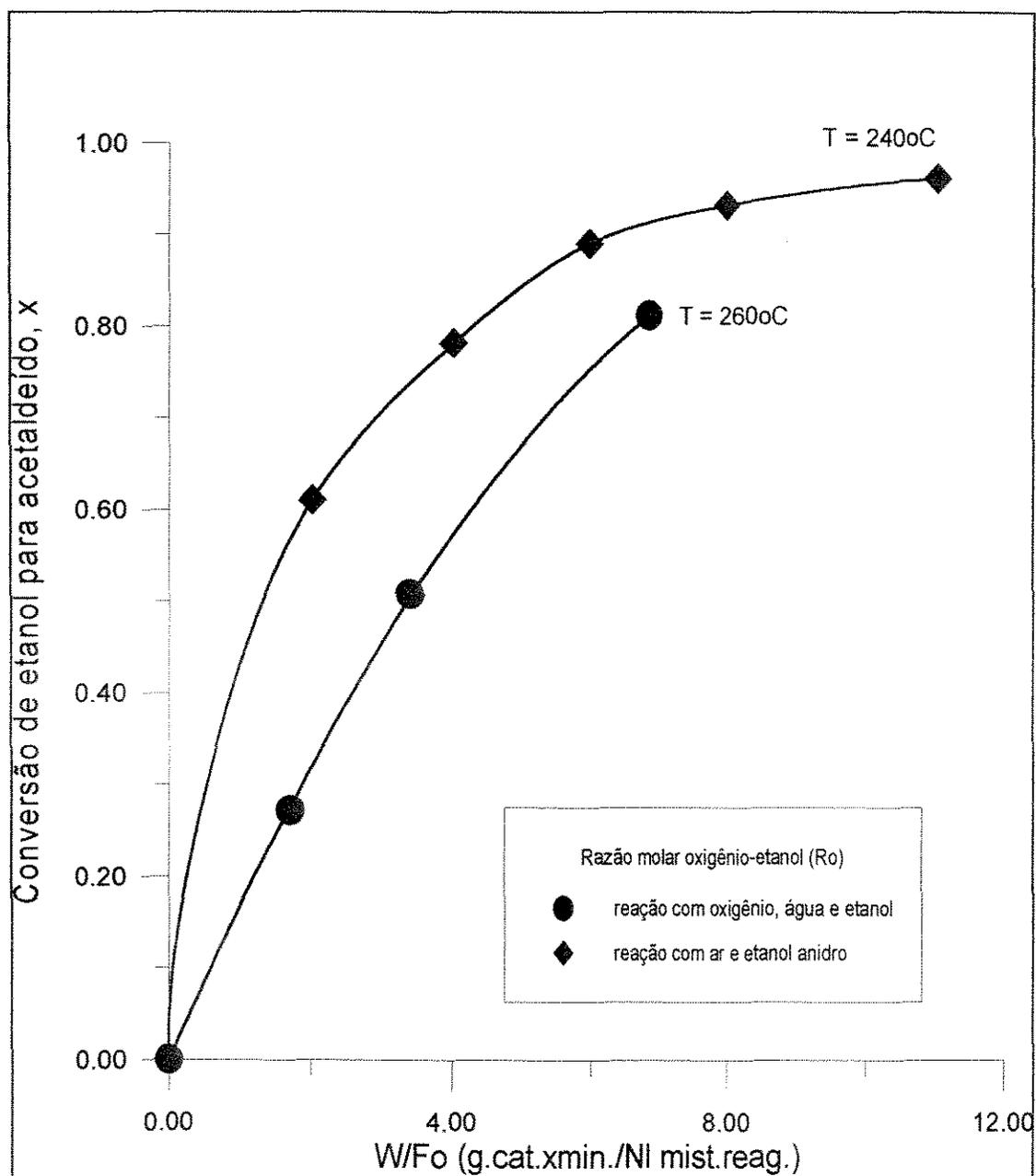


Figura 7.8 - Gráfico comparativo do efeito inibidor causado pela presença de água

