



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

IVON MARITZA CARREÑO GONZALEZ

**DESOXIGENAÇÃO DE ETILENOGLICOL EM CATALISADORES
DE Ni, Mo e Ni-Mo/Al₂O₃**

Dissertação de mestrado apresentada à faculdade de engenharia química da Unicamp para a obtenção do título de mestre em engenharia química, na área desenvolvimento de processos químicos.

Área de Concentração: Desenvolvimento de processos químicos.

**ORIENTADOR
PROF. DR. GUSTAVO PAIM VALENÇA**

CAMPINAS, 2012

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

C232d Carreño Gonzalez, Ivon Maritza
Desoxigenação de Etilenoglicol sobre catalisadores
de Ni, Mo e NiMo/Al₂O₃ / Ivon Maritza Carreño
Gonzalez. --Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Gustavo Paim Valença.
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Catálise. I. Valença, Gustavo Paim. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Deoxygenation of Etylenglycol over Ni, Mo and
NiMo/Al₂O₃ catalysts

Palavras-chave em Inglês: Catalysis

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

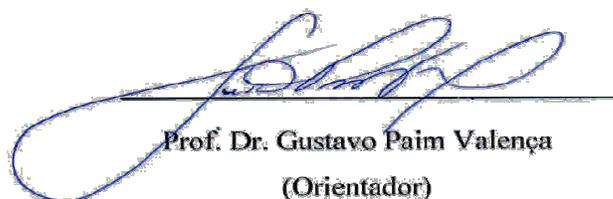
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Elizabete Jordão, João Batista Oliveira dos Santos

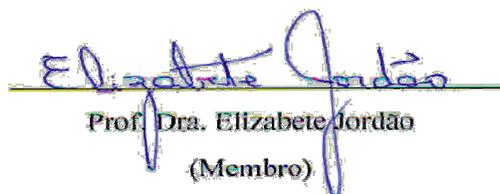
Data da defesa: 11-06-2012

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DEFENDIDA POR IVON MARITZA CARREÑO
GONZALEZ E APROVADA EM 11 DE JUNHO DE 2012 PELA BANCA
EXAMINADORA CONSTITUÍDA PELOS DOUTORES:



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença
(Orientador)



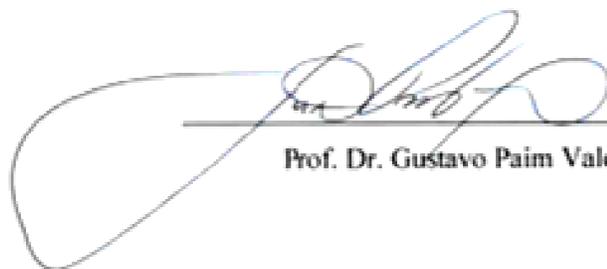
Prof. Dra. Elizabete Jordão
(Membro)



Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos
(Membro)

Campinas, 11 de junho de 2012.

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, defendida por Ivon Maritza Carreño Gonzalez em 11 de junho de 2012.



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

*ida dos teus pensamentos,
porque se transformarão em atos.
Cuida dos teus atos,
porque se transformarão em hábitos.
Cuida dos teus hábitos,
porque determinarão teu caráter.
Cuida do teu caráter,
porque determinará teu destino.
E teu destino é tua vida.”*

(Mahatma Gandhi)

AGRADECIMENTOS

Eis que chegou o momento de expressar sinceros agradecimentos a muitos e tantos adorados familiares e amigos que se revelaram ao longo desse tempo.

Ao meu Deus que ilumina a estrada que devo seguir.

Ao meu orientador Prof. Gustavo Paim Valença pelas horas dedicadas à discussão do trabalho, imprescindíveis à realização do mesmo, e pela paciência e incentivo na conquista deste trabalho.

Aos professores Elizabete Jordão e João Batista pela participação na banca examinadora, contribuindo para este trabalho.

Sou profundamente grata à amiga Nathalia da Silva, pela indescritível solidariedade e afeto inestimável, que se traduziram sempre em entusiasmadas respostas, continuado estímulo e valiosa pareceria e a meus companheiros, colegas e amigos, Adriana, Juan, William, Jeferson, Juliana, Sergio, Natalia Oliveira.

Aos trabalhadores da oficina da Faculdade que fizeram possível a realização deste trabalho.

Há muito mais a quem agradecer. A todos aqueles que, embora não nomeados, me brindaram com seus inestimáveis apoios em distintos momentos e por suas presenças afetivas em inesquecíveis momentos, o meu reconhecido e carinhoso muito obrigado.

Todos vocês são co-autores deste trabalho.

RESUMO

Sólidos monometálicos e bimetálicos de níquel e molibdênio suportado em alumina foram impregnados com 3% de teor metálico variando a ordem de impregnação até umidade incipiente, os quais podem ter efeitos significativos sobre o seu desempenho. As amostras foram calcinadas e caracterizadas, e utilizadas na desoxigenação catalítica do etilenoglicol. Esses materiais apresentaram áreas superficiais entre 177 e 160 m²g⁻¹. Os difratogramas de raios X de todos os sólidos obtidos exibiram a fase γ -alumina e mediante o detector de energia dispersiva de raios X se confirmou a presença dos metais nos sólidos. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo, nas temperaturas de 533, 553, 573, 593 e 613 K e pressões de vapor do etilenoglicol de 13148 e 8662 Pa; a massa dos sólidos utilizada foi 35mg. Os compostos identificados foram a água, hidrogênio, metano, etano, éter etílico, acetaldeído e etanol. Foi realizado o balanço de mols do sistema e os valores dos graus de avanço de cada reação. Os cálculos dos efeitos difusivos demonstraram que as transferências de massa interna e externa e a transferência de energia externa não foram limitantes nas reações. Seis reações principais foram observadas e mediante os graus de avanço permitiu a avaliação de cada reação na formação dos determinados produtos de reação.

Baseados na literatura se utilizaram expressões da taxa de reação para as reações propostas neste estudo. A seletividade aos produtos e conversão na desoxigenação do etilenoglicol apresentou mudanças baseadas na forma da ordem de impregnação dos sólidos. Igualmente foram realizados os cálculos das energias de ativação, fatores pré-exponenciais e as constantes da taxa.

ABSTRACT

Monometallic and bimetallic catalysts of nickel and molybdenum supported on alumina were prepared by incipient wetness with 3% metal content by varying the order of impregnation. The samples were calcined, characterized and used in the catalytic deoxygenation of ethylene glycol. The surface areas of the solids varied between 177 and 160 m²g⁻¹. The X-ray diffraction patterns of all solids had only γ -alumina phase. Analysis by X-ray dispersive energy confirmed the presence of both Ni and Mo in the solids. The catalytic tests were carried out in a fixed bed reactor and the reaction temperatures varied between 533 and 613 K while the vapor pressures of ethylene glycol were 8662 and 13148 Pa. The mass of the catalyst was kept constant at ca. 35mg. The identified compounds were water, hydrogen, methane, ethane, diethyl ether, acetaldehyde and ethanol. A mass balance for the reaction system was carried out and the extent of reaction was calculated for each reaction. The effect of diffusion was calculated and the results suggest that no internal or external mass transfer and external energy transfer were limiting in the reaction conditions used in this work.

Rate expressions from the literature were used in this work. The results of conversion and selectivity to products in the deoxygenation of ethylene glycol reaction suggest that changes in the order of impregnation of the solid are important.

SUMÁRIO

RESUMO	vii
LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE TABELAS	xvii
NOMENCLATURA	xix
CAPÍTULO I	25
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	25
1.1 INTRODUÇÃO.....	25
1.2 OBJETIVO.....	26
CAPÍTULO II	27
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 ASPETOS GERAIS DOS POLIÓIS	27
2.1.1 Generalidades do etilenoglicol.....	28
2.1.1.1 Efeitos ambientais	29
2.1.1.2 Normas e critérios de saúde	29
2.3. DESOXIGENAÇÃO DE POLIÓIS	30
2.2.1 Desoxigenação do etilenoglicol.....	32
2.3 CATALISADORES CERÂMICOS.....	36
2.3.1. Características da alumina	36
2.3.1.1 γ -Alumina.....	36
2.4 MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO.....	37
2.5 CATALISADORES DE Ni, Mo E Ni-Mo SUPOSTADOS EM ALUMINA.....	38
2.6 MODELO ESTEQUIOMÉTRICO.....	40

RESUMO	vii
LISTA DE FIGURAS	xiv
LISTA DE TABELAS	xvii
NOMENCLATURA	xix
CAPÍTULO I	25
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	25
1.1 INTRODUÇÃO.....	25
1.2 OBJETIVO.....	26
CAPÍTULO II	27
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1 ASPETOS GERAIS DOS POLIÓIS	27
2.1.1 Generalidades do etilenoglicol.....	28
2.1.1.1 Efeitos ambientais	29
2.1.1.2 Normas e critérios de saúde	29
2.3. DESOXIGENAÇÃO DE POLIÓIS	30
2.2.1 Desoxigenação do etilenoglicol	32
2.3 CATALISADORES CERÂMICOS.....	36
2.3.1. Características da alumina	36
2.3.1.1 γ -Alumina.....	36
2.4 MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO.....	37
2.5 CATALISADORES DE Ni, Mo E Ni-Mo SUPORTADOS EM ALUMINA	38
2.6 MODELO ESTEQUIOMÉTRICO.....	40

CAPÍTULO III	42
MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1 PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS	42
3.1.1 Suporte	42
3.1.2 Impregnação	43
3.2 CARACTERIZAÇÃO	44
3.2.1 Difração de raios X	44
3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX)	45
3.2.3 Análise granulométrica	45
3.2.4 Adsorção de nitrogênio (fissiorção)	46
3.3 TESTES CATALÍTICOS	47
3.3.1 Instalação experimental	47
3.3.2 Sistema de reação e metodologia de trabalho	49
3.3.2.1 Testes reacionais	49
3.3.3 Análise cromatográfica gasosa	50
3.3.3.1 Fatores de resposta	50
3.3.4 Cinética da desoxigenação catalítica	51
3.3.5. Modelo estequiométrico	54
3.3.6 Grau de avanço	54
3.3.7 Modelagem cinética	55
3.3.7.1 Introdução ao modelo cinético	55
3.4 EFEITOS DIFUSIVOS	56
3.4.1 Efeitos da difusão externa	57
3.4.2 Efeitos da difusão interna	60
CAPÍTULO IV	62
RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS SÓLIDOS	63

4.1.1	Análise granulométrica	63
4.1.2	Difração de raios X (DRX)	64
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector de energia dispersiva de raios X (EDX)	65
4.1.4	Adsorção de nitrogênio	67
4.2	IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS	69
4.3	SUPORTE	71
4.4	GRAUS DE AVANÇO	72
4.5	CONVERSÃO	74
4.5.1	Efeito da pressão parcial do etilenoglicol e temperatura de reação.	74
4.5.2	Efeito dos catalisadores	76
4.6	SELETIVIDADE E RENDIMENTO	77
4.6.1	Seletividade e rendimento nas reações de desoxigenação de etilenoglicol no catalisador Ni/Al ₂ O ₃	77
4.6.2	Seletividade e rendimento nas reações de desoxigenação de etilenoglicol no catalisador Mo/Al ₂ O ₃	79
4.6.3	Seletividade e rendimento nas reações de desoxigenação de etilenoglicol no catalisador NiMo/Al ₂ O ₃	80
4.6.4	Seletividade e rendimento nas reações de desoxigenação de etilenoglicol no catalisador Ni-Mo/Al ₂ O ₃	81
4.6.5	Seletividade e rendimento nas reações desoxigenação de etilenoglicol no catalisador Mo-Ni/Al ₂ O ₃	83
4.7	APLICAÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS PARA O AJUSTE DE DADOS EXPERIMENTAIS	84
4.8	EFEITOS DIFUSIVOS	87
4.8.1	Efeitos da difusão externa sobre a taxa de reação	88
4.8.2	Efeitos da difusão interna sobre a taxa de reação	91
CAPÍTULO V		93
CONCLUSÕES E SUGESTÕES		93

5.1 CONCLUSÕES.....	93
5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
ANEXOS	103
ANEXO I- Cálculo do ponto úmido da γ -Al ₂ O ₃ para impregnação.....	103
ANEXO II- Cálculo para impregnação de 3%mm de metais no suporte para todos os sólidos sintetizados.....	104
ANEXO III- Balanço de massa global	105
ANEXO IV. Grau de avanço.....	108
ANEXO V- Efeitos da difusão externa e interna	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura química do etilenoglicol	29
Figura 2.2: Estratégia básica para a desoxigenação seletiva de polióis (SCHLAF <i>et al.</i> , 2001).....	32
Figura 2.3: Rotas em series e paralelas na desoxigenação de etilenoglicol (CORTRIGHT <i>et al.</i> , 2002).....	34
Figura 2.5: Difração de raios X de NiMo/Al ₂ O ₃ (Mancera <i>et al.</i> , 2006).....	41
Figura 3.1: Esquema do reator de boro-silicato utilizado na linha reacional	49
Figura 4.1: Distribuição de tamanhos de partículas bimodal	64
Figura 4.2: Difratoograma de raios X dos sólidos e a intensidade relativa dos picos de acordo com a ficha JCPDS 10-0425 da γ -Al ₂ O ₃	65
Figura 4.3: Micrografias realizadas por MEV: a) suporte γ -Al ₂ O ₃ , 10 μ m; b) Mo/Al ₂ O ₃ , 30 μ m; b) Ni/Al ₂ O ₃ , 20 μ m; c) NiMo/Al ₂ O ₃ , 30 μ m; c) Ni-Mo/Al ₂ O ₃ ,20 μ m; f) Mo-Ni/Al ₂ O ₃ ,20 μ m.....	66
Figura 4.4 Espectros de EDX dos sólidos: a) Al ₂ O ₃ ; b) Mo/Al ₂ O ₃ ; c) Ni/ Al ₂ O ₃ ; d) NiMo/Al ₂ O ₃ ; e) Ni-Mo/Al ₂ O ₃ ;f) Mo-Ni/Al ₂ O ₃	67
Figura 4.5: Isotermas de adssorção e dessorção de nitrogênio do solido Ni/Al ₂ O ₃	70
Figura 4.6: Curva de calibração de etilenoglicol.....	70
Figura 4.7: Conversão do Etilenoglicol sobre o suporte (γ -Al ₂ O ₃).....	72
Figura 4.8 Conversão do Etilenoglicol sobre os catalisadores em duas pressões de vapor. (■)Pv=13148 Pa e (◆) Pv= 8662 Pa, a) NiMo/Al ₂ O ₃ , b) Mo-Ni/Al ₂ O ₃ , c) Ni-Mo/Al ₂ O ₃ , d) Mo/Al ₂ O ₃ e) Ni/Al ₂ O ₃	76

Figura 4.9: Seletividade aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador Ni/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressão de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-○-), acetaldeído (-×-), etanol (-✱-), éter etílico (-●-) 79

Figura 4.10: Rendimento aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador Ni/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressão de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-○-), acetaldeído (-×-), etanol (-✱-), 79

Figura 4.11: Seletividade aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador Mo/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressões de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-○-), acetaldeído (-×-), etanol (-✱-), éter etílico (-●-)..... 81

Figura 4.12: Rendimento aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador Mo/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressões de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-○-), acetaldeído (-×-), etanol (-✱-), éter etílico (-●-)..... 81

Figura 4.13: Seletividade aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador NiMo/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressões de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-○-), acetaldeído (-×-), etanol (-✱-), éter etílico (-●)..... 80

Figura 4.14: Rendimento aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador NiMo/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressões de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-○-), acetaldeído (-×-), etanol (-✱-), éter etílico (-●-)..... 81

Figura 4.15: Seletividade aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador Ni-Mo/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressão de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-○-), acetaldeído (-×-), etanol (-✱-), éter etílico (-●-)..... 82

Figura 4.16: Rendimento aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador Ni-Mo/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressão de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-o-), acetaldeído (-x-), etanol (-*-), éter etílico (-●-). 82

Figura 4.17: Seletividade aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador Mo-Ni/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressão de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-o-), acetaldeído (-x-), etanol (-*-), éter etílico (-●-). 83

Figura 4.18: Rendimento aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador Mo-Ni/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressão de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-o-), acetaldeído (-x-), etanol (-*-), éter etílico (-●-). 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Visão global de alguns pólios derivados da biomassa. (LEHR <i>et al.</i> ,2000)	27
Tabela 2.2: Parâmetros comumente empregados na preparação de catalisadores metálicos.	38
Tabela 3.1: Ordem de impregnação dos sólidos sintetizados.....	44
Tabela 3.2: Condições operacionais utilizadas nos testes catalíticos	49
Tabela 3.3: Parâmetros da equação de Antoine (YANG e YAWS, 1985).....	52
Tabela 3.4: Modelos cinéticos para o ajuste dos dados experimentais da desoxigenação catalítica.....	56
Tabela 3.5: Coeficientes ϵ/k e σ de Lennard-Jones (PUTINTSEV E PUTINTSEV, 2004)	61
Tabela 4.1: Codificação dos sólidos sintetizados	62
Tabela 4.2: Análise química elementar semi-quantitativa dos sólidos mediante EDX.....	67
Tabela 4.3: Resultados da adsorção de nitrogênio	68
Tabela 4.4: Fatores de repostas.....	70
Tabela 4.5: Mols dos produtos e reagentes de 2-NiMo/Al ₂ O ₃ a P _v =123148 Pa e a T= 300K	70
Tabela 4.6: Expressão da taxa para as reações propostas neste estudo	85
Tabela 4.7: Constantes da taxa cinéticas e de adsorção para o catalisador 2-NiMo/Al ₂ O ₃ ..	86
Tabela 4.8: Constantes das taxas cinéticas e para os catalisadores 1-NiMo/Al ₂ O ₃ e Ni/Al ₂ O ₃	87
Tabela 4.9: Energias de ativação (KJ·mol ⁻¹) para Ni-Mo/Al ₂ O ₃ e Mo-Ni/Al ₂ O ₃	69

Tabela 4.10: Transferência de Energia Externa no catalisador 1-NiMo/Al ₂ O ₃	90
--	----

NOMENCLATURA

LETRAS LATINAS

$\%$ m/m	Porcentagem massa/ massa solução
μ_{mist}	Viscosidade da mistura gasosa
A	Fator pré-exponencial ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
A	Área superficial externa específica ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)
A, B e C	Parâmetro da equação de Antoine
A_i	Área cromatográfica
a_m	Área da seção transversal ocupada da molécula adsorvida na monocamada ($\text{m}^2 \text{molécula}^{-1}$)
C_B	Concentração do reagente no fluido
C_i	Concentração do de um composto i
C_p	Calor específico ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
C_s	Concentração na superfície externa do catalisador
D	Coefficiente de difusão ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_{AB}	Difusividade global ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
De	Coefficiente de difusão efetiva ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
D_K	Difusividade de Knudsen ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

D_p	Densidade da partícula do catalisador
d_p	Diâmetro de partículas (m)
E_a	Energia de ativação aparente (J mol^{-1})
F_i	Fluxo molar de i
f_i	Fator de resposta do detector cromatográfico de um composto i
G	Fluxo mássico total ($\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
j_A	Fator j Colburn
k_f	Condutividade térmica da fase fluida ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)
k_g	Coefficiente de transferência de massa (m s^{-1})
k_i	Constante da taxa de cada reação i ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$)
K_i	Constantes de equilíbrio de adsorção do composto i
k_{obs}	Constante cinética experimental ($\text{m}^3 \text{Kg}^{-1} \text{s}^{-1}$)
L	Número de Avogadro
L_e	Longitude equivalente (m)
M_i	Peso molecular do componente i (g mol^{-1})
n_a	Quantidade adsorvida ($\text{m}^3 \text{g}^{-1}$)
n_i	Número de mols de um produto i
$n_j(t_a)$	Número de mols da espécie j a um tempo t_a
$n_j(t_b)$	Número de mol da espécie j a um tempo t_b

n_m	Capacidade da monocamada ($m^3 g^{-1}$)
n^o	Mols iniciais do reagente
n_t	Mols de reagente em um determinado tempo t
P, P_v	Pressão de vapor (mmHg)
p/p_0	Pressão relativa
pH	Potencial hidrogeniônico
P_i	Pressão parcial do composto i (Pa)
ppm	Partes por milhão
R	Constante universal dos gases ($8,314 J mol^{-1}K^{-1}$)
r_A	Taxa de reação do componente A
r_i	Taxa de reação do componente i ($mol s^{-1} g^{-1}$)
R_{max}	Número de reações linearmente independente
S	Número de compostos
S	Seletividade
S_{BET}	Área superficial BET
t	Tempo
$T(^{\circ}C)$	Temperatura do saturador
T_B	Temperatura da fase do gas (K)
T_c	Temperatura de calcinação (K)

T_s	Temperatura da superfície do sólido (K)
T_s	Temperatura de secagem (K)
V_g	Volume de espaços vazios (m^3)
V_{loop}	Volume do loop (m^3)
W_{cat}	Massa do catalisador (g)
$X_{reagente}$	Conversão do reagente

LETRAS GREGAS

ϵ_p	Porosidade dos catalisadores
ΔH	Entalpia de reação ($kJ \cdot mol^{-1}$)
η	Fator de efetividade
ϑ_j	Coefficiente estequiométrico
μ	Viscosidade (Pa·s)
ξ	Grau de avanço
ξ_i	Quantidade do etilenoglicol convertido para formação do produto i

ρ	Densidade ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
ρ_p	Densidade aparente da partícula ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)
$\sigma_{AB}, \epsilon_{AB}$	Constantes da função de Lennard-Jones de energia potencial para o par molecular A; σ_{AB} em Amstrong
τ	Fator de tortuosidade
ϕ	Modulo de Thiele
Ω_D	Integral de colisão
Φ_{ij}	Variável adimensional

ABREVIACÕES

BET	Brunaur-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
cfc	Estrutura centrada nas faces
DRX	Difração de raios X
EDX	Detector de energia dispersiva de raios X
EG	Etilenoglicol

EPA	Agência de Proteção Ambiental de Washington
hc	Estrutura hexagonal
LHA	Lifetime Health Advisory
MEV	Microscopia Eletrônica de varredura

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

A diminuição de recursos fósseis, e seu crescimento exponencial na demanda não deixaram outra escolha além de procurar recursos renováveis de combustíveis e produtos químicos. Óleos de celulose de biomassa vegetal são considerados importantes recursos renováveis para obtenção de produtos químicos e combustíveis. Embora, a conversão de óleos vegetais para biodiesel já esteja em fase avançada de comercialização, a viabilidade de longo prazo destas tecnologias depende em grande parte os custos competitivos do produto final biodiesel. Onde o grande volume de glicerol produzido como um coproduto do biodiesel é essencial para a viabilidade global. Do mesmo modo, os açúcares derivados da biomassa abundantemente disponível podem ser convertidos em compostos poli-hidroxilados, outra oportunidade para utilizar os recursos renováveis é a conversão de glicóis em produtos químicos. Assim, "desoxigenação de polióis" merece maior atenção em nossos esforços para chegar a novas tecnologias. Alguns autores têm tomado iniciativas para explorar esta classe de reação [1], no entanto, existe uma necessidade de melhorar o desempenho do processo e a seletividade para os desejados produtos.

Hoje em dia, o etilenoglicol é um dos subprodutos na conversão de polióis em olefinas (BERGMAN *et al.*, 2008). O processo de desoxigenação com catalisadores ácidos poderá desempenhar um papel fundamental na integração de matérias-primas renováveis no fluxo de produção petroquímica. A desoxigenação do etilenoglicol ajudaria como ponto de partida para o estudo sobre a reação de desoxigenação do glicerol e outros polióis. Além disto, o estudo da desoxigenação do etilenoglicol serviria como alternativa para sua decomposição e diminuir em parte o seu impacto ambiental. Dentro deste contexto torna-se interessante utilizar como molécula modelo etilenoglicol (diol) e assim servir como referência para futuras pesquisas. No entanto, o etilenglicol é um produto poluente que

pode ter importantes consequências ecológicas em plantas aquáticas (BARBER *et al.*, 1999). Para os microrganismos o limite tóxico está acima de 1000ppm (DOBSON, 2000), e outros estudos têm demonstrado que o etilenoglicol, éter dimetílico e acetato do etilenoglicol éter monoetílico são teratogênicos (HARDIN,1983).

As reações envolvidas na decomposição do etilenoglicol são um importante subconjunto de reações envolvidas nas complexas desoxigenações de polióis. O estudo da decomposição do etilenoglicol em catalisadores de Ni e Mo não foi ainda investigada. Neste sentido o presente trabalho tem como objetivo explorar a desoxigenação do etilenoglicol em catalisadores contendo Ni e Mo suportados em alumina e estudar o efeito da ordem de impregnação dos metais no suporte na desoxigenação do etilenoglicol em fase vapor.

A seguir será apresentado o objetivo geral e posteriormente a revisão bibliográfica contendo informações sobre aspectos gerais da desoxigenação de polióis e catalisadores, em especial, a alumina com suas características e propriedades. No Capítulo III será apresentada a descrição das metodologias e condições experimentais utilizadas para a realização deste trabalho. No Capítulo IV serão discutidos os resultados da impregnação catalítica, caracterizações e ensaios catalíticos e serão apresentadas as conversões do etilenoglicol e respectivas seletividades aos produtos. No Capítulo V serão feitas as conclusões deste trabalho e no final, serão feitas as recomendações para trabalhos futuros.

1.2 OBJETIVO

O objetivo deste projeto é investigar como a ordem de impregnação pode influenciar na quantidade de átomos metálicos expostos, no tamanho médio de partículas, na área metálica específica e na desoxigenação de etilenoglicol (EG) em fase gasosa a pressão atmosférica local,num sistema reacional contínuo, sobre catalisadores contendo Ni e Mo suportados em alumina preparados por impregnação até umidade incipiente.

CAPÍTULO II

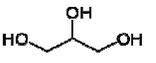
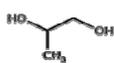
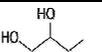
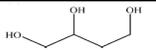
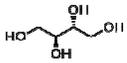
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ASPETOS GERAIS DOS POLIÓIS

O termo polioliol abrange uma grande variedade dos compostos contendo grupos hidroxilas. Designam-se com os sufixos diol, triol, etc., conforme o número de oxidrilos existentes.

A maioria dos polióis são usados como adoçantes artificiais ou em formulações de cosméticos. Em princípio e, potencialmente, em uma escala muito maior, estes polióis também poderiam servir como uma fonte de carbono C3 a C6 como blocos construtores (Tabela 2.1) que comumente são utilizados em poliésteres e outros polímeros.

Tabela 2.1: Visão global de alguns póliois derivados da biomassa. (LEHR *et al.*, 2000)

C-fragmento Polioliol	Fórmula	Fonte
C2	 Etilenoglicol	Carboidratos, Catálise heterogênea e biocatálise
C3	 Glicerol	Óleo/gorduras catálise homogênea
	 1,3-propanodiol	Glicerol, biocatálise
	 1,2 propanodiol	Carboidratos catalise heterogênea e Biocatálise
C4	 1,2-butanodiol	Carboidratos, biocatálise
	 1,2,4-butanotriol	Carboidratos, biocatálise
	 m-eritritol	Biocatálise (Escherichia coli)

Todos os polióis ou glicóis de menor massa molar são solúveis em água e os de maior massa molar são utilizados em lubrificantes, plastificantes, bem como em produtos cosméticos. Os glicóis comuns são etilenoglicol, dietilenoglicol, propilenoglicol e glicerol ou glicerina (SCHWARZ *et al.*, 2002).

