

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA DILUIÇÃO DOS REAGENTES
COM ÁGUA NA OXIDAÇÃO DE ETANOL A ACETALDEÍDO
SOBRE CATALISADOR DE FERRO-MOLIBDÊNIO

20/88

Impl.

Esta cópia corresponde à
matéria final da tese de
Mestrado aprovada pela comissão
julga-lota em 25/11/88

UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Campinas
Engenharia Química

"ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA DILUIÇÃO DOS REAGENTES COM
ÁGUA NA OXIDAÇÃO DE ETANOL A ACETALDEÍDO SOBRE
CATALISADOR DE FERRO-MOLIBDÊNIO."

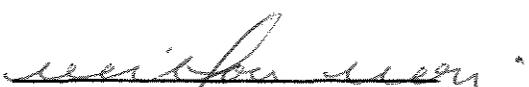
Autor: Celeide Fernandes Bernardes Volf *nt*

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP co-
mo parte dos requisitos necessários para a ob-
tenção do Grau de "MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA".

Aprovada por:


Prof. Dr. José Cláudio Moura *nt*
(Orientador)


Prof. Dr. Caetano Moraes


Prof. Dr. Milton Mori

Campinas-SP-Brasil
25 novembro 1988

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A Renato,

Mariana e

Renatinho

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

Ao Prof. Dr. José Cláudio Moura, pela orientação e amizade no decorrer do trabalho.

A Maria Helena Andrade Santana, pelo companheirismo e pelas importantes discussões.

A Reginaldo Guirardello, pelo auxílio no uso dos programas computacionais.

A Uriel Rosa e Homero Stecklberg, por auxílios técnicos.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

A todos aqueles que, mesmo indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

A utilização de vapor d'água como veículo de remoção de calor em reações altamente exotérmicas requer o conhecimento do efeito exercido pelo diluente sobre a taxa de reação. Este trabalho procura estudar a influência da diluição dos reagentes com água na oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de óxidos de ferro e molibdênio.

Foram coletados os dados cinéticos à pressão atmosférica, em reator de leito fixo, integral e isotérmico, introduzindo-se vapor de água na alimentação, na faixa de temperatura de 180 a 240°C. Conseguiu-se boa isothermicidade diluindo-se o leito catalítico com partículas de aço inoxidável.

Propôs-se um mecanismo de reação onde o oxigênio é adsorvido molecularmente sobre um único sítio ativo e reage com o etanol da fase gasosa. Obteve-se uma equação da taxa de reação que representou satisfatoriamente o efeito inibidor da água sobre a reação.

Simulou-se o comportamento de um reator multitubular de leito fixo, com resfriamento externo em contra-corrente, utilizando-se os modelos homogêneo e heterogêneo unidimensionais operando-se com introdução de água e retirada de igual volume de nitrogênio na alimentação.

Analisou-se a influência da água nos perfis de temperatura do reator e na sensibilidade paramétrica em relação à tempe-

ratura de entrada do fluido refrigerante, à velocidade mássica superficial e à razão molar oxigênio/etanol na alimentação. A introdução de água mostrou-se conveniente para auxiliar no controle de temperatura do reator.

ABSTRACT

The use of water vapor as vehicle to remove the heat in highly exothermic reactions needs more understanding of the effect produced by the diluent on the reaction rate. This work studies the influence of the reagents dilution with water on ethanol oxidation to acetaldehyde over iron-molibdenum catalyst.

The kinetics data was obtained at atmosphere pressure, in a isothermal, integral, fixed bed reactor, with the addition of water vapor in the reactor feed, in the range of temperature from 180 to 240°C. Good isothermicity was obtained by dilution of catalytic bed with stainless steel particles.

A reaction mechanism was proposed considering the molecular adsorption of oxygen on a single active site and reaction with vaporous ethanol. The rate equation obtained represented satisfactory the water inhibition effect on the reaction.

The behavior of the multitube fixed bed reactor, with external countercurrent cooling, was simulated using unidimensional homogeneous and heterogeneous models, operating with introduction of water and removal of equal volume of nitrogen from the feed.

The water influence on the reactor temperature profiles and on the parametric sensitivity about the inlet thermal fluid temperature, the superficial mass velocity and the feed oxygen/ethanol molar ratio was analysed. The addition of water showed

to be suitable help for the reactor temperature control.

NOMENCLATURA

A_e	: área superficial da esfera
A_j	: parâmetros do modelo do reator
A_p	: área superficial externa da partícula de catalisador
c_{p_i}	: calor específico do composto i
D_c	: diâmetro interno da carcaça
D_c^e	: diâmetro equivalente da carcaça
$D_{i,j}$: difusividade do composto i no composto j
$D_{i,r}$: difusividade do composto i na massa reacional
D_o	: diâmetro externo dos tubos do reator
D_{pa}	: diâmetro equivalente da partícula baseado no diâmetro de uma esfera de igual área superficial externa
D_{pv}	: diâmetro equivalente da partícula baseado no diâmetro de uma esfera de igual volume
D_t	: diâmetro interno dos tubos do reator
D_{x_i}	: desvio relativo de x_i
E_i	: energia de ativação da etapa i
F	: vazão molar total de alimentação
F_A	: vazão molar de etanol na alimentação
f_d	: fator de diluição do leito catalítico
G	: velocidade mássica superficial da massa reacional
G_f	: velocidade mássica superficial do fluido térmico
H	: função a ser minimizada no método da máxima verossimilhança
h_i	: coeficiente de película do lado dos tubos
h_{oi}	: coeficiente de película do lado da carcaça

- h_p : coeficiente de transferência de calor da parede dos tubos
 h_s : coeficiente de transferência de calor entre o meio reacional e a superfície do catalisador
 k : constante da taxa de reação; condutividade térmica
 K_3 : constante de adsorção da etapa 3
 K_3^0 : fator pré-exponencial da etapa 3
 k_{gi} : coeficiente de transferência de massa do composto i entre o meio reacional e a superfície do catalisador
 K_i : constante de equilíbrio de adsorção
 K_i^0 : fator de frequência para a etapa i
 k_t : condutividade térmica do material dos tubos do reator
 L : comprimento do reator; função de máxima verossimilhança
 m : vazão mássica
 m_d : massa de diluente
 m_p : massa média de uma partícula de catalisador
 N : número de medidas experimentais
 n_j : número de moles da espécie j após a reação
 n_{j0} : número de moles inicial da espécie j
 $N^{(P)}$: p 'ésima rota de reação
 N_t : número de tubos do reator
 P : pressão total; número de rotas de reação
 P_i : pressão parcial do composto i
 PM_i : peso molecular do composto i
 PM_r : peso molecular da massa reacional
 Pr : número de Prandtl
 r : taxa de reação; taxa de reação na superfície do catalisador

- R : razão molar ar/etanol na alimentação
 \hat{R} : valor experimental de R
 R_a : razão molar água/etanol na alimentação
 \hat{R}_a : valor experimental de R_a
 $(-r_A)$: taxa de consumo de etanol por unidade de massa de catalisador
 Re : número de Reynolds
 $r^{(P)}$: taxa da reação ao longo da rota p
 r_s : taxa da etapa s
 R_t : raio interno dos tubos do reator
 S_p^e : área superficial externa específica da partícula de catalisador
 S_p : área superficial total específica da partícula de catalisador
 T : temperatura do reator; temperatura da massa reacional
 t : temperatura do fluido térmico
 T_e : temperatura de entrada da massa reacional
 t_e : temperatura de entrada do fluido térmico
 T_0 : temperatura de referência
 T_p : temperatura do lado interno da parede dos tubos
 t_p : temperatura do lado externo da parede dos tubos
 T_q : temperatura dividido pelo parâmetro energético do potencial de Lennard-Jones
 T_s : temperatura da superfície do sólido
 U : coeficiente global de troca térmica
 V_c : volume de catalisador
 V_d : volume de diluente
 V_e : volume da esfera

- V_R : volume do reator
 X : grau de conversão de etanol
 \hat{X} : valor experimental de X
 X_j : grau de conversão do composto j
 y : grandeza experimental
 \bar{y} : média aritmética dos valores de y_i
 y_i : valor experimental de y ; fração molar do composto i na fase gasosa
 $y_{i,s}$: fração molar do composto i na superfície do catalisador
 W : massa de catalisador
 W/F : tempo espacial modificado
 \hat{W}/\hat{F} : valor experimental de W/F
 Z : sítio ativo na superfície do catalisador; posição axial no reator
 z : comprimento adimensional do reator (posição axial/comprimento do reator)
 $[Z]$: número de sítios ativos livres dividido pelo número total de sítios ativos
 $Z.i$: espécie i adsorvida no sítio ativo Z
 $[Z.i]$: número de sítios ativos ocupado pela espécie i dividido pelo número total de sítios ativos

Letras gregas

- δ : potencial de Stockmayer
 ΔH_a : entalpia de adsorção
 ΔH_{f_i} : entalpia de formação do composto i
 ΔH_r : entalpia de reação

- ϵ : porosidade do leito catalítico
 ϵ/k_B : parâmetro energético do potencial de Lennard-Jones
 θ : grau de cobertura dos centros ativos
 μ : viscosidade
 ν_A : coeficiente estequiométrico do etanol
 ν_i : ordem da reação com respeito ao componente i
 $\nu_s^{(p)}$: número estequiométrico da etapa s ao longo da rota p
 ρ : massa específica
 ρ_p : massa específica aparente do catalisador
 σ : diâmetro característico do potencial de Lennard-Jones
 σ_{x_i} : desvio-padrão de x_i
 ϕ : esfericidade da partícula de catalisador
 Ω_V : integral de colisão do potencial de Lennard-Jones para a viscosidade
 Ω_D : integral de colisão do potencial de Lennard-Jones para a difusividade

índices

- f : relativo ao fluido térmico
 r : relativo à massa reacional

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS	1
RESUMO	2
ABSTRACT	4
NOMENCLATURA	6
ÍNDICE	11
ÍNDICE DE TABELAS.	15
ÍNDICE DE FIGURAS.	16
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.	19
CAPÍTULO II- REVISÃO DA LITERATURA	21
II.1- Oxidação catalítica de etanol a acetaldeído.	21
II.2- Catalisadores de óxidos de ferro e molib- dênio	23
II.3- Mecanismos de reação. Equação da taxa.	26
II.4- Diluição dos reagentes com água em reações de oxidação catalítica em fase vapor	31
II.4.1- Efeito da água sobre a taxa de reação.	31
II.5- Obtenção de dados cinéticos.	34
II.5.1- Isotermicidade do leito catalítico	35
II.5.2- Efeitos difusivos.	36
II.6- Tratamento de dados cinéticos.	37
II.6.1- Estimacão dos parâmetros da equação da taxa	37
II.7- Simulação de um reator catalítico de leito	

	12
fixo	38
CAPÍTULO III- MONTAGEM EXPERIMENTAL.	41
III.1- Descrição geral da instalação experimental.	41
III.2- Diagrama de blocos e fluxograma da instalação experimental.	42
III.3- Material de construção da instalação experimental.	45
III.4- Sistema de alimentação de etanol e água	45
III.4.1- Saturadores	46
III.4.2- Banhos termostáticos dos saturadores.	46
III.5- Reator.	47
III.5.1- Detalhes de construção.	47
III.5.2- Banho termostático do reator.	48
III.5.3- Sistema de leitura e acompanhamento da temperatura no interior do reator	49
III.6- Sistema analítico	49
III.6.1- Válvula de amostragem	50
III.6.2- Cromatógrafo a gás.	50
III.6.3- Registrador e integrador eletrônicos.	50
CAPÍTULO IV- TÉCNICA EXPERIMENTAL.	52
IV.1- Introdução	52
IV.2- Faixas de operação	52
IV.3- Mistura reagente	53
IV.3.1- Ajuste da composição	53
IV.4- Leito catalítico	54
IV.4.1- Catalisador.	54
IV.4.2- Montagem do leito.	55
IV.5- Ativação do catalisador.	56

IV.6-	Coleta dos dados	57
IV.6.1-	Acompanhamento do grau de conversão e re- produtibilidade.	57
IV.6.2-	Medidas de vazão e temperatura	57
IV.7-	Condições de operação do cromatógrafo.	58
CAPÍTULO V-	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	60
V.1-	Programação da coleta dos dados	60
V.2-	Isotermicidade do reator.	61
V.3-	Seletividade e estabilidade do catalisador.	62
V.4-	Reprodutibilidade dos dados	62
V.5-	Influência da etapa de ativação	63
V.6-	Dados experimentais obtidos	63
CAPÍTULO VI-	ANÁLISE DOS DADOS CINÉTICOS	66
VI.1-	Mecanismo de reação.	66
VI.2-	Equação da taxa de reação.	68
VI.3-	Ajuste dos parâmetros da equação da taxa	71
VI.3.1-	Modelo matemático.	71
VI.3.2-	Dados experimentais.	73
VI.3.3-	Método de ajuste	73
VI.4-	Resultados	75
VI.5-	Discussão dos resultados	82
CAPÍTULO VII-	SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE LEITO FIXO MULTITUBULAR COM FLUIDO TÉRMICO EM CONTRA-CORRENTE.	90
VII.1-	Modelos matemáticos	90
VII.1.1-	Modelo homogêneo unidimensional sem dispersão axial	90
VII.1.2-	Modelo heterogêneo unidimensional sem	

dispersão axial	92
VII.2- Método de cálculo	94
VII.3- Reator utilizado na simulação	95
VII.4- Faixas de operação do reator.	95
VII.5- Resultados e discussão.	96
CAPÍTULO VIII- CONCLUSÕES E SUGESTÕES.	103
VIII.1- Conclusões	103
VIII.2- Sugestões.	104
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
ANEXOS- A1	114
A2	115
A3	118
A4	125

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1- Faixas de operação para coleta de dados cinéticos.	53
4.2- Características do catalisador	55
5.1- Dados experimentais obtidos.	65
6.1- Mecanismo de reação proposto para a oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo	67
6.2- Estimativa dos parâmetros cinéticos obtida pelo método da máxima verossimilhança	76
6.3- Estimativa dos parâmetros cinéticos obtida pelo método dos mínimos quadrados	77
6.4- Estimativa dos parâmetros da equação de Arrhenius e de adsorção.	84
6.5- Estimativa dos parâmetros cinéticos obtida por Maciel Filho ¹	86
7.1- Características do reator utilizado na simulação.	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Dependência da taxa de reação em relação à pressão parcial de água (ref.nº 54)	26
3.1- Diagrama de blocos da instalação experimental	43
3.2- Fluxograma da instalação experimental.	44
4.1- Representação de um cromatograma típico.	59
6.1- Grau de conversão obtido experimentalmente versus desvio em relação ao valor calculado pelo modelo ajustado pela máxima verossimilhança.	78
6.2- Razão molar ar/etanol obtida experimentalmente versus desvio em relação ao valor calculado pelo modelo ajustado pela máxima verossimilhança	79
6.3- Razão molar água/etanol obtida experimentalmente versus desvio em relação ao valor calculado pelo modelo ajustado pela máxima verossimilhança	80
6.4- Tempo espacial modificado obtido experimentalmente versus desvio em relação ao valor calculado pelo modelo ajustado pela máxima verossimilhança	81
6.5- Tempo espacial modificado obtido experi-	

mentalmente versus desvio em relação ao valor calculado pelo modelo ajustado pelos mínimos quadrados.	83
6.6- Constantes da taxa de reação e adsorção.	88
7.1- Influência da razão molar água/etanol na alimentação sobre os perfis de temperatura e grau de conversão do reator, para valores de t_e iguais a 205 e 208°C	97
7.2- Influência da temperatura de entrada do fluido térmico sobre a temperatura máxima e conversão de saída do reator, para R_a igual a 0; 0,5; 1,0 e 1,5.	98
7.3- Influência da velocidade mássica superficial sobre a temperatura máxima e conversão de saída do reator, para R_a igual a 0; 0,5; 1,0 e 1,5.	99
7.4- Influência da razão molar oxigênio/etanol na alimentação sobre a temperatura máxima e conversão de saída do reator, para R_a igual a 0; 0,5; 1,0 e 1,5.	100
A2.1- Comparação dos valores de grau de conversão para $R_a=0$ e $R_a=1,4$, em função da razão molar R	115
A2.2- Comparação dos valores de grau de conversão para $R_a=0$ e $R_a=1,4$, em função do tempo espacial modificado	116
A2.3- Grau de conversão de etanol em função da razão molar água/etanol na alimenta-	

cão 117

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O acetaldeído, matéria-prima importante na indústria alcoolquímica, é produzido a partir de etanol por via oxidativa, utilizando-se catalisadores à base de prata ou cobre. O catalisador à base de ferro e molibdênio apresentou desempenho superior ao desses catalisadores para a oxidação de etanol a acetaldeído¹.

Boa estabilidade, conversões maiores que 90% por passo, seletividade praticamente total em acetaldeído e temperatura de operação de até 240°C, bastante abaixo da praticada com a prata (570°C) e com o cobre (400°C), foram características notadas por Maciel Filho¹ para o reator operando com etanol contendo pequena quantidade de água na alimentação.

Como se trata de reação altamente exotérmica, o controle de temperatura no reator é essencial para que características como seletividade e estabilidade do catalisador não sejam alteradas. Diversas patentes sugerem a diluição dos reagentes com vapor de água para melhorar a transferência de calor no reator^{2,3,4}.

A utilização de água na alimentação é também interessante para substituir o nitrogênio, inerte não condensável, facilitando a separação posterior, principalmente porque as maiores conversões do processo são obtidas para etanol bastante diluí-

do.

Para se poder utilizar etanol hidratado (azeótropo) ou ainda maiores quantidades de água na alimentação, é necessário que se conheça a sua influência sobre a taxa de reação. Este trabalho tem como objetivo estudar esta influência e determinar a equação da taxa da reação que represente bem os dados cinéticos coletados com etanol anidro e com adição de água.

A coleta de dados cinéticos é feita introduzindo-se diferentes quantidades de água na alimentação. A introdução de um sistema de adição de água na instalação experimental utilizada por Maciel Filho¹, permitiu a coleta dos dados nas mesmas faixas de operação, condições de ativação do catalisador e características do leito catalítico.

O tratamento dos dados foi feito propondo-se um mecanismo de reação e derivando-se a equação da taxa seguindo a metodologia de Temkin⁵. O ajuste dos parâmetros foi feito utilizando-se o método da máxima verossimilhança.

A fim de se verificar alterações nos perfis de temperatura do reator e na sensibilidade paramétrica, quando se substitui parte do nitrogênio por água na alimentação, realizou-se a simulação de um reator multitubular de leito fixo, com resfriamento externo em contra-corrente, utilizando-se modelos unidimensionais homogêneo e heterogêneo.

CAPÍTULO II

REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura abrange a obtenção de acetaldeído por oxidação de etanol, o catalisador de óxidos de ferro e molibdênio e os efeitos da diluição dos reagentes com água em reações de oxidação catalíticas heterogêneas de álcoois. Os tópicos aqui apresentados sobre mecanismos de reação de oxidação e equações da taxa, coleta e tratamento de dados cinéticos, e simulação de um reator de leito fixo, abordam apenas aspectos gerais, de forma reduzida, já que são bastante tratados na literatura usual^{6,7,8,9}.

II.1- Oxidação catalítica em fase gasosa de etanol a acetaldeído

Desde o início do século XIX tem sido estudada a oxidação catalítica de etanol¹⁰, mas somente a partir de 1930 começaram a aparecer estudos para a seleção de catalisadores. Diversos catalisadores, à base de prata, cobre, paládio, platina, níquel, ródio, vanádio e tântalo já foram testados^{11,12,13,14}. Desde os primeiros estudos se destacam a prata e o cobre como os catalisadores mais promissores para o uso industrial.

Catalisadores compostos de misturas de cobre e prata apresentam melhor rendimento em acetaldeído do que aqueles cons-

tituídos somente de prata ou cobre¹⁵. Pequenas quantidades de óxido de samário adicionadas à prata ou ao cobre aumentam a conversão de etanol a acetaldeído^{16,17}.

O cobre oxidado foi utilizado como catalisador para a oxidação de etanol por Faith et alii¹⁸, que obtiveram conversões de 54,7% em acetaldeído e seletividade da ordem de 97% a 410°C.

Recentemente, Moura¹⁹ fez um estudo cinético da reação utilizando catalisador de cobre oxidado. Obteve conversões da ordem de 60%, com 95% de seletividade em acetaldeído, a 360°C, e propôs um mecanismo de reação baseado na adsorção molecular do oxigênio.

A utilização do cobre como catalisador num processo combinado de oxidação e desidrogenação de etanol para a obtenção de acetaldeído foi estudada por Baccareda e Pedrazzine²⁰. Com baixas concentrações de oxigênio, aproximadamente 95% de etanol foi convertido a acetaldeído, a uma temperatura de 350°C. d'Ávila et alii²¹ demonstraram a viabilidade termodinâmica desse processo autotérmico.

A prata é o catalisador utilizado atualmente nos processos de obtenção de acetaldeído por oxidação de etanol²². A temperatura de operação está na faixa de 500 a 575°C e são obtidas conversões em acetaldeído de 25 a 35%, com seletividades máximas de 95%. Chodhuri²³ propôs uma equação empírica para a taxa da reação, utilizando-se prata como catalisador, na faixa de 470 a 570°C.

As razões para o uso da prata e não do cobre como catalisador não são claras. A prata apresenta a vantagem de ser mais resistente às reações com os produtos formados do que o cobre,

entretanto, é mais susceptível ao envenenamento, além de ter um alto custo e operar a temperaturas elevadas^{22,24}.

Utilizado industrialmente na obtenção de formaldeído a partir de metanol, o catalisador de óxidos de ferro e molibdênio foi estudado recentemente para a oxidação de etanol a acetaldeído¹. A coleta dos dados cinéticos foi feita em reator isotérmico de leito fixo, integral, na faixa de temperatura de 180 a 240°C. Esse catalisador apresentou melhor desempenho do que os demais, inclusive a prata e o cobre. Verificou-se boa estabilidade, rendimento total em acetaldeído e conversões superiores a 95% nas operações com grande excesso de ar. O mecanismo de reação usado é semelhante ao proposto por Moura¹⁹.

A simulação de um reator tubular não adiabático e não isotérmico mostrou a ocorrência de pontos quentes no reator e o perigo de "burn-out", sendo conveniente a utilização de grande excesso de ar para controle da temperatura do reator.

II.2- Catalisadores de óxidos de ferro e molibdênio

O catalisador de óxidos de ferro e molibdênio, conhecido como catalisador de Fe-Mo, é utilizado na indústria para a oxidação de metanol a formaldeído²⁵, apresentando conversões maiores que 70% e seletividades maiores que 90%.

Foi preparado em 1931 pela primeira vez²⁶, e passou a ser mais estudado a partir da década de sessenta. Existem dois métodos usuais de preparação: a co-precipitação de um halogeneto férrico e um molibdato solúvel em água, seguido de secagem ao ar²⁷⁻³⁰; e a formação de gel a partir da adição, a baixa temper-

ratura, de soluções concentradas de nitrato férrico e paramolibdato de amônia, sob forte agitação, seguido de redução do teor de água e calcinação⁶⁷.

O catalisador de Fe-Mo é constituído de uma mistura de óxido de molibdênio (MoO_3) e molibdato de ferro ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$) e a razão atômica típica nos catalisadores comerciais, Mo/Fe, está na faixa de 2,5 a 3.

A alta seletividade do óxido de molibdênio para a oxidação parcial de metanol foi notada por Adkins e Peterson²⁶ quando comparavam catalisadores compostos pelos óxidos puros com o catalisador de Fe-Mo. Os autores observaram que o catalisador de óxido de molibdênio era 100% eficiente para a obtenção de formol a partir de metanol, mas não apresentava altas conversões (38%). O catalisador composto somente de óxido de ferro apresentou-se bastante ativo para a oxidação total, obtendo-se exclusivamente CO_2 como produto, enquanto que o catalisador de Fe-Mo apresentou 90% de conversão a formaldeído.

Mais tarde, procurando relacionar o desempenho do catalisador na oxidação de metanol com a sua estrutura, diversos autores estudaram a reação sobre o catalisador de Fe-Mo e sobre catalisadores compostos pelos óxidos puros.

Nováková et alii^{31,32} relacionaram a alta seletividade de um catalisador para a oxidação parcial com a maior energia requerida para a remoção de mais de um átomo de oxigênio de um mesmo sítio ativo da superfície do sólido. A função principal dos íons Fe^{3+} , segundo os autores, é inibir a redução dos cátions Mo^{6+} , aumentando a labilidade do oxigênio da rede cristalina.

Pernicone et alii³³ notaram que o catalisador de Fe-Mo é quatro vezes mais ativo que o catalisador de óxido de molibdênio, a 232°C. Concluíram que o mecanismo de oxidação é o mesmo nos dois catalisadores e a presença de íons ferro aumenta a concentração de sítios ativos. O papel determinante do óxido de ferro no processo de oxidação de moléculas orgânicas sobre catalisadores à base de ferro e molibdênio também foi reconhecido por Trifiro et alii³⁴.

Um estudo da estrutura do catalisador por meio de raios-X, confirma a hipótese de que o molibdato de ferro, no catalisador de Fe-Mo, tem deficiência em ferro, isto é, contém molibdênio em excesso em relação a estequiometria³⁵. Este molibdato deficiente em ferro parece ser o componente cataliticamente ativo do catalisador de Fe-Mo³⁶.

As modificações ocorridas na superfície do catalisador de Fe-Mo resultantes de ativação a alta temperatura também foram estudadas²⁷. Para temperaturas de ativação maiores que 350°C foram observadas alterações no catalisador que devem alterar sua atividade e seletividade.

