UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

toti exemplar corresponde à redação final as Tese defendida for Antonio José Jemy Coto e afeorada fula Cominão Julgadora em 19/08/81.

> DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL A ÉTER ETÍLICO EM ALUMINA

Autor : Antonio José Gomez Cobo

Orientador: Prof.Dr. Mário de Jesus Mendes

071/85

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

> Campinas, SP - Brasil agosto de 1985

UNICAMP RIBITOTECA CENTRAL A Renata pelo amor e compreensão, e aos meus pais pelo incentivo e dedicação.

AGRADEC IMENTOS

Meus agradecimentos são dirigidos a todos aqueles que contribuiram para a realização do presente trabalho, e especialmente :

Ao Prof. Dr. Mārio de Jesus Mendes pela sua dedic \underline{a} da orientação e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

A FINEP/Financiadora de Estudos e Projetos, que, através do Convênio Alcoolquímica, proporcionou o suporte financeiro, e ao Departamento de Engenharía Química da UNICAMP pelo apoio concedido.

Ao Centro de Pesquisas da Rhodia (Paulinia-SP),que gentilmente colocou o catalisador usado à disposição, e a Braspan Ind. e Com. Ltda.,que graciosamente forneceu variadas peças em borracha sintética para a montagem experimental.

A Prof^a Maria Teresa Moreira Rodrigues pelo auxilio prestado na utilização dos programas computacionais.

A secretária Marganida Seixas Maía pelo excelente serviço datilográfico, e ao José Robento Rosa pelo esmero na realização das figuras que compõem este trabalho.

RESUMO

Alguns aspectos termodinâmicos das reações de des<u>i</u> dratação do etanol a etileno e a éter etílico, em fase gasosa, são discutidos.

A partir de uma revisão da estrutura das aluminas, com base nas informações sobre as formas de adsorção do etanol nesse catalisador, e tendo em conta as diversas versões sugeridas para os mecanismos das reações de desidratação do etanol, é extraída uma proposta de mecanismo, e deduzida a respectiva equação da taxa, para a reação de desidratação do etanol a éter etílico em catalisadores de alumina.

A validade do modelo cinético proposto foi testada com um conjunto de dados cinéticos, obtidos num reator tubular integral contendo catalisador de alumina, para uma faixa de tem peratura entre 212 e 242°C. A concentração do vapor de etanol alimentado ao reator foi variada pela sua diluição com nitrogê nio, e alguns ensaios foram realizados com etanol hidratado. A composição da corrente efluente do reator determinou-se atra vés da técnica de cromatografia gasosa com DCT.

A otimização dos parâmetros cinéticos foi feita por um método integral de análise, usando os valores experimentais de conversão versus o tempo espacial modificado.

Os resultados obtidos na análise cinética mostram não số um bom ajuste dos dados cinéticos pela equação da taxa usada, como também uma significância no comportamento dos par<u>â</u> metros cinéticos otimizados.

SUMMARY

Some thermodynamic aspects about ethanol dehydration reactions to ethylene and diethyl ether, in gas phase, are discussed.

From a review of aluminas structure, based on information about ethanol adsorption forms in this catalyst, and considering the various suggested versions for the mechanisms of ethanol dehydration rections, it is extracted a proposal mechanism, and deducted the respective rate equation for the ethanol dehydration reaction to diethyl ether in alumina catalysts.

The validity of the proposed kinetic model was tested with a group of kinetic data, obtained in an integral tubular reactor with alumina catalyst, at the temperature range between 212 and 242°C. The concentration of ethanol vapour in the reactor feeding was varied by nitrogen dilution, and some laboratory tests were done with hydrated ethanol. The composition of effluent current of the reactor was determined by gas chromatography technic with TCD (thermal conductivity detector).

The kinetic parameters optimization was done by a integral method of analysis, using the conversion experimental values versus space time.

The results obtained in the kinetic analysis show not only a good adjustement of the kinetic data by the rate equation used but also a significance in the behaviour of the optimized kinetic parameters.

INDICE GERAL

		Página
Capitulo	1 - Introdução	1
Capitu1o	2 - Revisão da Literatura	6
	2.1 - As reações de desidratação do etanol.	
	Termodinâmica	7
	2.2 - Estrutura das aluminas e natureza dos	
	sītic ativos	16
	2.3 - Aspectos básicos da adsorção dos álcoois	
	e éteres na alumina	21
	2.4 - Mecanismos das reações de desidratação	
	dos álcoois	27
	2.4.1 - Reações de desidratação dos álcoois	
	em fase líquida	27
	2.4.2 - Reações em presença de catalisadores	
	de alumina	32
Capitulo	3 - Parte Experimental	44
	3.1 - Equipamentos e materiais	45
	3.1.1 - Descrição da montagem experimental	45
	3.1.2 - Detalhes de construção	48
	3.1.3 - Equipamentos auxiliares	54
	3.2 - Secagem do etanol	54
	3.3 - Calibração de equipamentos	56
	3.3.1 - Vazões volumétricas de nitrogênio	56
	3.3.2 - Vazões volumétricas de etanol	
	11quido	57

		Página
	3.3.3 - Fatores de correção para as análi	
	ses cromatográficas	5,9
	3.4 - Especificações do catalisador	61
	3.5 - Procedimento experimental	62
	3.6 - Resultados experimentais	64
	3.6.1 - Teste da estabilidade catalítica	64
	3.6.2 - Ensaios com etanol anidro	66
	3.6.3 - Ensaios com etanol hidratado	69
Capitulo	4 - Análise Cinética. Conclusões e Sugestões	71
	4.1 - Introdução	72
	.4.2 - O mecanismo proposto. Equações cinéticas	
	da taxa de reação	74
	4.3 - Método integral de análise dos dados	
	cinéticos	77
	4.4 - Resultados da otimização e análise dos	
	parâmetros cinéticos	81
	4.5 - Conclusões	90
	4.6 - Sugestões finais	94
Anexo 1	- Cálculos termodinâmicos	97
Anexo 2	- Estabelecimento da equação da taxa	118
Anexo 3	- Método de avaliação dos dados cinéticos	127
Anexo 4	- Avaliação da condição de escoamento pistão	
	e das limitações à transferência de massa	
	e calor	136
Referênci	as Bibliográficas	155

1 - INTRODUÇÃO

As reações de desidratação dos álcoois têm sido objeto de numerosos estudos, principalmente pelo seu grande interesse tecnológico e científico.

A elevação dos preços do petróleo pelos países pro dutores, no início da década passada, associada a uma conscientização geral sobre a limitação das reservas mundiais desta ma téria prima, despertaram a atenção para a necessidade de sua substituição por outras fontes de energia renováveis, e, de modo particular, para o uso do etanol como combustível, em substituição aos derivados petroquímicos destinados à mesma finalidade. Ao mesmo tempo, observou-se ser igualmente importante para o desenvolvimento nacional, o estabelecimento de rotas alcoolquímicas que utilizem o etanol como insumo para a obtenção de vários produtos, até então também derivados do petróleo.

Como se pode ver na Figura 1.1, que apresenta algumas das muitas rotas alcoolquímicas possíveis, o éter etílico e o etileno são produtos de primeira geração, isto é, obtidos diretamente do etanol, por desidratação. Quanto à sua aplicação, ambos os produtos encontram particular interesse industrial, seja pelo seu emprego direto, como no caso do éter etílico (solvente), seja pela sua utilização como matéria prima na síntese de outras substâncias, como no caso do etileno (polímeros).

Os estudos para elucidar os mecanismos das reações de desidratação dos álcoois em presença de catalisadores sólidos, principalmente aluminas, têm sido realizados de modo mais intenso nas duas últimas décadas, e com frequência por duas técnicas distintas. Uma delas envolve o estudo cinético da rea

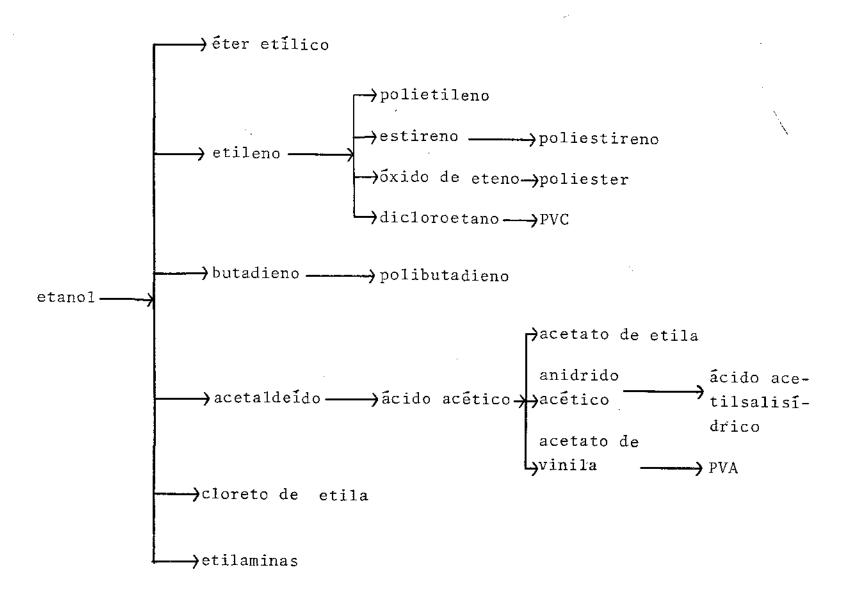


Figura 1.1 - Rotas alcoolquimicas.

ção de desidratação, geralmente em reatores diferenciais. A ou tra consiste na identificação das espécies adsorvidas sobre o catalisador, através de espectroscopia de infravermelho.

No entanto, apesar da vasta informação disponível na literatura sobre a desidratação dos álcoois, os mecanismos das reações em presença da alumina não se podem considerar como esclarecidos. A equação da taxa que melhor parece ajustar os dados experimentais é de natureza empírica, e os resultados da sua aplicação para conversões de álcool elevadas não são claros.

Em face do exposto parece conveniente realizar um estudo da desidratação do etanol a éter etílico em alumina, que associe as informações já existentes na literatura sobre a natureza das espécies envolvidas na reação, e mesmo alguns resultados cinéticos, aos dados experimentais obtidos em reator do tipo integral. Desta forma objetiva-se contribuir para o esclarecimento do mecanismo da reação, e, a partir deste, obter uma equação da taxa, o que é fundamental para o projeto de reatores químicos industriais.

Dentro das suas limitações inerentes, e de forma mais explīcita, o presente trabalho propõe-se a :

- Apresentar uma revisão e uma análise dos conhecimentos existentes na literatura mais recente, com vistas ao estabelecimento do mecanismo da reação;
- Obter dados cinéticos para a reação, numa faixa de temperatura onde se verifique somente a formação de éter etílico e agua como produtos da desidratação;
- Testar a validade do mecanismo proposto, através da análise

dos dados cinéticos experimentais com a equação da taxa resultante.

2 - REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - As reações de desidratação do etanol. Termodinâmica

A desidratação dos álcoois em fase gasosa sobre ca talisadores sólidos é um processo de interesse na preparação de olefinas e éteres¹.

No caso particular do etanol, a desidratação em fa se gasosa, dependendo das condições, leva à formação de éter e/ou etileno através das reações:

(1)
$$2 C_2 H_5 OH(g) = (C_2 H_5)_2 O(g) + H_2 O(g)$$

(2)
$$C_2H_5OH$$
 (g) = C_2H_4 (g) + H_2O (g)

Embora a literatura apresente uma vasta gama de resultados cinéticos experimentais sobre a desidratação catalitica do etanol em fase gasosa, os dados termodinâmicos a respeito das reações de desidratação são raros, e por vezes até de valor discutível².

Kabel e Johanson³ chamaram a atenção quanto à fa<u>l</u> ta de dados termodinâmicos confiáveis para a reação (1), nome<u>a</u> damente no que respeita ao éter etílico, até há alguns anos.

Pelas razões apresentadas, e por outras que eventualmente se tornarão evidentes no decorrer deste trabalho, foram desenvolvidos no Anexo 1 alguns cálculos termodinâmicos relevantes às reações (1) e (2), a partir de dados termodinâmicos e propriedades físicas dos reagentes e produtos tabelados por Stull et alii⁴.

A Tabela 2.1 apresenta os valores das entalpias padrão de reação , para as reações (1) e (2), $\Delta H_{R,1}^{0}$ e $\Delta H_{R,2}^{0}$,

em função da temperatura, T, respectivamente calculados pelas equações (A1.4) e (A1.5) do Anexo 1.

Tabela 2.1 - Entalpias padrão de reação para as reações (1) e (2).

T , °C	$\Delta H_{R,1}^{0}$,cal mo \overline{I}^{1}	$\Delta H_{ m R,2}^{ m O}$,cal mo $ar{1}^{ m I}$
25	- 5.840	10.820
100	- 5.603	11.000
200	- 5.376	11.150
300	- 5.219	11.210

O estado padrão corresponde ao estado gasoso ideal dos componentes puros, à pressão de 1 atm.

Como se pode observar, a reação (1) é fracamente exotérmica, quando comparada, por exemplo, às reações de oxidação. Por seu lado, a reação (2) é endotérmica, e sua entalpia de reação aumenta com a temperatura.

Os valores da Tabela 2.1 podem ser comparados $\,$ com os apresentados por Yang 5 :

$$\Delta H_{R,1}^{O}$$
 (25°C) = -4.328 cal mol⁻¹;
 $\Delta H_{R,1}^{O}$ (220°C) = -3.930 cal mol⁻¹;
 $\Delta H_{R,1}^{O}$ (350°C) = -3.658 cal mol⁻¹;
 $\Delta H_{R,2}^{O}$ (25°C) = 10.884 cal mol⁻¹;
 $\Delta H_{R,2}^{O}$ (350°C) = 10.755 cal mol⁻¹;

ou com o vajor dado por Kabel e Johanson³:

$$\Delta H_{R,1}^{o}$$
 (25°C) = - 4.350 cal mol⁻¹.

Na Tabela 2.2 são apresentados os valores das entalpias livres padrão de reação para as reações (1) e (2) , $\Delta G_{R,1}^{O} \ \, \text{e} \ \, \Delta G_{R,2}^{O} \,\,, \,\, \text{em função da temperatura, respectivamente calculados através das equações (Al.14) e (Al.15) do Anexo 1.$

Tabela 2.2 - Entalpías livres padrão de reação para as reações
(1) e (2).

T, °C	$\Delta G_{R,1}^{o}$,cal mol 1	$\Delta G_{R,2}^{o}$,cal mol ⁻¹
. 25	- 3.440	1.860
100	- 2.863	- 419
200	- 2.159	- 3.499
300	- 1.496	- 6.602

A formação de éter etílico é favorecida, termodina micamente, em relação à de etileno para temperaturas inferiores a cerca de 100° C. Acima de 100° C a formação de etileno é termodinamicamente cada vez mais favorecida em relação à formação de éter etílico, com $\Delta G_{R,2}^{\circ}$ diminuindo com a temperatura , enquanto $\Delta G_{R,1}^{\circ}$ aumenta.

Por outro lado, como os valores de $\Delta G_{R,1}^{o}$ e $\Delta G_{R,2}^{o}$ são negativos entre 100 e 300°C, tanto a reação (1) quanto a reação (2) não apresentam restrições de natureza termodinâmica nesta faixa de temperatura.

Os resultados apresentados nas Tabelas 2.3 e 2.4 referem-se ao estudo do estado de equilibrio químico para a reação (1) suposta ocorrer isoladamente, em função da temperatura, respectivamente para o caso em que a fração molar de eta nol no estado inicial, $y_{\text{etanol}}^{\text{S}}$, é igual à unidade, e para o caso em que $y_{\text{etanol}}^{\text{S}}$ = 0,9 e $y_{\text{agua}}^{\text{S}}$ = 0,1. A constante de equilibrio da reação (1), K_{I} , e os valores do grau de avanço da reação, $\xi_{\text{I}}^{\text{e}}$, das frações molares dos componentes, y_{I}^{e} , e da conversão no equilíbrio, X^{e} , foram obtidos respectivamente pelas equações (Al.10), (Al.37), (Al.31-33), e (Al.39) do Anexo 1.

Tabela 2.3 - Estado de equilibrio para a reação (1) suposta ocorrer isoladamente ($y_{etanol}^{s} = 1,0$).

T,°C	К ₁	$\xi_{f 1}^{f e}$, mol	e Yetanol	y _{agua}	y _{eter}	x ^e ,%
100	47,57	0,4662	0,0676	0,4662	0,4662	93,2
150	19,67	0,4493	0,1014	0,4493	0,4493	89,9
200	9,944	0,4316	0,1368	0,4316	0,4316	86,3
250	5,782	0,4139	0,1722	0,4139	0,4139	82,8
300	3,720	0,3971	0,2059	0,3971	0,3971	79,4

Tabela	2.4 -	Estado	de	equilibrio	para	а	reação	(1) sup	osta
		ocorrer	is	oladamente	(yeta	ınc	,e = 0	9;	y <u>š</u> gagua	÷0,1).

т, ^о с	K ₁	ξ_1^e , mol	y _{etanol}	ye Yagua	ye eter	x ^e , §
100	47,57	0,4164	0,0672	0,5164	0,4164	92,5
150	19,67	0,3992	0,1008	0,4992	0,3992	88,8
200	9,944	0,3820	0,1361	0,4820	0,3820	84,9
250	5,782	0,3645	0,1711	0,4645	0,3645	81,0
300	3,720	0,3477	0,2046	0,4477	0,3477	77,3

As conversões no equilibrio são mais elevadas no caso em que $y_{\rm etanol}^{\rm S}$ = 1.0, para uma mesma temperatura, aumentando a diferença entre as conversões dos dois casos à medida que aumenta a temperatura.

A Figura 2.1 mostra em forma de gráfico os resultados apresentados na Tabela 2.3.

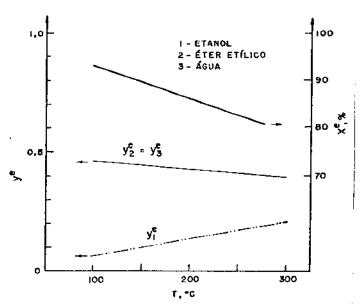


Figura 2.1. - Composição e conversão no equilibrio para a reação (1) suposta ocorrer isoladamente (y_{etanol}^{s} =1,0)

A Tabela 2.5 apresenta os resultados para o mesmo estudo que resultou na Tabela 2.3, substituindo-se a equação (Al.10), para o cálculo da constante de equilibrio da reação (1), pela equação obtida por Kabel e Johanson³:

$$R \ln K_{1} = -\frac{\Delta H^{0}}{T} + \Delta S^{0} + \Delta a \left(\frac{T_{0}}{T} - 1 + \ln \frac{T}{T_{0}}\right) + \frac{\Delta b}{2} \left[\frac{(T - T_{0})^{2}}{T}\right] + \frac{\Delta c}{6} \left(T^{2} - 3 T_{0}^{2} + \frac{2T_{0}^{3}}{T}\right), \qquad (2.1)$$

para T em graus K, e cujos valores das constantes são:

$$\Delta H^{O} = -4.350 \text{ cal mol}^{-1}$$
;
 $\Delta S^{O} = -4.85 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;
 $\Delta a = 6.1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$;
 $\Delta b = -0.2.10^{-3} \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$;
 $\Delta c = -7.3.10^{-6} \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-3}$;
 $\Delta c = 298.2 \text{ K}$.

Tabela 2.5 - Estado de equilibrio para a reação (1) suposta ocorrer isoladamente $(y_{e,tanol}^s = 1,0)$, calculado a partir da equação (2.1).

T,°C	К ₁	ξ_1^e ,mol	y _{etanol}	y _{agua}	y _{eter}	Х ^е , %
100	32,75	0,4509	0,08040	0,4598	0,4598	92,0
150	17,76	0,4470	0,1060	0,4470	0,4470	89,4
200	11,29	0,4352	0,1296	0,4352	0,4352	87,0
250	8,000	0,4249	0,1502	0,4249	.0 , 4 2.4 9	85.,0
300	3,600	0,3957	0,2086	0,3957	.0,39.57	79,1

A diferença média observada entre os valores de X^e das Tabelas 2.3 e 2.5 é de 1,2%.

O estudo do estado de equilíbrio químico em função da temperatura para as reações (1) e (2), supostas ocorrerem simultaneamente, conduz à Tabela 2.6. No estado inicial o sistema é suposto conter somente etanol ($y_{\rm etanol}^s = 1.0$), sendo a pressão total constante e igual a 1 atm. A constante de equilíbrio da reação (1), K_1 , e da reação (2), K_2 , foram calculadas, respectivamente, a partir das equações (A1.10) e (A1.11) do Anexo 1. O sistema resultante com duas equações (A1.51 e A1.52) a duas incognitas (ξ_1^e e ξ_2^e) foi resolvido numéricamente em computador, usando o programa também apresentado no mesmo Anexo. As frações molares dos componentes, as conversões total de etanol, $X_{\rm etanol}^e$, parciais de etanol a éter etílico, $X_{\rm etanol}^e$, e a etileno, $X_{\rm etileno}^e$, no equilíbrio, foram calculadas através das equações (A1.46 - 49) e de (A1.54 - 56) do Anexo 1, respectivamente.

Como se vê na Tabela 2.6,a conversão no equilibrio de etanol a éter etilico diminui com o aumento da temperatura, enquanto que a conversão a etileno aumenta continuamente. Para temperaturas acima de 180°C a conversão a etileno é muito maior que a êter etilico, sendo a última praticamente desprezivel.

A Figura 2.2 mostra em forma de gráfico os resultados dos apresentados na Tabela 2.6.

Tabela - 2.6 - Estado de equilibrio para as reações (1) e (2) supostas ocorrerem simultaneamente ($y^s_{etanol} = 1,0$; P = 1 atm).

T, ^o C	к ₁	к ₂	ξ_1^{e} ,mol	$\xi_2^{\mathbf{e}}$,mol	y _{etanol}	e Yagua	e Veter	y e etileno	x ^e ,%	Xeter, %	χe etileno,%
100	47,57	1,755	0,3461	0,2424	0,05266	0,4737	0,2785	0,1951	93,46	69,22	24,24
120	32,45	3,738	0,2024	0,5277	0,04417	0,4779	0,1325	0,3454	93,25	40,48	52,77
140	23,04	7,414	0,7265.10 ⁻¹	0,8022	0,02914	0,4854	0,4031.10 ⁻¹	0,4451	94,75	14,53	80,22
160	16,93	13,83	0,1943.10-1	0,9282	0,01710	0,4 14	$0,1008.10^{-1}$	0,4814	96,71	3,886	92,82
180	12,81	24,45	0,5067.10-2	0,9702	0,009968	0,4950	0,2572.10-2	0,4924	98,12	1,103	97,02
200	9,944	41,25	0,1420.10 ⁻²	0,9853	0,005979	0,4970	$0,7154.10^{-3}$	0,4963	98,81	0,2840	98,53
220	7,892	66,76	0,4356.10-3	0,9917	0,003715	0,4981	$0,2187.10^{-3}$	0,4979	99,26	0,08712	99,17
240	6,386	104,1	0,1458.10 ⁻³	0,9949	0,002389	0,4988	0,7307.10-4	0,4987	99,52	0,02916	99,49
260	5,257	157,2	0,5285.10-4	.0,9967.	0,001585	0,4992	0,2647.10-4	0,4992	99,68	0,01057	99,67
280	4,393	203,4	0,2060.10 ⁻⁴	0,9978	0,001083	0,4995	0,1031.10 ⁻⁴	0,4994	99,78	0,004120	99,78
300	3,720	328,9	0,8573.10 ⁻⁵	0,9985	0,0007590	0,4996	0,8573.10 ⁻⁵	0,4996	99,85	0,001715	99,85

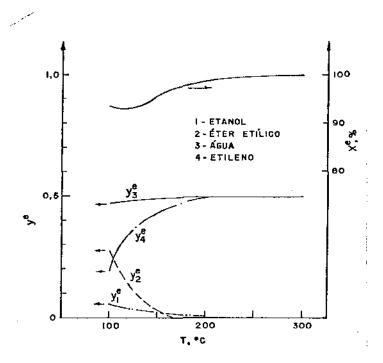


Figura 2.2 - Composição e conversão total no equilibrio para as reações (1) e (2) supostas ocorrerem simulta neamente $\{y_{etanol}^{\delta} = 1,0; P = 1 \text{ atm}\}$.

Knözinger studou a distribuição dos produtos da desidratação do etanol em γ-alumina em função da temperatura (Figura 2.3). A temperaturas inferiores a cerca de 240°C observou-se quase exclusivamente a formação de éter etílico, enquanto que para temperaturas superiores a cerca de 240°C ocorre também a formação de etileno, que passa a predominar à medida que aumenta a temperatura.

Como se pode concluir das Figuras 2.2 e 2.3, a inibição observada experimentalmente na formação do etileno em presença da γ -alumina, a temperaturas abaixo de 240°C, é certamente devida a um efeito cinético.

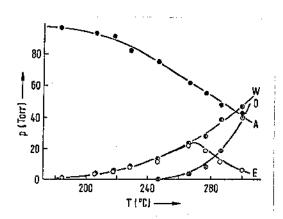


Figura 2.3 - Distribuição dos produtos da desidratação do etanol em γ-alumina⁶.

A = etanol, $E = \overline{e}ter$, O = etileno, $W = \overline{a}gua$.

Por outro lado, de acordo com a Figura 2.1, para temperaturas entre 100 e 200°C deveria ser possível obter conversões do etanol em éter etílico da ordem de 90%. Normalmente observam-se, contudo, conversões muito mais reduzidas,o que pode ser explicado por um provável efeito cinético inibidor da água na formação do éter.

2.2 - Estrutura das aluminas e natureza dos sitios ativos

A alumina, $\Lambda^1_2^0_3$, tem sido extensivamente usada tanto como adsorvente, catalisador ativo e suporte de catalisa dores, sendo o catalisador normalmente usado nas reações catalidades de desidratação dos álcoois.

As aluminas são preparadas pela desidratação de vã rios hidróxidos de alumínio, os quais são prontamente convertidos numa forma cristalina através de envelhecimento e/ou aquecimento. A forma cristalina particular obtida depende, de ma neira complicada, da história circunstancial à qual o hidróxi

do é submetido (temperatura-tempo). Várias impurezas podem estar contidas nas aluminas, tais como sódio e ferro, as quais são prejudiciais a alguns usos catalíticos.

Entre as varias formas cristalograficas distintas a γ - e η -alumina são as de maior interesse catalítico; estas duas formas são muito similares na estrutura e dificilmente distinguiveis . Em ambas os atomos de oxigênio estão arranjados de forma similar à da espinela do MgAl $_2$ O $_4$ (Figura 2.4), sendo a forma η mais deformada que a forma γ .

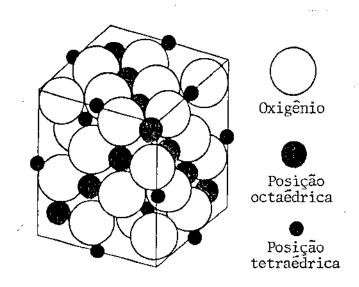


Figura 2.4 - Estrutura de espinela do 7

Todos os ions oxigênio na estrutura de espinela são equivalentes, formando um arranjo de empacotamento cúbico compacto. Os ions oxigênio são mais volumosos que os cátions, os quais se encaixam em dois tipos de lacunas existentes entre os ions oxigênio da estrutura: posição octaédrica (rodeado por seis átomos de oxigênio), e posição tetraédrica (rodeado por quatro átomos de oxigênio). Aparentemente, outra das causas

das diferenças entre as formas η e γ resulta da relação entre as posições octaédricas e tetraédricas ocupadas .

A proporção atômica total entre os átomos de metal e os átomos de oxigênio numa espinela é 3:4 (p.e., $\mathrm{Mn_3O_4}$, $\mathrm{Fe_3O_4}$ e $\mathrm{Co_3O_4}$), mas para a alumina tal proporção é 2:3. Portanto, uma porção de lacunas estão vacantes, existindo vários graus de de sordem na estrutura das aluminas 7.

A superfície da alumina é certamente complicada, e numa alumina comercial a exposição à superfície deve ocorrer através de vários planos cristalográficos. No entanto, num modelo ideal da alumina admite-se que a superfície é formada por planos cristalográficos bem definidos. Assim, enquanto o modelo de Peri⁸ considera que só a face (100) da γ-alumina está exposta à superfície, modelos mais realistas, como o de Knözinger⁹, admitem a possibilidade de exposição de diferentes planos cristalográficos, como o das faces (100),(110) e (111). A relativa abundância dessas faces supõe-se variar para as diferentes formas de alumina, como por exemplo a exposição preferencial das faces (111) e (110), respectivamente, à superfície da η- e γ-alumina.