2.1.1 Generalidades do etilenoglicol

O etilenoglicol ou 1,2-etanodiol (Figura 2.1) é um importante composto orgânico utilizado em vários processos químicos (STAPLES *et al.*, 2001), além de ser o mais importante dos etilenoglicóis disponíveis comercialmente. Cerca de 80% do etilenoglicol (EG) consumido no mundo é usado na produção de fibras de poliéster, resinas e filmes. O forte crescimento da demanda de poliéster tem levado à taxa de crescimento global de 5 a 6% por ano para EG. O segundo maior mercado para o EG é o de formulações como anticongelante para sistemas de refrigeração e aquecimento.

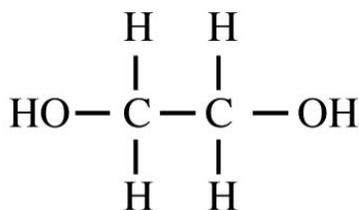
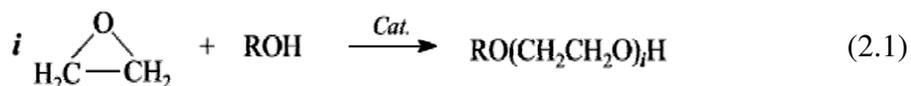


Figura 2.1: Estrutura química do etilenoglicol

O mercado mundial é dominado pela China e já responde por mais de um terço da demanda global do EG (RBIL, 2010). Os etilenoglicóis e éteres do etilenoglicol são obtidos, majoritariamente, a partir da reação do óxido de etileno com água ou alcoóis (Equação 1, R = H ou R = C₂H₅, CH₃, C₄H₉ e i=1).



A crescente demanda do mercado pelos monômeros e a necessidade de encontrar processos industriais cada vez mais competitivos faz com que a busca por catalisadores

mais ativos e seletivos tenha um papel estratégico no desenvolvimento de novas tecnologias.

2.1.1.1 Efeitos ambientais

O EG é um líquido viscoso, de sabor doce e higroscópico que é classificado como prejudicial pela Diretiva de Substâncias Perigosas da Comissão Ambiental Européia por ser um produto poluente que pode ter importantes consequências ecológicas em plantas aquáticas (MARTINS e CARDOSO, 2005) já que a liberação para o meio ambiente ocorre principalmente para a hidrosfera.

Uma das maiores causas de liberação do EG para as águas superficiais é a utilização do produto como descongelante em pistas de aeroportos e aviões. O EG quando é liberado para a atmosfera será degradado pela reação com radicais hidroxilas. O etilenoglicol também pode entrar no ambiente na eliminação de produtos que o contenham. O etilenoglicol no ar irá se degradar em cerca de 10 dias, e na água somente se decompõe em dias ou semanas. Para os microrganismos o limite tóxico está acima de 1000ppm (DOBSON, 2000), em uma unidade de produção de lubrificantes em companhias de petróleo, o EG pode ser encontrado em concentrações de até 2500ppm. Além disso, as águas e enxurradas em aeroportos podem conter níveis significativamente mais elevados e podem ser liberados para o ambiente com até 19.000 ppm.

2.1.1.2 Normas e critérios de saúde

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) e o *Lifetime Health Advisory* (LHA), em 2007 o limite aceito na água potável era de 14.000ppb para o etilenoglicol baseado na toxicidade renal que foi observada em um estudo com roedores expostos à algumas concentrações do etilenoglicol. A exposição a grandes quantidades do etilenoglicol pode danificar os rins, sistema nervoso, pulmões e o coração (ATSDR, 2007).

2.2 DESCOMPOSIÇÃO DE ETILENOGLICOL

A reação de decomposição do etilenoglicol tem sido descritas em diversas publicações. Herndon e Reid (1928), estudaram a decomposição de vários composto orgânicos entre 300 e 525°C, sob pressão, no intervalo de 2 a 48h. Na decomposição de alcoóis foi observada, simultaneamente, a desidratação com subsequente polimerização do hidrocarboneto residual e a desidrogenação seguida por eliminação de monóxido de carbono e então polimerização.

Outros autores (WENDER e STEFFGENGE , 1975; TEIXEIRA, 1987) postularam a produção de monóxido de carbono, hidrogênio e metano, nestas reações, justificada pela desidrogenação do etilenglicol a glioxal, o qual se decompõe em monóxido de carbono e hidrogênio e pela descarbonilação do acetaldeído a metano em temperaturas elevadas.

Estas citações mostram claramente que dependendo do catalisador e das condições empregadas, o etilenoglicol pode decompor-se em diferentes produtos, indicando a complexidade destas reações. Porém, as duas principais reações envolvidas são sempre a desidratação e a desidrogenação catalítica do álcool na presença de metais de transição;

2.3. DESOXIGENAÇÃO DE POLIÓIS

A estratégia para a desoxigenação dos polióis consiste na desidratação ácida seguida da hidrogenação catalisada por metal ou na hidrogenólise, que resulta em uma remoção líquida estequiométrica de um átomo de oxigênio por uma molécula de hidrogênio. Dependendo da natureza dos diferentes substratos, serão formados muitos intermediários e estes dois passos podem ocorrer várias vezes iterativamente no reator (SCHLAF *et al.*, 2001). O processo é ilustrado conceitualmente na Figura 2.2.

Os rendimentos aos produtos será uma função complexa da natureza do substrato, da condensação de intermediários, do catalisador metálico utilizado, da pressão, temperatura, pH e o conteúdo de água na mistura da reação

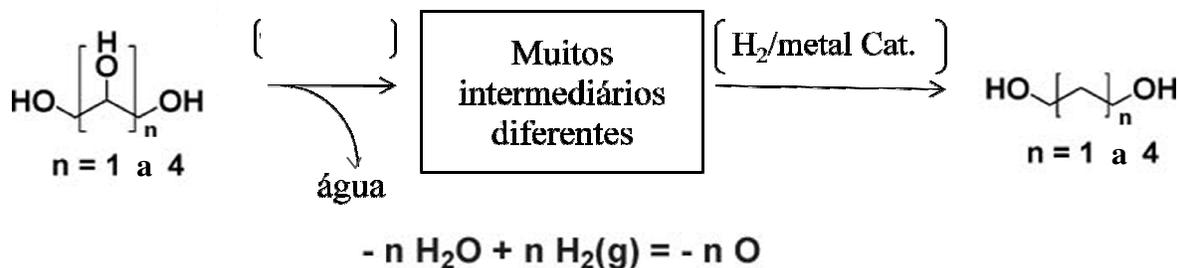


Figura 2.2: Estratégia básica para a desoxigenação seletiva de polióis (SCHLAF *et al.*, 2001).

A desoxigenação seletiva de dióis terminais para álcool primário é uma das reações fundamentais necessárias para a conversão de poliálcoois de biomassa que podem servir diretamente como poliéster ou componentes do poliuretano. Uma alternativa economicamente atraente é por exemplo, a transformação seletiva da desoxigenação da glicerina, subproduto de biodiesel para 1,3-propanodiol. Uma estratégia para alcançar este objetivo é uma desidratação ácido-catalisada de uma função diol terminal para um aldeído, seguido por hidrogenação homogênea metal-catalisador no mesmo reator (SCHLAF *et al.*, 2001).

Sistemas capazes de fazer a desoxigenação catalítica de glicerol têm sido descritos, como no trabalho de Che (1987) que proporciona um processo para a produção de propanodióis pela reação de glicerol e gás de síntese em solventes orgânicos básicos na presença de tungstênio com rendimento de até 20% de 1,3-propanodiol e traços de n-propanol. A síntese com complexos de rutênio e a desoxigenação de 1,2-hexanodiol e glicerol foram estudadas por Dykeman (2007) concluindo que os complexos foram catalisadores ativos para a hidrogenação de cetonas, mas os catalisadores foram inativos na desoxigenação de glicerol a outros produtos devido ao fato de não sustentarem as temperaturas necessárias para uma desidratação inicial (estimada em 423K). Segundo Hájek e Skopal (2010), a desoxigenação do glicerol foi proposta usando ácido fórmico e ao estudarem a reação, perceberam que realizando os testes em atmosfera inerte poderiam obter resultados de 30% a 60% em peso em conteúdo do EG. Em alguns casos esta desoxigenação apresentou bons rendimentos com catalisadores heterogêneos que convertem glicerol e 1,2-propanodiol com alta seletividade (MIYAZAWA *et al.*, 2007).

A desoxigenação em fase líquida de renováveis insaturados, tais como o ácido oleico e ácido linoleico, com elevada seletividade para os hidrocarbonetos saturados, foi realizada por Snare em 2008 com sucesso sobre catalisadores de Pd/C, sob uma atmosfera rica em hidrogênio. Nessa condição a hidrogenação foi aumentada e a desoxigenação tornou-se predominante. Além disso, isomerização da ligação dupla do ácido oleico ocorreu antes da hidrogenação e desoxigenação.

Outro estudo apresentou a desoxigenação de óleos vegetais (colza) com catalisadores de Ni, Mo sulfurados a 533 - 553 K, 3,5MPa e 0,25 - 4h em um reator de leito fixo. A atividade dos catalisadores suportados em alumina apresentou um decréscimo $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3 > \text{Mo/Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni/Al}_2\text{O}_3$. Os catalisadores exibiram distribuições de produtos significativamente diferentes. Os catalisadores bimetálicos (Ni-Mo) mostraram rendimentos mais elevados de hidrocarbonetos do que os catalisadores monometálicos a uma determinada conversão. O efeito da razão atômica de Ni / (Ni + Mo) no intervalo 0,2 - 0,4 sobre a atividade e seletividade não foi significativa e a conversão de triglicerídeos, variou entre 30 e 100% (KUBICKA e KALUZA, 2010).

2.2.1 Desoxigenação do etilenoglicol

As reações elementares envolvidas nos estudos de decomposição do etilenoglicol são uma importante contribuição no conhecimento das reações que controlam a decomposição catalítica dos compostos oxigenados, permitindo a utilização de matérias primas de biomassa para combustíveis e produtos químicos. Na atualidade, poucos estudos referentes à desoxigenação do etilenoglicol foram feitos.

A Figura 2.3 mostra uma representação das rotas de reação do etilenoglicol envolvidas na formação de H_2 e alcanos a partir de hidrocarbonetos oxigenados através de um catalisador metálico (Cortright *et al.*, 2002 e Davda *et al.*, 2002).

Cortright *et al.* (2002) estudaram a reforma em fase líquida de glicol e outros polióis sobre catalisador de platina suportada em γ -alumina em um sistema pressurizado, onde os dados cinéticos para cada condição de reação foram tipicamente coletados ao longo de um

período de 24 h e demonstraram que o hidrogênio pode ser produzido a partir de açúcares e álcoois em temperaturas próximas a 500K em um único reator de reforma em fase líquida usando um catalisador de platina. Este processo é capaz de converter a glicose em hidrogênio e alcanos gasosos, sendo que o hidrogênio representa 50% dos produtos. Os mesmos autores supuseram que a seletividade para hidrogênio aumenta quando se utilizam moléculas menores que os açúcares, sendo quase completamente convertidos em hidrogênio e dióxido de carbono. Estas descobertas sugerem que a reforma catalítica em fase líquida poderia ser útil para a geração de hidrogênio a partir de hidratos de carbonos da biomassa renovável e fluxos de resíduos de biomassa. Mas a produção de hidrogênio a partir de açúcares e álcoois em fase líquida ainda necessita de melhorias para tornar-se um processo altamente ativo, que poderia satisfazer os desafios de seletividade em série e em paralelo enunciados na Figura 2.3, mas a um custo inferior do que com materiais como a platina (Pt).

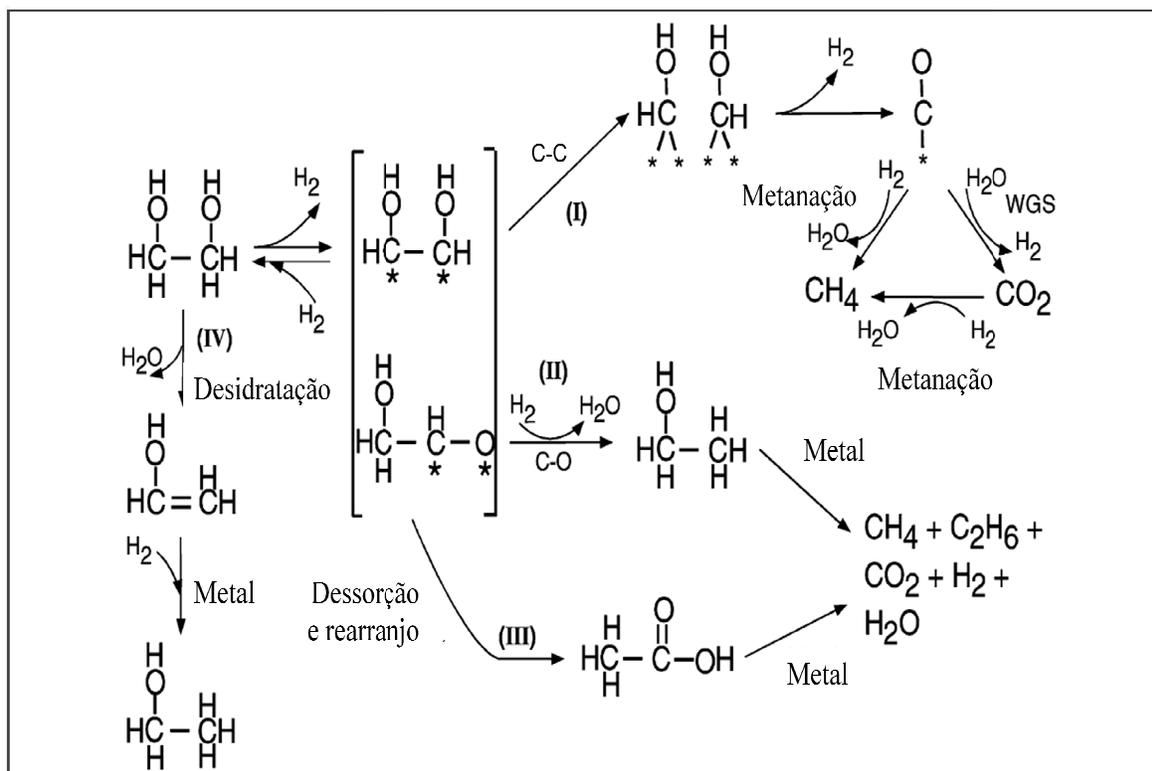


Figura 2.3: Rotas em séries e paralelas na desoxigenação do etilenoglicol (CORTRIGHT *et al.*, 2002 e DAVDA, 2002).

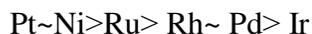
Davda *et al.* (2002) descreveram o processo da desoxigenação do etilenoglicol em fase líquida sobre um catalisador metálico como um processo onde o etilenoglicol sofre passos reversíveis de desidrogenação para gerar espécies intermediárias e dar intermediários adsorvidos sobre o catalisador, antes de quebrar as ligações C-C ou C-O. As espécies podem ser adsorvidas sobre a superfície metálica mediante formação de ligações metal-carbono e/ou ligações metal-oxigênio. A formação das espécies adsorvidas sobre a superfície do metal pode ocorrer em três rotas de reação, como indicado (I), (II) e (III) na Figura 2.3.

A rota I envolve ruptura da ligação C-C, levando à formação de CO e H₂, onde o CO reage com água para formar CO₂ e H₂. A rota II leva à formação de um álcool sobre o catalisador metálico por ruptura da ligação C-O, seguido por uma hidrogenação. Além disso, o álcool pode reagir na superfície do metal (adsorção, ruptura de C-C, ruptura de C-O) para formar alcanos (CH₄, C₂H₆), CO₂, H₂ e H₂O. Esta degradação na produção de H₂ (por formação de alcano) representa exatamente um desafio paralelo de seletividade. A rota III envolve a dessorção das espécies da superfície do metal seguida por rearranjo (que pode ocorrer no suporte de catalisador e/ou em fase líquida) para formar um ácido, que então pode reagir (adsorção, ruptura C-C, ruptura C-O) para formar alcanos (CH₄, C₂H₆), CO₂, H₂ e H₂O.

Aparentemente, a maior acidez do suporte poderia facilitar as reações de desidratação do etilenoglicol, representada pela via IV na Figura 2.3, seguido pela hidrogenação na superfície do metal para formar um álcool.

É importante notar que o suporte de um catalisador pode afetar a seletividade para a produção de H₂, devido às rotas paralelas da desidratação que poderiam levar à formação de alcanos. Por exemplo, a seletividade observada no estudo de Davda *et al.* (2002) para a produção de H₂ em fase líquida, por reforma do etilenoglicol sobre Pt suportada em sílica, foi significativamente menor do que se observou em outros estudos de reforma em fase líquida com Pt suportada em alumina. Este estudo cinético de reformado etilenoglicol a baixas temperaturas (483K e 498K) e a pressões moderadas (22 bar) sobre Ni, Pd, Pt, Ir, Ru e Rh suportado em sílica foi conduzidos em fase aquosa. Os autores concluíram que a platina pode ser um catalisador eficaz para a produção de H₂ a partir da reforma a vapor do

etilenoglicol em fase líquida vapor de com conversão do CO em CO₂. O catalisador após executar a reação de metanação e/ou Fischer-Tropsch pode produzir alcanos, que consome hidrogênio, e diminuir a seletividade. A atividade global catalítica da reforma do etilenoglicol em fase líquida (tal como medido pela taxa de produção de CO₂ a 438K) diminui na seguinte ordem para os metais suportados em sílica:



Rh, Ru e Ni suportados em sílica, apresentaram baixa seletividade para a produção de H₂ e alta seletividade para a produção de alcanos. Além disso, Ni/SiO₂ mostrou desativação significativa na temperatura mais alta de 498K. Catalisadores de Pt e Pd suportados em sílica exibiram alta seletividade para a produção de H₂, com menores taxas de produção de alcanos. Pode-se dizer que os catalisadores de Pt e Pd são promissores materiais para a produção seletiva de hidrogênio em fase líquida a partir da reforma do etilenoglicol, e pode ser possível obter melhores catalisadores pela utilização acertada das ligações metálicas de Pt-Pd ou Ni-Pd.

Saliccioli e Vlachos (2011) apresentaram um modelo microcinético sobre os mecanismos de reação catalítica de decomposição do etilenoglicol que foi focado principalmente na reação em fase vapor e em fase líquida de reforma do etilenoglicol sobre Pt. Este trabalho estuda a decomposição do etilenoglicol, como um substituto simples de biomassa derivados de polióis, por meio da análise de dois modelos cinéticos. O primeiro, uma teoria do funcional da densidade junto com um modelo de mecânica estatística. O segundo modelo foi baseado em um modelo semiempírico e relações lineares de energia livre. Uma das conclusões foi sobre as reações de ruptura (desoxigenação), que formam hidrocarboneto e que é quando se começa a envenenar a superfície. Estes mecanismos de desativação causam redução acentuada das taxas de produção de hidrogênio. A análise do caminho de reação indica que, embora a maioria das reações de decomposição ocorra através da quebra inicial da ligação O-H, em torno de 500K acontece quebra de ligação de C-H. Outra análise de sensibilidade mostra que as primeiras reações de desidrogenação (especificamente HOCH₂CH₂O* → HOCH₂CHO* + H*) são reações cineticamente mais importantes, do que a quebra da ligação C-C. Shampa *et al.*, (2011) em um estudo

microcinético da reação de desoxigenação do etilenoglicol indicaram que a reforma em fase de vapor e em fase líquida em platina são semelhantes.

2.3 CATALISADORES CERÂMICOS

O uso de materiais cerâmicos na construção de suportes catalíticos é bastante comum, pois podem se fabricar catalisadores com grande diversidade de formas geométricas ao mesmo tempo em que a porosidade e área superficiais do suporte podem ser controladas (RANGEL *et al.*, 2003)

Os componentes dos materiais cerâmicos são elementos metálicos, como o alumínio, silício, magnésio, berílio, titânio e boro e não metálicos como oxigênio, carbono e nitrogênio. Recentemente, vários tipos mais sofisticados foram desenvolvidos para empregos em condições de temperaturas muito elevadas, como em turbinas a gás, motores a jato, reatores nucleares e aplicações semelhantes. Entre os principais tipos de materiais cerâmicos, se encontra a alumina.

2.3.1. Características da alumina

A alumina (Al_2O_3) ou óxido de alumínio é um pó branco, que funde a 2345K e cujo ponto de ebulição está situado em 3253K, sendo insolúvel em água. A Al_2O_3 tem uma variedade de aplicações podendo atuar como um material óptico, como catalisador ou suportes para catalisadores e em dispositivos microeletrônicos (SANTOS *et al.*, 2000; RODRIGUES e ZACHARIAS, 1993). As últimas aplicações fazem uso da estrutura eletrônica e de ligação presentes no Al_2O_3 .

2.3.1.1 γ -Alumina

Dos tipos de alumina, a γ -alumina é o tipo mais comumente utilizado como suporte e tem um defeito na estrutura em espinélio, em que os átomos de oxigênio estão em uma estrutura compacta cúbica. A rede espacial de átomos de oxigênio é bem ordenada. No entanto, a rede espacial de átomos de alumínio é consideravelmente desordenada. Esta

distorção da rede cristalina compreende uma maior concentração de posições ácidas na sua superfície (WARBLE, 2004). Tanto o alumínio e átomos de oxigênio estão presentes nesses planos sendo que os átomos de alumínio são sítios ácidos de Lewis, enquanto que os átomos de oxigênio são os sítios básicos.

Devido às suas características de superfície, quase todos os catalisadores de hidrotratamento comerciais usam γ -Al₂O₃ como o suporte. A interação metal-suporte evita a aglomeração e a sinterização das partículas do componente ativo (metal) em catalisadores de alumina. Geralmente, os catalisadores de hidrocessamento são suportados em γ -Al₂O₃ e são preparados por um método de impregnação (RAO *et al.*, 1993).

2.4 MÉTODO DE IMPREGNAÇÃO

Os catalisadores são normalmente feitos por impregnação de uma solução aquosa de sal em um material poroso (suporte) seguido de secagem e calcinação (RAO *et al.*, 1993), onde o método que se utiliza na preparação dos catalisadores de óxidos metálicos suportados pode afetar a dispersão do óxido metálico superficial (KHATIB, 2007). No caso do método de impregnação até a umidade incipiente se consegue catalisadores com uma maior dispersão superficial em comparação com o método de impregnação convencional e secado.

Com o propósito de fornecer subsídios para a compreensão da proposta deste trabalho, é de grande importância estabelecer os diferentes parâmetros empregados na preparação de catalisadores metálicos que influenciam as propriedades estruturais e catalíticas dos sólidos. Sendo assim, a Tabela 2.2 retrata uma coletânea de parâmetros encontrados na literatura para a preparação de catalisadores metálicos de Ni e Mo suportados em γ -alumina.

Tabela 2.2: Parâmetros comumente empregados na preparação de catalisadores metálicos.

TEOR METÁLICO		Área do Suporte (m ² g ⁻¹)	Precursor	Secagem	Calcinação	REF
%Mo (m/m)	%Ni (m/m)			T _s , t(h)	T _c (K), t(h), gás	
13%	-	203	Mo ₇ O ₂₄ (NH ₄) ₆ ·4H ₂ O	amb, 12h	773K, 16h, ar	1
3%-13%	-	184	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	373K, 24(h)	723K-873K, 3h, ar	2
12%	3,90%	229	-	373K, 24(h)	823K,4h,-	3
1,5%	1,5%	152	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·6H ₂ O Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	373K, -	700K,5h, ar	4
1%-23%	-	163	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	383K,18(h)	823K, 5h, ar	5
0%-9%	20%	-	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	393K,-	1173K,8h,-	6

Sendo: T_s, temperatura de secagem; T_c, temperatura de calcinação; t, tempo.

Referências Bibliográficas: (1) KHATIB (2007); (2) ABELLO (2001); (3) MANCERA (2006); (4) KRAFT (2010); (5) OKAMOTO *et al.* (1989); (6) YOUN (2007).

2.5 CATALISADORES DE Ni, Mo E Ni-Mo SUPORTADOS EM ALUMINA

As grandes preocupações com os problemas ambientais e a necessidade de racionalizar recursos energéticos têm levado à busca de catalisadores mais eficientes. Para isto têm-se testado diferentes catalisadores com óxido de molibdênio em diferentes suportes, uma vez que esse metal realiza uma tarefa importante nos processos de desintoxicação, como a dessulfurização de fumaça gerada pela queima de combustíveis fósseis e a limpeza de gases resultantes da incineração de resíduos domésticos e para a oxidação seletiva de alcanos leves (ABELLO *et al.*, 2001). Por exemplo, o molibdênio suportado em titânio tem alta atividade catalítica na hidrodessulfurização de tiofeno e hidrogenação de butadieno (OKAMOTO *et al.*, 1989 e LUCK., 1991). No entanto, o titânio tem a desvantagem da área específica baixa (50 m²g⁻¹) em comparação com a γ -alumina (200 m²g⁻¹). Por causa das vantagens da sua utilização, foi estudada a γ -Al₂O₃ (que é altamente estável), para aumentar a estabilidade térmica e ter uma área específica elevada (RAMIREZ *et al.*, 1993 e OLGUIN *et al.*, 1997).

Devido às vantagens anteriormente mencionadas, os catalisadores de Ni e Mo suportados em alumina são utilizados nos processos de hidrotratamento industrial na sua forma sulfídrica. Estudos sobre a hidrodessulfurização de dibenzofuranos em altas temperaturas (> 623 K) levou a formação somente de compostos orgânicos não oxigenados. O estudo também mostrou que os catalisadores não sulfídricos são menos ativos do que aqueles pré-tratados com o H₂S (FIGUEIRA, 2009). Estes catalisadores também foram utilizados na desoxigenação do óleo de colza em 533-553K e 3,5MPa, em um reator de leito fixo (KUBICKA e KALUZA, 2010). Em todos esses estudos, apenas catalisadores comerciais foram utilizados com cargas metálicas muito maiores do que no presente estudo.

No entanto, é desejável evitar qualquer composto de enxofre no catalisador, bem como na alimentação devido à dificuldade em lidar com H₂S e impactos ambientais. No presente estudo, 3% m/m Ni/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ e NiMo/Al₂O₃ serão os catalisadores para a conversão do etilenoglicol, sem adição de enxofre (KRAFT, 2010).

Mancera e colaboradores estudaram em 2006 a modificação das funções catalíticas ácidas e de hidrodessulfurização causada pela incorporação de boro em catalisadores de hidrotratamento de NiMo/Al₂O₃ (12% de Mo e Ni, relação atômica Ni/(Ni+Mo)=0,33) e seus efeitos sobre a remoção de enxofre de 4,6-dimetildibenzotiofeno. Os resultados indicam que a adição de 3% de boro na alumina, não diminui as propriedades texturais. Ademais, a força e densidade de sítios ácidos aumentam devido à presença de boro. Por meio da difração de raios X se detectou a presença de Al₂O₃ em todas as amostras, sem evidência de fases cristalinas de NiO e MoO₃ (ver Figura 2.5), o que indica que possivelmente não há aglomeração de fases de Mo e Ni, ou mesmo com a incorporação de boro na Al₂O₃.

