

PRATAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL A ÉTER
ETÍLICO E ETILENO EM ALUMINA"

Este exemplar correpondente á rubrica fôr do
Tese defendida por suscite Santos de Aguiar
e aprovada pela Comissao Julgadora em 25/04/8919

Trinidad

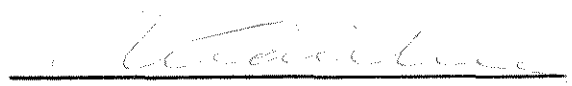
UNICAMP - Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia de Campinas
Engenharia Química

"DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL A ÉTER
ETILICO E ETILENO EM ALUMINA" *mtb*

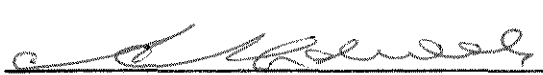
Autor: Arislete Dantas de Aquino *mtb*

Tese submetida à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de
Engenharia de Campinas - UNICAMP como parte dos requisitos neces-
sários para a obtenção do grau de "MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA"

Aprovada por:


Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes
(Orientador)


Prof. Dr. João A. F. R. Pereira


Prof. Dr. Alberto L. de Andrade

Campinas-SP-Brasil
25 janeiro 1989

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUIMICA

"DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL A ÉTER
ETÍLICO E ETILENO EM ALUMINA"

Autor : Arislete Dantas de Aquino

Orientador: Mário de Jesus Mendes *tb*

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA QUIMICA

Campinas-SP-Brasil

Janeiro-1989

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A meus pais e irmãos,
pela dedicação e carinho

Ao Daniel,
pela compreensão e apoio

Agradecimentos

Ao prof^o Dr. Mário de Jesus Mendes, o meu sincero agradecimento pela sua dedicada orientação e auxílio contínuo no desenvolvimento deste trabalho.

A prof^a Maria Teresa Moreira Rodrigues pelo auxílio prestado na utilização dos programas computacionais para a análise dos dados cinéticos.

Aos professores, Roger Josef Zemp e Meuris Gurgel Carlos da Silva do DEQ/UNICAMP pela amizade.

Aos colegas do curso de Pós-Graduação, particularmente Alvimar Ferreira do Nascimento e Daniel Tostes de Oliveira, companheiros de turma, a certeza de que o objetivo comum foi alcançado.

De maneira toda especial, quero, externar aqui, meus agradecimentos ao amigo Marcos de Sousa Neves Cardoso pelo apoio, amizade e colaboração na montagem experimental e aquisição dos dados cinéticos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela ajuda na forma de bolsa concedida.

Ao Centro de Pesquisa da Rhodia (Paulinia-SP), que gentilmente colocou o catalisador usado à disposição.

A Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pela ajuda financeira para a aquisição de alguns equipamentos utilizados neste trabalho.

Finalmente, a todos aqueles que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

ÍNDICE GERAL

	<u>Página</u>
Capítulo 1 - Introdução -----	1
Capítulo 2 - Revisão da Literatura -----	4
2.1 - Introdução -----	5
2.2 - Esquema da reação -----	6
2.3 - Mecanismos das reações de desidratação e intermediários -----	11
2.3.1 - Mecanismo proposto -----	20
Capítulo 3 - Procedimento Experimental -----	22
3.1 - Descrição geral da instalação -----	23
3.2 - Descrição de alguns equipamentos -----	27
3.3 - Sistema de análise -----	45
3.4 - Cálculo dos fatores de correção -----	47
3.5 - Tratamentos físicos e químicos para o ca- talisador e o reagente -----	49
3.6 - Metodologia experimental -----	52
3.7 - Resultados experimentais -----	54
Capítulo 4 - Análise Cinética. Conclusões e Sugestões --	58
4.1 - Introdução -----	59
4.2 - Métodos de análise dos dados cinéticos --	60
4.3 - Tratamento dos dados cinéticos -----	61
4.4 - Determinação dos parâmetros -----	64
4.5 - Resultados da otimização -----	65
4.6 - Conclusões e sugestões -----	75
Anexo 1 - Estabelecimento das equações da taxa -----	78
Anexo 2 - Equação da taxa em função da pressão total ---	89

Anexo 3 - Cálculo das conversões -----	93
Anexo 4 - Avaliação dos dados cinéticos -----	97
Referências Bibliográficas -----	102

Resumo

A reação de desidratação catalítica do etanol sobre alumina é uma das reações de maior interesse industrial, dentro da alcoolquímica e, como tal, tem sido objeto de numerosos trabalhos de pesquisa.

No presente trabalho é proposto um mecanismo geral para a reação de desidratação do etanol a éter etílico e etileno em aluminas, baseado na hipótese da formação de um intermediário comum de superfície, o etóxido, para as duas reações.

A validade do modelo cinético proposto foi verificada a partir de um conjunto de resultados cinéticos, obtidos em um reator tubular integral de leito fixo, através de medidas experimentais de conversão (X) em função do tempo espacial modificado (W/F^0). Estes resultados foram utilizados na otimização dos parâmetros cinéticos, das equações da taxa derivadas do modelo, através de um método de análise integral, obtendo-se um ajuste satisfatório na faixa de temperatura de 250°C a 280°C, bem como, uma significância no comportamento dos parâmetros cinéticos otimizados.

ABSTRACT

The reaction of dehydration of ethanol over alumina is a reaction of major industrial interest in the field of alcohol-chemistry, and has been the subject of numerous research work.

The present work proposes a general mechanism for the dehydration reaction of ethanol to diethyl ether and ethylene, based on the hypotheses of the formation of a common intermediary compound the ethoxide, at the surface of the alumina, for both reactions.

The validity of the proposed kinetic model was verified for a set of kinetic data, obtained in an integral tubular reactor. The measured data were the conversion (X) and the modified space time (W/F_0).

The results were used for the optimization of the kinetical parameters of the reaction rate equation, as derived from the proposed model. The adjustment of the results showed to be satisfactory in the temperature range from 250°C to 280°C, and a significance in the behaviour of the optimized kinetic parameters was also obtained.

1 - INTRODUÇÃO

As reações de desidratação catalítica dos álcoois, embora conhecidas desde o século passado, despertam ainda interesse científico e tecnológico entre os pesquisadores, indicando que alguns aspectos destas reações não podem ser considerados como perfeitamente esclarecidos.

A relação de custo álcool/petróleo e a disponibilidade de matéria-prima, são fatores econômicos que têm influenciado, ao longo do tempo, o desenvolvimento de pesquisas visando a melhoria de tecnologia de processos.

No Brasil, com a implantação do proálcool, o etanol passou a ser usado diretamente como combustível e como matéria-prima para a indústria alcoolquímica, tornando-se uma possível alternativa para a indústria química clássica derivada do petróleo.

Entre os diversos processos alcoolquímicos a desidratação catalítica do etanol à éter etílico e etileno merece uma atenção especial, não só pela importância do etileno como matéria-prima para a indústria petroquímica básica, mas também pela experiência industrial já disponível com este processo.

Os estudos encontrados na literatura a respeito da reação de desidratação do etanol em presença de óxidos metálicos, principalmente aluminas, têm sido realizado de modo mais intenso nas duas últimas décadas com sucesso variável, através de técnicas analíticas precisas, tais como identificação das espécies adsorvidas na superfície do catalisador por espectroscopia de infravermelho e desorção térmica programada dos produtos da reação, além de estudos cinéticos da reação de desidratação geralmente em reatores diferenciais.

Até o presente são contudo poucos os trabalhos existentes na literatura sobre o mecanismo e equação da taxa, da reação de desidratação do etanol sobre alumina, que apresentam ajustes satisfatórios da teoria aos dados experimentais.

Cobo (1), em estudos cinéticos recentes, desenvolveu um mecanismo para esta reação, levando apenas em conta a formação de éter etílico, e obteve uma equação da taxa que ajustou satisfatoriamente seus dados experimentais.

Alguns aspectos são de grande importância no estudo da reação de desidratação do etanol, a saber: o esquema da reação, a estrutura superficial das aluminas, o tipo de intermediário e o mecanismo assumido com sua respectiva equação da taxa.

Com base nas observações existentes na literatura, o presente trabalho tem por objetivos:

- Testar a instalação cinética desenvolvida para a coleta dos dados experimentais;
- Obter um mecanismo generalizado e deduzir as respectivas equações da taxa, para a reação de desidratação do etanol, considerando também a formação do etileno;
- Analisar os resultados experimentais através de um método matemático computacional de otimização integral desenvolvido anteriormente (2) e (3).

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Introdução

A desidratação dos álcoois em fase gasosa sobre catalisadores sólidos é um processo potencialmente interessante para a produção de éteres e olefinas. A transformação consiste na eliminação de um grupo hidroxila e um átomo de hidrogênio a partir de uma simples molécula de álcool, com a formação de uma molécula de olefina e uma de água; sob certas condições esta reação é acompanhada pela eliminação de um grupo hidroxila e um átomo de hidrogênio a partir de duas moléculas distintas de álcool, formando uma molécula de éter e uma molécula de água.

No caso particular do etanol a reação de desidratação em fase gasosa, sobre alumina, leva a formação de éter etílico e/ou etileno e água, podendo ser representada através das seguintes equações independentes:



O número de substâncias que apresentam atividade catalítica apreciável na desidratação dos álcoois é elevado. Entre elas podemos citar: óxidos metálicos, sais minerais, resinas de troca iônica e sulfetos.

Os primeiros estudos relativos à reação de desidratação dos álcoois datam de 1797, quando Bandt, Deiman, Paets e Laurenburch (4) descobriram a ação desidratante da alumina sobre os álcoois e introduziram o nome "olefina", que até hoje é usado com

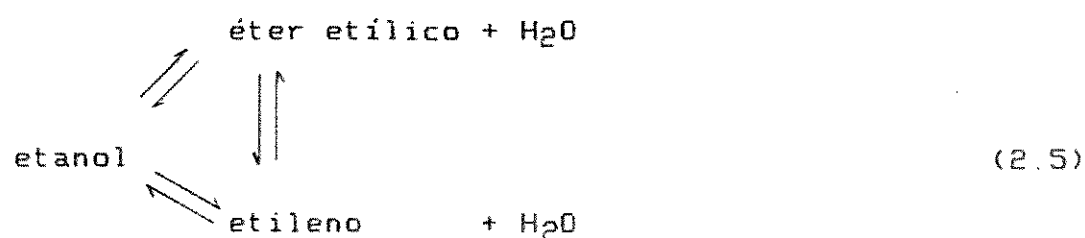
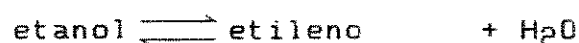
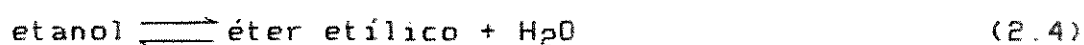
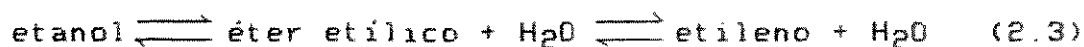
sucesso para os compostos que contêm carbono insaturado (dupla ligação).

Grigorief (1901) redescobriu a ação catalítica desidratante das aluminas sobre os álcoois. Isso induziu Ipatief (1904) e Sabatier, Senderens e Mailhe (4) a estudar sistematicamente a reação de desidratação de vários álcoois, nos primeiros dez anos deste século.

Dentre os resultados apresentados por estes pesquisadores cabe evidenciar o possível equilíbrio químico, observado por Ipatief, Pease e Yung (5) para a reação (2.1).

2.2 Esquema da reação

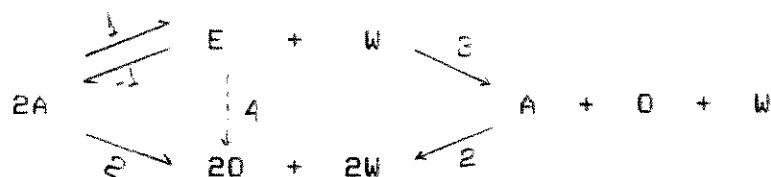
Um aspecto importante a ser considerado na cinética da reação de desidratação catalítica do etanol em alumina com a formação de éter etílico, etileno e água é o fato dessa reação poder ser interpretada pela ocorrência, alternativamente, em etapas consecutivas (2.3), paralelas (2.4) e paralelas-consecutivas (2.5), (6).



Ipatieff(1904) mostrou-se favorável ao esquema consecutivo, com base na formação de um intermediário do tipo alcóxido superficial. Pease e Yung(1924), por outro lado, sugeriram efetivamente o esquema paralelo (6).

Pelo fato de alguns dados experimentais encontrados na literatura não serem explicados satisfatoriamente pelos esquemas paralelo ou consecutivo, Whitmore(1932), adotou um caminho diferente, baseado na formação de um intermediário, do tipo íon carbônio, na superfície do catalisador e defendeu o esquema paralelo-consecutivo (6).

Posteriormente, Balaceanu e Yungers (1951) estudando a reação de desidratação do metanol e do etanol a temperaturas em torno de 200°C, propuseram um esquema paralelo-consecutivo,



onde: A, E, O e W representam respectivamente uma molécula de álcool, éter, olefina e água.

Os autores observaram que nesta temperatura a formação de éter - etapas (1/-1) - é uma reação primária, com possível equilíbrio químico, enquanto que para todas as outras etapas, sob as condições normalmente usadas o equilíbrio é deslocado para o lado direito.

De acordo com este esquema, a olefina pode ser formada como produto secundário com a regeneração do álcool - etapa (3) -, ou ainda diretamente como produto primário a temperaturas

mais elevadas - etapa (2). A altas temperaturas, a etapa (4) não pode ser desprezada.

A existência de um máximo na curva de concentração de éter em função da temperatura ou do tempo de residência, conforme a figura 2.1, indica a presença de uma reação consecutiva com o éter sendo o produto primário. Dependendo da temperatura, o éter pode reagir formando olefina, tanto através da sua desidratação, etapa (4), ou da regeneração do álcool, etapa (3). A falta de um período de indução nas curvas de tempo da olefina indicam a ocorrência de uma reação paralela direta a altas temperaturas (7).

Isagulyants e colaboradores (1964) consideraram o mesmo esquema para a desidratação do etanol, assumindo entretanto que a formação da olefina ocorre como produto secundário da eliminação de água a partir do éter, inclusive a baixas temperaturas (7).

Knözinger e Khöne (8) mostraram-se favoráveis ao esquema proposto por Balaceanu e Jungers, descrito acima, para as reações de desidratação dos álcoois primários (metanol até hexanol) em γ - Al_2O_3 , na faixa de temperatura entre 120° e 310°C. Nessa faixa de temperatura o metanol produz apenas éter e água, enquanto os outros álcoois restantes produzem éter, olefina e água.

Knözinger (9) observou que os álcoois primários não ramificados, contendo até seis átomos de carbono, se comportam da mesma maneira que o etanol, obedecendo as etapas de (1) a (4) como descritas anteriormente.

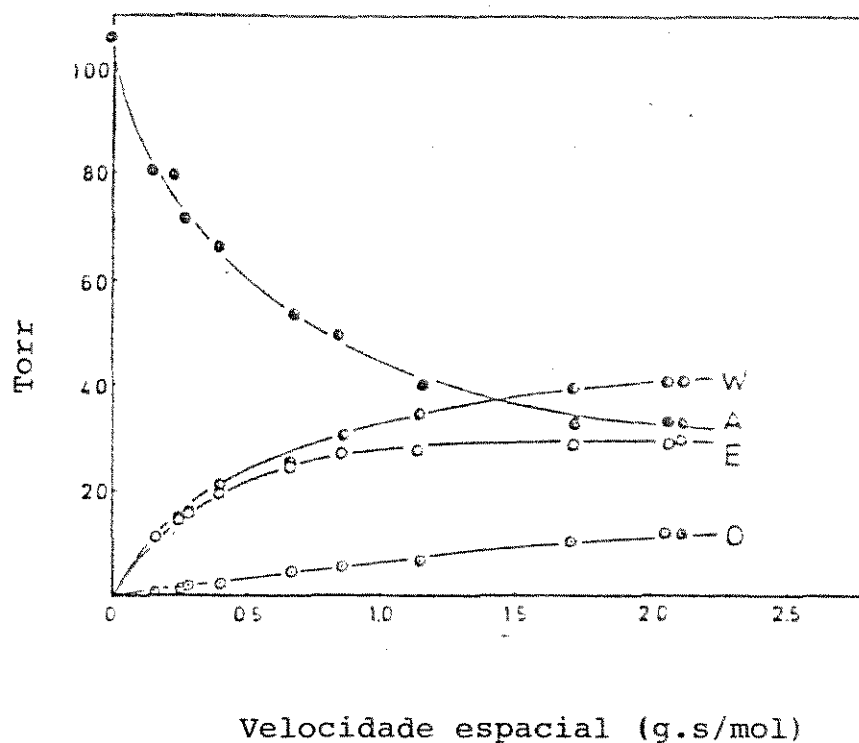
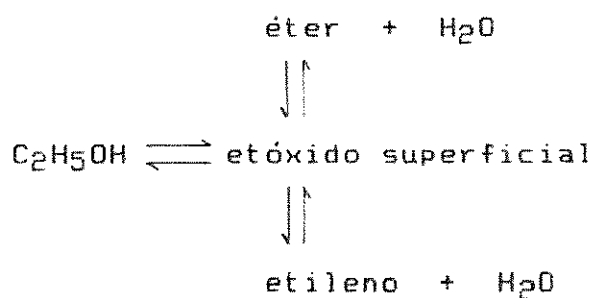


Figura 2.1 Isotherma de conversão para a desidratação do etanol em alumina a 256°C (7).

Solomon, Bliss e Butt (10), usando um reator de reciclo na faixa de temperatura entre 220° e 374°C, com alimentação de álcool e éter, atentaram para o aspecto de que as reações globais ocorrem simultaneamente (formação de éter e etileno). A formação de éter predomina a baixas temperaturas enquanto a formação de

etileno a altas temperaturas. Como resultado os autores propuseram uma combinação das etapas paralelas e consecutivas.

O esquema reacional considerado neste trabalho foi apresentado recentemente por Cobo (1), evidenciando características de um esquema paralelo-consecutivo, a partir de um intermediário do tipo etóxido superficial.



A diferença existente entre este esquema e os anteriores é o fato de tanto o éter como o etileno serem imediatamente desorvidos.

2.3 Mecanismo das Reações e Intermediários

A maior parte dos álcoois sofre desidratação sobre alumina, produzindo éteres, olefinas e água.

Apesar destas reações serem muito bem estudadas, seus mecanismos não são considerados como completamente esclarecidos. No caso particular da reação de desidratação do etanol sobre γ -alumina, diversas proposições mecanicistas têm sido apresentadas, diferindo quanto ao tipo de composto intermediário que é formado sobre a superfície do catalisador, a natureza dos sítios ativos, e ao tipo de interação química existente entre o catalisador e as moléculas reagentes, ou seja, o estágio elementar da ação catalítica.

Com relação ao tipo de intermediário, os mecanismos propostos na literatura podem ser classificados em:

- íons carbônio;
- alcóxidos de alumínio superficial;
- álcoois adsorvidos na superfície através de ligações de hidrogênio;
- estruturas carboxilatos.

O mecanismo iônico, proposto por Bremner, Dowden e Brey e Krieger (11) para explicar a desidratação dos álcoois em superfícies sólidas, tem como base os conceitos de Whitmore, com a formação de um intermediário clássico, "íons carbônio", ($C_2H_5^+$), similar ao considerado para as reações de desidratação em fase líquida em meio ácido.

O equilíbrio para a desidratação pode ser representado pelo esquema seguinte, com o íon carbônio sendo o intermediário comum:

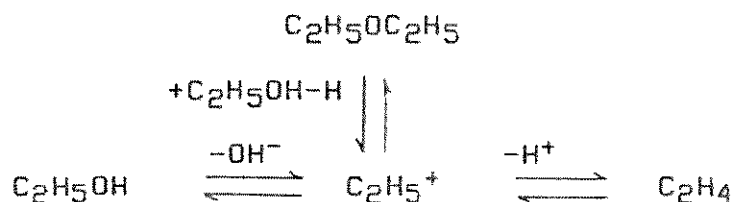


Figura 2.2- Mecanismo proposto por Brey e Krieger para a desidratação do etanol (7).

Neste mecanismo os autores consideram a adição de um próton da superfície à molécula de álcool na etapa de adsorção como sendo a etapa determinante da taxa na desidratação do etanol em alumina. Esta consideração entretanto não concorda com o conceito do mecanismo do tipo íon carbônio, já que neste caso a etapa determinante é a formação do íon carbônio. Winfield (1960) explicou esse processo através da formação de uma ligação do tipo hidrogênio mais ou menos polarizada (7).

Notari (11), por sua vez, descartou este mecanismo, com base em evidências experimentais obtidas a partir de reações com álcoois primários, secundários e terciários. Ele observou que a formação de íons carbônio se dá apenas para poucos álcoois primários e secundários, não ocorrendo para os álcoois terciários. Esta observação, contudo, contraria a analogia observada por Pines e Manassen (12), entre a desidratação dos álcoois em alumina e as reações de eliminação em solução.

Em oposição aos mecanismos iônicos, Senderes (1907), Ipatieff (1936) e por último Topchieva e colaboradores (1957), a

partir de dados cinéticos experimentais e de argumentos mecanicistas, propuseram que a reação de desidratação dos álcoois primários sobre alumina ocorre através da formação de um complexo de adsorção ligado covalentemente, do tipo alcóxido superficial, e que este é o intermediário comum para a produção de éter e etileno (7).

Topchieva (13) considerou como sítios ativos na superfície da alumina apenas os grupos hidroxilas ligados aos átomos de alumínio ($>\text{Al}-\text{OH}$) e o complexo superficial como sendo do tipo ($>\text{Al}-\text{OC}_2\text{H}_5$). Com base nas hipóteses acima, o mecanismo apresentado para a desidratação do etanol a éter etílico e etileno é o indicado na figura 2.3.