Um dos problemas apresentados pelo catalisador de Fe-Mo para a oxidação de metanol é a diminuição da atividade durante o uso. A razão para isso é a saída de molibdênio da superfície na forma de um composto volátil de molibdênio e metanol³⁷. A pressão parcial do composto volátil é proporcional à concentração de metanol e aumenta com a temperatura e a concentração de molibdênio no catalisador, e com a diminuição da concentração de oxigênio e do diâmetro das partículas.

Catalisadores compostos de misturas de MoO₃ com MnO₂ e

com V_2O_5 , também se mostraram altamente seletivos e ativos para a oxidação de metanol a formaldeído^{38,39}. O efeito do suporte em catalisadores de Fe-Mo suportados em alumina foi estudado recentemente⁴⁰. O catalisador suportado se mostrou bastante ativo para a formação de éter dimetílico na oxidação de metanol.

A utilização do catalisador de Fe-Mo para a obtenção de acetaldeído por oxidação de etanol, foi reivindicado em patente, em 1984, por Moura et alii⁴¹.

Maciel Filho^{1,42}, utilizando o catalisador para a oxidação de etanol, verificou altas conversões, rendimento total em acetaldeído e boa estabilidade, não notando queda na atividade até 750 horas de uso contínuo.

A influência do método de preparação, da adição de promotores e do tratamento térmico no desempenho do catalisador de ferro e molibdênio para a reação de oxidação de etanol a acetaldeído foi estudada por Pereira et alii⁶⁷. O catalisador que apresentou maior rendimento em acetaldeído foi preparado a partir de soluções concentradas de nitrato férrico e paramolibdato de amônia, com adição de pequenas quantidades de cromo e manganês como promotores e sofrendo tratamento térmico diferenciado na faixa de temperatura de 65 a 480°C.

II.3- Mecanismos de reação. Equação da taxa

A determinação de um mecanismo de uma reação e a correspondente equação da taxa têm importante papel não somente como fonte de informações teóricas mas também para aplicações práti-

cas em projeto de reator e otimização de processos.

Dois tipos de modelos são usualmente utilizados para a descrição de reações de oxidação de hidrocarbonetos⁴³.

O primeiro considera a quimissorção de oxigênio sobre a superfície do catalisador; a reação ocorre pela interação de uma das formas de oxigênio adsorvido (tais como O^{2-} , O^-) com a molécula de hidrocarboneto da fase gasosa (mecanismo Rideal) ou também quimissorvido (mecanismo Langmuir-Hinshelwood). De acordo com a teoria de Hougen e Watson, a equação da taxa pode ser escrita por:

$$r = \frac{k \prod_i (K_i \cdot P_i)^{\nu_i}}{(1 + \sum_i K_i^m \cdot P_i^m)^n} \quad (2.1)$$

onde k é a constante da taxa e ν_i a ordem da reação com respeito ao componente i . O denominador expressa a competição dos sítios pelos componentes do sistema e os K_i 's são as constantes de equilíbrio de adsorção de Langmuir. O expoente m é igual a 1 para a adsorção molecular ou 1/2 se a adsorção da molécula ocorre dissociativamente. Usualmente n é igual a 1 ou 2, conforme o número de sítios ativos envolvidos.

O segundo modelo considera a participação na reação de oxidação de íons O^{2-} da rede cristalina do catalisador. A equação da taxa é derivada baseando-se no mecanismo de oxidação-redução (redox):



onde A é o reagente, P o produto, e C-ox e C-red são os íons oxigênio e vacâncias sobre a superfície do catalisador, respectivamente. Como a soma das concentrações de íons oxigênio e vacâncias é constante, no estado estacionário as taxas dos processos são iguais e a seguinte equação da taxa é derivada:

$$r = \frac{k_1 \cdot P_A \cdot k_2 \cdot P_{O_2}^n}{k_1 \cdot P_A + k_2 \cdot P_{O_2}^n}, \quad (2.4)$$

onde n é igual a 1 ou 1/2.

Se a adsorção dos reagentes e produtos retardam o progresso da reação, a equação é reescrita como:

$$r = \frac{k_1 \cdot P_A}{1 + [(k_1/k_2) \cdot (P_A/P_{O_2}^n)]} (1 - \theta), \quad (2.5)$$

onde θ é o grau de cobertura dos centros ativos. Como

$$\theta = \frac{\sum_j K_j \cdot P_j}{1 + \sum_j K_j \cdot P_j}, \quad (2.6)$$

onde K_j é a constante de adsorção do componente j, a equação (2.5) fica:

$$r = \frac{k_1 \cdot P_A}{[1 + (k_1/k_2) \cdot (P_A/P_{O_2}^n)] \cdot (1 + \sum_j K_j \cdot P_j)} \quad (2.7)$$

Vários estudos presentes na literatura sobre a oxidação de metanol a acetaldeído sobre catalisadores de Fe-Mo, MnO₂/MoO₃, V₂O₅, V₂O₅/MoO₃, apontam o mecanismo redox como satisfatório para a representação dos dados cinéticos^{38,39,44-48}.

O mecanismo redox também descreve a oxidação de etanol e de tolueno sobre V_2O_5 ^{11,48}.

As equações 2.2 e 2.3 apresentam somente uma descrição aproximada de um fenômeno mais complexo e as expressões para a taxa de reação têm caráter empírico. A idéia básica, de que o oxigênio da rede cristalina participa na oxidação do metanol é válida; entretanto, em condições estacionárias, a reoxidação do catalisador reduzido seria equivalente à adsorção de oxigênio sobre centros de adsorção diferentes daqueles para adsorção de metanol⁴⁵. Portanto, o mecanismo de reação poderia ser arranjado de maneira clássica, através da adsorção dos reagentes, reação na superfície e dessorção dos produtos.

O oxigênio da rede cristalina seria, na prática, oxigênio adsorvido e reduzido a íon O^{2-} . A possibilidade de arranjar o mecanismo de reação na maneira clássica, porém, não permite a aplicação da teoria de Hougen e Watson para o tratamento quantitativo dos dados cinéticos, pois metanol e oxigênio são adsorvidos sobre diferentes sítios ativos.

Uma alternativa aos métodos clássicos para a elaboração de mecanismos de reações catalíticas heterogêneas foi proposta por Temkin^{49,5} na década de setenta.

Mecanismo de reação tipo Temkin para reações catalíticas heterogêneas

Uma reação catalítica heterogênea é sempre um conjunto de reações elementares; cujo número pode ser grande. Uma reação complexa pode ocorrer simultaneamente em várias direções. Para

descrever tais reações, Temkin usa a definição de rota de reação complexa e a condição de estado estacionário.

Uma reação complexa é descrita por uma ou mais reações químicas globais, que descrevem a estequiometria do processo, mas não seu mecanismo. Uma rota de uma reação complexa é um conjunto de números estequiométricos dos estágios, que produzem a equação de uma reação global. Rotas vazias são rotas que não resultam em nenhuma transformação química.

Uma reação está no estado estacionário se as concentrações de todas as espécies em cada elemento da superfície não variam com o tempo.

A condição de estado estacionário estabelece que a taxa de um estágio é a soma das taxas do estágio ao longo de cada rota.

Na derivação das equações cinéticas frequentemente são usadas hipóteses simplificadoras adicionais. Assume-se, por exemplo, que algum estágio esteja em equilíbrio e que o grau de cobertura da superfície por algum dos intermediários é desprezível.

O método de Temkin foi usado para descrever a oxidação catalítica de etanol a acetaldeído sobre catalisadores de cobre¹⁹ e de Fe-Mo¹. O mecanismo proposto supõe a reação do oxigênio adsorvido molecularmente com etanol da fase gasosa, e a existência de uma rota vazia, onde ocorre adsorção de acetaldeído e reação com água para formar etanol e oxigênio atômico adsorvido. Para o catalisador de cobre, supõe-se que a produção de CO₂ se dá por um mecanismo em série onde o acetaldeído reage com o oxigênio adsorvido.

II.4- Diluição dos reagentes com água em reações de oxidação catalítica em fase vapor

A importância da transferência de calor em reações altamente exotérmicas, como a oxidação catalítica em fase vapor, é reconhecida a muito tempo.

Efeitos indesejáveis devido à acumulação de calor, como reações laterais e oxidação completa, podem ser minimizados utilizando-se catalisadores com alta condutividade térmica e boas condições de transferência de calor do leito para o exterior, como reatores com diâmetro e espessura de parede pequenos, construídos com material de boa condutividade térmica^{12,18}.

A diluição do leito catalítico com material inerte também é utilizada por vários autores para conseguir condições isotérmicas^{3,23,44,45,50}.

É sugerida em várias patentes a introdução de CO_2 , N_2 , vapor d'água ou outro refrigerante na mistura reagente para melhorar o controle de temperatura do reator na oxidação catalítica de etanol^{2,3,4}. A presença de grandes quantidades de água parece melhorar o controle do calor liberado⁵¹.

Para se utilizar o vapor d'água como veículo de remoção de calor em reações de oxidação de álcoois, é necessário que se conheça a sua influência sobre a taxa da reação.

II.4.1- Efeito da água sobre a taxa da reação

Apesar da adição de vapor d'água na alimentação ser sugerida desde a década de trinta, estudos sobre a influência da água na taxa de reação só começaram a se realizar trinta anos mais tarde.

Uma pequena diminuição na conversão total e na conversão a CO_2 , quando água é adicionada à alimentação, foi notada em 1942 por Michels e Keyes⁵², quando estudavam a influência de algumas variáveis sobre o comportamento do catalisador de platina suportado em sílica-gel, na reação de oxidação de etanol. Somente mais tarde começaram a surgir estudos mais completos sobre o efeito da água sobre a taxa de reação, a maioria tratando da oxidação de metanol a formaldeído sobre catalisadores de óxidos de ferro e molibdênio.

Jiru et alii⁵³ investigaram a influência dos produtos sobre a taxa de oxidação de metanol a formaldeído sobre catalisador de Fe-Mo. Encontraram que o formaldeído atua como inibidor enquanto a água não afeta. Pernicone et alii^{45,54} estudaram a reação usando reator diferencial, na faixa de temperatura de 180 a 280°C e notaram um forte efeito inibidor da água sobre a taxa de reação, especialmente a menores pressões parciais de água. A Figura 2.1 mostra a variação da taxa de reação com a pressão parcial de água para valores fixados de pressões parciais de reagentes e de temperatura.

A influência da água foi atribuída à adsorção competitiva de água com metanol sobre a superfície do catalisador. A inibição pelos produtos foi confirmada por Edwards et alii⁴⁷.

Este efeito inibidor da água parece não ser notado quando é utilizado reator de reciclo, onde as concentrações de água

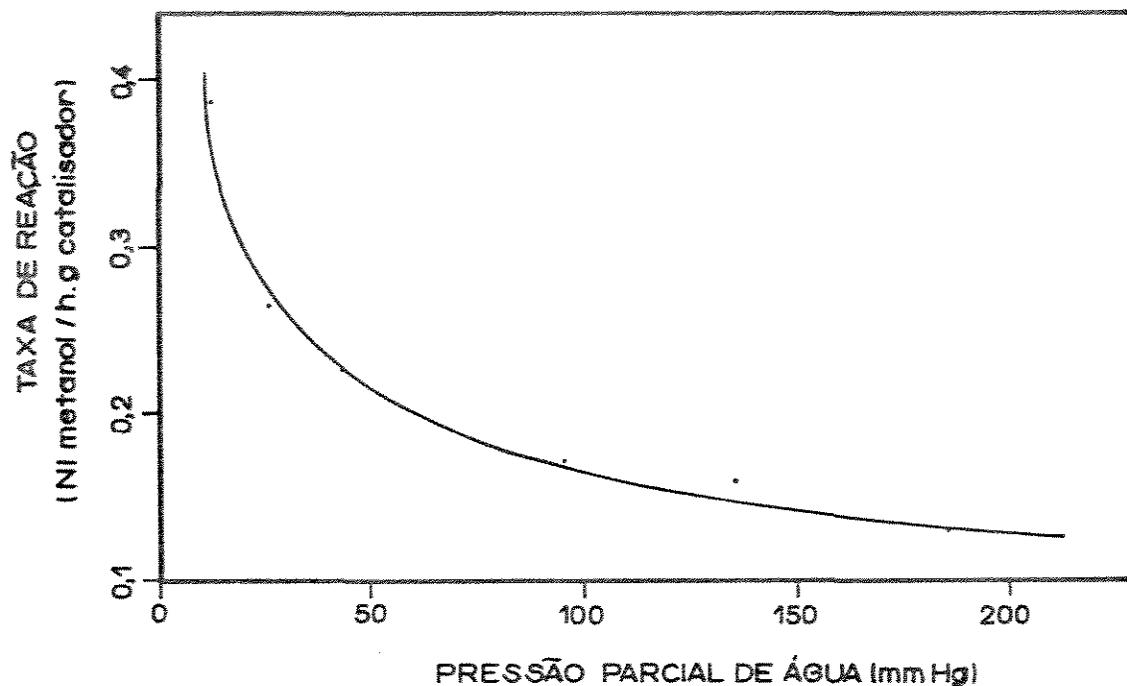


Figura 2.1

Dependência da taxa de reação em relação à pressão parcial de água para: temperatura, 232°C; pressão parcial de oxigênio, 180 mm Hg; pressão parcial de metanol, 180 mm Hg; pressão parcial de nitrogênio, 560 mm Hg. (referência 54)

são maiores, situação onde a influência relativa da água é pequena e provavelmente da ordem de grandeza dos erros experimentais⁵⁴.

Pernicone et alii³³ verificaram o mesmo efeito inibidor da água quando era utilizado catalisador de óxido de molibdênio puro. Também Santacesaria et alii⁴⁶ observaram que a água diminui a taxa de oxidação de metanol a formaldeído sobre catalisador de Fe-Mo. Utilizando um reator CSTR, com temperaturas entre 200 e 250°C, coletaram uma parte dos dados cinéticos com adição de água na alimentação. Os resultados foram descritos por um modelo cinético derivado do mecanismo redox, com a presença de

água limitando o número de centros ativos.

A oxidação de etanol sobre pentóxido de tântalo foi estudada em 1972 por Legendre e Cornet¹³. Eles obtiveram os dados cinéticos em reator diferencial na faixa de 150 a 350°C, a pressão atmosférica, e notaram que a adição de vapor d'água na alimentação causa grande diminuição da taxa de oxidação quando a pressão parcial de etanol é baixa. Propuseram um mecanismo de reação onde ocorre adsorção de etanol e oxigênio em diferentes tipos de sítios ativos e a etapa determinante é a reação das espécies adsorvidas na superfície.

Yao¹⁴ em 1984 estudou a oxidação catalítica de etanol em baixas concentrações, usando catalisadores de Pt, Pd, Rh, Ag, e de óxidos de Cu, Mn, Co e Cr, suportados sobre Al_2O_3 e ZrO_2 . A adição de 2% de água na alimentação inibiu a oxidação de etanol em todos os casos, exceto para o catalisador Rh/ γ - Al_2O_3 , onde ocorreu um aumento de atividade. Para o catalisador de Cu/ γ - Al_2O_3 o efeito inibidor da água sobre a conversão a acetaldeído foi atribuído à adsorção de água sobre a superfície do catalisador, que compete com a adsorção de etanol.

II.5- Obtenção de dados cinéticos

Para a obtenção de dados cinéticos confiáveis, úteis na determinação de equação de taxa e mecanismo de reação, precauções devem ser tomadas. O tipo de reator, a reação estudada e o sistema analítico devem ser compatíveis. Reações rápidas e bastante exotérmicas podem ser estudadas em reator integral de leito fixo. Entretanto, o leito fixo de catalisador deve operar

em condições isotérmicas e sem efeitos difusivos.

II.5.1- Isotermicidade do leito catalítico

Devido à forte dependência da taxa de uma reação com a temperatura, é muito importante que se mantenha o leito catalítico a uma temperatura o mais uniforme e constante possível.

Os gradientes radiais de temperatura são minimizados empregando-se reator de pequeno diâmetro, catalisadores de boa condutividade térmica e sistema externo de dissipação de calor eficiente. Para se otimizar as condições de transferência de calor em leitos fixos, tem sido demonstrado que a relação entre o diâmetro da partícula e o diâmetro do tubo deve ser aproximadamente igual⁵⁵ a 0,15.

Frequentemente o leito catalítico é diluído com partículas de material inerte como porcelana, vidro, carbonato de cálcio, aço inoxidável e outros^{1,44,45,50}. Com isso a taxa de reação por unidade de volume do leito catalítico é reduzida, permitindo-se obter condições isotérmicas. O grau de diluição parece não ter efeitos apreciáveis sobre a taxa de reação⁴⁴, mas um estudo mais completo indica que existe um grau máximo de diluição, até onde pode-se considerar as influências físicas desprezíveis⁵⁶.

Mesmo sendo tomadas todas as providências, é muito difícil conseguir um leito catalítico isotérmico em reações fortemente exotérmicas. A temperatura ao longo do leito catalítico deve ser acompanhada e uma diferença de 1 a 2% entre a maior e a menor temperatura é considerada permissível por diversos au-

tores 1, 19, 44, 45.

II.5.2- Efeitos difusivos

Para que os dados cinéticos reflitam apenas fenômenos químicos é necessário que as etapas de transporte na reação catalítica heterogênea não sejam limitantes para o processo.

Os gradientes externos de temperatura e concentração podem ser minimizados diluindo-se o fluido com um inerte para reduzir o calor liberado por unidade de volume e operando-se a altas velocidades mássicas para reduzir a resistência à transferência de calor e massa⁵⁷.

Um teste comumente usado para se determinar a possível influência da difusão interfase consiste em determinar o efeito da velocidade do fluido sobre a conversão, mantendo-se a razão entre a massa de catalisador e a vazão molar de reagentes, W/F , constante. Quando nenhum efeito é encontrado, conclui-se que o transporte interfase não influencia a taxa de reação. Este teste pode falhar para baixos valores do número de Reynolds, onde os coeficientes de transporte são pouco dependentes da velocidade.

Em catalisadores porosos, além da difusão interfase, a difusão dentro dos poros, intrafase, também tem importante papel, podendo mascarar dados coletados no laboratório.

Os gradientes internos de temperatura e concentração são minimizados usando-se partículas pequenas de catalisador. Experiências realizadas com diferentes tamanhos de partículas indicam a possível influência do transporte intrafase sobre a taxa

observada. Se a taxa de reação é independente do tamanho da partícula de catalisador, significa que não há limitação por transporte intrafase.

Crítérios para se estimar as resistências aos transportes de calor e massa, interfase e intrafase, avaliando suas influências em medidas experimentais são apresentadas por diversos autores⁵⁷⁻⁶⁰.

Um método para se concluir sobre a ausência de limitações por transferência de massa e calor, é a dependência linear entre o logaritmo natural da constante da taxa ($\ln k$) com o inverso da temperatura absoluta⁴⁷, isto é, a concordância com a lei de Arrhenius. Este método, entretanto, apresenta o inconveniente de não ser preliminar, pois a conclusão sobre os efeitos difusivos só pode ser feita depois de tomadas as medidas experimentais e ajustados os parâmetros da equação da taxa.

II.6- Tratamento de dados cinéticos

Os dados coletados em reator integral podem ser analisados pelo método integral. Esse método impõe que as equações propostas para a taxa de reação sejam integradas e os parâmetros ajustados aos dados experimentais.

II.6.1- Estimacão dos parâmetros da equação da taxa

Quando se tenta encontrar a equação da taxa de uma reação que descreva um conjunto de dados cinéticos, é preferível utilizar-se equações com significado teórico do que equações pura-

mente empíricas. Apesar de dispenderem maior tempo de computação, as equações teóricas permitem maior compreensão sobre o mecanismo da reação e apresentam maior chance de sucesso na extrapolação.

O mecanismo de uma reação na maioria das vezes compõe-se de várias etapas e conduz a expressões matemáticas complicadas, contendo parâmetros que estão relacionados a cada uma das etapas. Estes parâmetros têm significado físico determinado por cada uma das etapas.

Para estimação dos parâmetros e verificação da validade de uma equação são utilizados métodos de ajuste de curvas. Os métodos de ajuste mais usados são: mínimos quadrados, mínimos quadrados ponderado e máxima verossimilhança. A escolha do método depende do conhecimento das funções de distribuição dos erros das variáveis medidas. Guirardello⁶¹ estudou detalhadamente os três métodos e estabeleceu a comparação entre eles.

Um modelo proposto é considerado satisfatório se representar bem os dados experimentais, mas é essencial que os parâmetros obedecam aos efeitos térmicos estabelecidos pelas etapas do mecanismo. Um modelo que contenha maior número de parâmetros só deve ser preferido se apresentar vantagens significativas em relação aos dois aspectos citados⁴⁶.

II.7- Simulação de um reator catalítico de leito fixo

Quando uma reação exotérmica ocorre num reator catalítico de leito fixo, é praticamente inevitável a ocorrência de um aumento da temperatura da mistura gasosa ao longo do reator. Essa

variação de temperatura deve ser mantida dentro de certos limites, por razões de segurança, atividade do catalisador e seletividade do processo.

Geralmente, mudanças relativamente pequenas nas variáveis de processo, tais como temperatura e concentração de entrada, provocam grandes alterações na temperatura do reator, fenômeno denominado de sensibilidade paramétrica. Portanto, se não é tomado cuidado, a temperatura pode aumentar de forma incontrolável, ocorrendo o fenômeno de "burn-out".

Procedimentos para o controle e eliminação do "burn-out", critérios para a sua predição e de valores críticos para as variáveis de operação estão presentes na literatura^{62,63}.

O estudo da sensibilidade paramétrica é parte importante para o projeto e operação do reator, e é normalmente realizado através da modelagem matemática e simulação do reator.

O modelo homogêneo é largamente utilizado para se obter estimativas do comportamento de reatores de leito fixo. Admite-se que as características do fluido, como temperatura, pressão e composição, variam continuamente com a posição no reator.

O modelo heterogêneo é usado quando os gradientes inter-fases no reator são importantes, sendo necessárias equações de balanço para a fase fluida e para o catalisador.

Podem ser utilizados modelos unidimensional e bidimensional, dependendo do grau de sofisticação desejado. O modelo bidimensional é usado nos casos em que se necessita conhecer os perfis radiais de temperaturas, como nas reações altamente exotérmicas, onde pode haver grandes diferenças entre a temperatura média da seção transversal e a temperatura do centro do

reator⁶⁴.

Tanto no modelo homogêneo como no heterogêneo podem ser consideradas ou não as dispersões axiais de massa e calor. Os efeitos de dispersão são pequenos quando comparados com a influência dos gradientes radiais de temperatura e composição.

O modelo homogêneo unidimensional sem dispersão axial é equivalente ao modelo "plug-flow" para reatores homogêneos.

CAPÍTULO III

MONTAGEM EXPERIMENTAL

III.1- Descrição geral da instalação experimental

A coleta de dados cinéticos foi realizada em escala de laboratório, em uma instalação experimental que permite a ativação do catalisador, o ajuste da concentração da mistura reagente e a obtenção dos dados experimentais. Basicamente, a instalação consta de quatro seções.

A primeira seção é composta pelo compressor de ar, pelos cilindros de hidrogênio e nitrogênio e pelo sistema de ajuste e medida de vazão, composto pelas válvulas redutoras de pressão, válvulas reguladoras de vazão e rotâmetros. O ar fornece oxigênio para a reação, o nitrogênio e o hidrogênio são utilizados na ativação do catalisador. O hidrogênio também é usado no sistema de análise.

Na segunda seção ocorre a introdução de água e etanol na corrente de ar para formar a mistura reagente. Dois saturadores, um para o etanol e outro para a água, operam imersos em banhos termostáticos distintos. Um terceiro banho termostático com o reator constitui a terceira seção da instalação.

A quarta seção é de análise e de medida de vazão. Compõe-se de cromatógrafo a gás, registrador e integrador eletrônicos, banho de gelo e fluxímetro de filme.

As quatro seccões e suas interações estão representadas na Figura 3.1 com linhas pontilhadas.

A interação das seccões 1, 2 e 4 permite a determinação da concentração da mistura reagente a ser admitida no reator. Na ativação do catalisador ocorre a interação entre as seccões 1, 2 e 3.

III.2- Diagrama de blocos e fluxograma da instalação experimental

O diagrama de blocos e o fluxograma da instalação experimental são mostrados nas Figuras 3.1 e 3.2.