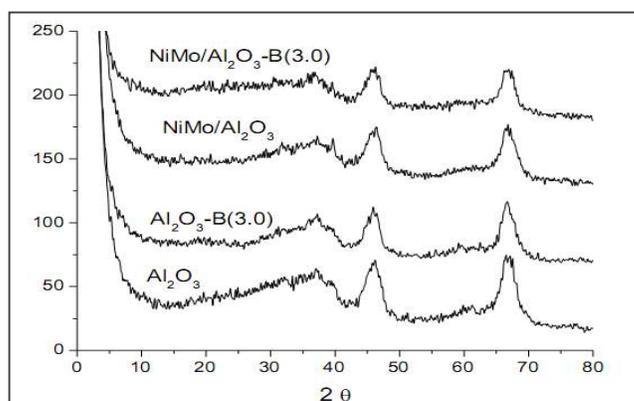


Figura 2.5: Difração de raios X de NiMo/Al₂O₃ (Mancera *et al.*, 2006).

2.6 MODELO ESTEQUIOMÉTRICO

Neste estudo foi necessário determinar o número de equações necessárias para descrever o processo da desoxigenação do etilenoglicol, partindo-se de que há uma limitação no número de reações estequiométricas independentes que se pode escrever a partir de um determinado número de espécies e elementos químicos. A razão para isso pode ser encontrada em Denbigh K (1981), que apresenta um modelo estequiométrico como um conjunto de equações químicas linearmente independentes entre as espécies moleculares presentes no sistema que permite a descrição do sistema químico. De fato, basta multiplicar ou dividir um único modelo de equações químicas estequiométricas independentes por um número inteiro para ter outro modelo diferente, igualmente válido para cálculos da composição. No entanto, apenas um dos infinitos modelos estequiométricos possíveis descreve as mudanças estequiométricas do sistema químico e pode coincidir com o mecanismo real do processo. É melhor entender o mecanismo e, portanto, o seu modelo estequiométrico, mas para seguir as mudanças na composição química de um sistema não é necessário conhecer a verdade, ou melhor, o mecanismo é o suficiente para ter um modelo estequiométrico tão simples quanto possível e ser tão consistente quanto possível com a realidade química do que esta acontecendo no sistema (IZQUIERDO *et al.*, 2004)

A determinação da faixa da matriz de coeficientes estequiométricos pode ser um método para deduzir um modelo estequiométrico no caso de não se conhecer o conjunto de

reações estequiométricas. Propõem-se diferentes conjuntos de equações estequiométricas entre os compostos do sistema que cumpram com o balanço de elementos e se determinam a faixa da matriz dos coeficientes estequiométricos.

O valor da faixa obtida da matriz indicará o número de equações independentes e o conjunto correspondente passará a ser um modelo estequiométrico. Em geral, quando os coeficientes estequiométricos não são conhecidos, pode-se obter um modelo estequiométrico por resolução dos sistemas de equações.

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

O propósito deste capítulo é descrever os materiais, processos e aparelhagem utilizados na preparação e caracterização da estrutura, morfologia e área específicas dos sólidos através de diferentes técnicas, junto com a descrição da montagem e metodologia utilizadas para a realização dos testes catalíticos neste estudo.

3.1 PREPARAÇÃO DOS SÓLIDOS

Neste trabalho, os sólidos Ni/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃ e NiMo/Al₂O₃ foram preparados pela técnica de impregnação até umidade incipiente, utilizando como precursores catalíticos, soluções aquosas de nitrato de níquel hexaidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O) (Merck, grau de pureza 99%), heptamolibdato de amônio tetraidratado (6Mo₇O₂₄·4H₂O) (Merck, grau de pureza 99%) e uma mistura de ambos. Para os sólidos bimetálicos NiMo/Al₂O₃, a ordem de impregnação dos sais de níquel e molibdênio foi variada com a finalidade de avaliar a sua influência nas propriedades finais.

3.1.1 Suporte

O suporte utilizado Al₂O₃ (Evonik Degussa, número de registro CAS: 1344-28-1 lote: 8917102) foi moída e peneirada a uma granulometria entre 100 e 200 mesh, o que corresponde ao tamanho médio do grão de 74 µm até 149 µm. Antes de fazer a impregnação úmida incipiente, a Al₂O₃ foi secada a 393K durante 2 h, para eliminar a água fisissorvida e calcinada em ar estático a 773K durante 3 horas (YOUN e SEO GIL, 2007) em uma mufla digital (EDG-Edgcon3P) para eliminar possíveis impurezas.

O volume específico do ponto úmido da Al_2O_3 foi determinado à temperatura ambiente. Água destilada foi adicionada gota-a-gota sobre Al_2O_3 , sendo a amostra continuamente misturada com auxílio de uma espátula até que a aparência externa dos grãos do suporte fosse úmida. O volume de solução obtida foi de $0,95 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ Al_2O_3 , para a faixa de tamanho de grãos. Toda operação foi realizada em menos de 1 minuto. O procedimento foi realizado num total de quatro réplicas (Anexo I).

3.1.2 Impregnação

O suporte foi impregnado com soluções aquosas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e uma mistura de ambos, até atingir o ponto úmido. As soluções aquosas foram preparadas pela dissolução de reagentes na concentração desejada em água destilada à temperatura ambiente.

Depois da impregnação, as amostras de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram secadas a 473K por 2 horas em mufla (EDG- Edgcon 3P) e, em seguida, calcinadas a 823K por 3h em fluxo de ar sintético (50 ml min^{-1}), (YOUN e SEO GIL, 2007). As quantidades nominais de Ni e Mo sobre o suporte (Al_2O_3) para todos os sólidos foi fixada em 3% m/m e para a mistura (Ni-Mo) alternou-se a ordem de impregnação (Tabela 3.1) mantendo-se uma relação de 1:1 atômica de Ni e Mo até atingir os 3% de metais sobre o suporte (Anexo II).

O sólido bimetálico com código $\text{Mo-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foi impregnado com sal de níquel sobre o suporte e secado na mufla a 473K por 2 h seguido pela impregnação do sal de molibdênio que também foi secado e calcinado na mesma temperatura e tempo que os sólidos $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Para o sólido com nome $\text{Mo-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a impregnação foi feita na ordem inversa daquela utilizada para o sólido $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. No caso de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ misturou-se as soluções de Ni e Mo realizando apenas uma única impregnação com as mesmas condições de secagem e calcinação dos sólidos anteriormente citados.

Tabela 3.1: Ordem de impregnação dos sólidos sintetizados.

Sólidos sintetizados			Códigos
Metais suportados em Al ₂ O ₃	Ordem de impregnação das soluções		
	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	6Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	
Ni	Primeira Impregnação	-	Ni/Al ₂ O ₃
Mo	-	Primeira Impregnação	Mo/Al ₂ O ₃
Ni-Mo	Mistura das soluções Única impregnação		NiMo/Al ₂ O ₃
	Primeira Impregnação	Segunda Impregnação	Ni-Mo/Al ₂ O ₃
	Segunda Impregnação	Primeira Impregnação	Mo-Ni/Al ₂ O ₃

3.2 CARACTERIZAÇÃO

As caracterizações da superfície dos sólidos foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química – UNICAMP.

3.2.1 Difração de raios X

A difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização microestruturais de materiais cristalinos, onde os raios X difratados através dos cristais fornecem informações sobre arranjos e orientações cristalográficas.

Os sólidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), empregando-se o método do pó, num difratômetro (Philips X'Pert), com radiação K_α de cobre com comprimento de onda de 0,154 nm. Os difratogramas foram obtidos em uma faixa de 10° ≤ 2Θ ≤ 80°, usando um passo de 0,2 e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura com detectores de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX).

A caracterização dos sólidos sintetizados em pó foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao EDX. O MEV-EDX é particularmente adequada para o estudo da morfologia de sólidos além de possibilitar a determinação da composição qualitativa e semi-quantitativa das amostras a partir da emissão de raios X característicos, sendo o limite de detecção da ordem de 0,5%. No presente trabalho, esta técnica foi utilizada para obter informações sobre as deposições das partículas de óxido no suporte de Al_2O_3 .

Para obtenção das imagens e/ou microanálise as amostras foram analisadas num Microscópio Eletrônico de Varredura Leo 440i com Detector de Energia Dispersiva de Raios X 6070. A preparação da amostra constou de colocar o pó de alumina impregnada em placas sobre um filme de carbono condutor, aderido à superfície do porta-amostra de latão sem recobrimento. O tamanho médio das amostras foi de $2,5 \times 2,5 \times 0,7$ cm, utilizando-se tensão de aceleração igual a 15 kV e corrente do feixe igual a 50 pA na obtenção das imagens e 20 kV e 600 pA para obtenção do EDX.

3.2.3 Análise granulométrica

As medidas granulométricas por difração laser dos sólidos foram realizadas com um equipamento Malvern Instruments, modelo Mastersizer 2000, com uma faixa de detecção de 0,02 a 2000 microns. As medidas foram realizadas num meio dispersante aquoso (H_2O) e as suspensões (sólidos sintetizados) foram previamente agitadas no meio para desagregar possíveis aglomerações das partículas, as medidas foram feitas em triplicatas obtendo-se uma média para os resultados.

3.2.4 Adsorção de nitrogênio (fissisorção)

Para a determinação da área específica (S_{BET}) foi utilizada a medida de fissisorção de nitrogênio através do método BET (Brunauer-Emmett-Teller) baseado na adsorção física de nitrogênio em uma faixa de pressão relativa compreendida entre 0,010 e 0,9. Para determinar o volume, diâmetro e área de poros foi utilizado o método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) mediante isotermas de adsorção-dessorção. O procedimento desta análise consiste nas seguintes etapas: pré-tratamento das amostras dos sólidos e a análise propriamente dita. No pré-tratamento os sólidos foram deixados em uma estufa na temperatura de 473K, por um período de 24 horas e depois foi secadas na temperatura de 563K por 2h. A análise foi efetuada num equipamento marca Micromeritics, modelo ASAP 2010.

A área superficial ($m^2 g^{-1}$) foi calculada com o método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T), conforme equação 3.1.

$$\frac{p}{n_a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(c - 1)}{n_m C} \times \frac{p}{p_0} \quad (3.1)$$

onde, n_a é a quantidade adsorvida ($m^3 g^{-1}$), p/p_0 é a pressão relativa, n_m é a capacidade da monocamada ($m^3 g^{-1}$) e C é uma constante. A equação 3.2 apresenta uma relação linear entre $p/n_a(p_0 - p)$ versus p/p_0 obtendo, desta forma, o valor de n_m .

A área superficial BET (S_{BET}) será então calculada de acordo com a equação 3.2.

$$S_{BET} = n_m \times L \times a_m \quad (3.2)$$

Onde, L é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ moléculas mol^{-1}) e a_m é a área da seção transversal ocupada por cada molécula adsorvida em toda monocamada ($m^2 molécula^{-1}$).

3.3 TESTES CATALÍTICOS

3.3.1 Instalação experimental

A representação da instalação experimental de testes catalíticos é apresentada na Figura 3.1. A linha de reação foi constituída por tubulação de gases (construída com tubos em vidro de borossilicato de 1/8 polegada com anéis de vedação de silicone e válvulas de restrição de fluxo de teflon). Os gases utilizados na reação foram instalados no laboratório em linha de cobre de 1/4 e 1/8 polegada, constituído por válvulas agulha e uma válvula de diafragma que possibilita o ajuste da vazão do gás de arraste (H_2) e regula a pressão na linha reacional. O hidrogênio (H_2) utilizado como reagente foi da White Martins 5.0 analítico (pureza: 99,999 %; e impurezas [ppm]: conteúdo total de hidrocarbonetos < 0,5, O_2 < 1, H_2O < 2, CO_2 < 1, CO < 1) e o nitrogênio utilizado para o pré-tratamento dos catalisadores e como o gás de arraste na linha de reação, foi da White Martins 4.0 analítico (pureza: 99,99 %; e impurezas [ppm]: H_2O < 3, N_2 < 20, Ar < 20). A verificação das vazões foi feita através de um cronômetro e um fluxímetro de bolhas.

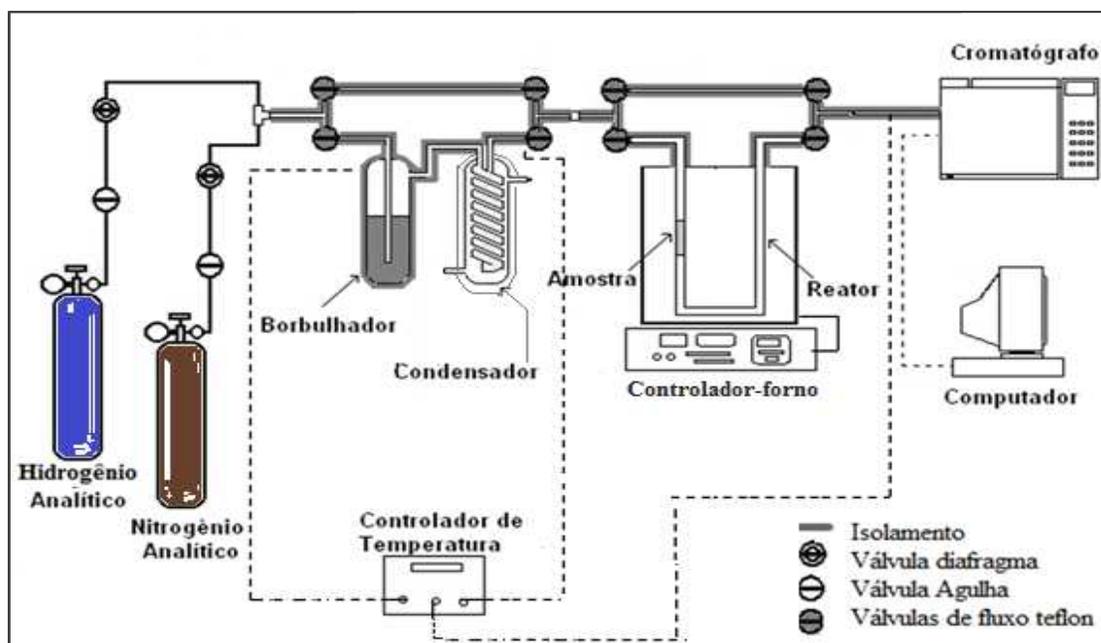


Figura 3.1: Esquema da unidade experimental. Gráfico adaptado por Ivon Gonzalez, desenho original de Ricardo Jose (CHIMENTAO e VALENÇA, 2002).

O sistema de saturação de gases, constituído por um borbulhador e um condensador construídos em vidro borossilicato, possibilita a admissão dos reagentes líquidos no sistema reacional, na forma de vapor. Este sistema foi utilizado durante todos os testes catalíticos, onde o gás saturado de etilenoglicol foi encaminhado para o reator (figura 3.2) ou direto para o cromatógrafo.

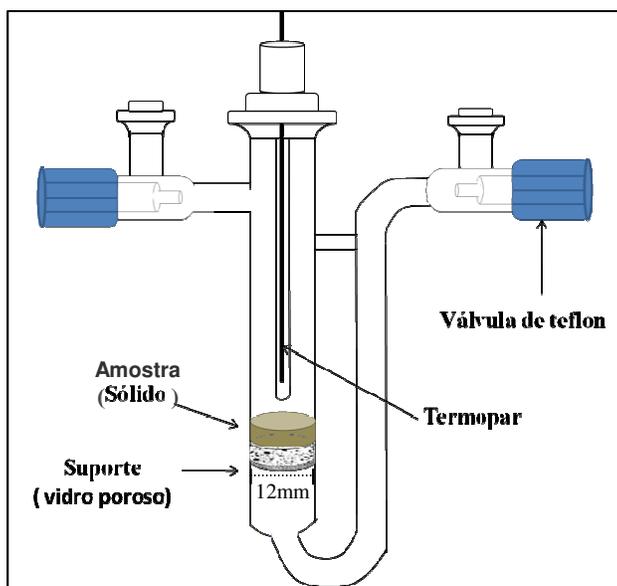


Figura 3.2: Esquema do reator de borossilicato utilizado na linha reacional.

Em todos os testes catalíticos, o etilenoglicol foi alimentado no reator através de um sistema constituído por borbulhador e condensador. O reagente foi colocado no borbulhador e aquecido entre 533K e 613K. Os gases (nitrogênio e hidrogênio) foram alimentados continuamente através do borbulhador, saturados com o etilenoglicol e conduzidos até o condensador. No condensador, a temperatura foi ajustada 40°C abaixo da temperatura utilizada no borbulhador mediante circulação de óleo de silicone. Em seguida, o fluxo de gás saturado entrou no reator. O reator de leito fixo em forma de U foi construído em borossilicato e empacotado com o catalisador com uma base de vidro poroso. O aquecimento do reator foi realizado através de um forno. A linha reacional completa (ver figura 3.1) foi isolada com uma manta de aramida e manta de lã cerâmica e aquecida através de uma resistência elétrica com controlador de temperatura para evitar a condensação dos produtos de saída do reator, que foi conectado ao cromatógrafo a gás para

a análise dos produtos. As condições operacionais empregadas na realização dos testes catalíticos são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.2: Condições operacionais utilizadas nos testes catalíticos

Parâmetro	Valor	Unidades
Vazão de N ₂ (linha de reação)	$1,53 \times 10^{-6}$	m ³ s ⁻¹
Vazão de H ₂ (linha de reação)	$3,30 \times 10^{-8}$	m ³ s ⁻¹
Temperatura do borbulhador	443	K
Temperatura do condensador	403-413	K
Temperatura do reator	533-613	K
Pressão de vapor do etilenoglicol (EG)	8662 e 13148	Pa
Massa de catalisador no reator	$3,5 \times 10^{-5}$	Kg
Temperatura da coluna	407- 408	K
Temperatura do detector no cromatógrafo	508-509	K
Vazão de gás (N ₂) na coluna	$4,17 \times 10^{-7}$	m ³ s ⁻¹
Tempo de cada cromatograma	6600	S

3.3.2 Sistema de reação e metodologia de trabalho

3.3.2.1 Testes reacionais

O reator foi carregado com $3,5 \times 10^{-5}$ kg de catalisador em todos os ensaios, que antes da reação passaram por um pré-tratamento, que consistia em expor a amostra à temperatura de 613K com um fluxo de N₂ para retirar possíveis produtos contaminantes (água, hidrocarbonetos presentes na atmosfera), permanecendo na temperatura por 40 minutos, sendo em seguida, feito um resfriamento à temperatura de reação, conforme descrito a seguir.

Para realizar os testes em branco o reator foi aquecido até atingir a temperatura de reação, o fluxo de N₂ e H₂ foi desviado para o by-pass passando ao cromatógrafo e os ensaios em branco foram realizados com o gás saturado sendo injetado diretamente no cromatógrafo. Para realizar os testes reacionais, a massa do catalisador foi mantida constante e a vazão do gás de arraste (N₂ e H₂) foi mantida em $1,57 \times 10^{-6}$ (m³s⁻¹), a pressão parcial do etilenoglicol foi variada entre 133 e 1333 Pa, a temperatura do reator esteve entre

533 e 613K. O tempo de reação para a primeira injeção no cromatógrafo foi de 1 minuto. Os experimentos para cada catalisador foram realizados em triplicata e em um período de 25h, determinando se apresentaram desativação do catalisador dentro da faixa de temperatura, onde cada amostra permaneceu cerca de 5h.

3.3.3 Análise cromatográfica

Os produtos de reação e o reagente não convertido que saem do sistema reacional foram analisados através de cromatografia gasosa. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás CG 35 com detector de condutividade térmica (DCT). As amostras foram injetadas no cromatógrafo através de um loop de $1 \times 10^{-6} \text{m}^3$ de aço inox acoplado a uma válvula de seis vias conectada à entrada da coluna analítica empacotada Porapak Q (tubo de aço inoxidável com 3 metros de comprimento, 2 mm de diâmetro interno e 1/8" de diâmetro externo e granulométrica de 80/100 mesh) que foi acondicionada previamente antes de realizar este estudo.

O tratamento dos dados foi realizado com auxílio do programa Borwin 2.1. Após a identificação dos produtos de reação foi realizada a quantificação destes produtos através da teoria de fator de resposta (ONUSKA, 1973).

3.3.3.1 Fatores de resposta

Para utilizar a cromatografia gasosa na quantificação dos produtos e reagentes deste estudo, devemos primeiro determinar os fatores usados na resposta do cromatógrafo.

Basicamente os fatores de resposta são obtidos a partir da seguinte relação:

$$C_i = f_i \times A_i \quad (3.3)$$

Assim, o fator de resposta do detector (f_i) de um composto i é uma constante que correlaciona a área cromatográfica (A_i) com a concentração (C_i).

A calibração dos reagentes foi realizada através da preparação de cinco soluções padrões com diferentes concentrações e a injeção de cada solução foi feita em triplicata. O solvente utilizado nas soluções de calibração do etilenoglicol e etanol foi água destilada e para as outras soluções foi o etanol de pureza analítica da marca Merck devido ao fato que ambos possuem um tempo de retenção cromatográfico diferente dos tempos dos analitos e alta solubilidade. Para a calibração dos analitos gasosos utilizou-se o N₂ da White Martins 4.0 analítico, para obter as diferentes concentrações que foram injetadas mediante a válvula de seis vias.

A área obtida para cada produto foi relacionada com o número de mols através da concentração obtida para cada reagente ou produto determinou-se os moles dos compostos:

$$C_i \times V_{loop} = n_i \quad (3.4)$$

onde, V_{loop} (loop de $1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$) é o volume do loop utilizado na válvula de seis vias acoplada no cromatógrafo para injeção dos produtos gasosos na saída da linha de reação.

3.3.4 Cinética da desoxigenação catalítica

Os dados experimentais obtidos nas condições reacionais descritas no item 3.4.1 foram processados para a obtenção dos parâmetros cinéticos experimentais, como conversão, taxa de reação e energia de ativação. Os cálculos foram realizados de acordo com as equações a seguir.

A conversão ($X_{reagente}$) foi expressa em percentagem (%) considerando o número de mols iniciais de reagente (n^o) em relação ao número de mol de reagente em um determinado tempo (n_t). As conversões foram determinadas levando em conta a razão entre a quantidade total do etilenoglicol consumido na reação e a quantidade total do etilenoglicol alimentada no reator, conforme apresentado na equação (3.5) a seguir:

$$X_{reagente} = \left(\frac{n^o - n_t}{n^o} \right) \times 100\% \quad (3.5)$$

A pressão parcial do etilenoglicol foi calculada mediante a Equação de Antoine (3.6).

$$\log(P(\text{mmHg})) = A - \left(\frac{B}{T(^{\circ}\text{C}) + C} \right) \quad (3.6)$$

onde, a temperatura ($T(^{\circ}\text{C})$) foi a temperatura no condensador e as constantes são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.3: Parâmetros da equação de Antoine (YANG e YAWS, 1985)

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	A	B	C
91-221	8,79450	2615,400	244,910

A seletividade (S) também foi expressa em percentagem (%) através do número de mols de um produto com base carbono (n_i) em relação ao número de mols do somatório de todos os produtos compostos de carbono (excetuando H_2O e H_2), conforme equação 3.7. O rendimento (R) foi expresso em função da seletividade e a conversão (ver equação 3.8).

$$S = \left(\frac{n_i}{\sum_{i=0}^n n_i} \right) \times 100\% \quad (3.7)$$

$$R = (S \times X_{reagente}) \times 100\% \quad (3.8)$$

A energia de ativação foi calculada segundo a Equação de Arrhenius:

$$k = A \times e^{\left(-\frac{E_a}{T} \right)} \quad (3.9)$$

$$\ln(k) = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} \quad (3.10)$$

onde, A é o fator pré-exponencial, k é a constante da taxa, R é a constante dos gases, E_a é a energia de ativação e T é a temperatura.

Como os valores de conversão do etilenoglicol na saída do reator foram superiores a 15%, a equação cinética de cada catalisador exibiria uma forma mais complexa, e considerou-se o reator como integral.

$$\frac{dF_i}{dW_{cat}} = r_i \quad \rightarrow \quad v \frac{dC_i}{dW_{cat}} = r_i \quad (3.11)$$

$$\frac{dC_i}{d\tau} = r_i \quad (3.12)$$

onde F_i é o fluxo molar de i, W_{cat} massa do catalisador e r_i é a taxa de reação para o composto j.

A taxa de reação i (r_i) foi calculada inicialmente segundo a expressão se o reator fosse diferencial (3.13):

$$r_i = \frac{\xi_i}{W_{cat}} \quad (3.13)$$

onde, ξ_i é a quantidade do etilenoglicol convertido na reação i para formação do produto j, W_{cat} é a massa do catalisador (g).

Assim, começou-se com os valores da taxa obtidos na equação (3.11) junto a modelos baseados na literatura para determinar as constantes da taxa mediante o cálculo de mínimos quadrados ponderados (ver capítulo IV).

3.3.5. Modelo estequiométrico

Baseados na literatura foram obtidas as possíveis reações que podem ocorrer na desoxigenação do etilenoglicol. Para sistematizar e simplificar os cálculos das composições da desoxigenação do etilenoglicol é imprescindível a obtenção de um modelo estequiométrico constituído por um conjunto de relações estequiométricas linearmente independentes.

Segundo a regra de Gibbs da estequiometria, o número máximo de reações linearmente independentes, R_{max} , entre compostos, obtém-se por meio da expressão:

$$R_{max} = \text{número de compostos} - \text{número de elementos} \quad (3.14)$$

Com o número de equações estequiométricas (R_{max}) se determinou quantas reações linearmente independentes integraram o modelo estequiométrico. Como o número de reações foi maior que R_{max} , a alternativa foi agrupar duas reações em uma única e obter uma pseudorreação (DENBIGH, 1985).

3.3.6 Grau de avanço

Para relacionar o grau de avanço como a variação do número de mol total existente no sistema. Considerou-se que não houve acúmulo de intermediários, define-se a variação de grau de avanço absoluto (ξ), desde o instante t_a até ao momento t_b , por meio da expressão:

$$\xi = \frac{n_j(t_b) - n_j(t_a)}{\nu_j} \quad (3.15)$$

onde, $n_j(t_b)$ é número de mols da espécie j a um tempo t_b , $n_j(t_a)$ é o número de mols da espécie j a um tempo t_a e ν_j é o coeficiente estequiométrico, ν_j sendo positivo para produtos e negativo para reagentes.

3.3.7 Modelagem cinética

Neste apêndice são descritos os diferentes modelos cinéticos usados para o ajuste de dados experimentais. No capítulo seguinte, mediante modelos cinéticos determinam-se as constantes das reações do etilenoglicol, e os produtos intermediários, onde se ajustam os dados experimentais aos diferentes modelos.

3.3.7.1 Introdução ao modelo cinético

Para a desoxigenação do etilenoglicol, podem ser usados vários modelos cinéticos:

1. Modelos empíricos (pseudo-homogêneos), onde as expressões cinéticas são menos complexas. Podem ser úteis para o projeto preliminar, mas não oferecerem informação do mecanismo da reação.
2. Expressões cinéticas baseadas em mecanismos, onde a reação transcorre entre as duas moléculas adsorvidas (mecanismos de Lagmuir-Hinshelwood).