Por razões energéticas, a superfície exposta das aluminas, em condições normais, está essencialmente ocupada por grupos hidroxila, - OH, formados pela quimisorção de água. Con forme a forma cristalográfica, e portanto a natureza da face exposta, os grupos hidroxila à superfície terão, segundo Knözinger, propriedades muito diferentes, determinadas pelo seu número de coordenação e pela sua carga elétrica líquida. Cinco tipos distintos de grupos hidroxila foram observados experimentalmente, através de espectroscopia de infravermelho com

elevada resolução, sobre a superfície da alumina.

A esta variedade das características da superfície das aluminas atribui ^ a diversidade de comportamentos catal<u>í</u> ticos, exibida pelas diferentes formas.

Os resultados experimentais demonstram, contudo , que a remoção de água e/ou de grupos hidroxila (desidroxilação) da superfície das aluminas, pelo aquecimento, é essencial para o desenvolvimento da sua atividade catalítica. Como consequência dessa remoção são criados ânions(fons oxigênio) e cátions (A1⁺³ expostos, ou vacâncias aniônicas) coordenativamente insaturados, os quais parecem estar envolvidos como constituintes dos sítios cataliticamente ativos e de quimisorção.

O processo de desidroxilação da superfície da alumina pode, essencialmente, ser descrito por uma reação do tipo:

Deste modo, a eliminação de uma molécula de água criaria um grupo aniônico (>A1-0) e um grupo catiônico (>A1) à superfície, grupos estes que corresponderiam, respectivamente, a sítios básicos e ácidos de Lewis.

Por outro lado, a densidade de grupos hidroxila na superfície das aluminas depende da temperatura do tratamento térmico (aquecimento) prévio, como se vê na Figura 2.5.

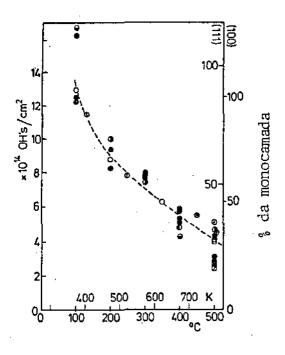


Figura 2.5 - Densidade dos grupos OH à superficie das aluminas em função da temperatura de prē-tratamento 9.

De acordo com a Figura 2.5, a densidade de grupos hidroxila na superfície das aluminas é da ordem de 10^{14} cm⁻², e para temperaturas de pré-tratamento de 300° C cerca de 50%dos grupos hidroxilas, correpondentes à monocamada, já foram eliminados. No entanto, como mostra a experiência, as propriedades catalíticas das aluminas só começam a se manifestar para temperaturas de pré-tratamento acima de 300° C. Além disso, o número de sítios cataliticamente ativos para muitas reações, conhecido através de experimentos específicos de envenenamento, está uma ou duas ordens abaixo do valor estimado para a densidade de vacâncias criadas pela desidroxilação.

Com base no exposto, Knözinger concluiu que os sítios básicos e ácidos de Lewis normais, produzidos durante o processo de desidroxilação, dificilmente podem estar envolvidos nas reações catalíticas como sítios ativos. Alternativamente, o autor propõe que entre 300 e 400°C se desenvolvem sítios de configurações especiais, os quais possuem as proprieda des estruturais e energéticas requeridas para um sítio ativo. Tais sítios podem ser identificados como defeitos na superfície parcialmente desidroxilada, isto é, como vacâncias multiplas e/ou"clusters" de átomos de oxigênio. A provável natureza desses sítios foi deduzida a partir do modelo proposto para a superfície das aluminas, através de um mecanismo de desidroxilação, e com base em resultados experimentais sobre a quimisor ção de moléculas exploratórias convenientes, tais como quimisorção de CO e H2, troca de deutério com grupos hidroxila de superfície, etc..

Todavia, estes sitios de configurações especiais, responsáveis pela atividade catalítica das aluminas, resultariam igualmente de um processo de desidroxilação do tipo exposto anteriormente.

2.3 - Aspectos basicos da adsorção dos alcovis e eteres na alumina

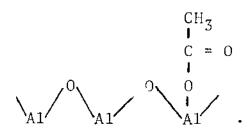
Uma das etapas para compreender as propriedades ca talíticas da alumina é a de compreender os mecanismos de adsorção dos reagentes com os quais ela entra em contato. O estudo de moléculas adsorvidas, através da investigação de seus espectos de infravermelho, revela informações sobre a constituição e o arranjo geométrico das espécies adsorvidas, não obtidas por quaisquer outros métodos. Desta forma, Greenler 10 estudou

as espécies de superfície adsorvidas resultantes da exposição de alumina ao vapor de metanol e ao vapor de etanol. A alumina utilizada consistia de uma mistura de diferentes formas crista lográficas, predominando a forma γ.

As amostras de alumina, umas expostas à pressão de metanol de 40 mm e outras à pressão de etanol de 25 mm, eram aquecidas por 20 minutos no vapor do álcool para várias temperaturas, e logo resfriadas a 35° C. Então, a atmosfera de álcool era evacuada por 15 min em vácuo de 10^{-6} mm, antes de iniciar-se a observação do espectro.

Três espécies de superfície foram identificadas , tanto para a adsorção de metanol quanto para a adsorção de etanol. A 35°C uma camada de álcool fracamente ligada à superfície foi observada, a qual era removida pela evacuação. Outras espécies, que persistiam após evacuação prolongada, foram identificadas como sendo um metóxido de superfície CH3°C - Al = , no caso do metanol, e um etóxido de superfície CH3°C - CH2°C - Al = , no caso do etanol.

Quando a amostra de alumina foi aquecida a 170°C ; na presença de vapor de etanol, formou-se um composto de superfície do tipo acetato;



Outro composto de superfície de tipo analogo(formiato) foi observado para o caso do metanol.

O etóxido de superfície ocupava muitos dos átomos de alumínio expostos à superfície, enquanto as espécies do tipo acetato apenas 9% dos átomos de oxigênio expostos.

Esta interpretação de Greenler sobre as estruturas de superfície foi checada, pelo próprio autor, usando-se metanol deuterado e metanol enriquecido com $C^{\left(13\right)}$.

Kagel 11 confirmou as observações de Greenlerinvestigando a adsorção de álcoois normais de C_1 a C_4 sobre a superfície da γ -alumina, na faixa de temperatura entre 25 e 500 $^{\rm o}$ C.

A adsorção dos álcoois sobre γ-alumina mostrou-se dependente da temperatura. Próximo à temperatura ambiente, álcool fisisorvido e alcóxidos de superfície quimisorvidos foram identificados à superfície da alumina. O alcóxido de superfície foi observado para temperaturas até 430°C. Na faixa de temperatura entre 150 e 430°C formavam-se tanto alcóxidos de su perfície quanto carboxilatos de superfície quimisorvidos. Acima de 430°C somente existiam espécies carboxilato de superfície, as quais se decompunham para temperaturas superiores a 500°C. Esta dependência da temperatura, observada por Kagel, foi a mesma para todos os álcoois da série.

Por sua vez, os estudos realizados por Arai et alii¹² sobre a estrutura do etanol adsorvido em alumina, atravês de espectroscopia de infravermelho, confirmaram mais uma vez a formação de um etoxido de superfície.

À temperatura ambiente foi observado etanol fisica mente adsorvido, o qual foi totalmente removido por evacuação

a 70°C durante 2 horas. Outras espécies adsorvidas irreversivelmente, identificadas como um etóxido de superfície (Figura 2.6), permaneceram mesmo após evacuação prolongada a 70°C.

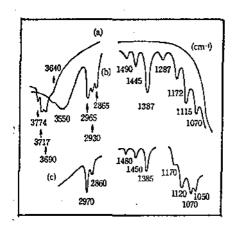


Figura 2.6 - Espectro infravermelho:

- (a) da alumina evacuada a 550°C por 5 horas;
- (b) do etanol quimisorvido em alumina a 70°C, apos evacuação;
 - (c) do $Al(C_9H_5O)_3$, para comparação.

O número de sítios de adsorção calculado, quando da exposição do etanol ao catalisador de alumina que havia si do evacuado a 550°C por 5 horas, foi igual a 2,1.10¹⁴ sítios//cm². O mesmo número de sítios foi obtido pela adsorção de água, e correspondem, segundo os autores, aos ions alumínios ou ions óxidos expostos à superfície.

Os autores concluiram que a agua deve ser decompos ta sobre a superfície da alumina desidratada com o ion hidroxila ligado ao ion aluminio exposto, e o proton ao ion oxigênio, formando uma monocamada de hidroxila sobre a superfície da alumina, até que todos os sítios de adsorção estejam cobertos. O mesmo mecanismo seria aplicado à adsorção de etanol sobre a su

perfície da alumina desidratada, onde o etóxido de superfície seria produzido sobre o ion aluminio exposto, acompanhado pela formação de um grupo hidroxila.

Num trabalho posterior, Arai et alii¹³ estudaram a estrutura e os produtos da decomposição térmica do éter etílico adsorvido sobre alumina, através de espectroscopia de infravermelho e espectrometria de massa.

Duas espécies de compostos de superfície foram formados quando a alumina desidratada foi exposta ao vapor de éter etílico: um complexo de coordenação, $(C_2H_5)_2$ O-Al<, abaixo de 100° C, e um etóxido de superfície, C_2H_5 O - Al<, acima de 100° C.

Os autores concluiram que os sítios de adsorção do éter etílico sobre a superfície da alumina seriam os mesmos que aqueles responsáveis pela adsorção do etanol, ou seja, íons alumínio expostos, que atuam como centros ácidos de Lewis.

Knözinger et alii 14 investigaram a adsorção dos ál coois terc-butanol, isobutanol e álcool benzílico sobre γ -alumina, também por espectroscopia de infravermelho.

Os chamados "espectros de adsorção" foram tomados após a adsorção dos álcoois a pressões entre 40 e 60 mm Hg , e temperaturas entre 50 e 180°C. Somente no caso da adsorção do álcool benzílico a amostra de alumina foi umidecida com o álcool líquido antes do tratamento térmico. Finalmente, os "espectros de desorção" foram medidos às temperaturas de adsorção mais elevadas, após evacuação a 10⁻³ mm Hg por 1 hora.

O "espectro de desorção" do álcool benzílico a 170[°]C mostrou-se muito próximo do espectro para o alcóxido co<u>r</u>

respondente, o que indicou a formação de um alcóxido de super fície. O "espectro de desorção", para as temperaturas mais elevadas, revelou a formação de um carboxilato de superfície, identificado a partir dos espectros dos benzoatos de sódio e de potássio.

A formação de um carboxilato de superfície foi igualmente observada para a adsorção do isobutanol. Para tempe raturas de adsorção relativamente baixas, o "espectro de adsorção" foi muito próximo do espectro para o isobutanol líquido. Contudo, um alcóxido de superfície não pode ser identificado, o que talvez fosse devido às perturbações causadas no "espectro de desorção" pelo carboxilato de superfície formado.

O "espectro de desorção" do terc-butanol, por outro lado, não indicou a formação nem de carboxilatos, nem de alcó-xidos de superfície.

Com base nestas observações experimentais e de ou tros autores, Knözinger concluiu que o comportamento de um álcool terciário não deve ser necessariamente característica dos álcools primários e secundários, sob o ponto de vista do mecanismo de desidratação, que será revisto no próximo ítem deste capítulo.

Cabe no entanto observar desde já que embora os alco xidos de superfície, e mesmo as moléculas de álcool fisicamente adsorvidas, sejam considerados por diversos autores como possíveis intermediários das reações de desidratação dos álcoois em aluminas para a formação de éteres e de olefinas, as espécies carboxilato são supostas participar, segundo um consenso geral, possivelmente como intermediárias apenas na reação de desi

drogenação dos álcoois em aluminas, observada para temperaturas superiores a cerca de 400°C.

2.4 - Mecanismos das reações de desidratação dos álcoois

As propriedades das aluminas como catalisadores da desidratação dos álcoois são conhecidas desde o final do século XVIII. Contudo, apenas recentemente têm-se realizado esfor ços no sentido de elucidar os mecanismos das reações heterogeneamente catalisadas, enquanto os mecanismos das reações homo geneas em fase líquida alcançaram um estágio mais avançado.

Na desidratação de álcoois sobre aluminas, principalmente estudada com etanol, tem sido frequentes as tentativas de encontrar analogias com as reações em fase líquida. Por tanto, antes de discutir os mecanismos das reações de desidratação dos álcoois em presença de catalisadores de alumina, pare ce conveniente rever brevemente os dados disponíveis sobre o mecanismo de desidratação em fase líquida.

2.4.1 - Reações de desidratação dos alcoois em fase liquida

Os numerosos trabalhos realizados para elucidar os mecanismos das reações de desidratação dos álcoois em fase líquida estão voltados principalmente para a reação de formação de olefinas.

A desidratação a olefinas em fase líquida é geralmente uma reação catalisada por ácidos, e cujo comportamento é tipico entre as reações de eliminação.

Uma reação de eliminação consiste na eliminação sín crona, ou por etapas, de dois grupos X e Y de um substrato

X-A-Y, conduzindo a uma molécula A de maior insaturação que a molécula inicial:

$$X - A - Y \rightarrow A + (X+Y)$$

A desidratação dos álcoois com formação de olefi-

e a desidrogenação dos álcoois com formação de aldeídos ou cetonas,

$$H - C - O - H \rightarrow C = O + H_2$$

são exemplos de reações de eliminação.

De uma maneira geral, os diferentes autores conco<u>r</u> dam em que as reações de eliminação podem ocorrer por um dos três tipos de mecanismos seguintes:

- a Ruptura não-concertada das ligações A-X e A-Y, com formação de um carbanion intermediário;
- b Ruptura não-concertada das ligações A-X e A-Y, com formação de um carbocation intermediário;
- c Ruptura concertada das ligações A-X e A-Y.

No caso da desidratação dos álcoois a olefinas em meios ácidos somente os tipos de mecanismos b e c apresentam particular interesse.

De acordo com o mecanismo do tipo b, a eliminação

ocorreria em duas etapas:

$$X - A - Y \rightarrow X - A^{+} + Y^{-}$$

$$X - A^+$$
 aceitador $A + X^+$ (aceitador),

com formação do cátion intermediário $X - A^{\dagger}$.

A primeira etapa do mecanismo pode ser ou uma reação unimolecular, ou bimolecular. O caso em que a primeira eta
pa é unimolecular é mais frequente, e é usualmente designada
por El (eliminação unimolecular). No outro caso, a etapa é dita E2 (eliminação bimolecular); um exemplo encontra-se na pri
meira etapa do mecanismo do tipo b, proposto para as reações
de craqueamento catalítico, como segue :

$$R^{+} + H - CH_{2} - CH_{2} - R' \rightarrow RH + CH_{2} - CH_{2} - R'$$
 $CH_{2} - CH_{2} - R' \rightarrow CH_{2} = CH_{2} + R'^{+}$

De acordo com o mecanismo do tipo c, ambas as liga ções A - X e A - Y são quebradas numa mesma etapa determinante. Em geral esta etapa é de natureza bimolecular, exigindo um rea gente que possa aceitar o grupo eletropositivo X.

Se o grupo X for H, no caso de eliminação bimolecular concertada o grupo auxiliar é uma base B; a reação é do tipo E2, e passa por um estado de transição [B...H...A...Y], como segue:

$$B + H - A - Y \rightarrow [B...H...A...Y] \rightarrow BH^{+} + A + Y^{-}.$$

A desidratação dos alcoois pode ocorrer segundo v $\underline{\hat{a}}$

rios mecanismos. Uma revisão sobre os principais mecanismos propostos na literatura foi apresentada por Pines e Manassen 16, e de maneira algo mais detalhada por Knözinger 1.

Normalmente, no entanto, a desidratação tem lugar em meio acido, para o qual parece existir um consenso entre os diversos autores no que diz respeito aos mecanismos da desidratação.

A primeira etapa da reação é a formação de um sal oxônio (I):

$$- \overset{1}{C} - \overset{1}{C} - OH + H_{3}O^{+} \rightarrow - \overset{1}{C} - \overset{1}{C} - OH_{2} + H_{2}O.$$
(I)

Contudo, as etapas subsequentes à formação do sal oxônio, e consequentemente o tipo de mecanismo pelo qual se dará a desidratação, estão intimamente relacionados à estabilidade dos carbocations gerados a partir do substrato.

No caso da desidratação de álcoois terciários, a existência dos carbocations correspondentes é considerada razoavelmente bem provada, pelo que o sal oxônio pode reagir se gundo um mecanismo do tipo b, através de uma reação El, como segue:

Na desidratação dos álcoois primários, estudos cinéticos mostram que a troca de oxigênio, em solução ácida, não procede através de um carbocation. Neste caso é proposto um mecanismo do tipo c, com uma reação E2, como segue:

$$H_2O: + H - C - C - OH_2 \rightarrow H_3O^+ + CH_2 = CH_2 + H_2O.$$

Os alcoois secundarios desidratam-se formando intermediários estabilizados através da ligação a duas moléculas de água, os quais podem ser considerados estando entre car bocations e o estado de transição de um mecanismo concertado. As próximas etapas do mecanismo proposto são :

Portanto, pode-se dizer, resumidamente, que os alcoois terciários são desidratados através de carbocations está
veis, enquanto os álcoois secundários se desidratam formando in
termediários estabilizados pela água, e os álcoois primários
via um mecanismo concertado.

O aumento da temperatura e da acidez do meio, no em tanto, faz com que um mecanismo do tipo b, de carater iônico, participe cada vez mais na desidratação dos álcoois secundários, enquanto que para álcoois primários a desidratação deverá ocorrer via o mecanismo concertado do tipo c, ainda que num meio ácido e/ou com elevada temperatura, devido à baixa estabilidade dos carbocations primários.

No que diz respeito à formação de éteres a partir de âlcoois primários, supõe-se que a reação proceda pelo ata-

que bimolecular de uma molécula de álcool sobre um composto oxônio. Contudo, não existem as evidências necessárias para o estabelecimento de um mecanismo da desidratação dos álcoois a éteres em fase líquida, que tenha a confiabilidade dos mecanismos propostos para a desidratação a olefinas.

2.4.2 - Reações em presença de catalisadores de alumina

O mecanismo da desidratação dos álcoois em presença de catalisadores de alumina é visto de maneira diferente por diversos investigadores, tanto no que diz respeito à desidratação a éteres quanto a olefinas.

Uma breve 10.15ão da literatura sobre os mecanismos primitivos e atuais de desidratação em aluminas foi apresentada por Pines e Manassen¹⁶, e de maneira mais completa por Knözinger^{1,6}.

Pines e Manassen concluiram, através de evidências experimentais, que sítios ácidos e básicos tomam parte na desidratação dos álcoois em aluminas, e que existe um forte parale lo entre as reações de eliminação em solução e a desidratação dos álcoois a olefinas em catalisadores de alumina. Os álcoois primários e secundários são desidratados a olefinas, segundo os autores, por um mecanismo concertado, onde participam os sítios ácidos e básicos da alumina, enquanto os álcoois terciá rios desidratam-se por um mecanismo de carbocation análogo ao da desidratação em fase líquida.

A desidratação de álcoois em alumina, para a formação de olefinas e éteres, foi extensivamente estudada por $Kn_0^{\prime\prime}$ zinger et alii $^{6,14,17-19}$. No que diz respeito à formação de

éteres, o autor propôs, como etapa básica do mecanismo, a reação à superfície da alumina de um alcóxido com uma molécula de álcool fisicamente adsorvida. Quanto à formação de olefinas, para elevadas temperaturas, a desidratação ocorreria através de estágios similares à desidratação em soluções ácidas, partindo de uma molécula de álcool adsorvida à superfície. Contudo, ain da segundo o autor, a desidratação a olefinas a partir de álcoois terciários poderá ocorrer através de um mecanismo concertado ou de carbocation, dependendo da temperatura.

Para tentar justificar os mecanismos propostos , além das investigações com espectroscopia de infravermelho apre sentadas neste capítulo, Knözinger estudou a cinética da desi dratação de vários álcoois 14,17, principalmente em γ-alumina. Os resultados experimentais, tanto no caso da formação de éteres quanto no da formação de olefinas, foram igualmente bem representados, na opinião do autor, pela seguinte equação da taxa, inicialmente proposta para a desidratação do etanol 17 e de natureza empírica,

$$r = r_0 = \frac{P_{\tilde{a}1cool}^{1/2}}{P_{\tilde{a}1cool}^{1/2} + b P_{\tilde{a}gua}},$$
 (2.2)

onde r é a taxa de reação; r_o , a taxa de reação de ordem zero; $P_{\mbox{alcool}}$ e $P_{\mbox{agua}}$, respectivamente, as pressões parciais de alcool e agua; b, uma constante.

Entre as observações experimentais mencionadas nos trabalhos de Knözinger algumas merecem especial atenção, em vis ta à sua importância no estabelecimento da equação da taxa para a desidratação de álcoois em aluminas, como o caráter re-

versível da reação de desidratação a éteres, e o forte efeito inibidor da água para a formação dos éteres e das olefinas. Finalmente, deve-se mencionar que para baixas conversões de álcool, ou seja, para elevadas pressões parciais de álcool e baixas pressões parciais de água, as reações de desidratação dos álcoois a éteres ou enterior ofenas se comportam como sendo de ordem zero, isto é, as respectivas taxas são independentes da pressão parcial de álcool e água, sendo r = ro (reação de ordem zero).

A equação (2.2) é, como se disse, essencialmente de natureza empírica, e as tentativas feitas para seu estabelecimento por via mecanística não são convincentes.

Padmanabhan e Eastburn²⁰ apresentaram um modelo cinético para a dedução da equação (2.2), com referência específica à desidratação de álcoois a éteres em aluminas, baseados no seguinte mecanismo:

- (a) ROH + A \neq ROH.A
- (b) ROH + B \neq ROH.B
- (c) ROH.B + B $\stackrel{\rightarrow}{\leftarrow}$ RO⁻.B + H⁺.B
- (d) ROH + 2 B \neq RO⁻.B + H⁺.B
- (e) ROH.A + RO $^{-}$.B \neq R₂O.B + OH $^{-}$.A
- (f) $H^+.B + OH^-.A \Rightarrow H_2O.B + A$
- (g) $R_2O.B \neq R_2O + B$
- (h) $H_2O.B + H_2O + B$

onde \underline{A} e \underline{B} representam, respectivamente, sítios ácidos e básicos.

A reação (d), a qual é obtida pela soma das rea

ções (b) e (c), representa a dissociação do álcool sobre dois sítios básicos iguais, B, para a formação de um alcóxido e de um proton. A reação (e), por sua vez, mostra a formação do éter a partir de uma molécula de etanol, fisicamente adsorvida, e de um alcóxido.

O modelo cinético proposto por Padmanabhan e Eastburn apresenta, no entanto, algumas hipóteses improváveis e forçadas no sentido do obter a equação da taxa (2.2).Um exem plo disto é a suposta dissociação de uma molécula de álcool so bre dois sítios básicos iguais, o que, segundo Knözinger et alii²¹, parece pouco provável do ponto de vista químico, sugerindo tal dissociação sobre um par de sítios ácidos-base A-B, posto que, de acordo com Beránek²², uma eventual suposição de dois tipos diferentes de sítios básicos, B e B', ou mesmo ácidos, A e A', à superfície da alumina, seria meramente especulativa. Outro exemplo é a suposição de que, ao contrário dos sítios básicos, os sítios ácidos estão saturados com o álcool, cuja imposição é necessária para estabelecer a referida equação.

Alternativamente, Knözinger et alii²¹ estabeleceram outras equações cinéticas da taxa para a desidratação de álcoois a éteres em aluminas, partindo de diferentes mecanismos, cuja característica comum foi sempre a etapa básica da reação à superfície entre um alcóxido e uma molécula do álcool fisisorvida.

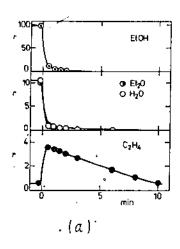
Os distintos modelos cinéticos apresentaram ,segu<u>n</u> do os próprios autores, complexas equações multiparamétricas , e a distinção entre os modelos rivais não foi possível.Ainda,

uma análise estatística (método de regressão não-linear) revelou que as equações cinéticas obtidas não ajustaram bem os da dos experimentais da desidratação do etanol a éter etílico.

O mecanismo de desidratação a éteres proposto por Knözinger parece suportado pelos resultados de diversos autores, entre os quais Morávek e Krauss²³, que estudaram o compor tamento transiente da reação de desidratação do etanol em alunima, e Jain e Pillai²⁴, que estudaram o efeito da adição de substâncias ácidas e básicas ao álcool reagente sobre a taxa de formação dos produtos da desidratação em aluminas, para determinar os tipos de sítios ativos envolvidos.

Morávek e Krauss determinaram experimentalmente a distribuição dos produtos da desidratação do etanol, e também da decomposição do éter etilico, em alumina a 250°C, durante o estado transiente posterior à interrupção da alimentação de ambos os reagentes. Nos dois casos observou-se que, imediatamente após a interrupção da alimentação, praticamente só a produção de etileno continuou por algum tempo, aumentando inicialmente no caso da alimentação com etanol, e em seguida diminuindo gradualmente, como se vê na Figura 2.7 (a) e (b), onde r é a taxa de saída dos componentes.

Esses resultados experimentais se, por um lado,con cordando-se com os autores, constituiram uma prova em favor do etóxido como intermediário das etapas comuns à decomposição do éter e à desidratação do etanol, por outro lado, não constituem evidência suficiente do envolvimento de uma molécula de etanol adsorvida à superfície da alumina na etapa básica do me canismo para a formação de éter.



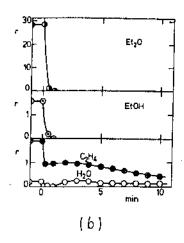


Figura 2.7 - Taxa de saída dos componentes em mmol h^{-1} g^{-1} nos experimentos de interrupção da alimentação com : (a) etanol para 250° C;

(b) ēter etilico, para 250° C 23 .

Entre os demais resultados obtidos por Morávek e Krauss convém ressaltar a forte inibição na formação de produtos, observada quando pulsos de água foram impostos à alimentação do etanol, durante o estado estacionário da desidratação, restabelecido após 20 minutos do pulso. Quando, analogamente, pulsos de etanol eram impostos, o estado estacionário era restabelecido prontamente em 1 minuto. Os ensaios revelaram, tam bém, o pronto estabelecimento do estado estacionário para a reação de desidratação (cerca de 0,5 hora).

Os resultados experimentais de Jain e Pillai, em concordância com a observação de Knözinger jã mencionada, mostra ram que as taxas de formação de olefinas e éteres são ambas independentes da pressão parcial do álcool, acima de um deter minado valor da pressão parcial do álcool; valor este maior no caso da formação do éter. Deste fato, os autores concluiram que

tanto a formação de olefinas, quanto a formação de éteres, são reações de superfície, embora requerendo diferentes tipos de sítios ativos, visto que os sítios responsáveis pela formação dos éteres são saturados a pressões parciais de álcool superio res à de saturação dos sítios responsáveis pela formação das olefinas.

Para testar a validade de suas hipóteses, Jain e Pillai realizaram os experimentos mencionados anteriormente. A adição de substâncias básicas aos álcoois, como piridina e benzeno, levou à diminuição das taxas de formação dos éteres e das olefinas, o que foi explicado pela competição dessas substâncias com as moléculas de álcool pelos sítios ácidos à superfície da alumina. No entanto, a adição de pequenas quantidades de substâncias ácidas revelou efeitos distintos na formação dos produtos, tanto no que diz respeito à substância ácida adicionada (fenol e ácido acético), quanto ao álcool desidratado(terc-butanol, n-propanol e isopropanol), pelo que não parece prudente concluir, a partir desses resultados, comportamentos ge neralizados da participação dos sítios básicos na formação dos produtos.