O ar, fornecido pelo compressor isento de óleo, marca Schulz (CP), passa por uma coluna de sílica-gel (CSG), e é dividido em duas correntes cujas pressões são reduzidas pelas válvulas reguladoras de pressão VRP1 e VRP2 e vazões ajustadas separadamente usando-se as válvulas V1 e V2 e os rotâmetros R2 e R3. Uma corrente é dirigida ao saturador de etanol (STE) e a outra ao saturador de água (STA), imersos nos banhos termostáticos BT1 e BT2. A reposição de líquido nos saturadores é feita de forma intermitente através dos dispositivos DRE e DRA. A tubulação após os saturadores é aquecida a 105°C para evitar condensação. Em seguida as duas correntes de ar saturado, de etanol e de água, se unem e a vazão total de ar é medida pelo fluxímetro de filme FF. Antes de ser medida a vazão de ar, a corrente passa pelo banho de gelo BG para condensar a água, o etanol e o acetaldeído. A composição da mistura a ser alimentada no reator é determinada dirigindo-a diretamente ao sistema

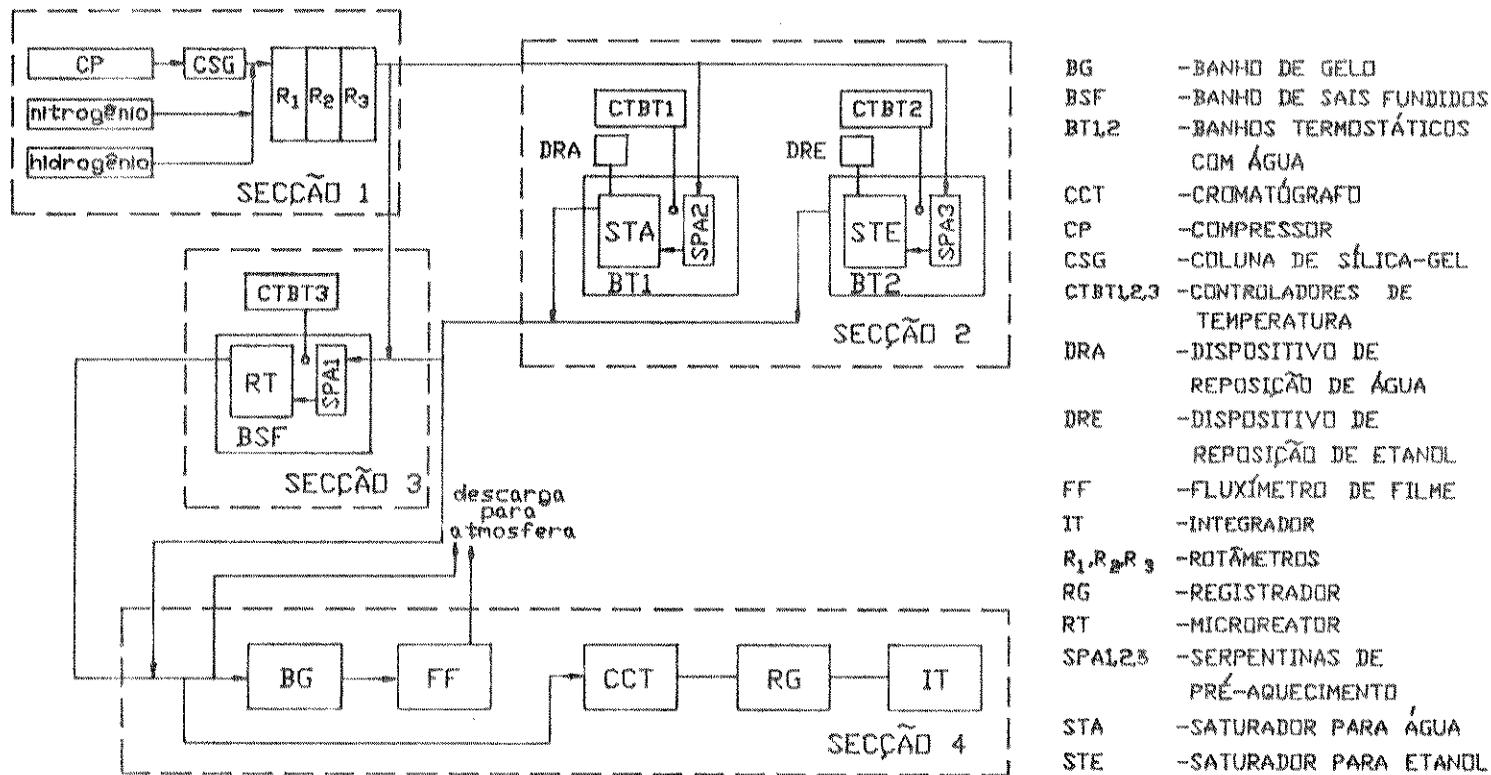
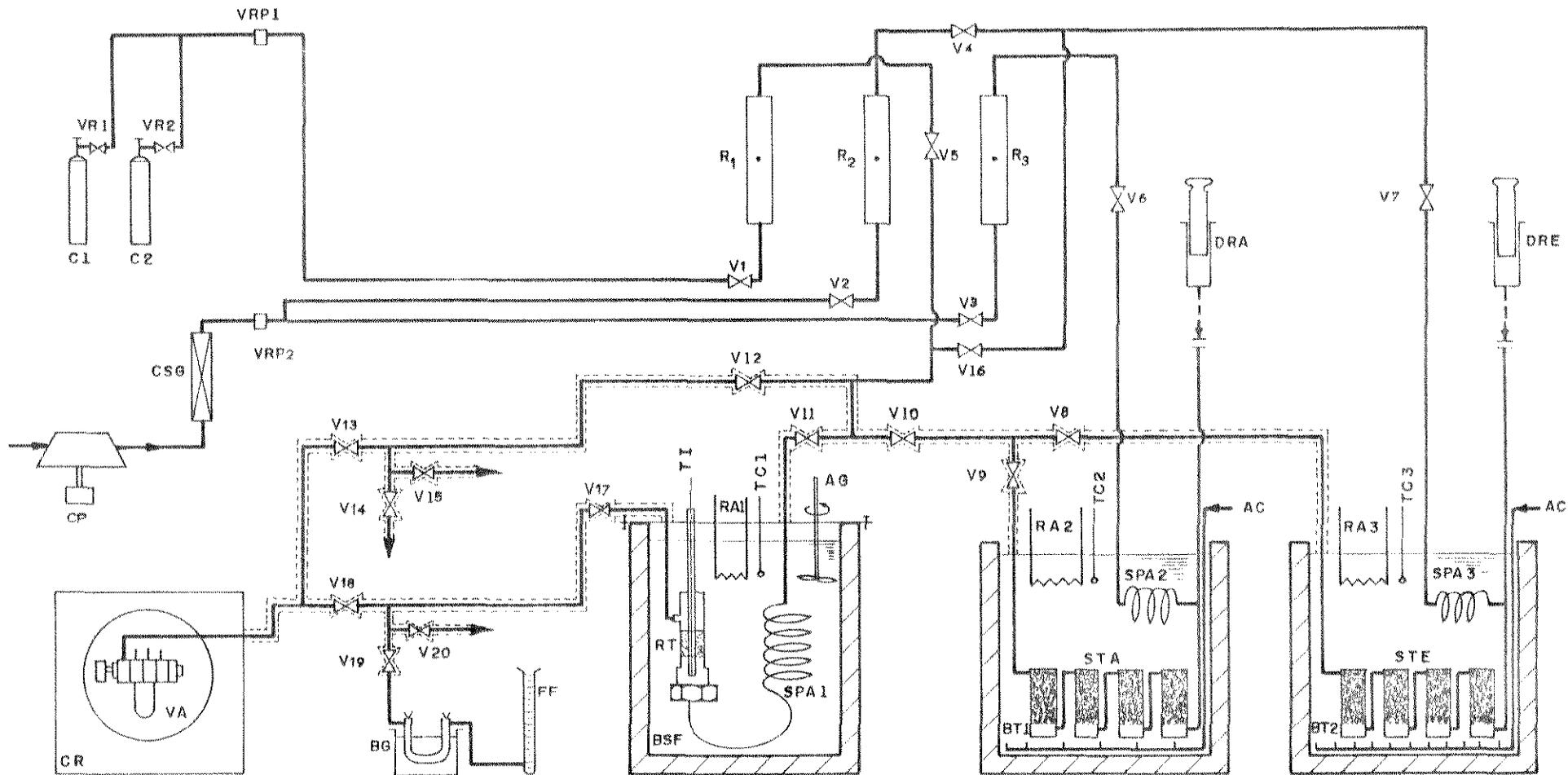


FIGURA 3 , 1
 DIAGRAMA DE BLOCOS DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL



AC	—	AR COMPRIMIDO	CR	—	CROMATÓGRAFO	STA	—	SATURADOR PARA ÁGUA
AG	—	AGITADOR MECÂNICO	CSG	—	COLUNA DE SÍLICA-GEL	STE	—	SATURADOR PARA ETANOL
BG	—	BANHO DE GELO	DRA	—	DISPOSITIVO PARA REPOSIÇÃO DE ÁGUA	TC	—	TERMOPAR DE CONTROLE
BSF	—	BANHO DE SAIS FUNDIDOS	DRE	—	DISPOSITIVO PARA REPOSIÇÃO DE ETANOL	TI	—	TERMOPAR DE INDICAÇÃO
BT	—	BANHO TERMOSTÁTICO COM ÁGUA	R	—	ROTÂMETRO	V	—	VÁLVULA AGULHA
CP	—	COMPRESSOR	RA	—	RESISTÊNCIA DE AQUECIMENTO	VA	—	VÁLVULA AQUECIDA DE AMOSTRAGEM
C1	—	CILINDRO DE NITROGÊNIO	FF	—	FLUXÍMETRO DE FILME	VR	—	VÁLVULA REGULADORA DE PRESSÃO (A.P)
C2	—	CILINDRO DE HIDROGÊNIO	RT	—	REATOR	VRP	—	VÁLVULA REGULADORA DE PRESSÃO
			SPA	—	SERPENTINA DE PRÉ-AQUECIMENTO	—	LINHA AQUECIDA

FIGURA 3 2 - FLUXOGRAMA DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

de análise, através do "by-pass" do reator.

Após analisada, a mistura é direcionada ao reator RT, imerso no banho termostático BTR. A mistura efluente do reator é conduzida ao sistema de análise em tubulação aquecida.

III.3- Material de construção da instalação experimental

As tubulações e válvulas utilizadas na instalação experimental são de aço inoxidável AISI 304. Os saturadores e o banho termostático do reator são construídos em aço inoxidável AISI 304, enquanto o reator e seus complementos são em aço inoxidável AISI 316.

Os banhos termostáticos dos saturadores são isolados com poliuretano.

III.4- Sistema de alimentação de etanol e água

A introdução de etanol e de água na corrente de ar é feita fazendo-se passar o ar através de dois dispositivos, denominados saturadores, um deles contendo etanol e o outro água. Ao atravessar os saturadores, que estão imersos em banhos termostáticos, as correntes de ar se saturam de etanol ou água, unindo-se em seguida para formar uma única corrente, que é dirigida ao sistema de análise, onde é determinada a sua composição.

O ajuste das concentrações de etanol e água, desejadas na alimentação, é feito variando-se as temperaturas de cada um dos banhos termostáticos.

III.4.1- Saturadores

Os saturadores para etanol e para água são idênticos, constituídos de quatro tubos ligados em série, recheados com esferas de vidro para facilitar o contacto entre as fases, e aparas de aço inoxidável na parte superior para evitar o arraste de gotas de líquido. Nos tubos de entrada e saída da mistura gasosa, são colocadas telas de aço inoxidável para evitar entupimento pelas esferas de vidro.

Cada saturador e sua serpentina de pré-aquecimento é imerso em banho termostático.

III.4.2- Banhos termostáticos dos saturadores

Os banhos termostáticos também são idênticos e têm os mesmos sistemas de aquecimento e controle de temperatura. Têm capacidade de 25 litros e usam água como fluido térmico. A agitação, para homogeneizar a temperatura do banho, é feita com borbulhamento de ar comprimido, usando tubos de cobre de 1/8" de diâmetro, dispostos de forma a promover movimento circular da água.

O aquecimento dos banhos é feito usando-se resistências de imersão de 110 V e potência de até 1kW. O controle de temperatura é feito por um termômetro de contacto elétrico, marca Precision, conectado a um controlador liga-desliga da marca Engro, com relê auxiliar, apresentando uma precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

A alimentação de etanol e água é feita na entrada do primeiro estágio de cada saturador.

O ajuste das concentrações de etanol e água desejadas na corrente de alimentação é feito pela seleção conveniente da temperatura de operação de cada um dos banhos termostáticos.

III.5- Reator

Para se obter dados cinéticos confiáveis, o reator deve ser projetado de modo a evitar a ocorrência de caminhos preferenciais e efeitos difusivos. Para maior simplicidade no tratamento dos dados, deve-se operar o reator isotermicamente.

O reator utilizado apresenta dimensões e razão diâmetro do reator/diâmetro da partícula adequados para se evitar a existência de caminhos preferenciais. Para que a transferência de calor e massa, intra e interfase, não sejam limitantes do processo, além de se utilizar partículas de catalisador de tamanho pequeno, é importante que se opere o reator com altas velocidades dos gases.

A escolha de reator do tipo integral deve-se ao fato da oxidação de etanol a acetaldeído ser uma reação rápida, e assim, conversões altas são esperadas.

III.5.1- Detalhes de construção

O reator tubular contém no seu interior um tubo concêntrico de menor diâmetro por onde é introduzido o termopar para levantamento do perfil axial de temperatura. O reator opera na posição vertical e o fluxo de reagentes e produtos é ascendente. Possui diâmetro interno de 9,4 mm e comprimento de 78mm. O

diâmetro externo do poço do termopar mede 1,6mm. Detalhes das dimensões do reator são encontrados na referência 1

O reator e a serpentina de pré-aquecimento da mistura reagente são imersos em banho termostático de sais fundidos.

III.5.2- Banho termostático do reator

O banho termostático do reator possui volume de 2,8 litros e tem como fluido térmico uma mistura de sais fundidos com a seguinte formulação¹⁹: 7% de nitrato de sódio, 40% de nitrito de sódio e 53% de nitrato de potássio, em massa. Essa mistura funde-se a aproximadamente 170°C, podendo operar a temperaturas de até 550°C, devido à sua estabilidade química e baixa pressão de vapor nessa temperatura. A mistura apresenta também boas propriedades de transferência de calor.

O aquecimento do banho é feito através de duas resistências tipo cartucho, com diâmetro de 16 mm, comprimento de 180 mm e potência de 200 W a 110 V.

O controle de temperatura é feito por um controlador eletrônico tipo liga-desliga com retrocesso, marca Bitric, fabricado por Hartman e Braun do Brasil. O controlador é montado com relê auxiliar de contacto duplo, com Triac para ajuste de potência, permitindo operar com correntes elétricas de até 15 A.

O sensor de temperatura do sistema de controle é um termopar de ferro-constantan de 1 mm de diâmetro, colocado próximo à resistência de aquecimento. A temperatura do banho é medida por um termopar idêntico ao sensor, instalado próximo ao reator. O banho de sais fundidos opera com oscilação de temperatu-

ra de $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ na região próxima ao reator.

O banho termostático é vigorosamente agitado, por dois "impellers" montados em eixo de aço inoxidável, com velocidade de rotação aproximada de 600 rpm.

III.5.3- Sistema de leitura e acompanhamento da temperatura no interior do reator

Para se garantir que o reator opera em condições consideradas isotérmicas, é necessário que se acompanhe a temperatura no interior do reator e a variação axial de temperatura ao longo do mesmo.

A determinação do perfil de temperatura do reator é feita deslocando-se um termopar ao longo do poço instalado longitudinalmente no interior do reator, em todo o comprimento do leito catalítico.

O termopar utilizado é de ferro-constantan, de 1 mm de diâmetro, ligado a um ponto frio de gelo e água em equilíbrio e a um milivoltímetro digital, modelo 045, fabricado por Equipamentos Científicos do Brasil.

III.6- Sistema analítico

O sistema analítico compõe-se de válvula de amostragem (VA), cromatógrafo de condutividade térmica (CCT), registrador e integrador eletrônicos (RG e IT), permitindo rapidez, precisão e reprodutibilidade das medidas, características fundamentais na coleta de dados experimentais.

III.6.1- Válvula de amostragem

A amostragem da corrente gasosa para análise é feita utilizando-se uma válvula aquecida de 6 vias, com anéis de vedação de borracha de silicone, construída em aço inoxidável, com "loop" de 2 ml. O sistema de amostragem é mantido a 110°C para evitar condensação.

III.6.2- Cromatógrafo a gás

Utiliza-se um cromatógrafo a gás, modelo CG 3537S, fabricado por Instrumentos Científicos CG Ltda, com detector de condutividade térmica.

A escolha conveniente da coluna cromatográfica e das condições de operação permite a obtenção de boa separação dos componentes da mistura e um tempo adequado para a análise.

A coluna cromatográfica utilizada é feita de aço inoxidável, com 3,65 m de comprimento e 1/8" de diâmetro, recheada com Porapak-Q. A coluna usada como referência é uma peneira molecular de 2 m de comprimento e 1/8" de diâmetro.

A energia elétrica fornecida ao cromatógrafo é estabilizada em 110 V, utilizando-se um estabilizador de tensão fabricado por Italvolt, com potência de 3 kW a 110 V.

Como gás de arraste, o cromatógrafo utiliza hidrogênio ultra-puro, fornecido pelo Laboratório de Hidrogênio-Unicamp.

III.6.3- Registrador e integrador eletrônicos

Os cromatogramas são obtidos através de um registrador potenciométrico de um canal, modelo SRG-GC. As áreas dos picos e a composição da amostra são calculados pelo integrador eletrônico programável marca Minigrator, modelo 23000-11.

CAPÍTULO IV

TÉCNICA EXPERIMENTAL

IV.1- Introdução

Para que os dados cinéticos coletados possam ser analisados em conjunto com os da literatura¹, é essencial que as condições experimentais com respeito ao leito catalítico e às faixas de operação sejam as mesmas.

O catalisador, as técnicas empregadas para a sua ativação e para a montagem do leito catalítico são os mesmos utilizados por Maciel Filho¹. Também os valores de temperatura, os intervalos de razão molar de reagentes na alimentação, e a menor vazão de reagentes utilizados são os mesmos.

Os valores dos parâmetros operacionais são adotados dentro de intervalos onde não há ocorrência de reações secundárias ou limitações por transferência de calor e massa.

IV.2- Faixas de operação

A Tabela 4.1 mostra as faixas de operação em que foram coletados os dados cinéticos.

Tabela 4.1
Faixas de operação para coleta
dos dados cinéticos

Temperatura (T): 180, 200, 225, 240 (°C);
Tempo espacial modificado (W/F): 1,2-12 (g de catali-
sador.min/Nl de mistura reagente);
Razão molar ar/etanol na alimentação (R): 4,5-21,9;
Razão molar água/etanol na alimentação (Ra): 0,14-1,40.

IV.3- Mistura reagente

A mistura reagente é constituída de ar, etanol e água. O ar proveniente do compressor isento de óleo é seco numa coluna de sílica-gel. O etanol é fornecido por Merck e contém 1,6% molar de água e 98,4% molar de etanol. A água utilizada é previamente tratada com carvão ativado e deionizada.

IV.3.1- Ajuste da composição

As concentrações de água e etanol na mistura reagente são ajustadas variando-se as temperaturas dos banhos termostáticos de cada um dos saturadores, de modo que as pressões de vapor sejam compatíveis com as concentrações desejadas. As vazões das correntes de ar que entram nos saturadores são ajustadas sepa-

radamente, utilizando-se os rotômetros R3 e R4 mostrados na Figura 3.2.

As duas correntes que saem dos saturadores unem-se em linha, e a composição da mistura resultante, constituída de ar, etanol e água, é determinada fazendo-se uma derivação antes do reator e encaminhando-a diretamente ao cromatógrafo para análise.

As temperaturas dos banhos termostáticos são ajustadas por tentativas, o que torna o método demorado, principalmente quando é necessário mais de um saturador.

A operação de ajuste da concentração da mistura reagente é realizada abrindo-se as válvulas VRP2, V2, V3, V4, V6, V7, V8, V9, V10, V12 e V13, mostradas na Figura 3.2, mantendo-se as demais fechadas.

IV.4- Leito catalítico

O leito catalítico é composto de 0,5 g de catalisador e 2,9143 g de aço inoxidável, numa relação volumétrica inox/catalisador aproximadamente igual a 0,7. O aço inoxidável é utilizado como diluente, auxiliando na obtenção de condições isotérmicas, pois a diluição do leito diminui o calor liberado pela reação por unidade de volume.

O leito é fixo, possui 2,23 cm de comprimento e porosidade igual a 0,4. Devido à existência do poço para medida de temperatura, a secção transversal do leito é de forma anular.

IV.4.1- Catalisador

Usa-se o catalisador de oxidação de metanol, composto de óxidos de ferro e molibdênio, fornecido pela Perstorp do Brasil Indústria e Comércio Ltda.

As partículas de catalisador e de aço inoxidável utilizadas possuem tamanho médio de 1 mm. O catalisador é poroso e tem forma irregular. Outras características do catalisador são apresentadas na Tabela 4.2 (análise por difração de raios-X realizada por INT-RS nº 099/85, análise química por SEST/DAT-RS nº 100/85 e demais características obtidas da referência nº1).

Tabela 4.2
Características do catalisador

Esfericidade:	0,54
Densidade da partícula:	0,93 g/cm ³
Volume total de poros:	0,547 cm ³ /g
Área superficial (por B.E.T.):	21,6 m ² /g
Fases cristalinas (por difração de raios-X):	MoO ₃ , Mo ₉ O ₂₆ e Fe ₂ (MoO ₄) ₃
Composição (por análise química) (% em peso):	12,89% Fe ₂ O ₃ 86,51% MoO ₃

IV.4.2- Montagem do leito

A montagem do leito é feita fixando-se as partículas entre duas placas circulares de aço inoxidável, perfuradas e

ajustáveis. O poço do termopar serve como guia para o posicionamento das placas. Uma das placas delimita a parte superior do leito e sua posição é determinada pelo apoio em uma secção de tubo de aço inoxidável. A outra placa suporta a parte inferior do leito e é fixada com enchimento de lã de vidro silanizada, que atua também como distribuidor de fluxo.

Antes da montagem do leito catalítico, as partículas são misturadas num tubo de ensaio a fim de se obter uma distribuição uniforme do diluente.

IV.5- Ativação do catalisador

A ativação do catalisador é realizada no próprio reator. O leito catalítico montado é usado na coleta de dados sem que nenhuma alteração seja feita.

A ativação é feita a 300°C, com passagem de ar à vazão de 30 ml/min durante 15 horas, seguida de purga com nitrogênio e passagem de hidrogênio a 100 ml/min durante duas horas. É feita nova purga com nitrogênio e passagem de ar a 30 ml/min durante 22 horas.

Para se testar a influência da etapa de ativação no desempenho do catalisador, alguns pontos experimentais foram coletados com o catalisador sendo ativado somente passando-se ar durante 22 horas, com vazão de 30 ml/min, a 300°C. Com as demais condições fixadas, comparou-se os valores de grau de conversão obtidos com o catalisador sendo ativado pelas duas maneiras.

IV.6- Coleta dos dados

A coleta dos dados cinéticos é feita dirigindo-se a mistura reagente, com a composição e vazão desejadas, ao reator. A temperatura do reator é previamente selecionada e controlada pelo banho termostático.

A composição da corrente de saída do reator é acompanhada dirigindo-a ao sistema de análise.

Usualmente o reator opera continuamente, entretanto, quando são necessárias interrupções na coleta dos dados, interrompe-se o fluxo da mistura reagente e passa-se ar pelo reator.

IV.6.1- Acompanhamento do grau de conversão e reprodutibilidade

O grau de conversão é acompanhado ao longo de cada experimento realizado. Considera-se atingido o estado estacionário quando são conseguidos valores dentro de um desvio de $\pm 1\%$, sem tendência crescente ou decrescente. O tempo necessário para a estabilização é cerca de 6 horas.

Após cada conjunto de dados coletados é repetida a coleta para uma condição já realizada, escolhida aleatoriamente, a fim de se verificar a reprodutibilidade.

IV.6.2- Medidas de vazão e temperatura

Para cada experiência realizada são feitas medidas de vazão e de temperatura ao longo do leito catalítico.

A vazão da mistura reagente é determinada medindo-se a vazão da fração não condensável da corrente que sai do reator. A mistura que sai do reator passa por um tubo em forma de U, imerso no banho de gelo e segue para o fluxímetro de filme, onde é medido o tempo de deslocamento de um volume conhecido de gás. A vazão é corrigida levando-se em conta a temperatura, a pressão atmosférica e as pressões de vapor da água, etanol e acetaldeído.

A temperatura do reator é medida ao longo do leito catalítico deslocando-se o termopar através do poço.

IV.7- Condições de operação do cromatógrafo

O cromatógrafo foi operado nas seguintes condições:

- a) temperatura da coluna: 140°C;
- b) temperatura do detector: 218°C;
- c) corrente do detector: 150 mA;
- d) nível de ruído: <10;
- e) temperatura do vaporizador: 130°C;
- f) vazão de gás de arraste: 30 ml/min;
- g) temperatura da válvula de amostragem: 105°C.

A Figura 4.1 mostra um cromatograma típico, representando uma análise da mistura efluente do reator.

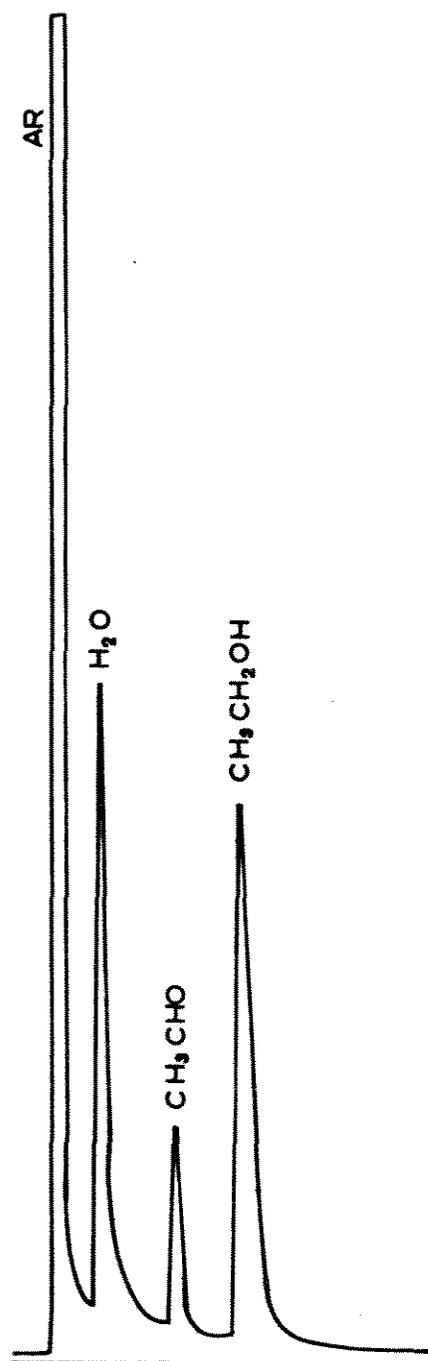


Figura 4.1

Representação de um cromatograma típico

Velocidade do papel: 0,25 in/min.