Os modelos cinéticos que foram utilizados neste estudo estão resumidos na Tabela 3.4, onde K_{EG} , K_{H_2} , K_W , K_{Et} e K_{eta} são constantes de equilíbrio de adsorção do etilenoglicol, hidrogênio, água, etanol e etano, respectivamente. C_{EG} e C_{H_2} são as concentrações molares do etilenoglicol e hidrogênio. P_{Et} , P_w e P_{eta} são as pressões parciais do etilenoglicol, água e etano respectivamente e k_i é constante cinética de cada reação i .

Neste estudo as vazões são consideradas constantes durante cada temperatura de reação, e como todos os testes se realizaram em fase gasosa, os modelos 4, 5 e 6 que estão em função da pressão parcial de cada composto, corresponderiam às concentrações dos compostos.

Tabela 3.4: Modelos cinéticos para o ajuste dos dados experimentais da desoxigenação catalítica

Suposição	Reação	Expressão da taxa
Processos gasosos promovidos por uma superfície (sólido) se usam a cinética de tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) (GOMEZ GARCÍA E VARGAS, 1999)	$C_2H_4(OH)_2 \rightarrow C_2H_4O + H_2O$	$r = k_1 \cdot \left[\frac{K_{EG} \cdot C_{EG}}{1 + (K_{EG} \cdot C_{EG})} \right]$
	$C_2H_4(OH)_2 + H_2 \rightarrow C_2H_6O + H_2O$	$r = k'' \cdot \left[\frac{K_{EG} \cdot C_{EG}}{1 + (K_{EG} \cdot C_{EG})} \right]$
	$C_2H_4(OH)_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6 + 2H_2O$	$k'' = k_i \cdot \left[\frac{K_{H_2} \cdot C_{H_2}}{1 + (K_{H_2} \cdot C_{H_2})} \right]$
Modelo empírico (FROMENT, 2004)	$C_2H_6O \rightarrow C_2H_4O + H_2$	$r = \left[\frac{k_4 P_{Et}}{1 + (K_{Et} \cdot P_{Et}) + (K_w \cdot P_w)} \right]$
Modelo empírico Modelo cinético de tipo potencial (BORSA E COWEY, 2004)	$2C_2H_6O \rightarrow C_4H_{10}O + H_2O$	$r = \frac{k_5 \cdot K_{Et} \cdot p_{Et}}{(1 + (K_{Et} \cdot P_{Et}))^2}$
Modelo empírico (RICE E HERZFELD, 1934)	$C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$	$r = k_6 \cdot P_{eta}$

3.4 EFEITOS DIFUSIVOS

Em estudos experimentais de reações catalíticas heterogêneas, um dos principais objetivos é determinar as interações entre a cinética e os fenômenos externos e internos. A incidência dos efeitos difusivos nos catalisadores podem ocasionar grandes flutuações no funcionamento do catalisador mascarando a verdadeira taxa de reação (CABALLERO, 2002). Com a finalidade de verificar esse fato, estimou-se através de critérios matemáticos, a relação entre as taxas de transferência de massa e energia e taxa de reação.

3.4.1 Efeitos da difusão externa

A resistência à transferência de massa da camada limite é desprezível em relação às etapas químicas de uma reação se a concentração do reagente em fase gasosa (C_B) e na superfície do catalisador (C_S) coincide:

$$C_B - C_S = \frac{(-r_A) \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{2/3}}{a \left(\frac{G}{\rho} \right) j_A} \quad (3.16)$$

No estado estacionário, a taxa de uma reação química pode ser expressa em termos da velocidade da difusão do gás na superfície, ou em termos da velocidade superficial.

$$N_A = (-r_A) = k_g \times a \times (C_B - C_S) \quad (3.17)$$

$$(-r) = K \times C_S^n \quad (3.18)$$

Substituindo C_S na equação 3.15 e substituindo na seguinte equação 3.19, obtemos para $n=1$ (reação de primeira ordem):

$$(-r_A)_{obs} = \left(\frac{k k_g a}{k + k_g a} \right) \times C_B = k_{obs} \times C_B = \Psi_o \times k \times C_B \quad (3.19)$$

onde, C_B e C_S são as concentrações do reagente no fluido e na superfície externa da partícula do catalisador respectivamente, k_{obs} é a constante cinética procedente do ajuste dos dados experimentais, a é a superfície do catalisador por unidade de massa. A constante observada, k_{obs} , é expressa em função de k e k_g como:

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_g a} \quad (3.20)$$

A relação da média dos coeficientes de transporte entre a corrente global de transferência de massa (k_g) e a superfície da partícula num reator de leito fixo, pode ser relacionada em termos de grupos adimensionais que descrevem as condições do fluido. Para a transferência de massa, o $(k_g \cdot \rho) / G$ ou número de Sherwood, é uma função empírica do número de Reynolds $(d_p \cdot G) / \mu$ e do número de Schmidt $\mu / (\rho \cdot D)$.

A área superficial externa específica das partículas (a) foi calculada segundo:

$$a = \frac{6}{\rho_p d_p} \quad (3.21)$$

onde:

d_p = Diâmetro da partícula do catalisador

ρ_p = Densidade da partícula do catalisador

Com o cálculo da porosidade dos catalisadores (ϵ_p) se determina a densidade da partícula:

$$\epsilon_p = \frac{\text{Volume espaços vazios}}{\text{Volume total}} = \frac{V_g}{1/\rho_p} = \rho_p V_g \quad (3.22)$$

Correlaciona-se os dados experimentais em termos de fatores que se definem em função dos números de Sherwood e Schmidt e que ajudam a estimar o coeficiente de transferência de massa entre o gás e sólido, k_g :

$$j_A = \frac{k_g \rho}{G} Sc^{2/3} = \frac{k_g \rho}{G} \left(\frac{\mu_{mist}}{\rho D} \right)^{2/3} \quad (3.23)$$

Para determinar a viscosidade da mistura de gasosa (μ_{mist}), a teoria de Chapman-Enskog foi ampliada por Curtis e Hirschfelder para incluir as misturas gasosas contendo vários componentes. Na maioria dos casos, resulta numa expressão muito adequada, a Equação 3.24 empírica de Wilke:

$$\mu_{mist} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \Phi_{ij}} \quad (3.24)$$

Em que Φ_{ij} pode ser expresso através da Equação 3.25.

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/4}\right]^2 \quad (3.25)$$

Nas Equações 3.24, n é o número de espécies químicas existentes na mistura, x_i e x_j são as frações molares das espécies i e j ; μ_i e μ_j são as viscosidades de i e j na temperatura e pressão do sistema; e na equação 3.25, M_i e M_j são as massas molares das espécies i e j . O valor de μ foi determinado usando a fórmula de Sutherland.

Observe que Φ_{ij} é um número adimensional, e que $\Phi_{ij} = 1$ quando $i = j$. É comprovado que a Equação 3.24 reproduz valores experimentais para μ_{mist} com um desvio médio na faixa de 2 % (CRANE, 1988).

Transferência de calor

A transferência de calor entre o fluido e o catalisador tem lugar por a combinação de processos moleculares e da convecção que descrevem a transferência de massa. A equação 3.23, análoga para a transferência de calor é a apresentada na equação 3.26, onde h é o coeficiente de transferência de calor e $(C_p \mu) / k_f$ representa o número de Prandtl.

A relação entre as diferenças de temperatura e da concentração entre o fluido e a superfície do catalisador pode ser estabelecido combinando as correlações para k_g e h (SMITH, 1991).

$$T_S - T_B = (C_B - C_S) \frac{-\Delta H}{c_p \rho} \left(\frac{C_p \mu / k_f}{\mu / \rho D} \right)^{2/3} \quad (3.26)$$

3.4.2 Efeitos da difusão interna

A importância relativa das limitações difusionais internas pode então ser determinada calculando-se o fator de efetividade (η) pela equação (3.27).

Diversos processos industriais apresentam condições reacionais sujeitas às limitações difusionais. Os tamanhos de partículas de catalisadores relativamente grandes são usados industrialmente, que resultam em fatores de efetividade muito baixos. Devido a isto, a atividade aparente aumenta com o decréscimo do tamanho do catalisador por diminuir as limitações difusionais (NIJEMEISLAND *et al.*, 2004).

Transferência de massa

$$\eta = \frac{(-r_A)_{\text{com resistência}}}{(-r_A)_{\text{sem resistência}}} = \frac{(-r_A)_{\text{observada}}}{(-r_A)_{\text{intrínseca}}} \quad (3.27)$$

Com η pode se determinar a taxa intrínseca da reação em termos da temperatura e a concentração na superfície externa.

$$(-r_A)_{\text{obs}} = \eta(-r_A)_{\text{int}} = \eta k C_S = k_{\text{obs}} C_S \quad (3.28)$$

Para uma partícula esférica, η está relacionado ao coeficiente de difusão efetiva e a constante cinética mediante a expressão:

$$\eta = \frac{3}{\phi} \left(\frac{1}{\tanh(\phi)} - \frac{1}{\phi} \right) \quad (3.29)$$

Baseados nos parâmetros de Lennard-Jonnes (Tabela 3.5) para os gases na mistura se determinou o coeficiente de colisão $\Omega_{\text{H}_2\text{-N}_2}$:

$$\Omega_{\text{H}_2-\text{N}_2} = A \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_{\text{H}_2\text{N}_2}} \right)^{-B} + C \exp \left(-D \frac{k_B T}{\varepsilon_{\text{H}_2\text{N}_2}} \right) + E \exp \left(-F \frac{k_B T}{\varepsilon_{\text{H}_2\text{N}_2}} \right) + G \exp \left(-H \frac{k_B T}{\varepsilon_{\text{H}_2\text{N}_2}} \right) \quad (3.30)$$

A=	1,059953275	E=	1,035754559
B=	0,156003837	F=	1,530055613
C=	0,192731885	G=	1,764722259
D=	0,476391396	H=	3,894134579

Tabela 3.5: Coeficientes ε/k e σ de Lennard-Jones (PUTINTSEV E PUTINTSEV, 2004)

	M g/gmol	σ , Å	ε/k , K	σ_{meia} , Å	$\varepsilon/k_{\text{meia}}$, K
Nitrogênio	28,013	3,798	71,4	3,383	48,76
H₂	2,01588	2,968	33,3		

O fator de efetividade:

$$D_{\text{N}_2-\text{H}_2} = \frac{(1,858 \times 10^{-3})(T^{3/2}) \left(\frac{1}{M_{\text{N}_2}} + \frac{1}{M_{\text{H}_2}} \right)^{1/2}}{P \sigma_{\text{N}_2-\text{H}_2}^2 \Omega_D} \quad (3.31)$$

onde ϕ é o modulo de Thiele, para uma reação de ordem 1, é:

$$\phi = L_e \sqrt{\frac{k}{D_e}} \quad (3.32)$$

L_e é o quociente entre o volume da partícula e a superfície exterior da partícula, para partículas esféricas são $L_e=R/3$ (longitude equivalente).

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo inicialmente serão apresentados e discutidos os resultados das análises físico-químicas dos sólidos, necessárias para a sua caracterização. Em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados dos testes catalíticos.

A Tabela 4.1 apresenta todos os sólidos sintetizados e suportados em alumina (γ - Al_2O_3) com seus respectivos teores metálicos e os códigos referentes aos sólidos que serão utilizados em todo o texto deste capítulo.

Tabela 4.1: Codificação dos sólidos sintetizados

Sólidos sintetizados			Códigos
Metais suportados em Al_2O_3	%m/m Ni	%m/m Mo	
Ni	3	-	Ni/ Al_2O_3
Mo	-	3	Mo/ Al_2O_3
Ni-Mo	1,14	1,86	NiMo/ Al_2O_3
Ni-Mo	1,14	1,86	Ni-Mo/ Al_2O_3
Ni-Mo	1,14	1,86	Mo-Ni/ Al_2O_3

Os sólidos NiMo/ Al_2O_3 , Ni-Mo/ Al_2O_3 e Mo-Ni/ Al_2O_3 mostram igual porcentagem de teores metálicos e a diferença entre eles radica na ordem da impregnação (ver capítulo II).

4.1 CARACTERIZAÇÕES DOS SÓLIDOS

4.1.1 Análise granulométrica

As distribuições granulométricas dos cinco sólidos sintetizados (Figura 4.1) apresentam praticamente o mesmo tamanho de grão, com uma distribuição de maior diâmetro de partícula centrada em uma faixa de 5,6 e 7,7 μm , além de expor ausência de grãos menores de 0,01 μm e onde todos os sólidos tiveram diâmetro inferior a 65 μm aproximadamente. Portanto, podemos supor que o processo de peneiramento da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (100-200 mesh) antes das impregnações dos metais ajudou a uniformizar os tamanhos das partículas dos sólidos.

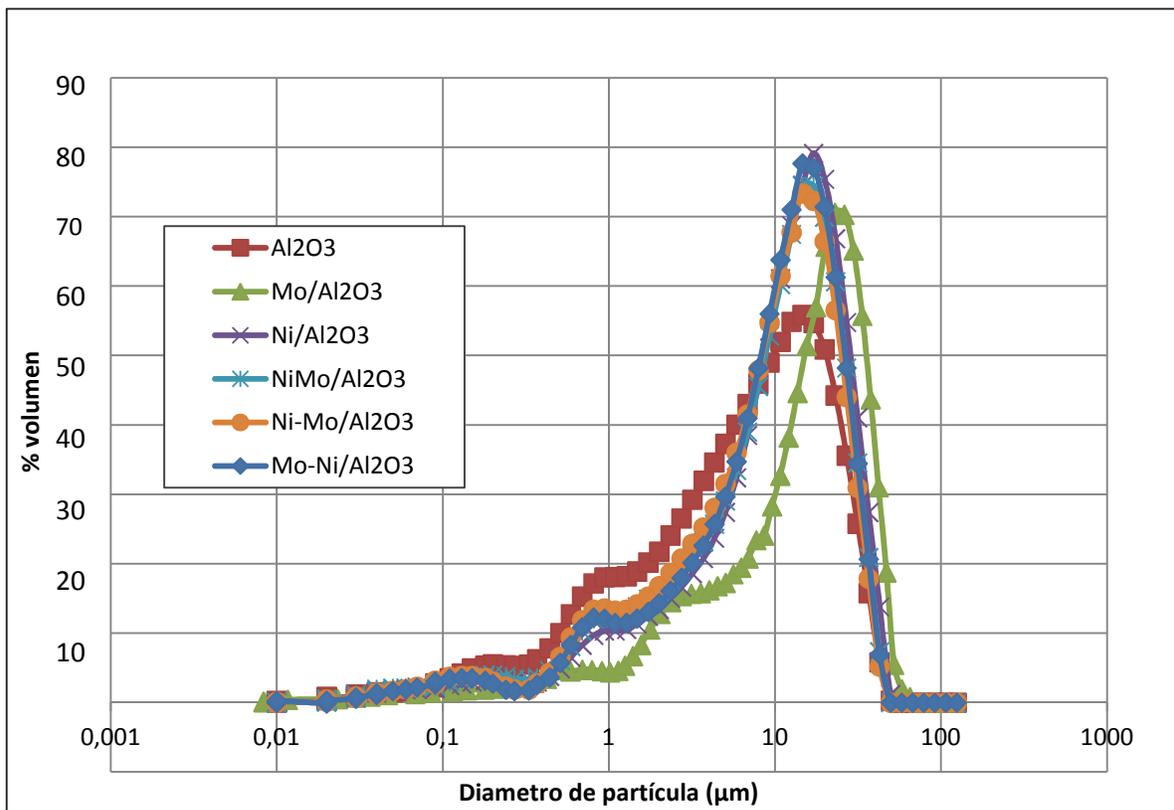


Figura 4.1: Distribuição de tamanhos de partículas bimodal

4.1.2 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de todos os sólidos (Figura 4.2) apresentam os principais picos de difração em $36,6^\circ$, $39,12^\circ$, $45,92^\circ$ e $66,0^\circ$ na escala 2θ do ângulo de Bragg, que caracterizam a fase γ desta alumina em concordância com os dados do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), ficha catalográfica 10-0425 (BALLERINI, 2008). Não foi possível observar a presença de óxidos de molibdênio e óxidos de níquel em nenhum dos sólidos, o que pode ser consequência da baixa cristalinidade dos sólidos (Mancera *et al.*, 2006) e da possível interferência do ruído do aparelho e da baixa sensibilidade do equipamento mascarando alguns resultados ou ao pequeno tamanho das partículas metálicas impregnadas.

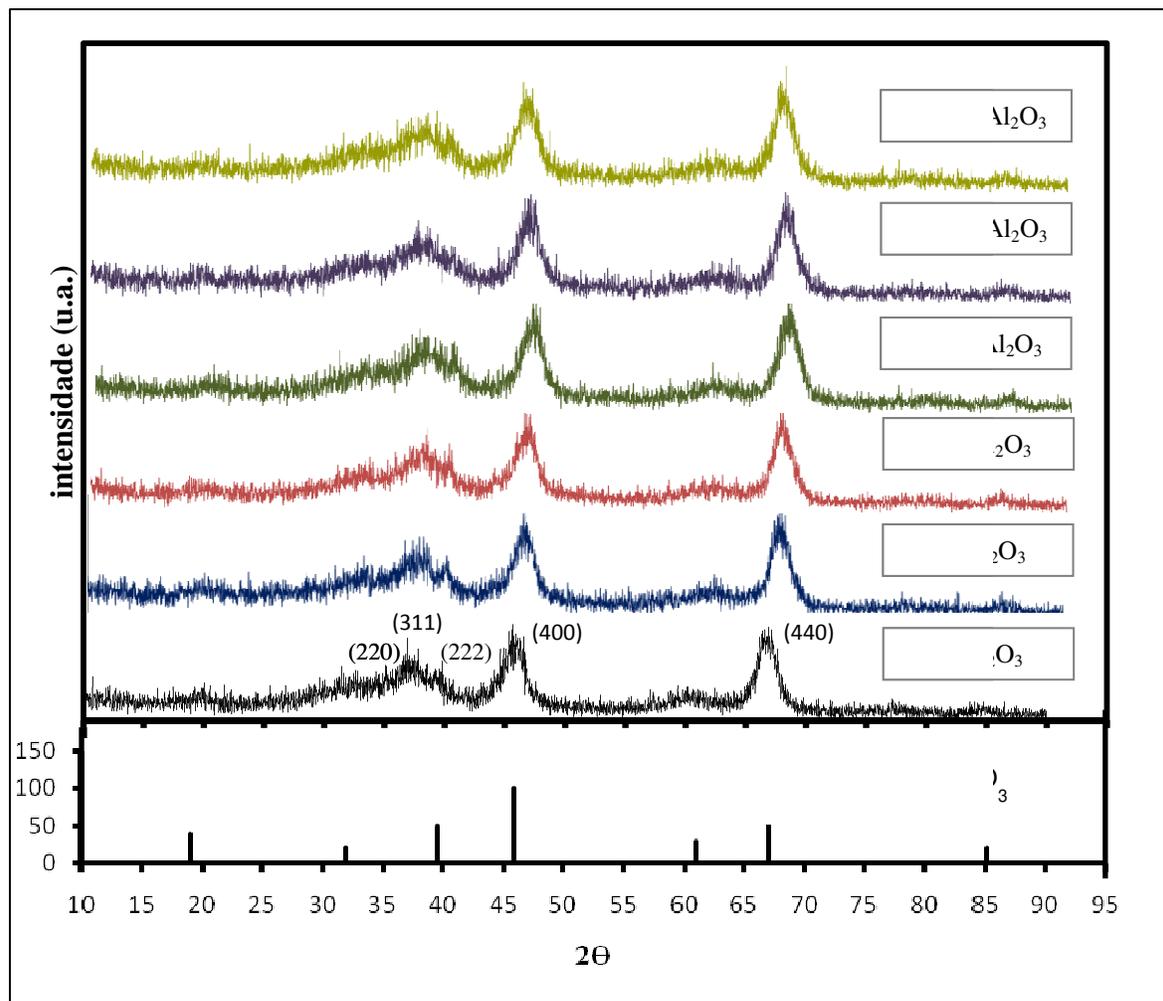


Figura 4.2: Difratograma de raios X dos sólidos e a intensidade relativa dos picos de acordo com a ficha JCPDS 10-0425 da γ - Al_2O_3 .

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) com detector de energia dispersiva de raios X (EDX).

As micrografias na Figura 4.3 obtidas pelo MEV mostram a morfologia das partículas constituintes do pó dos sólidos impregnados e do suporte. Verificou-se que as partículas não apresentaram aglomerações das partículas que seriam uma possível consequência da calcinação dos sólidos impregnados (MENÉNDEZ, 2009). O suporte apresentou alta porosidade (ver Figura 4.3a), que se traduz numa grande superfície específica.

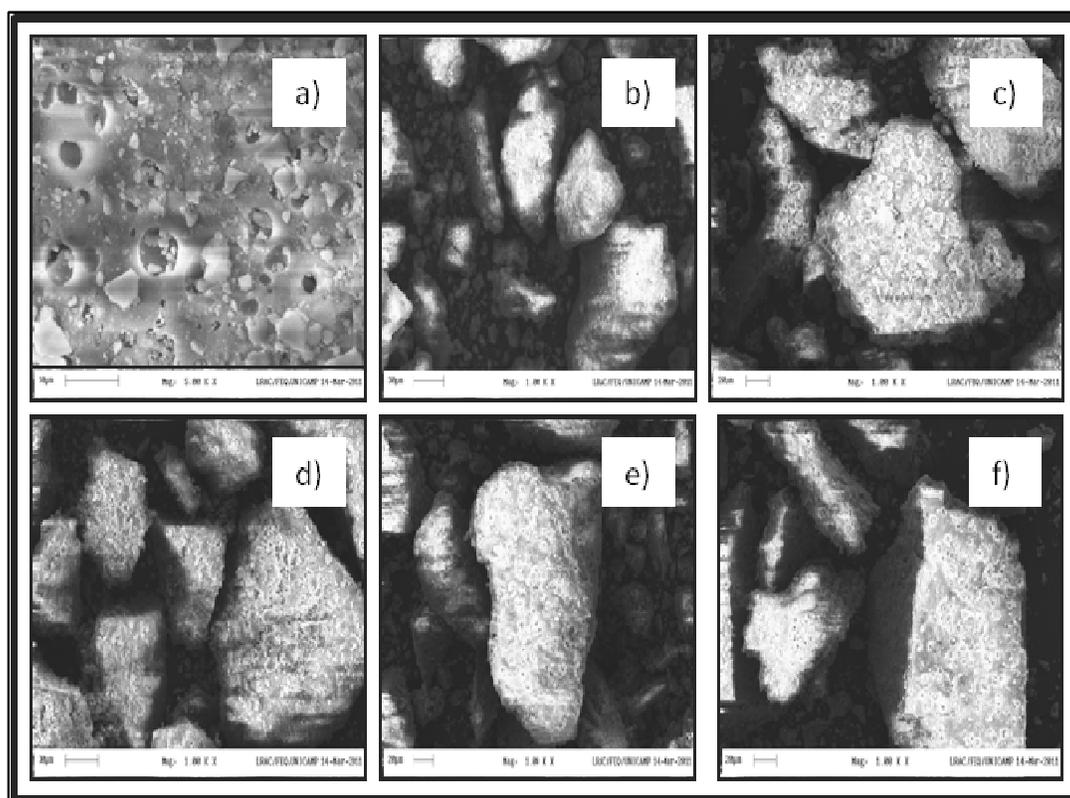


Figura 4.3: Micrografias realizadas por MEV: a) suporte γ - Al_2O_3 , 10 μm ; b) $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 30 μm ; c) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 20 μm ; d) $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 30 μm ; e) $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 20 μm ; f) $\text{Mo-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 20 μm .

Através da microsonda EDX acoplada ao microscópio eletrônico de varredura se obtiveram os espectros (Figura 4.4) dos sólidos foi possível confirmar a presença dos

elementos metálicos correspondentes segundo o planejamento para cada um dos sólidos sintetizados e que não foi detectado mediante DRX.

Para determinar os compostos contidos nos sólidos efetuou-se uma análise química semi-quantitativa das concentrações dos elementos químicos mediante o equipamento (EDX). Os resultados das análises químicas (Tabela 4.4) mostram que as porcentagens de níquel para Ni/Al₂O₃ e molibdênio para Mo/Al₂O₃ foram próximos à composição esperada (3%/m).

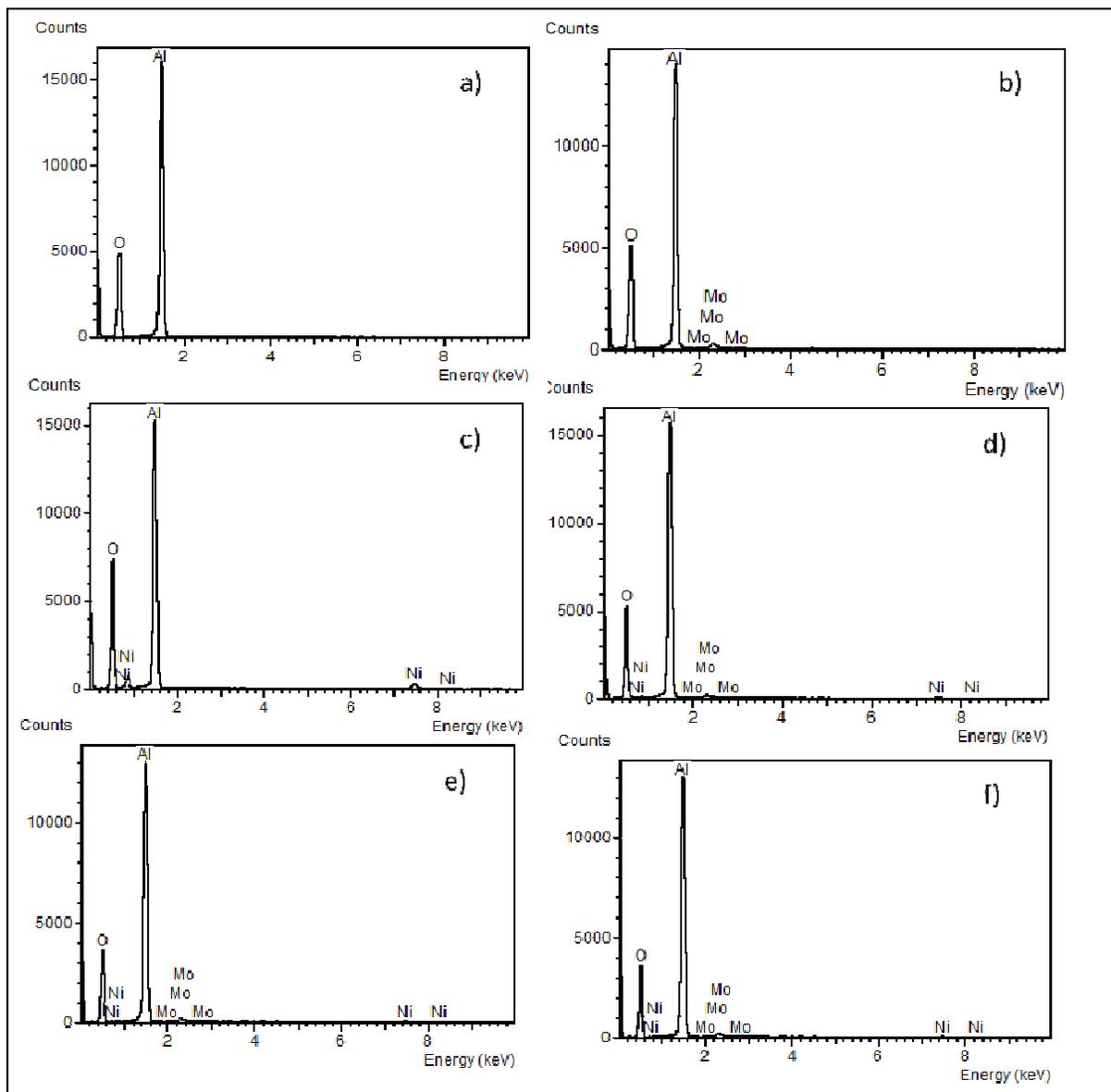


Figura 4.4: Espectros de EDX dos sólidos: a) Al₂O₃; b) Mo/Al₂O₃; c) Ni/ Al₂O₃; d) NiMo/Al₂O₃; e) Ni-Mo/Al₂O₃; f) Mo-Ni/Al₂O₃.