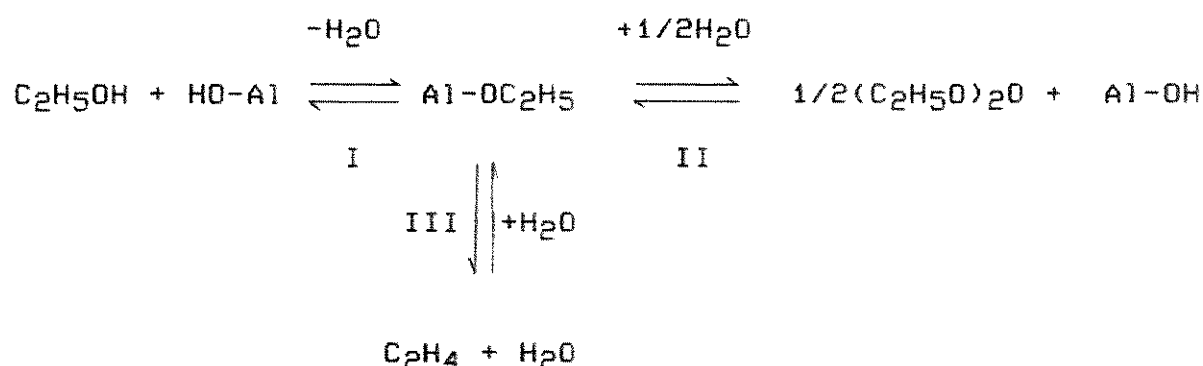


Figura 2.3- Mecanismo proposto por Topchieva para a desidratação do etanol em alumina (13)

A etapa básica deste mecanismo consiste na interação das moléculas reagentes (etanol ou éter etílico) com os sítios ativos da alumina, acompanhada pela formação do etóxido. Com o aumento da temperatura, o etóxido se decompõe de forma irreversível para formar etileno, enquanto que a formação de éter, por sua vez, ocorre reversivelmente pela condensação de dois grupos etó-

xidos adjacentes, com a recuperação dos sítios.

Com base no esquema proposto, a conversão máxima de etanol a éter etílico e etileno pode ser explicada em função do tempo de contato. Para pequeno tempo de contato, o equilíbrio entre as etapas (I) e (II) não é obtido e a reação segue em direção a formação de éter. Quando o equilíbrio é aproximado a conversão de éter alcança um valor máximo. Por outro lado, quando o tempo de contato é aumentado o etileno deve ser formado na etapa irreversível (III); a concentração do composto superficial tende a se deslocar e para ser mantida no equilíbrio uma fração do etanol e/ou éter presentes na fase gasosa é consumida. Esta suposição explica facilmente o constante decréscimo nas concentrações de etanol e éter etílico com o aumento do tempo de contato.

Como se pode ver, a única semelhança entre os dois mecanismos apresentados anteriormente é o envolvimento de apenas um tipo de sítio ($>Al-OH$) nas reações de desidratação, ou seja, estes mecanismos não contemplam a possível existência de outros tipos de sítios na superfície da alumina.

Nos últimos anos, utilizando métodos de espectroscopia de infravermelho para o estudo da estrutura molecular do etanol quimisorvido em alumina, Arai (1967), Naito (1969), Knözinger (1967), Treibmann (1966) e Uvarov (1963) identificaram efetivamente o composto superficial na alumina como sendo o etóxido ($C_2H_5O-Al<$), a partir de comparações entre os "espectros das fases adsorvidas" com aqueles dos respectivos alcóxidos sólidos.

A semelhança entre a quimisorção do etanol e do éter etílico na alumina foi comprovada por Arai e colaboradores (14), a partir de estudos da desorção térmica dos compostos de superfície obtidos pela adsorção de etanol e éter etílico em alumina,

como mostra a figura 2.4.

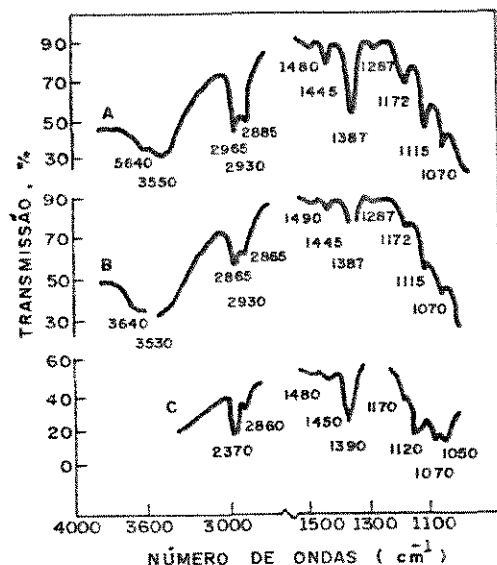


Figura 2.4 - Espectro de infravermelho:

- (A) do etanol adsorvido em alumina a 70°C;
- (B) do éter etílico adsorvido em alumina a 130°C por 2 horas;
- (C) do etóxido de alumínio (referência) dado por Greenler.

A baixas temperaturas é observada a formação de uma camada de moléculas de etanol adsorvidas fisicamente por ligações de hidrogênio, a qual é totalmente removida por vácuo a 70°C durante 2 horas. Após prolongado vácuo, observa-se a formação de espécies etóxidos superficiais, adsorvidos irreversivelmente a partir da quimisorção do etanol, espectro (A), semelhante ao espectro do etóxido de alumínio sólido (C) tomado como referência.

No que diz respeito à quimisorção do éter etílico em alumina, os autores observaram que a temperaturas abaixo de 100°C ocorre a formação de um complexo de adsorção do tipo $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{OAl}\text{K}$, e que a temperaturas acima de 100°C a adsorção do éter ocorre dissociativamente, com a formação de uma espécie do tipo etóxido-espectro (B) da figura 2.4.

Treibmann (1966) realizou também estudos envolvendo reações de deslocamento e concluiu que a formação do alcóxido pela adsorção dissociativa do etanol envolve íons alumínio coordenados incompletamente na superfície da alumina (9).

No ano seguinte, Kagel (15) chegou a mesma conclusão com base em análises residuais de gases após a adsorção por espectrometria de massa.

Tamaru e colaboradores (1969) apresentaram resultados experimentais de estudos da desorção térmica, por observações de espectroscopia de infravermelho das espécies adsorvidas durante a desidratação de etanol e iso-propanol, que mais uma vez comprovam o mecanismo envolvendo o intermediário alcóxido (7).

Embora considerado como o mecanismo mais provável para a reação de desidratação do etanol, a formação da olefina pela dissociação do etóxido tem sido rejeitada por alguns autores: Knözinger (1967), Beranek e Kraus (1960) e Missono e colaboradores (1964).

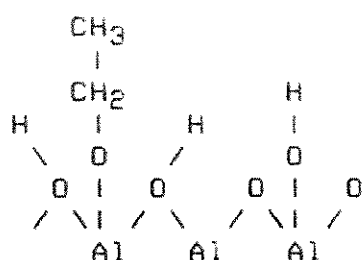
Pines e Manassen (12), ao descartarem a hipótese do mecanismo iônico na desidratação do etanol, descreveram a formação do etileno de uma maneira concertada, onde o hidrogênio metílico do etóxido superficial é abstraído pelo íon óxido adjacente ao mesmo tempo que a ligação C-O do etóxido é rompida, existindo dessa forma um forte paralelismo entre as reações de eliminação

em solução e a desidratação dos álcoois sobre alumina.

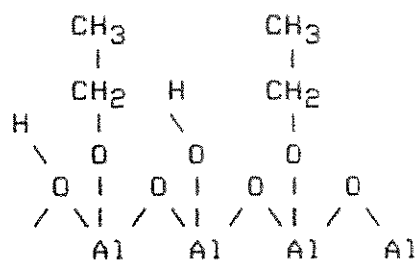
A alumina deve rodear as moléculas de álcool fornecendo os sítios ácidos (Al) para agirem como doadores de prótons e os sítios básicos (O^-) como receptores de prótons. Dessa forma a alumina parece atuar como agente de solvatação e pode ser considerada como pseudo solvente para as reações de desidratação.

Com base nestas observações e também na hipótese de que o etóxido superficial é o intermediário comum para a formação de etileno a partir de etanol ou éter etílico, Arai derivou um mecanismo para estas reações, combinando as hipóteses básicas de Pines e Topchieva.

O esquema de reação proposto por Arai para a decomposição do etóxido sobre alumina é apresentado na figura 2.5.

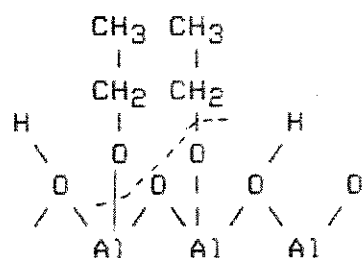


(adsorção dissociativa)

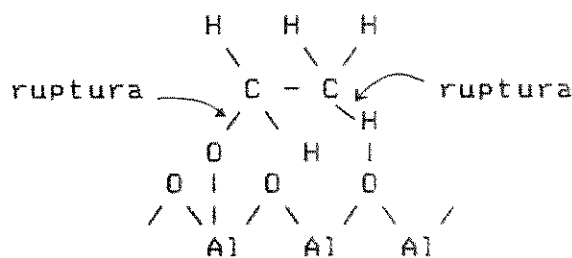


(formação do etanol)

mecanismo concertado



(formação de éter)



(formação de etileno)

Figura 2.5 - Esquema de reação para a desorção do etóxido superficial sobre o catalisador de alumina de acordo com Arai (14).

O mecanismo proposto por Arai foi adaptado recentemente por Cobo (1) visando a obtenção de uma equação da taxa para a reação de desidratação do etanol a éter etílico em alumina. Tal modelo é considerado também no presente trabalho, na tentativa de obtenção de equações generalizadas da taxa de reação para a desidratação do etanol que leve em conta a formação de ambos os produtos, ou seja, éter etílico e etileno.

O teste de validade de tais mecanismos deve ser feito a partir de resultados experimentais, para uma faixa suficientemente ampla das variáveis envolvidas na reação (temperatura, velocidade espacial e composição da mistura).

Dando continuidade aos estudos de adsorção dos álcoois, etanol, metanol, n-propanol e n-butanol, em alumina, diversos autores observaram a existência de estruturas carboxilatos originadas pela oxidação dos álcoois através dos íons oxigênio presentes na superfície da γ -alumina.

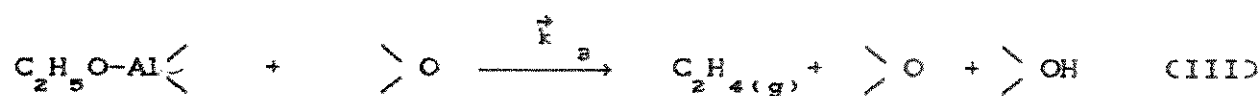
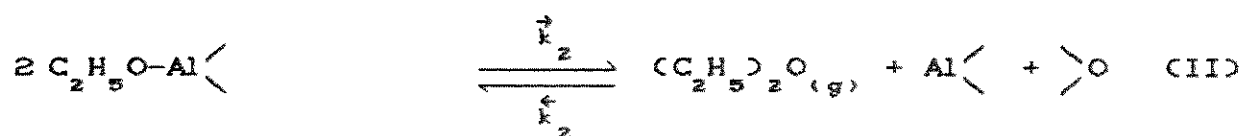
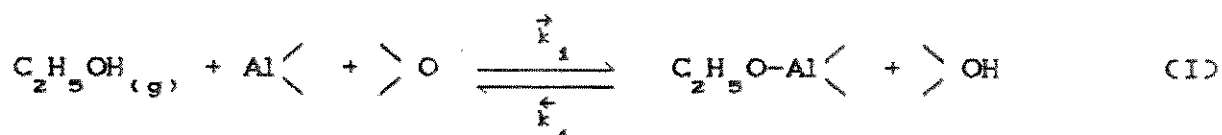
É conhecido que existe uma dependência da temperatura na adsorção de tais álcoois, sendo que Kagel (15) evidenciou a existência de espécies carboxilatos e de alcóxidos quimisorvidos na faixa de temperatura de 150°C a 430°C. Acima de 430°C somente existem espécies carboxilatos quimisorvidas as quais se decompõem a temperaturas superiores a 500°C.

Tendo em vista a alta estabilidade térmica destas espécies, não se pode, segundo um consenso geral, considerá-las importantes como intermediários para as reações de desidratação do etanol até 250°C.

2.4 Mecanismo proposto e equações cinéticas da taxa de reação

O mecanismo de reação proposto para descrever a cinética da desidratação do etanol a éter etílico e etileno sobre alumina, com a presença de água na alimentação, foi elaborado a partir de um modelo simplificado da estrutura da superfície da alumina, que prevê a existência de grupos (Al , O^- e OH), interconvertíveis pelo processo de hidratação-desidratação e dos resultados obtidos por Arai (14) e Cobo (1).

O esquema reacional proposto está baseado na hipótese de que a espécie etóxido é o intermediário comum para as duas reações. Sendo assim, deve-se acrescentar às etapas de (I) a (III) apresentadas por Cobo, uma quarta etapa (IV) onde a formação de etileno deve ser considerada. O mecanismo resultante é composto pelas seguintes reações elementares:



A reação (I) representa a formação do etóxido de superfície, com o envolvimento de um sítio de natureza ácida represen-

tado por (A)), e um sítio de natureza básica representado por (D). Como se pode ver as reações (II), (III) e (IV) representam respectivamente a formação de éter etílico, etileno e água.

A partir deste mecanismo será desenvolvido um modelo cinético que conduzirá as seguintes equações:

$$r_{II} = \frac{k_{-II} \cdot P_{EtOH}^2 \left(1 - \frac{P_{Eter} \cdot P_{H_2O}}{K \cdot P_{EtOH}^2} \right)}{\left(P_{EtOH} + m \cdot P_{H_2O} + n \cdot P_{H_2O}^{1/2} \right)^2} \quad (2.6)$$

e

$$r_{III} = \frac{K_{III} \cdot P_{H_2O}^{1/2} \cdot P_{EtOH}}{\left(P_{EtOH} + m \cdot P_{H_2O} + n \cdot P_{H_2O}^{1/2} \right)^2} \quad (2.7)$$

onde k_1 , k_2 , m e n são os parâmetros cinéticos das equações e K a constante de equilíbrio para a reação, determinada anteriormente por Cobo (1).

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Descrição geral da instalação

A figura 3.1 apresenta o esquema da montagem usada na determinação experimental dos dados cinéticos da reação de desidratação catalítica do etanol a éter etílico e etileno.

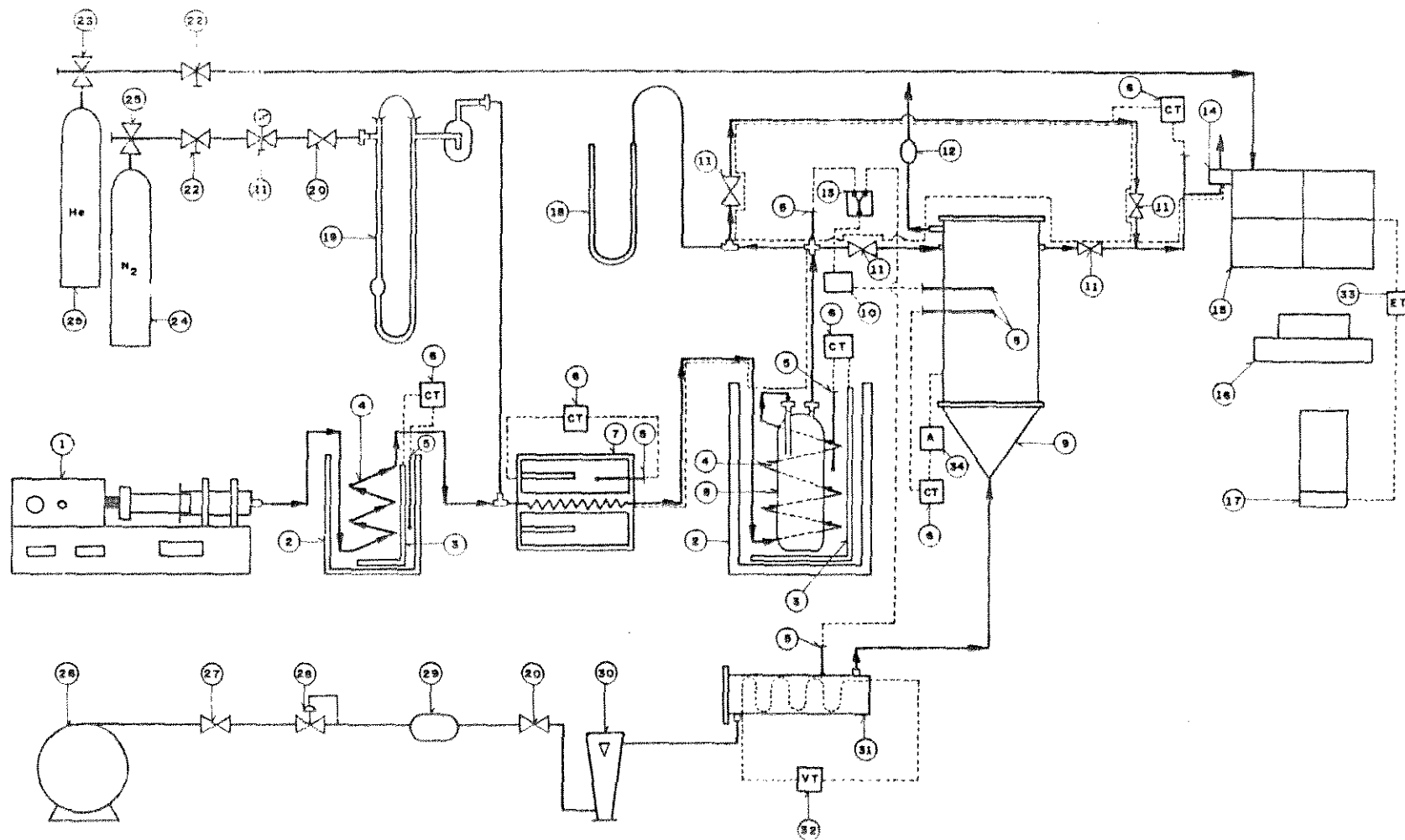
O etanol líquido é admitido no sistema por meio de uma bomba de infusão (1) do tipo BI-900 da IMBRACRIOS e passa por uma serpentina de preaquecimento (4) submersa em um banho de óleo de silicone aquecido por uma resistência elétrica de imersão (3) e isolado termicamente por mantas de lã de rocha revestidas por chapas de alumínio, com espessura de 0.5 mm.

O etanol preaquecido percorre uma linha em aço inoxidável 316 com diâmetro externo de 1/8", aquecida por uma resistência elétrica de constantan (revestida internamente e externamente com fibra de vidro envolto no tubo de aço e o isolamento térmico feito por fitas de amianto de 3 cm de largura por 1 mm de espessura), indo de encontro a uma corrente de nitrogênio.

O nitrogênio U da OXIGÊNIO DO BRASIL é fornecido ao sistema através de um cilindro comercial (24). A pressão e a vazão de nitrogênio na linha são controladas pelas válvulas (20) e (21) e a vazão volumétrica é indicada por um medidor capilar de vazão (19) previamente calibrado.

A mistura, etanol-água e nitrogênio, atravessa o vaporizador (7) e já no estado gasoso segue para o misturador (8) passando primeiro por uma serpentina de preaquecimento, ambos submersos em um banho com características idênticas ao primeiro, mas operando a temperaturas mais elevadas.

Após passar pelo misturador, a corrente gasosa pode seguir diretamente ao reator, que se encontra imerso em um banho termostático de areia (9) e deste ao sistema de análise (15) ou



- | | | |
|-----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 1 - BOMBA LUBRIFICADORA | 13 - CHAVE SELETORA DE DUAS POSIÇÕES | 25 - CILINDRO COM HÉLIO |
| 2 - BANHO COM ÓLEO DE SILICONE | 14 - VÁLVULA DE AMOSTRAGEM | 26 - COMPRESSOR |
| 3 - RESISTÊNCIAS ELÉTRICAS | 15 - CRONÔGRAFO A GÁS | 27 - VÁLVULA BLOCO |
| 4 - SERPENTINA DE PRÉ-AQUECIMENTO | 16 - REGISTRADOR POTENCIOMÉTRICO | 28 - FILTRO REGULADOR DE PRESSÃO |
| 5 - TERMOPARES | 17 - INTEGRADOR | 29 - FILTRO DE ÓLEO |
| 6 - CONTROLADORES DE TEMPERATURA | 18 - MANÔMETRO EM U | 30 - ROTÂMETRO |
| 7 - VAPORIZADOR | 19 - MANÔMETRO DIFERENCIAL | 31 - PRÉ-AQUECEDOR |
| 8 - MISTURADOR (EXPANSOR) | 20 - VÁLVULA AGULHA | 32 - VARIADOR DE TENSÃO |
| 9 - BANHO TERMOSTÁTICO | 21 - VÁLVULA REGULADORA DE PRESSÃO | 33 - ESTABILIZADOR DE TENSÃO |
| 10 - POTENCIÔMETRO | 22 - VÁLVULA ESFERA | 34 - AMPERÍMETRO |
| 11 - VÁLVULA ABRE-FECHA | 23 - VÁLVULA PARA CILINDRO | |
| 12 - CICLONE (SEPARADOR DE APEIA) | 24 - CILINDRO COM NITROGÊNIO | |

Figura 3.1 - Esquema da instalação cinética

por meio de válvulas (11) ser desviado ao sistema de análise sem passar pelo reator.

A leitura de pressão à entrada do reator é feita por meio de um manômetro diferencial de tubo em "U" aberto (18).