Fundo de escala no registrador: 2 mV

CAPÍTULO V

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

V.1- Programação da coleta de dados

Na coleta preliminar de dados observou-se que, embora a diluição dos reagentes com água diminuísse o grau de conversão de etanol a acetaldeído, a curva de tempo espacial modificado (W/F) versus grau de conversão (X) tinha o mesmo aspecto notado para o reator operando com etanol anidro, para valores de temperatura e razão molar ar/etanol na alimentação dentro da faixa explorada na literatura¹.

Este fato fez com que se programasse coletar a maior parte dos dados usando-se apenas um valor de razão molar ar/etanol (R), e variando-se a razão molar água/etanol (R_a) na alimentação. Pelo grande número de parâmetros de operação a ser variados, a coleta dos dados explorando-se toda a faixa de razão molar ar/etanol e de tempo espacial modificado (W/F), para cada valor de razão molar água/etanol e temperatura, dispenderia muito tempo e não se acrescentaria informações relevantes.

A maioria dos dados foi obtida com valores de razão molar ar/etanol em torno de 10. Este valor foi escolhido por ser intermediário aos utilizados por Maciel Filho¹. Valores menores dificultam a coleta dos dados, pois apresentam o perigo de "burn-out", e valores maiores representam concentrações muito

baixas de etanol, inviáveis industrialmente. Apesar disso, alguns dados foram coletados para outros valores de R.

Tanto os valores de razão molar ar/etanol como os de tempo espacial modificados utilizados se encontram dentro dos intervalos onde não ocorrem reações secundárias ou efeitos difusivos, conforme critérios de escolha apresentados no Capítulo IV.

Os valores de temperatura utilizados foram os mesmos da literatura¹, para permitir a análise conjunta dos dados cinéticos.

Explorou-se valores de razão molar água/etanol entre 0,14 e 1,40. O maior valor foi limitado pela instalação experimental, que impossibilitava a obtenção de concentrações mais altas de água.

V.2- Isotermicidade do reator

Em cada corrida experimental foi determinado o perfil de temperatura do leito catalítico. Em todas as situações notou-se alguma diferença de temperatura ao longo do reator, sendo que o maior valor foi sempre registrado no início do leito.

O perfil de temperatura variou de acordo com os valores de vazão de reagentes, concentração de etanol e de água na alimentação, e temperatura empregados. Para maiores concentrações de água na mistura reagente, fixadas as demais condições, observou-se uma pequena atenuação no perfil de temperatura.

As diferenças de temperatura verificadas no leito foram sempre menores que 2% do maior valor registrado, sendo que a

maior delas correspondeu à situação de temperatura elevada, baixas concentrações de etanol e água e altas vazões de reagentes.

De acordo com estas observações, considerou-se que o reator operou isotermicamente durante a coleta dos dados cinéticos.

V.3- Seletividade e estabilidade do catalisador

Não foram notadas alterações na seletividade e na estabilidade do catalisador quando se adicionou água na mistura reagente. Nas faixas de operação utilizadas, não houve formação de outros produtos além de acetaldeído e água.

Em temperaturas maiores do que 240°C, principalmente para os valores mais altos de relação molar ar/etanol, a produção de dióxido de carbono ocorreu mesmo com a adição de água na alimentação.

A estabilidade do catalisador também não sofreu alterações. O catalisador se manteve estável com 820 horas de uso contínuo.

V.4- Reprodutibilidade dos dados

Após a obtenção de um conjunto de dados a uma temperatura fixa, uma das condições, escolhida aleatoriamente, era repetida para testar a reprodutibilidade.

Para esta repetição as condições de vazão e composição da mistura reagente eram novamente ajustadas. As diferenças obser-

vadas entre os valores de grau de conversão obtidos nas duas situações ficaram dentro da faixa de $\pm 2\%$, mostrando que os resultados experimentais apresentam uma boa reprodutibilidade.

V.5- Influência da etapa de ativação

Alguns pontos experimentais foram repetidos com o catalisador sendo ativado apenas com a passagem de ar, como descrito no Capítulo IV. Os valores de grau de conversão obtidos com o catalisador ativado pelos dois modos apresentaram diferenças que ficaram dentro da faixa de $\pm 2\%$.

Isso indica que a ativação do catalisador apenas com a etapa de oxidação apresenta os mesmos resultados da sequência oxidação-redução-oxidação.

V.6- Dados experimentais obtidos

Na Tabela 5.1 são apresentados os dados experimentais coletados. Nela constam os valores de temperatura (T), razão molar ar/etanol (R) e razão molar água/etanol (Ra) na alimentação, tempo espacial modificado (W/F) e grau de conversão de etanol (X) obtidos. A vazão total na entrada, F, é expressa em Nl/min, que é a vazão medida em condições padrão de temperatura e pressão (1 atm e 273,15 K). Também são apresentados os valores dos desvios-padrão associados a R, Ra, W/F e X.

Para o primeiro ponto da Tabela 5.1 a fração molar de etanol é igual a 0,0875; de água, 0,0230; de oxigênio, 0,187, e de nitrogênio, 0,703.

Os desvios-padrão foram calculados pela equação:

$$\sigma_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}{N-1} \quad (5.1)$$

onde y é a grandeza medida, y_i o valor experimental de y , \bar{y} a média aritmética dos valores de y_i , e N o número de medidas experimentais de y ; levando-se em conta as várias medidas obtidas ao longo de cada corrida experimental, depois de atingido o estado estacionário.

A pressão considerada no reator é de $0,94 \pm 0,01$ atm e a massa de catalisador (W) utilizada é de $0,5000$ g.

Dados experimentais obtidos
 Massa de catalisador=0,5000 g
 Massa de diluente=2,9143 g
 Pressão=0,94 ± 0,01 atm

T (°C)	R	σ_R	Ra	σ_{Ra}	W/F (*)	$\sigma_{W/F}$	X	σ_X
180	10,17	0,2000	0,263	0,00797	2,06	0,00504	0,03246	0,0009550
	9,793	0,1261	0,266	0,00520	5,00	0,00816	0,06748	0,0009681
	10,01	0,1629	0,260	0,00173	7,47	0,0100	0,1045	0,001943
	9,883	0,1679	0,291	0,00907	9,88	0,0100	0,1237	0,003071
	9,884	0,08940	0,612	0,0465	1,40	0,00568	0,02448	0,0002392
	10,42	0,08940	0,654	0,0465	4,03	0,00568	0,06120	0,0006090
	12,11	0,1836	0,633	0,0294	10,3	0,0183	0,1308	0,001514
	10,48	0,5632	0,698	0,0300	11,2	0,00557	0,1184	0,002511
	10,62	0,5302	1,40	0,0694	7,78	0,0721	0,08929	0,0007834
	17,27	0,3785	1,68	0,0323	10,5	0,0400	0,1442	0,001818
	10,10	0,3062	0,656	0,0318	10,3	0,0161	0,1147	0,0009907
	20,27	0,1829	1,10	0,0517	10,7	0,0173	0,1822	0,0007561
	20,78	0,2452	1,34	0,0236	11,0	0,0252	0,1823	0,001950
	4,551	0,1738	0,396	0,0829	10,4	0,110	0,06566	0,0009860
200	9,676	0,3451	0,247	0,0171	7,94	0,0205	0,2780	0,001118
	10,14	0,09373	0,236	0,00356	4,19	0,0386	0,1881	0,0005941
	11,08	0,1095	0,315	0,00419	1,45	0,00141	0,08195	0,0003189
	9,660	0,1137	0,685	0,0255	12,2	0,0482	0,3002	0,002700
	9,885	0,07501	0,671	0,0356	1,17	0,00300	0,05939	0,0003671
	9,884	0,05290	0,769	0,0257	3,61	0,0104	0,1416	0,00004609
	10,17	0,4187	0,646	0,0438	3,52	0,0107	0,1463	0,006485
	4,981	0,3051	0,339	0,0239	3,58	0,0379	0,09528	0,004821
225	10,06	0,1746	0,590	0,00495	4,69	0,00848	0,3914	0,002432
	10,26	0,1139	0,284	0,00924	1,45	0,00252	0,1887	0,001513
	9,807	0,3436	0,650	0,0252	10,6	0,0782	0,5718	0,005947
	21,89	0,1343	0,143	0,00693	1,70	0,00100	0,3128	0,003253
	9,890	0,4073	0,249	0,0207	1,31	0,00360	0,1690	0,004361
	10,13	0,06667	0,241	0,00565	1,36	0,00100	0,1766	0,002586
	10,94	0,3755	0,319	0,0173	2,01	0,00436	0,2448	0,0005483
240	5,215	0,09891	0,493	0,0108	10,6	0,0287	0,6129	0,01578
	12,15	0,1168	0,461	0,0220	10,5	0,0265	0,8357	0,004158
	9,604	0,1771	0,221	0,0104	2,07	0,00265	0,3877	0,0007211
	9,874	0,05160	0,680	0,0151	2,09	0,00265	0,3465	0,0006767
	9,370	0,1849	0,577	0,00651	5,56	0,0129	0,5945	0,002291
	9,670	0,3345	1,23	0,0960	2,04	0,0152	0,3093	0,004520

(*) g de catalisador.min/Nl de mistura reagente

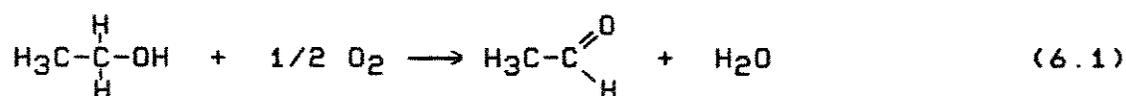
CAPÍTULO VI

ANÁLISE DOS DADOS CINÉTICOS

Os dados cinéticos coletados foram juntados aos dados da literatura¹ e tratados pelo método integral. Propôs-se um mecanismo de reação, obteve-se a equação da taxa e ajustou-se os parâmetros usando-se os métodos dos mínimos quadrados e da máxima verossimilhança.

VI.1- Mecanismo de reação

A equação química



representa a reação entre o etanol e o oxigênio, formando acetaldeído e água. De acordo com as observações experimentais essa é a única transformação química que ocorre quando, dentro das condições de operação utilizadas, etanol e ar são colocados na presença do catalisador de Fe-Mo.

O mecanismo de reação proposto para descrever a cinética da oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo, com a presença de água na alimentação, foi elaborado de acordo com a proposta de Temkin⁵ e é apresentado na Tabela 6.1.

Tabela 6.1

Mecanismo de reação proposto para a oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo

Etapas	$N^{(1)}$	$N^{(2)}$
1 : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Z} \cdot \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{Z} \cdot \text{O}$	1	1
2 : $\text{O}_2 + \text{Z} \longrightarrow \text{Z} \cdot \text{O}_2$	1/2	0
2' : $2 \text{Z} \cdot \text{O} \longrightarrow \text{Z} + \text{Z} \cdot \text{O}_2$	1/2	1
3 : $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{Z} \rightleftharpoons \text{Z} \cdot \text{CH}_3\text{CHO}$	0	1
4 : $\text{Z} \cdot \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{Z} \cdot \text{O}$	0	1
Rotas de reação		
$N^{(1)}: \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 1/2 \text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$		
$N^{(2)}: 0 = 0$		

O mecanismo é composto por duas rotas de reação. A rota $N^{(1)}$ descreve a reação química entre o etanol e o oxigênio, e a rota $N^{(2)}$ é uma rota vazia. Cada rota é uma combinação de cinco etapas, isto é, a soma das etapas multiplicadas por seus números estequiométricos.

Admite-se que as etapas 1, 2 e 4 são lentas e irreversíveis, que a etapa 2' é irreversível e muito rápida, e que a etapa 3 está em equilíbrio. O sítio ativo sobre a superfície do catalisador é simbolizado por Z, e Z.i representa a espécie i

adsorvida em Z.

Supõe-se que o oxigênio é molecularmente adsorvido em um único sítio ativo, e reage na superfície do catalisador com o etanol da fase gasosa, formando acetaldeído e água na fase gasosa, e o sítio ativo ocupado por um átomo de oxigênio.

Dois átomos de oxigênio adsorvidos em dois centros ativos vizinhos reagem formando oxigênio molecular adsorvido em um centro ativo e regenerando o outro. A reação, mostrada na etapa 2', é considerada rápida e, portanto a fração de sítios ativos ocupados por oxigênio atômico é desprezível.

A etapa 2 representa a interação entre o oxigênio da fase gasosa e um sítio ativo. O oxigênio choca-se com a superfície, formando um sítio ativo ocupado por um oxigênio molecular.

Supõe-se que parte do acetaldeído produzido através da etapa 1 é adsorvido, ficando em equilíbrio com o acetaldeído da fase gasosa, conforme a etapa 3. A etapa 4 representa a reação da água da fase gasosa com o acetaldeído adsorvido, formando um oxigênio atômico adsorvido e etanol na fase gasosa.

VI.2- Equação da taxa de reação

Deduziu-se a equação da taxa de reação a partir do mecanismo proposto, seguindo-se a metodologia de Temkin⁵.

A taxa da reação global é igual à soma das taxas ao longo das rotas de reação, ou seja:

$$r = r(1) + r(2) \quad (6.2)$$

No estado estacionário, a taxa global é determinada pelas taxas das etapas ao longo das rotas de reação. A taxa de uma etapa s é a soma das taxas da etapa ao longo de cada rota, que é a condição de estado estacionário, dada por:

$$r_s = \sum_{p=1}^P \nu_s^{(p)} \cdot r^{(p)}, \quad (6.3)$$

onde r_s é a taxa da etapa s , $\nu_s^{(p)}$ o número estequiométrico da etapa s ao longo da rota p , $r^{(p)}$ a taxa da reação ao longo da rota p , e P o número de rotas de reação.

Aplicando-se a condição de estado estacionário para as etapas 1, 2 e 4, tem-se:

$$r_1 = r^{(1)} + r^{(2)} = k_1 \cdot p_A \cdot [Z \cdot B], \quad (6.4)$$

$$r_2 = 1/2 \cdot r^{(1)} = k_2 \cdot p_B \cdot [Z], \quad (6.5)$$

$$r_4 = r^{(2)} = k_4 \cdot p_D \cdot [Z \cdot C], \quad (6.6)$$

onde A, B, C e D representam respectivamente: etanol, oxigênio, acetaldeído e água, p_i é a pressão parcial da espécie i , $[Z]$ é o número de sítios ativos livres dividido pelo número total de sítios ativos, $[Z \cdot i]$ é o número de sítios ativos ocupados pela espécie química i dividido pelo número total de sítios ativos e k_j é a constante da taxa da etapa j .

Para a etapa de equilíbrio:

$$[Z \cdot C] = K_3 \cdot p_C \cdot [Z], \quad (6.7)$$

onde K_3 é a constante de equilíbrio de adsorção da etapa 3.

Fazendo-se o balanço de sítios ativos, considerando-se o número de sítios ativos ocupados por oxigênio atômico ($Z \cdot O$) desprezível, tem-se:

$$[Z] + [Z.B] + [Z.C] = 1. \quad (6.8)$$

Resolvendo-se o sistema constituído pelas equações 6.4 a 6.8, obtém-se:

$$[Z] = \frac{k_1 \cdot P_A}{k_1 \cdot P_A + 2 \cdot k_2 \cdot P_B + K_3 \cdot k_4 \cdot P_C \cdot P_D + K_3 \cdot k_1 \cdot P_A \cdot P_C} \quad (6.9)$$

Como a variação da energia livre de Gibbs para a rota varia $r^{(2)}$ não é favorável à reação, considera-se $r^{(2)} \ll r^{(1)}$, e a equação 6.2 torna-se:

$$r = r^{(1)}. \quad (6.10)$$

Substituindo-se a equação 6.9 na equação 6.5 e considerando a equação 6.10, chega-se a:

$$r = \frac{2 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot P_A \cdot P_B}{k_1 \cdot P_A + 2 \cdot k_2 \cdot P_B + K_3 \cdot k_4 \cdot P_C \cdot P_D + K_3 \cdot k_1 \cdot P_A \cdot P_C} \quad (6.11)$$

que é a expressão da taxa da reação em função das pressões parciais das espécies presentes na reação e dos parâmetros k_1 , k_2 , K_3 e k_4 , a serem estimados.

Considerando-se comportamento ideal dos gases e a estequiometria da reação, aplicando a definição de grau de conversão

$$X_j = \frac{n_{j0} - n_j}{n_{j0}}, \quad (6.12)$$

onde X_j é o grau de conversão da espécie j , n_{j0} é o número de moles inicial de j e n_j é o número de moles de j após a reação; e assumindo que o ar compõe-se de 21% molar de oxigênio e 79% molar de nitrogênio, tem-se que:

$$P_A = \frac{(1-X) \cdot P}{S}, \quad (6.13)$$

$$P_B = \frac{(0,21 \cdot R - 0,5 \cdot X) \cdot P}{S}, \quad (6.14)$$

$$P_C = \frac{X \cdot P}{S}, \quad (6.15)$$

$$P_D = \frac{(X + R_a) \cdot P}{S}, \quad (6.16)$$

onde $S = 1 + 0,5 \cdot X + R + R_a$, X é o grau de conversão de etanol e P a pressão total.

Substituindo-se as equações 6.13 a 6.16 em 6.11, obtém-se a equação da taxa da reação em função das variáveis medidas experimentalmente: concentrações de entrada no reator (R e R_a), grau de conversão de etanol (X) e pressão total (P), ou seja:

$$r = \frac{[2 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot (1-X) \cdot (0,21 \cdot R - 0,5 \cdot X)] \cdot P/S}{k_1 \cdot (1-X) + 2 \cdot k_2 \cdot (0,21 \cdot R - 0,5 \cdot X) + K_3 \cdot k_4 \cdot X \cdot (X + R_a) \cdot P/S + k_1 \cdot K_3 \cdot X \cdot (1-X) \cdot P/S} \quad (6.17)$$

VI.3- Ajuste dos parâmetros da equação da taxa

VI.3.1- Modelo matemático

Do balanço de massa para um reator tubular isotérmico com escoamento empistonado, em regime permanente, tem-se:

$$F_A^0 \cdot dX = (-r_A) \cdot dW, \quad (6.18)$$

onde F_A^0 é a vazão molar de etanol na entrada do reator, X o grau de conversão de etanol, $(-r_A)$ a taxa de consumo de etanol

por unidade de massa de catalisador e W a massa de catalisador. Sabendo-se que:

$$r_A = \nu_A \cdot r, \quad (6.19)$$

onde r_A é a taxa de reação de etanol e ν_A o coeficiente estequiométrico do etanol; e integrando-se a equação 6.18, tem-se:

$$\frac{W}{F_A^O} = \int_0^X \frac{dX}{r} \quad (6.20)$$

Invertendo-se a expressão da equação da taxa (equação 6.17) e resolvendo-se a integral, sabendo-se que:

$$F_A^O = y_A \cdot F, \quad (6.21)$$

$$y_A = 1/(R+Ra+1), \quad (6.22)$$

onde y_A é a fração molar de etanol e F a vazão molar total de alimentação, obtém-se:

$$\begin{aligned} \frac{W}{F} = & - (A_1/C_2) \cdot \left[0,5 \cdot X + (C_2+0,5 \cdot C_1) \cdot \ln (1-X/C_1) \right] - (A_2/C_2) \cdot \left[0,5 \cdot X + (C_2+0,5) \cdot \ln (1-X) \right] - \\ & (A_3/(C_2 \cdot (C_1-1))) \cdot \left\{ Ra \cdot \left[C_1 \cdot \ln (1-X/C_1) - \ln (1-X) \right] + (C_1-1) \cdot X + (C_1)^2 \cdot \ln (1-X/C_1) - \ln (1-X) \right\} - \\ & (A_4/C_2) \cdot \left[X - C_1 \cdot \ln (1-X/C_1) \right], \quad (6.23) \end{aligned}$$

$$\text{onde } A_1 = 1/(k_2 \cdot P), \quad (6.24)$$

$$A_2 = 1/(k_1 \cdot P), \quad (6.25)$$

$$A_3 = K_3 \cdot k_4 / (k_1 \cdot k_2), \quad (6.26)$$

$$A_4 = K_3 / k_2, \quad (6.27)$$

$$C_1 = 0,42 \cdot R,$$

$$C_2 = R+Ra+1.$$

A equação 6.23 é o modelo matemático que, aplicado ao conjunto de dados experimentais (X , R , Ra e W/F), permite esti-

mar os parâmetros k_1 , k_2 , k_3 e k_4 .

VI.3.2- Dados experimentais

O conjunto de dados experimentais utilizados para se estimar os parâmetros da equação 6.23 é composto pelos dados obtidos neste trabalho, apresentados na Tabela 5.1, e pelos dados apresentados no Anexo 1. Como os valores dos desvios-padrão, necessários para o ajuste, não são conhecidos para os dados da literatura¹, foi-lhes atribuído valores levando-se em conta os desvios médios apresentados pelo autor. Os desvios-padrão, nesse caso, foram tomados como uma percentagem do valor medido. Para X, tomou-se 1%, para R, 5%, e para W/F, 3%. Os valores de R_a foram tomados iguais a zero.

O reator considerado no modelo matemático é isotérmico, portanto, os parâmetros cinéticos são estimados separadamente para cada conjunto de dados à mesma temperatura.

VI.3.3- Método de ajuste

Como o modelo, representado pela equação 6.23, é linear em relação a A_1 , A_2 , A_3 e A_4 , estes foram os parâmetros estimados para, em seguida, utilizando-se as equações 6.24 a 6.27, obter-se os parâmetros cinéticos.

Os métodos da máxima verossimilhança e dos mínimos quadrados foram utilizados para a estimação dos parâmetros.

O método da máxima verossimilhança assume que os desvios-padrão de todas as variáveis são diferentes de zero e diferen-

tes entre si e consiste em maximizar, em relação aos parâmetros A_1, A_2, A_3 e A_4 , a função de máxima verossimilhança, dada por:

$$L = \frac{1}{(2.77)^{2N}} \frac{1}{\prod_{i=1}^N \sigma_{y_i} \cdot \sigma_{z_i}} \exp -0,5 \cdot \sum_{i=1}^N \left[\frac{(\hat{X}_i - X_i)^2}{(\sigma_{X_i})^2} + \frac{(\hat{R}_i - R_i)^2}{(\sigma_{R_i})^2} + \frac{(\hat{R}_{a_i} - R_{a_i})^2}{(\sigma_{R_{a_i}})^2} + \frac{(W/\hat{F}_i - W/F_i)^2}{(\sigma_{W/F_i})^2} \right], \quad (6.28)$$

estando os pontos a serem ajustados relacionados por uma função do tipo $F(X_i, R_i, R_{a_i}, W/F_i, A_1, A_2, A_3, A_4) = 0, i = 1, \dots, N$, que corresponde à função dada pela equação 6.23.

A maximização da função L corresponde à minimização da função H , dada por:

$$H = 0,5 \cdot \sum_{i=1}^N \left[\frac{(\hat{X}_i - X_i)^2}{(\sigma_{X_i})^2} + \frac{(\hat{R}_i - R_i)^2}{(\sigma_{R_i})^2} + \frac{(\hat{R}_{a_i} - R_{a_i})^2}{(\sigma_{R_{a_i}})^2} + \frac{(W/\hat{F}_i - W/F_i)^2}{(\sigma_{W/F_i})^2} \right], \quad (6.29)$$

onde N é o número de pontos experimentais; $\hat{X}, \hat{R}, \hat{R}_a$ e W/\hat{F} são as variáveis medidas, X, R, R_a e W/F são os valores calculados pelo modelo, $\sigma_{X_i}, \sigma_{R_i}, \sigma_{R_{a_i}}$ e σ_{W/F_i} são os desvios-padrão, calculados pela equação 5.1.

O método dos mínimos quadrados é um caso particular deste método, fazendo-se $\sigma_{X_i}, \sigma_{R_i}$ e $\sigma_{R_{a_i}}$ iguais a zero, e σ_{W/F_i} diferente de zero e igual para todos os pontos experimentais.

Para se obter a estimativa dos parâmetros foi utilizado um programa computacional desenvolvido por Guirardello⁶¹. O programa utiliza o método da máxima verossimilhança, com o modelo colocado na forma implícita; a resolução do sistema de equações é feita de forma simultânea e o método iterativo utilizado é o de Britt e Luecke⁶⁵. O cálculo das derivadas necessárias no método de ajuste é feito numericamente e são calcula-

dos os desvios-padrão para cada parâmetro estimado.