No caso dos resultados obtidos para os sólidos Ni-Mo/Al₂O₃, Mo-Ni/Al₂O₃ e NiMo/Al₂O₃ foram próximos às porcentagens de metais no suporte. Além disso, os resultados sugerem que a razão atômica Ni-Mo de 1:1 teórica foi obtida, mostrando que não ocorreram perdas de molibdênio por sublimação durante o processo de calcinação e sugerindo que o níquel, em catalisadores bimetálicos, pode ter sido responsável pela inibição da perda de óxidos de molibdênio (MALUF *et al.*, 2003). Esta estabilidade pode ser consequência das baixas concentrações de molibdênio e também de uma boa dispersão na superfície, sugerindo que a distribuição dos metais nos poros da Al₂O₃ foi uniforme.

Tabela 4.2: Análise química elementar semi-quantitativa dos sólidos mediante EDX.

Sólidos	Atômico (%)				Elemento (%)				% metais/suporte
	Al	O	Ni	Mo	Al	O	Ni	Mo	
Al ₂ O ₃	48,01	35,38	-	-	48,01	51,99	-	-	-
Mo/Al ₂ O ₃	32,35	67,08	-	0,56	43,65	53,66	-	2,69	2,69
Ni/Al ₂ O ₃	30,36	69,15	0,7	-	39,82	56,97	3,21	-	3,21
NiMo/Al ₂ O ₃	32,03	67,7	0,13	0,26	43,93	54,07	1,4	1,26	2,66
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	34,07	65,37	0,23	0,32	45,75	52,00	0,71	1,54	2,25
Mo-Ni/Al ₂ O ₃	33,21	66,24	0,32	0,23	44,87	53,07	0,93	1,33	2,26

4.1.4 Adsorção de nitrogênio

Com os métodos BET e BJH, determinaram-se as propriedades superficiais dos sólidos (Tabela 4.3). Os sólidos possuem áreas superficiais na faixa entre 160 e 182 m²g⁻¹. A impregnação do níquel metálico no suporte causou diminuição nos valores da área superficial especificamente para o sólido monometálico que contém só níquel e para o sólido bimetálico Mo-Ni/Al₂O₃ onde o níquel foi o segundo na ordem de impregnação. Isto pode ser atribuído ao fato do níquel proveniente da impregnação ser adsorvido nos poros das partículas, diminuindo assim a porosidade e, por conseguinte, a área superficial (MELÂNEA *et al.*, 2007).

Em outra investigação, onde se estudaram os mesmos catalisadores na mesma porcentagem de metais impregnados, os valores da área superficial são menores aos obtidos neste estudo. Kraft (2010) preparou os sólidos Al₂O₃, Mo/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ e NiMo/Al₂O₃

obtendo áreas superficiais de 152, 145, 124 e 136 m^2g^{-1} , respectivamente. Então a metodologia de impregnação realizada neste estudo favoreceu a obtenção da área superficial alta neste tipo de sólidos embora uma leve diminuição na área do suporte tenha sido observada após a impregnação. Assim pode-se atribuir à impregnação à obstrução dos poros do suporte pelos metais ou seus óxidos.

Tabela 4.3: Resultados da adsorção de nitrogênio

Sólidos	BET-Area Superficial (m^2g^{-1})	BJH-Volume de poro (cm^3g^{-1})	BJH-Diâmetro de poro (nm)	BJH-Area superficial dos poros (m^2g^{-1})
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	182	0,52	9,1	231
Ni/ Al_2O_3	160	0,47	8,7	218
Mo/ Al_2O_3	172	0,48	8,9	215
NiMo/ Al_2O_3	170	0,49	9,0	220
Ni-Mo/ Al_2O_3	177	0,49	8,9	223
Mo-Ni/ Al_2O_3	167	0,48	9,1	211

A Figura 4.5 apresenta a isoterma de adsorção e dessorção de N_2 para o sólido monometálico Ni/ Al_2O_3 . Para os outros sólidos, incluindo o suporte, foi observado o mesmo comportamento, apresentando uma isoterma semelhante. As isotermas correspondem à isoterma do tipo IV, concordando com a classificação da IUPAC (SING 1982), que descrevem aos materiais mesoporosos de acordo com o diâmetro de poro (2nm até 50nm) e se caracteriza pela presença de um ciclo de histerese, que é associado ao fenômeno de condensação capilar nos mesoporos. A histerese que apresentam os sólidos foi do tipo H1 que são atribuídos a materiais em formato cilíndrico.

O volume, diâmetro de poro e área superficial dos poros foram estimados pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH). Os resultados de volume dos poros e de diâmetros de poros foram semelhantes para todos os sólidos. O sólido Mo-Ni/ Al_2O_3 teve uma redução de área superficial em torno de 8% comparado com o suporte puro. Desta forma, a impregnação do níquel metálico no suporte para este catalisador bimetálico causa diminuição da área BET e da área dos mesoporos. Pela Tabela 4.3 podemos observar que

os catalisadores bimetálicos em comparação com os catalisadores monometálicos com exceção do sólido Mo-Ni/Al₂O₃ apresentaram maior área superficial (BET).

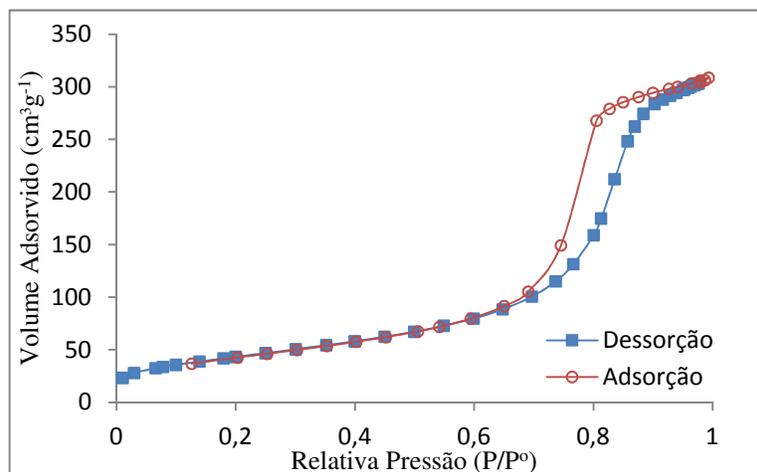


Figura 4.5: Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do sólido Ni/Al₂O₃.

4.2 IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS

Encontra-se na Figura 4.6, a curva de calibração do etilenoglicol com o ajuste linear se determinou os fatores de repostas. Os fatores de resposta das outras substâncias envolvidas na reação foram calculados de maneira similar (Tabela 4.4).

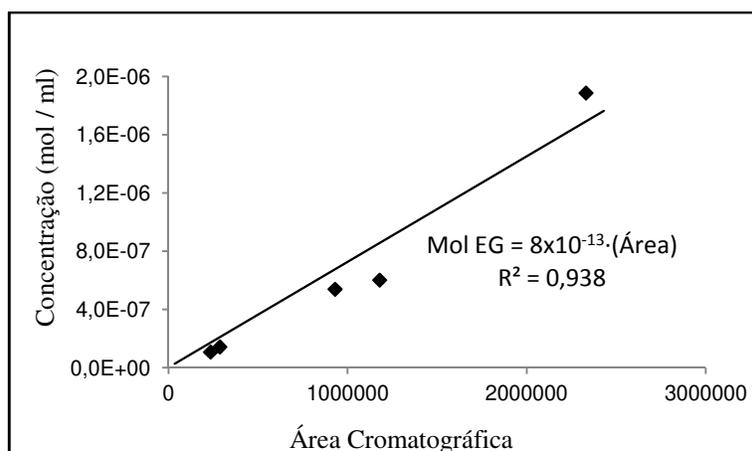


Figura 4.6: Curva de calibração do etilenoglicol.

Tabela 4.4: Fatores de repostas

Analitos	Fator de Reposta (f_i)	Tempo de retenção (min)
Etilenoglicol (C ₂ H ₄ (OH) ₂)	$8,00 \times 10^{-13}$	65
Hidrogênio (H ₂)	$2,00 \times 10^{-11}$	0,78
Água (H ₂ O)	$3,00 \times 10^{-10}$	1,93
Etanol (C ₂ H ₆ O)	$9,00 \times 10^{-11}$	7,35
Metano (CH ₄)	$6,00 \times 10^{-11}$	0,98
Etano (C ₂ H ₆)	$2,00 \times 10^{-10}$	1,35
Acetaldeído (C ₂ H ₄ O)	$2,00 \times 10^{-10}$	4,52
Éter etílico (C ₄ H ₁₀ O)	$2,00 \times 10^{-10}$	16,1

Com os fatores de reposta térmicos determinou-se a concentração dos compostos na entrada e na saída do reator, e se determinou os balanços de massa dos componentes. Assim, o balanço de mols, para todos os catalisadores ficou definido de acordo com os resultados das reações assumidas como as principais reações que ocorrem.

Tomando-se como exemplo o catalisador Ni-Mo/Al₂O₃ na pressão parcial de etilenoglicol de 12318 Pa e na temperatura de reação de 573K, o balanço de massa global foi determinado a partir dos fatores de resposta para os diversos componentes identificados, conforme apresentados na Tabela 4.5 e a partir das áreas obtidas nos cromatogramas, se obtiveram o balanço de massa de cada composto:

Tabela 4.5: Mols dos produtos e reagentes de Ni-Mo/Al₂O₃ a P_v=13148Pa e a T= 573K.

Produtos e Reagentes	Áreas Originais	Fator de resposta (f_i)	Massa
Etilenoglicol de entrada	297082,35	$2,00 \times 10^{-11}$	$3,69 \times 10^{-4}$
Etilenoglicol (EG)	189572,40	$2,00 \times 10^{-11}$	$2,35 \times 10^{-4}$
Hidrogênio de entrada	310109,08	$2,00 \times 10^{-11}$	$1,25 \times 10^{-6}$
Hidrogênio	308309,10	$2,00 \times 10^{-11}$	$2,35 \times 10^{-6}$
Água	17500	$3,00 \times 10^{-10}$	$3,51 \times 10^{-5}$
Etanol	2614,64	$9,00 \times 10^{-11}$	$3,52 \times 10^{-6}$
Metano	0	$6,00 \times 10^{-11}$	0
Etano	0	$2,00 \times 10^{-10}$	0
Acetaldeído	1282,50	$2,00 \times 10^{-10}$	$6,36 \times 10^{-5}$
Eter etílico	0	$2,00 \times 10^{-10}$	0
		Massa entrada	$3,7 \times 10^{-4}$
		Massa saída	$3,40 \times 10^{-4}$
		Erro (%)	9,03

No Anexo III, encontram-se as Tabelas com os valores dos balanços de mols e as percentagens de erros para todas as condições e catalisadores usados

4.3 SUPORTE

Foi realizado um estudo prévio para determinar o efeito do suporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) na desoxigenação do etilenoglicol, mediante testes só com o suporte na maior pressão de vapor do etilenoglicol ($P_v=13148\text{Pa}$), concluindo que o elevado grau de pureza fornece estabilidade na alumina e a torna adequada como material inerte, já que só apresenta formação de pouca água nas maiores temperaturas de reação (Figura 4.7) e que baseado na rotas de reação apresentadas na Figura 2.3 para a desoxigenação do etilenoglicol este resultado poderia estar associado com a rota IV (desidratação do EG) que aparentemente é atribuído à acidez do suporte.

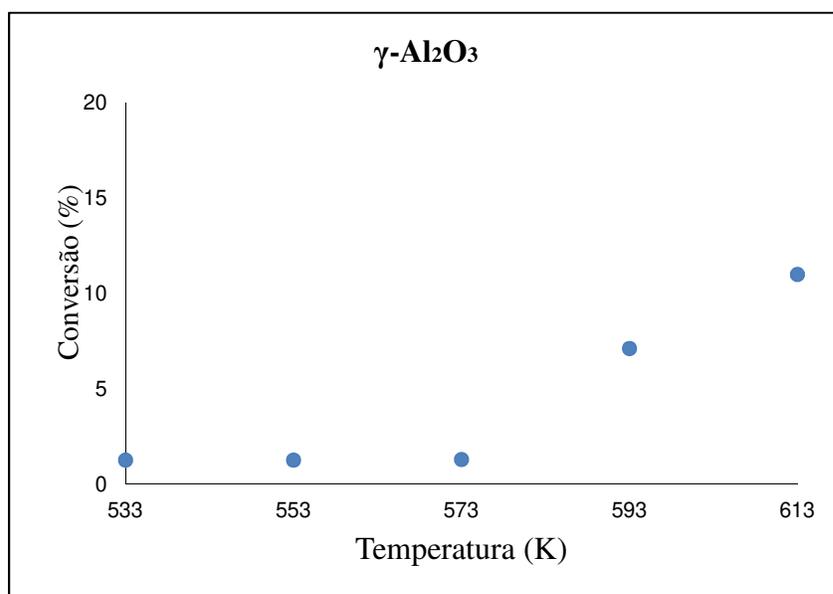


Figura 4.7: Conversão do etilenoglicol sobre o suporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) na pressão de vapor de 13148 Pa.

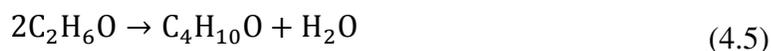
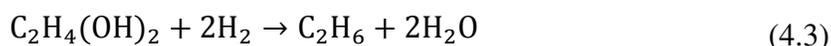
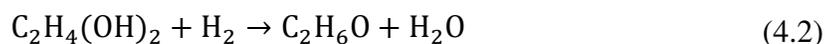
Na temperatura de reação mais alta, realizaram-se testes de 24 horas de reação para cada catalisador e se verificou a estabilidade da atividade catalítica dos sólidos. Através da

relação conversão e/ou seletividade versus tempo, observou-se que não ocorreu desativação ao longo do tempo para todos os catalisadores.

4.4 GRAUS DE AVANÇO

As espécies em fase gasosa para o cálculo de grau de avanço incluem etilenoglicol ($C_2H_4(OH)_2$), acetaldeído (C_2H_4O), água (H_2O), hidrogênio (H_2), etanol (C_2H_6O), éter etílico ($C_4H_{10}O$), etano (C_2H_6), metano (CH_4).

Os graus de avanço foram determinados baseados no seguinte conjunto de reações apresentadas na literatura:



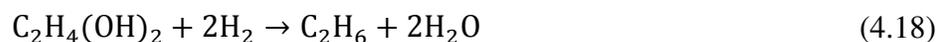
Para definir os graus de avanço das reações propostas determinaram-se as reações independentes com uma matriz atômica dos compostos identificados na desoxigenação de etilenoglicol:

	C	H	O
$C_2H_4(OH)_2$	2	6	2
C_2H_4O	2	4	1
H_2O	0	2	1
$C_4H_{10}O$	4	10	1
C_2H_5OH	2	6	1
CH_4	1	4	0
C_2H_6	2	6	0

Com oito compostos e três elementos o número de reações independentes é dado por:

$$R_{\max} = 8 - 3 = 5 \quad (4.15)$$

Ou seja, o número de reações independentes para descrever o sistema é cinco. A equação 4.1 é produto da soma das equações 4.2 e 4.4, dando assim um “novo sistema” de reações:



O balanço molar de cada componente:

$$n_{\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2} = n_{\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2}^0 - \xi_1 - \xi_2 \quad (4.22)$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}} = \xi_3 \quad (4.23)$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}} = \xi_1 - \xi_3 - \xi_4 \quad (4.25)$$

$$n_{\text{CH}_4} = \xi_5/2 \quad (4.26)$$

$$n_{\text{C}_2\text{H}_6} = \xi_2 - \xi_5 \quad (4.27)$$

Onde, $n_{\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2}$ é o número de mols de etilenoglicol na saída do reator, $n_{\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2}^0$ é o número de mols de etilenoglicol na entrada do reator, $n_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}}$ é o número de mols de acetaldeído, $n_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}}$ é o número de mols de etanol, $n_{\text{C}_2\text{H}_6}$ é o número de mols de etano, $n_{\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}}$ é o número de mols de éter etílico, n_{CH_4} é o número de mols de metano, n_{H_2} é o número de mols de hidrogênio e $n_{\text{H}_2\text{O}}$ é o número de mols da água.

Os ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 , ξ_4 e ξ_5 respectivamente são os grau de avanço das reações 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 e 4.22.

4.5 CONVERSÃO

4.5.1 Efeito da pressão parcial do etilenoglicol e temperatura de reação.

O perfil de conversão do etilenoglicol vs temperatura (Figura 4.8) para todos os catalisadores apresentaram uma tendência geral de ligeira diminuição da conversão com o aumento da pressão parcial do etilenoglicol na entrada do reator exceto para Mo/Al₂O₃ e Ni-Mo/Al₂O₃.

A conversão do etilenoglicol aumentou com o aumento da temperatura de reação sobre todos os catalisadores entre 533 e 613K, para cada pressão de vapor do etilenoglicol.

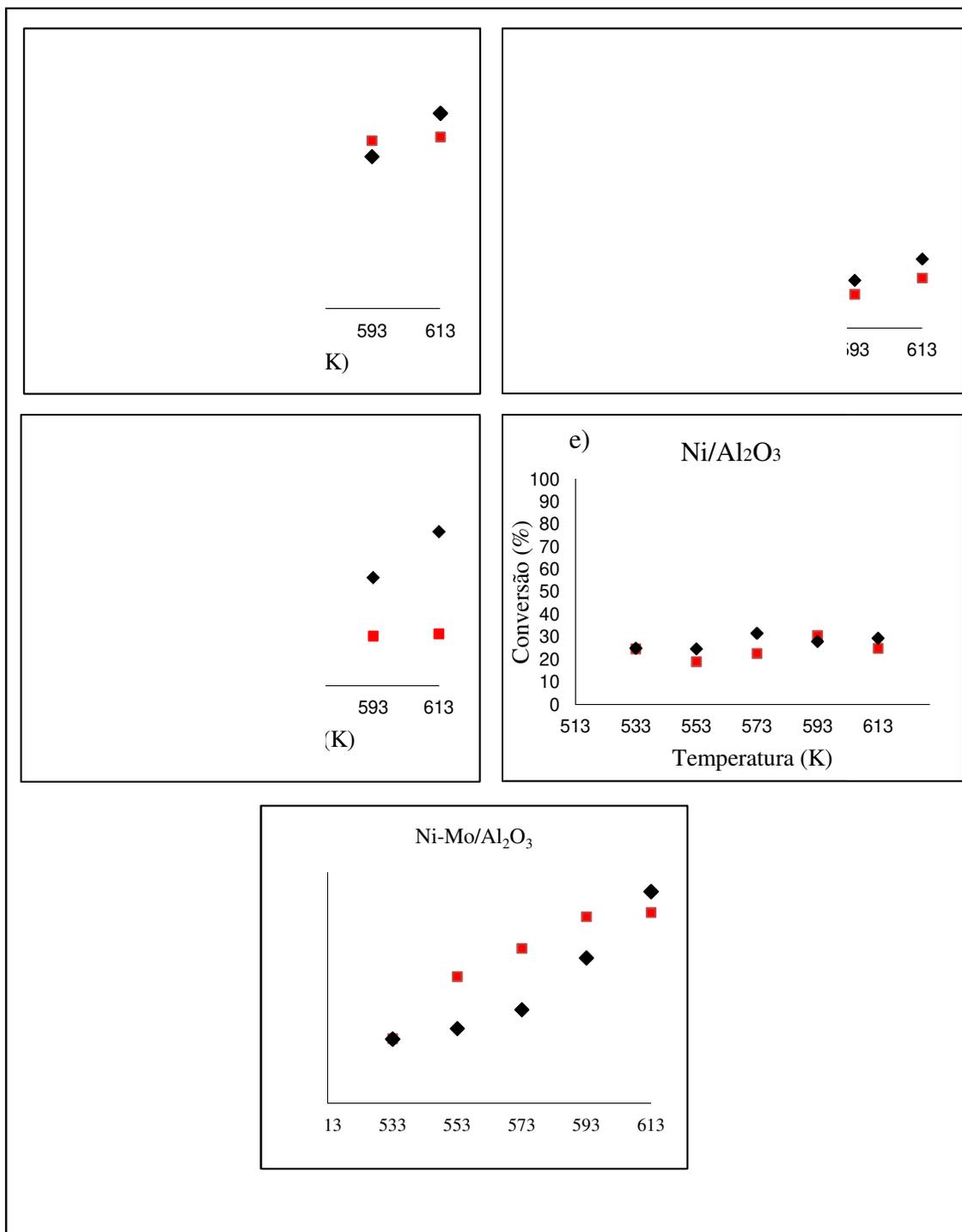


Figura 4.8: Conversão do Etilenoglicol sobre os catalisadores em duas pressões de vapor. (■) $P_v=13148$ Pa e (◆) $P_v= 8662$ Pa, a) NiMo/Al₂O₃, b) Mo-Ni/Al₂O₃, c) Ni-Mo/Al₂O₃, d) Mo/Al₂O₃ e) Ni/Al₂O₃.

Em geral, a conversão e taxa global de reação para reações de primeira ordem independem da concentração inicial do reagente na entrada do reator. No caso de reações de ordem menor que 1 a conversão aumenta à medida que a concentração do reagente na entrada aumenta até um valor assintótico. Então se pode supor que a ordem da taxa global de reação para cada catalisador foi de aproximadamente 1 para os catalisadores: Ni/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃, Mo-Ni/Al₂O₃, e para os catalisadores, Mo/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃ o ordem da reação seria menor que 1

4.5.2 Efeito dos catalisadores

Os gráficos de conversões do etilenoglicol (Figura 4.8) sobre os catalisadores Ni/Al₂O₃ e Mo-Ni/Al₂O₃ foram similares para todas as temperaturas e pressões parciais do etilenoglicol o que pode estar associado com a ordem de impregnação.

Para o Mo-Ni/Al₂O₃, impregnou-se primeiramente o molibdênio no catalisador e posteriormente o níquel, indicando que o Mo diminui a atividade catalítica podendo estar coberto pelo Ni e por isto apresentar conversão semelhante ao catalisador que tem somente níquel suportado na alumina.

No catalisador Ni-Mo/Al₂O₃ a conversão foi alta nas duas pressões de vapor. A impregnação neste catalisador foi de ordem inversa ao catalisador Mo-Ni/Al₂O₃ e a apresentou similaridade na conversão com o catalisador monometálico Mo/Al₂O₃, indicando que o Ni não cobriu em sua totalidade ao Mo, o que evitou diminuir sua atividade catalítica.

O catalisador que apresentou o maior variação de conversão (80%) nas duas pressões de vapor estudadas foi o catalisador NiMo/Al₂O₃. Este catalisador apresenta uma única mistura de ambos precursores de Ni e Mo. Desta forma se pode considerar que a ordem de impregnação determinou as características finais do catalisador obtido.

4.6 SELETIVIDADE E RENDIMENTO

As seletividades e rendimento aos produtos obtidos na desoxigenação do etilenoglicol foram determinados através das equações 3.7 e 3.8. O cálculo foi realizado considerando todos os produtos principais à base de carbono encontrados na reação (etano, eteno, acetaldeído, etanol, éter etílico), excetuando os traços detectados de hidrogênio e a água. O efeito da adição de Ni e Mo ao suporte de Al_2O_3 também foi estudado através da seletividade e rendimento aos produtos de reação do etilenoglicol.

4.6.1 Seletividade e rendimento nas reações de desoxigenação de etilenoglicol no catalisador Ni/ Al_2O_3

A Figura 4.9 apresenta a seletividade aos principais produtos da reação do etilenoglicol sobre o catalisador Ni/ Al_2O_3 . O produto principal observado para o Ni/ Al_2O_3 com uma pressão de vapor de 8662Pa foi o metano a baixas temperaturas seguido do acetaldeído e éter etílico a temperaturas maiores, para a pressão de vapor de 13148Pa, o produto principal foi o etanol e acetaldeído e não se detectou a presença de éter etílico.

Na temperatura de 533K a seletividade a metano é maior nas duas pressões de vapor, mas foram seletivos a diferentes produtos nas outras temperaturas. Além disso, o aumento da pressão parcial do etilenoglicol resultou em uma maior formação de produtos. Mas em geral parece que há uma alta quantidade de sítios de desidratação na superfície do Ni/ Al_2O_3 , pois em quase todas as temperaturas nas duas pressões de vapor houve formação de uma quantidade significativa de água que não foi considerada no cálculo da seletividade.

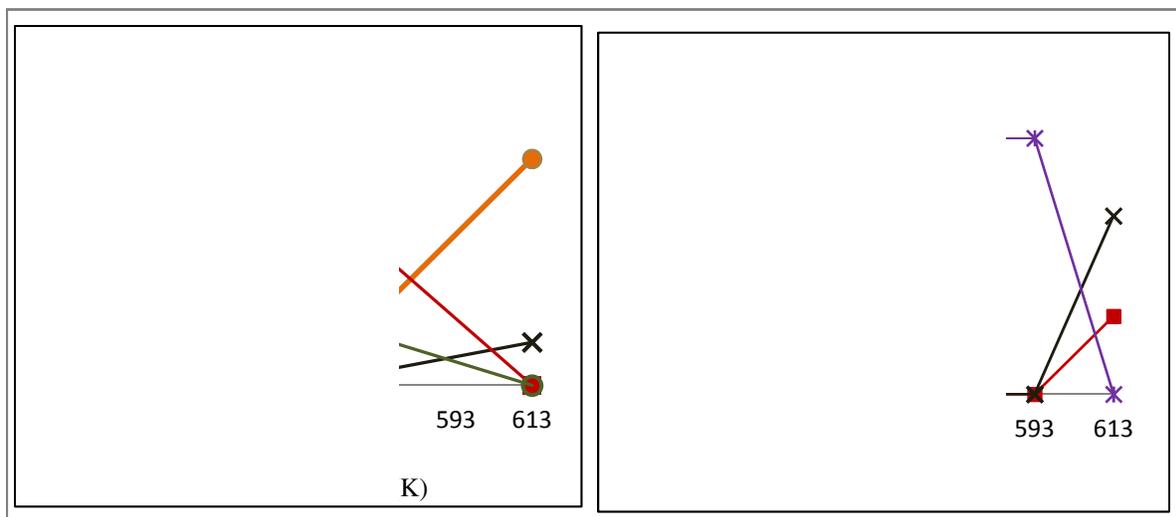


Figura 4.9: Seletividade aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador Ni/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressões de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-○-), acetaldeído (-x-), etanol (-✕-), éter etílico (-●-).