Os autores propuseram o seguinte mecanismo para a formação dos éteres:

			i					
R -	0:	1	R-0-II		R-O-R		O-H	
	1		t		r		1	
	r		1		•		1	
	t		ı		ı		r	
	Н	+	1	\rightarrow	Н	+	r	
	7		r		1		r	
			1		1		Ť	
	1		t		1		1	
	B		- A		B		A	•

Neste mecanismo foi admitida a possibilidade da molécula de álcool adsorvida sobre os sítios básicos,-B-, ser um alcóxido, enquanto que segundo Arai et alii¹², entre outros au tores, a formação do alcóxido se daria sobre um sítio ácido ,-A-, com a participação de um sítio básico na adsorção dissociativa.

Quanto à formação das olefinas, foi proposto por Jain e Pillai um mecanismo pelo qual uma molécula de álcool, adsorvida sobre um sítio ácido mais forte que o requerido na formação do éter, perde um proton para formar a olefina.

Por outro lado, enquanto vários autores admitem que as olefinas são obtidas diretamente de moléculas do álcool adsorvido, outros preferem explicar sua formação a partir dos alcoxidos existentes à superfície 13,23,25.

O mecanismo de formação dos éteres proposto por Knözinger, apesar das evidências que o parecem suportar, tem si do contestado por diversos autores, em particular por Arai et alii 13,26 .

Num primeiro trabalho²⁶ estes autores estudaram a desorção térmica do etóxido de superfície, formado pela adsorção de etanol sobre amostras de alumina, para uma faixa de tem peratura entre 60 e 210°C. As espécies desorvidas foram analisadas através de espectrometria de massa.

Abaixo de 135°C os principais componentes entre as espécies desorvidas pelo tratamento térmico foram etanol, éter etilico e etileno, enquanto que somente etileno foi obtido ac<u>i</u> ma de 135°C. Como não houve mudanças no espectro de infraverme lho das amostras, que o correlacione à mudança na distribui-

ção dos produtos em função da temperatura, os autores ram a existência de varias intensidades da ligação oxigênio -alumínio, para o etóxido de superfície. O etóxido com ligação alumínio-oxigênio deve reagir com um proton do hidroxila para formar etanol, pois entre 60 e 110°C somente foi desorvido. O etóxido com média intensidade entre a ligação alumínio-oxigênio produz etanol ou éter etilico, como observado na faixa de 110 a . J^OC, sendo que na formação do éter eti lico dois etóxidos vizinhos reagem; um deles pela ruptura da ligação alumínio-oxigênio, e o outro pela ruptura da carbono-oxigênio. Finalmente, o etóxido com forte ligação aluminio-oxigênio produz etileno para temperaturas superiores cerca de 135°C, pela ruptura da ligação carbono-oxigênio, ao invés da ligação alumínio-oxigênio. A Figura 2.8 resume o quema da decomposição do etóxido de superfície, proposto Arai et alii para catalisadores de alumina.

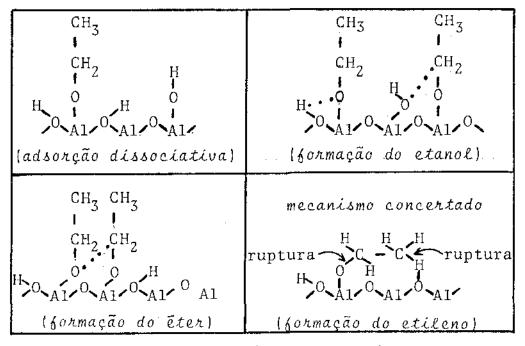


Figura 2.8 - Estrutura do etanol adsorvído sobre catalisador de alumína e o esquema de desorção do etōxído²⁶.

Quando a concentração do etóxido de superfície foi aumentada, a formação de éter etílico foi favorecida para a região de baixas temperaturas, o que, segundo os autores, favorece o mecanismo do tipo Langmuir - Hinshelwood na formação do éter etílico em aluminas, com relação a um mecanismo do tipo Eley-Rideal, enquanto o etileno foi o único produto de desorção para a região de elevadas temperaturas, independente da concentração do etóxido à superfície. No que refere à formação de etileno, a hipótese de um mecanismo de carbocation (íon carbônio) parece desfavorável, tendo-se em vista a tendência da diminuição de formação do etileno quando se aumentou tanto a quantidade de etóxido, quanto a de grupos hidroxila sobre a alumina. Todavia, um mecanismo do tipo concertado (Figura 2.8) parece ser razoável em vista do exposto.

Num trabalho posterior. Arai et alii 13 estudaram a decomposição térmica das espécies formadas pela adsorção do éter etílico sobre alumina, já mencionadas neste capítulo. O complexo de coordenação, $(C_2H_5)_2^0$ -Al \subset , foi decomposto térmicamente abaixo de 130° C, dando uma mistura de etanol, éter etílico e etileno, enquanto acima de 130° C mais de 97% do complexo foi recuperado como etileno. Correspondentemente, o etóxido de superfície, formado pela adsorção do éter a 130° C, foi 97% desorvido a 210° C como etileno.

Pela associação dos resultados obtidos nos dois trabalhos, ou seja, tendo em conta, por um lado, que o etóxido é a espécie de adsorção comum à quimisorção do etanol e do éter etílico em aluminas, e por outro lado, a concordância na distribuição dos produtos de desorção nos dois estudos referidos,

Arai et alii interpretaram os resultados, sem contradição, pelo esquema de reação seguinte:

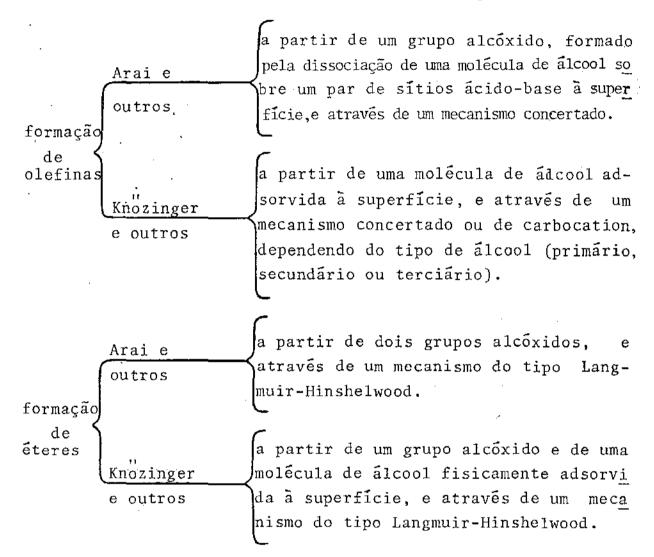
$$(C_2H_5)_2O (g) + A1 + O - A1 + C_2H_5)_2O - A1 + O - A1 + C_2H_5O - A1 + C_2H$$

A reação (a') é principalmente observada a baixa temperatura, enquanto (a') e (c') ocorrem a alta temperatura. Como a reação (c') é uma etapa da reação de desidratação do etanol, o etóxido de superfície é, de acordo com os autores, o intermediário comum para a formação de etileno sobre alumina, a partir de etanol ou éter etílico.

A revisão aqui apresentada sobre os mecanismos propostos para a desidratação dos álcoois em presença de catalisa dores de alumina restringiu-se somente aqueles cuja concepção é mais recente, e que apresentaram evidências experimentais, em princípio favoráveis. Todavia, outros mecanismos foram propostos na literatura, como por exemplo a formação dos éteres através de um mecanismo do tipo Eley-Rideal, como sugerido por Solomon et alii²⁷. Quando evidências positivas, similares às en contradas nos trabalhos discutidos, forem apresentadas em favor de um mecanismo de tal natureza, então, este ponto de vista deverá ser reconsiderado.

Como se pode resumir do exposto, existem alguns pontos de vista comuns aos diferentes autores, como por exemplo a participação de alcóxidos na formação dos éteres. Os me

canismos propostos na literatura para a desidratação dos alcoois em aluminas são esquematicamente, os seguintes:



A análise cinética de dados experimentais, apesar das suas limitações, tem sido usada com bastante sucesso na discriminação de mecanismos rivais. Neste sentido, o presente trabalho propõe-se a realizar um estudo cinético experimental da desidratação do etanol a éter etílico em presença da alumina. Os aspectos relevantes da parte experimental do trabalho são apresentados no capítulo seguinte.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Equipamentos e materiais

3.1.1 - Descrição da montagem experimental

A Figura 3.1 mostra um esquema da montagem experimental utilizada para a coleta de dados cinéticos da reação de desidratação do etanol.

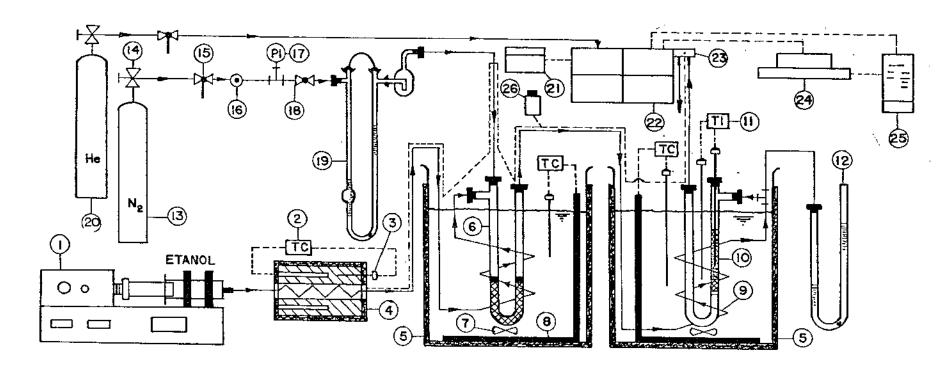
. A bomba dosadora BI 900 IMBRACRIOS (1) alimenta o vaporizador elétrico CG (4) com etanol líquido. A temperatura do vaporizador é mantida constante pelo controlador de temperatura PID 6000D ENGRO (2), que utiliza um termopar de Fe-constantan (3) como elemento de medida.

Todos os controladores e elementos de medida de tem peratura utilizados na montagem são do mesmo tipo.

O vapor de etanol deixa o vaporizador e segue atra vês da serpentina para a entrada do misturador (6). Ambos estão submersos no primeiro banho com óleo de silicone (5), o qual é aquecido pela resistência elétrica de imersão (8), agitado (7) e isolado termicamente com lã de vidro, com temperatura controlada. O recipiente do banho é um bequer de vidro Pirex com capacidade (1), 2 litros.

Nitrogênio "U" da Oxigênio do Brasil foi usado como diluente da corrente gasosa de etanol. Seu suprimento faz -se através do cilindro (13) que contém o gás, e válvulas (16) e (18) regulam, respectivamente, sua pressão e vazão na linha. O medidor capilar de vazão (19), previamente calibrado, indica a vazão volumétrica de nitrogênio ao misturador.

A corrente gasosa com vapor de etanol e nitrogênio



Иъ		EQUIPAMENTO
Ţ	BOMBA	DOSADORA

- 2 CONTROLADOR DE TEMPERATURA
- 3 TERMOPAR
- 4 VAPORIZADOR
- 5 BANHO COM ÓLEO DE SILICONE
- 6 MISTURADOR
- 7 AGITADOR
- 8 RESISTÊNCIA ELÉTRICA
- 9 SERPENTINA DE PRÉ-AQUECIMENTO 19 MEDIDOR CAPILAR DE VAZÃO

- IO REATOR
- II POTENCIÔMETRO
- 12 MANOMETRO DIFERENCIAL
- 13 CILINDRO COM NITROGÊNIO
- 14 VÁLVULA PARA CILINDRO
- 15 VÁLVULA ESFERA
- 16 VÁLVULA REGULADORA DE PRESSÃO 26 REGULADOR DE VOLTAGEN
- 17 MANOMETRO BOURDON
- I B VÁLVULA AGULHA

- 20 CILINDRO COM HÉLIO
- 21 ESTABILIZADOR DE VOLTAGEM
- 22 CROMATÓGRAFO
- 23 VÁLVULA DE AMOSTRAGEM
- 24 REGISTRADOR
- 25 INTEGRADOR
- --- LINHA AQUECIDA
- → SENTIDO DO FLUXO

deixa o misturador em direção ao reator (10), passando pela ser pentina de pré-aquecimento (9). O reator e a serpentina encontram-se mergulhados no segundo banho com óleo de silicone, de características idênticas ao primeiro.

A agitação do ôleo permite o rigoroso controle de temperatura no banho, além de melhorar significativamente a transferência de calor entre o fluido térmico e o reator.

O pré-aquecimento do reagente na serpentina torna sua temperatura, à entrada do reator, próxima à temperatura de reação.

O manômetro diferencial (12) em "U", de vidro , conectado à entrada do reator, mede a pressão neste ponto.

A temperatura do leito catalítico e do segundo banho obtém-se lendo a força eletromotriz dos termopares no potenciómetro SULLIVAN tipo 44228 (11), e convertendo os valores em temperatura através das tabelas fornecidas pelo fabricante.

Os gases efluentes do reator seguem para o sistema de análise, que consiste do cromatógrafo a gás CG 35 (22), equipado com válvula de amostragem de sete vias (23), do registra dor CG (24) e do integrador-processador CG-100 (25).

O cromatógrafo, com detector de condutividade térmica, utiliza hélio como gás de arraste. A coluna, tipo Porapak S, é de aço inox 6' x 3/16".

O estabilizador de tensão CG 2.000 (21) elimina a interferência de outros equipamentos elétricos quaisquer, liga gados à rede, sobre o sistema de análise.

A linha em tubo de aço inox 304, com diâmetro de 1/8", é aquecida em determinado trechos, para evitar a conden sação dos vapores. O aquecimento se dá através da resistência elétrica de um fio de constantan ligado ao regulador de voltagem (26). O fio de constantan, com isolamento interno de amian to e externo de fibra de vidro, está entrelaçado ao tubo de inox.

Uma fita de amianto, enrolada à linha aquecida, iso la o conjunto de modo a evitar perdas de calor para o meio ambiente.

A seguir são apresentados os detalhes de construção de alguns equipamentos citados anteriormente.

3.1.2 - Detalhes de construção

a. Medidor capilar de vazão

O esquema do medidor capilar de vazão utilizado na medida da vazão volumétrica de nitrogênio está representado na Figura 3.2.

O capilar de vidro com 0,5 mm de diâmetro interno e 50 mm de comprimento e fixado entre dois ramos de um manôme tro em "U", também de vidro, através de juntas esféricas e pinças especiais de metal. Oleo de silicone foi empregado como fluido manométrico.

A queda de pressão registrada pelo manômetro é fun ção da vazão de nitrogênio que percorre o capilar.

Na estimativa do diâmetro e comprimento do capilar apropriado foram utilizados os resultados obtidos por Haines²⁸,

para capilares idênticos ao construído neste trabalho.

Um recipiente fechado de vidro ligado a um dos ramos do manômetro impede a passagem do fluido manométrico para a linha, no caso de se ter uma vazão excessiva do gas.

As uniões entre o tubo de aço inox da linha e o $t\underline{u}$ bo de vidro do medidor de vazão, assim como todas as uniões do mesmo tipo na montagem experimental, foram feitas com uma peça de borracha viton (Figura 3.2).

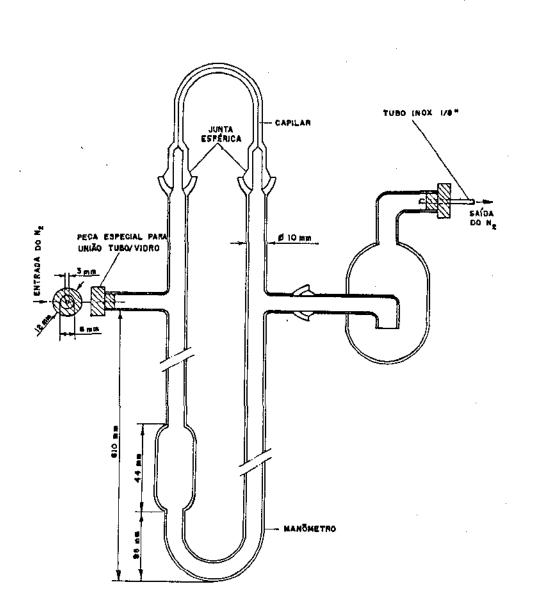


Figura 3.2 - Medidor capilar de vazão.

b. Bomba dosadora

A bomba dosadora movimenta o êmbolo de uma seringa hipodérmica, de vidro, com capacidade de 50 ml.

Alguns testes îniciais com a bomba revelaram dois problemas : vazamento do etanol entre o êmbolo de vidro e as paredes da seringa, e pulsações na vazão.

. A fim de eliminar tais inconvenientes substituiu-se o êmbolo de vidro por outro de poliuretano, representado na Figura 3.3.

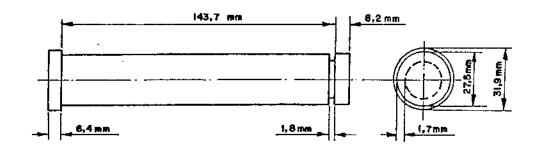


Figura 3.3 - 0 êmbolo da seringa.

Numa de suas extremidades uma ranhura acomoda um anel "O" de borracha nitrílica, para vedação, substituído diariamente devido à contração causada pelo etanol sobre o material.

O vazamento foi totalmente eliminado, e o problema das pulsações parcialmente resolvido, isto é,estas apareciam repentinamente, embora com menor intensidade, voltando a desaparecer dentro de instantes.

A oscilação do nível de fluido manométrico no medidor de vazão acusava a ocorrência do período de pulsação, quando então as análises cromatográficos eram suspensas até o res

tabelecimento do fluxo normal.

c. Misturador

O misturador \hat{e} basicamente um tubo em "U", de vidro Pirex, com uma bifurcação perpendicular a um dos ramos, com umo representado na Figura 3.4.

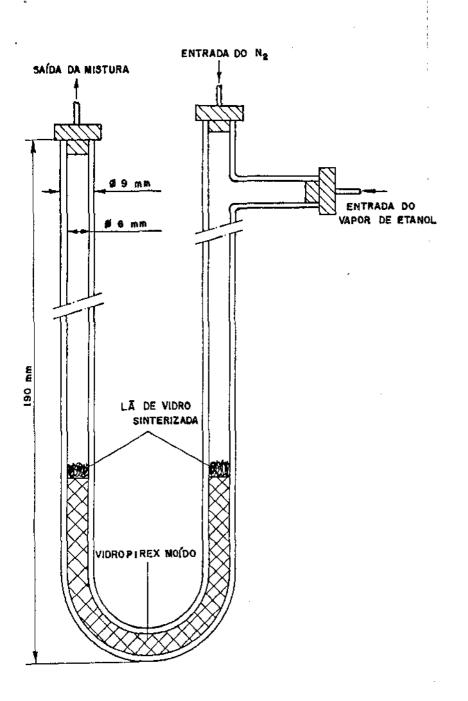


Figura 3.4 - Misturador.

Um leito formado por partículas de vidro Pirex, cu jo diâmetro médio está entre 0,125 e 0,297 mm, distribui-se uni formemente pela parte inferior e ramos do misturador. Dois pelotes de lã de vidro sinterizada, que se acomodam nas extremi dades do leito, evitam a dispersão e o arraste das partículas pela corrente gasosa.

A função do misturador é promover a diluição do va por de etanol com nitrogênio de forma que, para uma dada condi ção de vazões, a concentração dos componentes seja constante na corrente à entrada do reator.

d.Reator

A forma do reator e identica à do misturador, como se ve na Figura 3.5, e foi construído também em vidro Pirex.

O volume útil do reator, cujo diâmetro interno é 6 mm, varia de acordo com a quantidade de massa de catalisador utilizada.

Uma placa porosa de vidro, soldada as paredes internas do reator, suporta o leito catalítico e impede o arras te das partículas.

A massa de catalisador fica compreendida entre duas camadas de partículas de vidro, introduzidas a fim de uniformizar o escoamento no restor.

As particulas de vidro têm as mesmas características que as utilizadas no misturador e, como comprovado experimentalmente, são inertes à formação de produtos nas condições estabelecidas para a coleta dos dados cinéticos.

Na extremidade superior do leito formado pelas par

tículas de catalisador e vidro, um pelote de lã de vidro sinterizada evita a disp mão das partículas.

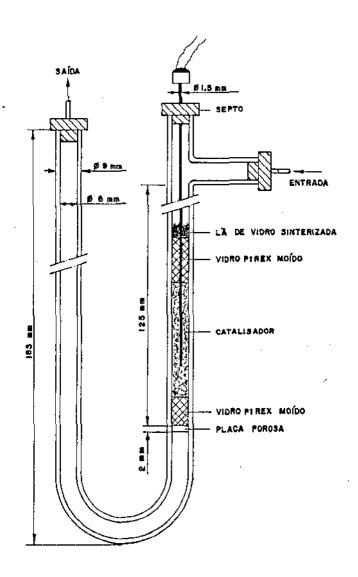


Figura 3.5 - Reator.

Para medir a temperatura local da reação um termopar foi introduzido na massa de catalisador, de forma que sua
posição ao longo do leito pode ser ajustada, devido à mobilida
de do sensor através do septo que o une ao reator.

3.1.3 - Equipamentos auxiliares

Além dos equipamentos já descritos, foram necessários para a realização do trabalho experimental:

- a. Uma balança analítica Mettler H33AR, para pesagem da massa de catalisador introduzida no reator.
- b. Um forno elétrico para secagem e pré-ativação do catalisador, com controle de temperatura e atmosfera de nitrogênio renovada.
- c. Um barômetro com coluna de mercúrio Sato tipo 920/5, para a medição da pressão atmosférica local.
- d. Um forno elétrico especialmente construído para a ativação do catalisador já no interior do reator. A Figura 3.6 mostra o esquema da montagem usada para a ativação do catalisa dor e alguns detalhes de construção do forno.

3.2 - <u>Secagem do etanol</u>

Como reagente na reação de desidratação foi usado etanol p.a. Merck, cuja pureza nominal é de 99,8%. No entanto, análises preliminares revelaram que o percentual de água no eta nol estava acima do valor especificado pelo fabricante, ou seja, no máximo 0,2% em peso.

Com o objetivo de eliminar um provável efeito in<u>i</u> bidor da água presente no etanol sobre a velocidade de reação, decidiu-se promover sua secagem.

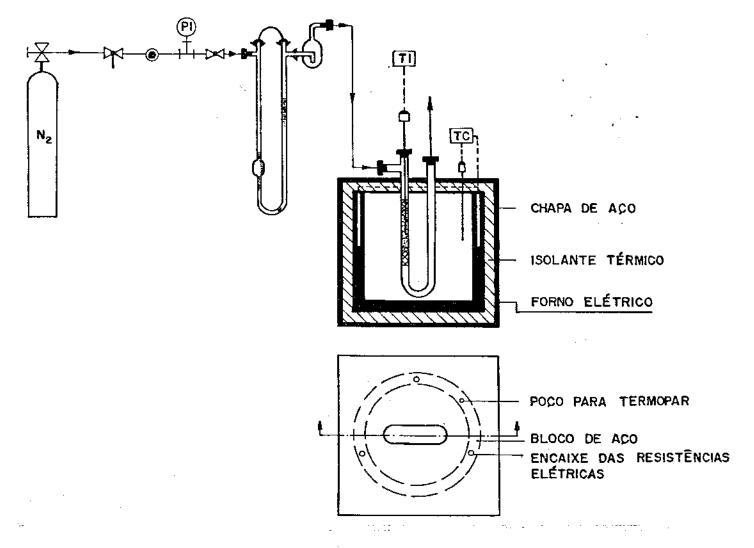


Figura 3.6 - Esquema da montagem para ativação do catalisador.

O método de secagem empregado foi o de Lund e
Bjerrum, que consiste basicamente das reações químicas:

(a) Mg + 2
$$C_2H_5OH = H_2 + Mg(OC_2H_5)_2$$

(b)
$$Mg(OC_2H_5)_2 + 2 H_2O = Mg(OH)_2 + 2 C_2H_5OH$$

A reação (a) ocorre ao adicionar raspas de magnésio me tálico a uma pequena parte do etanol a secar, na presença de algumas gotas de iodo e sob aquecimento.

Ao etóxido de magnésio formado junta-se a porção de etanol hidratado restante.

A água presente no etanol é consumida segundo a reação (b), formando o hidróxido de magnésio altamente insolúvel.

O etanol é facilmente separado do hidróxido de mag nésio por simples destilação.

O método oferece excelentes resultados desde que o etanol não contenha mais que 1% de agua inicialmente, podendo-se então obter uma pureza superior a 99,95% apos a secagem²⁹.

3.3 - Calibração de equipamentos

3.3.1 - Vazões volumetricas de nitrogênio

Uma vez concluída a montagem experimental foi fei ta a calibração do medidor capilar de vazão.

Após sua passagem através do medidor capilar de vazão, o nitrogênio percorre a linha até a saída da válvula de amostragem (Figura 3.1), onde se mediu o fluxo de gás com o au

xílio de um bolhômetro. Desta forma, minimizou-se a influência da perda de carga na linha, no misturador, no reator e na própria valvula de amostragem, sobre o valor da vazão obtida na calibração.

A curva de calibração, apresentada na Figura 3.7 , representa a vazão volumétrica de nitrogênio , Q_{N_2} , em função do desnível do fluido manométrico, ΔH , para a temperatura de 25,0°C e pressão atmosfêrica local de 0,94 atm.

3.3.2 - Vazões volumetricas de etanol líquido

As vazões volumétricas fornecidas pela bomba são pré-fixadas pelo fabricante para os valores nominais de 0.05 - 0.1 - 0.2 - 0.4 - 0.8 e 1.6 ml/min.

A calibração da bomba foi realizada utilizando - se uma pipeta com volume igual a 1,0 ml (25°C) e um cronômetro.

O fluxo de etanol proveniente da seringa foi deseviado para a pipeta, e o tempo necessário para completar o volume de 1,0 ml medido nos valores de vazões nominais seguintes: 0,05 - 0,1 - 0,2 e 0,4 ml/min.

Na Tabela 3.1 apresentam-se os resultados obtidos na calibração da bomba, à temperatura ambiente de 25°C.

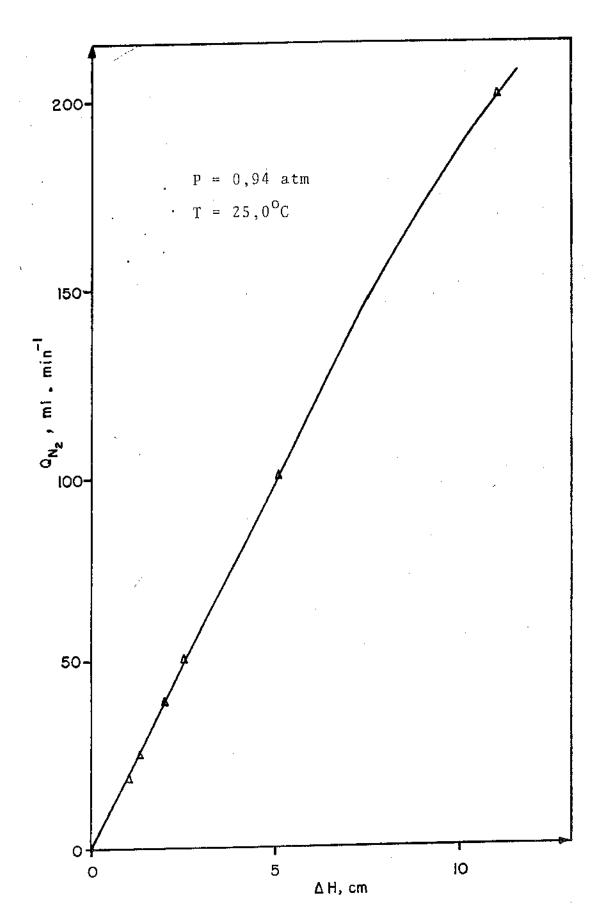


Figura 3.7 - Curva de calibração do medidor capilar de vazão.

Tabela 3.1 - Calibração da bomba.

Vazão nominal, ml min ⁻¹	Número de medições	Vazão média experimental, ml min ⁻¹
0., 05	3.	0., 0.5.0
0,1		
0. , . 2	4	
0,4	5	.0,40

3.3.3 - Fatores de correção para as análises cromatográficas

Para fazer a análise quantitativa das substâncias na corrente efluente do reator torna-se necessário conhecer seus fatores de correção (método de calibração relativa 30), de acordo com a relação :

$$y_{i} = \frac{A_{i} FC_{i}^{m}}{\sum_{\Sigma}^{n} A_{i} FC_{i}^{m}},$$

$$i=1$$
(3.1)

onde:

y; = fração molar do componente <u>i</u> na mistura gasosa;

 FC_{i}^{m} = fator de correção molar do componente i;

 $A_i = \vec{a}rea do pico do componente <math>\underline{i}$;

n = nº de componentes.