O sistema de controle da temperatura e medida da potência elétrica fornecida às resistências para o aquecimento, é composto por minicontroladores de temperatura (6) do tipo PID 6000D, voltímetros (35) e amperímetros (34) fabricados pela ENGR0, com escalas de 0 a 150 V e de 0 a 15 A, respectivamente.

O variador de tensão (32) é especificado como do tipo M-2407, com entrada de 220 V; 7,5 A e potência de 1800 W, fabricado pela AUJE INDUSTRIA ELETRO ELETRÔNICA LTDA.

A medida de temperatura ao longo de todo o sistema é feita através de pares termoelétricos (5) do tipo J, ferro-constantan, com diâmetro externo de 1 mm, fabricados pela ECIL S.A. Dois destes pares estão conectados a uma chave seletora de duas posições e esta a um potenciômetro portátil (10) tipo 44228, da SULLIVAN e o restante dos pares são ligados diretamente aos minicontroladores de temperatura.

O valor da força eletromotriz, medida no potenciômetro, é convertido diretamente em temperatura (°C), através de tabelas apropriadas, IPTS 68, fornecidas pelo fabricante.

O banho termostático do reator, utiliza ar comprimido proveniente do compressor (26), para fluidizar o leito de areia nele contido. Os controles de vazão e pressão do ar são feitos por uma válvula globo (27) e por um filtro regulador de pressão com retentor de umidade (28) fabricado pela NORGREN. As gotas de óleo que porventura são arrastadas do compressor para a corrente de ar, são retidas por um filtro de óleo (29).

A vazão volumétrica do ar necessário à fluidização é controlada por uma válvula agulha (20) e medida por um rotâmetro (30), com escala de 10 a 100 Nl/min, fabricado pela OMEL, antes de ser enviado ao pré-aquecedor e deste ao banho termostático.

Após percorrer o banho termostático, a corrente de ar passa por um separador de sólidos (12) onde as partículas finas de areia arrastadas ficam retidas e retornam ao banho, enquanto o ar segue em direção à atmosfera. A figura 3.2 apresenta uma visão geral da instalação experimental.

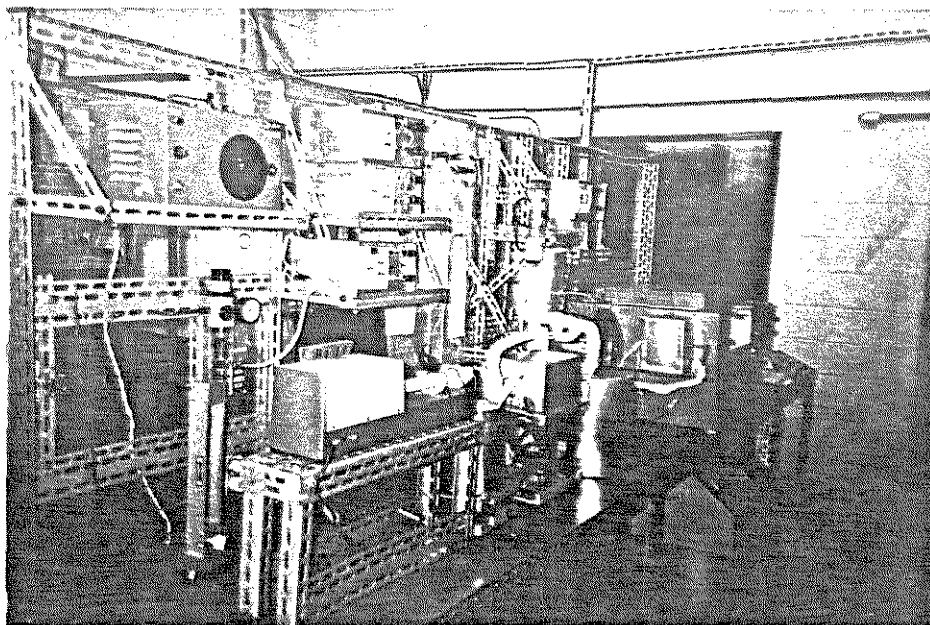


Figura 3.2 - Aspecto geral da instalação experimental

3.2 Descrição de alguns equipamentos

a) Misturador

O misturador é formado por um recipiente de vidro pirex com comprimento de 130 mm e diâmetro de 60 mm. Na extremidade superior do recipiente encontram-se dois ramos de um tubo também de vidro, com diâmetro de 7 mm e comprimento de 27 mm onde são feitas a entrada e saída da mistura gasosa, como mostra a figura 3.3.

A função do misturador é promover uma homogeneização da mistura etanol-água com nitrogênio, de modo que, à entrada do reator os componentes da mistura tenham concentrações constantes.

b) Medidor capilar de vazão

O medidor capilar de vazão, como mostra a figura 3.4, é constituído por um capilar de vidro com diâmetro interno de 0,5 mm e comprimento de 50 mm fixado a dois ramos de um manômetro diferencial em "U" também de vidro, por meio de juntas esféricas esmerilhadas e pinças especiais de metal.

Óleo de silicone é utilizado como fluido manométrico para indicar a diferença de pressão que é obtida quando variamos a vazão volumétrica de nitrogênio.

A saída do medidor está ligada a um recipiente de vidro com diâmetro e comprimento de 60 mm, que impede a passagem do fluido manométrico para o sistema, caso exista uma excessiva vazão de gás.

As uniões existentes entre o tubo de aço da linha e o tubo de vidro à entrada e saída do manômetro, bem como todas as uniões do mesmo tipo encontradas na montagem, são feitas com uma

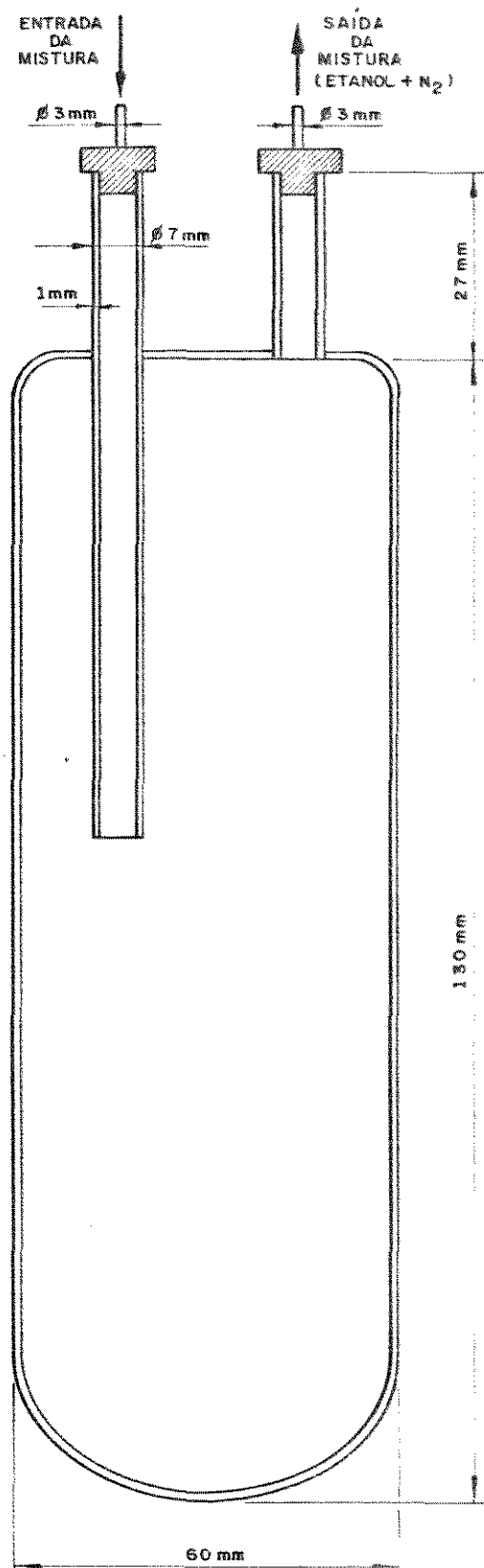


Figura 3.3 - Misturador.

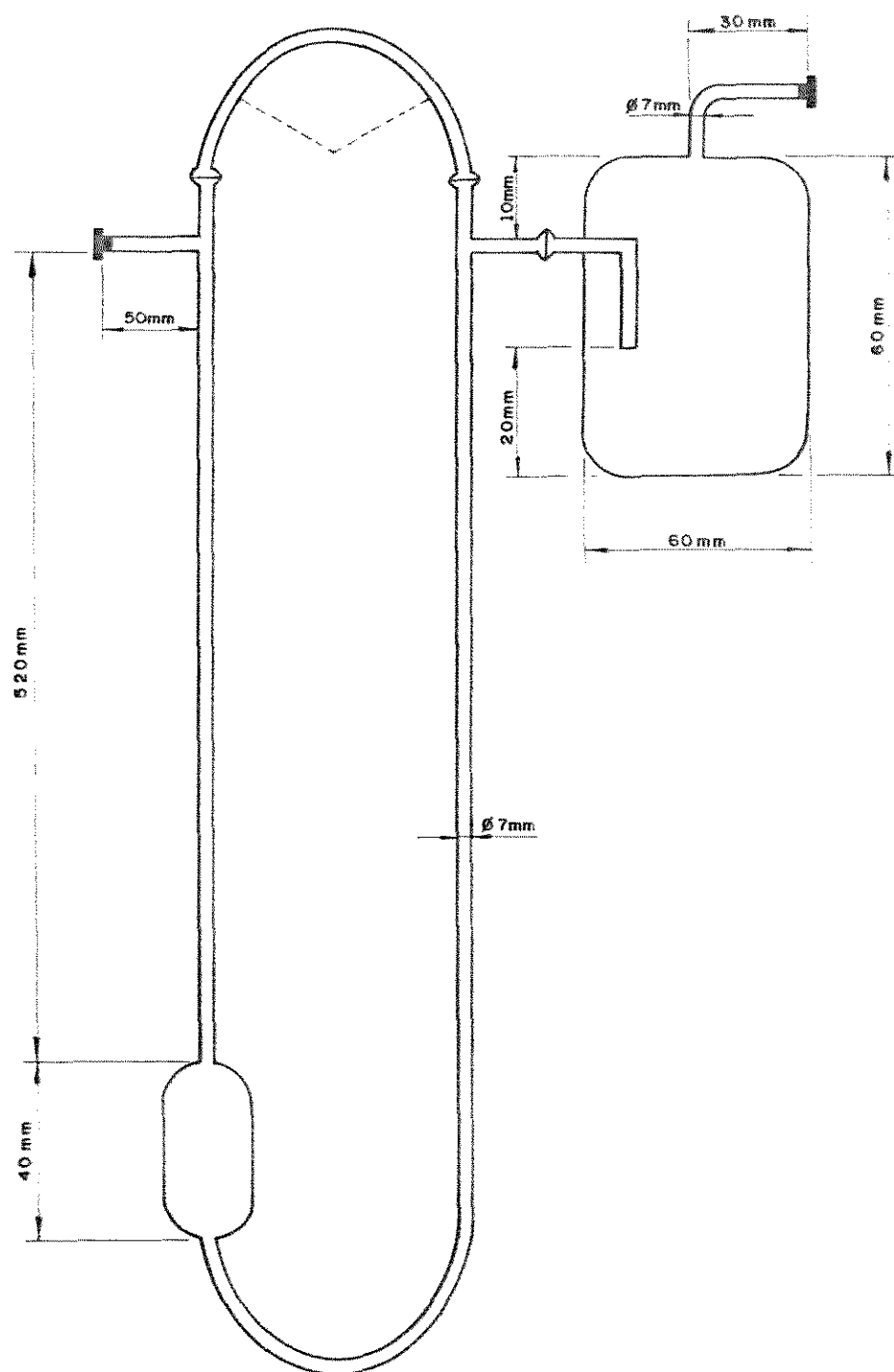


Figura 3.4 - Medidor capilar de vazão.

peça de borracha viton

O diâmetro e o comprimento do capilar adequado as condições experimentais deste trabalho foram estimados por Cobo (1), a partir de resultados obtidos por Haines com calibrações feitas com ar em capilares semelhantes.

As correções na vazão de ar para o gás desejado foram obtidas segundo a correlação:

$$Q_{ar} = Q_{gás} \frac{\mu_{ar}}{\mu_{gás}},$$

onde:

Q_{ar} e $Q_{gás}$ - são as vazões volumétricas do ar e do gás em ml/seg e

$\mu_{ar}, \mu_{gás}$ - são as viscosidades do ar e do gás em dina/cm².

Através de curvas de calibração construídas por Haines (16), figura 3.5, utilizando água como fluido manométrico, chega-se a conclusão que o desnível no manômetro é uma função do fluido manométrico empregado. Os dados obtidos para a água nas correlações de Haines foram igualmente corrigidos com a massa específica do fluido manométrico usado, óleo de silicone, com massa específica de 0,92 g/cm³.

A calibração do medidor capilar de vazão usado neste trabalho tem início com a passagem dos gases pelo medidor, linha e misturador a partir de onde a corrente gasosa é enviada para o reator ou segue diretamente até a saída da válvula de amostragem, onde o fluxo de gás é então medido com o auxílio de um fluxímetro de filme e de um cronômetro.

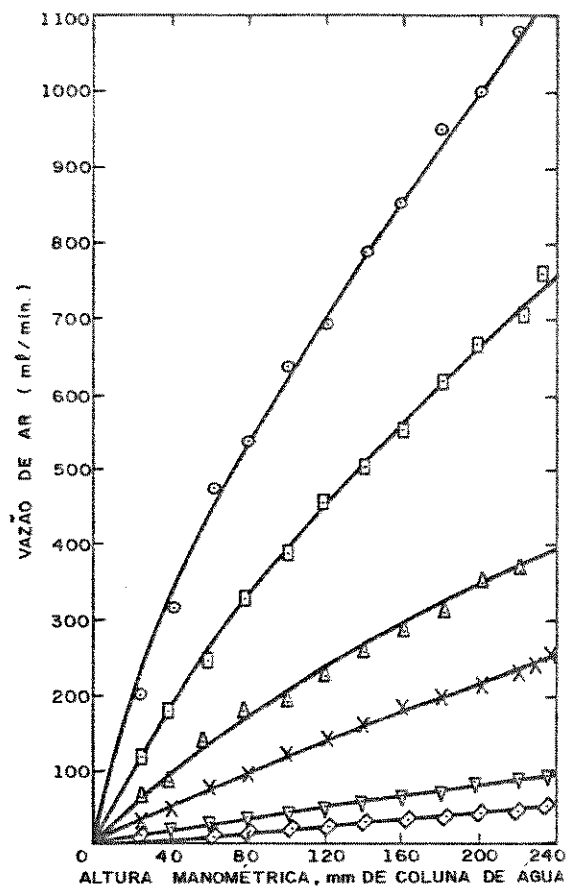


Figura 3.5 - Calibração de capilares de precisão segundo Haines

(16)

	L	D.I.
○	38 mm	0,74 mm
□	74 mm	0,74 mm
Δ	35 mm	0,51 mm
X	76 mm	0,51 mm
▽	37 mm	0,33 mm
◇	74 mm	0,38 mm

Dimensões do capilar.

A curva resultante da calibração, representando a vazão volumétrica de nitrogênio, Q_{N_2} , em função do desnível do fluido manométrico, ΔH , para a temperatura de 25°C e pressão de $0,95$ atm, está representada na figura 3.6.

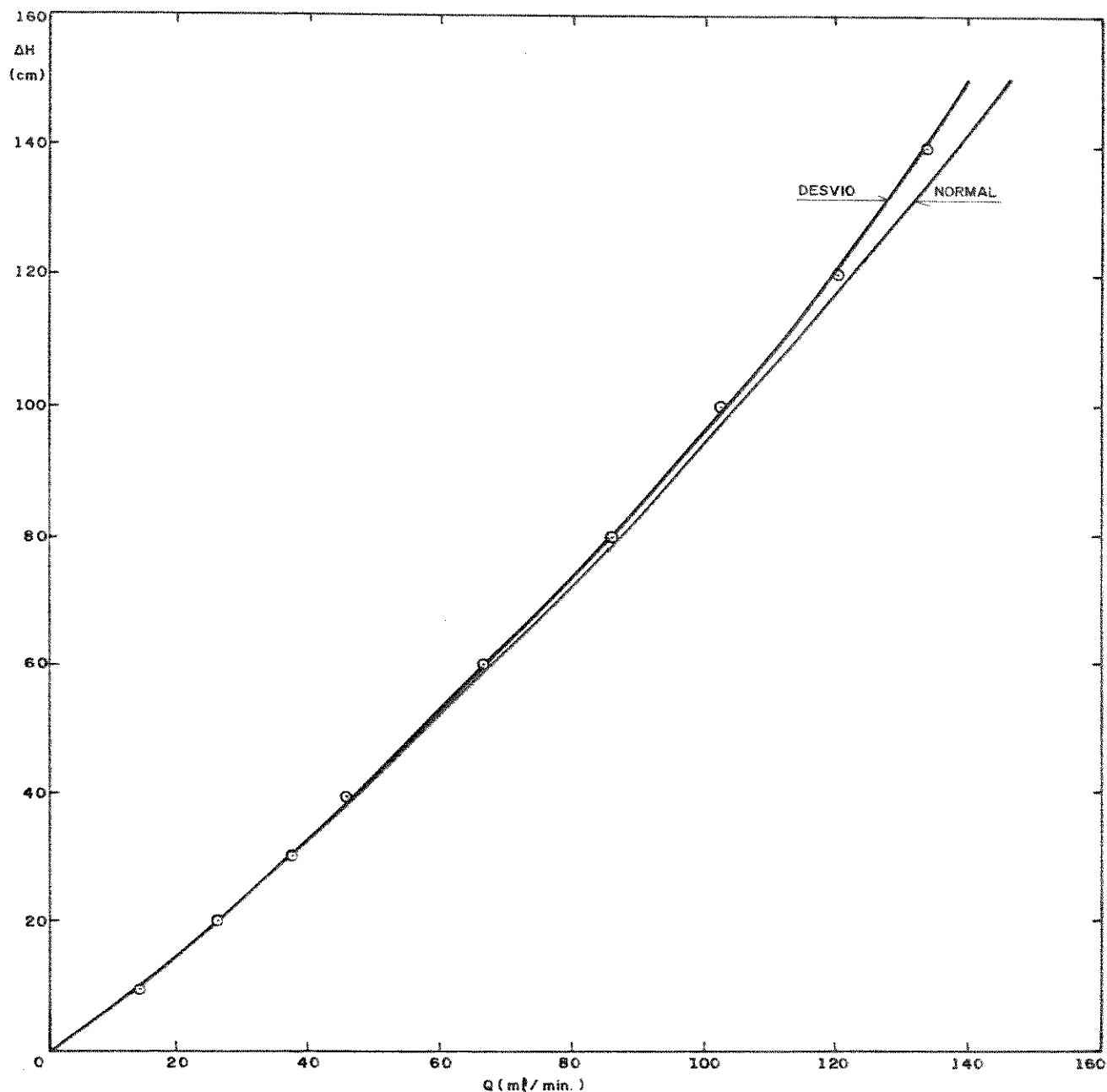


Figura 3.6 - Curva de calibração - medidor capilar de vazão.

A figura 3.7 apresenta uma visão geral do sistema de medida da vazão de N_2 (A) e tomada de pressão à entrada do reator (B).

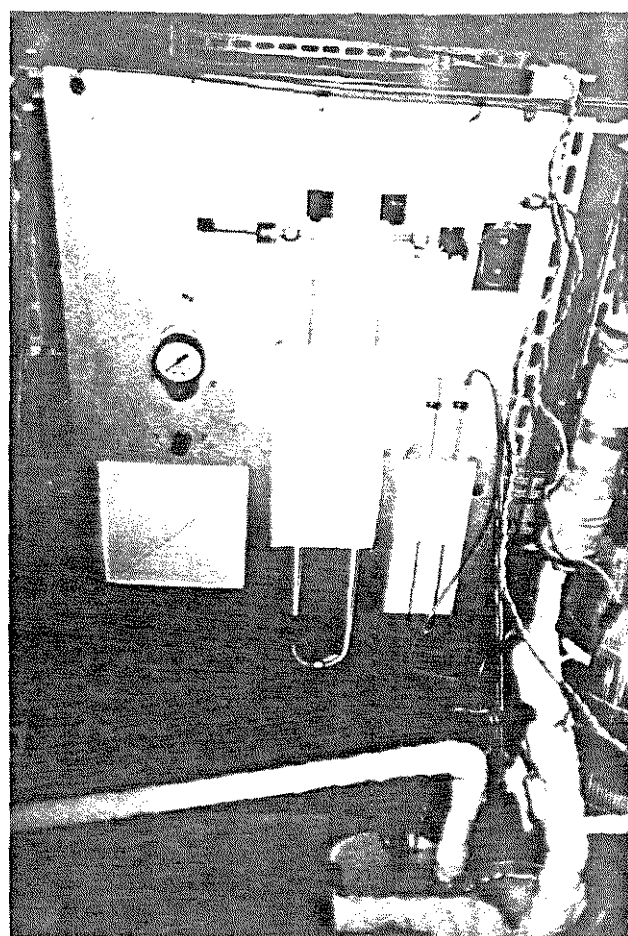


Figura 3.7 Sistema de medida da vazão de N_2 (A) e tomada de pressão à entrada do reator (B).

c) Reator

O reator usado neste trabalho é constituído basicamente por uma serpentina de preaquecimento de um tubo de aço inoxidável 304, com diâmetro externo de 1/8", ligada na parte inferior de um tubo com diâmetro externo de 5/16" e 120 mm de comprimento, por meio de conexões apropriadas, como mostra a figura 3.8

A serpentina tem por finalidade conduzir a alimentação ao reator, além de aumentar o tempo de contato entre a mistura reagente e o banho termostático de areia, a fim de que esta alcance temperaturas bem próximas às da reação.