Apêndice C

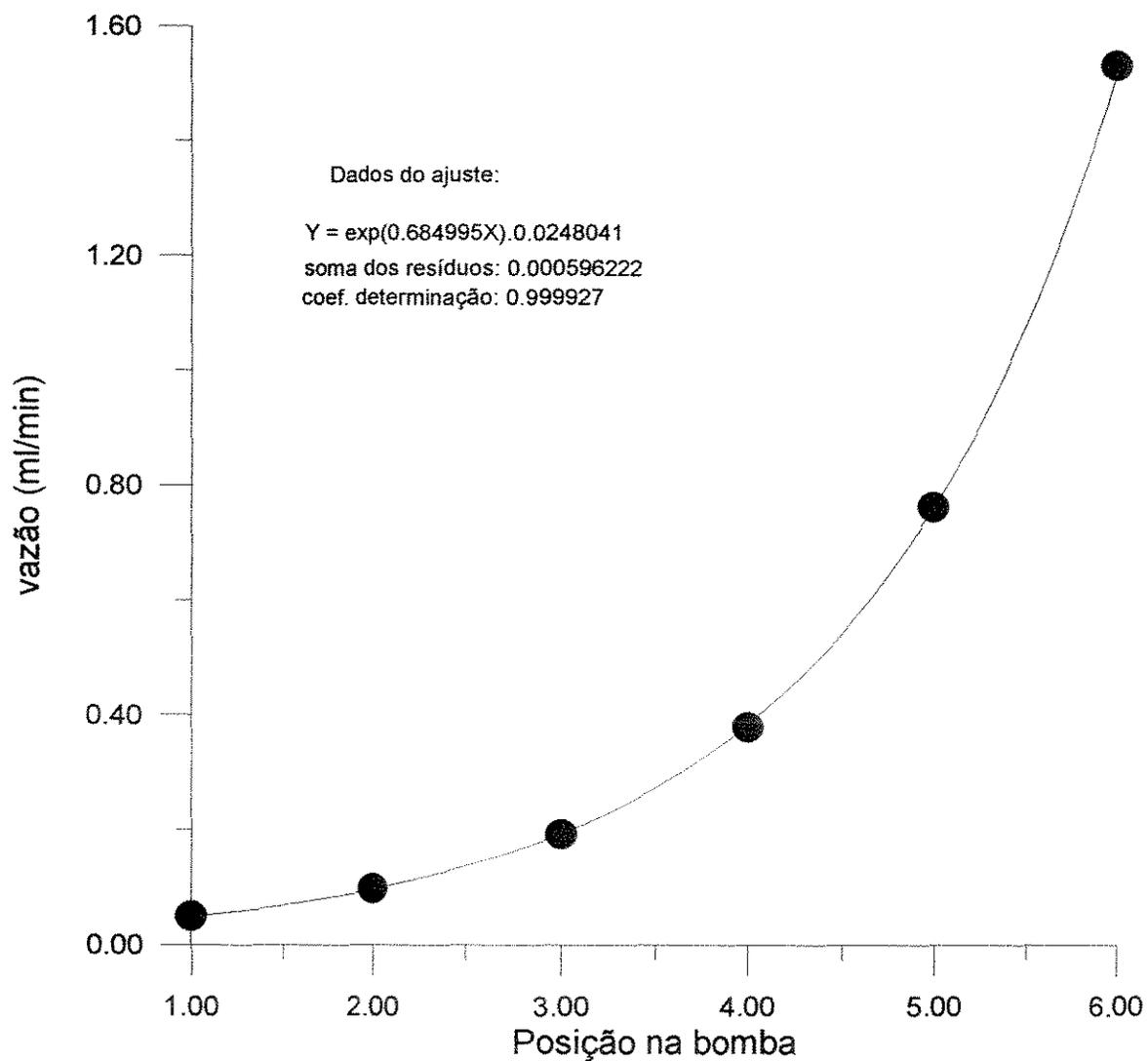


Figura 5.1 - Curva de calibração da bomba de infusão da mistura etanol - água