Para determinar os valores dos fatores de correção,

FC^m, uma amostra padrão líquida contendo água, etanol e éter etílico foi cuidadosamente preparada. A mistura está na região de miscibilidade do diagrama ternário de solubilidade dos componentes³¹.

A Tabela 3.2 apresenta as características da amos tra padrão e os valores dos fatores de correção molar obtidos experimentalmente.

Tabela 3.2 - Fatores de correção molar.

Componente	massa, g	mol,g	% molar	FC ^m
ãgua	4,9940	18,0	38,2	1,00
etanol	11,6565	46,1	34,9	.0,.484
éter	14,4179	74,1	26.,9	0,330

Os fatores de correção molar foram encontrados programando-se o integrador CG 100 para o cálculo desses valores e das médias resultantes de uma série de 9 análises da mesma amostra padrão.

As condições cromatográficas para a determinação ex perimental dos fatores de correção são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Condições cromatográficas.

gas de arraste - - - - - - - - He

vazão do gas de arraste - - - - - 50 ml min⁻¹

coluna - - - - - - - - - - - - porapak S (6' x 3/16")

temperatura da coluna - - - - - 153°C

temperatura do vaporizador - - - 120°C

temperatura do detector de condu

tividade térmica - - - - - - - 215°C

corrente da fonte - - - - - - 200 mA

3.4 - Especificações do catalisador

Como catalisador da reação de desidratação do eta nol a éter etílico foi usada alumina SCS 250 da Rhône-Poulenc. Suas especificações encontram-se relacionadas na Tabela 3.4.

As pelotas de alumina (entre 4 e 6 mm) foram moidas e classificadas entre duas peneiras, com respectivas aberturas de malha de 0,125 e 0,297 mm.

O produto da classificação foi lavado com água destilada e deionizada, para a remoção de partículas muito finas (pó de alumina) formadas na moagem, e depois filtrado.

A secagem e pré-ativação do catalisador deu-se em forno elétrico a 600°C, sob atmosfera renovada de nitrogênio, por um período de 5 horas.

O catalisador foi, então, resfriado à temperatura ambiente num dissecador.

Tabela 3.4 - Especificações da alumina usada.

natureza da fase		A1 ₂ 0 ₃ γ + δ
área específica		$230 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
volume poroso total	 -	0,72 cm ³ g ⁻¹
granulometria		4 a 6 mm
impurezas	~ 	Na ₂ O 890 ppm
		Fe ₂ 0 ₃ 170 ppm
		SiO ₂ < 100 ppm
		SO ₄ 5100 ppm
		MgO 70 ppm
	•	CaO 530 ppm

3.5 - Procedimento experimental

O procedimento experimental propriamente dito consiste inicialmente da ativação do catalisador. O reator, jã carregado com determinada massa de catalisador, era introduzido no forno de ativação, e uma corrente de nitrogênio percorria o leito catalítico à vazão aproximada de 20 ml/min. O catalisador, aquecido desde a temperatura ambiente, permanecia a 400°C por uma hora, resultando um período total de aquecimento com duração de 3 horas.

A ativação teve por finalidade a desidratação da superfície do catalisador pela remoção de agua adsorvida, de modo a conseguir-se resultados reprodutiveis.

Após o período de ativação resfriava-se o reator,

que era introduzido no banho à temperatura ambiente, e ajustava-se a vazão de N_2 num determinado valor.

Os sistemas de aquecimento e controle de temperatura ra eram ligados simultaneamente, ajustando-se as temperaturas do banho do reator (temperatura de reação), do misturador (160°C), da linha (160°C), e do vaporizador (250°C), nos seus respectivos valores.

Uma vez estabilizadas as temperaturas dava-se início à alimentação do reagente, à vazão de interesse.

A condição de estado estacionário para a formação dos produtos era rápidamente estabelecida; no entanto, esperava-se cerca de uma hora para a coleta e análise de amostras, a partir do instante no qual se verificava a presença de vapor na corrente efluente do reator.

Um cromatograma exploratório inicial e os valores dos fatores de correção, apresentados na Tabela 3.3, eram os elementos necessários à programação do integrador, o qual fornecia então as composições molares de reagente e produtos à saída do reator (equação 3.1), em análises cromatográficas posteriores.

Para cada ponto experimental realizaram-se, no minimo, cinco análises de amostras, nas mesmas condições cromatográficas apresentadas no item 3.3.3. No intervalo entre as análises eram lidas a pressão à entrada do reator e as temperaturas no seio do leito catalítico e no banho do reator.

A temperatura ambiente era mantida em $(25 \pm 2)^{0}$ C, através do sistema de condicionamento de ar instalado na sala, de modo a evitar-se desvios nos valores de calibração dos equi

pamentos.

Esta rotina foi repetida diariamente, possibilitando assim a coleta dos resultados experimentais para as cond<u>i</u> ções apresentadas a seguir.

3.6 - Resultados experimentais

3.6.1 - Teste da estabilidade catalitica

O catalisador foi submetido a um teste, cujo objettivo era simplesmente verificar sua estabilidade catalítica ao longo de um determinado período de tempo .t.

A Tabela 3.5 apresenta tanto os resultados experimentais do teste, quanto as condições de temperatura de reação, T, pressão à entrada do reator, P, fração molar do componente i na alimentação, y_i^o , e tempo espacial modificado, W/F°.

Tabela 3.5 - Teste de atividade catalítica

$T = 212^{\circ}C$; $P = 0.97 \text{ atm}$; $W/F^{\circ} = 15 \text{ g h mol}^{-1}$; $y_{\text{etanol}}^{\circ} = 0.47$; $y_{\text{agua}}^{\circ} = 0.0$.				
t,h	X, %	desvio padrão		
3	9,4	0,4		
5	9,3	0,3		
9.	9,5	.0., 3.		
1.7.		.0.,.3		

0 tempo espacial modificado é resultante do quociente entre a massa de catalisador, W, e a vazão molar de eta nol na alimentação do reator, F^0 .

A conversão de etanol, X, permaneceu praticamente constante ao longo do tempo de operação continua, t, de 9 horas, descrescendo de forma algo significativa no tempo correspondente a 17 horas.

Uma posterior tentativa de reativação do catalisa dor, empregado no teste, resultou na alteração do seu aspecto físico, ou seja, um escurecimento da massa reacional, com diminuição da atividade catalítica.

Em vista da problemática apresentada na reativação do catalisador decidiu-se substituir o leito catalítico diaria mente, uma vez que um período com 9 horas de operação contínua era mais que suficiente para a realização dos trabalhos experimentais diários.

A maior diferença observada durante a realização do teste, assim como para os demais ensaios seguintes, entre as temperaturas do catalisador e do banho do reator foi de 0.5° C.

A pressão medida à entrada do reator manteve-se constante em 0,97 atm.

A escolha da temperatura mais baixa (212°C) para verificar a estabilidade catalítica foi baseada na afirmação de Yang de que baixas temperaturas de operação podem provocar uma desativação mais rápida do catalisador. Ainda segundo o autor, acima de 400°C reações de degradação começam a gerar particulas de carvão que desativam a alumina, o que provavelmente ocorreu na tentativa de reativação do catalisador.

3.6.2 - Ensaios com etanol anidro

Uma primeira série de ensaios experimentais foi rea lizada para a coleta de dados cinéticos da reação de desidrata ção de etanol a éter etílico.

A vazão volumetrica de nitrogênio foi variada entre 25 e 200 ml/min, e a de etanol líquido anidro na faixa de 0,050 a 0,40 ml/min, de tal modo que a fração molar de etanol à entrada do reator manteve-se constante e igual a 0,47.

Parte dos ensaios foi realizada com 1,1 g de catalisador e parte com 0,75 g, de modo a cobrir uma faixa de $W/F^{\rm O}$ entre 1,8 e 21 g.h/mol.

Os dados cinéticos foram tomados para as temperatura ras de 212, 222 e 232°C. A faixa de temperatura ficou limitada, pois acima de 232°C ocorria também a formação de etileno, como produto da reação de desidratação do etanol. Abaixo de 212°C as conversões a éter etilico eram extremamente baixas, o que reduzia a sensibilidade das análises quantitativas.

A formação de etileno para temperaturas superiores a cerca de 232°C está de acordo com as observações experimentais de Knözinger , apresentadas no item 2.1.

A Tabela 3.6 apresenta os resultados experimentais obtidos nesta primeira série de ensaios.

A sequência na coleta de dados deu-se sempre de ma neira aleatória, ou seja, de ponto a ponto eram simultaneamente variadas a relação W/F^{O} e a temperatura de reação, a fim de minimizar a influência de erros sistemáticos nos resultados obtidos .

Tabela 3.6 - Ensaios com etanol anidro (primeira série).

٠,									
	•	\bigcirc para W = 1,1 g $para W = 0.75 g$ $y_{etanol}^{o} = 0.47 ; y_{agua}^{o} = 0.0.$							
	W/F ^O , g h mol ⁻¹		T.=.212°C		T.= 222°C		T = 232°C.		
֡֜֞֜֞֜֜֞֜֞֜֞֜֜֜֡֓֓֓֓֡֜֡֡֡֓֓֡֓֡֡֡֡֡֡֜֜֡֡֡֡֡֡֡֡	W1, 8		X,%	desvio padrão	Х,%	desvio padrão	Х,%	desvio padrão	P, atm
	1,8		1,6	0,1	3,1	0,2	4,3	0,2	1,2
	2,7	0	2,5	0,2	4,4	0,2	6,4	0,1	1,2
	3,7		3,2	0,3	5,5	0,3	8,4	0,3	1,0
	5,4	0	4,4	0,2	8,2	0,1	12,3	0,8	1,1
	7,4		5,7	0,2	10,0	0,4	15,4	0,4	0,99
	11	0	7,9	0,3	12,5	0,4	19,4	0,8	1,0
	15		9,9	0,3	16,1	0,2	24,2	0,2	0,97
	21	0	12,7	0,3	19,6	0,7	30,9	0,9	0,97

Uma segunda série de ensaios foi realizada com o objetivo de estudar a influência da concentração de etanol na alimentação do reator sobre a reação de desidratação.

A vazão volumetrica de nitrogênio foi variada entre 50 e 200 ml/min, e a de etanol líquido anidro na faixa de 0,050 a 0,20 ml/min, tal que a fração molar de etanol à entrada do reator manteve-se, agora, constante e igual a 0,31.

Para todos os ensaios a massa de catalisador util \underline{i} zada foi de 1,1 g, cobrindo-se um intervalo da relação W/F $^{\rm O}$

entre 5,4 e 21 g.h/mol.

Pelas mesmas razões jã mencionadas, a temperatura de reação foi variada também no intervalo entre 212 e 232°C.

A Tabela 3.7 apresenta os resultados experimentais desta segunda serie de ensaios.

Tabela 3.7 - Ensaios com etanol anidro (segunda sērie).

$y_{\text{etanol}}^{0} = 0.31$; $y_{\text{agua}}^{0} = 0.0$; $W = 1.1 \text{ g}$.								
W/F ^O ,gh mo1 ⁻¹	$T = 212^{\circ}C$		$T = 222^{\circ}C$		$T = 232^{\circ}C$			
W/F , gir mor	Χ,%	desvio padrão	Х,%	desvio padrão	X, %	desvio padrão	P, atm	
5,4	4,5	0,2	8,1	0,3	12,5	0,3	1,2	
11	8,0	0,3	13,0	0,3	20,3	0,6	1,0	
21	13,2	0,4	20,5	0,7	32,4	0,7	0,99	

Os resultados experimentais das Tabelas 3.6 e 3.7 mostram que, para os mesmos valores de T e W/F^O, e para baixos valores da conversão (elevadas pressões parciais de eta nol), dentro da faixa usada a concentração do etanol à entrada do reator não influencia o valor da conversão final.Em outras palavras, nas condições apontadas, a reação se comporta praticamente como sendo de ordem zero em relação ao etanol, o que está de acordo com as observações de diversos autores, dentre os quais Knözinger¹⁴, conforme se viu no Capítulo 2.

3.6.3 - Ensaios com etanol hidratado

Para estudar a influência da água presente no etanol alimentado ao reator sobre a reação de desidratação, prepa rou-se uma solução 95% em massa de etanol.

A vazão volumétrica de nitrogênio foi variada entre 25 e 100 ml/min, e a da solução líquida na faixa de 0,050 a 0,20 ml/min, tal que as frações molares de etanol e água à entrada do reator mantiveram-se constantes, respectivamente, em 0,44 e 0,058.

Para todos os ensaios a massa de catalisador util \underline{i} zada foi de 1,1 g, cobrindo-se um intervalo da relação W/F^O en tre 5,6 e 22 g.h/mol.

Os dados cinéticos foram tomados para as temperatura ras de 222, 232 e 242°C. Os limites da faixa de temperatura foram elevados, em relação às séries de ensaios anteriores, devido à diminuição nas conversões causada pela presença da água. A 242°C, nestas condições experimentais, já se podia notar a presença de etileno no produto de reação, embora em quantidade desprezível.

A Tabela 3.8 apresenta os resultados experimentais dos ensaios, os quais serão utilizados para a análise cinética seguinte, juntamente com os resultados presentes nas Tabelas 3.6 e 3.7.

Mais uma vez os resultados obtidos confirmam as observações experimentais de Knözinger 14, desta vez no que refere ao forte efeito inibidor da agua na formação dos eteres, como se pode notar comparando os valores de conversão das Tabelas

3.6 e 3.8, correpondentes aos mesmos valores de T e W/F $^{\rm O}$.

.Tabela 3.8 - Ensaios com etanol hidratado.

$y_{\text{etanol}}^{0} = 0.31 ; y_{\text{agua}}^{0} = 0.058 ; W = 1.1 g.$								
W/F ^O , g h mol ⁻¹	$T = 222^{\circ}C$		$T = 232^{\circ}C$		$T = 242^{\circ}C$		D	
мг, ди щог	Х,%	desvio padrão	Х,%	desvio padrão	X, %	desvio padrão	P, atm	
5,6	2,9	0,2	5,8	0,3	10,2	0,5	1,1	
11	5,0	0,3	10,2	0,4	18,6	0,4	1,0	
22	10,2	0,4	17,9	0,2	29,1	0,7	0,97	

4 - ANÁLISE CINÉTICA. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

4.1 - Introdução

A análise cinética de dados experimentais tem sido usada, com bastante sucesso, no estudo das reações catalisadas heterogeneamente.

Os principais objetivos da análise cinética são a discriminação de mecanismos e/ou modelos cinéticos rivais, e o estabelecimento de uma equação da taxa, que represente a dinâmica da reação de forma satisfatória. Esses objetivos podem ser atingidos através da otimização e por critérios de análise dos parâmetros cinéticos, obtidos por um método de análise dos dados cinéticos experimentais adequado.

O mecanismo de reação consiste de uma sequência de reações elementares, as quais devem estar de acordo com o conhecimento químico adquirido, normalmente obtido através de técnicas experimentais, como por exemplo, espectroscopia de infravermelho, envenenamento seletivo de sítios ativos, etc..

No entanto, a partir de um mesmo mecanismo proposto, e pelo uso de vários formalismos, como o é a hipótese da etapa determinante da taxa, podem-se deduzir diferentes equações da taxa. Assim, ao conjunto formado pelo mecanismo de reação, pelas hipóteses específicas a ele atribuídas, e pela equação da taxa resultante, dá-se o nome de modelo cinético.

Contudo, os conceitos apresentados para mecanismo e modelo aparecem frequentemente na literatura com conotações diferentes. Assim, por exemplo, o modelo cinético é por vezes referenciado simplesmente como mecanismo, ou também como modelo mecanístico²¹.

A escolha de um método de análise adequado (integral ou diferencial), para a otimização dos parâmetros cinéticos, depende fundamentalmente do tipo de reator e das condições operatórias empregadas na coleta dos dados experimentais.

O reator utilizado neste trabalho foi do tipo tub<u>u</u> lar, como já mencionado no Capítulo 3, e as condições operat<u>ó</u> rias empregadas conduziram à obtenção de dados cinéticos int<u>e</u> grais, visto que as conversões foram demasiadamente elevadas, não validando, portanto, a hipótese de uma taxa de reação média con<u>s</u> tante ao longo do leito catalítico.

Por outro lado, na análise cinética de dados experimentais obtidos em reatores do tipo tubular, supõe-se uma só rie de hipóteses que a simplificam e viabilizam, nomeadamente: escoamento pistão, operação isotérmica, e ausência de limitações no transporte inter e intrafase. A hipótese de operação isotérmica mostrou-se válida para este trabalho através da simples observação experimental, enquanto que as hipóteses restantes foram confirmadas por metodologias de cálculo, já suficientemente descritas na literatura 32-34 (vide Anexo 4).

Os parâmetros otimizados permitem, então, uma discriminação entre os vários mecanismos e/ou modelos cinéticos propostos e rivais. Entre os critérios usados na discriminação, deve-se levar em conta não só a qualidade do ajuste dos pontos experimentais, em relação aos valores calculados, como também o sinal algébrico, ou o comportamento dos parâmetros otimizados segundo relações fundamentais, tal como a Lei de Arrenhius.

Isto posto, o problema inicial consiste na proposição de um mecanismo para a reação de desidratação do etanol a éter etílico, e no desenvolvimento do respectivo modelo cin<u>é</u> tico.

4.2 - <u>O mecanismo proposto. Equações cineticas da taxa de rea-</u> ção

A partir das observações feitas no Capítulo 2 sobre a estrutura da superfície das aluminas, e dos resultados obtidos por Arai et alii , também apresentados no mesmo capítulo, propõe-se aqui um mecanismo para a desidratação do etanol a éter etílico em aluminas.

O mecanismo está baseado na hipótese de que a et<u>a</u>
pa básica é a reação à superfície entre duas moléculas de et<u>ó</u>
xido, e é representado pelas seguintes reações elementares:

(3)
$$C_2H_5OH(g) + \underline{A1} + \underline{O} \neq C_2H_5O \underline{A1} + \underline{OH}$$

(4)
$$2 C_2 H_5 O \underline{A1} \neq (C_2 H_5)_2 O (g) + \underline{A1} + \underline{O}$$

(5)
$$2 \underline{OH} \stackrel{?}{\rightarrow} \underline{A1} + \underline{O} + \underline{H_2O} (g)$$
.

A reação (3) representa a formação do etóxido de superfície, fazendo intervir um sítio de natureza ácida, representado simplesmente por A1, e um sítio de natureza básica, representado por O . As reações (4) e (5) resumem-se, respectivamente, na formação do éter etílico e da água.

A partir deste mecanismo, é desenvolvido e discut<u>i</u> do no Anexo 2 um modelo cinético, que conduz à seguinte equação da taxa :

$$r = \frac{k P_{\text{etanol}}^{2} \left(1 - \frac{1}{K_{1}} \frac{P_{\text{agua}} \cdot P_{\text{eter}}}{P_{\text{etanol}}^{2}}\right)}{\left(P_{\text{etanol}} + n P_{\text{agua}}^{1/2} + m P_{\text{agua}}\right)^{2}}, \quad (4.1)$$

onde k, m e n são os parâmetros cinéticos da equação, e K_1 a constante de equilibrio da reação (1) (Capitulo 2).

Como a complexidade da análise cinética é proporcional ao número de parâmetros envolvidos na equação da taxa, e tendo-se em conta que o conjunto de dados cinéticos experimentais não é suficiente para assegurar a otimização de três parâmetros de maneira confiável, procuraram-se formas simplificadas da equação (4.1) para a análise.

Duas formas particulares da equação (4.1) serão ana lisadas. A primeira fazendo-se m >> n,pelo que se obtém:

$$r = \frac{k P_{\text{etanol}}^{2} \left(1 - \frac{1}{K_{1}} \frac{P_{\text{etanol}}}{P_{\text{etanol}}^{2}}\right)}{\left(P_{\text{etanol}} + m P_{\text{agua}}\right)^{2}}; \qquad (4.2)$$

a segunda fazendo-se n 💉 m,dondo resulta :

$$r = \frac{k P_{\text{etanol}}^2 \left(1 - \frac{1}{K_1} \frac{P_{\text{etanol}}}{P_{\text{etanol}}^2}\right)}{\left(P_{\text{etanol}} + n P_{\text{agua}}^{1/2}\right)^2}.$$
 (4.3)

Além das equações (4.2) e (4.3) será analisada também a equação (2.2), proposta por Knözinger , na seguinte forma modificada :

$$r = \frac{k P_{\text{etanol}}^{1/2} \left(1 - \frac{1}{K_1} \frac{P_{\text{eter}} \cdot P_{\text{agua}}}{P_{\text{etanol}}^2}\right)}{P_{\text{etanol}}^{1/2} + b P_{\text{agua}}}$$

$$(4.4)$$

A equação (1.4), ao contrário das equações (4.2) e (4.3), pode ser considerada de natureza empírica, de acordo com o exposto no Capítulo 2. Quanto à introdução do termo :

$$1 - \frac{1}{K_1} \frac{P_{\text{eter}} \cdot P_{\text{agua}}}{P_{\text{etanol}}^2}$$

na equação (2.2), e que resultou na equação (4.4), visou-se le var em conta a natureza reversível da reação (1), mencionada por diferentes autores e já discutida atrás.

Por outro lado, embora as equações (4.2) e (4.3)en contrem o apoio mecanístico, elas não devem ser consideradas co mo parte do modelo cinético propriamente dito, mas sim como uma simplificação deste (modelo simplificado).

Portanto, neste trabalho far-se-á referência às equações da taxa (4.2) e (4.3) como representando os modelos simplificados, ou simplesmente modelo 2 e modelo 3, respectiva mente. Pela única razão de uniformizar a nomenclatura, a equação da taxa (4.4) será referenciada como modelo 1.

A análise cinética é realizada com base num conjunto de dados isotérmicos, pelo que cada um dos três modelos possui apenas dois parâmetros a otimizar, para cada temperatura. Desta forma, espera-se que os valores dos parâmetros sofram

uma variação com a temperatura, e que tal variação permita discriminar os diferentes modelos.

O próximo passo, portanto, será no sentido de esco lher um método de análise dos dados cinéticos adequado, para a posterior otimização dos parâmetros.

4.3 - Método integral de análise dos dados cinéticos

Como já foi mencionado no ítem 4.1, os dados cinéticos obtidos na parte experimental deste trabalho são do tipo integral, e consistem básicamente das informações de conversão. X, em função do tempo espacial modificado, W/F^O, apresentados no Capítulo 3.

No entanto, os dados cinéticos do tipo integral podem ser analisados ou por métodos integrais, ou por métodos diferenciais.

Os métodos diferenciais apresentam, contudo, um in coveniente, que consiste na dificuldade associada à diferencia ção de dados discretos, operação numérica que, como é sabido, é acompanhada de uma amplificação dos erros experimentais. Por isso mesmo, estes métodos são mais vantajosamente empregados em ligação com aqueles tipos de reatores que fornecem diretamente o valor da taxa de re: 50, em particular os reatores do mistura perfeita.

Por outro lado, os métodos integrais, como o $pr\underline{o}$ prio nome indica, usam dados de conversão integral como base para a estimação dos parâmetros cinéticos 35 .

Pelas razões apresentadas, decidiu-se usar neste trabalho um método de análise integral. O método particular usado já foi empregado com comprovado sucesso na análise cinética em trabalhos anteriores 36,37, e está suficientemente des
crito na literatura 35,36, pelo que aqui se fará simplesmente
sua apresentação formal.

A equação diferencial de balanço de massa no reator tubular pistão em regime isotérmico é :

$$\frac{d X_{\Lambda}}{d (W/F_{\Lambda}^{O})} = - r_{\Lambda}(X_{\Lambda}, P, T, \overrightarrow{\gamma}), \qquad (4.5)$$

onde :

 X_A = conversão do reagente de referência \underline{A} ;

W = massa de catalisador no reator;

 F_A^o = vazão molar do reagente de referência <u>A</u> na alimentação do reator;

 $r_{A}(X_{A},P,T,\overrightarrow{\gamma})$ = taxa global da reação em relação ao rea gente de referência $\underline{\Lambda}$;

P = pressão total no reator;

T = temperatura da reação;

γ = vetor dos parâmetros cinéticos da equação da taxa.

A solução da equação diferencial (4.5) com a cond \underline{i} ção inicial :

$$X_{A} = 0 \text{ para } W/F_{A}^{O} = 0$$
 , (4.6)

será :

$$X_{A} = X_{A}(W/F_{A}^{O}, P, T, \overrightarrow{\gamma}), \qquad (4.7)$$

para uma dada forma da equação da taxa usada.

Como os testes cinéticos são normalmente formados por grupos de experimentos a P e T constantes, para um determinado grupo tem-se um conjunto de z pares $(X_{\Lambda,i};W/F_{\Lambda,i}^0)$, a partir do qual os valores otimizados dos parâmetros cinéticos podem ser obtidos, por minimização da soma dos quadrados dos des vios entre a conversão experimental, $X_{\Lambda,i}^{exp}$, e a conversão calculada, X_{Λ}^{calc} :

$$\phi = \sum_{i=1}^{z} \begin{bmatrix} \exp & \operatorname{calc} \\ X_{\Lambda,i} - X_{\Lambda} & (W/F_{\Lambda,i}, \dot{\gamma}) \end{bmatrix}^{2}$$
(4.8)

A minimização da função objetivo (4.8) pode se dar por um dos diversos métodos de otimização, sendo que neste tr<u>a</u> balho usou-se o Método de Marquardt.

O método de Marquardt, contudo, exige o conhecimento das derivadas de $1^{\frac{\alpha}{2}}$ ordem, μ_j :

$$\mu_{j} = \frac{\partial X_{A}(W/F_{A}^{o}, \dot{Y})}{\partial Y_{j}}, \qquad (4.9)$$

onde : $\vec{\gamma} = (\gamma_1^-, \gamma_2^-, \ldots, \gamma_n^-)$ são os \underline{n} parâmetros cinéticos equação da taxa.

Como os parâmetros cinéticos γ_j são supostos independentes de W/F $_\Lambda^o$ e dependentes apenas da temperatura, ter-se- \bar{a} :

$$\frac{\partial}{\partial \gamma_{j}} \left(\frac{d X_{A}}{d W/F_{A}^{O}} \right) = \frac{d}{d W/F_{A}^{O}} \left(\frac{\partial X_{A}}{\partial \gamma_{j}} \right), \qquad (4.10)$$

ou, tendo em conta (4.9):

$$\frac{\partial}{\partial \gamma_{j}} \left(\frac{d X_{A}}{d W/F_{A}^{o}} \right) = \frac{d \mu_{j}}{d W/F_{A}^{o}}. \tag{4.11}$$

A partir de (4.5) e (4.11) obtém-se então:

$$\frac{\partial}{\partial Y_{j}} \left[-r_{A}(X_{A}, P, T, \overrightarrow{\gamma}) \right] = \frac{d \eta_{j}}{d W/F_{A}^{O}} = h_{j}(X_{A}, \overrightarrow{\mu}, P, T, \overrightarrow{\gamma}) , \qquad (4.12)$$

para j = 1, 2, ..., m, e onde $\vec{\mu} = (\mu_1, \mu_2, ..., \mu_n)$.

As condições iniciais para as \underline{n} equações (4.12)são:

$$\mu_j = 0 \text{ para W/F}_A^0 = 0, e j = 1, 2, \dots n.$$
 (4.13)

Portanto, o sistema de (n + 1) equações diferenciais ordinárias e não lineares formado pelas equações (4.5) e (4.12), juntamente com o conjunto de condições iniciais(4.6) e (4.13), fornece, por integração, os valores da conversão calculada, X_A^{calc} (W/F $_{A,i}^{O}$, $\vec{\gamma}$), e das derivadas μ_j (W/F $_{A,i}^{O}$, $\vec{\gamma}$), necessarias para a aplicação do Método de Marquardt.

O diagrama básico dos programas utilizados e o programa principal, desenvolvido para a aplicação do método expos

to, são apresentados no Anexo 3.