Nas extremidades do tubo de 5/16" encontram-se placas porosas de cobre sinterizado que tem por função suportar o leito catalítico, evitar o arraste e a dispersão das partículas de catalisador para a corrente gasosa e desta para o sistema de análise.

As conexões usadas na construção do reator e para a ligação deste com o banho termostático de areia são todas do mesmo tipo, fabricadas pela METALÚRGICA DETROIT, podendo ser manuseadas com facilidade, permitindo a retirada do reator de dentro do banho termostático para a troca da massa de catalisador.

O leito catalítico encontra-se compreendido entre duas camadas de quartzo trituradas, com diâmetro igual ao das partículas de catalisador, a fim de uniformizar o escoamento dentro do reator.

Os materiais empregados na construção do reator e para o empacotamento do leito catalítico, como comprovado experimentalmente, não apresentam nenhuma atividade sobre a formação dos produtos da reação nas condições experimentais estabelecidas.

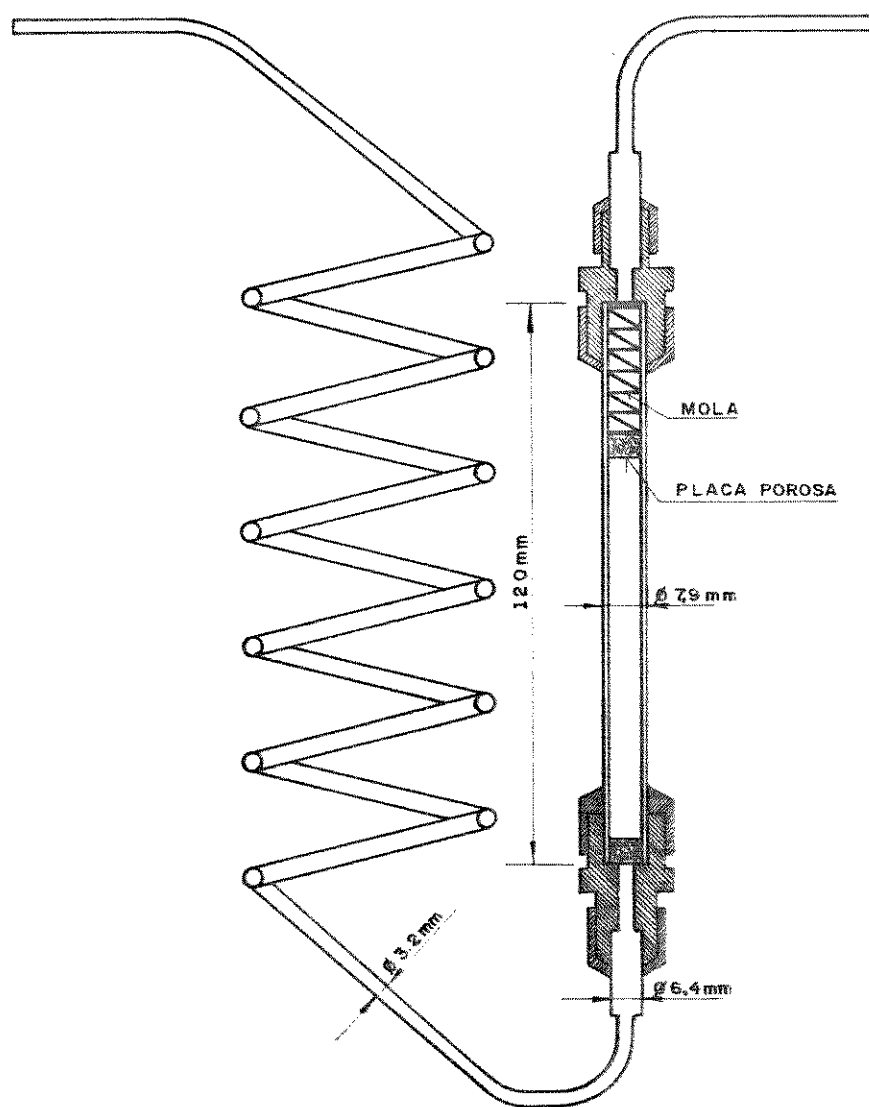


Figura 3.8 - Reator

A condição de isothermicidade ao longo do leito catalítico foi assumida, uma vez que este se encontra submerso no banho termostático de areia fluidizado. A distribuição de temperatura ao longo do leito fluidizado é aproximadamente constante, e é controlada pela eficiente transferência de calor decorrente da circulação dos sólidos que compõem o leito.

d) Banho termostático de areia

O banho termostático de areia é constituído por um reservatório cilíndrico em aço inoxidável 304, com diâmetro interno de 11,03 cm e comprimento de 35,00 cm, com base cônica, dentro do qual se encontra o reator, como mostra a figura 3.9.

Nas extremidades do cilindro encontram-se flanges que permitem a troca do reator e a reposição do leito de areia. As flanges são vedadas por juntas de amianto grafitado, evitando deste modo vazamentos do ar de fluidização pelas extremidades.

A flange inferior contém uma placa metálica apresentando furos de diâmetro igual a 0,75 mm, cuja finalidade é suportar o leito de areia e assegurar a distribuição uniforme do ar necessário à fluidização. O leito fluidizado de areia é formado por partículas com diâmetro compreendido entre 0,15 e 0,105 mm.

A fluidização do leito é feita por ar comprimido com vazão volumétrica entre 80 e 100 Nl/min e pressão entre 1,0 e 2,0 Bar. O ar é introduzido na extremidade inferior da base cônica, assegurando boa qualidade na fluidização e deste modo uma excelente transferência de calor entre o leito e as paredes do reator e da serpentina.

O aquecimento do banho termostático é feito por dois aquecedores elétricos do tipo coleira, com diâmetro igual ao do

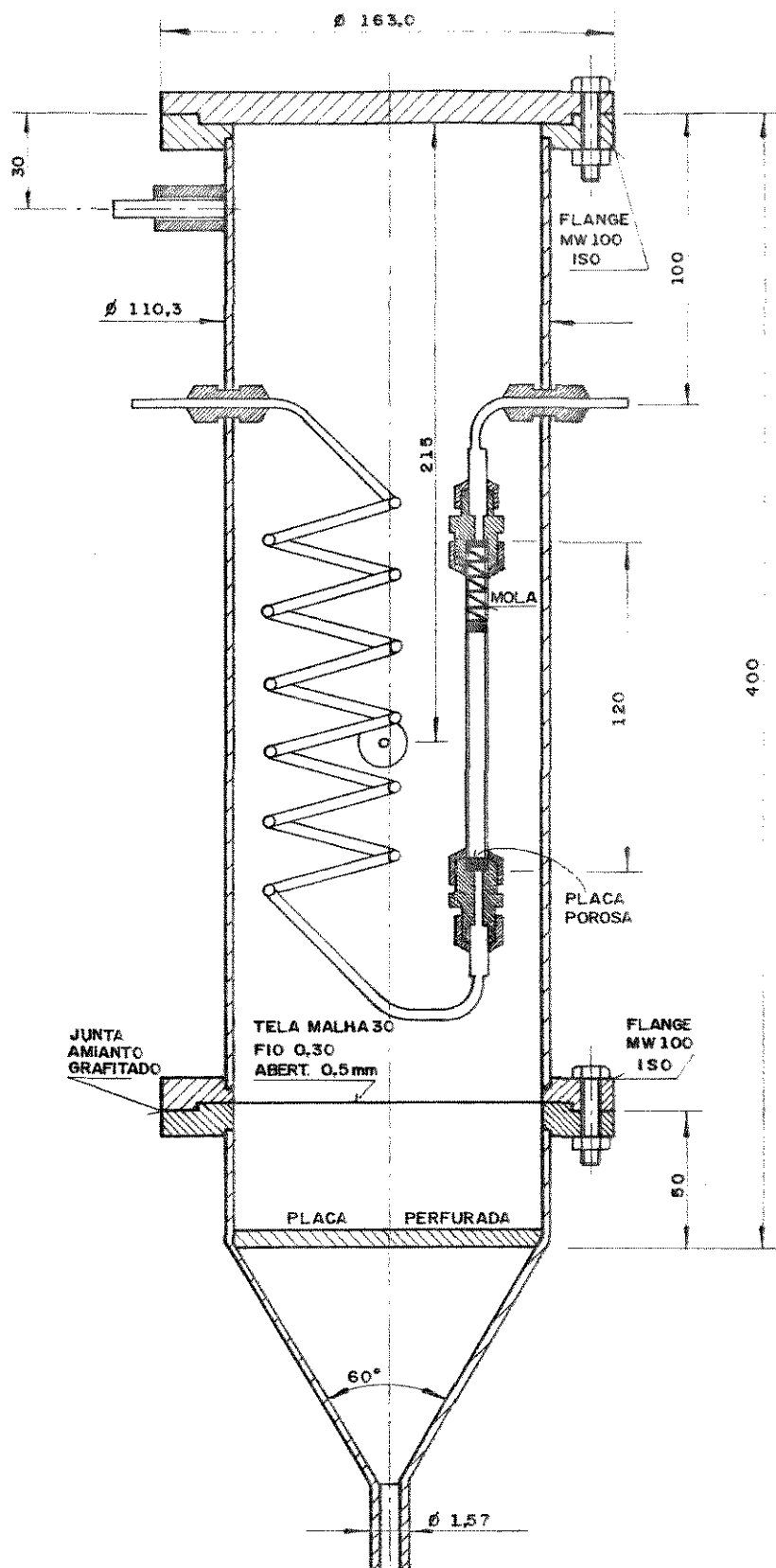


Figura 3.9 - Banho termostático de areia.

tubo cilíndrico e altura de 21,50 cm, fabricadas pela SIMATEC-EQUIPAMENTOS INDUSTRIAIS LTDA, em aço inoxidável com resistências internas de ferro-constantan, potência elétrica de 500 W cada, e tensão de 220 V, isoladas eletricamente com mica.

Dois termopares de ferro-constantan são inseridos no banho através de poços metálicos de aço inoxidável, cuja finalidade é protegê-los da ação abrasiva da areia. Um deles está ligado a um minicontrolador de temperatura, que fornece a corrente necessária ao aquecimento da coleira e o outro a um potenciômetro (figura 3.10).

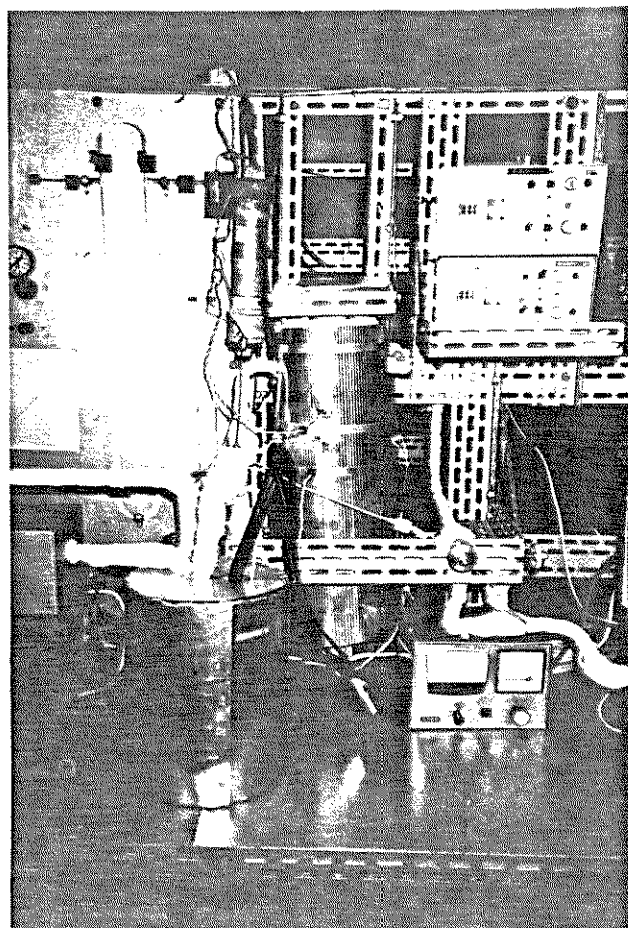


Figura 3.10 - Vista do banho termostático isolado termicamente com os devidos termopares.

O isolamento térmico entre o banho termostático e o ambiente é feito por mantas de lã de rocha sobrepostas em camadas e revestidas por chapas de alumínio corrugado.

e) Preaquecedor de Ar

O preaquecedor de ar é constituído por um tubo de aço carbono com diâmetro interno de 50 mm e comprimento de 380 mm, dentro do qual se encontra um tubo refratário com diâmetro externo de 40 mm, envolto por uma resistência elétrica espiralada de um fio de níquel-cromo, com potência elétrica de 480 W, como representado pela figura 3.11

O cilindro refratário é centralizado dentro do tubo de aço, por meio de uma haste rosqueada, também de aço, presa às extremidades do tubo, impedindo o contato direto da resistência elétrica com a parede interna do tubo.

O ar com vazão volumétrica controlada, figura 3.12, entra na lateral do tubo de aço e percorre o espaço existente entre o cilindro refratário e a parede interna do tubo até a saída, expondo-se assim diretamente a resistência elétrica aquecida favorecendo desta forma a troca de calor tanto por convecção como por radiação.

A resistência elétrica que envolve o refratário deixa o interior do preaquecedor, por meio de dois orifícios espaçados entre si de 2,5 cm existentes na extremidade flangeada do tubo. A flange tem por finalidade permitir a troca da resistência quando necessária, além de manter o contato elétrico desta com o variador de tensão.

A leitura da temperatura do ar de saída é feita por um termopar de ferro-constantan, inserido na linha próximo a saída

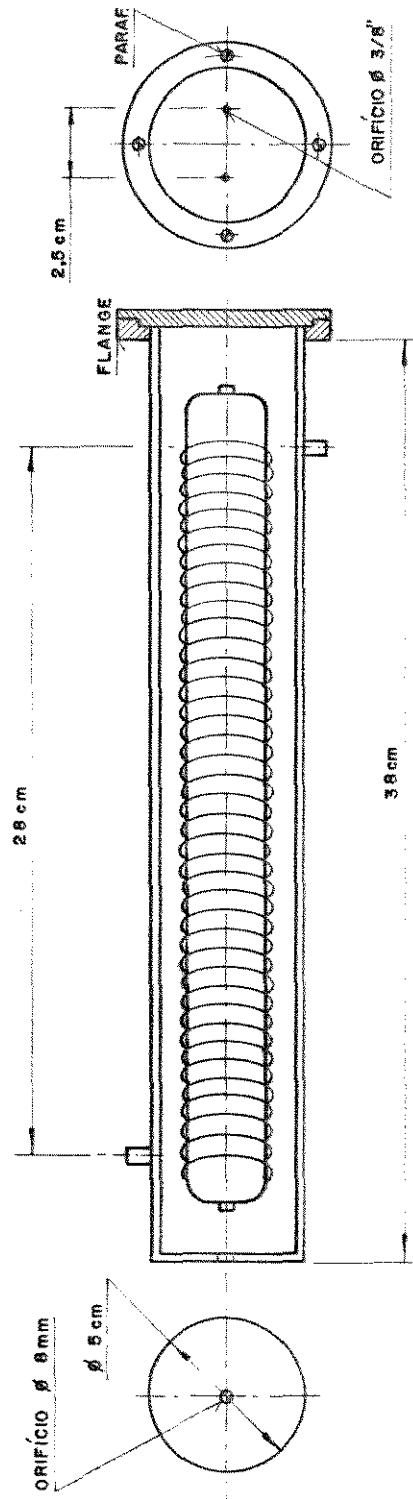


Figura 3.11 - Preaquecedor de ar.

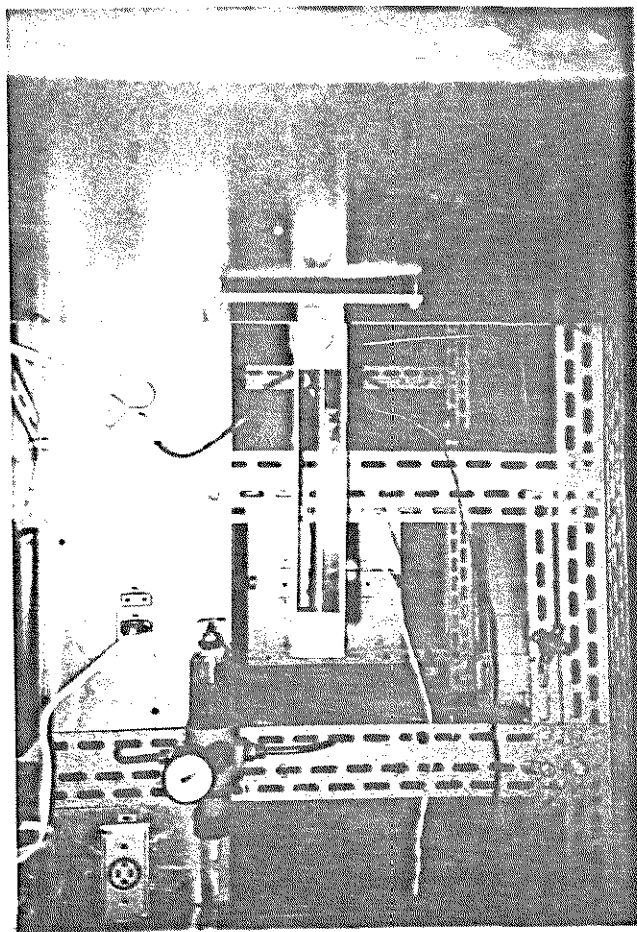


Figura 3.12 - Admissão e medida da vazão de ar.

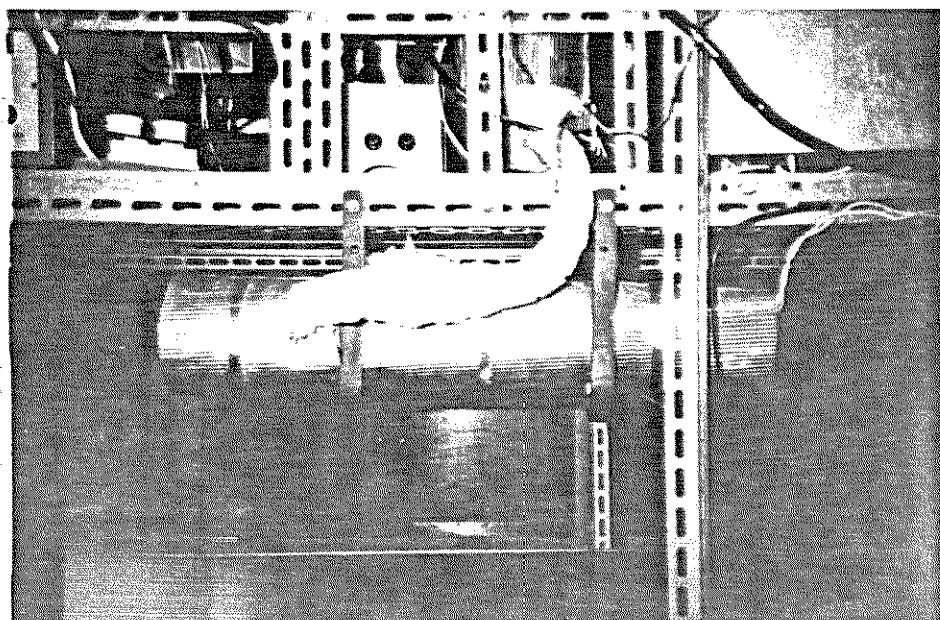


Figura 3.13 - isolamento térmico do preaquecedor

do preaquecedor, conectado a um dos ramos do potenciômetro.

O preaquecedor é isolado termicamente do ambiente por mantas de lã de rocha sobrepostas em camadas, revestidas por chapas de alumínio corrugado e eletricamente por micangas de porcelana (figura 3.13).

f) Bomba de infusão

A bomba de infusão, conforme mostra a figura 3.14, é responsável pela alimentação líquida do sistema de forma exata, constante e uniforme.

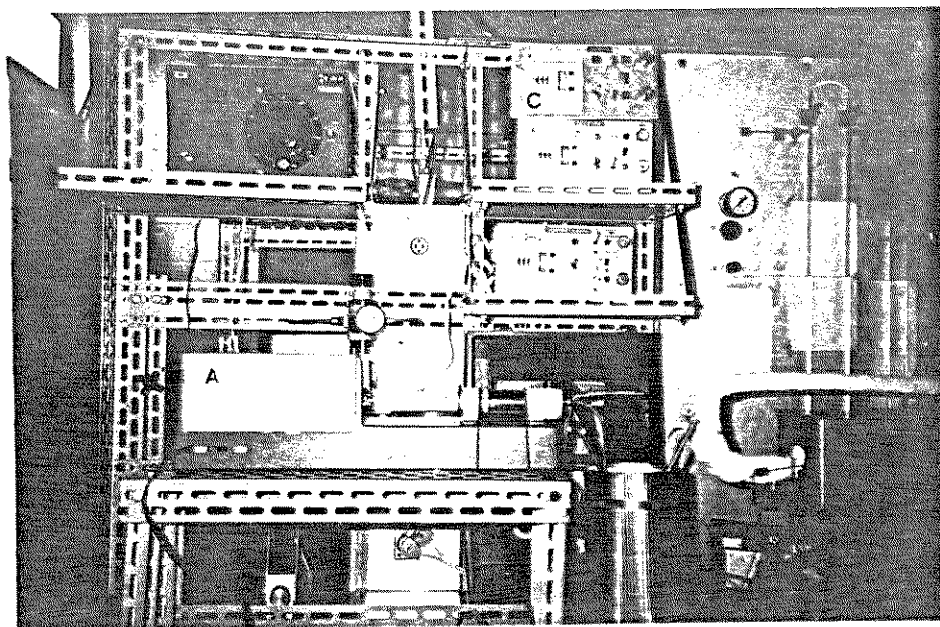


Figura 3.14 - Sistema de alimentação (A), aquecimento (B) e controle das temperaturas do processo (C).