VI.4- Resultados

As Tabelas 6.2 e 6.3 apresentam os valores dos parâmetros cinéticos estimados pelo método da máxima verossimilhança e dos mínimos quadrados, para as quatro temperaturas. Também são apresentados os desvios-padrão associados a cada parâmetro k_1 , k_2 , k_3 e k_4 , calculados pela equação⁶⁶:

$$(\sigma_{k_j})^2 = \sum_j \left[\frac{\partial f(A_j)}{A_j} \right]^2 \cdot (\sigma_{A_j})^2, \quad (6.30)$$

com $k_j = f(A_j)$; que os relaciona aos desvios-padrão dos parâmetros A_j estimados. As funções $f(A_j)$ são dadas pelas equações 6.24 a 6.27.

O método de ajuste utilizado maximiza a probabilidade de se reproduzir o dado experimental, fornecendo os valores mais prováveis de cada variável. As Figuras 6.1 a 6.4 apresentam a comparação entre os valores experimentais e os estimados de grau de conversão, tempo espacial modificado, razão molar ar/etanol na entrada e razão molar água/etanol na entrada, para as temperaturas de 180, 200, 225 e 240°C, utilizando o método da máxima verossimilhança. O desvio relativo para cada variável é definido, tomando como exemplo o grau de conversão, por:

$$DX_i = \frac{(X_i)_{\text{exp}} - (X_i)_{\text{calc}}}{(X_i)_{\text{exp}}} = \frac{\hat{X}_i - X_i}{\hat{X}_i} \quad (6.31)$$

A comparação entre os valores de W/F experimentais e os estimados pelo método dos mínimos quadrados é apresentado na

Tabela 6.2
 Estimativa dos parâmetros cinéticos obtida
 pelo método da máxima verossimilhança

T (°C)	180	200	225	240
k_1 (Nl et/(min.g.atm))	0,106674	0,179838	0,396930	0,824118
σ_{k_1}	0,0213099	0,0112381	0,0152420	0,108752
k_2 (Nl et/(min.g.atm))	0,00613367	0,0232894	0,0629197	0,103283
σ_{k_2}	0,000382731	0,00100858	0,00319100	0,0116478
K_3 (atm ⁻¹)	1,21945	2,06428	0,334728	0,271020
σ_{K_3}	10,9524	3,34426	3,00370	4,25287
k_4 (Nl et/(min.g.atm))	21,8380	11,0131	63,5221	32,3632
σ_{k_4}	196,187	17,8559	570,032	141,785

Tabela 6.3
 Estimativa dos parâmetros cinéticos obtida
 pelo método dos mínimos quadrados

T (°C)	180	200	225	240
k_1 (Nl et/(min.g.atm))	0,111444	0,171751	0,384194	0,488893
σ_{k_1}	0,0136278	0,0105325	0,0236194	0,0568796
k_2 (Nl et/(min.g.atm))	0,00583536	0,0225538	0,0619208	0,136337
σ_{k_2}	0,000392889	0,00179120	0,00702488	0,0703126
K_3 (atm ⁻¹)	-10,9349	-2,36706	-1,77751	14,3149
σ_{K_3}	10,0069	4,35385	3,45886	13,6091
k_4 (Nl et/(min.g.atm))	-2,39527	-9,12132	-11,9220	1,03748
σ_{k_4}	2,20835	16,7788	23,1825	0,857923

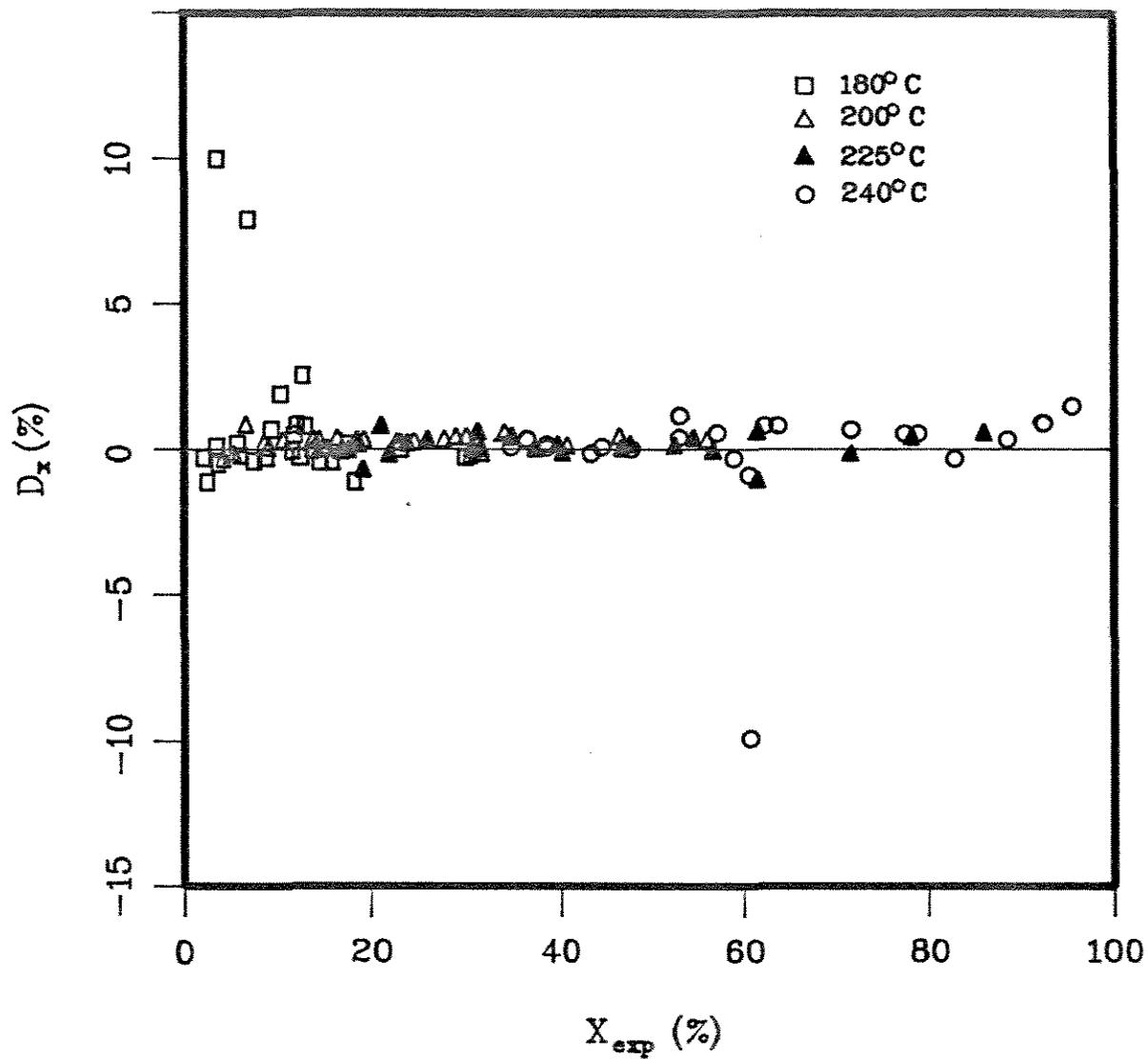


Figura 6.1

Grau de conversão obtido experimentalmente versus desvio em relação ao valor calculado pelo modelo ajustado pela máxima verossimilhança.

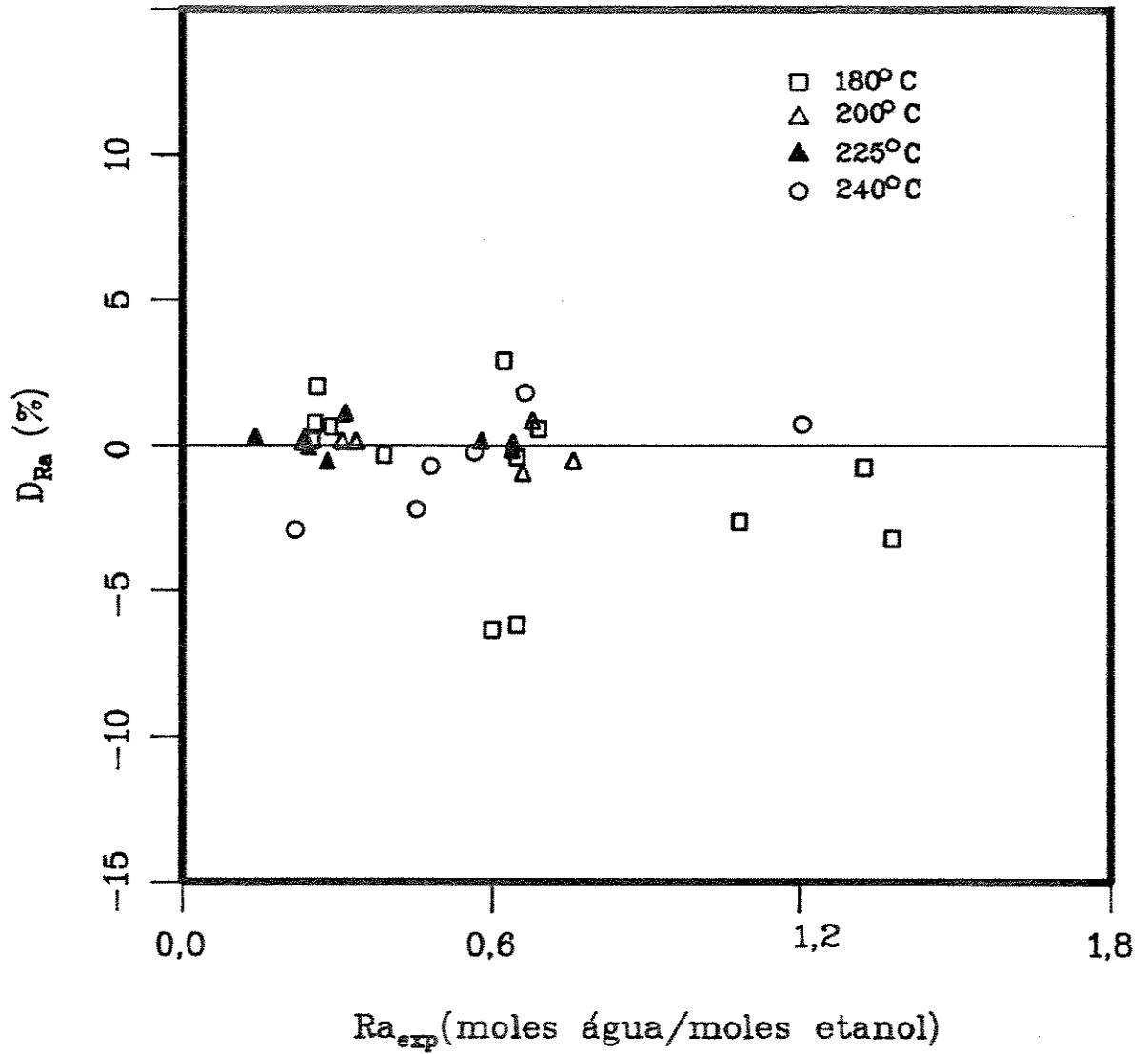


Figura 6.3

Razão molar água/etanol obtida experimentalmente versus desvio em relação ao valor calculado pelo modelo ajustado pela máxima verossimilhança.

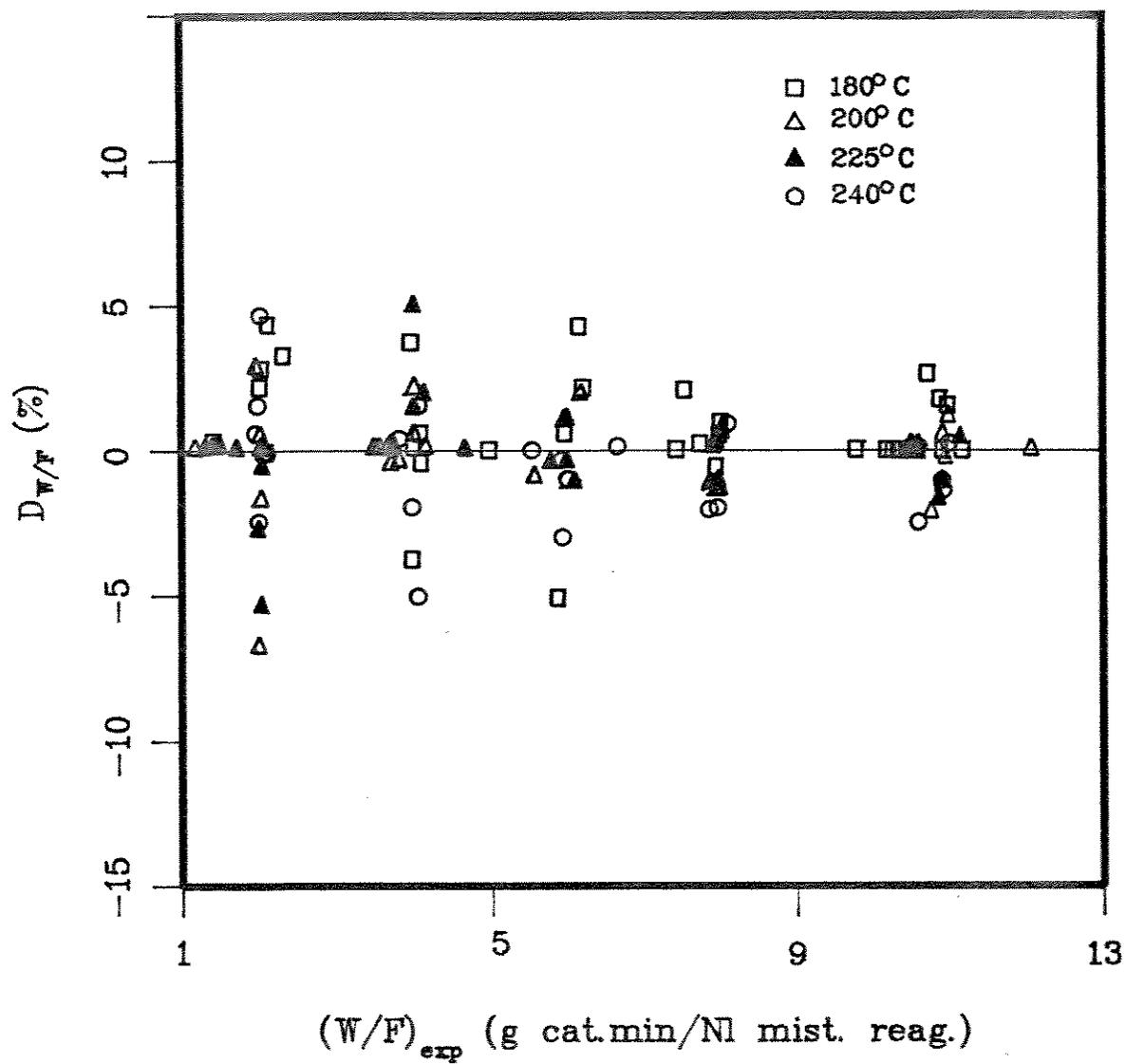


Figura 6.4

Tempo espacial modificado obtido experimentalmente versus desvio em relação ao valor calculado pelo modelo ajustado pela máxima verossimilhança.

Figura 6.5.

As constantes cinéticas estimadas pelo método da máxima verossimilhança foram ajustadas em função da temperatura, levando-se em conta que as constantes das equações das etapas 1, 2 e 4 seguem a lei de Arrhenius, dada por:

$$k_i = k_i^0 \cdot \exp(-E_i/(R.T)), \quad (6.32)$$

onde k_i^0 é o fator de frequência para a etapa i , E_i a energia de ativação da etapa i , R a constante dos gases e T a temperatura absoluta; e que a constante de equilíbrio de adsorção, K_3 , relaciona-se com a temperatura por:

$$K_3 = K_3^0 \cdot \exp(-\Delta H_a/(R.T)), \quad (6.33)$$

onde ΔH_a é a entalpia de adsorção do acetaldeído.

Estimou-se os parâmetros k_i^0 e E_i da equação 6.32, e K_3^0 e ΔH_a da equação 6.33, usando-se o método da máxima verossimilhança, levando-se em conta os desvios-padrão de k_1 , k_2 , K_3 e k_4 , e tomando-se o desvio-padrão para cada temperatura como sendo igual a 1% do seu valor.

A Tabela 6.4 mostra os valores dos parâmetros das equações 6.32 e 6.33 estimados e dos desvios-padrão de cada um. A Figura 6.6 apresenta o gráfico de $(\ln k_i)$, com $i=1,2$ e 4 , e $(\ln K_3)$ versus o inverso da temperatura absoluta (linearização das equações 6.32 e 6.33) com os valores de k_1 , k_2 , K_3 e k_4 estimados e as retas calculadas.

VI.5- Discussão dos resultados

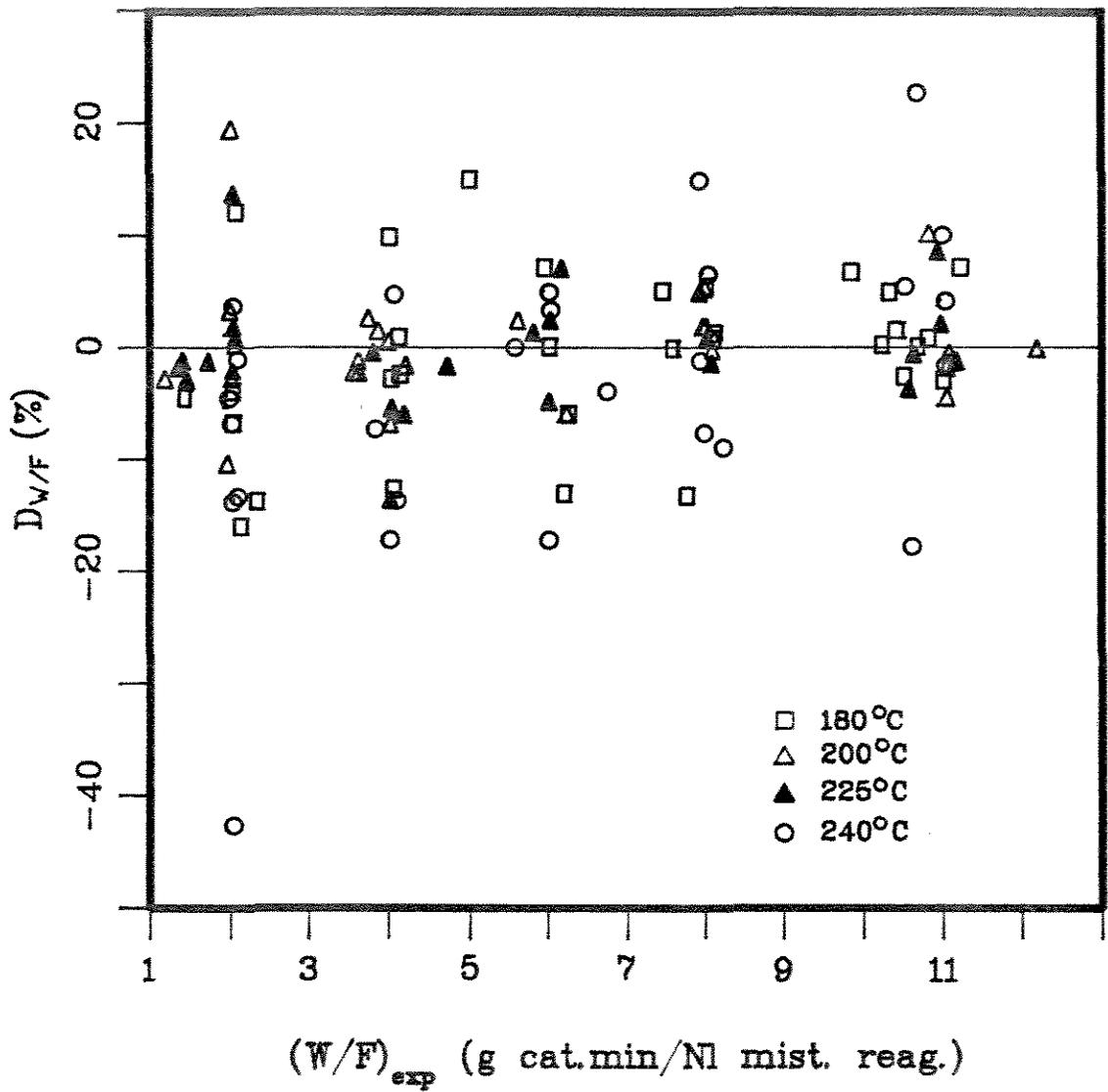


Figura 6.5

Tempo espacial modificado obtido experimentalmente versus desvio em relação ao valor calculado pelo modelo ajustado pelos mínimos quadrados.

Tabela 6.4
 Estimativas dos parâmetros da equação
 de Arrhenius e de adsorção

	k_1	k_2	k_4
k^0 (NL et/(min.g.atm))	$3,39957 \cdot 10^6$	$2,88539 \cdot 10^8$	$1,06510 \cdot 10^7$
σ_{k^0}	$7,14593 \cdot 10^6$	$5,94504 \cdot 10^8$	$4,75699 \cdot 10^7$
E (cal/mol)	$1,57390 \cdot 10^4$	$2,20214 \cdot 10^4$	$1,29454 \cdot 10^4$
σ_E	$2,03424 \cdot 10^3$	$1,96542 \cdot 10^3$	$4,23714 \cdot 10^3$
$k_3^0 = 7,36372 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ $\sigma_{k_3^0} = 6,99270 \cdot 10^{-5}$ $\Delta H_2 = -1,15359 \cdot 10^4 \text{ cal/mol}$ $\sigma_{\Delta H_2} = 8,99098 \cdot 10^3$			

Os parâmetros da equação proposta para a taxa da reação estão relacionados com cada etapa do mecanismo e possuem significado físico. Portanto, devem ser positivos e se relacionam com a temperatura de acordo com as equações 6.32 e 6.33. Além disso, para um modelo cinético ser considerado válido, é essencial que represente de modo satisfatório os dados experimentais.

Observando-se os parâmetros cinéticos estimados pelo método dos mínimos quadrados (Tabela 6.3) nota-se que alguns têm valor negativo.

Os valores estimados utilizando o método da máxima verossimilhança são positivos (Tabela 6.2). Evidencia-se, portanto, que os valores das estimativas dos parâmetros são muito sensíveis aos erros experimentais. Os valores dos desvios-padrão de K_3 e k_4 são bem maiores que os valores dos parâmetros o que mostra grande incerteza nas suas estimativas.

Os valores estimados por Maciel Filho¹ usando o método de alisamento das curvas seguido do método dos mínimos quadrados, para etanol anidro na alimentação, são mostrados na Tabela 6.5. Para k_1 e k_2 os valores são bem próximos aos obtidos pelo método da máxima verossimilhança. Para K_3 e k_4 os valores apresentam grandes diferenças mas a relação com a temperatura é melhor obedecida¹.

A dependência dos parâmetros cinéticos com a temperatura está de acordo com a esperada. Observa-se na Tabela 6.3 que as energias de ativação estimadas para k_1 , k_2 e k_4 apresentam valores positivos. A entalpia de adsorção estimada é menor que zero, indicando que a adsorção é exotérmica.

Tabela 6.5
 Estimativa dos parâmetros cinéticos
 obtida por Maciel Filho¹

T (°C)	180	200	225	240
k_1 (Nl et/(min.g.atm))	0,0899542	0,1769756	0,3896185	0,7200444
k_2 (Nl et/(min.g.atm))	0,0064668	0,0235220	0,0675534	0,1114646
K_3 (atm ⁻¹)	3,9139153	2,4221660	1,4957687	1,1593741
k_4 (Nl et/(min.g.atm))	4,5095593	9,1439229	15,4076843	29,3500328

Na Figura 6.6 nota-se que os desvios entre a curva estimada e os valores de k_1 e k_2 são pequenos. Para K_3 e k_4 , embora as inclinações das retas estejam definidas, os desvios são bem maiores; as retas ajustadas se aproximam mais para as temperaturas de 200 e 240°C pois são os pontos que apresentam menores desvios-padrão, conforme a Tabela 6.4.

As Figuras 6.1 a 6.4 mostram que o modelo proposto representa bem os dados experimentais. Os desvios relativos estão dentro da faixa de $\pm 10\%$ para mais de 95% dos pontos.

Nota-se que os maiores desvios ocorrem para a variável R, pois é a que apresenta maiores desvios-padrão, ou seja, contém maior incerteza na sua medida experimental.

A compatibilidade com a teoria de Arrhenius, mostrada na Figura 6.6, em toda a faixa de temperatura estudada indica que os dados foram obtidos em regime cinético e sugere que o catalisador não sofre alterações com o aumento da temperatura a ponto de provocar mudanças no mecanismo de reação.

Essas observações mostram que o mecanismo de reação proposto é adequado para descrever a reação de oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo, com a introdução de água na alimentação. No entanto, a validade do modelo é limitada às condições experimentais de coleta dos dados cinéticos.

A influência da água é bem representada pelo modelo cinético proposto e, portanto, pode-se tirar informações analisando-se dados simulados pela equação do modelo.

