

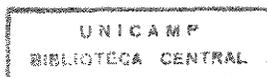
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

**OXIDAÇÃO PARCIAL DO ETANOL SOBRE CATALISADOR DE Fe-Mo PARA  
OBTENÇÃO DE ALDEÍDOS E COMPOSTOS DE CONDENSAÇÃO ALDÓLICA**

Autora: Regina Weinschutz  
Orientador: Prof.Dr.José Cláudio Moura

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Campinas, SP  
Agosto, 1999



UNIDADE	BC		
N.º CHAMADA:	UNICAMP		
	W4330		
V.	Ex.		
TOMBO BC/	39039		
PROC.	229/99		
C	<input type="checkbox"/>	D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00		
DATA	14/10/99		
N.º CPD			

CM-00136245-1

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

W433o Weinschutz, Regina  
Oxidação parcial do etanol sobre catalisador de Fe-  
Mo para obtenção de aldeídos e compostos de  
condensação aldólica. / Regina Weinschutz.--Campinas,  
SP: [s.n.], 1999.

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

1. Acetaldeído. 2. Formaldeído. 3. Acroleína. 4.  
Ácido acrílico. 5. Oxidação. I. Moura, José Cláudio.  
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de  
Engenharia Química. III. Título.

Tese de Doutorado defendida e aprovada no dia 06 de agosto de 1999 pela Banca Examinadora constituída pelos professores Doutores:

  
\_\_\_\_\_  
Prof.Dr. José Cláudio Moura  
(Orientador)

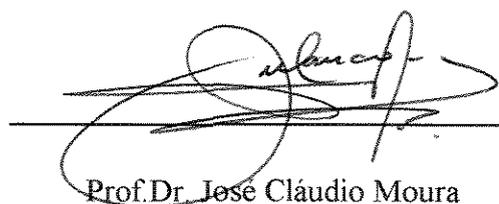
  
\_\_\_\_\_  
Prof.Dr. Prof.Dr. Moacir Kaminski

  
\_\_\_\_\_  
Prof.Dra. Onélia Aparecida Andreo dos Santos

  
\_\_\_\_\_  
Prof.Dr. Renato Sprung

  
\_\_\_\_\_  
Prof.Dr. Gustavo Paim Valença

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida por Regina Weinschutz e aprovada pela Comissão Julgadora em 06 de agosto de 1999.

A handwritten signature in black ink, consisting of several loops and a long horizontal stroke, positioned above a solid horizontal line.

Prof. Dr. José Cláudio Moura

Orientador

## **Dedicatória**

Dedico essa tese à minha adorável Mãe e ao meu admirável Pai (*in memoriam*)

## **Agradecimentos**

À minha linda Nildinha por compreender as minhas crises de mau humor e ajudar sempre com suas orações.

Aos meus irmãos, Silvana e Luiz Carlos e à querida Luciana por estarem sempre ao meu lado.

Ao Edson que sempre soube me ouvir e acarinhar nas horas que mais precisava.

Ao querido Mestre Gabellini pelas inúmeras idéias e por sua luz.

Aos meus colegas Emerson, Juan, Mário, Fabiana, Lorena, Sandra e Marco por tornar o trabalho experimental mais descontraído.

Ao Alexandre por me socorrer quando a instalação resolvia entrar em recesso e ao Sandro pela pelo constante otimismo e ajuda profissional.

Ao Prof. José Cláudio pela orientação.

Aos professores Renato e Gustavo pelas sugestões.

Aos colegas Agnes, Kaminski, Juarez e Arley pelo apoio e pelas muitas dicas.

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP por ceder as instalações e equipamentos necessários à realização desse trabalho

O que não tivermos de decifrar,  
de elucidar por nosso próprio  
esforço, não é nosso.

Marcel Proust

## Sumário

<b>Resumo</b>	xvii
<b>Abstract</b>	xviii
<b>INTRODUÇÃO</b>	01
<b>1. <u>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u></b>	03
1.1 ETANOL	03
1.1.1 <u>Propriedades Físicas</u>	04
1.1.2 <u>Propriedades Químicas</u>	05
1.1.3 <u>Oxidação de Etanol sobre Catalisador de Fe-Mo</u>	13
1.2 FORMALDEÍDO	13
1.2.1 <u>Propriedades Físicas</u>	14
1.2.2 <u>Propriedades Químicas</u>	15
1.2.3 <u>Produção</u>	20
1.2.3.1 Processo com Catalisador de Ag	21
1.2.3.2 Processo FORMOX	23
1.2.4 <u>Usos</u>	24
1.2.5 <u>Polímeros de Formaldeído</u>	25
1.2.6 <u>Soluções de Formaldeído</u>	27
1.2.7 <u>Toxicologia</u>	27
1.3 ACETALDEÍDO	28
1.3.1 <u>Propriedades Físicas</u>	28