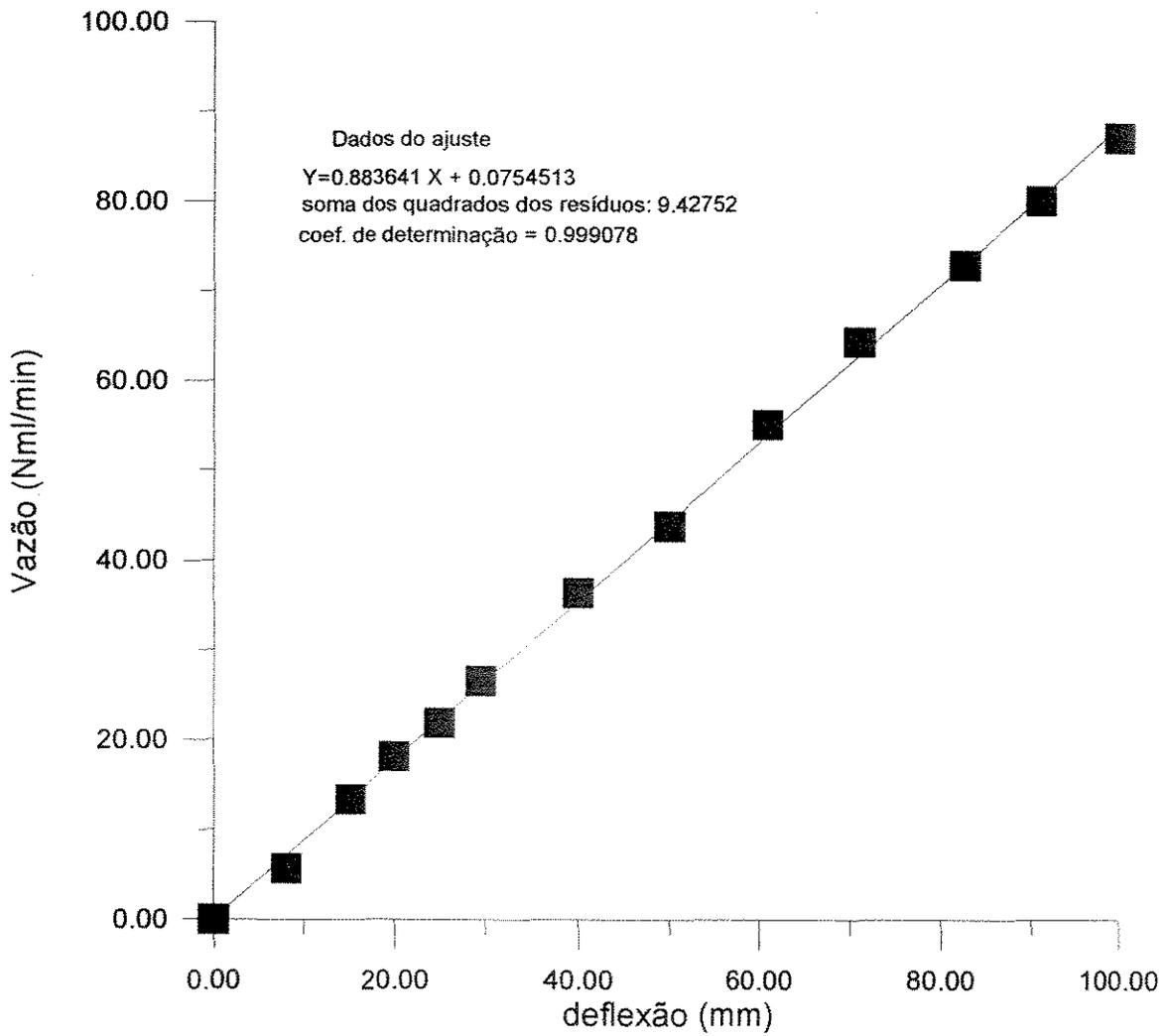


Figura 5.2 - Curva de calibração para oxigênio