A diluição dos reagentes com água diminui a conversão de etanol a acetaldeído. O efeito é maior quanto menor for a temperatura do reator e a razão ar/etanol na alimentação. O efei-

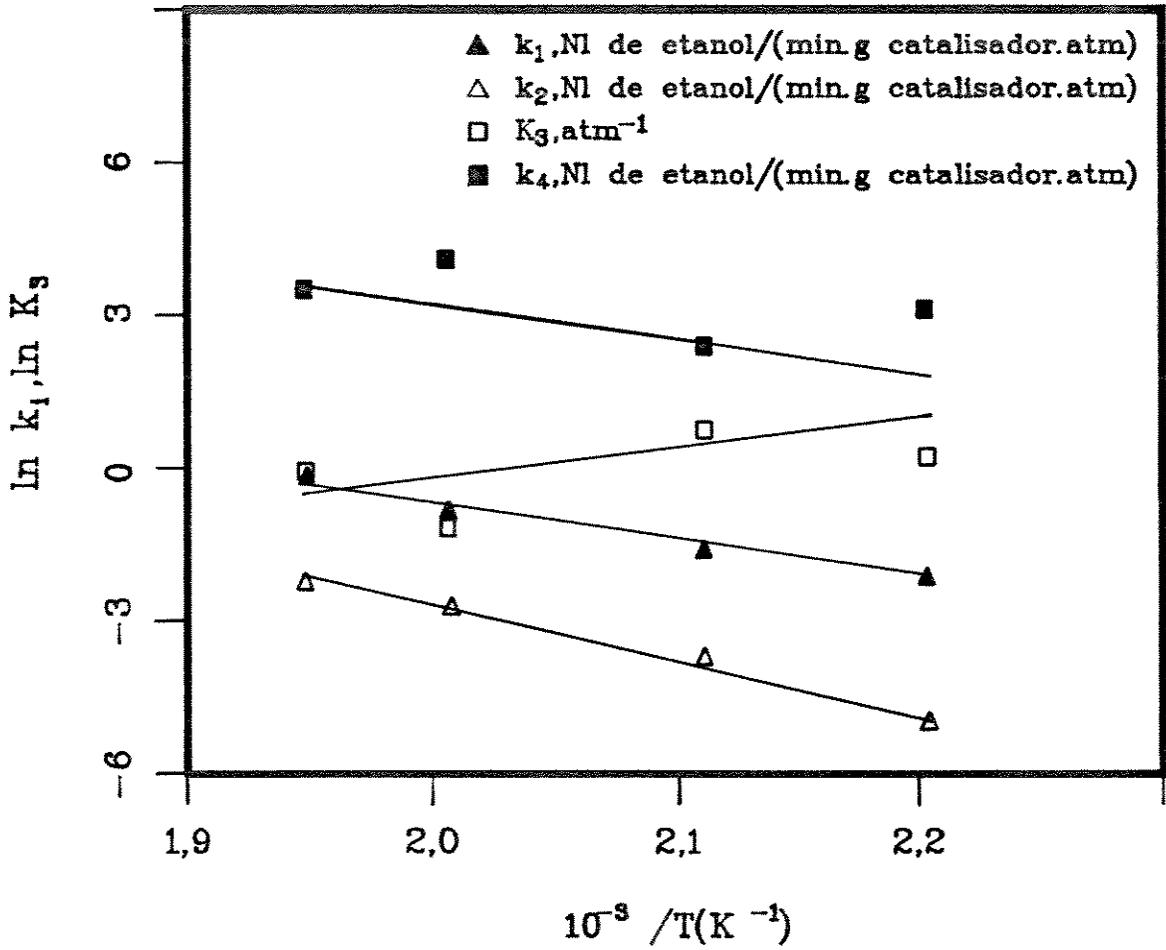


Figura 6.6

Constantes da taxa de reação e adsorção.

to inibidor tende a ser independente da temperatura para baixos valores de tempo espacial modificado .

Aumentando-se o tempo espacial modificado, a influência da água diminui para as temperaturas mais altas (225 e 240°C), e aumenta para as mais baixas (180 e 220°).

O efeito relativo da introdução de água é menor quanto maior a concentração de água, isto é, um acréscimo na quantidade de água introduzida provoca uma diminuição na conversão tanto menor quanto maior for a quantidade de água presente.

No Anexo 2 são apresentadas figuras que ilustram as observações relativas à influência da diluição dos reagentes com água sobre a conversão de etanol a acetaldeído.

Conclui-se, portanto, que a influência maior da água sobre a conversão de etanol a acetaldeído é verificada com o reator operando a baixa temperatura, baixo valor de razão molar ar/etanol e alto valor de tempo espacial modificado, enquanto que a menor influência é para a situação de maior grau de conversão, ou seja, a alta temperatura e altos valores de razão molar ar/etanol e tempo espacial modificado.

A mistura azeotrópica etanol-água corresponde a uma relação molar água/etanol aproximadamente igual a 0,1. Para o reator operando em condições de altas conversões, a utilização do azeótropo como reagente provoca uma redução no grau de conversão de menos de 1% do valor conseguido com o uso do etanol anidro. Em situações onde a influência da diluição com água é máxima, a redução no grau de conversão quando se utiliza o azeótropo etanol-água se encontra em torno de 10%.

CAPÍTULO VII

SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE LEITO FIXO MULTITUBULAR COM FLUIDO TÉRMICO EM CONTRA-CORRENTE

Para se avaliar a influência da água sobre o comportamento de um reator operando em condições industriais, fez-se a simulação numérica da operação de um reator de leito fixo com substituição parcial de nitrogênio por água na alimentação.

O reator é multitubular e está inserido numa carcaça por onde escoo o fluido térmico em contra-corrente.

Utilizou-se os modelos homogêneo e heterogêneo, ambos unidimensionais e sem dispersão axial, e o método dos elementos finitos para a resolução do sistema de equações.

VII.1- Modelos matemáticos

Nos dois modelos de reator utilizados considerou-se o regime permanente e desprezível a perda de carga no gás⁶¹.

VII.1.1- Modelo homogêneo unidimensional sem dispersão axial

O modelo homogêneo unidimensional sem dispersão axial é equivalente ao modelo "plug-flow" e suas hipóteses principais são:

a) escoamento empistonado,

b) reator pseudo-homogêneo (não são consideradas diferenças de temperatura e composição entre o catalisador e a fase gasosa).

Equações de balanço de massa e energia

Balanço de massa da massa reacional:

$$\frac{dX}{dz} = \frac{(N_t \cdot \pi \cdot R_t^2) \cdot \rho_p \cdot (1-\epsilon) / (1+fd) \cdot L \cdot r}{F_A^0}, \quad (7.1)$$

com $z=Z/L$, onde F_A^0 é a vazão de etanol na alimentação, X o grau de conversão de etanol, Z a posição axial no reator, L o comprimento do reator, ρ_p a massa específica aparente do catalisador, ϵ a porosidade do leito, r a taxa de reação por unidade de massa de catalisador, fd o fator de diluição do leito catalítico, definido pela razão volume de inox/volume de catalisador, R_t o raio interno dos tubos e N_t o número de tubos do reator.

Balanço de energia da massa reacional:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{(N_t \cdot \pi \cdot R_t^2) \cdot \rho_p \cdot (1-\epsilon) / (1+fd) \cdot r \cdot (-\Delta H_r) \cdot L - U \cdot (N_t \cdot 2 \cdot \pi \cdot R_t) \cdot L \cdot (T-t)}{m_r \cdot c_{pr}}, \quad (7.2)$$

onde m_r é a vazão mássica da mistura reagente, c_{pr} o calor específico da mistura reagente, T a temperatura da massa reacional, $(-\Delta H_r)$ a entalpia da reação por mol de etanol, U o coeficiente global de troca térmica entre o fluido térmico e a massa reacional, e t , a temperatura do fluido térmico.

Balanço de energia do fluido térmico:

$$\frac{dt}{dz} = \frac{-U \cdot N_t \cdot 2 \cdot \pi \cdot R_t \cdot L \cdot (T-t)}{m_f \cdot c_{pf}}, \quad (7.3)$$

onde m_f é a vazão mássica do fluido térmico e cp_f o calor específico do fluido térmico.

As equações 7.1 a 7.3, juntamente com as condições de contorno:

$$X(z=0) = 0, \quad (7.4)$$

$$T(z=0) = T_e, \quad (7.5)$$

$$t(z=1) = t_e, \quad (7.6)$$

onde T_e é a temperatura da massa reacional na posição inicial do reator ($z=0$), e t_e a temperatura do fluido térmico na posição final do reator ($z=1$); fornecem o modelo matemático de reator homogêneo, unidimensional, sem dispersão axial.

VII.1.2- Modelo heterogêneo unidimensional sem dispersão axial

O modelo heterogêneo unidimensional sem dispersão axial tem como hipóteses principais:

- a) escoamento empistonado,
- b) são consideradas as diferenças de temperatura e composição entre o catalisador e a fase gasosa.

Equações de balanço e transferência de massa e energia

Balanço de massa da massa reacional:

$$\frac{dX}{dz} = \frac{(N_t \cdot \pi \cdot R_t^2) \cdot \rho_p \cdot (1-E) / (1+fd) \cdot L \cdot r}{F_A^0}, \quad (7.7)$$

onde r é a taxa da reação na superfície do catalisador, isto é, à temperatura e concentração dos reagentes na superfície do catalisador.

Considerando que a difusão intrafase não limita o processo, para a difusão interfase tem-se as seguintes equações de transferência de massa:

$$y_A - y_{A,s} = r \cdot (0,5 \cdot y_A + 1) / (k_{gA} \cdot S_p^e), \quad (7.8)$$

$$y_B - y_{B,s} = r \cdot (0,5 \cdot y_B + 0,5) / (k_{gB} \cdot S_p^e), \quad (7.9)$$

$$y_C - y_{C,s} = r \cdot (0,5 \cdot y_C - 1) / (k_{gC} \cdot S_p^e), \quad (7.10)$$

$$y_D - y_{D,s} = r \cdot (0,5 \cdot y_D - 1) / (k_{gD} \cdot S_p^e), \quad (7.11)$$

onde y_i é a fração molar do componente i na fase gasosa, $y_{i,s}$ a fração molar do componente i na superfície do catalisador, S_p^e a área superficial externa específica da partícula de catalisador e k_{gi} o coeficiente de transferência de massa do composto i entre o meio reacional e a superfície do catalisador.

Balanco de energia da massa reacional:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{N_t \cdot \pi \cdot R_t^2 \cdot \rho_p \cdot (1-\epsilon) / (1+fd) \cdot r \cdot (-\Delta H_r) \cdot L - U \cdot N_t \cdot 2 \cdot \pi \cdot R_t \cdot L \cdot (T-t)}{m_r \cdot C_{Pr}} \quad (7.12)$$

Transferência de calor entre a fase gasosa e a superfície do catalisador:

$$T_s - T = (-\Delta H_r) \cdot r / (h_s \cdot S_p^e), \quad (7.13)$$

onde T_s é a temperatura da superfície do sólido, h_s o coeficiente de transferência de calor entre o meio reacional e a superfície do sólido e S_p^e a área superficial externa específica da partícula de catalisador.

Balanco de energia do fluido térmico:

$$\frac{dt}{dz} = \frac{-U.N_t.2.\pi.R_t.L.(T-t)}{m_f.CP_f} \quad (7.14)$$

As equações 7.7 a 7.14, juntamente com as condições de contorno:

$$X(z=0) = 0, \quad (7.15)$$

$$T(z=0) = T_e, \quad (7.16)$$

$$t(z=1) = t_e, \quad (7.17)$$

fornecem o modelo de reator heterogêneo, unidimensional, sem dispersão axial.

No Anexo 3 são apresentadas a equação para o cálculo da entalpia de reação e as correlações utilizadas para o cálculo do coeficiente global de troca térmica, dos coeficientes de transferência de massa e de calor, das propriedades físicas da massa reacional e do fluido térmico, e da condutividade térmica do material dos tubos do reator. O cálculo do diâmetro equivalente e da área superficial externa por unidade de massa da partícula de catalisador e da porosidade do leito catalítico são apresentados no Anexo 4.

VII.2- Método de cálculo

Para a simulação numérica do reator é necessária a resolução do sistema de equações composto pelos balanços e equações de transferência de massa e energia.

O programa computacional utilizado^{61,68} resolve o sistema de equações pelo método dos elementos finitos com aproximação linear, considerado mais adequado que o de Runge-Kutta de 4ª ordem.

VII.3- Reator utilizado na simulação

O reator catalítico utilizado na simulação é tubular de leito fixo. Consta de um feixe de tubos dispostos em passo triangular, envolvido por uma carcaça cilíndrica onde escoo o fluido térmico em contra-corrente.

Como fluido térmico utiliza-se o óleo Sylterm-800, que opera na faixa de -40 a 400°C sob a forma líquida, com pressão de vapor inferior a 10 atm. Os tubos do reator e a carcaça são construídos em aço inoxidável AISI 304.

O leito catalítico do reator possui a mesma porosidade, tamanho de partícula e diluição daquele utilizado na coleta dos dados experimentais. As características do reator utilizado na simulação se encontram na Tabela 7.1.

VII.4- Faixas de operação do reator

As faixas de operação utilizadas na simulação estão dentro daquelas onde os dados cinéticos foram obtidos, o que garante a ausência de efeitos difusivos e de reações secundárias, e a validade do modelo cinético.

A introdução de água na mistura reagente foi acompanhada de retirada de igual volume de nitrogênio.

Foram fixadas a temperatura de entrada da mistura reagente (T_e) em 120°C , a pressão total em 1 atm e a vazão do fluido térmico em $20 \text{ m}^3/\text{h}$.

Estudou-se a influência dos seguintes parâmetros de operação sobre o comportamento do reator:

Tabela 7.1
Características do reator
utilizado na simulação

Número de tubos: 200
Diâmetro dos tubos: 3/8" Schedule nº40
Diâmetro interno: 1,2522 cm
Diâmetro externo: 1,7145 cm
Comprimento dos tubos: 2 m
Porosidade do leito catalítico: 0,4
Fator de diluição do leito catalítico: 0,7
Diâmetro da carcaça: 0,31 m

- a) velocidade mássica superficial (G),
- b) temperatura de entrada do fluido térmico (t_e),
- c) razão molar oxigênio/etanol na alimentação (R_x), e
- d) razão molar água/etanol na alimentação (R_a).

VII.5- Resultados e discussão.

Pela simulação verifica-se que o comportamento do reator é influenciado pela quantidade de água adicionada à alimentação.

As Figuras 7.1 a 7.4 mostram os resultados obtidos utilizando-se o modelo de reator homogêneo.

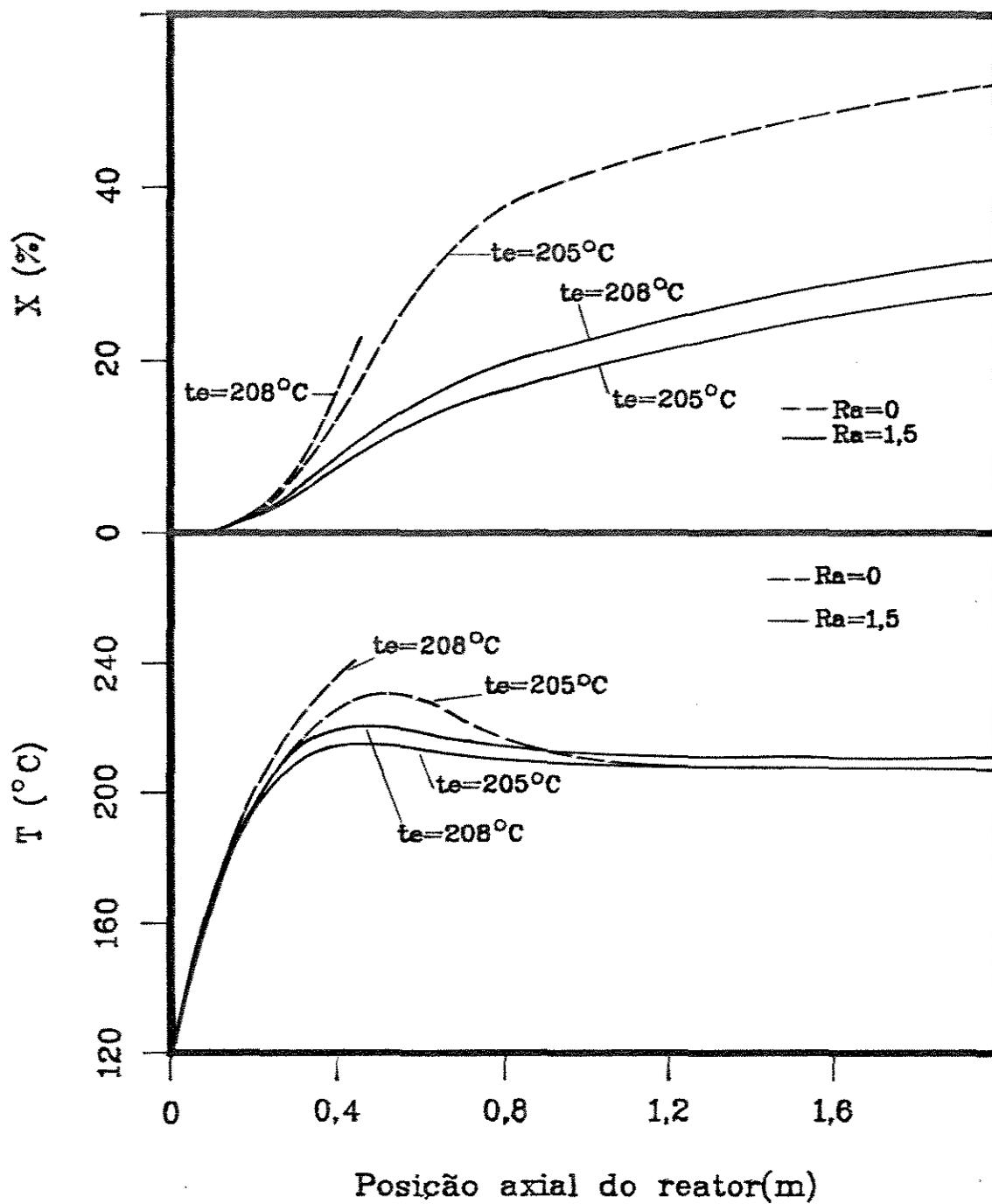


Figura 7.1

Influência da razão molar água/etanol na alimentação sobre os perfis de temperatura e grau de conversão do reator, para valores de t_e iguais a 205 e 208 $^\circ\text{C}$; $G=5000$ kg/h.m 2 ; $R_x=2,1$ e $T_e=120^\circ\text{C}$.

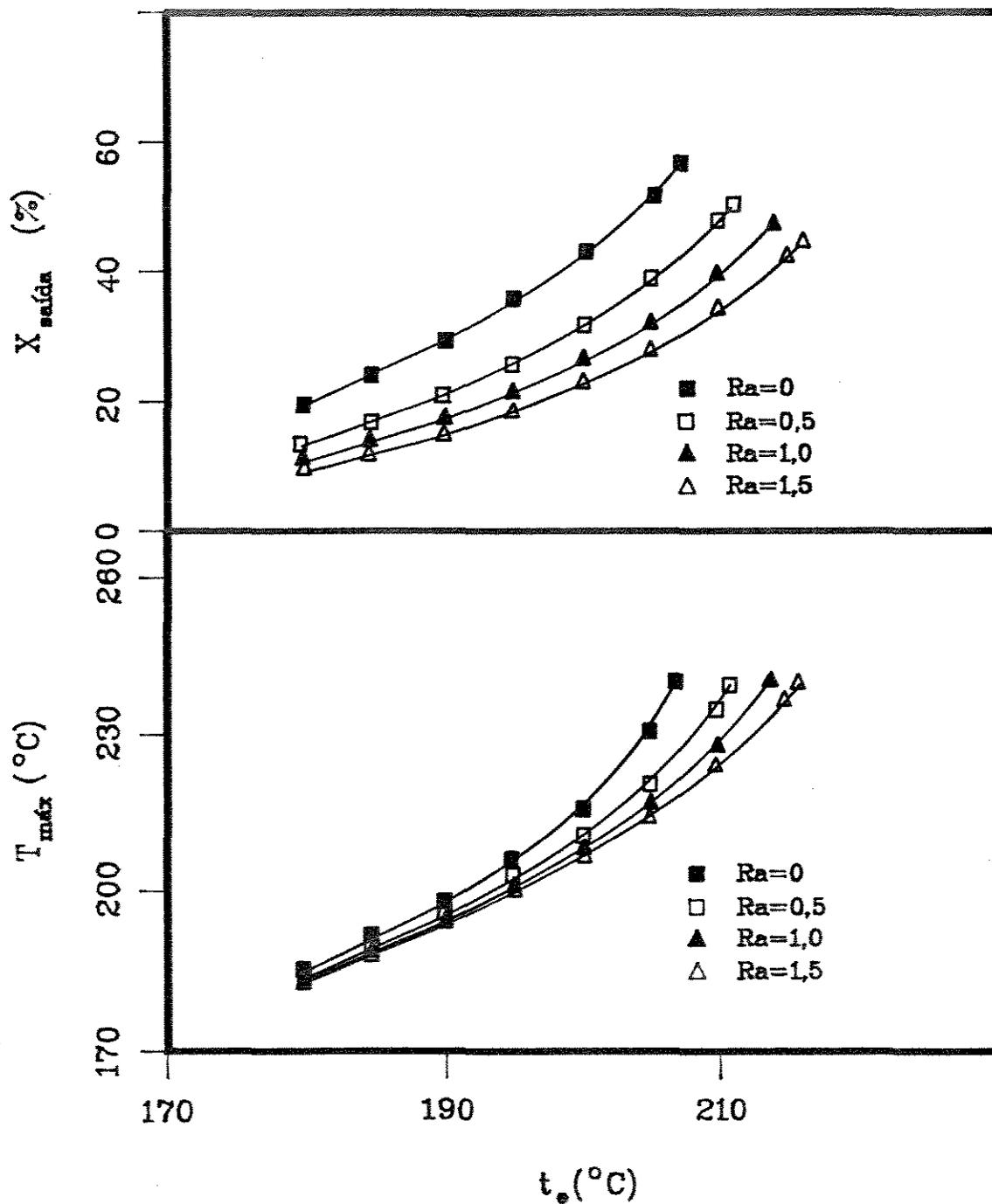


Figura 7.2

Influência da temperatura de entrada do fluido térmico sobre a temperatura máxima e grau de conversão de saída do reator, para Ra igual a 0, 0,5, 1,0 e 1,5; $G=5000$ kg/h.m²; $Rx=2,1$ e $T_e=120^\circ\text{C}$.

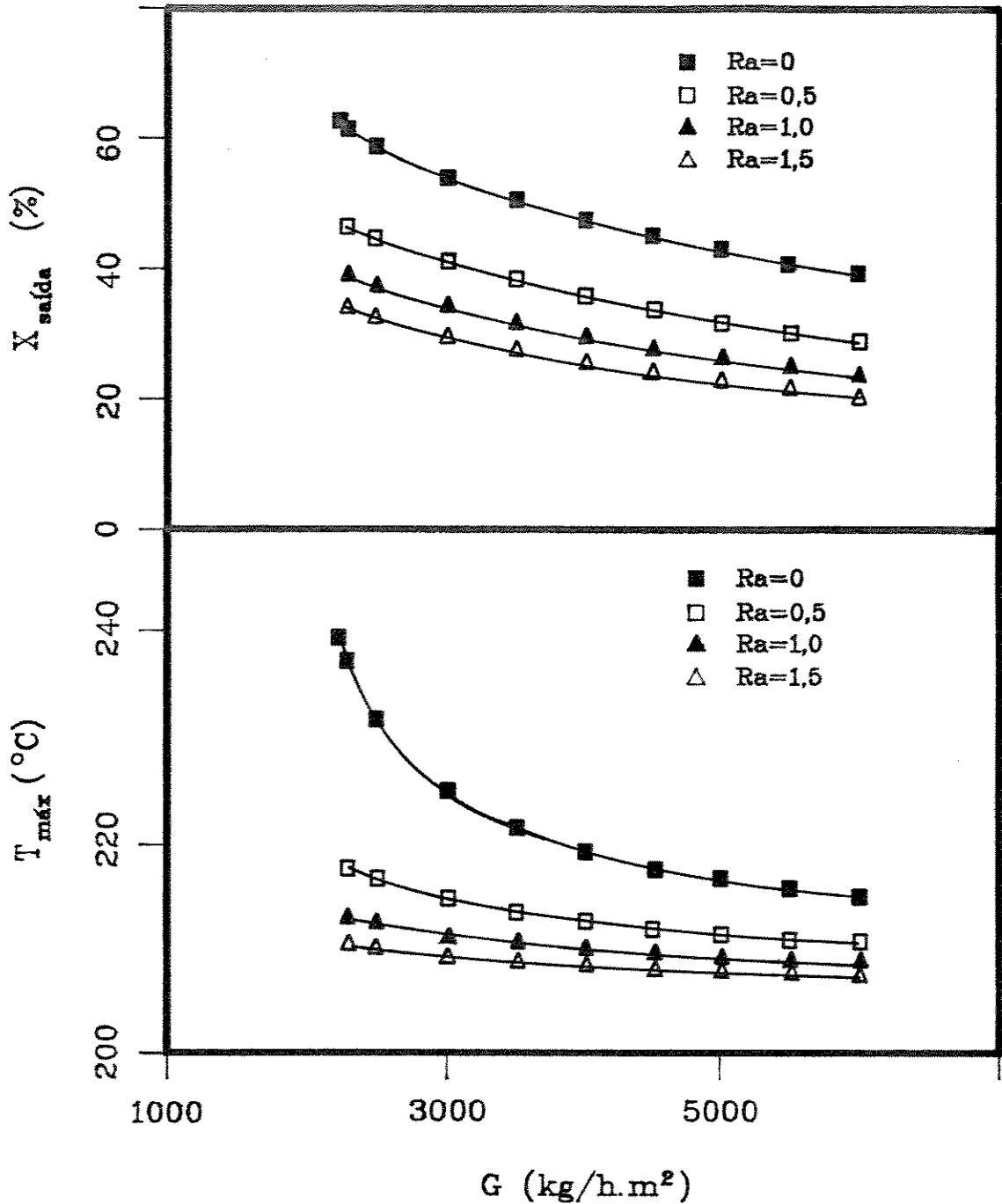


Figura 7.3

Influência da velocidade mássica superficial sobre a temperatura máxima e grau de conversão de saída do reator, para Ra igual a 0; 0,5; 1,0 e 1,5; $t_e=200^{\circ}\text{C}$; $Rx=2,1$ e $T_e=120^{\circ}\text{C}$.