1.3.2	<u>Propriedades Químicas</u>	29
1.3.3	<u>Produção</u>	33
1.3.3.1	Processo à partir do etanol	34
1.3.3.2	Processo à partir do etileno	34
1.3.4	<u>Usos</u>	35
1.3.5	<u>Toxicologia</u>	35
1.4	ACROLEÍNA	36
1.4.1	<u>Propriedades Físicas</u>	36
1.4.2	<u>Propriedades Químicas</u>	37
1.4.3	<u>Produção</u>	40
1.4.3.1	Oxidação do propileno	41
1.4.3.2	Condensação Aldólica do Acetaldeído em fase vapor	42
1.4.4	<u>Usos</u>	42
1.4.5	<u>Toxicologia</u>	43
1.5	ÁCIDO ACRÍLICO	43
1.5.1	<u>Propriedades Físicas</u>	43
1.5.2	<u>Propriedades Químicas</u>	44
1.5.3	<u>Produção</u>	45
1.5.3.1	Oxidação do propileno	45
1.5.3.2	Oxidação em fase líquida da acroleína	47
1.5.4	<u>Usos</u>	47
1.5.5	<u>Toxicologia</u>	47
1.6	CATALISADOR	47
1.6.1	<u>Catalisador de Fe-Mo</u>	47
1.6.2	<u>Método de Preparação do Catalisador</u>	48
1.6.3	<u>Função dos componentes do catalisador de Fe-Mo</u>	49
1.6.4	<u>Mecanismo de oxidação de álcoois com Fe-Mo</u>	50
1.6.5	<u>Desativação do catalisador</u>	50
1.7	EFEITO DA ÁGUA NA OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE ÁLCOOIS	52
1.8	COLETA DE DADOS PARA ESTUDO CINÉTICO	53
1.8.1	<u>Reator Tubular</u>	55

1.9 INTERPRETAÇÃO DE DADOS CINÉTICOS	56
1.10 MODELO DE REAÇÃO E EQUAÇÃO DA TAXA	57
<b>2 <u>MATERIAIS E MÉTODOS</u></b>	<b>61</b>
2.1 MATERIAIS	61
2.2 MÉTODOS	62
2.3 FLUXOGRAMA DA INSTALAÇÃO	62
2.4 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL	65
2.4.1 <u>Bombas de Infusão</u>	66
2.4.2 <u>Vaporizador Total</u>	66
2.4.3 <u>Microrreator</u>	67
2.4.4 <u>Sistema de Análise</u>	68
2.5 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	69
2.6 MONTAGEM E ATIVAÇÃO DO LEITO CATALÍTICO	70
2.7 MÉTODOS ANALÍTICOS	71
2.7.1 <u>Cromatografia gasosa</u>	71
2.7.2 <u>Análise cromatográfica acoplada com espectrometria de massa</u>	73
<b>3 <u>RESULTADOS E DISCUSSÃO</u></b>	<b>75</b>
3.1 ENSAIOS PRELIMINARES	75
3.1.1 <u>Oxidação da Formalina</u>	76
3.1.2 <u>Oxidação da mistura acetaldeído/água</u>	76
3.1.3 <u>Oxidação da mistura acetaldeído/etanol/água</u>	77
3.1.4 <u>Oxidação da mistura acroleína/etanol/água</u>	78
3.1.5 <u>Oxidação da mistura etileno/água</u>	78
3.2 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	79
3.3 ATIVIDADE E SELETIVIDADE DO CATALISADOR	
80	
3.4 MODELO DA REAÇÃO E CONVERSÕES MOLARES	81
3.4.1 <u>Modelo da reação</u>	81
3.4.2 <u>Conversões molares</u>	83