е

4.4 - Resultados da otimização e análise dos parâmetros cineticos

Os resultados experimentais, apresentados nas Tab<u>e</u>

1as 3.6-8, foram reunidos em quatro grupos de temperaturas(212,
222,232 e 242^oC). Para cada grupo de temperatura, T, foram ot<u>i</u>

mizados os valores dos parâmetros cinéticos, correspondentes aos
seguintes modelos:

$$r = \frac{k P_{\text{etanol}}^{1/2} \left(1 - \frac{1}{K_1} \frac{P_{\text{etanol}}}{P_{\text{etanol}}^2}\right)}{P_{\text{etanol}}^{1/2} + b P_{\text{agua}}}, \quad (\text{modelo 1})$$

$$r = \frac{k P_{\text{ctanol}}^{2} \left(1 - \frac{1}{K_{I}} \frac{P_{\text{eten}} \cdot P_{\text{agua}}}{P_{\text{ctanol}}^{2}}\right),}{\left(P_{\text{ctanol}} + m P_{\text{agua}}\right)^{2}}$$
 (modelo 2)

$$r = \frac{k P_{\text{etanol}}^{2} \left(1 - \frac{1}{K_{1}} \frac{P_{\text{ēter}} \cdot P_{\text{āgua}}}{P_{\text{etanol}}^{2}}\right)}{\left(P_{\text{etanol}} + n P_{\text{āgua}}^{1/2}\right)^{2}}.$$
 (modelo 3)

A pressão no interior do reator, P, embora variando na faixa de 0,97 a 1,2 atm (Tabelas 3.6-8), foi considerada constante e igual a 1,0 atm, para todos os pares de valores experimentais $(X,W/F^0)$. Tal aproximação, por um fado simplificou significativamente a análise dos dados experimentais, e por ou

tro lado comprovadamente não causou alteração nos resultados obtidos, como se esperava pela própria natureza da reação, que, segundo Yang⁵, não deve ter sua velocidade alterada por pequenas variações na pressão em torno do valor atmosférico.

Os valores dos parâmetros otimizados para os diferentes modelos, em função da temperatura, T, são apresentados nas Tabelas 4.1-3, assim como os valores de ϕ resultantes, e o erro médio, e.m., entre os valores da conversão experimental , $\chi^{\rm exp}$, e calculada, $\chi^{\rm calc}$, obtido pela equação :

$$z \frac{x_{i}^{exp} - x_{i}^{calc}}{x_{i}^{exp}}$$
e.m.(%) =
$$\frac{x_{i}^{exp} - x_{i}^{calc}}{x_{i}^{exp}}$$
. 100, (4.14)

onde z \tilde{e} o número de pares $(X,W/F^{O})$ no grupo de temperatura.

Tabela 4.1 - Parâmetros cinéticos otimizados com o modelo 1.

T,°C	$k, mol g^{-1} h^{-1}$	b, atm ^{-1/2}	Ф	e.m.,%
212	0,00494	28,6	0,753.10-5	1,33
222	0,0102	33,0	0,141.10 ⁻³	2,82
232	0,0162	22,2	0,387.10-3	3,78
242	$(0,141.10^{14})$	$(13,9.10^{13})$	0,657.10-4	2,46

Tabela 4.2 - Parâmetros cinéticos otimizados com o modelo 2.

_					<u> </u>
	T,°C	$k,mol g^{-1} h^{-1}$	m	ф	e.m.,%
	212	0,00472	3,64	0,220.10 ⁻⁴	1,69
	222	0,00905	4,19	0,173.10	3,29
	232	0,0146	6,17	$0,886.10^{-3}$	4,47
	242	0,0246	6,60	$0,351.10^{-4}$	2,19

Tabela 4.3 - Parâmetros cinéticos otimizados com o modelo 3.

T, °C	$k, mol g^{-1} h^{-1}$	n, atm ^{1/2}	ф	e.m.,%
212	0,00522	0,977	$0,178.10^{-3}$	4,21
222	0,0180	2,56	$0,146.10^{-2}$	9,55
232	0,0248	1,73	0,531.10 ⁻²	11,0
242	0,0775	2,93	$0,396.10^{-4}$	2,32

As Figuras 4.1-3 representam as curvas de conversão, X, versus o tempo espacial modificado, W/F^O, traçadas através dos pontos correpondentes aos valores de conversão calculados com o modelo 2. Nas mesmas figuras são representados, também, os respectivos pontos experimentais referentes às Tabelas 3.6-8.

Como já mencionado no ítem introdutório deste cap<u>í</u> tulo, o comportamento, ou não, dos parâmetros segundo a lei de Arrenhius constitui um critério para a discriminação entre os diferentes modelos.

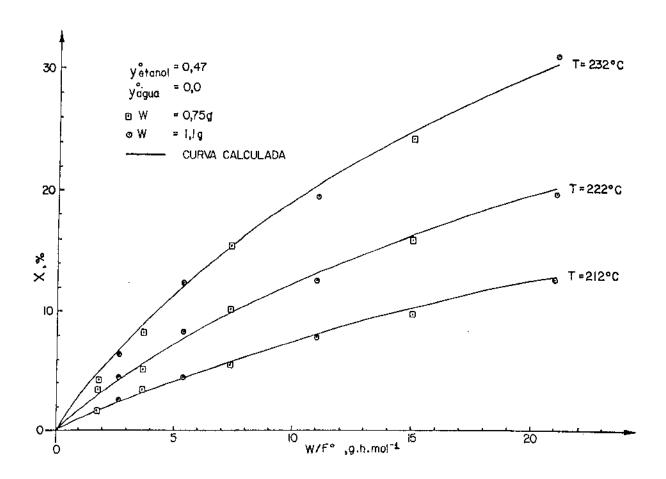


Figura 4.1 - Conversões calculadas com o modelo 2, e pontos experimentais da Tabela 3.6.

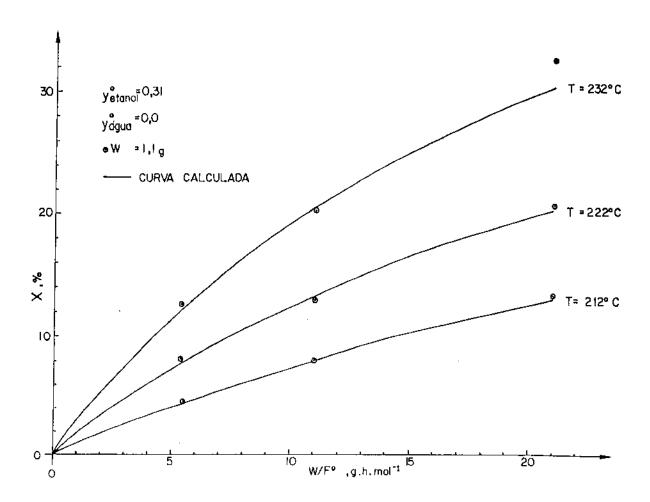


Figura 4.2 - Conversões calculadas com o modelo 2, e pontos experimentais da Tabela 3.7.

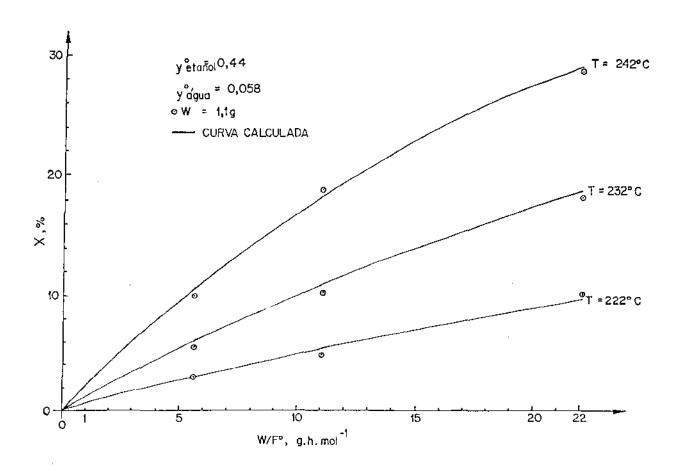


Figura 4.3 - Conversões calculadas com o modelo 2, e pontos experimentais da Tabela 3.8.

A influência da temperatura absoluta, T, sobre a constante da taxa de uma reação elementar, k', segundo Arrenhius, tem a forma:

$$k' = k'_{0} \exp (-E_{a}/RT),$$
 (4.15)

onde : k'o = fator pre-exponencial;

E_a = energia de ativação ;

R = constante dos gases ideais.

Embora a equação (4.15) se aplique, de forma rigorosa, somente a reações elementares, verifica-se experimental mente que o efeito exponencial do inverso da temperatura absoluta, 1/T, frequentemente representa dados experimentais de maneira satisfatória, mesmo que E_a não represente necessáriamente a energia de ativação propriamente dita, correspondendo, por exemplo, a uma combinação de valores referentes às etapas elementares do mecanismo proposto.

Em face do exposto, a influência da temperatura ab soluta sobre a constante aparente da taxa,k, foi estudada graficando-se os valores de ln k versus 1/T, a partir dos valores de k otimizados com os três modelos diferentes, como mostra a Figura 4.4. As retas foram traçadas pelo Método de Regressão Li near, apresentando os coeficientes de correlação, cc, seguintes:

cc = -0.9927, para o modelo 1;

cc = -0.9974, para o modelo 2;

cc = -0.9790, para o modelo 3.

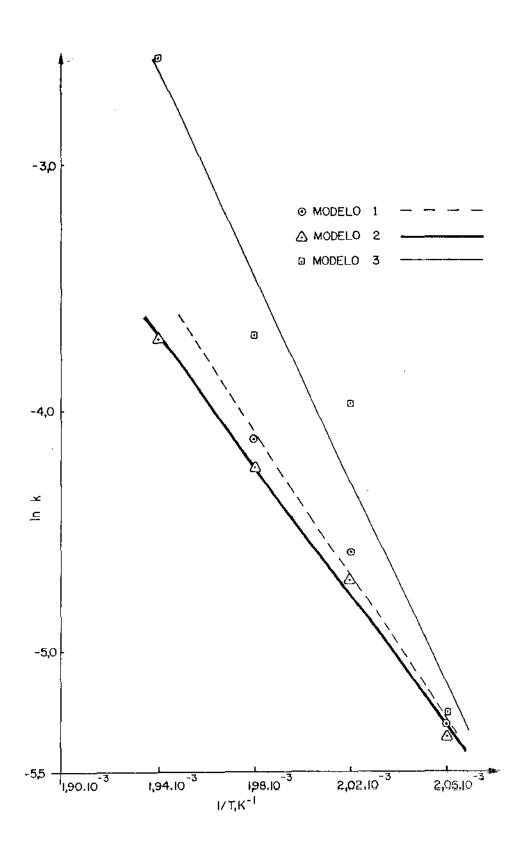


Figura 4.4 - Varíação dos parâmetros \underline{k} com a temperatura.

Cabe observar, no entanto, que o ponto correspondente a 242°C , ou a $1/\text{T} = 1,94.10^{-3} \text{ K}^{-1}$, para o modelo 1, não foi considerado na Figura 4.4, por razões evidentes (vide Tabe 1a 4.1).

Analogamente, a Figura 4.5 mostra a variação do parâmetro m com a temperatura (1n m x 1/T), onde a reta, traçada pelo Método de Regressão Linear, apresenta um coeficiente de correlação igual a 0,9655.

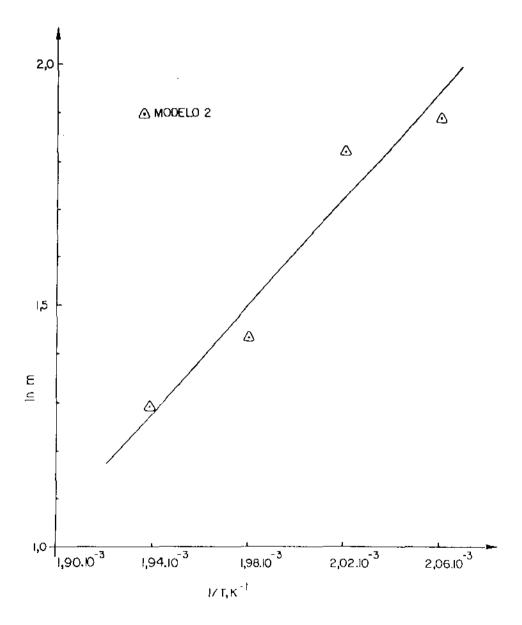


Figura 4.5 - Variação do parâmetro <u>m</u> com a temperatura.

4.5 - Conclusões

A comparação entre dois modelos, em termos de an<u>ã</u> lise cinética, envolve essencialmente dois critérios :

- A qualidade do ajuste dos dados experimentais pela equação da taxa deduzida do modelo ;
- A significância do comportamento dos parâmetros cinéticos.

Em termos do primeiro critério, a análise dos resultados indicados nan Tabelas 4.1-3 permite concluir que as equações da taxa (4.4) - modelo 1 e (4.2) - modelo 2, podem ser consideradas como equivalentes, enquanto que a equação da taxa (4.3) - modelo 3 tem um comportamento inferior.

Por outro lado, em termos do segundo critério,o modelo 2 tem um comportamento nitidamente superior ao dos modelos 1 e 3, na medida em que, os respectivos valores ótimos dos parâmetros \underline{b} e \underline{n} não obedecem, ao contrário do parâmetro \underline{m} (Figura 4.5), a uma lei de variação exponencial com o inverso da temperatura absoluta (1/T), como o exigiria a análise termodinâmica e cinética. Com referência ao comportamento dos parâmetros \underline{k} , como se vê na Figura 4.4, o modelo 2 também é superior, lembrando-se que o ponto correspondente a 1/T = 1,94.10 $^{-3}$ K $^{-1}$ (T = 242 0 C) para o modelo 1 não é representado nesta figura por razões evidentes (vide Tabela 4.1).

Na Figura 4.4 pode-se ver, ainda, que os valores dos parâmetros \underline{k} na menor temperatura $(1/T=2,06.10^{-3} \text{K}^{-1})$ são muito próximos para os três modelos estudados. Este fato reforça aconclusão de que para elevadas pressões parciais de eta nol (baixas conversões) as equações da taxa (4.2),(4.3) e(4.4)

simplificam-se a uma equação do tipo : r = k, ou seja, a uma equação da taxa de ordem zero, em concordância com as observações de Knözinger apresentadas no Capítulo 2.

É importante salientar neste contexto que a equação da taxa (4.2) é uma simplificação da equação (4.1), que pode ser obtida naturalmente, por via de hipóteses usuais em análise cinética, a partir de uma proposta de mecanismo para a reação, tal como formulada no presente trabalho. A equação (4.4), pelo contrário, tem um caráter essencialmente empírico, pois não tem sido até agora possível deduzi-la naturalmente dos mecanismos propostos por Knözinger e outros autores, como se viu no Capítulo 2.

Na dedução da equação da taxa (4.1), a partir do me canismo proposto, foi feita a hipótese de que a relação (concentração de sítios ácidos: concentração de sítios básicos) é igual a 1,0. Esta hipótese, embora plausível, não é necessária para se chegar a uma equação da taxa do tipo (4.1). Na realida de, a relação apontada pode ser função do tratamento térmico sofrido pela alumina. Deste modo, o mecanismo proposto permitiria, com a consideração eventual da relação citada, ter em conta explicitamente a influência do tratamento térmico sobre a atividade da alumina, desde que, evidentemente, o valor de tal relação pudesse ser determinado experimentalmente.

Estas observações parecem pois, dentro das limitações naturais à análise cinética, favorecer o mecanismo aqui proposto, em relação com o mecanismo de Knözinger.

De uma maneira mais geral, o mecanismo proposto no presente trabalho para a desidratação do etanol a éter etílico em presença de alumina é idêntico ao proposto por Arai et alii, como fica evidente pela exposição feita no Capítulo 2. Cabe observar, no entanto, que no esquema de desorção do etóxido proposto por Arai et alii (Figura 2.8), os grupos hidroxila à superfície da alumina envolvidos no mecanismo das reações de desidratação são, segundo o modelo de Peri para a superfície das aluminas, somente aqueles representados como:

não existindo à superfície grupos hidroxila do tipo :

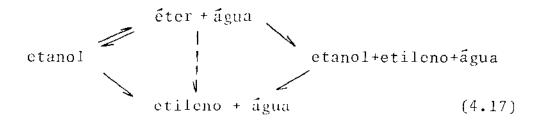
Num sentido mais amplo, contudo, todos os argumentos formulados por Arai et alii podem ser usados para reforçar a superioridade de um tal mecanismo. Em particular, convém relembrar que no estudo de desorção térmica programada, na ausência portanto de etanol na fase gasosa, Arai et alii observaram a formação de éter etílico a partir dos etóxidos de superfície. Por outro lado, foi ainda observado que uma maior concentração do etóxido à superfície, favoreceu a formação de éter, em destrimento à de etileno, o que, além de sugerir a hipótese de que o etóxido é um intermediário comum para a formação do éter e do etileno, parece reforçar a hipótese de que na formação do éter não há participaç… de etanol fisisorvido, ao contrário

dopressuposto por Knözinger.

Deste modo, o mecanismo para adesidratação do <u>eta</u> nol a éter etílico e etileno em presença da alumina poderia ser formulado, de uma maneira geral, pelas seguintes equações :

Este mecanismo permite ter em conta todas as observações. feitas até agora pelos diversos autores, que estudaram estas reações.

Por comparação com o mecanismo apresentado por Knözinger e Ress 17 :



o mecanismo (4.16), além de mais simples, tem em consideração explícita a existência do alcóxido, uma espécie certamente abu<u>n</u> dante à superfície da alumina, como se viu.

O mecanismo (4.16) não exige necessariamente que os centros ativos à superfície da alumina para a formação do éter e do etileno sejam os mesmos, embora os resultados obtidos por Arai et alii para a reação de decomposição do éter etílico a etanol e etileno mostrem que tal pode ser realmente o

caso.

A proposta de mecanismo de Knözinger para a formação do éter a partir de uma molécula de etóxido e outra de eta nol fisisorvida, parece encontrar um apoio experimental no tra balho de Moravek, que, conforme se viu no Capitulo 2, observou uma rapida redução na produção do éter ao interromper a alimen tação de etanol. Uma tal observação pode, contudo, ser explicada também no âmbito do mecanismo aqui proposto, pois, sendo formação do éter uma reação bimolecular do etóxido, a sua taxa de produção deveria de fato diminuir rapidamente com o consumo do etóxido existente à superfície, ou seja, com a diminuição de probabilidade de existirem etóxidos adjacentes à fície da alumina. Além disso, parece pouco provável, do de vista cinético, que a reação de formação de éter envolva uma molécula de etanol fisisorvida, dado o seu reduzido grau ativação. No fundo, a participação de uma tal molécula, o reduzido tempo de residência do etanol fisisorvido à superfí cie da alumina a elevadas temperaturas, seria praticamente equi valente a supor que a reação teria lugar entre uma do etóxido e outra de etanol da fase gasosa, isto é, um mecanismo do tipo Eley-Rideal, pelo qual a dedução natural de equação da taxa aceitável para a reação em questão parece ain da mais difícil.

4.6 - Sugestões finais

No presente trabalho, dado o reduzido número de pontos experimentais disponíveis, sobretudo para a temperatura mais elevada de 242ºC, não foi feito o ajuste usando a equação

geral da taxa (4.1), com três parâmetros cinéticos (k,m e n). Sugere-se, portanto, um trabalho de coleta de dados mais demorado, de modo a permitir testar tal equação da taxa. Certamente que, por outro lado, seria interessante que tais ensaios se desem numa faixa de temperatura mais ampla, sendo que para temperaturas mais elevadas que as usadas neste trabalho a formação de etileno ocorre de maneira significativa.

O trabalho a temperaturas mais elevadas pressupõe uma análise cinética que considere as duas reações independentes de formação do éter e do etileno. O recurso a temperaturas mais elevadas, embora complique a análise cinética, permitirá contudo analisar a validade da equação da taxa deduzida, e do mecanismo associado, de uma maneira mais ampla, dentro do contexto do mecanismo geral de desidratação do etanol indicado pe la equação (4.16). Trabalhando com uma faixa mais elevada de temperaturas e, eventualmente, de tempos espaciais, seria possível avaliar a aplicabilidade de um tal mecanismo geral, e con sequentemente da hipótese do etóxido como sendo o intermediário comum tanto para a formação do éter quanto do etileno.

Sugere-se ainda, em conexão com o uso da alumina na desidratação do etanol, que se investigue o mecanismo da de sativação deste catalisador. Como foi observado no presente trabalho, esta desativação está, aparentemente, associada a uma mudança na cor (escurecimento) da alumina, o que sugere uma de sativação por deposição de coque. Trata-se, naturalmente, de um problema de grande importância prática, sendo pois necessário o desenvolvimento de métodos eficazes para a reativação da alumina.

Um outro aspecto de grande importância prática seria o de estabelecer uma eventual correlação entre os valores dos parâmetros cinéticos e a forma cristalográfica da alumina empregada, pois, como já referido anteriormente, a forma cristalográfica da alumina varia em função do método empregado na sua preparação.

ANEXO 1

CÁLCULOS TERMODINÂMICOS

DINTE A PARTE

Neste anexo são desenvolvidos alguns cálculos termo dinâmicos referentes às duas reações de desidratação do etanol:

(1)
$$2 C_2 H_5 OH(g) = (C_2 H_5)_2 O(g) + H_2 O(g)$$

(2)
$$C_2H_5OH(g) = C_2H_4(g) + H_2O(g)$$
.

A1.1) Entalpias padrão (*) de reação de referência, ΔH_R^0 (25 0 C)

As entalpias padrão de reação, à temperatura de referência de 25° C, são calculadas a seguir para as reações (1) e (2), partindo-se das entalpias de formação padrão 4 a 25° C, $\Delta \text{H}_{\text{f}}^{\text{o}}$, dos componentes nelas envolvidos. Para a reação (1) tem-se:

$$\begin{split} &H_2(g) + 1/2 \ O_2(g) = H_2O(g) \\ &4 \ C(s) + 5 \ H_2(g) + 1/2 \ O_2(g) = (C_2H_5)_2O(g) \\ &2 \ C_2H_5OH(g) = 4 \ C(s) + 6 \ H_2(g) + O_2(g) \\ &2 \ C_2H_5OH(g) = (C_2H_5)_2O(g) \\ &2 \ C_2H_5OH(g) = (C_2H_5$$

Analogamente para a reação (2):

$$H_2(g) + 1/2 O_2(g) = H_2O(g)$$

$$\Delta H_f^0 = -57.800 \text{ cal/mol}$$

$$2 C(s) + 2 H_2(g) = C_2H_4(g)$$

$$\Delta H_f^0 = 12.500 \text{ cal/mol}$$

$$C_2H_5OH(g) = 2 C(s) + 1/2 O_2(g) + 3 H_2(g)$$

$$(-\Delta H_f^0) = 56.120 \text{ cal/mol}$$

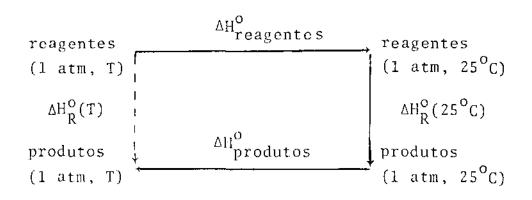
$$C_2H_5OH(g) = C_2H_4(g) + H_2O(g)$$

$$\Delta H_{R,2}^0(25^0C) = 10.820 \text{ cal/mol}.$$

^(*) O estado padrão corresponde ao estado gasoso ideal dos com ponentes puros \tilde{a} pressão de 1 atm, e \tilde{e} denotado pelo subscrito (o) nas funções de estado.

A1.2) Entalpias padrão de reação, AHR(T)

A expressão da entalpia padrão de reação em função da temperatura, T, para a reação \underline{j} , $\Delta H_{R,j}^{o}$ (T), pode ser obtida ten do em conta que a entalpia é uma função de estado, pelo que:



logo:
$$\Delta H_{R}^{O}(T) = \Delta H_{reagentes}^{O} + \Delta H_{R}^{O}(25^{\circ}C) + \Delta H_{produto}^{O}$$
, (A1.1)

sendo que:
$$\Delta H_{\text{reagentes}}^{O} = \sum_{\text{i reagentes}}^{\Sigma} n_{\text{i}} \int_{T}^{298,2K} C_{\text{pi}}^{O} dT$$
; (A1.2)

$$\Delta II_{\text{produto}}^{0} = \sum_{i \text{ produtos}}^{1} i \int_{298,2K}^{T} C_{\text{pi}}^{\text{o}} dT ; \quad (A1.3)$$

onde n_i é o número de moles do componente \underline{i} envolvidos na reação, e $C_{p\,i}^o$ o calor específico padrão a pressão constante do componente \underline{i} .

. A seguir apresentam-se os valores 4 de $\mathrm{C}_p^o, -$ em cal mol $^{-1}$ K $^{-1}, -$ para os componentes de interesse:

$$c_{p}^{o}$$
 etano1 = 2,702 + 476,3.10⁻⁴ T - 13,10.10⁻⁶ T² - 41.15.10⁻¹⁰ T³;

$$C_{p}^{o}$$
 agua = 8,008 - 14,16.10⁻⁴ T + 5,730.10⁻⁶ T² - 25,28.10⁻¹⁰ T³;

$$C_{p}^{o}$$
 etileno = 1,533 + 333,7.10⁻⁴ T - 11,94.10⁻⁶ T² - 7,725.10⁻¹⁰ T³;

$$C_{p}^{o}$$
 eter = 7,578 + 654,9.10⁻⁴ T + 3,067.10⁻⁶ T² - 189,3.10⁻³ T³;

onde T é a temperatura absoluta, em graus Kelvin.

Substituindo os valores de C $_p^o$ nas equações (A1.2) e (A1.3), resulta pela equação (A1.1) para a reação (1):

$$\Delta H_{R,1}^{0} = 2 \times \int_{T}^{298,2K} (2,702 + 476,3.10^{-4} \text{ T} - 13,10.10^{-6} + \frac{1}{4},15.10^{-10} \text{ T}^{3}) dT + \frac{1}{5.840} + \frac{1}{298,2K} + \frac{1}{29$$

ou seja:

$$\Delta H_{R,1}^{O}(T) = -7.773 + 10.18 T - 155.9.10^{-4} T^{2} + 11.67.10^{-6} T^{3} + -35.07.10^{-10} T^{4}, cal mol^{-1}.$$
(A1.4)

Analogamente para a reação (2):

$$\Delta H_{R,2}^{0} = \begin{cases} 298,2K \\ (2,702 + 476,5.10^{-4} \text{ T} - 13,10.10^{-6} \text{ T}^{2} + \\ -41,15.10^{-10} \text{ T}^{3}) \text{ dT} + \\ +10.820 + \end{cases}$$

$$+ \int_{298,2K}^{T} (8,008 - 14,10.10^{-4} \text{ T} + 5,750.10^{-6} \text{ T}^{2} + \int_{298,2K}^{T} (1,533 + 333,7.10^{-4} \text{ T} - 11,94.10^{-6} \text{ T}^{2} + \int_{298,2K}^{T} (1,725.10^{-10} \text{ T}^{3}) d\text{T},$$

ou seja:

$$\Delta H_{R,2}^{0}(T) = 9.415 + 6.839 T - 78.39.10^{-4} T^{2} + 229.7.10^{-8} T^{3} + 2.035.10^{-10} T^{4}, cal mol^{-1},$$
(A1.5)

onde. T está expresso em graus Kelvin.

Al.3) Constante de Equilibrio, K

A constante de equilíbrio da reação j , K_j , está relacionada com a entalpia padrão de reação pela equação:

$$\frac{d \ln K_j}{dT} = \frac{\Delta H_{R,j}^0}{RT^2}.$$
 (A1.6)

A integral indefinida de (Al.6) resulta em:

In
$$K_{j} = \frac{1}{R} \begin{cases} \frac{AH_{R,j}^{O}}{T^{2}} dT + I \end{cases}$$
, (A1.7)

onde la constante de integração <u>l</u> pode ser determinada latravés da condição de contorno fornecida pela equação:

R In
$$K_j^{(298,2K)} = \left(\frac{-\Delta G_{R,j}^o}{T}\right)_{T=298,2K}$$
 (A1.8)

Os valores numéricos da entalpia livre padrão de reação para a reação j, $\Delta G_{R,j}^{o}$, a 298,2K são calculados pelas entalpias livre padrão de formação , ΔG_{f}^{o} , à mesma temperatura, dos componentes envolvidos nas reações, de maneira análoga ao cálculo das entalpias padrão de reação.