Por meio de engates de um eixo cilíndrico rosqueado e giratório, a vazão volumétrica da alimentação é variada entre os valores de 0,05 a 1,60 ml/min, movimentando o êmbolo da seringa hipodérmica de vidro cuja capacidade é de 50 ml.

A fim de eliminar os eventuais vazamentos da solução entre o êmbolo e a parede da seringa decorrentes de imperfeições na superfície do vidro, foi construído um êmbolo com diâmetro interno igual ao da seringa, em Nylon, contendo numa das extremidades uma ranhura em Teflon, que acomoda um anel de vedação em borracha nitrílica (figura 3.15).

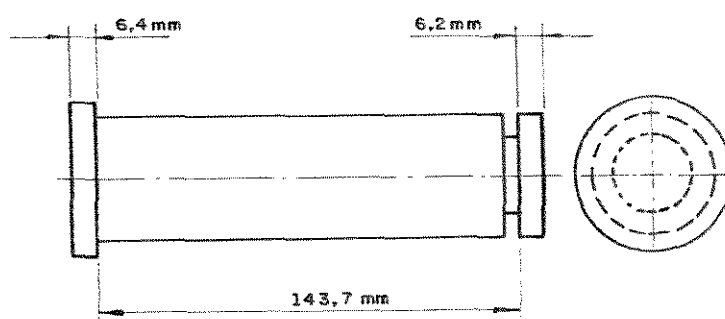


Figura 3.15 - Êmbolo da seringa e anel de vedação.

A substituição do anel de borracha era feita diariamente devido ao forte efeito do etanol sobre o material, causando contração e ressecamento do mesmo.

Na verificação das vazões volumétricas com valores nominais de: 0,05 - 0,10 - 0,20 - 0,40 - 0,80 - 1,60 ml/min, fornecidos pelo fabricante, foram feitas calibrações para a bomba com os resultados mostrados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Calibração da bomba de infusão.

Vazão nominal ml/min	Vazão média experimental ml/min
0,05	0,0478
0,10	0,0972
0,20	0,1946

A calibração foi realizada com o auxílio de uma pipeta volumétrica de 1 ml ligada à saída da seringa à temperatura de 25°C e um cronômetro. O tempo necessário para o preechimento do volume da pipeta pelo fluxo de etanol-água proveniente da seringa foi cronometrado repetidamente nos valores das vazões nominais apresentadas na tabela 3.1.

3.3 Sistema de Análise

O sistema de análise é constituído por um circuito de amostragem, conectado a uma válvula rotativa de 10 vias (14) aquecida (figura 3.10), acoplada a um cromatógrafo a gás CG-3537 (15) ligado a um registrador potenciométrico (16) e este a um integrador processador CG-100 (17), como mostra a figura 3.16.

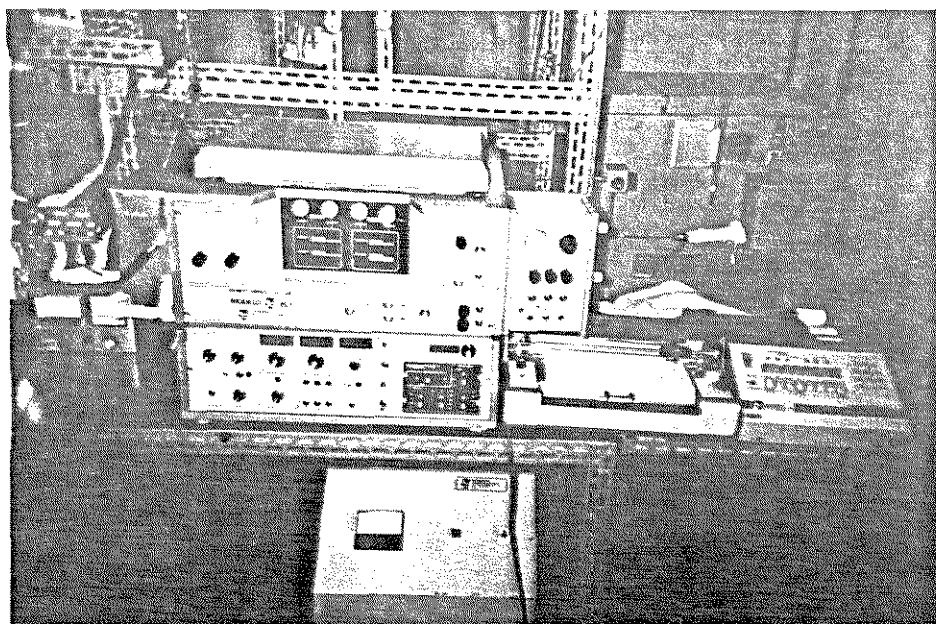


Figura 3.16 - Sistema de análise.

A análise e detecção das amostras contendo: água, etanol, éter etílico, etileno e nitrogênio foram feitas por uma coluna de Porapak S em um tubo de aço inoxidável 316, com dimensões 6' x 3/16" de comprimento e diâmetro respectivamente, utilizando hélio como gás de arraste e por um detetor de condutividade térmica (DCT) com filamento de platina.

A escolha do gás de arraste foi feita com o intuito de se obter uma maior sensibilidade para o detetor, levando-se em

conta alguns fatores como condutividade térmica, segurança, inércia química, entre outros.

Todo o sistema de análise foi alimentado com energia elétrica fornecida por estabilizadores de tensão CG-2000 e Ze-trans (34) a fim de eliminar a interferência de outros equipamentos elétricos ligados à rede, sobre o sistema de análise.

As condições cromatográficas empregadas na análise dos produtos da reação, bem como, na determinação inicial da composição da alimentação e no cálculo dos fatores de correção, são apresentadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Condições cromatográficas.

Gás de arraste	He
Vazão do gás de arraste	50 ml.min ⁻¹
Coluna	Porapak S
Temperatura da coluna	150°C
Temperatura do detetor	222°C
Temperatura do vaporizador	120°C
Temperatura da válvula de amostragem	120°C
Corrente da fonte	192 mA
Atenuação	x 64
velocidade do papel	0,25 pol.min ⁻¹

3.4 Cálculo dos fatores de correção

O método de análise utilizado neste trabalho para a determinação quantitativa dos gases efluentes do reator, baseia-se no valor relativo das áreas dos picos (método de calibração relativa), uma vez que a amostragem a volume constante não foi possível, devido a variações de temperatura e desconhecimento da pressão no circuito de amostragem.

A calibração relativa utiliza um fator de correção para o cálculo das áreas dos picos registrados no cromatograma (17). Este fator representa a resposta do detetor para uma dada massa ou volume de gás e pode ser definido por:

$$y_i = \frac{A_i \text{ FC}_i^m}{\sum_{j=1}^n A_j \text{ FC}_j^m}$$

onde:

- A_i - área do pico correspondente ao componente i ;
- FC^m - fator de correção molar do componente i na mistura;
- n - número de componentes da mistura;
- y_i - fração molar do componente i .

Os valores dos fatores de correção da área apresentados neste trabalho e por Cobo (1), foram determinados a partir de uma mistura padrão líquida cuidadosamente preparada, contendo etanol e água e de uma mistura padrão primário gasosa contendo 90% de nitrogênio e 10% de etileno, fornecida pela WHITE MARTINS.

A calibração do sistema para o cálculo do fator de correção foi efetuada enviando a mistura padrão líquida (etanol e água) e padrão primário gasoso (etileno e nitrogênio), ambos com vazões volumétricas uniformes, pré-fixadas pela bomba e pelo medidor capilar de vazão, diretamente ao sistema de análise, sem passar pelo reator, ou seja, utilizando o desvio.

A identificação dos componentes na mistura é feita através de um cromatograma exploratório, contendo o tempo de retenção e a área dos picos correspondentes a cada componente e com o valor do fator de correção FC_i^m calculado, o integrador é programado, fornecendo através das áreas corrigidas de cada pico a composição molar de cada componente presente na mistura.

A partir dos valores das áreas corrigidas para os respectivos picos, observa-se que a razão entre as áreas corresponde à composição da alimentação.

A tabela 3.3 apresenta os valores dos fatores de correção molar da amostra padrão determinados experimentalmente neste trabalho e os valores encontrados por Cobo (1) e Dietz (18).

Tabela 3.3 - Fatores de Correção Molar.

Componente	FC_i^m	FC_i^m (1)	FC_i^m (18)
água	1,00	1,00	1,00
etanol	0,4842	0,484	0,458
éter etílico	0,330	0,33	0,300
etileno	0,529	-	0,688

3.5 - Tratamentos físicos e químicos para o catalisador e o reagente

a) Catalisador

Como catalisador para a reação de desidratação do etanol a éter etílico e etileno foi utilizado a alumina SCS 250 da Rhône-Poulenc, especificada na tabela 3.4, conforme dados do fabricante.

O diâmetro inicial das partículas estava compreendido entre 4 e 6 mm, sendo necessário uma redução em seu tamanho. A redução se deu com uma moagem manual e reclassificação das partículas através de peneiras com abertura de malha entre 0,125 e 0,297 mm.

O catalisador era então lavado com água deionizada para a remoção de partículas muito finas (pó de alumina) formadas durante a moagem, sendo em seguida filtrado e seco numa estufa a 100°C por uma hora.

Após a secagem as partículas são pré ativadas num forno elétrico aquecido a 600°C por cinco horas sob atmosfera renovada de nitrogênio, com vazão volumétrica de 20 ml/min e finalmente resfriadas à temperatura ambiente num dessecador.

A pré ativação tem por finalidade a desidratação da superfície da alumina, além da remoção de contaminantes adsorvidos em sua superfície durante o manuseio.

Devido a desativação do catalisador era necessário a verificação diária de sua atividade. Para tanto foi verificada a reprodutibilidade de pontos experimentais obtidos anteriormente. Caso houvesse discordância nos valores das conversões obtidas, o catalisador era considerado como desativado sendo providenciado a

sua substituição.

Tabela 3.4 - Especificações da alumina utilizada.

área específica -----	230 m ² g ⁻¹
granulometria -----	4 a 6 mm
natureza da fase -----	Al ₂ O ₃
volume poroso total -----	0,72 cm ³ g ⁻¹
impurezas -----	Na ₂ O 890 ppm
	Fe ₂ O ₃ 170 ppm
	SiO ₂ < 100 ppm
	SO ₄ ⁼ 5100 ppm
	MgO 70 ppm
	CaO 530 ppm

b) Reagente

Como reagente neste trabalho foi utilizado etanol p.a. da MERCK, com pureza nominal de 99,8% e densidade de 0,79 g.cm⁻³.

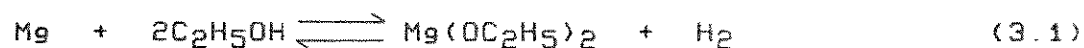
Através de análises cromatográficas realizadas com o etanol observou-se um percentual de água maior que o especificado pelo fabricante ou seja, 0,2% em peso.

Com o objetivo de minimizar a quantidade de água presente, garantindo uma maior pureza para o etanol, foi feita uma secagem do mesmo.

O método empregado para a secagem foi o de Lund Bjerrun (19) que consiste basicamente na adição de raspas de magnésio metálico a uma pequena quantidade de álcool em presença de iôdo, sob aquecimento, segundo a reação (3.1) descrita a seguir.

Ao etóxido de magnésio formado junta-se a quantidade restante de álcool e a água presente é consumida formando hidróxido de magnésio altamente insolúvel, como mostra a reação (b)

O etanol é finalmente separado do hidróxido de magnésio por destilação.



Este método é indicado com sucesso para casos onde o álcool não contém mais que 1% de água inicialmente e a pureza final do álcool pode exceder a 99,95%.

3.6 - Metodologia experimental

A metodologia experimental desenvolvida para a coleta dos dados cinéticos da reação de desidratação catalítica do etanol a éter etílico e etileno, tem início com a ativação do catalisador.

O reator é carregado com uma determinada massa de catalisador e introduzido no banho termostático de areia que é aquecido desde a temperatura ambiente até 300°C. Uma corrente de nitrogênio com vazão volumétrica de 20 ml/min percorre o leito catalítico à temperatura de 300°C durante uma hora. Nesta temperatura, água ou outro contaminante que porventura tenha sido adsorvido na superfície da alumina durante o seu manuseio (pesagem, empacotamento do leito) são desorvidos e arrastados pela corrente gasosa.

Após a ativação do catalisador, o reator é resfriado lentamente em corrente de nitrogênio. Ao atingir a temperatura de reação desejada, com os sistemas de aquecimento estabilizados termicamente pelos minicontroladores de temperatura nos valores : banho de preaquecimento do etanol (80°C), linha e misturador (150°C), vaporizador (250°C), procede-se a alimentação dos reagentes nas proporções desejadas.

Os dados cinéticos necessários ao acompanhamento da reação, somente foram considerados após o sistema ter alcançado o estado estacionário. Mesmo sendo este rapidamente atingido, esperava-se cerca de uma hora após o instante em que se observava a presença de vapores na corrente efluente do reator.

A condição de estado estacionário foi determinada através de análises cromatográficas da composição efluente do reator.

Quando estas composições se mantinham praticamente constantes, o estado estacionário era assumido e as análises então iniciadas

Este procedimento foi repetido sempre que se alterava qualquer uma das variáveis experimentais envolvidas na reação

Para cada ponto experimental obtido, realizou-se um mínimo de seis análises nas condições cromatográficas descritas na tabela 3.2.

Antes de cada análise eram lidas as temperaturas do reator, linha, banho de preaquecimento, misturador, e do ar necessário a fluidização do banho termostático, bem como a pressão à entrada do reator.

Os experimentos foram realizados à três temperaturas diferentes tendo-se variado igualmente o valor da relação W/F_A^0 - massa de catalisador/vazão molar de etanol na alimentação - ou ainda mantendo-se constante a relação W/F_A^0 , onde a massa de catalisador é mantida agora constante dentro do reator, variando-se apenas as vazões dos componentes na mistura reacional, nitrogênio e etanol-água.

As variações nas condições experimentais ocorreram de forma a permitir a minimização dos prováveis erros sistemáticos.

A tabela 3.5 apresenta os valores utilizados experimentalmente para as variáveis do processo.

Tabela 3.5 - Variáveis experimentais

temperatura de reação	252, 262 e 272°C
massa de catalisador	0,75; 1,1 e 1,6 g
fração molar de etanol	0,4740 e 0,4547
vazão volumétrica de N ₂	25, 50 e 100 ml/min
vazão volumétrica de etanol-água	0,05; 0,1 e 0,2 ml/min

3.7 - Resultados experimentais

Os resultados que constam deste trabalho, foram decorrentes de 78 dados experimentais, obtidos a partir do estudo das reações de conversão do etanol a éter etílico e etileno, $X(\%)$, num reator tubular integral, em função do tempo espacial modificado, W/F_A^0 .

O tempo espacial modificado é resultante da relação entre a massa de catalisador, W , e a vazão molar de etanol na alimentação, F_A^0 , cobrindo assim uma faixa de valores entre 3,57 e 31,78 g.h/mol.

As tabelas 3.7 e 3.8 mostram os resultados experimentais obtidos em termos das conversões de etanol a éter, $X_{\text{éter}}$ e a etileno, X_{etileno} , e das condições de temperatura da reação, (T) , pressão à entrada do reator, (P) , fração molar do componente i na alimentação (Y_i^0) e do tempo espacial modificado (W/F_A^0) . Também são apresentados os valores dos desvios padrões calculados em relação as conversões de éter etílico, etileno e total.

Os desvios padrões foram calculados através da equação 3.1, descrita a seguir:

Tabela 3.7 - Resultados experimentais

W = 0,75g W = 1,1g W = 1,6g $Y_{\text{EtOH}} = 45,47\%$ $Y_{\text{H}_2\text{O}} = 2,38\%$ $Y_{\text{N}_2} = 52,14\%$ δ DESVIO PADRÃO ETANOL : 95 % MOLAR H₂O : 1 % MOLAR																				
W/F*	252°						262°						272°							
gh/mol	X(%) ETER	δ	X(%) ETIL	δ	X(%) TOTAL	δ	X(%) ETER	δ	X(%) ETIL	δ	X(%) TOTAL	δ	X(%) ETER	δ	X(%) ETIL	δ	X(%) TOTAL	δ	P(ATM)	
3,72	20,65	0,44	1,10	0,11	21,75	0,55	30,76	1,55	1,47	0,12	32,23	1,67	45,22	1,11	2,66	0,19	47,88	1,3	0,96	
5,46	25,56	0,76	1,04	0,16	26,60	0,92	37,03	1,01	1,63	0,19	38,66	1,2	53,31	1,24	3,09	0,15	56,4	1,39	0,96	
10,91	(a) 32,22	1,24	(a) 1,14	0,20	(a) 33,36	1,44	52,37	1,04	2,34	0,36	54,71	1,4	65,96	0,66	4,49	0,26	70,45	0,92	0,96	
14,90	51,96	0,92	1,52	0,22	53,48	1,14	61,65	0,64	2,68	0,55	64,33	1,19	69,67	0,65	5,70	0,8	75,37	1,45	0,94	
21,85	(b) 63,21	1,04	(b) 2,12	1,01	(b) 65,33	2,05	(b) 66,97	0,82	(b) 2,42	0,6	(b) 69,39	1,42	70,72	0,52	7,07	0,33	77,79	0,85	0,94	
31,78	63,44	0,86	3,23	0,43	66,67	1,29	72,03	0,69	5,68	0,37	77,71	1,06	68,46	0,23	12,55	0,30	81,01	0,53	0,94	

(a) FORA DA CURVA POR INCONSISTÊNCIA NO BALANÇO DE MASSA

(b) BAIXA VAZÃO - RESISTÊNCIA A TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Tabela 3.8 - Resultados experimentais

● W = 0,75 g A W = 1,1 g ■ W = 1,6 g Y_{etoh} = 47,40 % Y_{H₂O} = 0,48 % Y_{N₂} = 52,12 % σ DESVIO PADRÃO ETANOL : 99 % MOLAR H₂O : 1 % MOLAR																			
W/F*	252°						262°						272°						P(ATM)
	X (%)	σ	X (%)	σ	X (%)	σ	X (%)	σ	X (%)	σ	X (%)	σ	X (%)	σ	X (%)	σ	X (%)	σ	
gh/mol	ETER		ETIL		TOTAL		ETER		ETIL		TOTAL		ETER		ETIL		TOTAL		
3,57 ●	(a) 24,02	1,82	(a) 2,74	0,26	(a) 26,76	2,08	(a) 33,11	0,73	(a) 2,43	0,18	(a) 35,54	0,91	45,79	0,9	2,37	0,4	48,16	1,3	0,96
5,24 A	21,75	0,60	1,17	0,03	22,92	0,63	32,28	0,64	1,30	0,06	33,58	0,7	52,79	1,33	3,60	0,65	56,39	1,98	0,96
10,48 A	41,03	1,04	1,90	0,55	42,93	1,59	54,41	1,1	2,37	0,38	56,78	1,48	64,0	0,51	4,01	0,42	68,01	0,93	0,95
14,29 ●	54,70	0,97	2,07	0,15	56,77	1,12	58,92	0,56	2,89	0,53	61,81	1,09	70,85	0,6	7,58	0,57	78,43	1,17	0,95
20,98 A	(b) 44,38	1,48	(b) 2,17	0,42	(b) 46,55	1,90	(b) 56,11	0,77	(b) 2,88	0,22	(b) 58,99	0,99	(b) 70,99	1,01	(b) 9,62	0,98	(b) 80,61	1,99	0,94
30,48 ■	67,43	1,17	2,47	0,56	69,90	1,73	74,29	0,5	5,24	0,56	79,53	1,06	69,26	1,08	12,67	1,06	81,93	2,14	0,94

(a) FORA DA CURVA POR INCONSISTÊNCIA NO BALANÇO DE MASSA PARA A REACÇÃO

(b) BAIXA VAZÃO - RESISTÊNCIA A TRANSFERÊNCIA DE MASSA

$$C_x = \frac{\sum_{i=1} (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}$$

onde:

X_i = conversões medidas experimentalmente;

$\bar{X}$ = média aritmética dos valores de X_i ;

n = número de medidas experimentais.

Os dados foram coletados sob condições experimentais onde foi verificado a ocorrência de ambos os produtos éter etílico e etileno e o efeito da temperatura sobre eles.

A vazão volumétrica de nitrogênio foi variada entre 25 e 100 ml/min e a de etanol líquido na faixa de 0,05 a 0,2 ml/min, de modo que a fração molar de etanol na alimentação mantém-se constante nos valores de 0,4740 e 0,4547 para as duas alimentações distintas.

Como se pode observar pelas tabelas 3.7 e 3.8, alguns dados experimentais não foram considerados no estudo, pois estes se apresentaram inconsistentes no fechamento do balanço de massa para a reação.

As conversões de etanol à éter etílico e etileno foram determinadas a partir das frações molares, obtidas através das áreas corrigidas dos respectivos picos contidos nos cromatogramas, conforme descrito no anexo 2.

4 - ANÁLISE CINÉTICA, CONCLUSÕES E SUGESTÕES

4.1 Introdução

A análise de dados cinéticos é de grande importância no estudo de reações catalíticas, pois contribui de forma satisfatória para a discriminação de mecanismos e/ou modelos cinéticos rivais e na derivação de equações da taxa, indispensáveis ao projeto de reatores.

Os modelos mecanicistas apresentados conduzem normalmente a equações multiparamétricas. Os valores dos parâmetros que aparecem em tais equações não podem ser preditos teoricamente, tornando-se portanto necessário a sua determinação experimental.

A estimativa e a otimização destes parâmetros são analisadas através de métodos estatísticos, aplicados aos resultados experimentais.