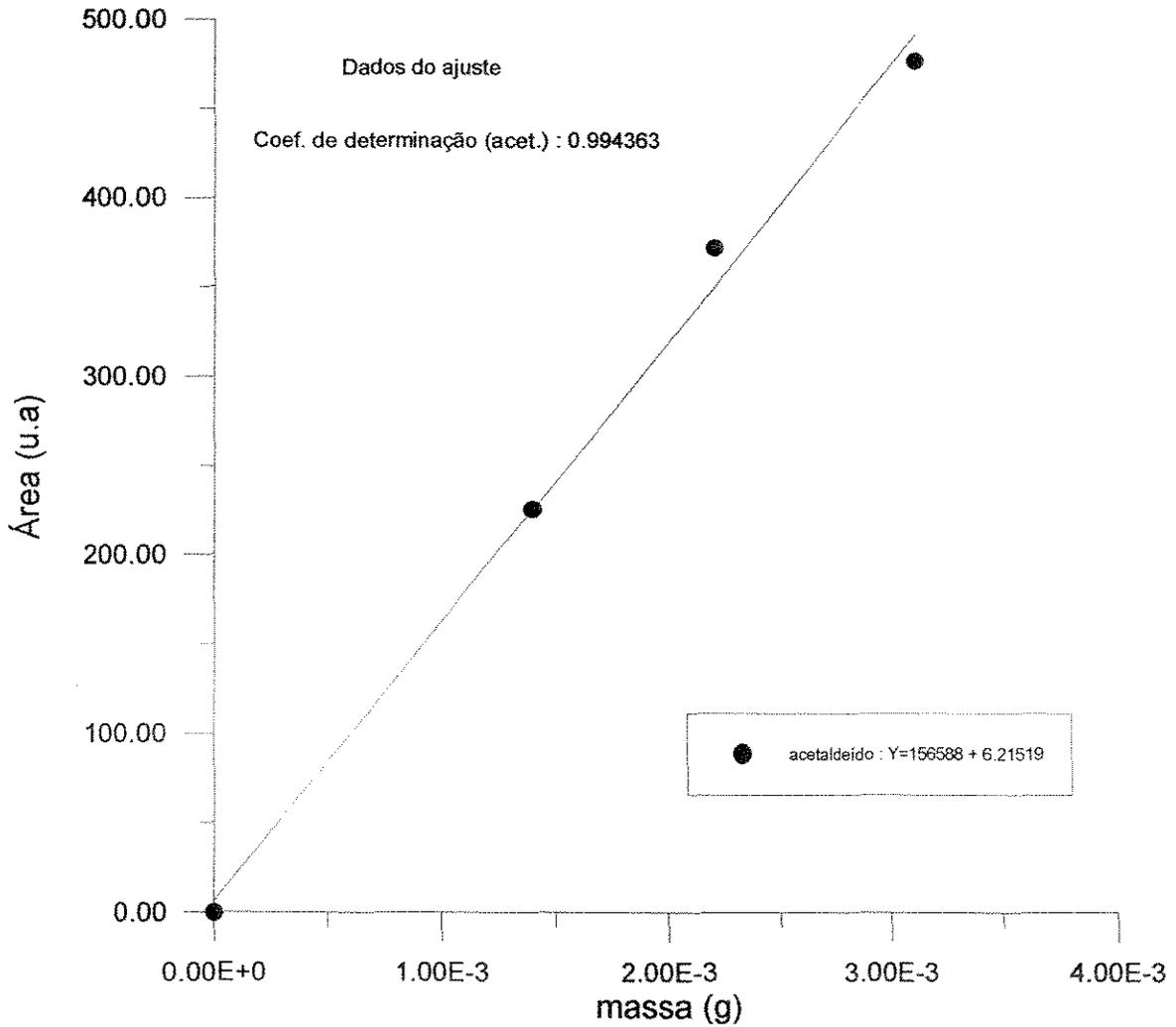


Figura 5.3 - Curva de calibração para acetaldeído, pelo método por padronização e externa