Desta forma, para a reação (1), a substituição da equação (Λ 1.4) em (Λ 1.7) leva a:

$$\ln K_1 = \frac{1}{R} \int \left(\frac{-7.773}{T^2} + \frac{10.18}{T} - 155.9.10^{-4} + 11.67.10^{-6} T + -33.07.10^{-10} T^2 \right) dT + 1.$$

ou:

R In
$$K_1 = \frac{7.773}{T} + 10.18$$
 In $T - 155.9.10^{-4}$ $T + 5.835.10^{-6}$ $T^2 + 11.02.10^{-10}$ $T^3 + 1$. (A1.9)

 Λ temperatura de 298,2K o valor de ΔG_{R}^{0} para a reação (1) é:

$$\Delta G_{R,1}^{o} = \Delta G_{f}^{o} \text{ agua} + \Delta G_{f}^{o} \text{ eter} = 2 \Delta G_{f}^{o} \text{ etanol} = (-54.640) + (-29.240) = 2 (-40.220) = -3.440 \text{ cal mol}^{-1},$$

o qual substituído na equação (AL.8) dá:

R In
$$K_1^{(298,2K)} = \frac{3.440}{298.2} = 11,54 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$
.

Com esta condição de contorno encontra-se o valor de I na equação (Al.9), como segue:

$$\frac{3.340}{298,2} = \frac{7.773}{298,2} + 10,18 \text{ ln } (298,2) - 155,9.10^{-4} (298,2) +$$

+ 5,835.10⁻⁶
$$(298,2)^2 - 11,02.10^{-10} (298,2)^3 + I$$
,
ou: $I = -68,38 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Portanto, a equação (Al.9) tem a forma:

R In
$$K_1 = -68,38 + \frac{7.773}{T} + 10,18$$
 In $T - 155,9.10^{-4}$ T + $+5,835.10^{-6}$ T² - 11,02.10⁻¹⁰ T³, (A1.10)

onde: R = 1,987 cal mol⁻¹ K⁻¹ e T esta expresso em grau Kelvin.

De maneira análoga ao cálculo anterior, para a reação (2), substituindo-se a equação (A1.5) em (A1.7):

$$\ln K_2 = \frac{1}{R} \int \left(\frac{9.415}{T^2} + \frac{6.839}{T} - 78.39.10^{-4} + 229.7.10^{-8} T + 2.035.10^{-10} T^2 \right) dT + 1.$$

ou:

$$R \ln K_2 = -\frac{9.415}{T} + 6.839 \ln T - 78.39.10^{-4} T + 114.9.10^{-8} T^2 + 0.6783.10^{-10} T^3 + I.$$
(A1.11)

Por outro lado, à temperatura de 298,2K o valor de ΔG_{R}^{0} para a reação (2) é:

$$\Delta G_{R,2}^{o} = \Delta G_{f}^{o} \text{ agua} + \Delta G_{f}^{o} \text{ etileno} - \Delta G_{f}^{o} \text{ etanol} =$$

$$= (-54.640) + (16.280) - (-40.220) = 1.860 \text{ cal mol}^{-1},$$

o qual substituído na equação (Al.8) dá:

R In
$$K_2^{(298,2K)} = -\frac{1.860}{298,2} = -6,237 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$
.

Com esta condição de contorno encontra-se o valor de valor de I na equação (Al.II), como segue:

$$\frac{1.860}{298,2} = -\frac{9.415}{298,2} + 6.839 \text{ ln } (298,2) - 78.39.10^{-4} (298,2) +$$

$$+ 114,9.10^{-8} (298,2)^{2} - 0,6783.10^{-10} (298,2)^{3}$$

ou: I = -11,39 cal $mol^{-1} K^{-1}$.

Portanto, a equação (Al.11) toma a forma:

R ln K₂ = - 11,39 -
$$\frac{9415}{T}$$
 + 6,839 ln T - 78,39.10⁻⁴ + + 114,9.10⁻⁸ T² + 0,6783.10⁻¹⁰ T³, (A1.12)

onde: R = 1,987 cal mol^{-1} K^{-1} e T está expresso em grau Kelvin.

A1.4) Entalpia livre padrão de reação, $\Delta G_R^0(T)$

A partir da equação (Al.8) tem-se:

$$AG_{R,j}^{O}(T) = -RT \ln K_{j}$$
 (A1.13)

pelo que, tendo em conta as equações (Al.10) e (Al.12) se obtêm, respectivamente, para as reações (1) e (2):

$$\Delta G_{R,1}^{0}(T) = 68,38 T - 7.773 - 10,18 T ln T + 155,9.10^{-4} T^{2} + 5,835.10^{-6} T^{3} + 11,02.10^{-10} T^{4}, cal mol-1, (A1.14)$$

para T expresso em graus Kelvin, assim como em :

$$\Delta G_{R,2}^{0}(T) = 11,39 T + 9.415 - 6,839 T ln T + 78,39.10^{-4} T^{2} + -114,9.10^{-8} T^{5} - 0,6785.10^{-10} T^{4}, cal mol-1(A1.15)$$

A1.5) Composições e conversões de equilibrio

A condição de equilibrio para a reação <u>j</u> é definida pela equação:

$$K_{j} = \pi_{i} (a_{i})^{v_{ij}},$$
 (A1.16)

onde: a_i = atividade do componente \underline{i} na mistura;

 v_{ij} = coeficiente estequiométrico do componente \underline{i} na re \underline{a} ção \underline{i} .

Pela consideração de que o estado padrão \vec{e} o estado de gas ideal do componente \underline{i} puro, \vec{a} pressão de 1 atm, e uma vez que a fugacidade de um gas ideal \vec{e} igual a pressão (f_{i}^{0} = P = 1 atm),obtém-se:

$$a_{i} = \frac{f_{i}}{f_{i}^{0}} = f_{i},$$
 (A1.17)

onde: f_i = fugacidade do componente \underline{i} na mistura.

A substituição de (Al.17) em (Al.16) dá:

$$K_j = \pi_i (f_i)^{v_i j}$$
,

ou, com $f_{i} = \phi_{i} y_{i}^{c} l'$:

$$K_{j} = \pi_{i} (\phi_{i} y_{i}^{e} P)^{V_{ij}}.$$
 (A1.18)

onde: ϕ_i = coeficiente de fugacidade do componente \underline{i} na mistura; y_i^e = fração molar do componente \underline{i} na mistura no estado de equilíbrio;

P = pressão total do sistema.

As duas hipóteses seguintes reduzirão significativa mente a complexidade do problema:

- A mistura em equilíbrio é ideal, ou seja;

$$\phi_i = \phi_i^0 , \qquad (A1.19)$$

onde: $\phi_{\hat{1}}^{O}$ = coeficiente de fugacidade do componente \underline{i} puro a T e P.

- Cada componente \underline{i} tem o comportamento de gas ideal, ou seja;

$$\phi_{i}^{O} = 1. \tag{A1.20}$$

Tais hipoteses podem ser justificadas pelo fato de que serão consideradas baixas pressões (1 atm) e altas temperaturas $(T>100^{\circ}C)$ no estado de equilíbrio.

$$K_{j} = \frac{\pi}{i} (y_{i}^{e} P)^{v_{ij}} = (P)^{\Lambda v_{j}} \frac{\pi}{i} (y_{i})^{v_{ij}},$$
 (A1.21)

onde:

$$\Delta v_{i} = \sum_{i} v_{ij}. \qquad (A1.22)$$

Deste modo, para as reações (1) e (2) a condição de equilíbrio toma a forma:

$$K_1 = \frac{y_{\text{eter}}^e y_{\text{agua}}^e}{(y_{\text{etanol}}^e)^2}$$
 (A1.23)

$$K_2 = p \frac{y_{\text{etileno}}^e y_{\text{agua}}^e}{y_{\text{etanol}}^e}$$
(A1.24)

A1.5.1- Equações para o caso em que a reação (1) ê suposta ocorrer isoladamente

O grau de avanço para a reação (1), ξ_1 , \hat{e} por definìção:

$$dn_i = v_{i1} d\xi_1, \qquad (A1.25)$$

onde n_i é o número de moles do componente <u>i</u> no sistema; que se tem:

$$n_{i}^{e} - n_{i}^{s} = v_{i1} \quad \xi_{1}^{e} \quad (A1.26)$$

onde n_{i}^{s} e n_{i}^{e} \tilde{c} o número de moles de i no estado inicial e no estado de equilíbrio, respectivamente.

Para os tres componentes da reação (1) a equação (A1.26) escreve-se:

$$n_{\text{etanol}}^{e} = n_{\text{etanol}}^{s} - 2 \frac{\epsilon^{c}}{l}$$
 (A1.27)

$$n_{\widetilde{a}gua}^{e} = n_{\widetilde{a}gua}^{s} + \varepsilon_{1}^{e}$$
 (A1.28)

$$n_{\text{eter}}^{\text{e}} = n_{\text{eter}}^{\text{s}} + \xi_{\text{I}}^{\text{e}}$$
 (A1.29)

$$\frac{n_{\text{eter}}^{c}}{\sum_{i} n_{i}^{c}} = \frac{n_{\text{eter}}^{s} + \xi_{1}^{c}}{n_{\text{etanol}}^{s} + n_{\text{agua}}^{s} + n_{\text{eter}}^{s}}$$
(A1.29)

Como neste trabalho não será considerado o caso de se ter éter etílico no estado inicial, será $n_{ ilde{c}ter}^{0}$ = 0.

As frações molares dos componentes no equilibrio , tendo em conta as equações de (Al.30), serão:

$$y_{\text{etanol}}^{e} = \frac{n_{\text{etanol}}^{e}}{\sum_{i} n_{i}^{e}} = \frac{n_{\text{etanol}}^{s} - 2 \xi_{1}^{e}}{n_{\text{etanol}}^{s} + n_{\text{agua}}^{s}}, \quad (A1.31)$$

$$y_{\widetilde{a}gua}^{e} = \frac{n_{\widetilde{a}gua}^{e}}{\sum_{i} n_{i}^{e}} = \frac{n_{\widetilde{a}gua}^{s} + \xi_{1}^{e}}{n_{e + anol}^{s} + n_{\widetilde{a}gua}^{s}}, \qquad (A1.32)$$

$$y_{\text{eter}}^{e} = \frac{n_{\text{eter}}^{e}}{n_{1}^{s}} = \frac{\varepsilon_{1}^{e}}{n_{\text{etanol}}^{s} + n_{\text{agua}}^{s}},$$
 (A1.33)

e portanto:

$$y_{\text{etanol}}^{e} + y_{\text{agua}}^{e} + y_{\text{eter}}^{e} = 1$$
. (A1.34)

Pela substituição das equações (Al.31) a (Al.33) em (Al.23) obtém -se:

$$K_{1} = \frac{\sum_{i=1}^{e} \frac{n_{agua}^{s} + \xi_{1}^{e}}{n_{etanol}^{s} + n_{agua}^{s}} \cdot \frac{n_{agua}^{s} + \xi_{1}^{e}}{n_{etanol}^{s} + n_{agua}^{s}}}{\sum_{i=1}^{e} \frac{n_{etanol}^{s} + n_{agua}^{s}}{n_{etanol}^{s} + n_{agua}^{s}}},$$

$$K_1 = \frac{\xi_1^e (n_{\text{agua}}^s + \xi_1^e)}{(n_{\text{etanol}}^s - 2 \xi_1^e)^2},$$

$$K_1 = (n_{\text{etano1}}^s - 2 \xi_1^e)^2 = \xi^e (n_{\text{agua}}^s + \xi_1^e),$$

e finalmente:

$$(4 K_1 - 1)(\xi_1^c)^2 - (n_{agua}^s + 4 K_1 n_{etanol}^s) \xi_1^e + 4 (n_{etanol}^s)^2 = 0.$$
(A1.35)

As raízes da equação (Al.35) são:

$$\xi_{1}^{e} = \left[\left(n_{agua}^{s} + 4 K_{1} n_{etano1}^{s} \right) + \left(n_{agua}^{s} \right)^{2} + 8 K_{1} n_{etano1}^{s} n_{agua}^{s} + 4 K_{1} \left(n_{etano1}^{s} \right)^{2} \right] / \left[2 \left(4 K_{1} - 1 \right) \right], \qquad (A1.36)$$

$$e$$

$$\xi_{1}^{e} = \left[\left(n_{agua}^{s} \right)^{2} + 8 K_{1} n_{etano1}^{s} \right] + \left(n_{agua}^{s} \right)^{2} + 8 K_{1} n_{etano1}^{s} n_{agua}^{s} + 4 K_{1} \left(n_{etano1}^{s} \right)^{2} \right] / \left[2 \left(4 K_{1} - 1 \right) \right]. \qquad (A1.37)$$

A raiz dada pela equação (A1.36) é descartada pelo fato de que $\xi \frac{e}{1} \geq 0$ e K $_1 > 0.25$.

A conversão de etanol no equilíbrio, χ^e , \tilde{e} obtida pela própria definição:

$$X^{e}(\S) = \frac{n_{etano1}^{s} - n_{etano1}^{e}}{n_{etano1}^{s}}.$$
 (A1.38)

e pela substituição da equação (Al.27) em (Al.38) tem-se:

$$\chi^{e}(\ref{equation}) = \frac{n_{etanol}^{s} - (n_{etanol}^{s} - 2 \xi_{1}^{e})}{n_{etanol}^{s}}. 100,$$

ou seja;
$$\chi^{c}(\$) = \frac{\frac{2 \xi_{1}^{c}}{n_{\text{etanol}}^{s}} \cdot 100}{n_{\text{etanol}}^{s}}$$
 (A1.39)

A1.5.2 - Equações para o caso em que as reações (1) e (2) são supostas ocorrerem símultaneamente

Para o caso de reações paralelas independentes o grau de avanço é definido por:

$$dn_{i} = \sum_{j} v_{ij} d\xi_{j} , \qquad (A1.40)$$

pelo que:

$$n_{\text{etanol}}^{e} = n_{\text{etanol}}^{s} - 2 \xi_{1}^{e} - \xi_{2}^{e}$$
 (A1.41)

$$n_{\tilde{a}gua}^{e} = n_{\tilde{a}gua}^{s} + \xi_{1}^{e} + \xi_{2}^{c}$$
 (A1.42)

$$\stackrel{\text{ne}}{\text{\'e}} \text{ter} = \xi_1^e
 \tag{A1.43}$$

$$n_{\text{ctileno}}^{e} = \xi_{2}^{e} \tag{A1.44}$$

$$\sum_{i} n_{i}^{e} = n_{etano1}^{s} + n_{agua}^{s} + \xi_{2}^{e}$$
 (A1.45)

Nas equações (A1.43) e (A1.44) considera-se, respectivamente, que $n_{\text{eter}}^{S} = n_{\text{etileno}}^{S} = 0$.

As frações molares dos componentes no equilíbrio, tendo em conta as equações de (Al.41) a (Al.45), serão:

$$y_{\text{etanol}}^{e} = \frac{n_{\text{etanol}}^{e}}{\sum_{i} n_{i}^{e}} = \frac{n_{\text{etanol}}^{s} - 2 \xi_{1}^{e} - \xi_{2}^{e}}{n_{\text{etanol}}^{s} + n_{\text{agua}}^{s} + \xi_{2}^{e}}, (A1.46)$$

$$y_{\widetilde{a}gua}^{e} = \frac{n_{\widetilde{a}gua}^{e}}{\sum_{i} n_{i}^{e}} = \frac{n_{\widetilde{a}gua}^{s} + \xi_{1}^{e} + \xi_{2}^{e}}{n_{etano1}^{s} + n_{\widetilde{a}gua}^{s} + \xi_{2}^{e}}, \quad (A1.47)$$

$$y_{\text{\'eter}}^{e} = \frac{n_{\text{\'eter}}^{e}}{\sum_{i} n_{i}^{e}} = \frac{\xi_{1}^{e}}{n_{\text{\'etanol}}^{s} + n_{\text{\'agua}}^{s} + \xi_{2}^{e}}, \quad (A1.48)$$

$$y_{\text{etileno}}^{e} = \frac{n_{\text{etileno}}^{e}}{\sum_{i} n_{i}^{c}} = \frac{\sum_{i}^{e} \frac{\xi_{2}^{e}}{n_{\text{etanol}}^{s} + n_{\text{agua}}^{s} + \xi_{2}^{e}}}, (A1.49)$$

e portanto:

$$y_{\text{etanol}}^{e} + y_{\text{agua}}^{e} + y_{\text{eter}}^{e} + y_{\text{etileno}}^{e} = 1$$
. (A1.50)

Pela substituição das equações de (A1.46) a (A1.49) em (A1.23) e (A1.24) resulta:

$$K_{1} = \frac{\begin{pmatrix} \xi_{1}^{e} & \\ \frac{s}{n_{etano1}} + n_{agua}^{s} + \xi_{2}^{e} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \frac{n_{agua}^{s} + \xi_{1}^{e} + \xi_{2}^{e}}{n_{etano1}^{s} + n_{agua}^{s} + \xi_{2}^{e}} \\ \frac{n_{etano1}^{s} - 2 \xi_{1}^{e} - \xi_{2}^{e}}{n_{etano1}^{s} + n_{agua}^{s} + \xi_{2}^{e}} \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} \frac{n_{etano1}^{s} - 2 \xi_{1}^{e} - \xi_{2}^{e}}{n_{etano1}^{s} + n_{agua}^{s} + \xi_{2}^{e}} \end{pmatrix}}{n_{etano1}^{s} + n_{agua}^{s} + \xi_{2}^{e}}$$

e

$$K_{2} = \frac{\left(\frac{\kappa_{2}^{e}}{\kappa_{etanol}^{s} + \kappa_{agua}^{e}} + \kappa_{2}^{e}\right) \cdot \left(\frac{\kappa_{agua}^{s} + \kappa_{1}^{e} + \kappa_{2}^{e}}{\kappa_{etanol}^{s} + \kappa_{agua}^{s} + \kappa_{2}^{e}}\right)}{\left(\frac{\kappa_{etanol}^{s} - 2\kappa_{1}^{e} - \kappa_{2}^{e}}{\kappa_{etanol}^{s} + \kappa_{agua}^{s} + \kappa_{2}^{e}}\right)}{\left(\frac{\kappa_{etanol}^{s} - 2\kappa_{1}^{e} - \kappa_{2}^{e}}{\kappa_{etanol}^{s} + \kappa_{agua}^{s} + \kappa_{2}^{e}}\right)},$$

ou seja:

$$K_{1} = \frac{\xi_{1}^{e} \left(n_{\tilde{a}gua}^{s} + \xi_{1}^{e} + \xi_{2}^{e}\right)}{\left(n_{e}^{s} tano 1 - 2 \xi_{1}^{e} - \xi_{2}^{e}\right)^{2}},$$
 (A1.51)

C

$$K_{2} = \frac{P \, \xi_{2}^{e} \, (n_{agua}^{s} + \xi_{1}^{e} + \xi_{2}^{e})}{(n_{etanol}^{s} + n_{agua}^{s} + \xi_{2}^{e}) (n_{etanol}^{s} - 2 \, \xi_{1}^{e} - \xi_{2}^{e})}.$$
(A1.52)

A conversão total de etanol no equilibrio é:

$$X^{c}(\S) = \frac{n_{\text{etanol}}^{s} - n_{\text{etanol}}^{e}}{n_{\text{etanol}}^{s}} \cdot 100, \qquad (A1.53)$$

e substituindo-se (A1.41) em (A1.53):

$$X^{e}(\frac{9}{6}) = \frac{n_{\text{etanol}}^{s} - (n_{\text{etanol}}^{s} - 2 \frac{\xi_{1}^{e} - \xi_{2}^{e})}{n_{\text{etanol}}^{s}}.$$
 100,

pelo que:

$$X^{e}(\S) = \frac{2 \, \S^{e}_{1} + \S^{e}_{2}}{n_{\text{etanol}}^{s}} \cdot 100 \qquad (A1.54)$$

A conversão de etanol a éter etilico no equilibrio, $X_{\rm eter}^{\rm e}(\S)$, tendo em conta a estequiometria da reação (1) e a equação (Al.43), é:

$$X_{\text{eter}}^{c}(\S) = \frac{2 \cdot n_{\text{eter}}^{c}}{n_{\text{etanol}}^{s}} \cdot 100 = \frac{2 \cdot \S_{1}^{c}}{n_{\text{etanol}}^{s}} \cdot 100 \cdot (A1.55)$$

A conversão de etanol a etileno no equilíbrio, X_{etileno}^{e} , analogamente pela equação (Al.44), é:

$$x_{\text{etileno}}^{e}(\%) = \frac{n_{\text{etileno}}^{e}}{n_{\text{etanol}}^{s}} \cdot 100 = \frac{\xi_{2}^{e}}{n_{\text{etanol}}^{s}} \cdot 100 .$$
(A1.56)

A soma das equações (Λ1.55) e (Λ1.56) resulta, evidentemente, na equação (Λ1.54).

As equações (A1.51) e (A1.52) formam um sistema de

duas equações e duas incognitas ($\xi_1^c = \xi_2^c$).

Para resolver o sistema de equações foi desenvolvido o programa COEQ.FOR, listado no final deste Anexo, que ut<u>i</u> liza as subrotinas MARQ, SISEQ e SISTEM.

O programa principal, COEQ.FOR, destina-se basicamente à entrada de dados, ao cálculo das constantes de equil<u>í</u> brìo, e à saída dos resultados. Suas variáveis mais importa<u>n</u> tes são as seguintes:

11 = valor inicial da temperatura, em OC;

12 = valor final da temperatura, em OC;

13 = incremento na temperatura, em ^OC;

p = pressão do sistema, em atm;

AGUNO = número de moles de água no estado inicial;

ALCNO = número de moles de etanol no estado inicial;

QSIO(1) = vatores iniciais do grau de avanço para as reações

(1) e (2);

N = nº de variáveis;

T = temperature m K;

TN = número de moles total no equilíbrio;

T1 = temperatura, em °C;

QSI(I) = valores finais do grau de avanço para as reações
(1) e (2);

YALCO = fração molar de etanol no equilíbrio;

YAGUA = fração molar de água no equilibrio;

YETER = fração molar de éter etílico no equilíbrio;

YETIL = fração motar de etileno no equilibrio;

EK1 = constante de equilíbrio para a reação (1);

EK2 = constante de equilibrio para a reação (2).

As finalidades das subrotinas MARQ e SISEQ são apresentadas resumidamente no Anexo 3. A subrotina SISTEM, apresentada a seguir, destina-se basicamente ao cálculo das derivadas de interesse para a aplicação do Método de Marquardt, utilizado para a otimização dos valores de ξ_1^e e ξ_2^e .

PROGRAMA PRINCIPAL

```
TY COER, FOR
       PROGRAMA DEE CALCULA A COMPOSICAD NO EDUILIBRIO DUINICO
       EN FUNCAD DA TEMPERATURA PARA O BISTEMA:
                    2 ETAXOL = ETER ETILICO + ASUA
                      ETANGL = ETGLEAD + AGUA
       DOUBLE PRECISION GSI(10):YPLCO:YAGÚA:YETER:YETIL
       COMMON/DATA/P,ABUND,ALC90
       DOMMONVEXVEKTAEKS
       COMMONIFIENXIOSIDAFIAN
       TYPE 1
       FORWATION, PARTHETAR E LLTIMA TERA. E SEU INDREMENTO (INTELACENT)
       F08/97/36)
       7455 3
       FORMATION: PRESSRO E NO. DE MOLES INÍCIAIS DE AGUA E FLORQLE)
       ACCEPT 4:P, AGUND, ALCNO
ಷೆ
       F04847(20)
       TYPE 5
       FORMATKLY: UHLORES INTOTALS DE 6817)
       900EP7 6:9510020;9516020
       F038474253
5
       WRITE (5,7)P+A6UN0+ALEVD
       F09X87(3(x):25%,18983550:1:500,4,4%:18741:/:45%,100.2E }SLES
       MINICIAIS DE ASSAFTAGLO.AAAAASWATNO.DE ADLES IMICIAIS DE AL
       10001=%-010.4%
       93175 (5:8)
       FORMAT///:SX:TT(80)):9X:PYBL00::9X:PYB6UBP:8X:PYETER::8X:
       10 45 1911/12:15
       7=714273,4516
       EX1=DEXP((1,39/1,96729)*(-69,9996+7773,39/T+19,190642156/T)
       1-155.90-4*T+5,8350-6*T**2-11.022-16*T**3))
```

programa principal (continuação).

ELL.

```
EK2=DEXP((1,D0/1,987D0)*(-11,39D0-9415,B0/T+6.839D0*0L06(T
        19-78,392-4*7+114,99-8*7**2+9,97830-18*7**3))
         TYPE 9 .
         FORMAT(18:198LORES INICIAIS DE GSI?)
         ADDERT 18:05[0/1):05[0/2)
818
         F0RMAT(26)
         CALL MARQ(FI1:QSI:NIT)
         Th=ALONO+AGUNO+QS1(2)
         YALOO=(8LON0-2.D0x0$1(1)-0S1(2))/7K.
        Ya60a=(A60N0+051(1)+081(2))/TX
         YETER=051(1)/74
        YETHERS1(2)/TW
         WRITE(5,11)
 44
        FORMAT(//:6X:*T(OC)*:9X:*YALCO*:9X:*YAGUA*:9X:*YETER*:9X:
         WRITE(5,12)T1, YRLCG, YRGUR, YETER, YETIL
        FORMAT(3X, G10, 4, 4X, G10, 4, 4X, G10, 4, 4X, G10, 4, 4X, G10, 4)
 12
         WRITE(5,13)
         FORMAT(22%, 1811, 12%, 1821, 1818, 18811, 188, 18812))
 13
         WRITE(5:14)EK1;EK2:R61(1):R61(2):FI
         FORMAT(47% - 010, 4, 4% - 010, 4, 4% - 010, 4, 4% - 010, 4, 7, 30% -
 \frac{k}{2} \stackrel{d}{=}
         17F7#7:819.49
         @S10(1):@S1(1)
         9510(2)=951(2)
5
        EDNTINUE
        5709
        E N H
```

SUBROTINA SISTEM

RΠ

```
SUBROUTINE SISTEM(A:LL)
        BOUSLE PRECISION 0510(10):EX1:EX2:F1:F2:DF101:DF102:DF201
        DOUBLE PRECISION DF202,FI:8(10,11),P:86UN0:ALCAO
        COMMONIDATAIP:AGUMQ:ALONO
        COMMON/EX/EXA, EXP
        COMMON/FUNX/OSIB,FI,%
        F1=EK1*(RLCN0-2.B0*G9T0(1)-G5T0(2)
        1)**2-0510(1)*(RGUN0+QS10(1)+QS10(2))
        F2=EX2*(BLCN0+BBUND+QS10(2))*(ALCN0+2.D0*@S10(1)+
        19910(2))-P*9910(2)*(AGUND+0910(1)+Q910(2))
        IF(LL.EQ.2)60 TO 20
       /F1=0.30
        FlaFlaFima24F2ma2
        1F(LL.EQ.1)G0 TO 50
20
        DO 40 K:1.N
        DD 30 J=1:N+1
        A(X,J)=0.D0
30
        CONTINUE
40
        CONTINUE
        DF191=-{4,D0*EK1*{RLCN0-2,D0*8510(1)-8510(2))+-
       .1(AGUN0+2.D0*Q510(1)+0518(2)))
        BF102=-(2,D0*EK1*(8LCN0-2,D0*Q610(1)-Q610(2))+
        19819(1))
        DF201=-(2.D0*EX2*(ALCXO+RSUN0+0810(2))+P*0810(2))
        IF292=-(EK2*(960N0+2.30*0S10(1)+2.30*QS10(2))+
        1F*(FBBN0+0818(1)+2.D6*0810(2)))
        8(1,2)=DF101+42+DF201*42
        A(2,1)=DF101*DF102+DF201*DF202
        h(1:2)=DF102*DF101+BF202*DF201
        H(2,2)=DF192**2+DF202**2
        A(1,3)=-(F1*DF101+F2*VF201)
        A(2,3)=-(F1*3F192+F2*3F292)
50
        RETURN
        EWE
```

ANEXO 2

ESTABELECIMENTO DA EQUAÇÃO DA TAXA

Neste anexo é deduzida a equação da taxa para a desidratação do etanol a éter etílico sobre aluminas, a partir do seguinte mecanismo proposto no Capítulo 4:

(3)
$$C_2H_5OH$$
 (g) + A1 + O $\stackrel{\stackrel{\rightarrow}{k}}{\stackrel{3}{\stackrel{}}}$ C_2H_5OA1 + OH $\stackrel{\stackrel{\rightarrow}{k}}{\stackrel{3}{\stackrel{}}}$ (etőxido)

(4)
$$2 C_2 H_5 O \underline{A1}$$
 $\overset{\overrightarrow{k}_4}{\overset{\longleftarrow}{k}_4}$ $(C_2 H_5)_2 O$ $(g) + \underline{A1} + \underline{O}$

(5)
$$2 \ \underline{OH} \quad \overset{\stackrel{\rightarrow}{k}}{\underset{5}{\overleftarrow{k}}} 5 \quad \underline{A1} + \underline{O} \quad + \ H_2O \quad (g) .$$

O balanço do número de sítios \underline{i} à superfície da alumina , n_i , é função do número inicial desses sítios, n_i^0 , e do grau de avanço para a reação \underline{j} , ξ_j , como mostram as seguintes equações:

$$n_{\Lambda 1} = n_{\Lambda 1}^{0} - \xi_{3} + \xi_{4} + \xi_{5}$$
, (A2.1)

$$n_0 = n_0^0 - \xi_3 + \xi_4 + \xi_5$$
, (A2.2)

$$n_{OH} = n_{OH}^0 + \xi_3 - 2\xi_5$$
, (A2.3)

$$n_{etoxido} = \ell_3 - 2\ell_4. \tag{A2.4}$$

A soma das equações (A2.1-4) resulta em :

$$n_{A1}^{+}n_{O}^{+}n_{OH}^{+}n_{etoxido}^{+} = n_{A1}^{O}^{+}n_{OH}^{O}^{+}n_{OH}^{O} = L = constante$$
, (A2.5)

ou seja, o número total de sítios à superfície mantem-se constante e igual ao número de sítios inicial.