3.5 CONVERSÃO GLOBAL DE ACETALDEÍDO	84
3.6 CONVERSÃO DE ETANOL PARA ETILENO	88
3.7 CONVERSÃO DE ACETALDEÍDO PARA CO <sub>2</sub>	92
3.8 CONVERSÃO DE ACETALDEÍDO PARA FORMALDEÍDO	96
3.9 CONVERSÃO DE ACETALDEÍDO PARA ACROLEÍNA	100
3.10 CONVERSÃO DE ACETALDEÍDO PARA COMPOSTOS OXIGENADOS NÃO DETECTADOS	104
3.11 MODELO EMPÍRICO DA TAXA DE REAÇÃO	108
4 <u>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</u>	114
4.1 CONCLUSÕES	114
4.2 SUGESTÕES	115
<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u>	117
<b>Apêndice A</b>	127
<b>Apêndice B</b>	141
<b>Apêndice C</b>	145
<b>Apêndice D</b>	147
<b>Apêndice E</b>	155

## Lista de Figuras

1.1 Compostos obtidos pela polimerização da acroleína	40
2.1 Fluxograma da Instalação	64
2.2 Evaporador Total	67
2.3 Projeto do microrreator tubular	68
2.4 Cromatograma típico para acetaldeído, água, etanol obtido pela coluna Porapak N	73
3.1 Modelo para as reações envolvidas nesta oxidação do etanol	82
3.2 Conversão média percentual do acetaldeído, T=300°C	86
3.3 Conversão média percentual do acetaldeído, T=320°C	86
3.4 Conversão média percentual do acetaldeído, T=340°C	87
3.5 Conversão média percentual do acetaldeído, T=360°C	87
3.6 Conversão média percentual do etanol para etileno, T=300°C	90
3.7 Conversão média percentual do etanol para etileno, T=320°C	90
3.8 Conversão média percentual do etanol para etileno, T=340°C	91
3.9 Conversão média percentual do etanol para etileno, T=360°C	91
3.10 Conversão média percentual do acetaldeído para CO <sub>2</sub> , T=300°C	94
3.11 Conversão média percentual do acetaldeído para CO <sub>2</sub> , T=320°C	94
3.12 Conversão média percentual do acetaldeído para CO <sub>2</sub> , T=340°C	95
3.13 Conversão média percentual do acetaldeído para CO <sub>2</sub> , T=360°C	95
3.14 Conversão média percentual do acetaldeído para formaldeído, T=300°C	98
3.15 Conversão média percentual do acetaldeído para formaldeído, T=320°C	98
3.16 Conversão média percentual do acetaldeído para formaldeído, T=340°C	99
3.17 Conversão média percentual do acetaldeído para formaldeído, T=360°C	99
3.18 Conversão média percentual do acetaldeído para acroleína, T=300°C	102

3.19 Conversão média percentual do acetaldeído para acroleína, T=320°C	102
3.20 Conversão média percentual do acetaldeído para acroleína, T=340°C	103
3.21 Conversão média percentual do acetaldeído para acroleína, T=360°C	103
3.22 Conversão percentual do acetaldeído para compostos oxigenados não detectados, T=300°C	106
3.23 Conversão percentual do acetaldeído para compostos oxigenados não detectados, T=320°C	106
3.24 Conversão percentual do acetaldeído para compostos oxigenados não detectados, T=340°C	107
3.25 Conversão percentual do acetaldeído para compostos oxigenados não detectados, T=360°C	107
3.26 Variação da constante k com a temperatura	111
3.27 Variação do coeficiente q em função da temperatura	112
A.1 Curva de calibração do manômetro de ar	128
A.2 Curva de calibração do manômetro de oxigênio	129
A.3 Curva de calibração do manômetro de hidrogênio	130
A.4 Curva de calibração da bomba de infusão B1	131
A.5 Curva de calibração da bomba de infusão B2	132
A.6 Curva de calibração do formaldeído, método de padronização externa	133
A.7 Curva de calibração do acetaldeído, método de padronização externa	134
A.8 Curva de calibração da água, método de padronização externa	135
A.9 Curva de calibração do etanol, método de padronização externa	136
A.10 Curva de calibração do acroleína, método de padronização externa	137
A.11 Curva de calibração do etileno, método de padronização externa	138
A.12 Curva de calibração do dióxido de carbono, método de padronização externa	139
A.13 Curva de calibração do ar atmosférico, método de padronização externa	140
F.1 Conversão dos Compostos em função da temperatura, R=30 e W/F=5,2g <sub>cat</sub> .min.(NI) <sup>-1</sup>	155
F.2 Conversão dos Compostos em função da temperatura, R=30 W/F=3,6g <sub>cat</sub> .min.(NI) <sup>-1</sup>	156
F.3 Conversão dos Compostos em função da temperatura, R=30 e W/F=2,5g <sub>cat</sub> .min.(NI) <sup>-1</sup>	156
F.4 Conversão dos Compostos em função da temperatura, R=20 e W/F=5,4g <sub>cat</sub> .min.(NI) <sup>-1</sup>	157
F.5 Conversão dos Compostos em função da temperatura, R=20 e W/F=3,7g <sub>cat</sub> .min.(NI) <sup>-1</sup>	157