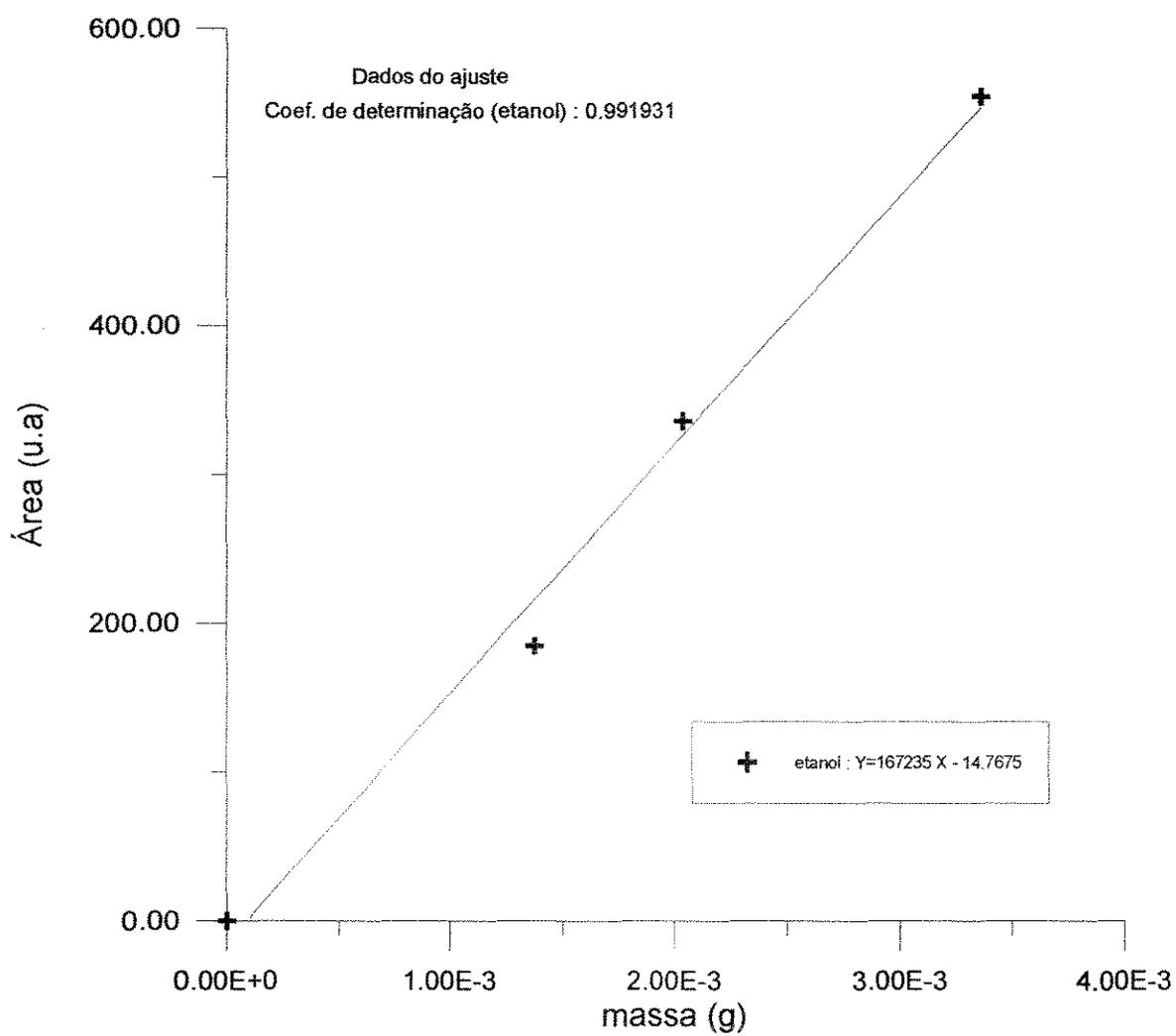


Figura 5.4 - Curva de calibração para etanol, pelo método por padronização externa

Anexo A

Algoritmo de Nelder e Mead

O algoritmo de Nelder e Mead procede, através das etapas descritas abaixo:

- 1) Um ponto inicial C_1 é selecionado.
- 2) O simplex inicial é construído, consistindo do ponto inicial e pontos adicionais, calculados através da equação abaixo:

$$C_j = C_1 + \varepsilon_j, \quad j = 2, 3, \dots, N+1$$

onde: ε_j , pode ser encontrado na tabela apresentada em [35].

N: é o número total de variáveis.

- 3) Uma vez formado o simplex, a função objetivo é determinada em cada ponto.

O pior ponto (mais alto valor da função objetivo), é substituído por um novo ponto. Três operações são usadas: reflexão, contração e expansão. Primeiro, um ponto refletido é alocado, como segue:

$$C_{ij \text{ (refletido)}} = C_{i,c} + \alpha(C_{i,c} - C_{ij \text{ (pior)}})$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

$C_{i,c}$ são as coordenadas do centróide de todos os pontos excluindo o pior ponto, e são calculados conforme [35].

4) Se o ponto refletido tem o pior valor da função objetivo de todos os pontos correntes, então, um ponto de contração é alocado como segue:

$$C_{ij}(\text{contração}) = C_{i,c} - \beta (C_{i,c} - C_{ij}(\text{refletido}))$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

A função objetivo é então estimada no ponto de contração. Se um melhoramento é atingido, o processo é reiniciado. Caso contrário, os pontos são movidos até metade da distância através do melhor ponto:

$$C_{ij}(\text{novos}) = (C_{ij}(\text{melhor}) + C_{ij}(\text{velho})) / 2$$

$$i = 1, 2, \dots, N$$

O processo é então reiniciado.

5) Se o ponto refletido calculado na etapa 3, é o melhor ponto, então calcula-se um ponto de expansão, como mostrado à seguir:

$$C_{ij}(\text{expansão}) = C_{i,c} + \gamma (C_{ij}(\text{refletido}) - C_{i,c})$$

$$i = 1, 2, \dots, N,$$

e γ é uma constante positiva.