Definindo-se a fração do sítio \underline{i} , θ_i , como :

$$\Theta_{\underline{i}} = \frac{n_{\underline{i}}}{L} , \qquad (A2.6)$$

e tendo em conta a equação (A2.5), verifica-se que a relação entre as frações de sítios é :

$$\sum_{i=1}^{\infty} \theta_{i} = \theta_{A1} + \theta_{O} + \theta_{OH} + \theta_{etoxido} = 1, \qquad (A2.7)$$

onde:

 Θ_{A1} = 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 hidroxilos à superfície;

O etóxido = fração de sítios ocupados por espécies etóxidas — à superfície.

Quanto à natureza dos sítios ativos à superfície da alumina, embora concordando-se com Knözinger (Capítulo 2) a respeito do envolvimento de sítios ácidos e básicos com configuração especiais, parece razoável supor que a formação de um par ácido-base de tais sítios, respectivamente representados aqui por Al e O, ocorre inicialmente segundo a reação (5), que representa também a desidratação da superfície pelo tratamento térmico inicial. Então, pode-se concluir, através da estequiometria da reação (5), que o número de sítios ácidos e básicos, inicialmente formados, são iguais, ou seja:

$$n_{A1}^{O} = n_{O}^{O}.$$
 (A2.8)

Por outro lado, subtraindo-se a equação (A2.2) de (A2.1) se obtem a equação :

$$n_{\Lambda 1} - n_{O} = n_{\Lambda 1}^{O} - n_{O}^{O}$$
, (A2.9)

na qual a substituição da equação(A2.8) resulta em :

$$n_{\Lambda 1} = n_{O}, \tag{A2.10}$$

ou ainda considerando a equação (A2.6):

$$\frac{n_{\Lambda 1}}{L} = \Theta_{\Lambda 1} = \frac{n_0}{L} = \Theta_0 . \qquad (\Lambda 2.11)$$

Como as reações (3-5) são supostas elementares, de acordo com o modelo de Langmuir , a taxa da reação \underline{j} , $r_{\underline{j}}$, \underline{e} da por :

$$r_3 = \vec{k}_3 P_{\text{etanol}} O_{Al} O_0 - \vec{k}_3 O_{\text{etoxido}} O_{OH}$$
, (A2.12)

$$\mathbf{r}_4 = \mathbf{k}_4 \quad \mathbf{\theta}_{\text{etoxido}}^2 \quad - \mathbf{k}_4 \quad \mathbf{P}_{\text{eter}} \quad \mathbf{\theta}_{\text{Al}} \quad \mathbf{\theta}_{\text{O}} \quad , \tag{A2.13}$$

$$r_5 = \vec{k}_5 \Theta_{OH}^2 - \vec{k}_5 \Theta_{A1} \Theta_{O} P_{\vec{a}gua}$$
, (A2.14)

onde : \vec{k}_j = constante da taxa para a reação elementar \underline{j} direta;

 k_j = constante da taxa para a reação elementar j inverse sa;

 P_{i} = pressão parcial do componente \underline{i} na fase gasosa.

Para estabelecer a equação da taxa serã admitida a aproximação do estado estacionário às reações (3) e (5), e a hipótese da reação (4) ser a etapa determinante da taxa, pelo que:

$$r_{3} = 0, \qquad (A2.15)$$

$$\mathbf{r}_{5} = 0, \tag{A2.16}$$

$$r_4 = r,$$
 (A2.17)

onde r é a taxa global de reação.

De (A2.12) e (A2.15) obtém-se :

ou

$$\Theta_{A1} \Theta_{O} = \frac{1}{K_3 P_{etanol}} \Theta_{etoxido} \Theta_{OII},$$
 (A2.18)

onde:

$$K_3 = \frac{\vec{k}_3}{\vec{k}_3}$$

é a constante de equilibrio para a reação (3).

Da mesma forma, de $(\Lambda 2.14)$ e $(\Lambda 2.16)$:

$$\vec{k}_5 \Theta_{OH}^2 = \vec{k}_5 \Theta_{A1} \Theta_{O} P_{agua}$$

ou

$$o_{A1} \quad o_{O} = \frac{\kappa_{5}}{P_{agua}} \quad o_{OH}^{2}, \qquad (A2.19)$$

onde :

$$K_5 = \frac{\vec{k}_5}{\vec{k}_5}$$
 (A2.20)

é a constante de equilíbrio para a reação (5).

A taxa global de reação resulta de (A2.13)e(A2.17) como sendo:

$$r = \vec{k}_4 \circ_{\text{etoxido}}^2 - \vec{k}_4 \circ_{\text{eter}}^2 \circ_{A1} \circ_{O}.$$
 (A2.21)

Ao se igualar as equações (A2.18) e (A2.19)tem-se:

$$\frac{1}{K_3 \text{ Petanol}} \Theta_{\text{etőxido}} \Theta_{\text{OH}} = \frac{K_5}{\text{Págua}} \Theta_{\text{OH}}^2.$$

ou
$$\Theta_{OH} = \frac{1}{K_3 K_5} \frac{P_{\tilde{a}gua}}{P_{etanol}} \Theta_{et\tilde{o}xido}, \quad (A2.22)$$

e substituindo (A2.22) em (A2.18) tem-se :

$$\Theta_{A1} \Theta_{O} = \frac{1}{K_3 P_{etanol}} \Theta_{etoxido} \frac{1}{K_3 K_5} \frac{P_{agua}}{P_{etanol}} \Theta_{etoxido}$$

ou seja, $\theta_{A1}\theta_{O} = \frac{1}{K_{3}^{2} K_{5}} \frac{P_{agua}^{2}}{P_{atanol}^{2}} \theta_{etoxido}^{2}. \tag{A2.23}$

A substituição da equação (A2.11) em (A2.7) e em (A2.23) fornece, respectivamente:

$$2 O_{A1} + O_{OII} + O_{etoxido} = 1$$
, (A2.24)

е

$$\Theta_{A1} = \Theta_{O} = \frac{1}{K_{3} K_{5}^{1/2}} \frac{P_{\text{agua}}^{1/2}}{P_{\text{etanol}}} \Theta_{\text{etóxido.}}$$
 (A2.25)

Pela substituição de (A2.22) e (A2.25) em (A2.24) obtém-se :

$$2\frac{1}{K_3K_5}^{\frac{1}{2}} \stackrel{\text{Pagua}}{\stackrel{\text{petanol}}{=}} \Theta_{\text{etoxido}}^{+} \frac{1}{K_3} \stackrel{\text{Pagua}}{\stackrel{\text{pagua}}{=}} \Theta_{\text{etoxido}}^{+} \Theta_{\text{etoxido}}^{+} \Theta_{\text{etoxido}}^{-1},$$

ou, isolando-se o termo $\theta_{ ext{ető} imes ext{ido}}$:

$$\theta_{\text{etoxido}} = \frac{\frac{P_{\text{etanol}}}{P_{\text{etanol}} + \frac{2}{K_3 K_5} \frac{P_{\text{agua}}^{1/2}}{P_{\text{agua}}^{1/2}} + \frac{1}{K_3 K_5} P_{\text{agua}}}{(A2.26)}$$

Substituindo-se (A2.26) em (A2.25) tem-se :

$$\Theta_{A1} = \Theta_{O} = \frac{1}{K_{5}K_{5}^{1/2}} \frac{P_{agua}^{1/2}}{P_{etanol} + \frac{2}{K_{3}K_{5}^{1/2}}} P_{agua}^{1/2} + \frac{1}{K_{3}K_{5}} P_{agua}^{1/2}$$
(A2.27)

Finalmente, substituindo-se as equações (A2.26) e (A2.27) na equação da taxa global de reação, (A2.21), tem-se :

$$r = \frac{\vec{k}_4 P_{\text{etanol}}^2 \left(1 - \frac{1}{K_3^2 K_4 K_5} \frac{P_{\text{agua}} \cdot P_{\text{etanol}}}{P_{\text{etanol}}^2}\right)}{\left(P_{\text{etanol}} + \frac{2}{K_3 K_5} \frac{1/2}{1/2} P_{\text{agua}}^{1/2} + \frac{1}{K_3 K_5} P_{\text{agua}}^2\right)}$$
(A2.28)

onde:

$$K_4 = \frac{\vec{k}_4}{\vec{k}_4} . \tag{A2.29}$$

Como a taxa global da reação no estado de equilíbrio, r^e , é nula (r^e = 0), da equação (A2.28) resulta :

$$1 - \frac{1}{K_3^2 K_4 K_5} \begin{bmatrix} \frac{P_{\tilde{a}gua} \cdot P_{\tilde{e}ter}}{P_{etanol}^2} \\ & = 0 ,$$

ou

$$\begin{bmatrix}
\frac{P_{\overline{agua}} \cdot P_{\overline{cter}}}{P_{\underline{ctanol}}^2} \\
\end{bmatrix}_{\underline{equilibrio}} = \frac{1}{K_3^2 K_4 K_5} = \frac{1}{K_1}, \quad (A2.30)$$

onde K₁ é a constante de equilibrio da reação de desidratação do etanol a éter etílico (vide Anexol). Assim, tendo em conta a equação (A2.30), e identificando-se os parâmetros:

$$k = \vec{k}_4, \qquad (A2.31)$$

$$n = \frac{2}{K_3 K_5^{1/2}}, \qquad (A2.32)$$

$$\mathfrak{m} = \frac{1}{K_3 K_5} \tag{A2.33}$$

obtém-se finalmente a equação (4.1) do Capítulo 4:

$$r = \frac{k P_{\text{etanol}}^{2} \left(1 - \frac{1}{K_{1}} \frac{P_{\tilde{\text{agua}}} \cdot P_{\tilde{\text{eter}}}}{P_{\text{etanol}}^{2}}\right)}{(P_{\text{etanol}} + n P_{\tilde{\text{agua}}}^{1/2} + m P_{\tilde{\text{agua}}})^{2}}$$

$$(4.1)$$

Como se pode observar, a equação (4.1), além de apresentar o carater reversível da reação, pode, para pressões parciais de etanol suficientemente elevadas (baixas conversões), admitir a seguinte forma:

$$r = k , \qquad (A2.34)$$

ou seja, uma equação da taxa de ordem zero. Esta forma limite (A2.34) da equação (4.1) foi verificada experimentalmente por Knözinger ¹⁸.

Como ficou evidente pela dedução apresentada, no estabelecimento da equação da taxa estão envolvidas algumas hipóteses básicas, cuja justificativa se dá, em última instância, através da qualidade do ajuste dos dados cinéticos experimentais pelo modelo, e pela análise dos parâmetros otimizados, apresentadas no Capítulo 4.

ANEXO 3

METODO DE AVALIAÇÃO DOS DADOS CINÉTICOS

A3.1 - Equação da taxa em função da conversão

Além das derivadas parciais da equação da taxa em relação aos parâmetros, para a avaliação dos dados cinéticos torna-se necessário conhecer, também, a derivada parcial da equação da taxa em relação à conversão do reagente de referência A, no caso o etanol.

Assim, é preciso expressar a equação da taxa em função da conversão de etanol, X. Normalmente, contudo, a equação da taxa é estabelecida em termos das pressões parciais dos $\underline{\mathbf{i}}$ reagentes e produtos, $P_{\underline{\mathbf{i}}}$, ou seja;

$$\mathbf{r} = \mathbf{r} \left(\mathbf{P}_{\mathbf{A}}, \mathbf{P}_{\mathbf{B}}, \dots, \mathbf{T}, \stackrel{\rightarrow}{\mathbf{Y}} \right) \tag{A3.1}$$

No caso do presente trabalho, as equações da taxa (4.2--4), estudadas, são funções das pressões parciais do etanol, da água e do éter etílico, respectivamente, P_{etanol} , $P_{\text{água}}$, e $P_{\text{éter}}$.

Supondo que a mistura dos componentes no reator se comporta segundo a Lei de Dalton, e que a pressão total no reator, P, é constante, resulta :

$$P_{i} = Y_{i} P_{i}$$
 (A3.2)

onde : P_i = pressão parcial do componente i no reator,

 y_{i} = fração molar do componente <u>i</u> no reator.

Tendo-se em conta, ainda, que :

$$y_{i} = \frac{F_{i}}{F_{T}} , \qquad (A3.3)$$

onde : $F_i = vazão molar do componente <u>i</u> no reator;$

 F_{T} = vazão molar total no reator;

obtém-se pela substituição da equação (A3.3) em (A3.2):

$$P_{i} = \frac{F_{i}}{F_{T}} \quad P. \tag{A3.4}$$

Por outro lado, pela própria definição, a conversão de etanol no reator, X, é :

$$X = \frac{F_{\text{etanol}}^{0} - F_{\text{etanol}}}{F_{\text{etanol}}^{0}}, \qquad (A3.5)$$

pelo que :

$$F_{\text{etanol}} = F_{\text{etanol}}^{0} (1-X), \qquad (A3.6)$$

onde : F^oetanol = vazão molar de etanol na alimentação.

A substituição da equação (A3.6) em (A3.4)resulta, para o componente etanol:

$$r_{\text{etanol}} = \frac{F_{\text{etanol}}^{0}}{F_{\text{T}}} (1-X)F. \tag{A3.7}$$

Contudo, pela própria estequiometria da reação (1):

(1)
$$2 C_2 H_5 OH (g) = (C_2 H_5)_2 O (g) + H_2 O (g)$$
,

a vazão molar total no reator, \mathbf{F}_{T} , é igual à vazão molar total

na alimentação, $\mathbf{F}_{\mathrm{T}}^{\mathrm{O}}$, e portanto a equação (A3.8) se pode obter de (A3.7) :

$$P_{\text{etanol}} = \frac{F_{\text{etanol}}^{0}}{F_{\text{T}}^{0}} (1-X) P. \tag{A3.8}$$

Como a relação $F_{\tt etano1}^{\tt o}/F_{\tt T}^{\tt o}$ representa a fração molar de etanol na alimentação, $y_{\tt etano1}^{\tt o}$, da equação (A3.8) final mente obtém-se:

$$P_{\text{ctanol}} = y_{\text{etanol}}^{0} (1-X) P_{\bullet}$$
 (A3.9)

Analogamente, partindo-se da equação (A3.4) para os componentes água e éter etílico, e tendo em conta a equação (A3.5) e a estequiometria da reação (1), obtém-se :

$$P_{\widetilde{a}gua} = (\frac{X}{2} \quad y_{\text{etanol}}^{o} + y_{\widetilde{a}gua}^{o}) \quad P, \qquad (A3.10)$$

е

$$P_{\text{eter}} = \frac{X}{2} \quad y_{\text{etanol}}^{\text{o}} \quad P . \tag{A3.11}$$

Assim, com as equações (A3.9-11) foi possível expressar as equações da taxa analisadas, em função da conversão de etanol, ou seja :

$$\mathbf{r} = \mathbf{r} \left(\mathbf{X}, \mathbf{P}, \dots, \mathbf{T}, \dot{\mathbf{Y}} \right) \tag{A3.12}$$

A3.2 - Diagrama e programa de cálculo

O programa utilizado na avaliação dos dados cin<u>e</u>

ticos está constituído pelo programa principal e pelas subrotinas MARQ, SISEQ, SISTEM, RUNGE, DERIVA, DERIVB e DERIVC.

O diagrama básico, que representa o programa principal e sua interação com as diferentes subrotinas, é apresentado no final deste Anexo, seguido pelo programa principal propriamente dito, cujo significado das principais variáveis é o seguinte:

```
N = número de parâmetros ;
```

H = passo de integração;

NG = número de grupos de temperatura;

F(I) = valores iniciais dos parâmetros;

NT = número de condições diferentes na alimentação para de terminada temperatura;

TI = temperatura, em °C;

p = pressão, em atm;

T = temperatura, em K;

AKE = constante de equilíbrio para a reação;

NP(I) = número de pontos experimentais para determinada condição na alimentação;

CI(I) = fração molar de etanol na alimentação;

C2(1) = fração motar de água na alimentação;

WF(1) = tempo especial modificado, W/F^o, em g h⁻¹ mol⁻¹;

X(1) = conversão de etanol experimental;

F1 = valor inicial de W/F_0 (variável independente);

F2(I) = valores iniciais das variáveis dependentes;

G(I) = parâmetros otimizados;

FI = soma dos quadrados dos desvios;

Y(1,I) = conversão de etanol calculada;

ERRO = erro entre a conversão de etanol experimental e calcu-

Como se pode observar, o programa principal destinana-se fundamentalmente à entrada de dados e à saída dos resuldos.

Uma vez realizada a entrada dos dados, o programa principal chama a subrotina MARQ, que se destina à minimização da soma dos quadrados dos desvios, pelo método de Marquardt, e à otimização dos parâmetros.

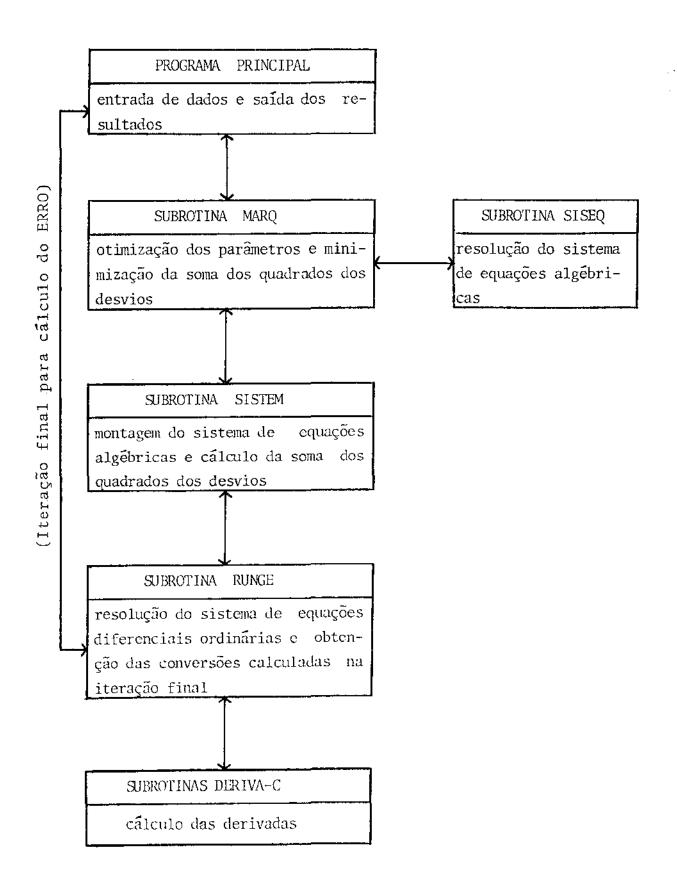
A subrotina MARQ, por sua vez, chama as subrotinas SISTEM e SISEQ, sendo a última destinada à resolução do sistema de equações algébricas.

A subrotina SISTEM, em conjunto com as subrotinas RUNGE, DERIVA, DERIVB e DERIVC, resolve o sistema de equações diferenciais ordinárias, que constituem o método exposto no item 4.3 do Capítulo 4.

As subrotinas DERIVA-C calculam os valores das $\,\mathrm{d}\underline{e}\,$ rivadas de interesse para a aplicação do método, na avaliação dos dados cinéticos com os modelos 1-3, respectivamente.

Finalmente o programa principal chama a subrotina RUNGE na iteração final, para a obtenção das conversões calc<u>u</u> ladas, X^{calc} , e cálculo do ERRO.

DIAGE " BASICO DO PROGRAMA



PROGRAMA PRINCIPAL

```
DIMENSION NP(3)
         DOUBLE PRECISION H.TI, P.T. AKE, F1, F11, F1, ERRO, AK
         DOUBLE PRECISION F(10), F2(10), G(10)
         DOUBLE PRECISION WF(15), X(15), 21(15), C1(3), C2(3)
         DOUBLE PRECISION Y(10,15)
         CALL IFILE(22, 'TOTALC')
         COMMON/KUTTA/NP, NT, NNP, NF, H, F1, F2
         COMMONZFUNKZE, FI, N
         COMMON/DADOS/X
         COMMON/DROOS1/T, P. AKE, C1, C2
         TYPE 10
         FORMAT(1X, 'NO. DE PARAMETROS E PASSO DE INTEGRACAD')
10
         ACCEPT 20, N. H
         FORMAT(2G)
29
         RERD (22,30)NG
         FORMAT(G)
30
         DO 140
TYPE 40
                   K=1, NG
40
         FORMAT(1%, 'VALORES INICIAIS DOS PARAMETROS')
         ACCEPT 50, F(1), F(2)
         FORMAT(2G)
50
         READ (22,60)NT,TI,P
60
         FORMAT(36)
         T=TI+273, 15D0
         AX=-68, 3800+7773, D0/T+10, 18*0L06(T)-155, 9D-4*T+5, 835D-6*T**2
         1-11.020+10*T**3
         AK=AK/1.986D0
         AKE=DEXP(AK)
         NNP=0
         DO 70 I=1.NT
         READ (22,60)NP(1),C1(1),C2(1)
         NNP=NNP+NP(I)
         CONTINUE
70
         DO 75 I=1,NNP
READ (22,20)NF(I),K(I)
         CONTINUE
75
         F1=0. D0
         DO 80 J=1,N+1
         F2(J)≠0,00
         CONTINUE
88
         CALL MARQ(FI1, G, NIT)
         WRITE (5,90)TI,P
FORMAT(27,15%,'TEMPERATURA=',G10,4,1%,'OC',2,15%,'PRESSAD=',
90
         1G10. 4, 1X, 'ATM'>
         WRITE (5,100)G(1),G(2),FI
         FORMAT(22, 15%, 'K=', G, 2, 15%, 'M=', G, 2, 14%, 'FI=', G)
100
         CALL RUNGE(1, Z1, Y)
         DO 138 J=1, NT
         NRITE (5.118)C1(J),C2(J)
         FORMAT(//, 15%, 'FRACAO MOLAR NA ALIMENTACAO', /, 20%, 1'ETANOL=', G10 4, /, 20%, 'AGUA=', G10, 4>
1 1.0
         IF(J, GT, 1)GO TO 115
         L1=1
         £2=RP(1)
         GO TO 125
         IF(J. GT. 2)GO TO 120
14.5
         L1=NP(1>+1
         L2=NP(1)+NP(2)
         60 TO 125
         L1=NP(1)+NP(2)+1
120
         L2=NP(1)+NP(2)+NP(3)
         HRITE (5,126)
FORMAT(1X,'WZF(G CBT*HZMOL ALC)',2X,'X EXPERIMENTAL',4X,
1.25
126
         1'X CALCULADA', 8%, 'ERRO(%)')
         00 130 I=L1, L2
         EPRO=(X(I)-Y(1,I))*100.007X(I)
         WRITE (5,127)WF(I), X(I), Y(1, I), ERRO
127
         FORMAT(5X, G10, 4, 9X, G10, 4, 7X, G10, 4, 7X, G10, 4)
         CONTINUE
130
140
         CONTINUE
         STOP
         END
```

SUBROTINA SISTEM

```
SUBROUTINE SISTEM(A, LL)
        DIMENSION NP(3)
        DOUBLE PRECISION FI, H, F1, 61
        DOUBLE PRECISION F(10), NF(15), M(15), Z(15), F2(10)
        DOUBLE PRECISION Y(10,15), A(10,11)
        COMMON/CONT/JJ
        COMMONZEUNKZE, FI, N
        COMMON/DADOS/X
        COMMON/KUTTA/NP, NT, NNP, WF, H, F1, F2
        11=「「
        IF(LL.EQ.2)GO TO 20
        FI=0. D0
        CALL RUNGE(1, Z, Y)
        DO 10 I=1, NNP
        FI=FI+(X(I)-Y(1,I))**2
10
        CONTINUE
        IF(LL. EQ. 1)GO TO 60
        DO 30 I=1.N
20
        DO 30 J=1,N+1
        A(I,J)=0.00
30
        CONTINUE
        CALL RUNGE(N+1, Z, Y)
        DO 50 I=1,NNP
        J = 1
        G1=X(I)-Y(1,I)
        DO 50 L=1, N
        J = J + 1
        DO 40 K=1, N
        B(L,K)≃B(L,K)+Y(J,I)*Y(K+1,I)
        CONTINUE
40
        A<L, N+1>=A<L, N+1>+Y<J, I>*G1
        CONTINUE
50
60
        RETURN
        END
```

ANEXO 4

AVALIAÇÃO DA CONDIÇÃO DE ESCOAMENTO PISTÃO E DAS LIMITAÇÕES À TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CALOR

A.4.1 - Escoamento pistão

A condição de escoamento pistão da mistura gasosa no reator tubular usado é requerida para a aplicabilidade deste modelo de reator na análise dos dados cinéticos. Para uma avaliação de tal condição a relação:

é normalmente considerada como satisfatória, desde que não se verifiquem escoamentos preferências do fluido através do leito.

Assim, tendo em conta que o diâmetro interno do reator, d_R , é igual a 0,6 cm, e que o diâmetro das partículas, d_p , está compreendido na faixa 0,125 mm < d_p < 0,297 mm tem-se :

$$\left(\begin{array}{c} \frac{d_R}{d_p} \\ \end{array}\right) \begin{vmatrix} d_p = 0,125 \\ \end{array} = 48 ;$$

$$\left(\begin{array}{c} \frac{d_R}{d_p} \\ \end{array}\right)_{\substack{d_p = 0,297}} = 20.$$

Portanto, de acordo com (A4.1), a condição de escoamento pistão é verificada para o reator usado.

A.4.2 - Limitações à transferência de massa e calor

Outra das condições para a aplicação do modelo de reator tubular na análise de dados cinéticos é a de ausência

de limitações inter e intrafase à transferência à de massa e calor.

As limitações intrafase, devido ao pequeno diâmetro das partículas de catalisador, são , muito provavelmente , desprezíveis.