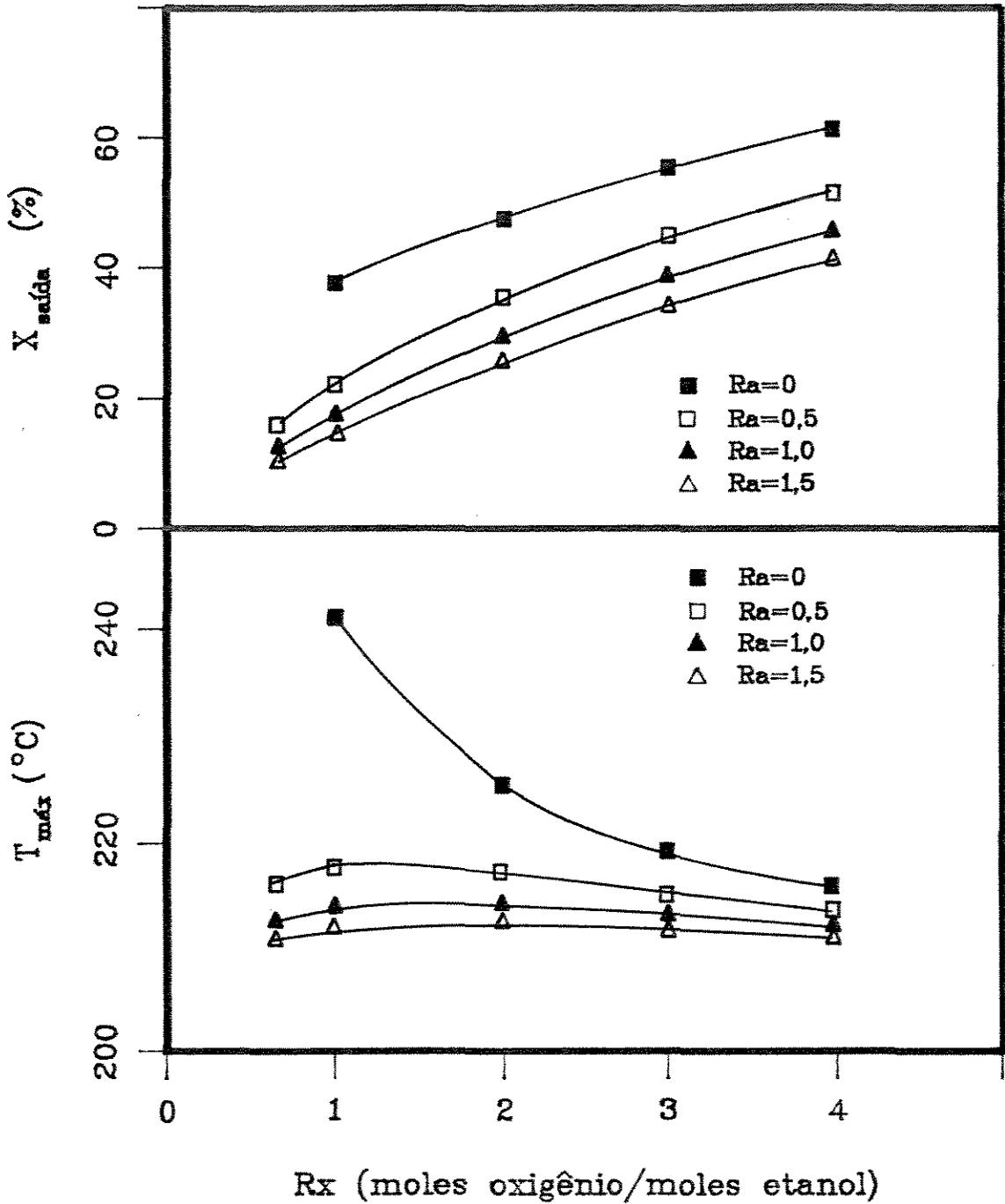


Figura 7.4

Influência da razão molar oxigênio/etanol na alimentação sobre a temperatura máxima e grau de conversão de saída do reator, para Ra igual a 0,0,5, 1,0 e 1,5; $G=5000 \text{ kg/h.m}^2$; $t_e=203^{\circ}C$ e $T_e=120^{\circ}C$.

Os perfis de temperatura e de grau de conversão para o reator operando com valores de razão molar água/etanol na alimentação (R_a) iguais a zero e 1,5 são mostrados na Figura 7.1, para temperaturas de entrada de fluido térmico (t_e) iguais a 205 e 208°C, velocidade mássica superficial (G) de 5000 kg/(h.m²) e razão molar oxigênio/etanol (R_x) de 2,1.

Nota-se que para t_e igual a 205°C a introdução de água altera o perfil de temperatura e diminui bastante o grau de conversão de saída do reator. Para t_e igual a 208°C a temperatura do reator operando sem água na alimentação alcança valores superiores a 240°C, permitindo a formação de produtos indesejáveis como dióxido de carbono e formaldeído¹ e a ocorrência de ponto quente no reator, enquanto que com a adição de água na relação molar água/etanol igual a 1,5 isso não ocorre.

Na Figura 7.2 é mostrada a influência da temperatura de entrada do fluido térmico sobre a temperatura máxima do leito catalítico e o grau de conversão de saída do reator, para valores de R_a variando de zero a 1,5, R_x igual a 2,1 e G igual a 5000 kg/(h.m²). Nota-se que pequenas alterações na temperatura de entrada do fluido térmico provocam grandes alterações na temperatura máxima do reator, podendo exceder a 240°C. Para uma temperatura de entrada de fluido térmico fixa, este efeito é menos acentuado para maiores concentrações de água na alimentação, porém com as correspondentes conversões de saída menores.

A sensibilidade paramétrica em relação à velocidade mássica superficial, mostrada na Figura 7.3, para t_e igual a 200°C e R_x igual a 2,1, é menos acentuada quando se introduz água na alimentação. Quanto maior a quantidade de água introduzida,

maior a variação permissível da velocidade mássica superficial, ou seja, menor a sensibilidade paramétrica, e menor o grau de conversão de saída do reator.

A Figura 7.4 mostra a influência da razão R_x sobre a temperatura máxima e o grau de conversão de saída do reator, para R_a de zero a 1,5, G igual a $5000 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ e t_e igual a 203°C . Observa-se que para a alimentação livre de água a temperatura máxima do leito catalítico aumenta significativamente conforme a razão R_x diminui, enquanto que com a adição de água permanece praticamente constante. Portanto, adicionando-se água na alimentação pode-se conseguir um mesmo grau de conversão e operar o reator em uma região estável.

A simulação do reator utilizando-se o modelo heterogêneo apresentou os mesmos resultados obtidos com o modelo homogêneo. Os valores de temperatura máxima e de conversão de saída do reator calculados pelos dois modelos apresentaram diferenças menores que 1% em todos os casos simulados. Isso era esperado pois as características do leito catalítico e os valores dos parâmetros de operação utilizados estão dentro das faixas utilizadas experimentalmente, onde as etapas de transferência de calor e de massa não são limitantes.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

VIII.1- Conclusões

O catalisador de Fe-Mo não apresenta alterações quanto à seletividade e estabilidade quando se introduz vapor d água na alimentação.

A diluição dos reagentes com água diminui a conversão de etanol a acetaldeído. O mecanismo de reação proposto representa satisfatoriamente o efeito inibidor da diluição com água sobre a taxa da reação, dentro das faixas de operação estudadas. Os parâmetros cinéticos e de adsorção estimados apresentam comportamento físico coerente e os pontos experimentais são reproduzidos pelo modelo cinético com desvios dentro da faixa de $\pm 10\%$.

A dependência observada dos parâmetros da equação da taxa com a temperatura indica que os dados tratados foram obtidos no regime cinético e que não há mudanças no mecanismo de reação nas condições experimentais utilizadas.

A comparação dos parâmetros cinéticos obtidos pelos métodos dos mínimos quadrados e da máxima verossimilhança mostrou que é importante o conhecimento dos desvios-padrão apresentados por cada medida experimental na decisão sobre a validade de um modelo.

Devido à pequena diminuição observada no grau de conver-

são, para condições de altas temperaturas, torna-se uma opção viável a utilização de etanol hidratado como reagente para a oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de ferro-molibdênio.

Para que o reator opere em condição estável e com alto desempenho é necessário a escolha conveniente das condições de operação. As alterações na sensibilidade paramétrica causadas pela introdução de água na alimentação, em substituição ao nitrogênio, faz com que a concentração de água na mistura reagente se torne um parâmetro importante para a procura de condições ótimas de operação do reator.

Utilizando-se mistura de etanol e água na alimentação pode-se diminuir a quantidade de nitrogênio, usando-se oxigênio ou ar enriquecido, o que reduz a perda de acetaldeído e etanol no processo de separação.

VIII.2- Sugestões

Para se conseguir mais informações sobre a influência da água sobre a taxa de reação é interessante que sejam coletados mais dados experimentais introduzindo-se água na mistura reagente e retirando-se parte equivalente de nitrogênio, mantendo-se assim as concentrações de etanol e oxigênio constantes, não ocorrendo diluição. Deve-se conseguir introduzir grandes quantidades de água, chegando-se à substituição total do nitrogênio. Para isso são necessárias modificações nos sistemas de análise e de introdução de água.

O estudo da reação apenas com a presença dos reagentes na

alimentação também pode levar a informações importantes sobre o mecanismo da reação.

Sugere-se o estudo da reação de oxidação de etanol sobre Fe-Mo a temperaturas maiores que 240°C , onde ocorre formação de dióxido de carbono e formaldeído, a fim de se conhecer o mecanismo da reação e a influência da água sobre o mesmo.

Os valores das estimativas dos parâmetros cinéticos variam conforme o método de ajuste empregado. Sugere-se um estudo para se avaliar esta dependência e para se conseguir o ajuste simultâneo dos parâmetros da equação de Arrhenius e de adsorção.

Em reações altamente exotérmicas, onde um rigoroso controle de temperatura se faz necessário, é importante que os modelos utilizados na simulação de reatores levem em conta as diferenças radiais de temperatura e composição. Sugere-se que o reator seja simulado considerando-se um modelo matemático mais complexo, ou seja, bidimensional, heterogêneo, com dispersões radial e axial, e levando-se em conta o balanço da quantidade de movimento. A simulação de um reator multitubular com a temperatura do fluido térmico variando em cada região ao longo do comprimento do reator também é interessante ser considerada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - MACIEL FILHO, R.. Oxidação catalítica de etanol a acetaldeído sobre catalisador de óxido de ferro-molibdênio. Tese de Mestrado. UNICAMP-FEC/DEQ. julho 1985.
- 2 - ESTADOS UNIDOS. M.I. n. 2.111.208. Manufacture of Acetaldehyde. DREYFUS, H.. London, England, 1938.
- 3 - ESTADOS UNIDOS. M.I. n. 2.384.066. Production of acetaldehyde from ethyl alcohol by partial oxidation. BALCAR, F.R.. New York, U.S.A., 1945.
- 4 - ESTADOS UNIDOS. M.I. n. 3.106.581. Conversion of ethyl alcohol to acetaldehyde. NEELY, S.D.. New York, U.S.A., 1963.
- 5 - TEMKIN, M.I.. The kinetics of some industrial heterogenous catalytic reactions. Advances in Catalysis, 28: 173-291, 1979.
- 6 - HILL, C.G.. An Introduction to Chemical Engineering kinetics & Reactor Design. New York, John Wiley & Sons, 1977. 594 p..
- 7 - SMITH, J.M.. Chemical Engineering Kinetics. New York, Mc Graw-Hill, 1981. 676 p..
- 8 - CIOLA, R.. Fundamentos da Catálise. 1. ed., São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 1981. 377 p..
- 9 - SATTERFIELD, C.N.. Heterogeneous Catalysis in Practice. New York, Mc Graw Hill, 1981. 416 p..
- 10- DAVY, H.. Trans. Roy. Soc. London, 97, 45, 1817.
- 11- KON, M.Ya.; GRITSKOV, A.M.; SHVETS, V.A.; KAZANSKII, V.B.. Oxidation mechanism of ethyl alcohol on silica-gel-supported

- vanadium pentoxide. *Kinetika i kataliz*, 17(4): 958-62, 1976.
- 12- FAITH, W.L. ; KEYES, D.B.. Catalytic partial oxidation of alcohols in the vapor phase- III. *Ind. Eng. Chem.*, 23(11): 1250-53, 1931.
- 13- LEGENDRE, M. ; CORNET, D.. Catalytic oxidation of the ethanol over tantalum oxide. *Journal of Catalysis*, 25: 194-203, 1972.
- 14- YAO, Y-F.Y.. Oxidation of ethanol at low concentrations. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23: 60-67, 1984.
- 15- SIMINGTON, R.M. ; ADKINS, H.. The catalytic oxidation with air of ethyl, isopropyl and n-butyl alcohols. *J. Am. Chem. Soc.*, 50: 1449-459, 1928.
- 16- DAY, A.R.. Catalytic oxidation of ethyl alcohol. *Journal of the Physical Chemistry*, 35: 3272-79, 1931.
- 17- LOWDERMILK, F.R. ; DAY, A.R.. A study of vapor phase oxidation of organic compounds, using rare earth oxides as catalysts: methyl and ethyl alcohols. *J. Am. Chem. Soc.*, 52: 3535, 1930.
- 18- FAITH, W.L. ; PETERS, P.E. ; KEYES, D.B.. Catalytic partial oxidation of alcohols in the vapor phase. IV. *I.E.C.*, 24(8): 924-26, 1932.
- 19- MOURA, J.C.. Oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado. Tese de Doutorado. UNICAMP - FEC/DEM, abril 1984.
- 20- BACCAREDA, M. ; PEDRAZZINI, C.. *Chemica Ind.*, 31:77, 1949. In: CHOUDHURI, A.K. ; SEN GUPTA, P. & ROY, N.C.. Vapor phase oxidation of ethanol to acetaldehyde over silver catalyst:

- A rate study. Indian Journal of Technology, 11: 342-46, 1973.
- 21- d'AVILA, S.G.; MOURA, J.C.; MENDES, M.J.. Equilíbrio termodinâmico no processo de obtenção de acetaldeído a partir de etanol. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 3, Rio de Janeiro, ABEQ, 1978, v.1, p.I. 10/1 - I. 10/11.
- 22- HAYES, E.R. Acetaldehyde. In: KIRK, R.E. & OTHMER, D.F.. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 2 ed., New York, Interscience, Wiley, v.1, p.77-93, 1963.
- 23- CHOUDHURI, A.K.; SEN GUPTA, P.; ROY, N.C.. Vapor phase oxidation of ethanol to acetaldehyde over silver catalyst: A rate study. Indian Journal of Technology, 11: 342-46, 1973.
- 24- PATERSON, J.A.; DAY, A.R.. Catalytic oxidation ethyl alcohol. I.E.C., 26(12): 1276-9, 1934.
- 25- WALKER, J.F.. Formaldehyde. In: KIRK, R.E. & OTHMER, D.F., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 2 ed., New York, Interscience, Wiley, V.10, p.77, 1963.
- 26- ADKINS, H.; PETERSON, W.R.. The oxidation of methanol with air over iron, molybdenum, and iron-molybdenum oxides. J. Am. Chem. Soc., 53(1): 1512-20, 1931.
- 27- TRIFIRO, F.; NOTARBARTOLO, S.; PASQUON, I.. The nature of the active component in a $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ catalyst- II. Study of the variations occurring during high temperature treatment. Journal of Catalysis, 22: 324-32, 1971.
- 28- BRASIL. N.D. n. 182210. Processo. MORGAN, C.. CZE & GESSNER; A.W. - THE LUMUS COMPANY. BRASIL, 1965.

- 29- FAGHERAZZI, G. ; PERNICONE, N.. Structural study of a methanol oxidation catalyst. Journal of Catalysis, 16: 321-25, 1970.
- 30- INGLATERRA. M.I. n. 1309715. Process for manufacturing iron molybdate catalysts in the catalytic oxidation of alcohols to acetaldehydes. COURTY, P. Institute français du pétrole, des carburants et lubrifiants. ENGLAND, LONDON, 1973.
- 31- NOVÁKOVÁ, J.; JÍRU, P. ; ZAVADIL, V.. Oxidation of methanol and formaldehyde on Fe_2O_3 in comparison with MoO_3 and a mixed $\text{Mo}^{6+}\text{Fe}^{3+}\text{O}$ catalyst. Journal of Catalysis, 21: 143-48, 1971.
- 32- NOVÁKOVÁ, J.; JÍRU, P. ; ZAVADIL, V.. Contribution to the study of methanol oxidation on MoO_3 . Journal of Catalysis, 17: 93-97, 1970.
- 33- PERNICONE, N.; LAZZERIN, F.; LIBERTI, G. ; LANZAVECCHIA, G.. The oxidation of the methanol over pure MoO_3 catalyst. Journal of Catalysis, 14: 391-93, 1969.
- 34- TRIFIRO, F.; De VECCHI, V. ; PASQUON, I.. Nature of the active component in a $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ catalyst - I. Study on the catalyst reduction and oxidation. Journal of Catalysis, 15: 8-16, 1969.
- 35- PERNICONE, N.; LIBERTI, G. ; ERSINI, L.. Fourth International Congress on Catalysis, Moscow, 1968. In: referência n^o29.
- 36- ABAULINA, L. I.; KUSTOVA, G. N.; KLEVTSOVA, R. F.; POPOV, B. I.; BIBIN, V. N.; MELEKLINA, V. A.; KOLOMIICHUK, V. N. ; BORESKOV, G. K.. Study of an iron-molybdenum oxide catalyst for the oxidation of methanol to formaldehyde-V. The formation of a

- solid solution of molybdenum trioxide in iron molybdate and the nature of the catalytically active component. *Kinetika i Kataliz*, 17(5): 1307-13, 1976.
- 37- POPOV, B. I.; BIBIN, V. N.; BORESKOV, G. K.. Study of an iron-molybdenum oxide catalyst for the oxidation of methanol to formaldehyde-IV. Entrainment of molybdenum from the catalyst, the main reason for the decrease in its activity during use. *Kinetika i Kataliz*, 17(2): 371-77, 1976.
- 38- MANN, R. S.; HAHN, K. W.. kinetics of the vapor-phase oxidation of methyl alcohol on manganese dioxide-molybdenum trioxide catalyst. *Journal of Catalysis*, 15: 329-41, 1969.
- 39- MANN, R. S.; DOSI, M. K.. Kinetics of vapor-phase oxidation of methyl alcohol on vanadium pentoxide-molybdenum trioxide catalyst. *Journal of Catalysis*, 28(2): 282-88, 1973
- 40- CARBUCICCHIO, M.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A.. Effects of the support in $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts. *Journal of Catalysis*, 75: 207-218, 1982.
- 41- BRASIL, N. D. n. 38402871. Processo para produção de acetaldeído. d AVILA, S. G.; MOURA, J. C. & GABELLINI, E. B. E.. Brasil, Rio de Janeiro, 1984.
- 42- MACIEL FILHO, R.; MOURA, J. C.. Estudo cinético da reação do processo de oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de ferro-molibdênio. In: *Seminário de Catálise*, 3, Bahia, Brasil, 1985, p. 450-643.
- 43- CARRÀ, S.; FORZATTI, P.. Engineering aspects of selective hydrocarbon oxidation. *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 15(1): 1-52, 1977.

- 44- DENTE, M.; POPPI, R.; PASQUON, I.. Cinetica dell'ossidazione del metanolo a formaldeide con catalizzatore a base di ossidi di Fe e Mo. Nota I- Equazione cinetica per la reazione principale: $\text{CH}_3\text{OH} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. La Chimica e L'Industria, 46(11): 1326-36, 1964.
- 45- PERNICONE, N.; LAZZERIN, F.; LIBERTI, G.; LANZAVECCHIA, G.. On the mechanism of CH_3CHO oxidation to CH_2O over $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$. Journal of Catalysis, 14: 293-302, 1969.
- 46- SANTACESARIA, E.; MORBIDELLI, M.; CARRÀ, S.. kinetics of the catalytic oxidation of methanol to formaldehyde. Chem. Eng. Sci., 36: 909-18, 1981.
- 47- EDWARDS, J.; NICOLAIDS, J.; CUTLIP, M.B.; BENNET, C.O.. Methanol partial oxidation at a low temperature. Journal of Catalysis, 50: 20-34, 1977.
- 48- SHARMA, R.K.; SRIVASTAVA, R.D.. Kinetics of selective oxidation of toluene and methanol over supported V_2O_5 -alkali-metal sulfates. A.I.Ch.E. Journal, 27(1): 41-50, 1981.
- 49- TEMKIN, M.I.. Kinetics of heterogeneous catalysis. In: Catalysis, v.1 (Hightower Editor). Proceedings of the Fifth International Congress on Catalysis, Miami Beach, 1976.
- 50- FRANCKAERTS, J.; FROMENT, G.F.. Kinetic study of the dehydrogenation of ethanol. Chem. Eng. Sci., 19: 807-18, 1964.
- 51- ESTADOS UNIDOS. M.I. S.n. 629.894. In: ESTADOS UNIDOS. M.I. n. 2.111.208. Manufacture of Acetaldehyde. DREYFUS, H.. London, England, 1938.
- 52- MICHELS, L.R.; KEYES, D.B.. Vapor-phase partial oxidation of ethyl alcohol. Variables influencing catalyst behavior I.E.C., 34(2): 138-46, 1942.

- 53- JÍRU,P; TICHY,J. ; WICHTERLOVA,B.. Collection Czech. Chem. Commun., 31: 674, 1966. In: referência nº45.
- 54- PERNICONE,N.; LAZZERIN,F. ; LANZAVECCHIA. The effect of water on the catalytic oxidation of methanol to formaldehyde. Journal of Catalysis, 10: 83-91, 1968.
- 55- LEVA,M.; WEINTRAUB,M.; GRUMMER,M. ; CLARK,E.L.. Colling of gases through packed tubes. I.E.C., 40(4): 747-52, 1948.
- 56- Van den BLEEK,C.M.; van der WIELE,K. ; van den BERG,P.I.. The effect of dilution on the degree of conversion in fixed bed catalytic reactors. Chem. Eng. Sc., 24: 681-694, 1969.
- 57- HOUGEN,D.A.. Engineering aspects of solid catalysts. I.E.C., 53(7): 509-528, 1961.
- 58- MEARS,D.E.. Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors. I.E.C. Process Des. Develop., 10(4): 541-547, 1971.
- 59- HOOGSCHAGEN,J.. Diffusion in porous catalysts and absorbents. I.E.C., 47(5): 906-913, 1955.
- 60- TEMKIN,M.I.. A simple method for the approximate calculation of the effectiveness factor for a porous catalyst. Kinetika i Kataliz, 25(2): 478-484, 1984.
- 61- GUIRARDELLO,R.. Diagramas de fases de temperatura e otimização de reatores catalíticos-trocadores de calor por simulação numérica. Tese de Mestrado. UNICAMP -FEC/AEQ/DPQ, 1988.
- 62- Van WELSENAERE,R.J. ; FROMENT,G.F.. Parametric sentivity and runaway in fixed bed catalytic reactors. Chem. Eng. Sc., 25: 1503-16, 1970.

- 63- PARIS, J.R. ; STEVENS, F.. Numerical analysis of a packed bed tubular reactor control and elimination of hot spot. In: Symp. Bruxelles, 1968. p. 1-7.
- 64- Mc GREAVY, R.; MACIEL FILHO, R; CASTRO, J.A.A. ; MOURA, J.C.. Processo alternativo para a obtenção de acetaldeído: oxidação catalítica do etanol. In: Simposio Iberoamericano de Catalisis, 11, Guanajuato, México, 1988, p. 655-64.
- 65- BRITT, H.L.; LUECKE, R.H.. The estimation of parameters in nonlinear, implicit models. *Technometrics*, 15(2): 233-47, 1973.
- 66- MEYER, P.L.. Probabilidade - Aplicações à Estatística. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico S.A., 1972. 391 p..
- 67- PEREIRA, S.L.C.; MORAES, C.; COIFMAN, P.K.; APPEL, L.G.. Seleção e aprimoramento de catalisadores para obtenção de acetaldeído por oxidação catalítica de etanol. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 7, Rio de Janeiro, 1986.
- 68- GUIRARDELLO, R; MORI, M. Diagramas de fases de temperaturas de reatores catalíticos por simulação. In: Congresso Latino americano de Transferencia de Calor y Materia, 3, Guanajuato, Mexico, 1988.