Se o ponto de expansão, é um melhoramento do ponto refletido, o ponto refletido é substituído pelo ponto de expansão, e o processo é reiniciado. Caso contrário, o ponto refletido é mantido, e o processo reiniciado.

6) O procedimento é terminado, quando o critério de convergência é satisfeito, ou um número específico de iterações for excedido.

Um fluxograma e programa deste procedimento é visto em [35].

Referências Bibliográficas

- [1] - Maciel, R.F.. “Oxidação catalítica de etanol à acetaldeído sobre catalisador de óxido de ferro-molibdênio”. *Tese de mestrado*. UNICAMP - FEQ/DPQ. Jul. 1985.
- [2] - Volf, C.F.B.. “Estudo da influência da diluição dos reagentes com água na oxidação de etanol à acetaldeído sobre catalisador de ferro-molibdênio”. *Tese de mestrado*. UNICAMP - FEQ/DPQ. Nov. 1988.
- [3] - Hayes, E.R.. “Acetaldehyde” in: Kirk, R.E. & Othmer, D.F.. *Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology*. 2 rev. ed. New York, Interscience, Wiley, 1963 v.1, p. 77-93.
- [4] - McKetta, J.J., Cunningham, W. & Dekker M.. “Acetaldehyde” in: *Encyclopedia of chemical processing and design*. New York, 1976.
- [5] - “The column” in: *HYSIM user’s guide version 1.50*. Hyprotech Ltd.. Canadian, 1991.
- [6] - *Associação Brasileira de Normas Técnicas*. “NBR 10004 - Resíduos Sólidos”. Apêndice D, listagem nº4 e Anexo F, listagem nº6.

- [7] - Michels, R.L., Keyes, B.D.. "Vapor-phase partial oxidation of ethyl alcohol ". *Industrial and Engineering Chemistry*. 34 (2): p. 138-146, feb. 1942.
- [8] - Faith L.W., Keyes B.D.. "Catalytic partial oxidation of alcohols in the vapor phase - III ". *Industrial and Engineering Chemistry*. 23 (1): p. 1250-1253, nov. 1931.
- [9] - Day, A.R.. "Catalytic Oxidation of ethil-alcohol ". *Journal of physical chemistry*. 35: p. 3272-3279, 1931.
- [10] - Simington, R., Adkins, H.. "The catalytic oxidation with air of ethyl, isopropyl and n-butyl alcohols". *Journal American Chem. Society*. 50: p. 1449-1459, feb. 1928.
- [11] - Wachs, E., Madix, J.. "The oxidation of ethanol on Cu(110) and Ag(110) catalysts". *Application of surface Science*. 1: p. 303-328, 1978.
- [12] - Choudhurt, K.A., Gupt, S.P., & Roy C.N.. "Vapour phase oxidation of ethanol to acetaldehyde over silver catalyst: a rate study". *Indian Journal of Technology*. 11: p. 342-346, aug. 1972.
- [13] - Moura, J.C.. "Oxidação de etanol à acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado". *Tese de doutorado*. UNICAMP - FEQ/DPQ, abril 1984.

- [14] - McCabe, R.W., Mitchell P.J.. "Oxidation of ethanol and acetaldehyde over alumina supported catalysts". *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22: p.212-217, 1983.
- [15] - McCabe, R.W., Mitchell P.J.. "Reactions of ethanol and acetaldehyde over noble metal and metal oxide catalysts". *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 23: p.196-202, 1984.
- [16] - Yung Fang, Y.Y.. "Catalytic oxidations of ethanol at low concentrations. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 23: p. 60-67, 1984.
- [17] - Domingues A., Maciel, R.F.. "A multitubular reactor for obtention of acetaldehyde by oxidation of ethyl alcohol". *Chemical Eng. Science.* 47: p. 2571-2576, 1992.
- [18] - Rajesh H., Ozkan S.U.. "Complete oxidation of ethanol, acetaldehyde and ethanol/methanol mixtures over copper oxide and copper-chromium oxide catalysts". *Ind. Eng. Chem. Res.* 32: p. 1622-1630, 1993.
- [19] - Pernicone, N., Lazzerin, F., Libertig, G., Lanzavecchia, G.. "The oxidation of methanol over pure MoO₃ catalyst". *Journal of catalysis.* 14: p. 391-393, feb. 1969.
- [20] - Edwards, J., Nicolaidis, J., Cutlip B.M., Bennett, O.C.. "Methanol partial oxidation at low temperature". *Journal of catalysis.* 50: o, 24-31, 1977.