As limitações interfase, por sua vez, podem ser avaliadas estimando-se as diferenças de concentração e de temperatura entre a fase gasosa e a superfície do catalisador, através das seguintes relações 32 :

$$C_b - C_s = \frac{(-r_A) (S_c)^{2/3}}{a_t (G/\rho)j_D}$$
, (A4.2)

$$T_{s}-T_{b} = \frac{(-r_{A})(-\Delta \Pi_{R}^{o}) \cdot (P_{r})^{2/3}}{a_{t} (C_{p}^{o} G) j_{II}}, \qquad (A4.3)$$

onde j_D e j_H dependem do número de Reynolds da partícula,Re_p, definido como :

$$Re_{p} = \frac{d_{p} G}{\mu} , \qquad (A4.4)$$

e dos números de Schmidt, Sc., e de Prandtl, Pr., definidos - pelas equações :

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} , \qquad (A4.5)$$

$$P_{T} = \frac{C_{p}^{0} \mu}{k_{f}} , \qquad (A4.6)$$

```
onde :
```

```
= concentração no seio do fluido, mol cm^{-3};
C_{\mathbf{h}}
       = concentração à superfície da partícula, mol cm<sup>-3</sup>;
C
       = temperatura no seio do fluido, K;
T_{h}
       = temperatura na superfície da partícula, K;
T
(-r_A) = taxa de reação do componente \Lambda; mol g<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>;
       = viscosidade do fluido, g cm<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>;
       = massa específica do fluido, g cm^{-3};
       = difusividade molecular, cm^2 s^{-1};
D
       = area externa específica da partícula, cm^2 g^{-1};
a_{+}
       = velocidade mássica superficial do fluido, g cm^{-2}s^{-1};
G
   = diâmetro da partícula, cm;
d_{\mathbf{p}}
      = entalpia de reação, cal mol^{-1};
\Delta H_{R}^{O}
       = calor específico do fluido, cal g^{-1} K^{-1};
       = condutividade térmica do fluido, cal s^{-1} cm<sup>-1</sup> K^{-1}.
ķ,
```

Neste anexo apresenta-se o cálculo dos valores de $(C_b-C_s) \ {\rm para} \ {\rm o} \ {\rm etanol} \ {\rm e} \ {\rm de} \ (T_b-T_s), \ {\rm numa} \ {\rm situa} \\ {\rm quadrate} = {\rm e} \ {\rm$

- ensaio com etanol anidro (primeira série); - $y_{\text{etanol}}^0 = 0,47$; - $y_{N_2}^0 = 0,53$; - $y_{\text{agua}}^0 = 0,0$; - $W/F^0 = 21 \text{ g h mol}^{-1}$;

-
$$X = 30,9\%$$
 (a saida do reator);

-
$$T = 232^{\circ}C$$
;

$$- P = 1,0 \text{ atm.}$$

1 - Cálculo do Re_p.

A uma vazão volumétrica de nitrogênio na entrada do reator igual a 25,0 ml min $^{-1}$ (25 $^{\rm o}$ C; 0,94 atm) correponde uma vazão molar, F $_{\rm N_2}^{\rm o}$, seguinte :

$$F_{N_2}^{o} = \frac{0.94 \text{ atm x } 25.0.10^{-3} \text{ fmin}^{-1}}{0.082 \text{ latm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ x } (273+25) \text{ K}} = 9.6.10^{-4} \text{ mol min}^{-1}.$$

Analogamente, para uma vazão volumétrica de etanol líquido de 0,050 ml \min^{-1} (25 $^{\circ}$ C):

$$F^{O} = 0.050 \text{ m1 min}^{-1} \times 0.79 \text{ g ml}^{-1} \times \frac{1 \text{ mol}}{46 \text{ g}} = 8.6.10^{-4} \text{ mol min}^{-1}$$
.

A vazão total no reator, m , será portanto :

$$\dot{m} = \left(9, 6.10^{-4} - \frac{\text{mol N}_2}{\text{min}} \times \frac{28 \text{ g}}{\text{mol N}_2} + 8, 6.10^{-4} - \frac{\text{mol etanol}}{\text{min}} \cdot \frac{46 \text{ g}}{\text{mol etanol}}\right) \times \frac{46 \text{ g}}{\text{mol etanol}}$$

$$x = \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \qquad ;$$

$$m = 1,1.10^{-3} \text{ g s}^{-1}.$$

Logo, sendo S a área da secção transversal do reator, tem-se:

$$G = \frac{m}{S} = \frac{1.1.10^{-3} \text{ g s}^{-1}}{\pi (0.6 \text{ cm})^2/4};$$

$$G = 3.9.10^{-3} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$$
.

Por outro lado, assumindo que as propriedades da mistura gasosa no reator podem ser consideradas como sendo as mesmas da mistura N_2 - etanol alimentada, e tendo em conta os valores extraídos do Perry para a viscosidade dos componentes puros :

$$\mu_{\text{N}_2}$$
 (232°C) = 0,026.10⁻² g cm⁻¹ s⁻¹,

$$\mu_{\text{etanol}}(2\text{sp}^{\circ}\text{C}) = 0.0145.10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

e a fração em massa dos componentes, y_{i}^{t} :

$$y_{\text{etanol}}^* = \frac{0.47 \times 46}{0.47 \times 46 + 0.53 \times 28} = 0.59,$$

$$y_{N_2}^* = 1 - y_{\text{etanol}}^* = 1 - 0.59 = 0.41$$

obtém-se o valor de µ fazendo:

$$\mu = y_{\text{etanol}}^{\dagger} \times \mu_{\text{etanol}} + y_{N_2}^{\dagger} \times \mu_{N_2}$$
,

ou seja :

$$\mu = 0.59 \times 0.0145.10^{-2} + 0.41 \times 0.026.10^{-2},$$
 $\mu = 0.019.10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}.$

Finalmente, assumindo que $d_{\overline{p}}$ é :

$$d_p = \frac{0.125 + 0.297}{2}$$
,
 $d_p = 0.21 \text{ mm} = 0.021 \text{ cm}$,

e substituindo os valores de G, μ e $d_{\mbox{\scriptsize p}}$ na equação (A4.4) resulta :

$$Re_{p} = \frac{0.021 \text{ cm x } 3.9.10^{-3} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2}}{0.019.10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}},$$

$$Re_{p} = 0.43.$$

2 - Cálculo de j_D.

No cálculo do fator \mathbf{j}_{D} utiliza-se a seguinte correlação apresentada por Perry :

$$j_{\rm D} = 1.82 \, ({\rm Re}_{\rm p})^{-0.51} ,$$

para valores de $Re_p \le 350$. Sendo assim tem-se :

$$j_D = 1.82 (0.43)^{-0.51}$$
,
 $j_D = 2.8$.

3 - Cálculo do Sc.

Admitindo que o fluido no interior do reator apresenta o comportamento de gás ideal, tem-se :

$$\frac{n}{v} = \frac{P}{R T} = \frac{1.0 \text{ atm}}{0.082 \text{ latm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ x } (273 + 232) \text{ K}}$$

$$\frac{n}{v} = 2,41.10^{-2} \text{ mol.} \ell^{-1}$$
,

de onde vem :

$$\rho_{\text{N}_2} = 2,41.10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1} \text{ x} \frac{28 \text{ g}}{\text{mol}} \text{ x} \frac{1}{10^3 \text{ cm}^3} = 6,8.10^{-4} \text{ g cm}^{-3},$$

e

$$\rho_{\text{etanol}} = 2.41.10^{-2} \text{ mol } \ell^{-1} \text{ x } \frac{46 \text{ g}}{\text{mol}} \text{ x } \frac{1 \ell}{10^3 \text{ cm}^3} = 1.1.10^{-3} \text{g cm}^{-3}.$$

Portanto, assumindo-se as mesmas considerações apresentadas para o cálculo de μ , estima-se o valor de ρ fazendo :

$$\rho = 0.59 \quad \rho_{\text{etanol}} + 0.41 \quad \rho_{N_2}$$

ou seja :

$$\rho = 0.59 \times 1.1.10^{-3} + 0.41 \times 6.8.10^{-4},$$

$$\rho = 9.3.10^{-4} \text{ g cm}^{-3}.$$

Por outro lado, no cálculo de D dever-se-ia considerar a difusividade do etanol em éter, água e $\rm N_2$. Entretanto, o erro é relativamente pequeno ao se considerar o valor da difusividade do etanol em $\rm N_2$, $\rm D_{\rm etanol-N_2}$.

Para estimar o valor de D etanol- $^{N}2$ utiliza-se a se guinte correlação apresentada por Reid 38 :

$$v_{\text{etanol-N}_2} = 1.858.10^{-5} \text{ T}^{5/2} \frac{\left[\frac{(M_{\text{etanol}} + M_{N_2})/(M_{\text{etanol}} - M_{N_2})}{2} \right]^{1/2}}{\frac{P(\omega_{\text{etanol}} - N_2) - \Omega_D}{2}}, \quad (A4.7)$$

para T em graus Kelvin, P em atm e $D_{\text{ctanol-N}_2}$ em cm 2 s $^{-1}$, sendo que:

M = peso molecular;

$$\sigma_{\text{etanol-N}_2} = \frac{\sigma_{\text{etanol}} + \sigma_{\text{N}_2}}{2} ; \qquad (A4.8)$$

$$\Omega_{\rm D} = \frac{A}{(T^*)^{\rm B}} + \frac{C}{\exp(D \ T^*)} + \frac{E}{\exp(F \ T^*)} + \frac{G}{\exp(H \ T^*)}; \quad (A4.9)$$

onde :

A = 1,06036

B = 0,15610

C = 0.19300

0 = 0,47635

E = 1,03587

F = 1,52996

G = 1,76474

11 = 3,89411

e

$$T^* = k' \cdot T/\epsilon_{etanol-N_2}, \qquad (A4.10)$$

onde :

$$\frac{\varepsilon_{\text{etanol-N}_2}}{k'} = \left(\frac{\varepsilon_{\text{etanol}}}{k'} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{N}_2}}{k'}\right)^{1/2} \tag{A4.11}$$

Substituindo-se os valores tabelados por Reid de $\epsilon_{\rm ctanol}/k'$ = 362,6 K e de $\epsilon_{\rm N_2}/k'$ = 71,4 K na equação (A4.11),obtém-se :

$$\epsilon_{\text{etanol-N}_2}/k' = 160,9 \text{ K},$$

que substituido juntamente com T = 273 + 232 = 505 κ na equação (A4.10) dá :

$$T^* = 3,14,$$

pelo que de (A4.9) resulta:

$$\Omega_{\rm D} = 0.939.$$

Com os valores tabelados de $\sigma_{\rm etano1}$ = 4,530 Å e de $\sigma_{\rm N_2}$ = 3,798 Å, tem-se de (A4.8) :

$$\sigma_{\text{etanol-N}_2} = 4,164 \stackrel{\text{o}}{\text{A}}$$
.

Assim, substituindo-se os valores encontrados para $\Omega_{\rm D}$ e $\sigma_{\rm etanol-N_2}$ na equação (A4.7), encontra-se o valor de $D_{\rm etanol-N_2}$, a T = 505 k, seguinte :

$$D_{\text{etanol-N}_2} = 1,858.10^{-3} \text{ x } (505)^{3/2} \text{ x } \frac{\left[(46 + 28)/(46 \text{ x } 28) \right]^{1/2}}{1,0 \text{ x } (4,164)^2 \text{x0},939},$$

$$D_{\text{etanol-N}_2} = 0.310 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Finalmente, substituindo-se os valores estimados para μ , ρ e $D_{\text{etanol-N}_2}$ na equação (A4.5), tem-se :

Sc =
$$\frac{0.019.10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}}{9.3.10^{-4} \text{ g cm}^{-3} \text{ x } 0.310 \text{ cm}^{2} \text{ s}^{-1}},$$

$$Sc = 0.659$$
.

4 - Cálculo de a_t.

Sendo a massa específica da alumina igual a 4,0 $\,\mathrm{g}$ $\,\mathrm{cm}^{-3}$, estima-se o valor de a $_{\mathrm{t}}$ fazendo :

$$a_t = \frac{\pi \left(\frac{0.021}{2} \text{ cm}\right)^2}{4.0 \text{ g cm}^{-3} \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{0.021}{2} \text{ cm}\right)^3},$$

pelo que :

$$a_{t} = 18 \text{ cm}^{2} \text{ g}^{-1}$$
.

5 - Cálculo de (-r_A).

Como se pode notar pela equação (A4.2), o maior valor de (C_b - C_s) ocorre quando a taxa de reação de Λ , (- r_A), é máxima, o que se dá à entrada do reator, onde X = 0. À saída, onde X = 0,309, a taxa de reação assume o menor valor.

Tendo-se em conta que :

$$r_{\Lambda} = v_{\Lambda} r$$
,

e sendo, de acordo com a reação, v_{A} = -2 para o etanol, tem--se:

$$(-r_{\Lambda}) = 2 r. \tag{A4.12}$$

0 valor de (-r_{\Lambda}) calcula-se a seguir para as situ \underline{a} ções extremas :

5.a - a saida do reator;

Das equações (A3.9-11) do Anexo 3 para $y_{etano1}^0 = 0.47$, X = 0.309 e P = 1.0 atm, tem-se respectivamente:

$$P_{\text{etanol}} = 0.47 \text{ x } (1 - 0.309) \text{ x } 1.0 = 0.325 \text{atm} = P_{\text{b}};$$

$$P_{\text{agua}} = \left(\frac{0.309}{2} \text{ x } 0.47 + 0.0\right) \text{x } 1.0 = 0.0726 \text{ atm};$$

$$P_{\text{eter}} = 0.47 \text{ x } \frac{0.309}{2} \text{ x } 1.0 = 0.0762 \text{ atm}.$$

A constante de equilíbrio da reação, K_1 , a 232 $^{\rm o}$ C é de acordo com a equação (Al.10) do Anexo 1:

$$K_1 = 6,94,$$

logo:

$$\left(1 - \frac{1}{K_1} \frac{P_{\text{eter}} \cdot P_{\text{agua}}}{P_{\text{etanol}}^2}\right) = 1 - \frac{1}{6,94} \frac{0,0726 \times 0,0726}{(0,325)^2} = 0,993.$$

O valor de r obtém-se da equação (4.2) do Capítulo 4, cujos valores dos parâmetros para 232ºC de acordo com a Tabela 4.2 são :

$$k = 0,0146 \text{ mol } g^{-1}h^{-1} \times \frac{1 h}{360 s} = 4,06.10^{-5} \text{ mol } g^{-1} s^{-1}$$
;

m = 4,19;

pelo que resulta :

$$r = \frac{4,06.10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ x } (0,325 \text{ atm})^{2} \text{ x } (0,993)}{(0,325 \text{ atm} + 4,19 \text{ x } 0,072 \text{ atm})^{2}},$$

$$r = 1.08.10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
.
Logo da equação (A4.12) obtém-se:
 $(-r_A) = 2r = 2.16.10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

5.b - à entrada do reator;

Analogamente a 5.a , como :

$$P_{agua} = P_{agua} = 0$$
,

$$P_{\text{etanol}} = 0.47 \text{ atm} = P_{\text{b}}$$

resulta de (4.2):

$$r = k$$
,

pelo que :

$$r = 4,06.10^{-5} \text{ mod } \text{g}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
.

Logo, da equação (A4.12) obtém-se :

$$(-r_A) = 2 r = 8,12.10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
.

6 - Cálculo de $(C_b - C_s)$.

6.a - à saida do reator;

Substituindo-se os valores calculados na equação (A4.2), tem-se :

$$(C_b - C_s) = \frac{2,10.10^{-5} \text{ mol } \text{g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ x} (0,659)^{2/3}}{18 \text{ cm}^2 \text{g}^{-1} \text{ x} \left(\frac{3,9.10^{-3} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2}}{9,3.10^{-4} \text{ g cm}^{-3}}\right) \text{ x 2,8}},$$

$$(C_b - C_s) = 7.74.10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}.$$

Finalmente, convertendo a pressões parciais:

$$(P_b - P_s) = RT (C_b - C_s)$$

= 0,082 \(\ell \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ x} \frac{10^3 \text{ cm}^3}{1 \ell \text{ x}} \text{ x 505 K x}
\(\text{ x 7,74.10}^{-8} \text{ mol cm}^{-3}\),

$$(P_b - P_s) = 0.00321 \text{ atm},$$

e sabendo-se que $P_b = 0.325$ atm, obtêm-se :

$$P_s = 0,325 \text{ atm} - 0,00321 \text{ atm},$$

$$P_{s} = 0,322 \text{ atm},$$

pelo que :

$$\frac{\Delta P}{P_b} = \frac{(P_b - P_s)}{P_b} = \frac{0.00321}{0.325} = 0.010 ,$$

ou seja, ΔP é cerca de 1% de P_{b} .

6.b - a entrada do reator;

Analogamente a 6.a, tem-se:

$$(C_b - C_s) = \frac{8,12.10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ x } (0,659)^{2/3}}{18 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \text{ x } \left(\frac{3,9.10^{-3} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2}}{9,3.10^{-4} \text{ g cm}^{-3}}\right) \text{ x } 2,8},$$

$$(C_b - C_s) = 2.91.10^{-7} \text{ mol cm}^{-3}.$$

Convertendo a pressões parciais:

$$(P_b - P_s) = 0.082 \times 10^3 \times 505 \times 2.91.10^{-7}$$
,

$$(P_b - P_s) = 0.0121 \text{ atm},$$

e sabendo que $P_b = 0,47$ atm, obtém-se :

$$P_s = 0.47 \text{ atm} - 0.0121 \text{ atm},$$

$$P_s = 0,458 \text{ atm},$$

pelo que :

$$\frac{\Delta P}{P_b} = \frac{(P_b - P_s)}{P_b} = \frac{0.0121}{0.47} = 0.026$$
,

ou seja, ΔP é cerca de 2,6 % de $P_{\rm b}$.

7 - Cálculo de ΔH_R .

De acordo com a equação (A1.4) do Anexo 1 :

$$(-\Delta H_{R,1}^{0}) = 7.775-10.18 \text{ T} + 155.9.10^{-4} \text{ T}^{2} -11.67.10^{-6}\text{T}^{3} + 55.07.10^{-10} \text{ T}^{4},$$

para T = 505 K, obtem-se :

$$(-\Delta H_R^0) = -5.360 \text{ cal mol}^{-1}$$
.

8 - Cálculo do Pr.

Segundo os valores tabelados por Stull⁴:

$$C_{p \text{ etanol}}^{o} = 2,702 + 476,3.10^{-4} \text{ T} - 13,10.10^{-6} \text{ T}^{2}-41,145.10^{-10} \text{ T}^{3};$$

$$c_{p N_2}^{o} = 7,440 - 0,324.10^{-2} T + 6,400.10^{-6} T^2 - 2,790.10^{-9} T^3;$$

para C_p^o em cal mol⁻¹ K^{-1} e T expresso em graus Kelvin.

Logo, a T = 505 K tem-se:

$$C_{p}^{o}$$
 etanol = 22,9 cal mol⁻¹ K⁻¹,

е

$$C_{p N_2}^{o} = 7.08 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$
.

O calor específico da mistura, \textbf{C}_{p}^{o} , pode ser estimado fazendo-se :

$$C_p^o = y_{etanol}^o C_{petanol}^o + y_{N_2}^o C_{pN_2}^o$$
,

pelo que :

$$C_{p}^{0} = 0,47 \times 22,9 + 0,53 \times 7,08$$

$$c_p^o = 14.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$
.

Como o mol médio da mistura, $\overline{\mathrm{M}}$, $\overline{\mathrm{e}}$:

$$\overline{M} = y_{\text{etanol}}^{0} \quad M_{\text{etanol}}^{1} + y_{N_{2}}^{0} \quad M_{N_{2}}^{1} =$$

$$= 0,47 \times 46 + 0,53 \times 28,$$
 $\overline{M} = 36,5 \text{ g},$

resulta :

$$C_p^o = 14.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ x} \frac{1 \text{ mol}}{36.5 \text{ g}}$$
,
 $C_p^o = 0.397 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Por outro lado, segundo os valores apresentados por Reid :

$$k_{f N_2}$$
 (505K) = 9,1.10⁻⁵ cal cm⁻¹ s⁻¹ K⁻¹,

e

$$k_{f \text{ etanol}} (505 \text{ K}) = 7.9.10^{-5} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Na estimativa do valor de $k_{\mathfrak{f}}$ para a mistura, é indicada por Perry a seguinte equação :

$$k_{f} = \frac{y_{\text{etanol}}^{o} \cdot k_{f \text{ etanol}} \cdot (M_{\text{etanol}})^{1/3} + y_{N_{2}}^{o} \cdot k_{f_{N_{2}}} \cdot (M_{N_{2}})^{1/3}}{y_{\text{etanol}}^{o} \cdot (M_{\text{etanol}})^{1/3} + y_{N_{2}}^{o} \cdot (M_{N_{2}})^{1/3}},$$

pelo que :

$$k_{f} = \frac{0.47 \times 7.9.10^{-5} \times (46)^{1/3} + 0.53 \times 9.1.10^{-5} \times (28)^{1/3}}{0.47 \times (46)^{1/3} + 0.53 \times (28)^{1/3}},$$

$$k_{f} = 8.5.10^{-5} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Finalmente, substituindo-se os valores estimados para C_p^o , μ e $k_{\mbox{\scriptsize f}}$ na equação (A4.6), obtêm-se :

$$Pr = \frac{0.397 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ x } 0.019.10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}}{8.5.10^{-5} \text{ cal cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}}$$

$$Pr = 0.887.$$

9 - Cálculo de $(T_s - T_b)$.

Substituindo-se os valores calculados na equação (A4.3), e tendo em conta que a experiência mostra que :

$$\frac{j_D}{j_H} = 0,7,$$

praticamente para qualquer Re_{p} , resulta :

$$j_H = \frac{j_D}{0.7} = \frac{2.8}{0.7}$$
,

$$j_{H} = 4,0$$
,

e pelo que tem-se :

9.a - à saida do reator;

$$T_{s} - T_{b} = \frac{2,16.10^{-5} \text{ mol } \text{g}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ x } 5.360 \text{ cal mol}^{-1} \text{x} (0,887)^{2/3}}{18 \text{ cm}^{2} \text{ g}^{-1} \cdot 0.597 \text{ cal } \text{g}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{x} 3,9.10^{-3} \text{ g s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{x} 4,0},$$

$$T_{s} - T_{b} = 1,0 \text{ K}.$$

9.b - a entrada do reator;

$$T_{s} - T_{b} = \frac{8,12.10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ x } 5.360 \text{ cal mol}^{-1} \text{ x } (0,887)^{2/3}}{18 \text{ cm}^{2} \text{ g}^{-1} \text{ x } 0,397 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ x } 3,9.10^{-3} \text{g s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{ x } 4,0}$$

$$T_{s} - T_{b} = 3,6 \text{ K}.$$

Os resultados desta avaliação mostram ser razoável a hipótese de ausência de limitações no transporte interfase , tendo-se em conta não số os valores relativamente baixos obtidos para $(C_b - C_s)$ e $(T_s - T_b)$, como também o fato de que a estimativa se deu para as condições mais desfavoráveis, isto é, para o menor valor de velocidade mássica superficial do fluido, G, e máxima taxa de reação, $-r_A$ (vide equações A4.2-3).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 KNÖZINGER, H.. "The dehydration of alcohols". The Chemistry of the Hydroxyl Group, parte 2. In: The Chemistry of Functional Groups. S. Patai, 641-718, 1971.
- 2 KNÖZINGER, H. & Köhne, R.. "The dehydration of alcohols over alumina. I- The reaction scheme". <u>J. Catalysis</u>, vol. 5, 264-270, 1966.
- 3 KABEL,R.L. & Johanson,L.N.. "Thermodynamic equilibrium in the ethyl alcohol-ethyl ether-water system". <u>J. Chem. Eng.</u> Data, vol.6, no 4, 496-498, 1961.
- 4 STULL, D.R. et alii. The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds. John Wiley & Sons, 1969.
- YANG, V.. "Considerações preliminares sobre o projeto e a operação de unidades de etileno a partir de etanol". <u>In</u>:
 1º Congresso Brasileiro de Petroquímica. Rio de Janeiro.
 Anais: IBP, 1976.
- 6 KNÖZINGER, H.. "Dehydration of alcohols on aluminum oxide". Angew. Chem. internat. Edit., vol.7, nº 10,791-805, 1968.
- 7 SATTERFIELD, C.N.. <u>Heterogeneous Catalysis in Practice</u>.

 McGraw-Hill , pag. 88, 1980.
- 8 PERI, J.B.. "A model for the surface of γ -alumina" The J. Phys. Chem., vol.69, n° 1, 220-230, janeiro 1965.

- 9 KNÖZINGER, H. & Ratnasamy, P.. "Catalytic aluminas: surface models and characterization of surface sites". <u>Catal.Rev. Sci. Eng.</u>, vol. 17, nº 1, 31-70, 1978.
- 10 GREENLER, G.R.. "Infrared study of the adsorption of methanol and ethanol on aluminum oxide". <u>The J. Chem.</u> <u>Phys.</u>, vol. 37, n° 9, novembro 1, 2094-2100, 1962.
- 11 KAGEL,G.R.. "Infrared study of the adsorption and surface reactions of the C₁ through C₄ normal alcohols on γ - al<u>u</u> mina". <u>The J. Phys. Chem.</u>, vol.71, n° 4, 844-850, março 1967.
- 12 ARAI, H. et alii. "The infrared study of the adsorption of ethanol on alumina". <u>Bull. Chem. Soc. Japan</u>, vol.40, 731-736, 1976.
- 13 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.
- 14 KNÖZINGER, 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.
- 15 BADEA, F.. <u>Reaction Mechanisms in Organic Chemistry</u>. Abacus Press, 1977.
- 16 PINES, H. & Manassen, J.. "The mechanism of dehydration of alcohols over alumina catalysts". Adv. Catalysis, vol.16, 49-93, 1966.

- 17 KNÖZINGER, H. & Ress, E.. "Die Dehydratisirrung von Alkoholen an Aluminiumoxid . III. Zeitschrift f. Phys. Chemie Neue Folge, vol. 54, 136-149, 1967.
- 18 KNÖZINGER, H. & Stalz, H.. "Die Dehydratisirrung von Alkoholen an Al₂O₃. XIII". <u>Berichte der Bunsen-</u>
 <u>Gesclischaft</u>, vol. 74, n° 10, 1056-1063, 1970.
- 19 KNÖZINGER ,H. et alii. "Kinetics of the bimolecular ether formation from alcohols over alumina". <u>J. Catalysis</u>,vol. 28, 69-75, 1973.
- 20 PADMANABHAN, V.R. & Eastburn, F.J.. "Mechanism of ether formation from alcohols over alumina catalyst", J. Catalysis, vol. 24, 88-91, 1972.
- 21 KNÖZINGER, H. et alij. "Kinetics of the bimolecular ether formation from alcohols over alumina". J. Catalysis, vol. 28, 60-75, 1973
- 22 BERÁNEK, L.. "The conditions of validity of some kinetic models for catalytic dehydration of alcohols". J. Catalysis, vol. 27, 151-154, 1972.
- 23 MORÁVEK.V.& Krauss,M.. "Transient behavior of the system ethanol-diethyl ether-water-alumina". <u>J. Catalysis</u>, vol. 87, 452-460, 1984.
- 24 JAIN, J.R. & Pillai, C.N.. "Catalytic dehydration of alcohols over alumina. Mechanism of ether formation". <u>J.</u> <u>Catalysis</u>, vol. 9, 322-330, 1967.
- 25 NOTARI, B.. "Mechanism of alumina catalyzed alcohol dehydration". La Chimica e L'Industria, vol. 51, nº 11, 1200-1214, novembro 1969.

- 26 ARAI, H. et alii. "Ethanol dehydration on alumina catalysts.

 I The thermal desorption of surface compounds". J.

 Catalysis, vol. 9, 146-153, 1967.
- 27 SOLOMON, H.J. et alii. "Catalysis of alcohol and ether dehydration on gamma-alumina". <u>Ind. Eng. Chem. Fundam.</u>, vol. 6, nº 3, 325-333, agosto 1967.
- 28 HAINES,G.S.. "A laboratory flowmeter". <u>Anal. Chem.</u>,vol. 21, 1154, 1949.
- 29 VOGEL, A.I.. A Text-Book of Practical Organic Chemistry

 Including Qualitative Organic Analysis. Longnans, Green
 and Co., pg. 166, 1948.
- 30 CIOLA,R.. <u>Introdução à cromatografia em fase gasosa</u>. Edgard Blücher Ltda., pg. 194, 1973.
- 31 SORENSEN, J.M. & Arlt, W.."Liquid-liquid equilibrium data collection. Teruary systems". <u>In</u>: Chemistry Data Series Dechema, vol. 5, parte 2, pg. 342, 1980.
- 32 SMITH, J.M.. <u>Chemical Engineering Kinetics</u>. McGraw-Hill, 3^a edição, 1981.
- 33 HILL, C.G.. <u>An Introduction to Chemical Engineering</u>
 Kinetics & Reactor Design. John Wiley & Sons, 1977.
- 34 PERRY, R.H. & Chilton, C.H., Chemical Engineers' Handbook, McGraw-Hill, 5^a edição, 1973.
- 35 MENDES,M.J. & Rodrigues, M.T.M.. "Otimização de parâmetros cinéticos em reatores integrais". <u>In</u>: 1° Seminário de Cat<u>á</u> lise. <u>Anais</u>: Rio de Janeiro, IBP, 90-99, 1981.