F.6 Conversão dos Compostos em função da temperatura, $R=20$ e $W/F=2,6g_{cat. min. (NI)^{-1}}$	158
F.7 Conversão dos Compostos em função da temperatura, $R=10$ e $W/F=5,0g_{cat. min. (NI)^{-1}}$	158
F.8 Conversão dos Compostos em função da temperatura, $R=10$ e $W/F=4,0g_{cat. min. (NI)^{-1}}$	159
F.9 Conversão dos Compostos em função da temperatura, $R=10$ e $W/F=3,2g_{cat. min. (NI)^{-1}}$	159

## Lista de Tabelas

1.1	Propriedades físicas do etanol	04
1.2	Propriedades físicas do formaldeído	14
1.3	Propriedades físicas do acetaldeído	29
1.4	Propriedades físicas da acroleína	37
1.5	Propriedades físicas do ácido acrílico	44
2.1	Legenda da figura 2.1	65
2.2	Condições operacionais da instalação experimental	70
2.3	Condições operacionais do cromatógrafo à gás CG-3537-S	72
3.1	Condições de operação e produtos obtidos nos ensaios preliminares, $T=300-360^{\circ}\text{C}$	76
3.2	Temperatura média do leito catalítico $W/F=5,0\text{g}_{\text{cat.}}\cdot\text{min}(\text{NI})^{-1}$ e $R=10$	79
3.3	Valores das conversões $X$ obtidas nas condições $R=10$ e $W/F=5\text{g}_{\text{cat.}}\cdot\text{min}(\text{NI})^{-1}$ e a sua repetição $X_r$	80
3.4	Conversão média percentual do acetaldeído	85
3.5	Conversão média percentual do etanol para etileno	89
3.6	Conversão média percentual do acetaldeído para $\text{CO}_2$	93
3.7	Conversão média percentual do acetaldeído para formaldeído	97
3.8	Conversão média percentual do acetaldeído para acroleína	101
3.9	Conversão percentual do acetaldeído para compostos oxigenados não detectados	105
3.10	Valores das pressões parciais do acetaldeído, água e $\text{O}_2$ e da taxa de reação em cada condição experimental para $T=300^{\circ}\text{C}$ e $T=320^{\circ}\text{C}$	109
3.11	Valores das pressões parciais do acetaldeído, água e $\text{O}_2$ e da taxa de reação em cada condição experimental para $T=340^{\circ}\text{C}$ e $T=360^{\circ}\text{C}$	110
3.12	Parâmetros cinéticos, ajustados, da equação da taxa	111
B.1	Coefficientes dos polinômios de 2º grau para $X=f(W/F)$	143
B.2	Valores das derivadas da função para as condições experimentais estudadas	143

D.1	Valores dos coeficientes estequiométricos do oxigênio ( $v_{O_2}$ ) e da água ( $v_{água}$ ) para a reação global . T=300 e 320°C.	149
D.2	Valores dos coeficientes estequiométricos do oxigênio ( $v_{O_2}$ ) e da água ( $v_{água}$ ) para a reação global . T=340 e 360°C.	150
D.3	Valores médios dos coeficientes estequiométricos do oxigênio e da água e os desvios padrão, para a reação global.	151
D.4	Valores médios dos coeficientes das equações (D.5) e (D.6) e o coeficiente de correlação.	152

## Nomenclatura

cat	catalisador
dX	variação diferencial do reagente limite
d(W/F)	variação diferencial do tempo espacial modificado
f	função
g	fase gás
k	constante cinética
m	ordem com relação ao acetaldeído
n	ordem com relação ao oxigênio
$n_i$	número de moles da espécie i
$n_i^o$	número de moles inicial da espécie i
$p_i$	pressão parcial da espécie i
$p_i^o$	pressão parcial inicial da espécie i
$r_a$	taxa de consumo do reagente limite
$r^2$	fator de correlação
F	vazão de alimentação ar/etanol
$F_{\text{acet}}$	vazão de acetaldeído
F/W	tempo espacial modificado
H	entalpia
NI	Normal litro
R'	constante do gás ideal
R	Razão molar ar/etanol
T	temperatura
V	volume
X	conversão global do acetaldeído
X(2)	conversão do etanol para etileno
X(3)	conversão de acetaldeído para CO <sub>2</sub>