O rendimento nas duas pressões de vapor esteve na faixa de 19% a 31% (Figura 4.10). O maior rendimento na menor pressão de vapor foi a maior temperatura de reação (613K) para o éter etílico e na maior pressão de vapor obteve-se um rendimento a etanol de 31% a uma temperatura de 593K.

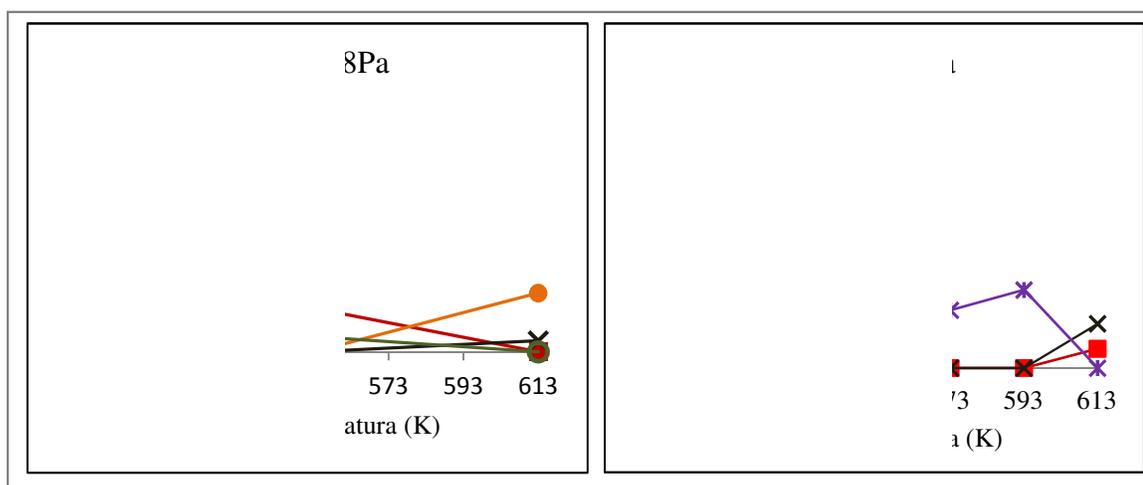


Figura 4.10: Rendimento aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador Ni/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressões de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-○-), acetaldeído (-x-), etanol (-✕-), éter etílico (-●-).

4.6.2 Seletividade e rendimento nas reações de desoxigenação de etilenoglicol no catalisador Mo/Al₂O₃.

A figura 4.11 apresenta a seletividade aos produtos sobre o catalisador Mo/Al₂O₃. O produto principal para a maior pressão de vapor foi o acetaldeído em quase todas as temperaturas e para a menor pressão de vapor foi o metano. Em baixa temperatura de reação se obteve alta seletividade para acetaldeído e para a maior temperatura se favoreceu a produção de éter etílico. Este catalisador monometálico apresentou seletividade a etanol somente na maior pressão de vapor e na maior temperatura de reação.

Na Figura 4.12 se apresenta o rendimento aos produtos no catalisador Mo/Al₂O₃ para as duas pressões vapor. No caso da menor pressão de vapor se apresentou a maior rendimento ao éter etílico foi de 80% na maior temperatura de reação enquanto o rendimento aos outros produtos apresentaram rendimentos na faixa de 14 e 55%. Para a pressão de vapor 13148Pa o rendimento esteve na faixa de 21 a 26% em todos os produtos detectados apresentando uma seletividade maior de metano a baixas temperaturas e acetaldeído nas maiores temperaturas.

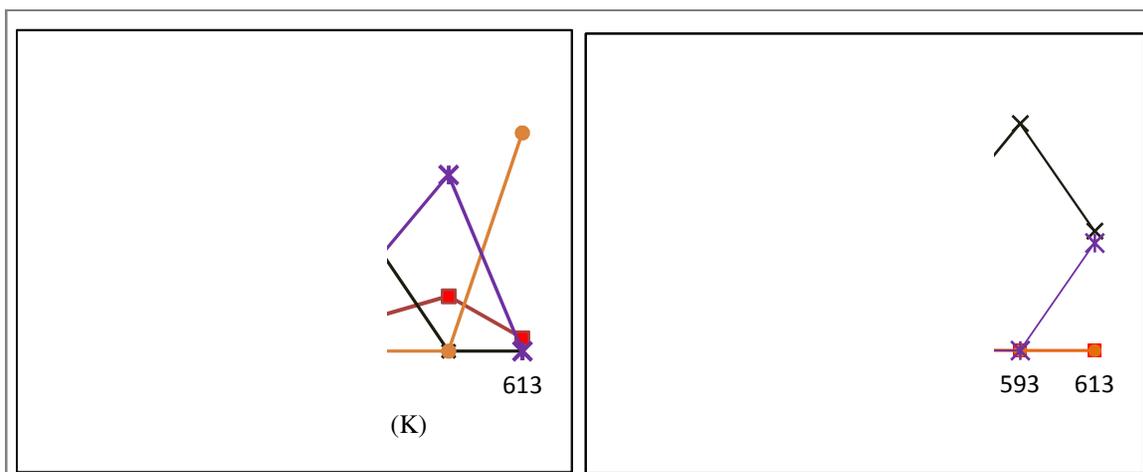


Figura 4.11: Seletividade aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador Mo/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressões de vapor (Pv). Produtos: metano (-■-), etano (-○-), acetaldeído (-×-), etanol (-*-), éter etílico (-●-).

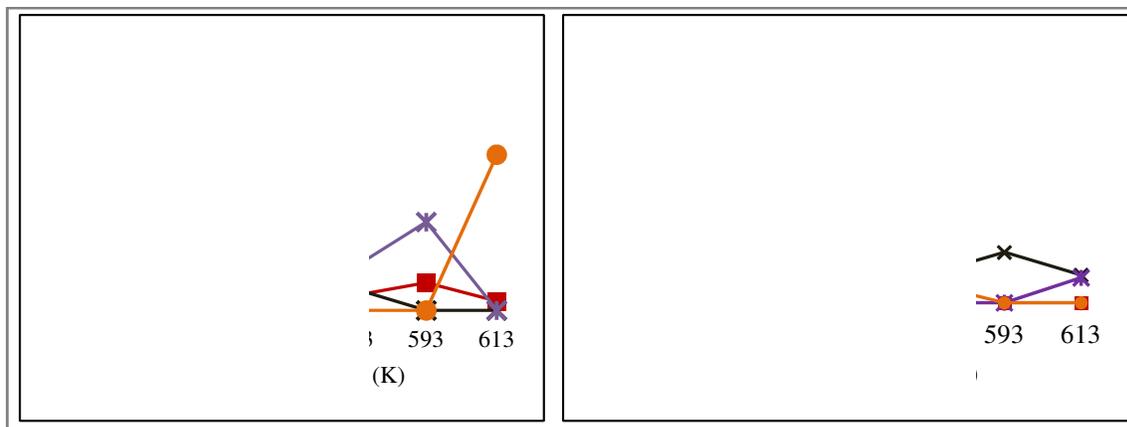


Figura 4.12: Rendimento aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador Mo/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressões de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-○-), acetaldeído (-x-), etanol (-*-), éter etílico (-●-).

4.6.3 Seletividade e rendimento nas reações de desoxigenação de etilenoglicol no catalisador NiMo/Al₂O₃

O catalisador NiMo/Al₂O₃ favorece a formação de etanol na maior pressão de vapor de etilenoglicol (P_v=13148Pa) em toda a faixa de temperatura de reação e á baixa pressão de vapor apresenta uma seletividade maior ao acetaldeído mas na temperatura de 553K resultou uma diminuição do acetaldeído, o que sugere que a essa temperatura seja favorecida a reação de hidrogenação do acetaldeído e conseqüentemente haja um aumento na seletividade do etanol (ver Figura 4.13).

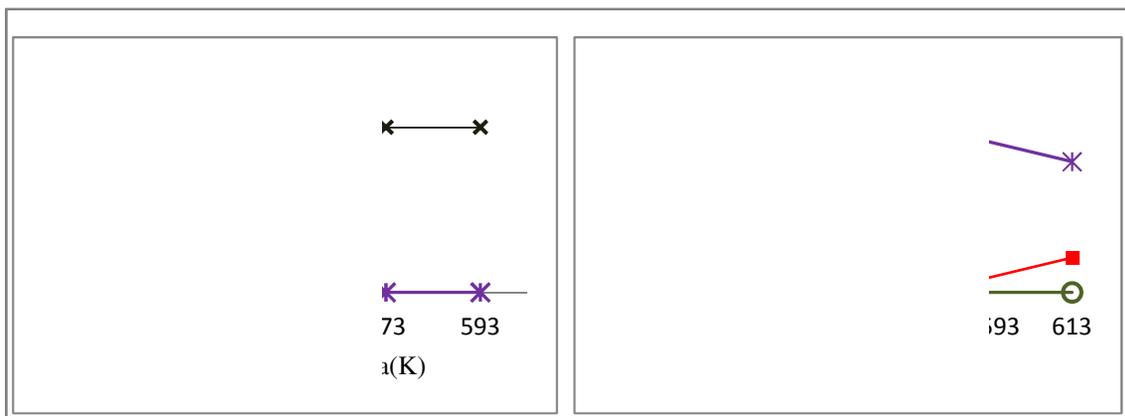


Figura 4.13: Seletividade aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador NiMo/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressões de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-○-), acetaldeído (-x-), etanol (-*-), éter etílico (-●-).

O rendimento deste catalisador (Figura 4.14) foi maior em comparação com os catalisadores monometálicos nas duas pressões de vapor de etilenoglicol. O rendimento esteve na faixa de 28 a 93%. O rendimento ao acetaldeído e etanol aumenta com o aumento da temperatura para as duas pressões de vapor de 8662Pa e 13148Pa, respectivamente.

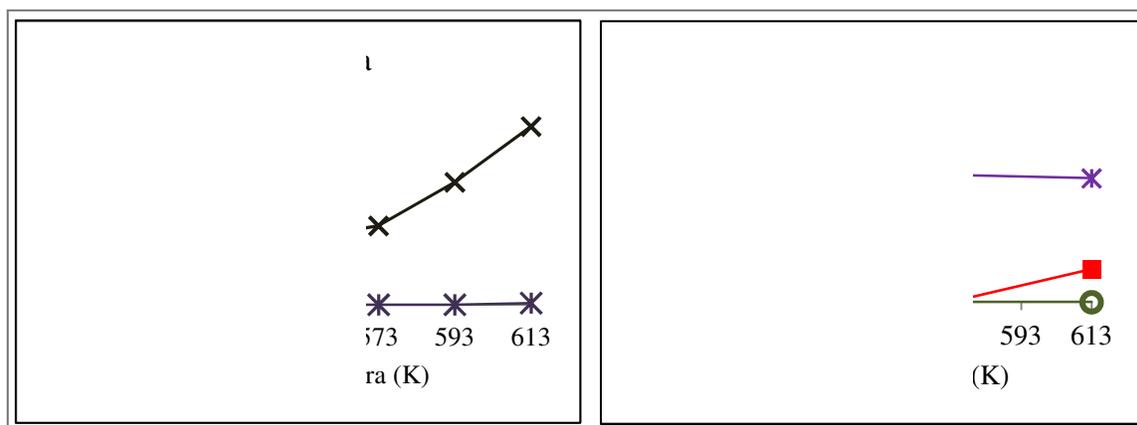


Figura 4.14: Rendimento aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador NiMo/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressões de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-●-), acetaldeído (-x-), etanol (-*-), éter etílico (-●-).

4.6.4 Seletividade e rendimento nas reações de desoxigenação de etilenoglicol no catalisador Ni-Mo/Al₂O₃

O catalisador Ni-Mo/Al₂O₃ nas duas pressões de vapor apresentou alta seletividade ao acetaldeído, além de apresentar aumento na seletividade de éter etílico a 593K e 553K às pressões de vapor de 8662Pa e 13148Pa, respectivamente (ver Figura 4.15). Na pressão de vapor de 13148Pa apresentou também formação de etanol na temperatura de 553K, portanto sugere uma hidrogenação do acetaldeído seguido de uma desidratação de etanol para formação de éter etílico (equação 4.4 e 4.5).

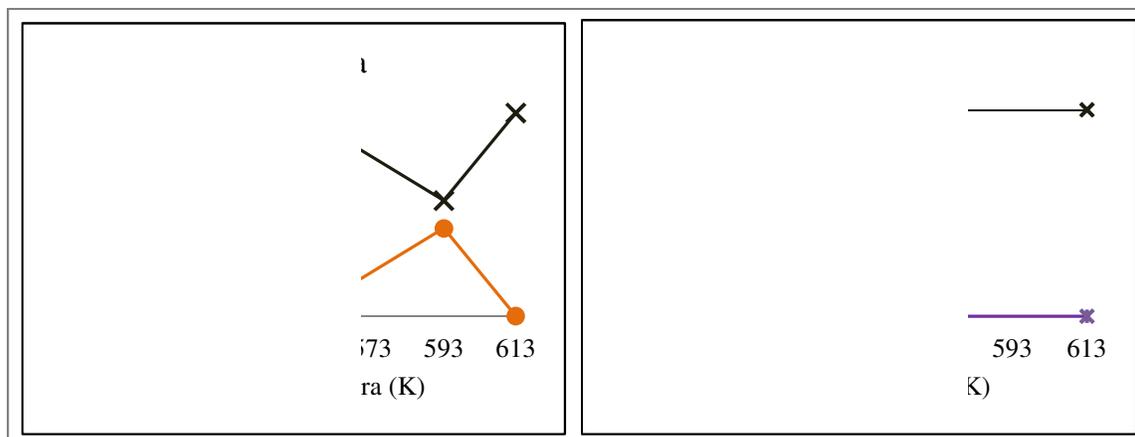


Figura 4.15: Seletividade aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador Ni-Mo/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressão de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-o-), acetaldeído (-x-), etanol (-*-), éter etílico (-o-).

O rendimento ao acetaldeído (Figura 4.16) nas duas pressões de vapor aumentou com o aumento da temperatura de reação. Para a pressão de vapor de 8662Pa os rendimentos ao acetaldeído e éter etílico estiveram na faixa de 21 a 69% , enquanto na pressão de vapor de 13148Pa apresentou um rendimento aos produtos de 5 a 47%.

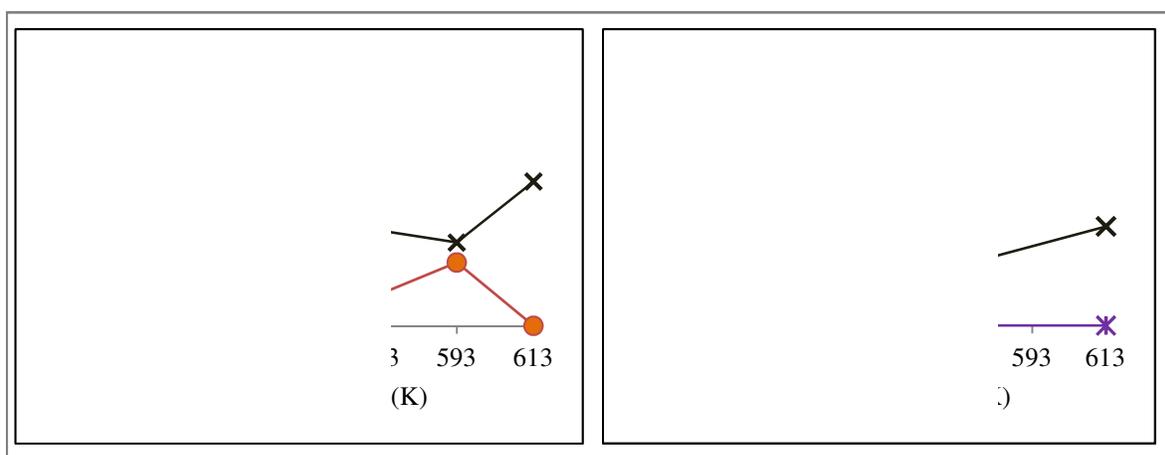


Figura 4.16: Rendimento aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador Ni-Mo/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressão de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-o-), acetaldeído (-x-), etanol (-*-), éter etílico (-o-).

4.6.5 Seletividade e rendimento nas reações desoxigenação de etilenoglicol no catalisador Mo-Ni/Al₂O₃.

O catalisador Mo-Ni/Al₂O₃ apresenta alta seletividade ao acetaldeído (Figura 4.17) em toda a faixa de temperaturas. Mas na temperatura de 533K, a pressão de vapor baixa e 553K na pressão de vapor de 13148Pa, apresentaram-se uma diminuição na seletividade a acetaldeído e um aumento na seletividade ao éter etílico. A pressão de vapor de baixa (8662Pa) favoreceu a formação de etanol na temperatura de 533K.

A figura 4.18 apresenta o rendimento global aos produtos esteve entre a faixa de 17 a 30% nas duas pressões de vapor. Este rendimento global foi semelhante aos rendimentos apresentados nos catalisadores monometálicos, mas com diferente seletividade. Na menor pressão de vapor se apresentou o maior rendimento ao acetaldeído 30,32%.

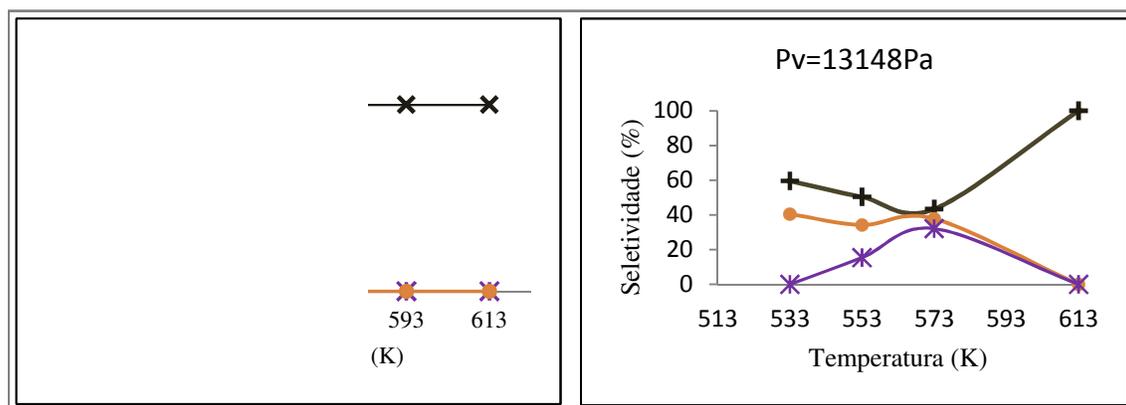


Figura 4.17: Seletividade aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador Mo-Ni/Al₂O₃ com massa de 35 mg e em duas pressão de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-o-), acetaldeído (-x-), etanol (-*-), éter etílico (-●-).

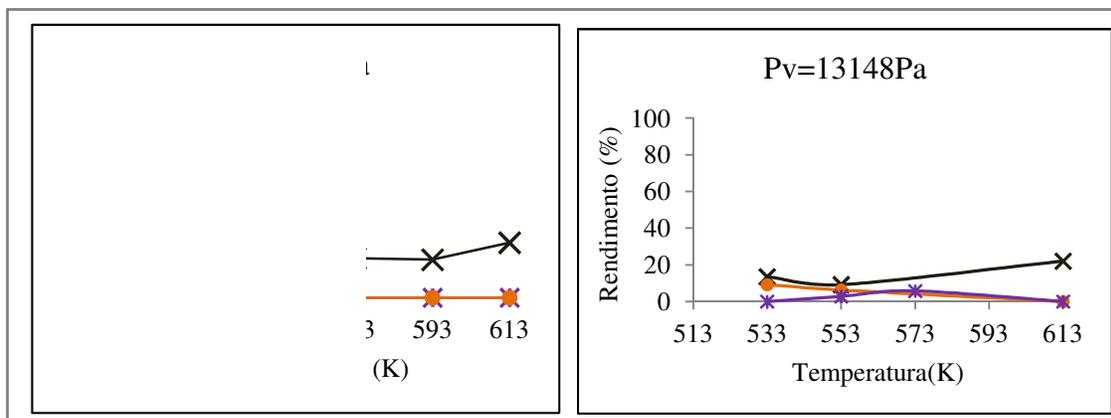


Figura 4.18: Rendimento aos principais produtos de desoxigenação do etilenoglicol em função da temperatura no catalisador Mo-Ni/ Al_2O_3 com massa de 35 mg e em duas pressão de vapor (P_v). Produtos: metano (-■-), etano (-o-), acetaldeído (-x-), etanol (-*-), éter etílico (-●-).

4.7 APLICAÇÃO DOS MODELOS CINÉTICOS PARA O AJUSTE DE DADOS EXPERIMENTAIS

Na tabela 4.6 são apresentadas as expressões das taxas de reação com suas reações como foram citadas neste estudo (apresentadas em forma genérica já no item 3.4.5).

O estudo cinético da desoxigenação do EG com a variação da pressão parcial do EG sobre os catalisadores a temperaturas de reação de 553K a 613K e massa constante de catalisador igual a 35mg foi possível determinar constantes da taxa de reação, a energia de ativação (E_a) e o fator pré-exponencial (A).

Os valores de conversão na saída do reator que em alguns casos foram superiores ao 15%, se considerou trabalhar como um reator integral e se aplicou o método integral para análise de dados. Por outro lado, como o número de dados experimentais não foram suficientes, se utilizou a de regressão múltipla não-linear no *Polymath* para determinar os valores das constantes K_i e k_i de cada uma das reações independentes propostas neste trabalho.

Tabela 4.6: Expressão da taxa para as reações propostas neste estudo.

Modelo	Reação	Expressão da taxa
1	$C_2H_4(OH)_2 + H_2 \rightarrow C_2H_6O + H_2O$	$r_2 = k_2'' \cdot \left[\frac{K_{2EG} \cdot C_{EG}}{1 + (K_{2EG} \cdot C_{EG})} \right]$ $k_2'' = k_2 \cdot \left[\frac{K_{2H_2} \cdot C_{H_2}}{1 + (K_{2H_2} \cdot C_{H_2})} \right]$
2	$C_2H_4(OH)_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6 + 2H_2O$	$r_3 = k_3'' \cdot \left[\frac{K_{3EG} \cdot C_{EG}}{1 + (K_{3EG} \cdot C_{EG})} \right]$ $k_3'' = k_3 \cdot \left[\frac{K_{3H_2} \cdot C_{3H_2}}{1 + (K_{3H_2} \cdot C_{3H_2})} \right]$
3	$C_2H_6O \rightarrow C_2H_4O + H_2$	$r_4 = \left[\frac{k_4 C_{Et}}{1 + (K_{4Et} \cdot C_{Et}) + (K_{4w} \cdot C_w)} \right]$
4	$2C_2H_6O \rightarrow C_4H_{10}O + H_2O$	$r_5 = \frac{k_5 \cdot K_{5Et} \cdot C_{Et}}{(1 + (K_{5Et} \cdot C_{Et}))^2}$
5	$C_2H_6 + H_2 \rightarrow 2CH_4$	$r_6 = k_6 \cdot C_{eta}$

Utilizam-se as expressões das taxas de reação (Tabela 4.6) em função das concentrações para determinar as constantes, mas para aplicar a regressão não linear pela análise de mínimos quadrados ponderados (*Polymath*) se realizaram estimativas dos valores das taxas aparentes das reações baseados num modelo diferencial, estes valores se aproximariam hipoteticamente do valor real. Os valores das constantes foram inicialmente sugeridos para então serem determinadas (k_i e K_i) no programa *Polymath* junto com as taxas calculadas com os modelos propostos e as concentrações estimadas experimentalmente.

Assim os valores estimados de todas as constantes foram os que minimizaram a soma das diferenças dos quadrados das taxas de reação medidos (r_{im}) obtidos com o modelo diferencial e a taxa de reação calculada (r_{ic}) obtido com expressões das taxas dos modelos

selecionados com anterioridade. Ou seja, a soma de (r_{im} , - r_{ic}) para todos os pontos de dados deve ser menor (FOGLER, 2001).

Para as reações independentes dos modelos 3, 4 e 5 na Tabela 4.6 (reações dos produtos intermédios), todos os catalisadores não apresentaram muitos dados experimentais em toda a faixa de temperatura de reação, impossibilitando a determinação das constantes e para o catalisador Mo/Al₂O₃ os dados foram insuficientes para realizar algum estudo cinético.

A Tabela 4.7, 4.8 e 4.9 apresentam as constantes das taxas cinéticas e de equilíbrio de adsorção para os catalisadores Mo-Ni/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃. Assim como no caso anterior os resultados também demonstram que as constantes dependem da temperatura de reação.

Os resultados obtidos para o catalisador Ni/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃, Mo-Ni/Al₂O₃ confirmaram que o modelo cinético 1 e 2 (Tabela 4.6) ajusta-se bem aos dados experimentais na maioria das temperaturas devido a que as constantes de equilíbrio de adsorção diminuíram com o aumento da temperatura de reação. O cálculo dos valores das constantes da taxa de reação não foi determinada por insuficiência de dados o que impede uma discussão mais aprofundada do seu significado sobre uma possível etapa determinante da taxa.

Tabela 4.7: Constantes da taxa cinéticas e de adsorção para o catalisador Mo-Ni/Al₂O₃

Mo-Ni/Al ₂ O ₃	T reação	r ₁ (mol g ⁻¹ s ⁻¹)		r ₂ (mol g ⁻¹ s ⁻¹)	
		k'' ₁	K _{1EG}	k'' ₂	K _{2EG}
	533 K	1,11×10 ⁻⁴	4,93×10 ⁻²	1,87×10 ⁻⁶	1,42
	553 K	1,50×10 ⁻³	4,32×10 ⁻³	2,41×10 ⁻⁶	1,15
	573 K	3,68×10 ⁻²	1,36×10 ⁻⁴	1,24×10 ⁻⁴	4,99×10 ⁻¹
	593 K	-	-	9,97×10 ⁻²	1,19×10 ⁻¹
	613 K	1,87×10 ⁻¹	5,13×10 ⁻⁵	2,06×10 ⁻¹	1,0×10 ⁻¹

Tabela 4.8: Constantes das taxas cinéticas e para os catalisadores NiMo/Al₂O₃.

NiMo/Al ₂ O ₃	T reação	r ₁ (mol g ⁻¹ s ⁻¹)		r ₂ (mol g ⁻¹ s ⁻¹)	
		k ₁ (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	K _{1EG}	K ₂	K _{2EG}
		533 K	0	1,87 × 10 ⁻⁶	4,17 × 10 ⁻⁵
553 K	0	2,41 × 10 ⁻⁶	1,97 × 10 ⁻⁴	1,07 × 10 ⁻¹	
573 K	0	1,24 × 10 ⁻⁴	5,47 × 10 ⁻³	2,16 × 10 ⁻³	
593 K	1,999	9,99 × 10 ⁻²	3,57 × 10 ⁻²	1,20 × 10 ⁻³	
613 K	2,023	2,06 × 10 ⁻¹	5,91 × 10 ⁻²	1,10 × 10 ⁻³	

Tabela 4.9: Constantes das taxas cinéticas e para os catalisadores Ni/Al₂O₃.