O conjunto de dados experimentais a ser usado na estimativa dos parâmetros das equações da taxa (2.6) e (2.7) encontra-se nas tabelas 3.7 e 3.8. Estes dados foram coletados num reator tubular cujas características básicas encontram-se no item 3.2.

O reator utilizado e as condições operacionais empregadas neste trabalho, conduziram a obtenção de dados cinéticos integrais, uma vez que as conversões obtidas mostraram-se relativamente elevadas.

Embora existam dificuldades na análise cinética de dados experimentais obtidos em reatores tubulares, estas são minimizadas, impondo ao funcionamento do reator algumas hipóteses simplificadoras como: a) escoamento pistão; b) operação isotérmica; c) resistência nula à transferência de calor e massa inter e intrafase. A condição de operação isotérmica mostrou-se válida

neste trabalho a partir de verificação experimental (leitura de temperatura), sendo as hipóteses restantes confirmadas por metodologias clássicas de cálculo apresentadas na literatura (20).

A análise sob este ponto de vista tem fornecido bons resultados, na maior parte dos casos, onde as reações em estudo não são acompanhadas por efeitos térmicos elevados.

4.2 Métodos de análise dos dados cinéticos

A análise de dados cinéticos experimentais, visando a otimização de parâmetros da equação da taxa e a discriminação de modelos, pode ser feita a partir da escolha de um dos métodos de análise adequado (diferencial ou integral).

Os dados cinéticos do tipo integral podem ser analisados por métodos integrais ou por métodos diferenciais a depender do nível de conversão.

Os métodos diferenciais de análise cinética baseiam-se na determinação da taxa de reação por diferenciação de funções que representam curvas experimentais à temperatura constante. O principal inconveniente destes métodos está associado à dificuldade em se diferenciar funções definidas por valores discretos, operação numérica que é acompanhada de um crescimento dos erros experimentais.

Os métodos integrais, por sua vez, usam dados de conversão em função do tempo espacial modificado (W/F^0), como base para a estimativa dos parâmetros cinéticos da equação da taxa. Este método é utilizado frequentemente para casos onde os pares de grupos $[X_i, (W/F_i^0)]$, correspondentes à mesma temperatura e pressão no reator, são disponíveis. Como se pode observar W/F_i^0 é

uma variável independente nos testes cinéticos, ou seja, a que representa um menor erro experimental, sendo assim a otimização deve ser feita de preferência com base em dados experimentais de conversão.

Conforme as discussões apresentadas, os resultados experimentais deste trabalho foram analisados por um método integral. O método de análise foi desenvolvido utilizando como base um estudo realizado por Rodrigues (2), o qual foi empregado com comprovado sucesso na análise cinética em trabalhos anteriores (1) e (2) não sendo necessário uma descrição mais aprofundada do mesmo.

4.3 Tratamento dos dados cinéticos

Seja a equação diferencial de balanço de massa para um reator tubular isotérmico com escoamento empistonado em regime permanente, num sistema reativo contendo R reações:

$$\frac{d X_i}{d (W/F_i^0)} = - r_i (X_i, P, T, \vec{Y}) \quad (4.1)$$

$$\text{com } r_i = \sum_{z=1}^R \nu_{iz} \cdot r_z, \quad z = 1, 2, \dots, R$$

onde:

X_i = fração de conversão do componente i ;

W/F_i^0 = tempo espacial modificado, onde W é a massa de catalisador e F_i a vazão molar do componente i na alimentação;

P = pressão total do reator;

T = temperatura de reação;

- r_i = taxa de consumo do componente i por reação química;
- $\vec{\gamma}$ = vetor dos parâmetros cinéticos da equação da taxa.

A pressão e temperatura constante e considerando o etanol como componente de referência, a equação (4.1) toma a forma:

$$\frac{d X_A}{d (W/F_A^0)} = - r_a (X_A, \vec{\gamma}) \quad (4.2)$$

a expressão (4.2) para o éter etílico é dada por:

$$\frac{d X_{\text{éter}}}{d (W/F_A^0)} = r_1 \quad (4.3)$$

e para o etileno tem-se

$$\frac{d X_{\text{etileno}}}{d (W/F_A^0)} = r_2 \quad (4.4)$$

As equações (2.6) e (2.7):

$$r_{II} = \frac{k_{-II} \cdot P_{\text{EtOH}}^2 \left[1 - \frac{P_{\text{éter}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{K \cdot P_{\text{EtOH}}^2} \right]}{\left[P_{\text{EtOH}} + m \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + n \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \right]^2} \quad (2.6)$$

$$r_{III} = \frac{K_{III} \cdot P_{H_2O}^{1/2} \cdot P_{EtOH}}{\left[P_{EtOH} + m \cdot P_{H_2O} + n \cdot P_{H_2O}^{1/2} \right]^2} \quad (2.7)$$

podem ser reescritas em termos das variáveis medidas experimentalmente, ou seja, frações molares (y_i) e da pressão total (P), considerando a mistura reagente como gás ideal e usando a definição de conversão:

$$r_1 = \frac{k_1 y_{etanol} \left(1 - \frac{y_{éter} \cdot y_{água}}{K y_{etanol}^2} \right)}{(y_{etanol} + m y_{água} + n y_{água})^2} \quad (4.5)$$

$$r_2 = \frac{k_2 y_{etanol} \cdot y_{água}^{1/2}}{(y_{etanol} + m y_{água})^2} \quad (4.6)$$

com:

$$y_{etanol} = \frac{y_{etanol}^0 (1 - X_{éter} - X_{etileno})}{1 + y_{etanol}^0 \cdot X_{etileno}} \quad (4.7.a)$$

$$y_{éter} = \frac{y_{etanol}^0 \cdot X_{éter}}{2 (1 + y_{etanol}^0 \cdot X_{etileno})} \quad (4.7.b)$$

$$y_{água} = \frac{y_{água}^0 + y_{etanol}^0 \left(\frac{X_{éter}}{2} + X_{etileno} \right)}{(1 + y_{etanol}^0 \cdot X_{etileno})} \quad (4.7.c)$$

$$y_{etileno} = \frac{y_{etanol}^0 \cdot X_{etileno}}{(1 + y_{etanol}^0 \cdot X_{etileno})} \quad (4.7.d)$$

Substituindo as equações (4.7) e (4.8) nas equações diferenciais (4.3) e (4.4) e solucionando-as com a condição inicial:

$$X_1 = 0 \quad \text{para} \quad W/F_1^0 = 0,$$

obtem-se equações do tipo:

$$X_{\text{éter}} = X_{\text{éter}}(k_1, m, X_{\text{etileno}}) \quad (4.8)$$

$$X_{\text{etileno}} = X_{\text{etileno}}(k_2, m, X_{\text{éter}}) \quad (4.9)$$

Estas equações são funções apenas das variáveis experimentais $X_{\text{éter}}$ e X_{etileno} e dos parâmetros cinéticos a serem estimados k_1 , k_2 e m .

4.4 Determinação dos parâmetros

Para a estimativa dos parâmetros cinéticos foi utilizado um programa computacional desenvolvido por Rodrigues (2). O programa utiliza o método de Marquardt para resolver o sistema formado pelas equações (4.3), (4.4) e (4.10), apresentada a seguir. A resolução deste sistema é feita de forma simultânea com os valores dos parâmetros K e m estimados por Cobo (1), utilizados no cálculo de k_g .

O cálculo das derivadas necessárias a aplicação do método é feito numericamente pelo método de Runge Kutta Gill.

Neste trabalho o método de Marquardt consiste na minimização da função objetivo, definida como:

$$\Phi = (X_{\text{éter},i}^{\text{exp}} - X_{\text{éter},i}^{\text{calc}})^2 + (X_{\text{etileno},i}^{\text{exp}} - X_{\text{etileno},i}^{\text{calc}})^2 = \min. \quad (4.10)$$

O programa principal e as subrotinas utilizadas nos cálculos dos parâmetros k_1 , k_2 e m encontram-se no anexo 4.

4.5 Resultados da Otimização

Os valores dos parâmetros estimados para as equações da taxa (2.6) e (2.7), em função da temperatura T , os valores de $\bar{\Phi}$ resultantes e o erro médio e são apresentados na tabela (4.1). O erro médio e é definido pela equação:

$$e(\%) = \sum_{i=1}^Z \frac{|x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{calc}}|}{x_i^{\text{exp}}} \cdot \frac{100}{Z}, \quad (4.11)$$

onde Z é o número de pares $[X_i, (W/F_A^0)]$ no grupo de temperatura.

As tabelas (4.2) e (4.3) apresentam valores da conversão experimental, x^{exp} , e da conversão calculada, x^{calc} , bem como os erros entre elas.,r

As figuras (4.1) a (4.4) representam as curvas preditas de conversão x^{calc} , em função do tempo espacial modificado W/F_A^0 , em contraste com os dados experimentais referentes às tabelas 3.7 e 3.8.

O comportamento exponencial que caracteriza a equação de Arrhenius (4.12) descreve a influência da temperatura absoluta T , sobre a constante da taxa de uma reação elementar K

$$K' = K_0' \exp (-E_i/RT) \quad (4.12)$$

onde:

K_0' = fator pré exponencial para a etapa i ;

E_i = energia de ativação da etapa i ;

R = constante universal dos gases ideais.

T = temperatura absoluta

Ainda que a equação (4.12) seja aplicada de maneira rigorosa somente à reações elementares, observa-se experimentalmente que o efeito exponencial mostrado na figura (4.5) com gráficos de $\ln(k)$ em função de $1/T$, a partir dos valores de k_1 e k_2 otimizados, representam dados experimentais de forma satisfatória. Para efeito de comparação, são igualmente apresentados os valores de k_1 obtidos por Cobo (1) para a reação isolada de desidratação do etanol a éter etílico.

Por outro lado, as constantes aparentes da taxa obedecem à lei de Arrhenius, com energias aparentes de ativação de cerca de $26,9 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ para a formação do éter, e de cerca de $37,3 \text{ Kcal.mol}^{-1}$ para a formação do etileno. Estes valores mostram que, como já foi várias vezes sugerido a formação do etileno a baixas temperaturas é controlada cineticamente.

A análise da figura (4.5) mostra que os valores de k_1 obtidos neste trabalho diferem dos valores obtidos por Cobo (1). Esta diferença pode, em princípio, ser atribuída a eventuais desvios ocorridos durante a ativação da alumina, tendo em consideração que, apesar da metodologia seguida ter sido a mesma, os operadores e o equipamento (forno de ativação) dos dois trabalhos são diferentes. Estes desvios traduzir-se-ão por uma redução do número de sítios ativos da alumina usada no presente trabalho, já que, como mostra a figura (4.5), a energia aparente de ativação em ambos os casos é praticamente a mesma. Esta explicação é, pelo menos em parte, suportada pelas observações de diferentes autores sobre a variação do número de sítios ativos da alumina com a temperatura de ativação (21). É interessante, neste contexto, observar ainda que os valores obtidos por Araujo (22) para k_1 estão

compreendidos entre os valores obtidos neste trabalho e os de Cobbo (1), com uma energia aparente de ativação de 24,2 Kcal.mol⁻¹

Tabela 4.1 - Parâmetros cinéticos otimizados para o modelo cinético proposto.

T, °C	k ₁ , mol g ⁻¹ h ⁻¹	k ₂ , mol g ⁻¹ h ⁻¹	$\bar{\Phi}$	$\bar{e}_1$, %	$\bar{e}_2$, %
252	0,02537	0,002054	0,0153	11,01	27,60
262	0,03652	0,003654	0,0103	5,23	11,06
272	0,06422	0,007616	0,0040	2,25	17,10

Tabela 4.2 - Comparação entre os valores da conversão experimental x_{exp} , e da conversão calculada x_{calc} , e o erro médio

$Y_{etanol} = 0,4547$; $Y_{água} = 0,0238$									
W/F ^o	252 ^o C			262 ^o C			272 ^o C		
	X_1 exp.	X_1 calc.	e_1 (%)	X_1 exp.	X_1 calc.	e_1 (%)	X_1 exp.	X_1 calc.	e_1 (%)
3,72	20,65	21,68	-5,009	30,76	29,87	2,897	45,22	44,15	2,36
5,46	25,56	28,08	-9,858	37,03	37,59	-1,500	53,31	52,43	1,65
10,91	51,96	47,63	8,324	52,37	52,00	0,699	65,96	64,51	2,19
14,90	63,44	61,48	3,088	61,65	57,94	6,025	69,67	67,99	2,41
21,85	-	-	-	-	-	-	70,72	70,25	0,66
31,78	-	-	-	72,03	68,65	4,695	68,46	70,30	-2,69

W/F ^o	252 ^o C			262 ^o C			272 ^o C		
	X_2 exp.	X_2 calc.	e_2 (%)	X_2 exp.	X_2 calc.	e_2 (%)	X_2 exp.	X_2 calc.	e_2 (%)
3,72	1,10	0,4986	54,67	1,47	0,992	32,52	2,66	2,286	14,05
5,46	1,04	0,7269	30,11	1,63	1,438	11,78	3,09	3,226	-4,42
10,91	-	-	-	2,34	2,637	-12,70	4,49	5,558	-23,78
14,90	1,52	1,7670	-16,24	2,68	3,365	-25,56	5,70	6,899	-21,04
21,85	-	-	-	-	-	-	7,07	8,859	-25,30
31,78	3,23	3,0940	4,22	5,68	5,679	0,02	12,55	11,250	10,38

X_1 : conversão de etanol à éter etílico

X_2 : conversão de etanol à etileno

Tabela 4.3 - Comparação entre os valores da conversão experimental x_{exp} , e da conversão calculada x_{calc} , e o erro médio.

$Y_{etanol} = 0,4740$; $Y_{água} = 0,0048$									
W/F ⁰	252°C			262°C			272°C		
	X_1 exp.	X_1 calc.	e_1 (%)	X_1 exp.	X_1 calc.	e_1 (%)	X_1 exp.	X_1 calc.	e_1 (%)
3,57	-	-	-	-	-	-	45,79	46,20	-0,90
5,24	21,75	30,58	-40,59	32,26	39,91	-23,71	52,79	54,48	-3,20
10,48	41,03	44,09	-7,46	54,41	54,31	0,18	64,00	66,30	-3,58
14,29	54,70	50,23	8,16	58,92	60,07	-1,94	70,85	69,58	1,79
30,48	67,43	63,63	5,64	74,29	70,28	5,39	69,26	71,55	-3,31

W/F ⁰	252°C			262°C			272°C		
	X_2 exp.	X_2 calc.	e_2 (%)	X_2 exp.	X_2 calc.	e_2 (%)	X_2 exp.	X_2 calc.	e_2 (%)
3,57	-	-	-	-	-	-	2,37	2,084	12,09
5,24	1,17	0,6553	43,99	1,30	1,309	-0,73	3,60	2,988	17,00
10,48	1,90	1,2720	33,04	2,37	2,467	-4,08	4,01	5,234	-30,51
14,29	2,07	1,6580	19,88	2,89	3,163	-9,44	7,58	6,516	14,04
30,48	2,47	2,9320	-18,70	5,24	5,382	-2,71	12,67	10,710	15,48

X_1 : conversão de etanol à éter etílico

X_2 : conversão de etanol à etileno

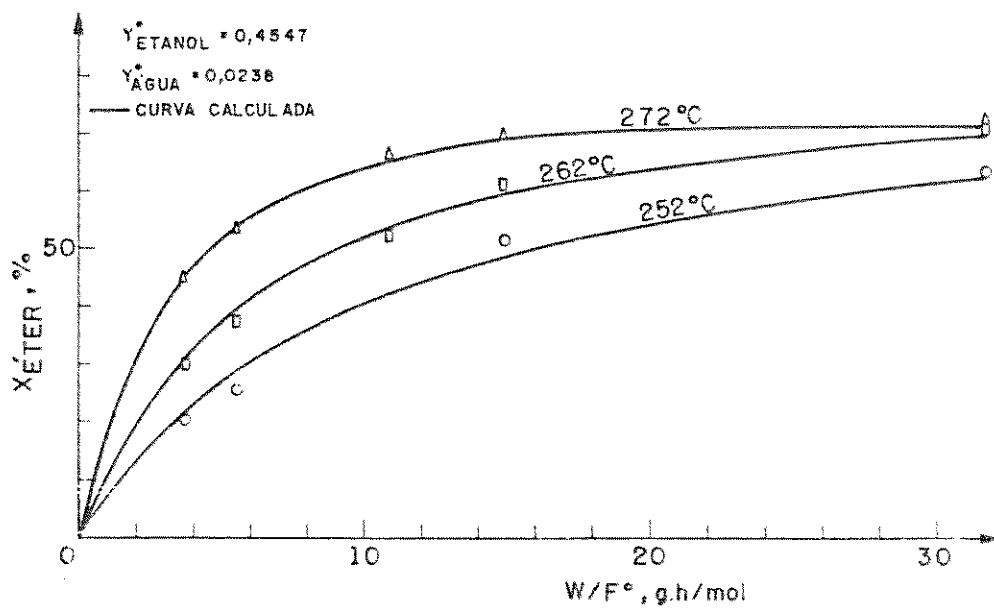


Figura 4.1 - Conversão de etanol a éter etílico com o modelo proposto e pontos experimentais da tabela 3.7.

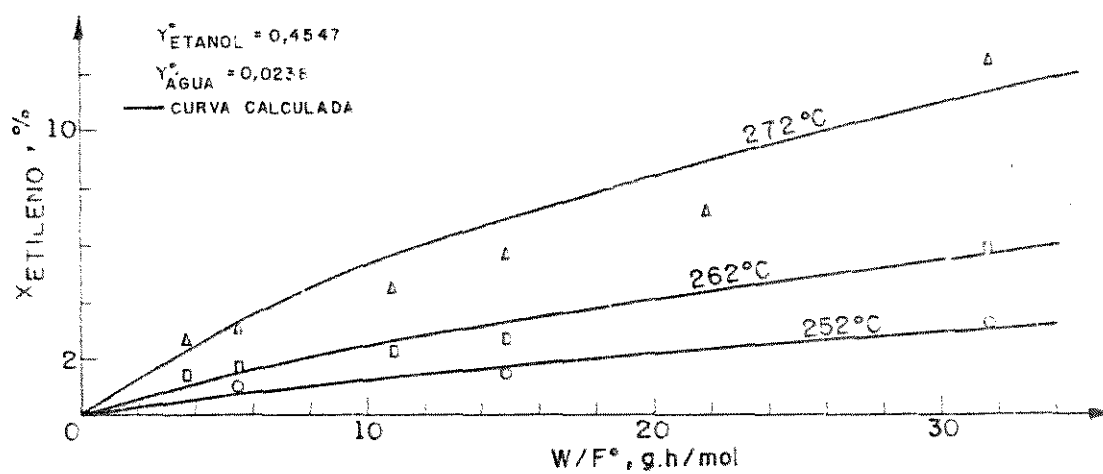


Figura 4.2 - Conversão de etanol a etileno com o modelo proposto e pontos experimentais da tabela 3.7.

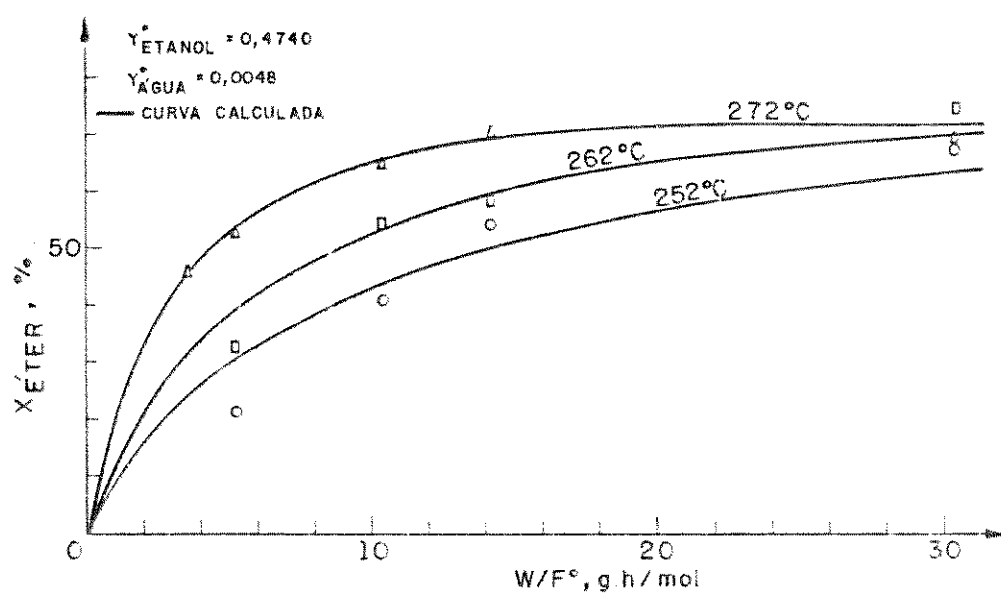


Figura 4.3 - Conversão de etanol a éter etílico com o modelo proposto e pontos experimentais da tabela 3.8.