- [21] - Bibin, N.V., Popov, I. B., Boreskov, K.G.. "Study of an iron-molybdenum oxide catalyst for the oxidation of methanol to formaldehyde". *Kinetika i Kataliz.* 17(2): p. 322-327, Apr. 1976.
- [22] - MA, H.Y., Kmiotek, J.S.. "Deactivation kinetics of ferric molybdate catalyst. *Journal of catalysis.* 109: p. 132-142, 1988.
- [23] - Jiru P., Wichterlova B. and Tichy J. *Collection Czech. Chem. Commun.* 31: p. 674, 1966.
- [24] - Santacesaria, E., Morbidelli, M.. "Kinetics of catalytic oxidation of methanol to formaldehyde". *Chemical Engineering Science.* 36: 909-918, 1981.
- [25] - Pernicone, N., Lazzerin, F., Liberti, G., Lanzavecchia, G.. "On the mechanism of methanol oxidations to formaldehyde over $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ catalyst. *Journal of catalysis.* 14: p. 293-303, nov. 1968.
- [26] - Pernicone, N., Lazzerin, F., Lanzavecchia, G.. "The effect of water on the catalytic oxidation of methanol to formaldehyde". *Journal of catalysis.* 10: p. 83-91, 1968.
- [27] - Legendre, M. and Cornet, D.. "Catalytic oxidation of ethanol over tantalum oxide". *Journal of catalysis.* 26: p. 194-203, apr. 1972.

- [28] - Hill, Jr., C.G.. "An introduction to chemical engineering kinetics & reactor design". New York, Willey, 1977.
- [29] - Temkin, M. I.. "The kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions". Advances in catalysis. 28: p. 173-291, 1979.
- [30] - Ciola, R.. "Introdução à cromatografia em fase gasosa". São Paulo, Blucher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1973.
- [31] - Froment, G. F & Bischoff, K. B.. "Chemical reactor analysis and design". New York, Willey, 1979.
- [32] - Levenspiel, O.. "Engenharia das reações químicas". São Paulo, Edgard Blücher Ltda, 1974.
- [33] - Nelder J.A., Mead R.. "A simplex method for function minimization", Computer Journal. 7: p. 308-313, 1964.
- [34] - Spendley W., Hext G.R., Himsforth F.R.. "Sequential Applications of Simplex designs in Optimization and Evolutionary Operation". Technometrics. 4: p. 441-461, 1962.
- [35] - Kuester L.J., Mize H.J.. "Optimization Techniques with FORTRAN". McGraw-Hill Book Company. p. 298-308, 1973.

[36] - Vergili, R.J.. “Aplicação do método simplex de otimização experimental em química analítica”. *Tese de mestrado*. UNICAMP - IQ. 1988.

[37] - D’Ávila, G. S., Moura, C.J., Gabellini, E.B.E.. “*Processo para produção de acetaldeído*”. BR Patente 8402871. 1984.

Abstract

The kinetics of ethanol oxidation to acetaldehyde on Fe-Mo catalyst, was studied in a fixed bed tubular reactor, in the temperature range 235-260°C at atmospheric pressure.

A search for the process improvement was made, by means of addition of water in the feed. Water act as vehicle to remove the heat and to reduce emissions of toxic organics in atmosphere.

The experimental data were obtained in steady state conditions, with minimum thermal gradient and without mass transfer effects. In this conditions, the Fe-Mo catalyst showed good stability and total selectivity in acetaldehyde. Conversions as high as 80% in acetaldehyde were achieved, and the integral method for data analysis was used.

The kinetic of reaction was described by mean of a model that suppose adsorption of molecular oxygen without dissociation, taking in account that part of the sites actives were ever covered by adsorbed water molecules. The rate equation was obtained by Temkin's method.

It was noted that the water inhibit the reaction rate, but increase the temperature range to total selectivity in acetaldehyde. The use of water in the feed, suggests a oxygen recicle, reducing the gaseous waste to the atmosphere.

The simplex of Nelder and Mead method, was used to evaluate kinetics and fisical chemical parameters, with deviations lower than 10% of experimental values.