Ni/Al ₂ O ₃	T reação	r ₁ (mol g ⁻¹ s ⁻¹)	
		k ₁ (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	K _{1EG}
		533	0,771
553	0,910	4,85 × 10 ⁻⁴	
573	0,373	1,33 × 10 ⁻³	
593	4,875	1,26 × 10 ⁻⁴	
613	5,364	5,42 × 10 ⁻⁴	

Não foram determinadas a energia de ativação (E_a) e A , mediante a equação de Arrhenius (4.36) pois não se conseguiu determinar as constantes da taxa para os catalisadores.

$$\ln k_i = \ln A_o - E_a \cdot \frac{1}{RT} \quad (4.36)$$

4.8 EFEITOS DIFUSIVOS

Os sistemas de catálise heterogênea podem apresentar problemas de transferência de massa, sobretudo em reações envolvendo moléculas de alto peso molecular. Os catalisadores heterogêneos mesoporosos, com propriedades ácidas ou básicas, apresentam-se como potenciais candidatos a esse tipo de processo (DAMBISKI, 2007). Com a finalidade de verificar esse fato, estimou-se, através de critérios matemáticos, a relação entre as taxas de transferência de massa, energia e taxa de reação.

4.8.1 Efeitos da difusão externa sobre a taxa de reação

Independentemente da atividade da partícula catalítica, a reação só poderá acontecer se os reagentes chegaram a sua superfície. Para que isso aconteça deve existir uma força impulsora que é a diferença de concentrações. Este gradiente depende da velocidade do fluido perto da superfície, das propriedades físicas do fluido, e da velocidade intrínseca da reação química no catalisador. Depende do coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a superfície, e da constante da velocidade da reação catalítica (SMITH, 1991).

Transferência de massa

Com os dados experimentais obtidos dos testes se calculou o número de Reynolds da partícula (Re_p), e correlacionou-se os dados experimentais em termos do fator j de Colburn (j_A) que se definem em função dos números de Sherwood ($\mu\rho/G$) e Schimidt ($\mu/\rho D$) e que ajudaram a estimar o coeficiente de transferência de massa entre o gás e sólido, k_g :

$$j_A = \frac{k_g \rho}{G} Sc^{2/3} = \frac{k_g \rho}{G} \left(\frac{\mu_{mist}}{\rho D} \right)^{2/3} \quad (4.37)$$

$$j_A = 1,66 Re_p^{-0,51}; Re_p < 190$$

$$j_A = 0,983 Re_p^{-0,41}; Re_p > 190$$

O Reynolds da partícula (Re_p):

$$Re_p = \frac{d_p G}{\mu} \quad (4.38)$$

$$Re_p = 3,58 \times 10^{-14}$$

Onde:

d_p : diâmetro da partícula do sólido ($6,50 \times 10^{-8} \text{ m}$)

G : fluxo mássico total ($1,29 \times 10^{-2} \text{ Kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)

μ : viscosidade total da mistura gasosa

Para determinar a viscosidade da mistura (μ) considero-se ao nitrogênio e o hidrogênio em estado de gás de ideal e desconsiderou-se o etilenoglicol na mistura, devido a que ele se encontrava em baixa concentração. Então a viscosidade da mistura foi de 23478,1 Pa.

Então o j_A :

$$j_A = 11963450,74$$

O número de Schmidt (Sc) :

$$Sc^{2/3} = \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{2/3} \quad (4.39)$$

$$Sc^{2/3} = 89,2$$

A partir de j_A e Sc , calcula-se o coeficiente de transferência de massa, k_g :

$$k_g = 2,77 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

Utilizando o sólido NiMo/Al₂O₃ como exemplo, com pressão parcial de etilenoglicol na temperatura de 573K, a substituição dos respectivos valores na equação 3.19 e considerando o ordem global igual a 1 ($r_A = k \cdot C_{EG}$), então se determinou a constante k_{obs} (detalhes e cálculos dos outros sólidos no Anexo V).

$$k_{obs} = 3,83 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{Kg}^{-1} \text{s}^{-1}$$

Com o valor da constante cinética observada decorrente do ajuste de dados experimentais de acordo com a equação 3.19: e o valor de área externa específica da equação 3.18, determinou-se o valor da constante cinética real (k) que considera a difusão de reagentes através da camada limite:

$$k = 3,83 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{Kg}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$a = 1.399 \text{ m}^2 \text{Kg}^{-1}$$

Com os resultados obtidos supõe-se que a resistência á transferência de massa na capa limite foi desprezível. Portanto, a concentração de etilenoglicol (C_B) e na superfície do catalisador (C_s) coincidem (equação 3.19).

$$C_B - C_s = 3,95 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

Estes resultados demonstram que, apesar de uma diferença pequena entre a concentração C_B-C_s , mostrando assim que a transferência de massa externa para o rango de reação para o NiMo/Al₂O₃, e no caso dos outros catalisadores Mo-Ni/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃, não exerceu influencia alguma sobre a taxas de reação nas condições experimentais trabalhadas.

Transferência de energia

A relação entre a diferença de temperatura e de concentração entre o fluído e a superfície do catalisador NiMo/Al₂O₃ foi calculada com a equação 3.25, para verificar se a transferência externa de energia pode afetar a taxa global de reação embora que a transferência externa de massa seja desprezível (Tabela 4.12).

Tabela 4.10: Transferência de Energia Externa no catalisador NiMo/Al₂O₃

Catalisador	Temperatura de reação (K)	Transferência de Energia Externa (T_s-T_B) ΔH^{-1} (K·KJ ⁻¹ ·mol ⁻¹)
NiMo/Al ₂ O ₃	533	1,40×10 ⁻⁸
	553	1,49×10 ⁻⁸
	573	1,66×10 ⁻⁸
	593	2,14×10 ⁻⁸
	613	2.75×10 ⁻⁸

Em conclusão, observa-se que para nossas condições de trabalho não exerceria influencia alguma sobre a velocidade de reação. O valor de entalpia de reação poderia variar em ampla faixa de valores o que impede uma discussão mais aprofundada do seu significado na determinação da transferência de energia, mas o valor de $(T_s-T_b)/\Delta H^{-1}$ foi de

ordem menor ($\sim 10^{-8}$) e se pode assumir que a diferença de temperatura seria desprezível apesar do valor que poderia ter a entalpia de reação (detalhes dos cálculos, ver anexo 5) .

4.8.2 Efeitos da difusão interna sobre a taxa de reação

O efeito de transferência interpartículas de massa consiste em uma redução da concentração do reagente no interior das partículas, Portanto, a taxa seria menor se existirá uma gradiente interno de concentração.

Neste item consideram-se as resistências internas ao transporte para a totalidade de partículas catalíticas em termos de concentração e de temperatura na superfície externa da partícula.

Assumindo como exemplo o mesmo catalisador NiMo/Al₂O₃ (detalhes dos outros sólidos ver Anexo V) se determinou o quociente $Le = 1,083 \times 10^{-6}$, e determinou-se o módulo de thiele (equação 3.30) para reação de primeira ordem.

$$\phi = 1,87 \times 10^{-5}$$

Quando o módulo de Thiele é grande, a difusão interna normalmente limita a velocidade global de reação e, quando é pequeno, a reação normalmente é a etapa limitante.

Com os parâmetros de Lenard Jones se determinou o coeficiente de colisão Ω_D :

$$\Omega_D = 0,7224$$

Determinando o valor da porosidade do sólido NiMo/Al₂O₃ ϵ_p , e o fator de tortuosidade(τ), se calculou o coeficiente de difusão D (ver Anexo V) e o coeficiente de difusão efetiva D_e :

$$\begin{aligned}\tau &= 2,006 \\ D &= 4,52 \times 10^{-10} m^2 s^{-1} \\ D_e &= 1,12 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}\end{aligned}$$

Em continuação calculou-se a difusividade global $D_{N_2-H_2}$ (equação 3.29), mas a difusão Knudsen (D_k) neste cálculo foi desprezível (nos catalisadores mesoporosos). Devido a que se refere a um processo de difusão que tem lugar principalmente em microporos (diâmetro de poros $< 2\text{nm}$) onde as colisões tem lugar principalmente entre as moléculas do gás e das paredes do poro e não entre as próprias moléculas (ARYA *et al.*, 2003). Portanto o coeficiente de difusão D coincidiria com o coeficiente de difusividade global D_{AB} :

$$D_{AB} = 4,52 \times 10^{-10} m^2 s^{-1}$$

Admitindo-se que as partículas dos catalisadores são esféricas então o fator de efetividade calculou-se mediante a expressão (equação 3.28):

$$\eta = 0,999 \cong 1$$

O fator de efetividade para reações com limitação interna à transferência de massa, mas sem limitação à transferência de calor variam de 0 (zero) a 1(um). Valores próximos a 1 indicam que as limitações difusionais são desprezíveis, diz-se que há controle cinético, situação que é desejável. No cálculo de pequenas variações ocorrem em função da ordem da reação e da geometria do catalisador (CALDAS *et al.*, 2009).

Em conclusão, o estudo e a determinação dos parâmetros para os catalisadores NiMo/Al₂O₃, Mo-Ni/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃, e bem como do fator de efetividade, permitirem avaliar as condições operacionais e o tamanho dos catalisadores descartaram os efeitos difusivos ou, pelo menos, se não forem possíveis de serem eliminados, que possam ser minimizados. Portanto, as taxas de reação observada dos estudos cinéticos coincidem com a taxa intrínseca da reação.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo estão reunidas as principais conclusões referentes ao estudo da reação de desoxigenação de etilenoglicol em fase gasosa. Em seguida, serão apresentadas algumas sugestões para a continuação deste trabalho.

5.1 CONCLUSÕES

Na bibliografia consultada não foram encontradas informações específicas quanto ao mecanismo de reação do modelo cinético adequado para descrever a reação de desoxigenação de etilenoglicol. Neste sentido o trabalho teve como ponto de partida apenas os testes realizados durante o projeto e algumas informações publicadas em artigos sobre os modelos cinéticos para as reações independentes consideradas neste estudo. Dentre as conclusões deste trabalho, destacam-se:

Os difratogramas de raios X dos sólidos Ni/Al₂O₃, Mo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃ e Mo-Ni/Al₂O₃, apresentou o padrão de difração reportada na literatura do suporte γ -Al₂O₃. Embora a presença do níquel e o molibdênio não tenham sido identificados nos difratogramas dos sólidos usados acredita-se que eles estão presentes na estrutura dos sólidos, pois mediante EDX foi possível confirmar a presença dos metais Ni e Mo.

A adsorção de N₂ revelou que o valor da área superficial do suporte Al₂O₃ está acordo como a faixa de valores encontrados na literatura. A impregnação de Ni no suporte para o sólido monometálico (Ni/Al₂O₃) resultou em uma redução de área superficial e do volume de poros cerca de 12% e 9,6% respectivamente. A incorporação de molibdênio no suporte para o sólido monometálico (Mo/Al₂O₃) reduziu a área superficial do suporte em cerca de

5,49% enquanto o volume dos poros foi diminuído em cerca de 7,6%. Os sólidos bimetálicos (NiMo/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃ e Mo-Ni/Al₂O₃) apresentaram uma diminuição da área superficial e do volume de poros em uma faixa de 5% a 8%. O teor metálico impregnados nos sólidos monometálicos e bimetálicos não resultaram em diferenças significativas na área superficial, no volume e diâmetro de poro (0,22% a 3,5%)

A reação de desoxigenação de etilenoglicol em fase gasosa, na presença dos catalisadores propostos, é tecnicamente viável. Mas o entendimento do processo da desoxigenação do etilenoglicol é complexo já que depende de muitos fatores como da natureza do substrato, intermediários da reação, o catalisador metálico utilizado, bem como temperatura, pressão, pH, água da reação, etc.

A conversão de etilenoglicol sobre os catalisadores de Ni/Al₂O₃ e Mo-Ni/Al₂O₃ mantiveram-se praticamente constantes com o incremento de temperatura de reação sem contar que o catalisador bimetálico apresentou o molibdênio, o que pode estar associado com a ordem de impregnação do Mo-Ni/Al₂O₃ onde o molibdênio foi o primeiro impregnado seguido do níquel.

Determinou-se que, em as condições em que foram realizados os estudos mostraram que as resistências às transferências de massa interna e externa e calor externo foram desprezíveis em relação com as taxas de reação.

Considera-se em geral que o catalisador mais ativo baseado na maior conversão obtida na desoxigenação de etilenoglicol nas condições de trabalho foi NiMo/Al₂O₃.

O rendimento dos catalisadores suportados em alumina apresentaram um decréscimo NiMo/Al₂O₃ > Ni-Mo/Al₂O₃ > Mo-Ni/Al₂O₃ > Mo/Al₂O₃ ~ Ni/Al₂O₃, este resultado foi semelhante ao apresentado por Kubcka e Kaluza (2010), para desoxigenação de óleos vegetais (colza).

Nos testes preliminares se observou a formação de água pela desidratação do etilenoglicol sobre os sítios ácidos da alumina. O catalisador NiMo/Al₂O₃ apresentou

formação de hidrogênio na maior faixa de temperatura ($T > 573\text{K}$) entre os catalisadores estudados. Quando à sua seletividade é comparada com os outros catalisadores, observa-se mudança nos produtos finais, apresentando seletividade ao acetaldeído e não apresentou seletividade ao éter etílico, que foi o produto que outros catalisadores monometálicos e bimetálicos apresentaram, indicando que a ordem de impregnação dos metais modifica o comportamento catalítico frente a desoxigenação de etilenoglicol.

Dos resultados obtidos das caracterizações físicas e químicas dos catalisadores e dos testes catalíticos pode-se concluir que, na preparação dos catalisadores, a ordem de impregnação afeta seu desempenho nas reações de desoxigenação de etilenoglicol, assim como na composição dos produtos. A natureza dos precursores metálicos cumpre um papel crucial na desoxigenação de etilenoglicol, sendo que os melhores resultados foram obtidos quando se realizou uma só impregnação dos metais no suporte, catalisador NiMo/Al₂O₃.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para aumentar a precisão da identificação dos produtos de reação recomenda-se a utilização de um cromatografo a gás com coluna capilar acoplada a um espectrômetro de massa (CG/MS) conectado diretamente na linha reacional.

Realizar fluorescência de raios X a fim de determinar a concentração real dos metais.

Variar o teor metálico dos sólidos, para estudar o efeito nas propriedades do catalisador e determinar os sítios ácidos e básicos destes materiais.

Aumentar o intervalo de pressão de vapor de etilenoglicol com o objetivo de estudar os modelos cinéticos para as reações estudadas e considerar outros fatores que poderiam influenciar o processo (pH, intermediários da reação, etc.).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELLO, M., GOMEZ, M., FERRETTI, O. Mo/Al₂O₃ Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Propane. Effect of Mo Loading. Applied Catalysis, p. 421-431, 2001.

ARYA, GAURAV., HSUEH, CHIA CHANG., EDWARD., MAGINN, J. Knudsen Diffusivity of Hard Sphere in a Rough Slit Pore. Physical Review Letters, v. 91, n. 2, 2003.

TOXICOLOGICAL PROFILE FOR ETHYLENE GLYCOL AND PROPYLENE GLYCOL. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Atlanta, Ga. September, 1997.

BERGMAN, R. G., ELLMAN, J. A., ARCEO, E. R. Synthesis of Allyl Alcohol Useful In Synthesis of e.g. Polymers, Involves Providing Glycerol and Carboxylic Acid to Reaction Mixture, Heating the Mixture Under Inert Atmosphere, and Distilling Allyl Alcohol from the Reaction Mixture. España Patente WO2008092115-A1. 2008.

BALLERINI, BRUNO. Síntese e Caracterização de Catalisadores VO_x/Nb₂O₅/Al₂O₃ para a Reação de Desidrogenação Oxidativa de Parafinas Lineares. Mestre, Lorena: Universidade de São Paulo, 2008. Tese (Mestrado).

BORSA, KITO T., COWEY, S. W. Kinetics, Characterization and Mechanism for selective dehydration of ethanol to diethyleter over solid Acid Catalists. Chem. Soc., Div. Fuel Chem, p. 856-859, 2004.

CABALLERO, LUIS M. Introducción a la Catálisis Heterogénea, Bogota: Universidad Nacional de Colombia, 2002, p. 261-263.

CALDAS, FABIANA., ROSENIR, RITA DA SILVA., ROCHA, ARLINDO. Modelagem de Problemas de Reação em Catalisadores Porosos Sujeitos à limitação difusional Interna de Calor e Massa Utilizando um Ambiente Computacional Interativo Desenvolvido em Maple. Engevista, p. 117-126, 2009.

CHASE, M. W. Thermochemical Tables. Fourth Edition. J.Phys.Chem, 1998, p. 1-1951.

CHE, T. Production of Propanediols. Estados Unidos da América Patente 4.642.394, 1987.

CHIMENTÃO, JOSE R., VALENCIA, GUSTAVO. Hidrogenólise de Metilciclopentano sobre catalisadores de Ir-Au/Al₂O₃. Faculdade de Engenharia química. Vol. 106. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2002. Tese (Mestrado).

CORTRIGHT, R. D., DAVDA, R., DUMESIC, J. A. Hydrogen from Catalytic Reforming of Biomass-derived Hydrocarbons in Liquid Water. Nature Publishing Group, p. 964-967, 2002.

CRANE COMPANY. Flow of Fluids Through Valves, Fittings, and Pipe. Technical Paper, n. 410, 1988.

DAMBISKI, LORENA. Síntesis De Biodiesel De Óleo de Nabo Forrageiro Empregando Metanol Supercrítico., Curitiba: Universidade Tecnológica Federal Do Paraná , 2007. Tese (Mestrado).

DAVDA, R., SHABAKER, J., HUBER, G., CORTRIGHT, R., DUMESIC, J. Aqueous-Phase Reforming of Ethylene Glycol on Silica- Supported Metal Catalysts. Applied Catalysis B: Environmental, p. 13-26, 2002.

DENBIGH, KENNETH. Equilibrio Químico. Madrid: AC, 1985.

DYKEMAN., RYAN, R., KYLIE, L. Catalytic Deoxygenation of Terminal-diols Under Acidic Aqueous Conditions by the Ruthenium Complexes. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 277, p. 233–251, 2007.

FIGUEIRA, ADRIANA G. Hidrodesoxigenação (HDO) do Anisol em Catalisadores de Ni-Mo Suportados. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009. Tese (Doutorado).

TEIXEIRA , FLÁVIO. Estudo de formação e decomposição do diformiato de etilenoglicol , na presença e ausência de formiato de sódio. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 1987. Tese (Mestrado).

FOGLER, SCOTT H. Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. Prentice Hall, 2001.

FROMENT, G F. Model Discrimination and Parameter Estimation in Heterogeneous Catalysis. *AIChE Journal*, p. 1041–1057, 2004.

GOMEZ G, MIGUEL ÁNGEL., VARGAS, WATSON. Desarrollo de un Catalizador Sólido de carácter Ácido. *Revista Ingeniería e Investigación*, p. 58-63, 1999.

HÁJEK, MARTIN., SKOPAL, FRANTIŠEK. Treatment of Glycerol Phase Formed by Biodiesel Production. *Bioresource Technology* 101, p. 3242-3245, 2010.

HAN, JOSEPH., BOWEN, AUDREY., ANDRYSHCHENKO, TATYANA., CHALUPA RADEK. Effects of Viscosity-Dependent Diffusion in the Analysis of Rotating Electrode data. *Journal of Applied Electrochemistry*, p. 1-5, 2008.

HARDIN, BRYAN D. Reproductive Toxicity of the Glycol Ethers. *Toxicology* V. 27, 1983, p. 91-192.

IZQUIERDO, JOSE FELIPE., CUNIL, FIDEL., TEJERO, JAVIER., MONTSERRAT, IBORRA., FITÉ, CARLES. *Cinética de las Reacciones Químicas*. España: Edicions de Universidad de Barcelona, 2004.

WENDER, I, STEFFGENPE F. W, Recycling and Disposal of Solid Wastes. Editor Ann Arbor. Science Publishers Inc, p. 59-60. 1975.

KHATIB, SHEIMA. Catalizadores de óxidos de Metales de Transición (Mo,V,Cr) Soportados en Gama-alúmina para Deshidrogenación Oxidativa de Propano., Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, 2007. Tese (Doutorado).

KRAFT, JOHANNES. Hydrodeoxygenation of ethyl acetate on Ni and Mo catalysts. Diplomarbeit, Darmstadt: Technische Universität Darmstadt, 2010.

KUBICKA, DAVID., KALUZA, LUDEK. Deoxygenation of Vegetable Oils Over Sulfided Ni, Mo and NiMo Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, p. 199–208, 2010.

LA SALVIA, NATHÁLIA. Síntese e Caracterização de MCM-41 Impregnada con Bario e Cromo e suas Propriedades Catalíticas para Reações de Conversão de Etanol. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2010. Tese (Mestrado).

LEVENSPIEL, OCTAVE. Ingeniería de las Reacciones Químicas. 262. Espanha: Reverté, 2005.

LUCK, F. A Review of Supported on the Activity and Selectivity of Hydrotreating catalysts. Bull. Belg. Chem. Soc. v. 100, 1991, 781 p.

L. R. HERNDON, E. E. REID. J Am Chem. Soc 50, p. 3066, 1928.

MALUF, SILVIA., SÁLUA., MOREIRA, E., MANSUR, J. Catalisadores Ni/Al₂O₃ Promovidos com Molibdênio para a Reação de Reforma a Vapor de Metano. Quim Nova, p. 181-187, 2003.

MANCERA, P., RAMÍREZ, J., GUITIÉRREZ, A., CUEVAS, R. Modificación de catalizadores NiMo/Al₂O₃ Mediante Adición de Boro y Evaluación de su Atividade en HDS de 4,6-DMDBT y DBT. Revista Mexicana de Ingeniería Química, p. 219-226, 2006.

MARTINS, LEANDRO., CARDOSO, DILSON. Produção de Etilenoglicóis e Derivados por Reações Catalíticas do Óxido de Eteno. Quim. Nova, p. 264-273, 2005.

MELÂNEA, F., MELO, A. C., MARTINS, H., ALVES, A., ALIAGA, R., GAMA, L. Catalisadores De Ni/Al₂O₃-ZrO₂ Preparados por Reação de Combustão para Reforma a Vapor de Metano. 4º PDPETRO, p. 21-24, 2007.

MENÉNDEZ, MARTA. Materiales Cerámicos Policristalinos de Al₂O₃ y YAG con Funcionalidad Óptica. tese de Doutorado, Oviedo: Universidad de Oviedo, 2009.

MIYAZAWA, T., KOSO, S., KUNIMORI, K., TOMISHIGE, K. Evelopment of a Ru/C Catalyst for Glycerol Hydrogenolysis in Combination with an Ion-exchange Resin. Appl. Catal, p. 244-251, 2007.

MUKHOPADHYAY, A., BARUA, E., GUPTA, A. Thermal Conductivity of Hydrogen-Nitrogen and Hydrogen-Carbon-Dioxide Gas Mixtures. Indian Association of the Cultivation of Science, p. 1301-1306, 1967.

NIJEMEISLAND, M., DIXON, A., ESTITT. CFD Study of Fluid Flow and Wall Heat Transfer in a Fixed Bed of Spheres. AIChE Journal, p. 906-921, 2004.

OKAMOTO, YASUAKI., MAEZAWA, AKINORI., IMANAKA, TOSHINOBU. Active Sites of Molybdenum Sulfide Catalysts Supported on Al_2O_3 and TiO_2 for Hydrodesulfurization and Hydrogenation. Journal of Catalysis, p. 29-65, 1989.

OLQUIN, E., VRINAT, M., CEDEÑO, L., RAMÍREZ, J., BORQUES, M., LOPEZ, A. The use of $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Binary Oxides as Supports for Mo-based Catalysts in Hydrodesulfurization of Thiophene and Dibenzothiophene. Applied Catalysis, p. 1-13, 1997.

ONUSKA, FRANCIS I. Gas Chromatographic Determination of Aliphatic Amines and Quantitative Analysis of Small Amounts of Dimethylamine in Wastewater. Water Research, p. 835-841, 1973.

PUTINTSEV, N., PUTINTSEV, D. Method for Determining the Parameters of the Lennard-Jones Potential. Doklady Physical Chemistry.V. 399, 278-282, 2004.

RAMÍREZ, J., RUIZ, L., CEDEÑO, L., HARLE, V., BREYSSE, M., VRINAT, M. Titania-alumina Mixed Oxides as Supports for Molybdenum Hydrotreating Catalysts. Applied Catalysis, p. 163-180, 1993.

RANGEL, ENRIQUE., LÓPEZ, HERNÁNDEZ., GARCÍA, REFUGIO. Producción De Cerámicos Triangulares Base Alúmina Por La Técnica De Extrusión. Ingenierias UANL, p. 13-17, 2003.

REED BUSINESS INFORMATION LIMITED (RBIL). ICIS. 2010. Disponível em: <[http:// www.icis.com](http://www.icis.com)>. Acesso em: 13 de jul. 2011.

RAO, P., KANTA., PRASAD, N., RAO, N., SOMASHEKHARA., CHARY, R. V. Characterisation and Evaluation of Al_2O_3 Supported Hydroprocessing Catalysts Prepared

through the Precipitation from Homogeneous Solution (PFHS) Method. *Journal of Catalysis*, p. 121-134, 1993.

RICE., HERZFELD. Mecanismo de Rice-Herzfeld Deshidrogenación del Etano a Etileno. *J Am Chem Soc*, 284, 1934

RODRIGUES, JOSÉ AUGUSTO., ZACHARIAS, MARISA APARECIDA. A Influência do Teor de Bicarbonato de Amônio na Estrutura Porosa das Aluminas. *Química Nova*, p. 10-14, 1993.

RUSCA, JOAN B., DELGADO, JAVIER. Problemas de química Física. 1.ed. madrid: Delta, Publicaciones Universitarias, 2007,476 p.

SALCICCIOLI, M., VLACHOS, D. Kinetic Modeling of Pt Catalyzed and Computation-Driven Catalyst Discovery for Ethylene Glycol Decomposition. United States: *acs catalysis*, 2011.

SANTOS, O., SOUZA, H., TOLEDO, P. Standard Transition Aluminas. *Electron Microscopy Studies. Materials Research*, p. 104-113, 2000.

SCHLAF, MARCEL, GHOSH PRASENJIT, PAUL J FAGAN, ELISABETH HAUPTMAN, E R MORRIS BULLOCK. Metal-Catalyzed Selective Deoxygenation of Diols to Alcohols.” *Angewandte Chemie* 113, p. 4005-4008, 2001.

SCHWARZ, EUGEN., MOSCHL, GERNOT., MAUL, KARI. Composición de poliol. España Patente 2.169.385. 1 de 7 de 2002.

SHAMPA, K., JEFF, G., DANTE, S., JOHN, S., JAMES, A. D. Reaction Kinetics of Ethylene Glycol Reforming over Platinum in the Vapor versus. *Phys Chem*, p. 961–971, 2011.

SING, K. S. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure and appl Chem*, p. 2201-2218, 1982.

SMITH, J. M. Ingeniería de la cinética química. 3ª Ed. México: CECSA, 1991.

SNARE, M., KUBICKOVÁ, I., MAKI-ARVELA, D., CHICHOVA, K., ERANED, D., YU, MURIZIN. Catalytic Deoxygenation of Unsaturated Renewable Feedstocks for Production of Diesel Fuel Hydrocarbons. *Fuel* 87, p. 933-945, 2008.