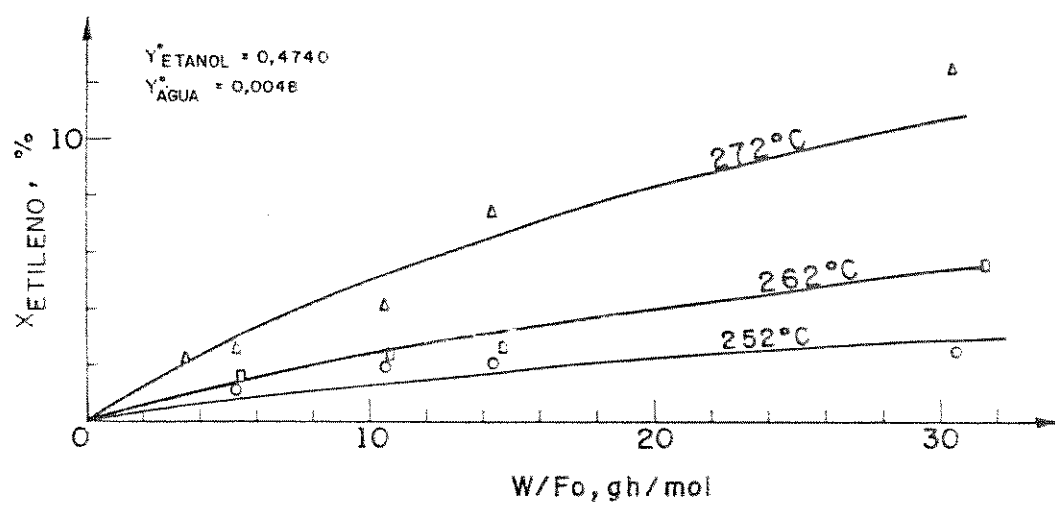


Figura 4.4 - Conversão de etanol a etileno com o modelo proposto e pontos experimentais da tabela 3.8.

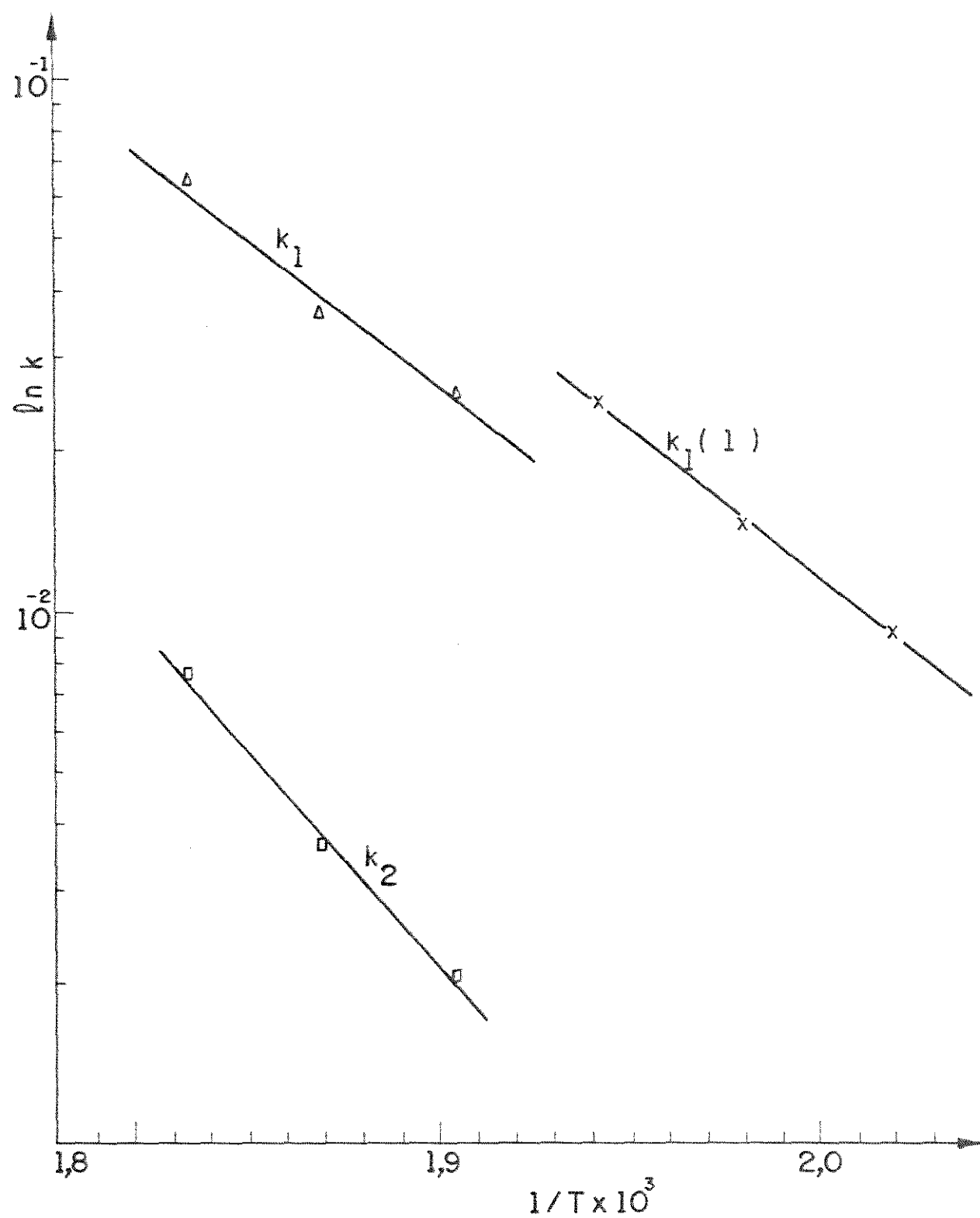


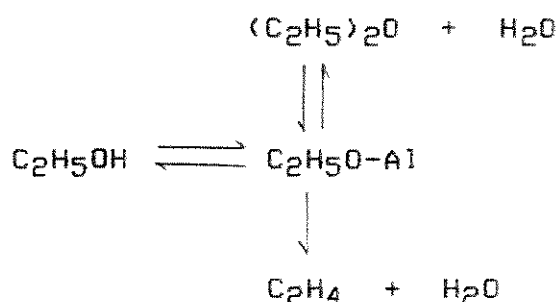
Figura 4.5 - Variação dos parâmetros k com a temperatura.

4.6 Conclusões e sugestões

Da análise dos resultados e observações experimentais deste trabalho pode-se concluir que o mecanismo reacional proposto por Cobo (1) pode ser generalizado para a reação de desidratação do etanol a éter etílico e etileno, supondo que o etóxido é o intermediário comum para as duas reações.

O mecanismo proposto por Topchieva (13), embora mantida a sua estrutura básica, deve ser modificado de modo a incluir mais do que um tipo de sítio na superfície da alumina.

Como se observa das figuras (4.1) e (4.2) pelo menos na faixa de condições operatórias usadas, o mecanismo proposto e as equações da taxa dele derivadas permitem explicar de maneira adequada o comportamento cinético do sistema que evidencia característica de um sistema reacional serie-paralelo. De maneira esquemática este mecanismo pode ser escrito sob a forma.



Portanto a reação de desidratação do etanol seria um exemplo de reação cujo comportamento cinético só poderia ser explicado pela consideração explícita do intermediário de superfície.

As figuras (4.1) a (4.4) também ilustram a concordância obtida entre os valores experimentais e os valores calculados da

conversão de etanol a éter etílico e etileno para os valores ótimos de k_1 e k_2 . Esta concordância pode ser considerada como satisfatória apesar das baixas conversões em etileno devido às temperaturas de reação utilizadas.

Com respeito ao catalisador verificou-se uma forte desativação ao longo da reação. Supõe-se que a perda de atividade seja devido a deposição de coque na superfície da alumina, causa comum de desativação dos catalisadores em presença de hidrocarbonetos a altas temperaturas.

A instalação cinética desenvolvida para a coleta dos dados experimentais mostrou-se eficiente para as reações em estudo principalmente com respeito a obtenção de temperaturas elevadas uma vez que o banho termostático de areia fluidizado com ar atendeu as necessidades de troca térmica do sistema. Este equipamento pode ainda ser utilizado para estudos cinéticos de outras reações catalíticas em fase gasosa.

O método de análise integral dos dados cinéticos usado neste trabalho permitiu obter resultados coerentes de um conjunto limitado de dados experimentais.

Com o objetivo de um aprofundamento maior sobre a reação de desidratação do etanol a éter etílico e etileno sugere-se os seguintes itens:

- Um estudo semelhante, utilizando temperaturas mais elevadas, onde a formação de etileno predomina, a fim de se verificar a validade do modelo cinético proposto para estas condições

- A diluição dos reagentes com água, com o objetivo de verificar a ação inibidora desta sobre as reações em estudo.

- Um estudo da desativação do catalisador em função dos parâmetros operacionais, tais como temperatura de reação, tempo

de contato e concentrações dos reagentes, bem como um estudo sobre a provável deposição de coque sobre a superfície da alumina decorrente de tais reações

- Sugere-se ainda que outros estudos envolvendo estas reações sejam acompanhados de análises contínuas, por espectroscopia de infravermelho, das espécies adsorvidas e dos produtos da reação.

ANEXO 1ESTABELECIMENTO DAS EQUAÇÕES DA TAXA

As equações da taxa de reação para a desidratação do etanol a éter etílico e etileno apresentadas neste trabalho são deduzidas a partir do mecanismo formado pelas etapas de (I) a (IV) descritas no capítulo 2.

O balanço do número de sítios i à superfície da alumina η_i , é função do número inicial desses sítios η_i^0 , e do grau de avanço (ξ) para a reação z de acordo com as seguintes equações:

$$\eta_{Al} = \eta_{Al}^0 - \xi_1 + \xi_2 + \xi_4 \quad (A1.1)$$

$$\eta_O = \eta_O^0 - \xi_1 + \xi_2 + \xi_4 \quad (A1.2)$$

$$\eta_{OH} = \eta_{OH}^0 + \xi_1 + \xi_3 - 2\xi_4 \quad (A1.3)$$

$$\eta_{EtO} = \xi_1 - 2\xi_2 - \xi_3 \quad (A1.4)$$

A soma das equações de (A1.1) a (A1.4) resulta em:

$$\eta_{Al} + \eta_O + \eta_{OH} + \eta_{EtO} = \eta_{Al}^0 + \eta_O^0 + \eta_{OH}^0 = L \quad (A1.5)$$

onde: η_{Al} , η_O , η_{OH} e η_{EtO} são os números de sítios $\left\langle Al, \right\rangle O$,

$\left\langle OH \right\rangle$ e $C_2H_5OAl\left\langle \right\rangle$ à superfície, e η_i^0 é o número inicial de sítios

i à superfície, sendo ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 e ξ_4 os graus de avanço das

reações (I) a (IV) respectivamente e L uma constante.

Definindo-se a fração de sítios i , θ_i , como:

$$\theta_i = \eta_i / L \quad (A1.6)$$

$$e \quad \sum \theta_i = 1 \quad (A1.7)$$

A partir das equações (A1.6) e (A1.7) verifica-se que a relação entre as frações de sítios é:

$$\theta_{Al} + \theta_O + \theta_{EtO} + \theta_{OH} = 1 \quad (A1.8)$$

onde:

θ_{Al} = fração de sítios ácidos vazios à superfície da alumina;

θ_O = fração de sítios básicos vazios à superfície;

θ_{OH} = fração de sítios ocupados por grupos hidroxila à superfície;

θ_{EtO} = fração de sítios ocupados por espécies etóxidos à superfície.

A respeito da natureza dos sítios ativos à superfície da Alumina parece razoável supor que a formação de um par de sítios ácido-base, representado por (Al) e (O), ocorre inicialmente de acordo com a reação (IV). Esta reação representa também a desidratação da superfície pelo tratamento térmico inicial. Assim pode-se concluir pela estequiometria da reação (IV) que o número de sítios ácidos e básicos formados no início são iguais, ou seja:

$$\eta_{Al}^o = \eta_O^o \quad (A1.9)$$

Por outro lado, de (A1.1) e (A1.2) obtém-se:

$$\eta_{Al} - \eta_o = \eta_{Al}^o - \eta_o^o \quad (A1.10)$$

Supondo que os valores de η_{Al}^o e η_o^o , os números iniciais de sítios formados no processo de desidratação da superfície, são iguais, da equação (A1.10) obtém-se:

$$\eta_{Al} = \eta_o \quad (A1.11)$$

ou ainda considerando a equação (A1.6),

$$\theta_{Al} = \eta_{Al} / L \quad \text{e} \quad \theta_o = \eta_o / L \quad (A1.12)$$

ou

$$\theta_{Al} = \theta_o \quad (A1.13)$$

A equação (A1.8) pode agora ser escrita como:

$$2 \theta_{Al} + \theta_{OH} + \theta_{EtO} = 1 \quad (A1.14)$$

Como as reações de (I) a (IV) são supostas elementares, de acordo com o modelo de Langmuir, as respectivas taxas r_z , são dadas por :

$$r_I = k_I \cdot P_{EtOH} \cdot \theta_{Al} \cdot \theta_O - k_{-I} \cdot \theta_{EtO} \cdot \theta_{OH} \quad (A1.15)$$

$$r_{II} = k_{-II} \cdot \theta_{EtO}^2 - k_{II} \cdot P_{Eter} \cdot \theta_{Al} \cdot \theta_O \quad (A1.16)$$

$$r_{III} = k_{III} \cdot \theta_{EtO} \cdot \theta_O \quad (A1.17)$$

$$r_{IV} = k_{-IV} \cdot \theta_{OH}^2 - k_{IV} \cdot \theta_{Al} \cdot \theta_O \cdot P_{H_2O} \quad (A1.18)$$

onde :

k_z = constante da taxa para a reação elementar z direta;

k_{-z} = constante da taxa para a reação elementar z inversa;

P_i = pressão parcial do componente i na fase gasosa.

Para o estabelecimento das equações da taxa será admitido a aproximação de estado estacionário para o sistema, e a hipótese de que as etapas (II) e (III) são etapas determinantes.

Inicialmente vamos considerar que a reação (III) é a etapa determinante da taxa, portanto:

$$r_I \cong 0, \quad (A1.19)$$

$$r_{IV} \cong 0, \quad (A1.20)$$

A partir das equações (A1.15) e (A1.19) obtém-se então:

$$k_I \cdot P_{EtOH} \cdot \theta_{Al} \cdot \theta_O = k_{-I} \cdot \theta_{EtO} \cdot \theta_{OH}, \quad (A1.21)$$

e portanto:

$$\theta_{Al}^z = \frac{k_{-I} \cdot \theta_{EtO} \cdot \theta_{OH}}{k_I \cdot P_{EtOH}}, \quad (A1.22)$$

onde:

$$K_I = \frac{k_I}{k_{-I}}, \text{ é a constante de equilíbrio para a etapa (I).}$$

De maneira semelhante, de (A1.18) e (A1.20) tem-se:

$$k_{-IV} \cdot \theta_{OH}^2 = k_{IV} \cdot \theta_{Al} \cdot \theta_O \cdot P_{H_2O}, \quad (A1.23)$$

ou ainda:

$$\theta_{Al}^2 = \frac{k_{-IV} \cdot \theta_{OH}^2}{k_{IV} \cdot P_{H_2O}}, \quad (A1.24)$$

onde $K_{IV} = \frac{k_{IV}}{k_{-IV}}$, é a constante de equilíbrio para a etapa (IV).

Igualando-se as equações (A1.21) e (A1.23) tem-se:

$$\frac{\theta_{Eto} \cdot \theta_{OH}}{K_I \cdot P_{EtoH}} = \frac{\theta_{OH}^2}{K_{IV} \cdot P_{H_2O}}, \quad (A1.25)$$

ou

$$\theta_{OH} = \frac{K_{IV} \cdot P_{H_2O} \cdot \theta_{Eto}}{K_I \cdot P_{EtoH}} \quad (A1.26)$$

Substituindo-se a equação (A1.26) em (A1.22) tem-se:

$$\theta_{Al}^2 = \theta_o^2 = \frac{K_{IV} \cdot P_{H_2O} \cdot \theta_{Eto}^2}{K_I^2 \cdot P_{EtoH}^2} \quad (A1.27)$$

ou ainda:

$$\theta_{Al} = \theta_{Ato} = \frac{K_{IV}^{1/2} \cdot P_{H_2O}^{1/2} \cdot \theta_{Eto}}{K_I \cdot P_{EtoH}} \quad (A1.28)$$

Substituindo as equações (A1.26) e (A1.28) na equação (A1.14) resulta:

$$2 \left[\frac{K_{IV}^{1/2} \cdot P_{H_2O}^{1/2} \cdot \theta_{Eto}}{K_I \cdot P_{EtoH}} + \frac{K_{IV} \cdot P_{H_2O} \cdot \theta_{Eto}}{K_I \cdot P_{EtoH}} + \theta_{Eto} \right] = 1 \quad (A1.29)$$

Colocando-se θ_{Eto} em evidência, chega-se a:

$$\theta_{Eto} \left[1 + \frac{K_{IV} \cdot P_{H_2O}}{K_I \cdot P_{EtoH}} + 2 \frac{K_{IV}^{1/2} \cdot P_{H_2O}^{1/2}}{K_I \cdot P_{EtoH}} \right] = 1 \quad (A1.30)$$

onde:

$$\theta_{\text{EtO}} = \frac{1}{\left[1 + \frac{K_{\text{IV}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{I}} \cdot P_{\text{EtOH}}} + 2 \frac{K_{\text{IV}}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{K_{\text{I}} \cdot P_{\text{EtOH}}} \right]} \quad (\text{A1.31})$$

ou

$$\theta_{\text{EtO}} = \frac{K_{\text{I}} \cdot P_{\text{EtOH}}}{\left[K_{\text{I}} \cdot P_{\text{EtOH}} + K_{\text{IV}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + 2 K_{\text{IV}}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2} \right]} \quad (\text{A1.32})$$

Substituindo-se a equação (A1.32) em (A1.28) chega-se a:

$$\theta_{\text{Al}} = \theta_{\text{O}} = \frac{K_{\text{IV}}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{K_{\text{I}} \cdot P_{\text{EtOH}}} \left[\frac{K_{\text{I}} \cdot P_{\text{EtOH}}}{K_{\text{I}} \cdot P_{\text{EtOH}} + K_{\text{IV}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + 2 K_{\text{IV}}^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}} \right] \quad (\text{A1.33})$$

ou

$$\theta_{\text{Al}} = \theta_{\text{O}} = \frac{K_4^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}{K_1 \cdot P_{\text{EtOH}} + K_4 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \cdot K_4^{1/2} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}} \quad (\text{A1.34})$$

e

$$\theta_{OH} = \frac{K_{IV} \cdot P_{H_2O}}{K_I \cdot P_{EtOH}} \left[\frac{K_I \cdot P_{EtOH}}{K_I \cdot P_{EtOH} + K_{IV} \cdot P_{H_2O} + 2 \cdot K_{IV}^{1/2} \cdot P_{H_2O}^{1/2}} \right] \quad (A1.35)$$

Simplificando-se a equação (A1.35) obtém-se:

$$\theta_{OH} = \frac{K_{IV} \cdot P_{H_2O}}{K_I \cdot P_{EtOH} + K_{IV} \cdot P_{H_2O} + 2 \cdot K_{IV}^{1/2} \cdot P_{H_2O}^{1/2}} \quad (A1.36)$$

Finalmente obtém-se a equação para a taxa da etapa (III), de acordo com a equação (A1.17):

$$r_{III} = \frac{k_{III} \cdot K_I \cdot K_{IV}^{1/2} \cdot P_{H_2O}^{1/2} \cdot P_{EtOH}}{\left[K_I \cdot P_{EtOH} + K_{IV} \cdot P_{H_2O} + 2 \cdot K_{IV}^{1/2} \cdot P_{H_2O}^{1/2} \right]^2} \quad (A1.37)$$

ou reescrevendo a equação (A1.37) obtém-se :

$$r_{III} = \frac{k_{III} \cdot K_{IV}^{1/2} \cdot P_{H_2O}^{1/2} \cdot P_{EtOH}}{K_I \left[P_{EtOH} + \frac{K_{IV}}{K_I} \cdot P_{H_2O} + \frac{2 \cdot K_{IV}^{1/2}}{K_I} \cdot P_{H_2O}^{1/2} \right]^2} \quad (A1.38)$$

ou ainda:

$$r_{III} = \frac{K_{III} \cdot P_{H_2O}^{1/2} \cdot P_{EtOH}}{\left[P_{EtOH} + m \cdot P_{H_2O} + n \cdot P_{H_2O}^{1/2} \right]^2} \quad (A1.39)$$

onde:

$$K_{III} = \frac{k_{III} \cdot K_{IV}^{1/2}}{K_I},$$

$$m = \frac{K_{IV}}{K_I},$$

$$e \quad n = \frac{2 \cdot K_{IV}^{1/2}}{K_I}.$$

Analogamente, a partir da equação (A1.16) obtida para a etapa (II) tem-se:

$$r_{II} = \frac{k_{-II} \cdot K_I^2 \cdot P_{EtOH}^2 - k_{II} \cdot K_{IV} \cdot P_{Eter} \cdot P_{H_2O} \left(\frac{k_{-II} \cdot K_I^2 \cdot P_{EtOH}^2}{k_{-II} \cdot K_I^2 \cdot P_{EtOH}^2} \right)}{\left[K_I \cdot P_{EtOH} + K_{IV} \cdot P_{H_2O} + 2 \cdot K_{IV}^{1/2} \cdot P_{H_2O}^{1/2} \right]^2} \quad (A1.40)$$

ou

$$r_{II} = \frac{k_{-II} \cdot K_I^2 \cdot P_{EtOH}^2 \left[1 - \frac{k_{II} \cdot K_{IV} \cdot P_{Eter} \cdot P_{H_2O}}{K_I^2 \cdot P_{EtOH}^2} \right]}{\left[K_I \cdot P_{EtOH} + K_{IV} \cdot P_{H_2O} + 2 \cdot K_{IV}^{1/2} \cdot P_{H_2O}^{1/2} \right]^2} \quad (A1.41)$$

onde chega-se a:

$$r_{II} = \frac{k_{-II} \cdot P_{EtOH}^2 \left[1 - \frac{P_{Eter} \cdot P_{H_2O}}{K \cdot P_{EtOH}^2} \right]}{\left[P_{EtOH} + m \cdot P_{H_2O} + n \cdot P_{H_2O}^{1/2} \right]^2} \quad (A1.42)$$

onde :

$$m = \frac{K_{IV}}{K_I},$$

$$n = \frac{2 \cdot K_{IV}^{1/2}}{K_I} \quad e$$

$$K = \frac{K_I^2}{k_{II} \cdot K_{IV}}$$

As equações da taxa para as reações globais (2.1) e (2.2), apresentadas no capítulo 2 como r_1 e r_2 , correspondem às equações aqui obtidas para as etapas intermediárias (II) e (III), ou seja:

$$r_1 = r_{II} \quad e$$

$$r_2 = r_{III}.$$

ANEXO 2EQUAÇÃO DA TAXA EM FUNÇÃO DA PRESSÃO TOTAL

A.2 Equação da taxa em função da pressão total e das conversões

Como se pode observar, as equações da taxa são normalmente estabelecidas em função das pressões parciais dos i reagentes e produtos P_i , ou seja:

$$r = r(P_i, T, \vec{\gamma}) \quad (A2.1)$$

Uma vez que as pressões parciais dos i reagentes e produtos não podem ser determinadas experimentalmente, as equações da taxa de reação devem ser expressas em termos da pressão total do sistema e das frações molares dos reagentes e produtos. No presente trabalho, as equações da taxa de reação são funções das pressões parciais de etanol, éter etílico, etileno e água respectivamente P_{etanol} , $P_{\text{éter}}$, $P_{\text{água}}$ e P_{etileno} conforme as equações (2.6) e (2.7).