ANEXO 1

Dados experimentais obtidos por Maciel Filho¹

Massa de catalisador : 0,5000 g

Massa de diluente : 2,9143 g

Pressão : 0,940 ± 0,01 atm

180°C			200°C			225°C			240°C		
R	W/F (*)	X (%)									
3,3	2,32	1,88	3,1	1,95	4,93	3,2	2,01	11,77	3,2	1,98	18,49
	4,11	3,00		3,72	7,98		4,16	21,97		4,06	31,09
	6,21	4,65		6,22	13,01		6,14	25,95		6,74	38,90
	8,00	5,31		8,13	15,15		8,08	31,69		8,2	43,66
				11,01	18,41		11,25	37,25		11,11	48,20
6,1	2,12	3,05	6,1	2,02	6,43	6,1	2,01	18,59	6,1	2,01	30,73
	4,00	5,53		3,85	13,84		3,78	30,57		3,84	44,64
	6,19	8,34		6,00	19,32		6,04	39,78		6,01	53,56
	8,02	9,43		7,96	23,52		8,08	46,97		7,95	57,56
	11,07	15,40		11,08	29,71		10,64	52,74		10,70	62,78
8,9	2,00	3,57	8,9	2,00	10,39	8,8	2,02	21,09	9,0	2,0	36,48
	4,11	6,89		4,01	18,47		4,01	40,34		4,08	53,33
	5,95	9,15		5,60	23,43		5,80	47,92		5,99	64,51
	7,60	12,10		8,03	29,29		7,92	54,82		8,02	72,42
	10,83	15,98		10,84	33,88		10,97	61,72		11,03	79,69
21,6	2,00	7,10	21,6	2,01	16,40	21,6	1,99	34,75	21,6	2,02	61,06
	4,01	11,71		4,02	31,15		4,01	61,68		4,03	78,19
	5,99	18,35		6,00	40,72		6,02	72,11		5,99	89,11
	8,01	23,01		8,01	46,76		8,01	78,74		8,01	93,26
	11,01	29,75		11,02	56,29		10,99	86,27		11,04	96,23

(*) g catalisador.min/Nl mistura reagente

ANEXO 2

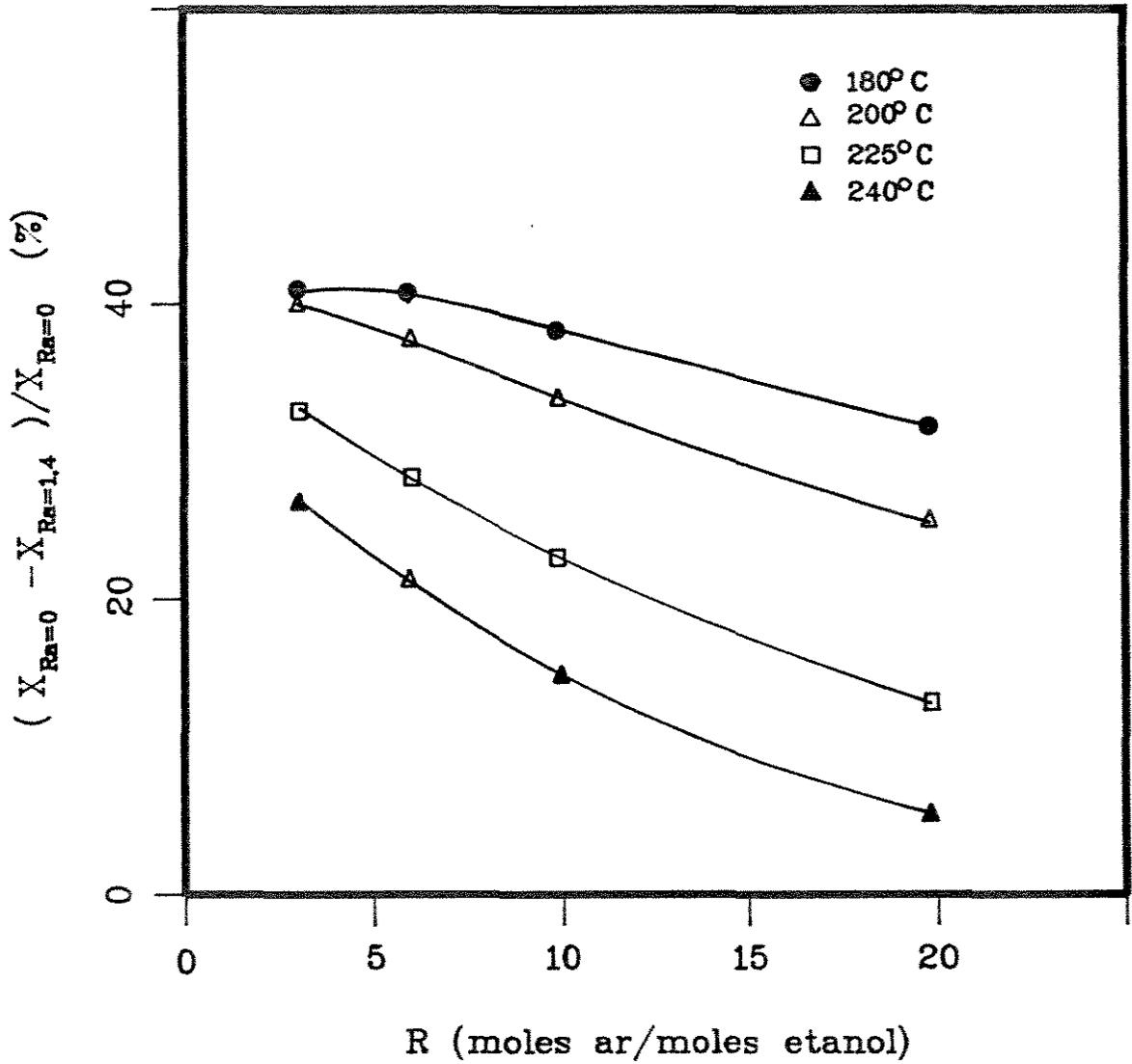


Figura A2.1

Comparação dos valores de grau de conversão para $Ra=0$ e $Ra=1,4$, em função da razão molar R , com $W/F=10$ g.min/Nl de mistura reagente.

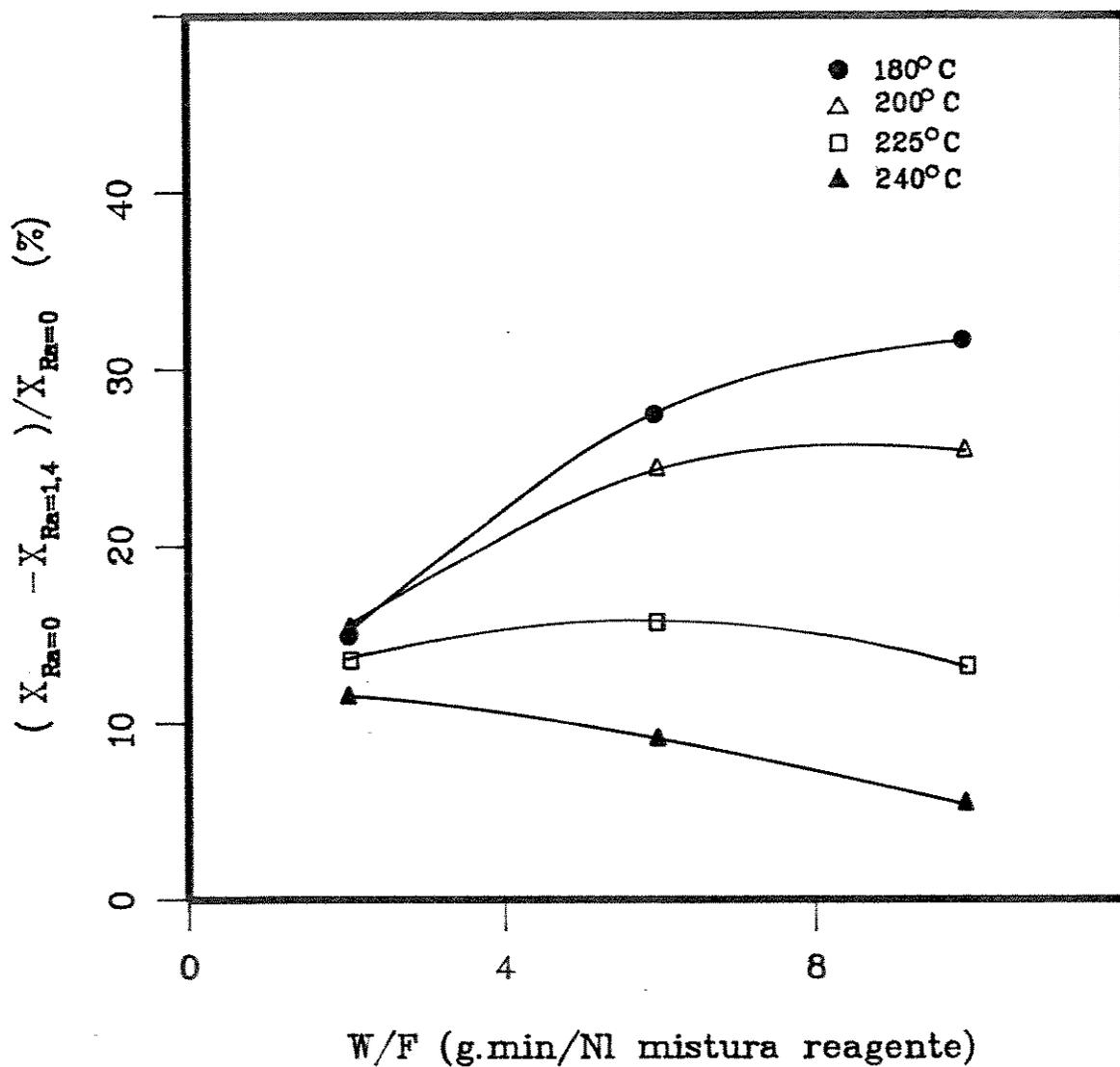


Figura A2.2

Comparação dos valores de grau de conversão para $Ra=0$ e $Ra=1,4$, em função do tempo espacial modificado, com $R=20$ moles ar/moles etanol.

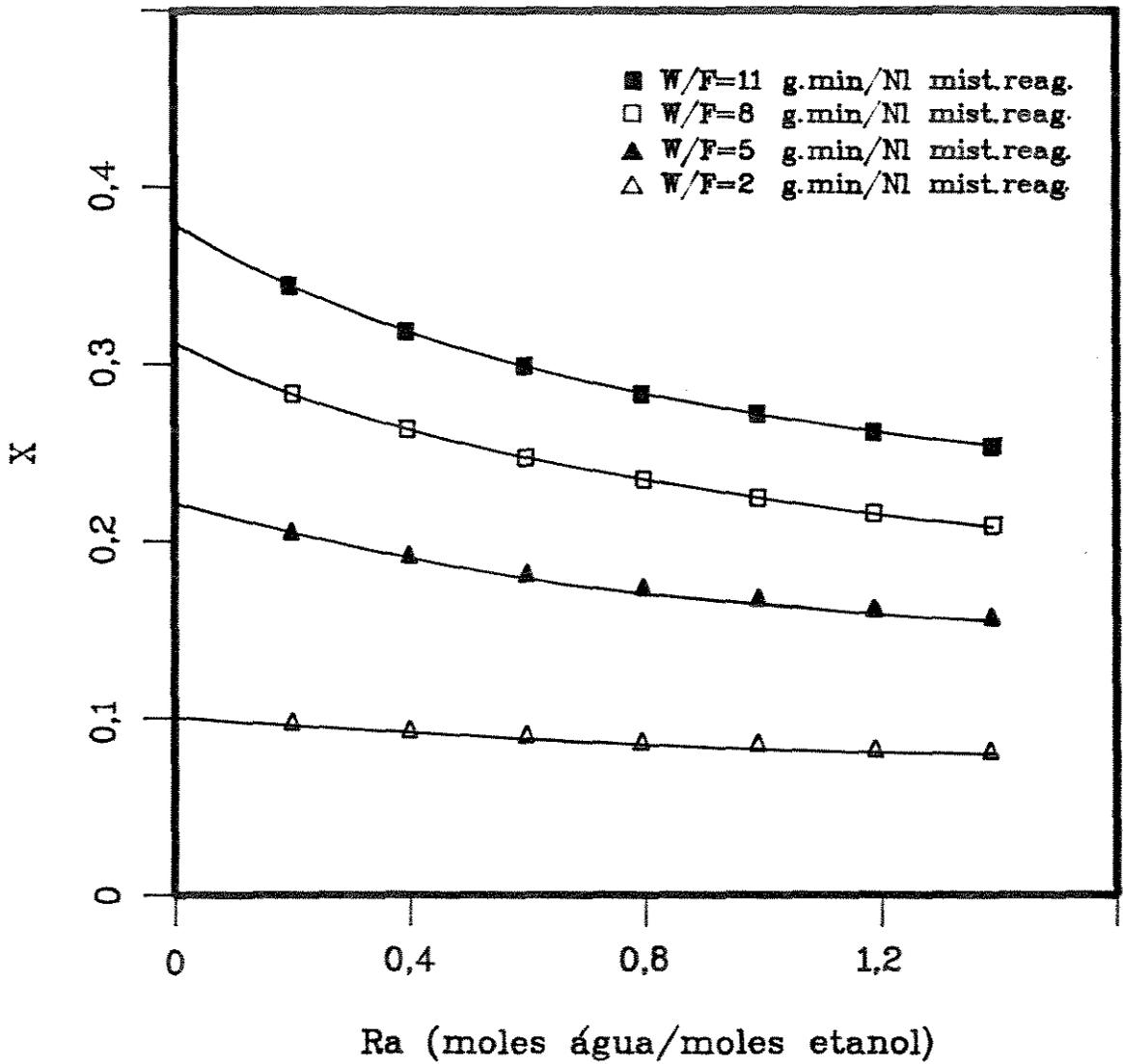


Figura A2.3

Grau de conversão de etanol em função da razão molar água/etanol na alimentação, para temperatura de 200°C e razão molar ar/etanol igual a 10.

ANEXO 361

A3.1- Equação para o cálculo da entalpia da reação

A entalpia de uma reação, ΔH_r , a uma temperatura T, é dada por:

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(T_0) + \int_{T_0}^T \left[\sum_i \nu_i \cdot C_{p_i}(T) \right] dT, \quad (A3.1)$$

onde $\Delta H_r(T_0) = \sum_i \nu_i \cdot \Delta H_{f_i}(T_0)$. (A3.2)

Para a reação de oxidação de etanol a acetaldeído, com a temperatura de referência igual a 25°C, tem-se:

$$\Delta H_r(25^\circ\text{C}) = -45,2879 \text{ kcal/mol etanol} \quad (A3.3)$$

A3.2- Correlações utilizadas na simulação

A3.2.1- Coeficiente global de troca térmica

O coeficiente global de troca térmica, U, é dado por:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_p} + \frac{1}{h_{oi}}, \quad (A3.4)$$

onde h_i é o coeficiente de película do reator, h_p o coeficiente de transferência de calor da parede do tubo do reator, e h_{oi} o coeficiente de película do lado da carcaça.

Cálculo de h_i

$$h_i = 3,50 \cdot \text{Re}^{0,70} \cdot \exp(-4,6 \cdot D_{pv}/D_t) \cdot k_r/D_t, \quad (A3.5)$$

$$\text{com } Re = G \cdot D_{pv} / \mu_r \quad (A3.6)$$

Cálculo de h_p

$$h_p = \begin{cases} \frac{2}{D_t \cdot \ln(D_o/D_t)} \cdot \frac{a \cdot (T_p - t_p)}{(m+1) \cdot (T_p - t_p)} & \text{para } T_p = t_p, \quad (A3.7) \\ \frac{2 \cdot k_t(T_p)}{D_t \cdot \ln(D_o/D_t)} & \text{para } T_p = t_p, \quad (A3.8) \end{cases}$$

$$\text{com } k_t(T) = a \cdot T^m, \quad (A3.9)$$

$$t_p = t + U \cdot (T-t) / h_{oi}, \quad (A3.10)$$

$$T_p = t_p + U \cdot (T-t) / h_p. \quad (A3.11)$$

Cálculo de h_{oi}

$$h_{oi} = h_o \cdot D_o / D_t, \quad (A3.12)$$

$$\text{com } h_o = j_h \cdot Re \cdot Pr^{1/3} \cdot k_f / D_c^e, \quad (A3.13)$$

$$j_h = j_h^o \cdot (\mu / \mu_p)^{0,14}, \quad (A3.14)$$

$$j_h^o = \left[Re^{-9,36} + \left(Re^{1,6/7,831 \cdot 10^{-14}} + (1,969 \cdot 10^6 / Re)^8 \right)^{-3/2} \right]^{1/12}, \quad L/D_c > 60, \quad (A3.15)$$

$$D_c^e = (D_c^2 - N_t \cdot D_o^2) / (N_t \cdot D_o), \quad (A3.16)$$

$$Re = G_f \cdot D_c^e / \mu_f, \quad (A3.17)$$

$$G_f = 4 \cdot m_f / (\pi \cdot (D_c^2 - N_t \cdot D_o^2)), \quad (A3.18)$$

$$Pr = c_{p_f} \cdot \mu_f / k_f, \quad (A3.19)$$

$$\mu = \mu_f(t),$$

$$\mu_p = \mu_f(t_p).$$

A3.2.2- Coeficientes de transferência de calor e de massa

O coeficiente de transferência de calor, h_s , entre o meio reacional e a superfície das partículas de catalisador é calcu-

lado por:

$$h_s = j_h \cdot Re \cdot Pr^{1/3} \cdot k_r / D_{pa} , \quad (A3.20)$$

$$\text{com } j_h = 0,357 / (Re^{0,359} \cdot \epsilon) , \quad 3 < Re < 2000 , \quad (A3.21)$$

$$Re = G \cdot D_{pa} / \mu_r , \quad (A3.22)$$

$$Pr = c_{Pr} \cdot \mu_r / k_r , \quad (A3.23)$$

$$G = 4 \cdot m_r / (N_t \cdot \pi \cdot D_t^2) , \quad (A3.24)$$

O coeficiente de transferência de massa, k_g , entre o meio reacional e a superfície do catalisador é calculado, para cada composto i , por:

$$k_{gi} = j_d \cdot Re \cdot \mu^{1/3} \cdot P / (\rho^{1/3} \cdot D_{pa} \cdot (D_{i,r})^{-2/3} \cdot R \cdot T) , \quad (A3.25)$$

$$\text{com } j_d = 0,357 / (Re^{0,359} \cdot \epsilon) , \quad 3 < Re < 2000 , \quad (A3.26)$$

$$Re = G \cdot D_{pa} / \mu_r , \quad (A3.27)$$

$$[T]=K .$$

A3.2.3- Propriedades físicas da massa reacional

As regras de mistura utilizadas para os cálculos de viscosidade, condutividade térmica e difusividade da massa reacional, e os valores dos parâmetros utilizados para o cálculo das propriedades físicas podem ser encontrados na referência 61.

Massa específica

$$\rho_r = P \cdot PM_r / (R \cdot T) , \quad (A3.28)$$

$$\text{com } PM_r = \sum_i y_i \cdot PM_i \quad (\text{A3.29})$$

Calor específico

$$CP_r = \sum_i y_i \cdot CP_i \quad (\text{A3.30})$$

$$\text{com } CP = CP^{(0)} + CP^{(1)} \cdot T + CP^{(2)} \cdot T^2 + CP^{(3)} \cdot T^3 \quad (\text{A3.31})$$

Viscosidade

Para um gás:

$$\mu = 26,69 \cdot (PM \cdot T)^{0,5} / (\sigma^2 \cdot \Omega_V) \quad (\text{A3.32})$$

$$\text{com } \Omega_V = A/(T_q)^B + C/\exp(D \cdot T_q) + E/\exp(F \cdot T_q) + 0,2 \cdot \mathcal{J}^2/T_q \quad (\text{A3.33})$$

$$T_q = T \cdot k_B / \epsilon \quad ,$$

$$A=1,16145 \quad , \quad D=0,77320 \quad ,$$

$$B=0,14874 \quad , \quad E=2,16178 \quad ,$$

$$C=0,52487 \quad , \quad F=2,43787 \quad ,$$

$$[\mu]=10^{-6} \text{ g/cm.s}$$

$$[T]=K$$

Condutividade térmica

Para um gás:

$$k = (CP + 5 \cdot R/4) \cdot \mu / PM \quad , \quad (\text{A3.34})$$

$$\text{com } [k] = \text{cal/cm.s.K} \quad ,$$

$$[\mu] = \text{g/cm.s} \quad ,$$

$$[CP] = \text{cal/mol.K} \quad ,$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol.K} \quad .$$

Difusividade

Para um composto i difundindo em um composto j (gás):

$$D_{i,j} = D_{j,i} = \frac{1,858 \cdot 10^{-3} \cdot T^{3/2} \cdot (1/PM_i + 1/PM_j)^{0,5}}{P \cdot \sigma_{i,j} \cdot \Omega_D}, \quad (A3.35)$$

com $\Omega_D = A/(T_q)^B + C/\exp(D \cdot T_q) + E/\exp(F \cdot T_q) + G/\exp(H \cdot T_q) + \sigma_{i,j}/T_q, \quad (A3.36)$

$$T_q = T \cdot k_B / \sigma_{i,j},$$

$$\epsilon_{i,j} = (\epsilon_i \cdot \epsilon_j)^{0,5},$$

$$\sigma_{i,j} = 0,5 \cdot (\sigma_i + \sigma_j),$$

$$\delta_{i,j} = (\delta_i \cdot \delta_j)^{0,5}.$$

$$A=1,06036, \quad E=1,03587,$$

$$B=0,15610, \quad F=1,52996,$$

$$C=0,19300, \quad G=1,76474,$$

$$D=0,47635, \quad H=3,89411,$$

$$[D_{i,j}] = \text{cm}^2/\text{s},$$

$$[T] = \text{K},$$

$$[P] = \text{atm}.$$

A3.2.4- Propriedades físicas do fluido térmico

Massa específica

$$\rho_f = A + B \cdot T, \quad (A3.37)$$

com $A=957,29,$

$$B=-0,90194,$$

$$[\rho_f] = \text{kg}/\text{m}^3,$$

$$[T] = ^\circ\text{C},$$

$$T \in [0; 400]^\circ\text{C}.$$

Calor específico

$$c_{p_f} = A + B \cdot T, \quad (A3.38)$$

com $A=1607,4,$

$$B=1,5184 ,$$

$$[c_{p_f}] = \text{J/kg} \cdot ^\circ\text{C} ,$$

$$[T] = ^\circ\text{C} ,$$

$$T \in [0; 400]^\circ\text{C} .$$

Viscosidade

$$\ln \mu_f = A + B/T + C/T^2 + D/T^3 , \quad (\text{A3.39})$$

com $A = -6,59078 ,$

$$B = 4,76969 \cdot 10^3 ,$$

$$C = -9,96854 \cdot 10^5 ,$$

$$D = 1,07523 \cdot 10^8 ,$$

$$[\mu_f] = 10^{-2} \cdot \text{g/cm} \cdot \text{s} ,$$

$$[T] = \text{K} ,$$

$$T \in [-45; 375]^\circ\text{C} .$$

Condutividade térmica

$$k_f = A + B \cdot T , \quad (\text{A3.40})$$

com $A = 0,13943 ,$

$$B = -1,5666 \cdot 10^{-4} ,$$

$$[k_f] = \text{W/m} \cdot ^\circ\text{C} ,$$

$$[T] = ^\circ\text{C} ,$$

$$T \in [0; 400]^\circ\text{C} .$$

A3.2.5- Condutividade térmica da parede dos tubos

$$k_t = a \cdot T^m , \quad (\text{A3.41})$$

com $a = 1,4031 ,$

$$m = 0,410266 ,$$

$$[k_t] = \text{W/m.K} ,$$

$$[T] = \text{K} ,$$

$$T \in [0; 500]^\circ\text{C} .$$

ANEXO 4

A4.1- Diâmetro equivalente da partícula de catalisador

a) Baseado na esfera de igual volume (D_{pV})

Como o volume de uma esfera, V_e , é dado por:

$$V_e = \pi \cdot (1/6) \cdot (D_{pV})^3, \quad (A4.1)$$

então:

$$D_{pV} = (m_p / \rho_p \cdot 6 / \pi)^{1/3}, \quad (A4.2)$$

onde m_p é a massa média de uma partícula de catalisador, determinada experimentalmente.

$$\begin{aligned} \text{Como: } \rho_p &= 0,93 \text{ g/cm}^3, \\ m_p &= 1,718 \cdot 10^{-3} \text{ g}, \end{aligned}$$

tem-se:

$$D_{pV} = 0,15 \text{ cm.}$$

b) Baseado na esfera de igual área superficial externa (D_{pa})

Como a esfericidade de uma partícula é dada por:

$$\Phi = \left[\frac{\text{área superficial da esfera}}{\text{área superficial da partícula}} \right] \text{ ambas de mesmo volume}, \quad (A4.3)$$

a área superficial externa da partícula, A_p , é dada por:

$$A_p = A_e / \Phi, \quad (A4.4)$$

onde A_e é a área superficial de uma esfera.

Como:

$$A_e = \pi \cdot (D_{pV})^2 , \quad (A4.5)$$

tem-se:

$$\pi \cdot (D_{pa})^2 = \frac{\pi \cdot (D_{pV})^2}{\phi} , \quad (A4.6)$$

ou:

$$D_{pa} = D_{pV} / \phi^{0,5} . \quad (A4.7)$$

Como $\phi = 0,54$,

tem-se:

$$D_{pa} = 0,20 \text{ cm} .$$

A4.2- Porosidade do leito catalítico

A porosidade do leito catalítico é dada por:

$$\epsilon = 1 - \rho_b / \rho_{le} , \quad (A4.8)$$

com $\rho_b = (m_c + m_d) / V_R , \quad (A4.9)$

$$\rho_{le} = (m_c + m_d) / (V_c + V_d) . \quad (A4.10)$$

Como os valores utilizados experimentalmente são:

$$m_c = 0,5000 \text{ g} ,$$

$$m_d = 2,9143 \text{ g} ,$$

$$V_R = 1,5 \text{ cm}^3 ,$$

e considerando as massas específicas do catalisador (0,93 g/cm³) e do aço inoxidável (7,8 g/cm³), tem-se que:

$$\epsilon = 0,4 .$$