STAPLES, C. A., WILLIAMS, J. B., CRAIG, G. R., ROBERTS, K. M. Fate, Effects and Potential Environmental Risks of Ethyleneglycol. *Archives of Environmental Health* 43, p. 377–383, 2001.

ULRICH, F. Notice Regarding the Crystal Structure of the Corundum-Hematite Group. *Norsk. Geol.*, p. 115, 1925.

WARBLE, C. E. Surface Structure of Spherical Gamma-alumina. *Journal of Materials Science*, p. 2512-2516, 2004.

YANG., YAWS. “To Estimate Vapor Pressure Easily.” *Hydrocarbons Processing*, p. 65, 1985.

YOUN, HYE MIN., JEONG, E., SEO GIL. “Role and Effect of Molybdenum on the Performance of Ni-Mo/-Al₂O₃ Catalysts in the Hydrogen Production by Auto-thermal Reforming of Ethano.” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, n. 261, p. 276–281, 2007.

ANEXOS

ANEXO I- Cálculo do ponto úmido da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para impregnação.

$$\text{Volume do ponto úmido} = \frac{\text{média do volume gasto}}{\text{média da massa}}$$

Testes	Massa (g)	Volume (cm³)
1	1,0022	1
2	1,0011	1
3	0,5093	0,5
4	0,6008	0,6

$$\text{Volume do ponto úmido}(V_{\text{p.u}}) = \frac{0,775\text{cm}^3}{0,77835\text{ g}} = 0,99427853\text{cm}^3\text{g}^{-1}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$$

ANEXO II- Cálculo para impregnação de 3% m/m de metais no suporte para todos os sólidos sintetizados.

Baseado na seguinte informação se determinou as concentrações dos reagentes para impregnação do suporte:

PA_{Ni}	58,6934g/mol
PA_{Mo}	95,94g/mol
$PM_{Al_2O_3}$	101,961276g/mol
$PM_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$	290,83g
$PM_{(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O}$	1235,86g
Pureza dos reagentes	99,99%
%m/m	3%
m_{sup} (para cada percentagem)	7g

$$m_{metal} = \frac{\% m/m \times m_{sup}}{100 - \% m/m} \quad (a)$$

$$m_{sal} = m_{metal} \times \frac{PM_{sal}}{PA_{metal}} \times \frac{100}{\% \text{pureza do reagente}} \quad (b)$$

$$C_{sal} = \frac{100}{PA_{metal} \times V_{p.u}} \times \frac{\% m/m}{100 - \% m/m} \quad (c)$$

Com o valor de ponto úmido e as equações a, b e c se obtém a seguinte tabela:

	Mo/Al ₂ O ₃	Ni/Al ₂ O ₃	NiMo/ Al ₂ O ₃ 1Ni-2Mo/ Al ₂ O ₃ 1Mo-2Ni/ Al ₂ O ₃
$m_{(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O}$	0,3825833g		0,2395976g
$m_{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}$		1,040565g	0,3954147g
m_{Ni}		0,21g	0,0798g
m_{Mo}	0,21g		0,1302g
$m_{Al_2O_3}$	6,79g	6,79g	6,79g
Porcentagem de metais (%m/m)	3	3	3
$[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$	0,056669342 g/ml		0,03548989g·ml ⁻¹
$[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$		0,1541314g/ml	0,0585699g·ml ⁻¹

ANEXO III- Balanço de massa global

O balanço de moles foi determinado segundo:

Catalisador	Pv do EG (Pa)	Temperatura	Balanço de massa		
			Entrada	Saída	Erro (%)
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	13148	533	$3,81 \times 10^{-4}$	$3,34 \times 10^{-4}$	12,46
		553	$3,81 \times 10^{-4}$	$2,78 \times 10^{-4}$	27,14
		573	$3,81 \times 10^{-4}$	$3,41 \times 10^{-4}$	10,69
		593	$3,81 \times 10^{-4}$	$3,43 \times 10^{-4}$	9,96
		613	$3,81 \times 10^{-4}$	$3,00 \times 10^{-4}$	21,34
	8662	533	$2,54 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-4}$	1,58
		553	$2,54 \times 10^{-4}$	$2,25 \times 10^{-4}$	11,16
		573	$2,54 \times 10^{-4}$	$1,74 \times 10^{-4}$	31,42
		593	$2,54 \times 10^{-4}$	$2,24 \times 10^{-4}$	11,61
		613	$2,54 \times 10^{-4}$	$1,88 \times 10^{-4}$	25,88

Catalisador	Pv do EG (Pa)	Temperatura	Balanço de massa		
			Entrada	Entrada	Erro (%)
Mo-Ni/Al ₂ O ₃	13148	533	$4,96 \times 10^{-4}$	$4,84 \times 10^{-4}$	2,38
		553	$4,96 \times 10^{-4}$	$4,89 \times 10^{-4}$	1,40
		573	$4,96 \times 10^{-4}$	$4,99 \times 10^{-4}$	0,55
		593	$4,96 \times 10^{-4}$	$4,84 \times 10^{-4}$	2,37
		613	$4,96 \times 10^{-4}$	$5,11 \times 10^{-4}$	3,07
	8662	533	$2,95 \times 10^{-4}$	$2,63 \times 10^{-4}$	11,05
		553	$2,95 \times 10^{-4}$	$2,70 \times 10^{-4}$	8,52
		573	$2,95 \times 10^{-4}$	$2,67 \times 10^{-4}$	9,76
		593	$2,95 \times 10^{-4}$	$2,73 \times 10^{-4}$	7,59
		613	$2,95 \times 10^{-4}$	$2,80 \times 10^{-4}$	5,10

Catalisador	Pv do EG (Pa)	Temperatura	Balanço de massa		
			Entrada	Entrada	Erro (%)
NiMo/Al ₂ O ₃	13148	533	4,54×10 ⁻⁴	4,70×10 ⁻⁴	3,52
		553	4,54×10 ⁻⁴	3,33×10 ⁻⁴	26,80
		573	4,54×10 ⁻⁴	3,60×10 ⁻⁴	20,82
		593	4,54×10 ⁻⁴	3,10×10 ⁻⁴	31,85
		613	4,54×10 ⁻⁴	3,20×10 ⁻⁴	29,68
	8662	533	2,75×10 ⁻⁴	2,98×10 ⁻⁴	8,39
		553	2,75×10 ⁻⁴	2,23×10 ⁻⁴	18,85
		573	2,75×10 ⁻⁴	2,85×10 ⁻⁴	3,47
		593	2,75×10 ⁻⁴	1,98×10 ⁻⁴	28,10
		613	2,75×10 ⁻⁴	2,28×10 ⁻⁴	17,18

Catalisador	Pv do EG (Pa)	Temperatura	Balanço de massa		
			Entrada	Entrada	Erro (%)
Ni/Al ₂ O ₃	13148	533	4,45×10 ⁻⁴	3,61×10 ⁻⁴	18,87
		553	4,45×10 ⁻⁴	4,17×10 ⁻⁴	6,37
		573	4,45×10 ⁻⁴	3,91×10 ⁻⁴	12,17
		593	4,45×10 ⁻⁴	3,94×10 ⁻⁴	11,42
		613	4,45×10 ⁻⁴	3,86×10 ⁻⁴	13,30
	8662	533	2,60×10 ⁻⁴	2,59×10 ⁻⁴	0,19
		553	2,60×10 ⁻⁴	2,31×10 ⁻⁴	10,94
		573	2,60×10 ⁻⁴	2,44×10 ⁻⁴	6,17
		593	2,60×10 ⁻⁴	2,65×10 ⁻⁴	1,86
		613	2,60×10 ⁻⁴	3,26×10 ⁻⁴	25,67

Catalisador	Pv do EG (Pa)	Temperatura	Balanço de massa		
			Entrada	Entrada	Erro (%)
Mo/Al ₂ O ₃	13148	533	4,12×10 ⁻⁴	3,75×10 ⁻⁴	8,99
		553	4,12×10 ⁻⁴	3,65×10 ⁻⁴	11,33
		573	4,12×10 ⁻⁴	3,14×10 ⁻⁴	23,72
		593	4,12×10 ⁻⁴	3,11×10 ⁻⁴	24,43
		613	4,12×10 ⁻⁴	3,07×10 ⁻⁴	25,32
	8662	533	2,68×10 ⁻⁴	2,62×10 ⁻⁴	2,33
		553	2,68×10 ⁻⁴	3,44×10 ⁻⁴	28,11
		573	2,68×10 ⁻⁴	2,641×10 ⁻⁴	1,57
		593	2,68×10 ⁻⁴	2,73×10 ⁻⁴	1,78
		613	2,68×10 ⁻⁴	2,94×10 ⁻⁴	9,45

ANEXO IV. Grau de avanço

Sólido	P _v (Etilenoglicol)	T (K)	ξ ₁ (mol s ⁻¹)	ξ ₃ (mol s ⁻¹)	ξ ₄ (mol s ⁻¹)
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	13148 Pa	533	4,45×10 ⁻⁷	-	-
		553	4,03×10 ⁻⁷	4,03× 10 ⁻⁷	-
		573	1,52×10 ⁻⁶	1,44× 10 ⁻⁶	-
		593	-	-	-
		613	4,00×10 ⁻⁷	4,00× 10 ⁻⁷	-
	8662 Pa	533	3,82×10 ⁻⁷	2,20× 10 ⁻⁸	-
		553	9,00×10 ⁻⁷	9,00× 10 ⁻⁷	-
		573	8,10×10 ⁻⁷	-	-
		593	1,26×10 ⁻⁶	5,00× 10 ⁻⁷	3,80× 10 ⁻⁷
		613	5,00×10 ⁻⁷	5,00× 10 ⁻⁷	-
Sólido	P _v (Etilenoglicol)	T (K)	ξ ₁ (mol s ⁻¹)	ξ ₂ (mol s ⁻¹)	ξ ₅ (mol s ⁻¹)
Mo-Ni-/Al ₂ O ₃	13148 Pa	533	8,40×10 ⁻⁷	1,55×10 ⁻⁷	-
		553	1,14×10 ⁻⁶	1,52×10 ⁻⁷	-
		573	9,00×10 ⁻⁷	1,67×10 ⁻⁷	1.03× 10 ⁻⁷
		593	-	6,28×10 ⁻⁷	-
		613	1,38×10 ⁻⁶	8,63×10 ⁻⁸	-
	8662 Pa	533	5,56×10 ⁻⁷	3,63×10 ⁻⁷	-
		553	6,46×10 ⁻⁷	2,74×10 ⁻⁷	-
		573	2,73×10 ⁻⁷	7,22×10 ⁻⁷	-
		593	4,50×10 ⁻⁸	9,17×10 ⁻⁷	-
		613	8,50×10 ⁻⁷	5,42× 10 ⁻⁷	-

Sólido	P _V (Etilenoglicol)	T (K)	ξ ₁ (mol s ⁻¹)	ξ ₂ (mol s ⁻¹)	ξ ₃ (mol s ⁻¹)	ξ ₄ (mol s ⁻¹)	ξ ₅ (mol s ⁻¹)
Ni/Al ₂ O ₃	13148 Pa	533	-	1,06×10 ⁻⁴	-	-	6,02×10 ⁻⁶
		553	2,64×10 ⁻⁵	5,52×10 ⁻⁵	2,64×10 ⁻⁵	-	-
		573	1,45×10 ⁻⁵	8,28×10 ⁻⁵	-	-	-
		593	3,67×10 ⁻⁵	9,49×10 ⁻⁵	-	-	-
		613	1,84×10 ⁻⁵	8,87×10 ⁻⁵	1,84×10 ⁻⁵	-	2,93×10 ⁻⁶
	8662 Pa	533	-	1,98×10 ⁻⁵	-	-	-
		553	-	1,88×10 ⁻⁵	-	-	3,66×10 ⁻⁷
		573	-	2,13×10 ⁻⁵	-	-	-
		593	-	3,18×10 ⁻⁵	-	-	-
		613	1,56×10 ⁻⁴	1,89×10 ⁻⁴	1,08×10 ⁻⁵	1,08×10 ⁻⁵	-

Sólido	P _V (Etilenoglicol)	T (K)	ξ ₁ (mol s ⁻¹)	ξ ₂ (mol s ⁻¹)	ξ ₃ (mol s ⁻¹)	ξ ₄ (mol s ⁻¹)	ξ ₅ (mol s ⁻¹)
Mo/Al ₂ O ₃	13148 Pa	533	-	1,21×10 ⁻⁶	-	-	2,16×10 ⁻⁸
		553	-	1,40×10 ⁻⁶	-	-	-
		573	1,96×10 ⁻⁶	9,49×10 ⁻⁷	5,00×10 ⁻⁷	7,32×10 ⁻⁷	-
		593	1,30×10 ⁻⁶	1,72×10 ⁻⁶	1,30×10 ⁻⁶	-	-
		613	2,13×10 ⁻⁶	1,69×10 ⁻⁶	1,36×10 ⁻⁶	-	-
	8662 Pa	533	-	1,98×10 ⁻⁵	-	-	-
		553	-	1,88×10 ⁻⁵	-	-	3,66×10 ⁻⁷
		573	-	2,13×10 ⁻⁵	-	-	-
		593	-	3,18×10 ⁻⁵	-	-	-
		613	2,02×10 ⁻⁴	1,70×10 ⁻⁴	1,08×10 ⁻⁵	9,58×10 ⁻⁵	-

Sólido	P_V (Etilenoglicol)	T (K)	ξ_1 (mol s ⁻¹)	ξ_2 (mol s ⁻¹)	ξ_3 (mol s ⁻¹)	ξ_4 (mol s ⁻¹)	ξ_5 (mol s ⁻¹)
NiMo/Al ₂ O ₃	13148 Pa	533	-	$1,21 \times 10^{-6}$	-	-	$2,16 \times 10^{-8}$
		553	-	$1,40 \times 10^{-6}$	-	-	-
		573	$1,96 \times 10^{-6}$	$9,49 \times 10^{-7}$	$5,00 \times 10^{-7}$	$7,32 \times 10^{-7}$	-
		593	$1,30 \times 10^{-6}$	$1,72 \times 10^{-6}$	$1,30 \times 10^{-6}$	-	-
		613	$2,13 \times 10^{-6}$	$1,69 \times 10^{-6}$	$1,36 \times 10^{-6}$	-	-
	8662 Pa	533	$4,60 \times 10^{-7}$	$6,05 \times 10^{-8}$	$4,60 \times 10^{-7}$	-	-
		553	$1,14 \times 10^{-7}$	$8,21 \times 10^{-7}$	$1,14 \times 10^{-7}$	-	$9,12 \times 10^{-8}$
		573	$2,45 \times 10^{-6}$	$1,08 \times 10^{-7}$	-	$1,23 \times 10^{-6}$	$1,84 \times 10^{-7}$
		593	$6,75 \times 10^{-7}$	$7,64 \times 10^{-7}$	-	-	$2,10 \times 10^{-7}$
		613	$2,00 \times 10^{-6}$	$8,99 \times 10^{-7}$	-	$1,00 \times 10^{-6}$	$1,18 \times 10^{-7}$

 ANEXO V- Efeitos da difusão externa e interna

EFEITOS DA DIFUSÃO EXTERNA

Transferência de massa

Para determinar a viscosidade da mistura de gasosa, a teoria de Chapman-Enskog foi ampliada por Curtis e Hirschfelder para incluir as misturas gasosas contendo vários componentes. Na maioria dos casos resulta numa expressão muito adequada, a Equação 25 empírica de Wilke (Han *et al.*, 2008):

$$\mu_{mist} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \Phi_{ij}}$$

Em que Φ_{ij} pode ser expresso através de:

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2$$

Nas Equações 3.20 e 3.21, n é o número de espécies químicas existentes na mistura, x_i e x_j são as frações molares das espécies i e j ; μ_i e μ_j são as viscosidades de i e j na temperatura e pressão do sistema; e M_i e M_j são os pesos moleculares correspondentes. Onde o μ foi determinado usando Sutherland's formula (CRANE, 1988).

Observe que Φ_{ij} é um número adimensional, e que $\Phi_{ij} = 1$ quando $i = j$. É comprovado que a Equação anterior, reproduz valores experimentais para μ_{mist} com um desvio médio na faixa de 2 %.

i=H ₂			j=N ₂		
μ _i	0,0115197	cp	μ _j	0,02368	cp
x _i	0,012542	mPa.s	x _j	0,98746	mPa.s
M _i	2,01588	Kg/kmol	M _j	28,0134	Kg/kmol
φ _{ij}	1,8805643		φ _{ji}	0,93106	

Assim a viscosidade da mistura foi:

$$\mu = 23478,1 \text{ Pa.s}$$

A Correlacionar os dados experimentais em termos do fator j de Colburn (j_A) que se definem em função dos números de Sherwood ($\mu\rho/G$) e Schmidt ($\mu/\rho D$) e que ajudaram a estimar o coeficiente de transferência de massa entre o gás e sólido, k_g :

$$j_A = \frac{k_g \rho}{G} Sc^{2/3} = \frac{k_g \rho}{G} \left(\frac{\mu_{mist}}{\rho D} \right)^{2/3}$$

$$j_A = 1,66 Re_p^{-0,51}; Re_p = \frac{d_p G}{\mu} < 190$$

Onde o Re_p é e o número de Schmidt (Sc):

$$Sc^{2/3} = \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{2/3}$$

$$Sc^{2/3} = 89,2$$

Então o j_A :

$$j_A = 11963450,74$$

Densidade da mistura gasosa (N₂-H₂) a temperatura 573K:

ρN ₂ =	6,00×10 ⁻⁵	g/cm ³
ρH ₂ =	4,32×10 ⁻⁶	g/cm ³
ρ=	0,064292388	Kg/m ³

Cálculo da porosidade dos sólidos (ϵ_p) e fator de tortuosidade (τ):

$$\epsilon_p = \frac{\text{Volume dos poros}}{\text{Volume do sólido} + \text{volume dos poros}}$$

$$\tau = 1/\epsilon_p$$

Sólido	ϵ_p	Fator τ
Ni/Al ₂ O ₃	1,139536394	1,867127356
Mo/Al ₂ O ₃	1,104247104	1,886655012
NiMo/Al ₂ O ₃	1,017175254	2,006356641
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	1,051965515	1,940003069
Mo-Ni/Al ₂ O ₃	1,007991828	2,066815698

A área superficial externa específica das partículas (a) se cálculo com:

$$a = \frac{6}{\rho_p d_p} = 1,3994 \text{ m}^2 \text{Kg}^{-1}$$

Onde:

d_p = Diâmetro da partícula do catalisador (média. $6,50 \times 10^{-8}$ m)

ρ_p = Densidade da partícula do catalisador

$D_{H_2-N_2}$ (difusividade global) formula de Chapman- Enskog:

$$D_{H_2-N_2} = 0,0018583 \frac{T^{\frac{3}{2}} \left(\frac{1}{M_{H_2}} + \frac{1}{M_{N_2}} \right)^{1/2}}{P_t \sigma_{H_2N_2}^2 \Omega_{H_2N_2}}$$

onde:

$D_{N_2H_2}$: difusividade global ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

T: temperatura (K)

M_{H_2} e M_{N_2} : pesos moleculares dos gases H_2 e N_2

P_t : Pressão total da mistura gasosa em Pa

$\sigma_{H_2N_2}$, $\epsilon_{H_2N_2}$: Constante da função de Lennard-Jones de energia potencial para a mistura;

σ_{AB} esta em unidades de Å. Os valores tabulados de σ_{AB} , ϵ_{H_2} e ϵ_{N_2} .

$$\sigma_{H_2-N_2} = \frac{\sigma_{N_2} + \sigma_{H_2}}{2} = 3,383 \text{ \AA}$$

$$\varepsilon_{H_2-N_2} = (\varepsilon_{N_2} \times \varepsilon_{H_2})^{1/2} = 6,73 \times 10^{-14} \text{ J}$$

$\Omega_{H_2-N_2}$: Integral de colisão.

$$\Omega_{H_2-N_2} = A \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_{H_2 N_2}} \right)^{-B} + C \exp \left(-D \frac{k_B T}{\varepsilon_{H_2 N_2}} \right) + E \exp \left(-F \frac{k_B T}{\varepsilon_{H_2 N_2}} \right) + G \exp \left(-H \frac{k_B T}{\varepsilon_{H_2 N_2}} \right)$$

$$\Omega_{H_2-N_2} = 0,7224$$

$$A=1,059953275$$

$$B=0,156003837$$

$$C=0,192731855$$

$$D=0,476391396$$

$$E=1,035754559$$

$$F=1,530055619$$

$$G=1,764722586$$

$$H=2,894134579$$

k_B =Constante de Boltzmann, $1,3806504 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Então a $D_{H_2-N_2}$: $4,5257 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}$

A difusão global ($D_{H_2-N_2}$) como a de Knudsen (D_k) contribui ao transporte de massa no interior do volume do poro:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_{H_2-N_2}} + \frac{1}{D_k}$$

Onde, D_k foi desconsiderado desprezível, então D é igual:

$$D = 4,5257 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}$$

Com os resultados obtidos se deduz que a resistência à transferência de massa através da capa limite com respeito as etapas químicas (equação):

Transferência de energia

Capacidade calorífica (C_p) (CHASE,1998):

$$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + E/T^2$$

Onde: T: temperatura (K)/1000

Hidrogênio:

Temperatura, T (K)	298 - 1000
A	33,066178
B	-11,363417
C	11,432816
D	2,772874
E	-0,158558
F	-9,980797
G	172,707974
H	0

Nitrogênio:

Temperatura, T (K)	500 - 2000
A	19,50583
B	19,88705
C	-8,598535
D	1,369784
E	0,527601
F	-4,935202
G	212,39
H	0

Então, o C_{pH_2} e do C_{pN_2} à temperatura 573K foi:

$$C_{pH_2} = 29,30 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$C_{pN_2} = 29,94 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Para a uma mistura gasosa a capacidade calorífica (C_p) da mistura foi calculada pela seguinte equação:

$$C_{p_m} = \sum C_{p_i} y_i = 29,93 \text{ Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

Onde C_{p_m} é a capacidade calorífica da mistura ($\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

C_{p_i} é a capacidade calorífica do componente ($\text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

Então se calcula a diferença de temperaturas entre o fluido global e a superfície catalítica se (equação) com a mistura (N_2 e H_2) a constante térmica, $K_f = 8,43$ (MUKHOPADHYAY,1967), na tabela seguinte se apresentam os resultados dos efeitos de difusão externos e internos.

EFEITOS DA DIFUSÃO INTERNA

Transferência de massa

Com os valores do coeficiente de tortuosidade e a porosidade do sólido se calcula o coeficiente de difusão efetiva:

$$D_e = D \frac{\varepsilon_p}{\tau_p}$$

$$D_e = 4,5257 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}$$

O fator de eficácia, η (equação 3.28) se calcula com o módulo de Thiele, ϕ (equação 3.27) para os catalisadores (ver a seguinte tabela)

Resultados- Efeitos de difusão

Catalisador	T reação (K)	Pv (EG)=13148 Pa				Pv (EG)=8662 Pa			
		Transferência de massa Externa (C_B-C_s) ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)	Transferência de Energia Externa $T_s-T_B/(-\Delta H)$ ($\text{K}\cdot\text{KJ}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Transferência de massa Interna		Transferência de massa Externa (C_B-C_s) ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)	Transferência de Energia Externa $T_s-T_B/(-\Delta H)$ ($\text{K}\cdot\text{KJ}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Transferência de massa Interna	
				Modulo de Thiele (Φ)	Fator de efetividade (η)			Modulo de Thiele (ϕ)	Fator de efetividade (η)
Mo-Ni/Al ₂ O ₃	533	$3,27\times 10^{-7}$	$1,22\times 10^{-12}$	$1,80\times 10^{-3}$	1	$1,02\times 10^{-6}$	$3,80\times 10^{-12}$	$1,85\times 10^{-3}$	1
	553	$1,16\times 10^{-6}$	$4,33\times 10^{-12}$	$1,85\times 10^{-3}$	1	$1,18\times 10^{-6}$	$4,39\times 10^{-12}$	$1,85\times 10^{-3}$	1
	573	$1,70\times 10^{-6}$	$6,32\times 10^{-12}$	$1,86\times 10^{-3}$	1	$1,28\times 10^{-6}$	$4,76\times 10^{-12}$	$1,86\times 10^{-3}$	1
	593	$2,44\times 10^{-6}$	$9,09\times 10^{-12}$	$1,87\times 10^{-3}$	1	$1,23\times 10^{-6}$	$4,60\times 10^{-12}$	$1,86\times 10^{-3}$	1
	613	$2,82\times 10^{-6}$	$1,05\times 10^{-11}$	$1,87\times 10^{-3}$	1	$1,78\times 10^{-6}$	$6,65\times 10^{-12}$	$1,86\times 10^{-3}$	1
NiMo/Al ₂ O ₃	533	$1,65\times 10^{-6}$	$6,14\times 10^{-12}$	$1,86\times 10^{-3}$	1	$1,76\times 10^{-6}$	$6,54\times 10^{-12}$	$1,86\times 10^{-3}$	1
	553	$3,23\times 10^{-6}$	$1,20\times 10^{-11}$	$1,87\times 10^{-3}$	1	$1,88\times 10^{-6}$	$7,00\times 10^{-12}$	$1,87\times 10^{-3}$	1
	573	$3,95\times 10^{-6}$	$1,47\times 10^{-11}$	$1,87\times 10^{-3}$	1	$2,09\times 10^{-6}$	$7,80\times 10^{-12}$	$1,87\times 10^{-3}$	1
	593	$4,76\times 10^{-6}$	$1,77\times 10^{-11}$	$1,87\times 10^{-3}$	1	$2,69\times 10^{-6}$	$1,00\times 10^{-11}$	$1,87\times 10^{-3}$	1
	613	$4,86\times 10^{-6}$	$1,81\times 10^{-11}$	$1,87\times 10^{-3}$	1	$3,46\times 10^{-6}$	$1,29\times 10^{-11}$	$1,87\times 10^{-3}$	1
Ni/Al ₂ O ₃	533	$1,45\times 10^{-6}$	$5,40\times 10^{-12}$	$1,86\times 10^{-3}$	1	$1,11\times 10^{-6}$	$4,13\times 10^{-12}$	$1,85\times 10^{-3}$	1
	553	$1,12\times 10^{-6}$	$4,16\times 10^{-12}$	$1,85\times 10^{-3}$	1	$1,10\times 10^{-6}$	$4,09\times 10^{-12}$	$1,85\times 10^{-3}$	1
	573	$1,33\times 10^{-6}$	$4,96\times 10^{-12}$	$1,86\times 10^{-3}$	1	$1,40\times 10^{-6}$	$5,23\times 10^{-12}$	$1,86\times 10^{-3}$	1
	593	$1,80\times 10^{-6}$	$6,71\times 10^{-12}$	$1,86\times 10^{-3}$	1	$1,24\times 10^{-6}$	$4,63\times 10^{-12}$	$1,86\times 10^{-3}$	1
	613	$1,47\times 10^{-6}$	$5,47\times 10^{-12}$	$1,86\times 10^{-3}$	1	$1,30\times 10^{-6}$	$4,86\times 10^{-12}$	$1,86\times 10^{-3}$	1