Considerando que a mistura dos componentes no reator se comporta idealmente, obedecendo a lei de Dalton, e que a pressão total no reator é constante tem-se:

$$P_i = y_i \cdot P \quad (A2.2)$$

onde:

P_i = pressão parcial do componente i ;

y_i = fração molar do componente i ;

P = pressão total no reator;

$$\text{Tendo-se em conta que: } y_i = \frac{F_i}{F_T} \quad (A2.3)$$

onde: F_i = vazão molar do componente i no reator;

F_T = vazão molar total no reator.

Substituindo (A1.3) em (A1.2) obtém-se:

$$P_i = \frac{F_i}{F_T} P \quad (A2.4)$$

Assim, a partir da definição, a conversão de etanol no reator é:

$$X_{\text{etanol}} = \frac{F^0_{\text{etanol}} - F_{\text{etanol}}}{F^0_{\text{etanol}}} \quad (A2.5)$$

$$\text{e } F_{\text{etanol}} = F^0_{\text{etanol}} (1 - X_{\text{éter}} - X_{\text{etileno}}) \quad (A2.6)$$

onde F^0_{etanol} é a vazão molar de etanol na alimentação.

Substituindo (A2.6) em (A2.4) resulta:

$$P_{\text{etanol}} = \frac{F^0_{\text{etanol}} (1 - X_{\text{éter}} - X_{\text{etileno}})}{F_T} P \quad (A2.7)$$

Pela estequiometria das reações (2.1) e (2.2), a vazão molar total no reator F_T é igual a vazão molar total na alimentação F_T^0 , e a equação (A2.7) torna-se:

$$P_{\text{etanol}} = \frac{F^0_{\text{etanol}} (1 - X_{\text{éter}} - X_{\text{etileno}})}{F_T^0} P \quad (A2.8)$$

onde a relação $F^0_{\text{etanol}}/F^0_T$ representa, por definição, a fração molar de etanol na alimentação (y^0_{etanol})

A equação (A2.8) pode finalmente ser expressa para o etanol por:

$$P_{\text{etanol}} = y^0_{\text{etanol}} (1 - X_{\text{éter}} - X_{\text{etileno}}) P \quad (\text{A2.9})$$

De maneira similar, partindo das equações (A2.4) e (A2.5) e da estequiometria das reações para os demais componentes tem-se:

$$P_{\text{éter}} = \frac{y^0_{\text{etanol}} \cdot X_{\text{éter}}}{2} P \quad (\text{A2.10})$$

$$P_{\text{etileno}} = (y^0_{\text{etanol}} \cdot X_{\text{etileno}}) P \quad (\text{A2.11})$$

$$P_{\text{água}} = y^0_{\text{água}} + y^0_{\text{etanol}} \left(\frac{X_{\text{éter}}}{2} + X_{\text{etileno}} \right) P \quad (\text{A2.12})$$

Substituindo as equações (A2.9 - 11) nas equações da taxa analisadas é possível expressá-las em função da conversões de etanol a éter etílico e etileno e da pressão total do sistema, ou seja:

$$r = r(X_i, P, T, \vec{\gamma}) \quad (\text{A2.13})$$

ANEXO 3CÁLCULO DAS CONVERSÕES

Considerando as reações (2.1) e (2.2) como reações paralelas independentes, o grau de avanço é por definição:

$$d\eta_i = \sum_j \nu_{ij} \cdot d\xi_j \quad (\text{A3.1})$$

A partir de um balanço de massa para os componentes destas reações resulta:

$$\eta_{\text{EtOH}} = \eta_{\text{EtOH}}^0 - 2\xi_1 - \xi_2 \quad (\text{A3.2})$$

$$\eta_{\text{Eter}} = \eta_{\text{Eter}}^0 + \xi_1 \quad (\text{A3.3})$$

$$\eta_{\text{Etil}} = \eta_{\text{Etil}}^0 + \xi_2 \quad (\text{A3.4})$$

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}} = \eta_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \xi_1 + \xi_2 \quad (\text{A3.5})$$

$$\eta_{\text{N}_2} = \eta_{\text{N}_2}^0 \quad (\text{A3.6})$$

$$\sum \eta_i = \eta_{\text{EtOH}}^0 + \eta_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \eta_{\text{Eter}}^0 + \eta_{\text{Etil}}^0 + \eta_{\text{N}_2}^0 + \xi_2 \quad (\text{A3.7})$$

Como a alimentação do sistema é composta por etanol, água e nitrogênio, nas equações (A3.3) e (A3.4):

$$\eta_{\text{Eter}}^0 = \eta_{\text{Etil}}^0 = 0,$$

e portanto:

$$\eta_{\text{Eter}} = \xi_1 \quad \text{e} \quad \eta_{\text{Etil}} = \xi_2$$

Levando em conta as equações de balanço de massa de (A3.2) a (A3.7) e pela definição de conversão temos:

$$X_{\text{Eter}} = \frac{2\xi_1}{\eta_{\text{EtOH}}^0} \quad (\text{A3.8})$$

$$X_{\text{Etil}} = \frac{\xi_2}{\eta_{\text{EtOH}}^0} \quad (\text{A3.9})$$

ou :

$$\xi_1 = \frac{\eta_{\text{EtOH}}^0}{2} \cdot X_{\text{Eter}} \quad (\text{A3.10})$$

$$\xi_2 = \eta_{\text{EtOH}}^0 \cdot X_{\text{Etil}} \quad (\text{A3.11})$$

Substituindo (A3.11) e (A3.12) nas equações do balanço de massa temos:

$$\eta_{\text{EtOH}} = \eta_{\text{EtOH}}^0 (1 - X_{\text{Eter}} - X_{\text{Etil}}) \quad (\text{A3.12})$$

$$\eta_{\text{Eter}} = \frac{\eta_{\text{EtOH}}^0}{2} \cdot X_{\text{Eter}} \quad (\text{A3.13})$$

$$\eta_{\text{Etil}} = \eta_{\text{EtOH}}^0 \cdot X_{\text{Etil}} \quad (\text{A3.14})$$

$$\eta_{\text{H}_2\text{O}} = \eta_{\text{H}_2\text{O}}^0 + \eta_{\text{EtOH}}^0 \left(\frac{X_{\text{Eter}}}{2} + X_{\text{Etil}} \right) \quad (\text{A3.15})$$

A conversão de etanol a éter etílico e etileno é então dada por:

$$X_{\text{Eter}} = \frac{2 \eta_{\text{Eter}}}{\eta_{\text{EtOH}}^0} \quad (\text{A3.16})$$

$$X_{\text{Etil}} = \frac{\eta_{\text{Etil}}}{\eta_{\text{EtOH}}^0} \quad (\text{A3.17})$$

$$\text{onde: } \eta_{\text{EtOH}}^0 = \eta_{\text{EtOH}} + 2 \eta_{\text{Eter}} + \eta_{\text{Etil}} \quad (\text{A3.18})$$

Considerando que o sistema se comporta como gás ideal, as equações (A3.16) e (A3.17) podem ser escritas em termos das

frações molares, ou seja:

$$X_{\text{Eter}} = \frac{2 y_{\text{Eter}}}{y_{\text{EtOH}}^0} \quad (\text{A3.19})$$

$$X_{\text{Etil}} = \frac{y_{\text{Etil}}}{y_{\text{EtOH}}^0} \quad (\text{A3.20})$$

ANEXO 4

AVALIAÇÃO DOS DADOS CINÉTICOS

```

C   PROGRAMA PRINCIPAL
      DOUBLE PRECISION H,F1,AM,AK1,AK,T,T1,F1,FI1,E1,E2
      DIMENSION NP(3)
      DOUBLE PRECISION Y0(2,3),X(2,3,8),F(10),F2(10),XC(2,3,8),WF(3,8),
1    IG(10),Z(8),A(10,11)
      COMMON/FUNK/F,FI,N
      COMMON/KUTTA/N1,Z,H,F1,F2
      COMMON/DADOS4/NI,N2
      COMMON/DADOS1/Y0,AM,AK1,AK
      COMMON/DADOS2/NG,NP,WF,X,XC

C
C   DADOS DE ENTRADA
C
      TYPE 10
4    FORMAT(2X,'VALORES DE NI,N,H')
      ACCEPT 20,NI,N,H
8    FORMAT(2I4,G)
      N2=N
      TYPE 30
12   FORMAT(2X,'VALORES DE NR E NW, MULT')
      ACCEPT 40,NR,NW,AMULT
16   FORMAT(2I4,G)
      READ(NR,50)NT
20   FORMAT(I4)
      DO 180 I1=1,NT
      READ(NR,60)NG,T1
24   FORMAT(I4,G)
      T=T1+273.D0
      DO 90 I=1,NG
      READ(NR,70)NP(I),Y0(1,I),Y0(2,I)
28   FORMAT(I4,2G)
      N1=NP(I)
      Y0(1,I)=Y0(1,I)/100.D0
      Y0(2,I)=Y0(2,I)/100.D0
      DO 90 K=1,N1
      READ(NR,80)WF(I,K),(X(L,I,K),L=1,NI)
32   FORMAT(3G)
      DO 75 L=1,NI
      X(L,I,K)=X(L,I,K)/100.D0
36   CONTINUE
40   CONTINUE
      F1=0.D0
      J1=NI*(N+1)
      DO 115 J2=1,J1
      F2(J2)=0.D0
44   CONTINUE
      AM=8.784D-5*DEXP(1.088D4/(1.986D0*T))
      AK1=6.532D9*DEXP(-13550.D0/T)
      AK=-68.38D0+7773.D0/T+10.18*DLOG(T)-155.9D-4*T+5.835D-6*T**2
      1-11.02D-10*T**3
      AK=AK/1.986D0
      AK=DEXP(AK)*AMULT
      TYPE 116
48   FORMAT(2X,'VALOR DE K2 E K1')
      ACCEPT 117,F(1),F(2)
52   FORMAT(2G)
      CALL MARQ(FI1,G,NIT)

```

```

      WRITE(NW,120)T1,G(2),G(1),FI,AMULT
120  FORMAT(///,10X,'TEMPERATURA=',G10.4,/,10X,'K1=',G,/,10X,'K2=
      1,G,/,10X,'FI=',G,/,10X,'MULT=',G)
      DO 170 I=1,NG
      N1=NP(I)
      Y0(1,I)=Y0(1,I)*100.D0
      Y0(2,I)=Y0(2,I)*100.D0
      WRITE(NW,130)Y0(1,I),Y0(2,I)
130  FORMAT(///,10X,'FRACOES MOLARES INICIAIS',/,10X,'ETANOL=',G10.4,
      1'%',/,10X,'AGUA=',G10.4,'%')
      WRITE(NW,140)
140  FORMAT(4X,'T.ESP.',5X,'X1(EXP)',5X,'X1(CALC)',5X,'E1(%)',6X,
      1X2(EXP)',5X,'X2(CALC)',5X,'E2(%)')
      DO 170 K=1,N1
      DO 150 L=1,NI
      X(L,I,K)=X(L,I,K)*100.D0
      XC(L,I,K)=XC(L,I,K)*100.D0
150  CONTINUE
      E1=(X(1,I,K)-XC(1,I,K))/X(1,I,K)*100.D0
      E2=(X(2,I,K)-XC(2,I,K))/X(2,I,K)*100.D0
      WRITE(NW,160)WF(I,K),X(1,I,K),XC(1,I,K),E1,X(2,I,K),XC(2,I,K),E2
160  FORMAT(2X,7(G10.4,2X))
170  CONTINUE
180  CONTINUE
      STOP
      END

```

C
C
C
C
C
C

SUBROTINA PARA MONTAR A MATRIZ DO SISTEMA

```

SUBROUTINE SISTEM(A,LL)
  DIMENSION NP(3)
  DOUBLE PRECISION A(10,11),Z(8),Y(10,8),XC(2,3,8),X(2,3,8),
1YA(2,3,8),Z1(8),F2(10),FI,F(10),F1,H,WF(3,8)
  COMMON/FUNK/F,FI,N
  COMMON/KUTTA/N1,Z,H,F1,F2
  COMMON/DADOS2/NG,NP,WF,X,XC
  COMMON/DADOS4/NI,N2
  COMMON/CONT/I1,JJ
  JJ=LL
  IF(LL.EQ.2)GO TO 40
  FI=0.D0
  DO 30 I=1,NG
  N1=NP(I)
  DO 10 K=1,N1
  Z(K)=WF(I,K)
10  CONTINUE
  I1=I
  CALL RUNGE(NI,Z1,Y)
  DO 20 L=1,NI
  DO 20 K=1,N1
  XC(L,I,K)=Y(L,K)
  FI=FI+(X(L,I,K)-XC(L,I,K))*2
20  CONTINUE
30  CONTINUE
40  IF(LL.EQ.1)GO TO 120

```

```

DO 50 I=1,N
DO 50 J=1,N+1
A(I,J)=0.D0
50 CONTINUE
DO 110 I=1,NG
N1=NP(I)
I1=I
DO 60 K=1,N1
Z(K)=WF(I,K)
60 CONTINUE
NA=N1*(N+1)
CALL RUNGE(NA,Z1,Y)
DO 90 J=1,N
DO 80 L=1,N1
DO 70 K=1,N1
J1=N1+(J-1)*N1+L
YA(L,J,K)=Y(J1,K)
70 CONTINUE
80 CONTINUE
90 CONTINUE
DO 115 M=1,N
DO 100 J=1,N
DO 100 L=1,N1
DO 100 K=1,N1
A(M,J)=A(M,J)+YA(L,J,K)*YA(L,M,K)
100 CONTINUE
DO 115 L=1,N1
DO 115 K=1,N1
A(M,N+1)=A(M,N+1)+(X(L,I,K)-Y(L,K))*YA(L,M,K)
115 CONTINUE
110 CONTINUE
120 RETURN
END

```

C
C
C
C

SUBROTINA DAS DERIVADAS

```

SUBROUTINE DERIV(Z,Y,AK)
DOUBLE PRECISION AK(10),Y(10),Z,R(2),DX(2,2),DK(2,3),G,Y1(2)
COMMON/DADOS5/Y1
COMMON/DADOS4/NI,N
DO 5 I=1,NI
Y1(I)=Y(I)
5 CONTINUE
CALL TAXA(R,DX,DK)
DO 10 I=1,NI
AK(I)=R(I)
10 CONTINUE
DO 30 M=1,N
DO 30 L=1,N1
J2=NI+(M-1)*NI+L
G=0.D0
DO 20 I=1,NI
J1=NI+(M-1)*NI+I
G=G+DX(L,I)*Y(J1)
20 CONTINUE
AK(J2)=G+DK(L,M)
30 CONTINUE

```

RETURN
END

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - COBO, A. J. G.. "Desidratação Catalítica do Etanol a éter Etilico em Alumina". Tese de Mestrado, Unicamp, FEC, DEQ, 1985.
- 2 - RODRIGUES, M. T. M.. "Cinética da Síntese da Amônia". Tese de Mestrado, Unicamp, FEC, DEQ, 1984.
- 3 - MENDES, M. J. e Rodrigues, M. T. M.. "Otimização de Parâmetros Cinéticos em Reatores Integrais". In: 1 Seminário de Catálise. Anais: Rio de Janeiro, IBP, 90-99, 1981.
- 4 - BOER, J. H. et alii. "Kinetics of the Dehydration of Alcohol on Alumina". J. Catalysis, vol. 7, 163-172, 1967.
- 5 - CLARK, H. R. e Graham, W. E.. "The catalytic separation of ether from alcohol by means of aluminum oxide". vol. 47, 2748-2754, 1925.
- 6 - BENNETT, D. E. e Ross, A.. "Decomposition of Ethyl Alcohol Vapour on Aluminas". J. Chem. Soc. (A), 1524-1529, 1968.
- 7 - KNOZINGER, H.. "The dehydration of alcohols". The Chemistry of the Hidroxyl Group, parte 2. In: The Chemistry of functional Groups. S. Patai, 641-718, 1971.
- 8 - KNOZINGER, H. e Kohne, R.. "The Dehydration of alcohols over alumina. I- The reaction scheme". J. Catalysis, vol. 5, 264-270, 1966.
- 9 - KNOZINGER, H. e Ress, E.. "Die Dehydratasierung von Alkoholen an Aluminiumoxid. III. Zeitschrift f. Phys. Chemie Neue Folge, vol. 54, 136-149, 1967.
- 10 - SOLOMON, H. J. et alii. "Catalysis of alcohol and ether dehydration on gamma-alumina". Ind. Eng. Chem. Fundam., vol. 6, nº3, 325-333, agosto 1967.

- 11 - NOTARI, B. . "Mechanism of alumina catalyzed alcohol dehydration". La Chimica e L'Industria, vol. 51, nº 11, 1200-1214, novembro 1969.
- 12 - PINES, H. e Manassen, J. . "The mechanism of dehydration of alcohols over alumina catalysts". Adv. Catalysis, vol. 16, 49-93, 1966.
- 13 - TOPCHIEVA, K.V. et alii. "Function of Surface Compounds in the Study of Catalytic Dehydration of Alcohols over Aluminum Oxide and Silica-Alumina Catalysts". Adv. Catalysis 9, 799, 1957.
- 14 - ARAI, H. et alii. "Ethanol dehydration on alumina catalysts. I - The thermal desorption of surface compounds" . J. Catalysis, vol. 9, 146-153, 1967.
- 15 - KAGEL, G.R. . " Infrared study of the adsorption and surface reactions of the C1 through C4 normal alcohols on - alumina". The J. Phys. Chem., vol. 71, nº 4, 844-850, março 1967.
- 16 - HAINES, G.S. . "A laboratory flowmeter". Anal. Chem., vol 21, 1154 ,1949.
- 17 - CIOLA, R. . Introdução à cromatografia em fase gasosa. Edgard Blucher Ltda., pg. 194, 1973.
- 18 - DIETZ, W.A. . Journal of Chromatography, feb., 1967.
- 19 - VOGEL, A.I. . A Text-Book of Practical Organic Chemistry Including Qualitative Organic Analysis. Longmans, Green
- 20 - HILL, C.G. . An Introduction to Chemical Engineering Kinetics Reactor Design. John Wiley Sons, 1977.
- 21 - KNOZINGER, H. e Ratnasamy, P. . "Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites". Catal. Rev. Sci. Eng., vol. 17, nº 1, 31-70, 1978.

- 22 - ARAUJO, E.C. e KACHAN, G.C., Anais do 4º Seminário Brasileiro de Catálise, 620-632, Canela, setembro, 1987.
- 23 - ARAI, H. et alii. "The infrared study of the adsorption of ethanol on alumina". Bull. Chem. Soc. Japan, vol. 40, 731-736, 1976.
- 24 - ARAI, H. et alii. "Ethanol dehydration on alumina catalysts. II - The infrared study on adsorption of diethyl ether over alumina". J. Catalysis, vol. 10, 128-133, 1968.
- 25 - GREENLER, G.R.. "Infrared study of the adsorption of methanol and ethanol on aluminum oxide". The J. Chem. Phys., vol. 37, nº 9, novembro 1, 2094-2100, 1962.
- 26 - JAIN, J.R. e Pillai, C.N.. "Catalytic dehydration of alcohols over alumina. Mechanism of ether formation". J. Catalysis, vol. 9, 322-330, 1967.
- 27 - MORÁVEK, V. e Krauss, M.. "Transient behavior of the system ethanol-diethyl ether-water-alumina". J. Catalysis, vol. 87, 452-460, 1984.
and Co., pg. 166, 1948.
- 28 - PADMANABHAN, V.R. e Eastburn, F.J.. "Mechanism of ether formation from alcohols over alumina catalyst", J. Catalysis, vol. 24, 88-91, 1972.
- 29 - KNOZINGER, H. et alii. "The dehydration of alcohols over alumina. VII - The dependence of reaction direction on the substrate structure". J. Catalysis, vol. 12, 121-128, 1968.
- 30 - KNOZINGER, H. et alii. "Kinetics of the bimolecular ether formation from alcohols over alumina". J. Catalysis, vol. 28, 69-75, 1973.
- 31 - KNOZINGER, H. e Scheglila, A.. "The Dehydration of Alcohols on Alumina. XII - Kinetic Isotope Effects in the Olefin

- Formation from Butanols" . J. Catalysis, vol.17, 252-263, 1970.
- 32 - HARRISON, D.P. et alii. "An Automatic Precision Microreactor"
Ind. Eng. Chem., vol.57, n° 1, 18-25, 1965.
- 33 - KNOZINGER, H.. "Dehydration of alcohols on aluminum oxide".
Angew. Chem. internat. Edit. vol.7, n° 10, 791-805, 1968