X(4)	conversão de acetaldeído para formaldeído
X(5)	conversão de acetaldeído para acroleína
X(6)	conversão de acetaldeído para compostos oxigenados não detectados
$X_{m\acute{e}dia}$	conversão média

### **Siglas**

CG	Cromatógrafo à gás
CG-CT	Cromatógrafo à gás com detetor de condutividade térmica
CG/MS	Cromatógrafo à gás acoplado ao espectro de massa

### **Subscritos**

acet	acetaldeído
acrol	acroleína
aq	aquoso
cat	catalisador
oxi	oxidado
red	reduzido
lin	linha
vap	vaporizador

### **Letras gregas**

$\phi$	diâmetro
$\sigma$	desvio padrão
$v_{O_2}$	coeficiente estequiométrico do oxigênio
$v_{\text{agua}}$	coeficiente estequiométrico da água
$\theta_{O_2}$	razão entre a $p^{\circ}_{O_2}$ e $p^{\circ}_{\text{acet}}$

$\theta_{\text{água}}$  razão entre a  $p^{\circ}_{\text{água}}$  e  $p^{\circ}_{\text{acet}}$   
 $\xi$  avanço da reação

## Resumo

A reação de oxidação parcial de etanol para a produção de aldeídos e compostos de condensação aldólica, sobre catalisador de Fe/Mo é estudada em um microrreator tubular de leito fixo, com o objetivo de verificar a distribuição de produtos nas condições estudadas, ou seja temperatura de 300 a 360°C, razão molar de 10 a 30 e tempo espacial modificado de 2,5 a 5,4g<sub>cat.</sub>min.(NI)<sup>-1</sup>. A conversão de etanol é total, formando, principalmente, acetaldeído e etileno em quantidades abaixo de 19% nas condições em que o trabalho foi realizado. Devido ao consumo total de etanol o acetaldeído é utilizado como reagente de referência por ser o composto intermediário para a produção de formaldeído, acroleína e outros produtos oxigenados, além do dióxido de carbono. A conversão de acetaldeído cresce com o aumento da temperatura atingindo 97% a 360°C. O consumo de acetaldeído é expresso por um modelo empírico, com ordens 0,5 e 1,0 em relação às pressões parciais de acetaldeído e de oxigênio, respectivamente. A água formada reduz a taxa de consumo do acetaldeído, porém com influência decrescente com o aumento da temperatura. Os parâmetros da equação da taxa de reação foram obtidos, à partir dos dados experimentais, bem como a dependência da taxa em relação a concentração de água no sistema.

**Palavras chaves:** acetaldeído, formaldeído, acroleína, ácido acrílico, catalisador de Fe-Mo, oxidação, condensação aldólica.

## Abstract

The partial oxidation reaction of ethanol for the production of aldehydes and compounds of aldol condensation, over catalyst of Fe-Mo it was studied in a fixed bed tubular microreactor. The reactor was operated in the conditions studied, that is, temperature range at 300 to 360°C, air ethanol molar ratio molar range of 10 to 30 and modified space time range of 2,5 to 5,4 g<sub>cat</sub>.min(NI)<sup>-1</sup>. The ethanol conversion is total, forming acetaldehyde and its secondary reaction products in the conditions in that the work was accomplished. Due to the total consumption of ethanol, the acetaldehyde was used as reference reactant. It is the intermediary reagent for the production of formaldehyde, acrolein and other oxygenated products, besides carbon dioxide and water. The acetaldehyde conversion increases with the increasing reaction temperatures, reaching 97% at 360°C. The consumption of acetaldehyde is expressed by an empirical reaction rate, with orders 0,5 and 1,0 in relation to the partial pressures of acetaldehyde and of oxygen, respectively. Water formed during the course of the reaction reduces the rate of consumption of the acetaldehyde, the effect decreases with the increasing temperatures. The Arrhenius parameters of the reaction rate were obtained from the experimental data, as well as the dependence of the rate on the concentration of water in the system.

## INTRODUÇÃO

O etanol é um dos mais importantes compostos orgânicos contendo oxigênio devido à versatilidade de atuar como intermediário para produção de outros produtos orgânicos, por esse motivo, nas regiões onde o etanol é produzido a partir de matéria-prima renovável, a alcoolquímica deveria ter maior destaque. O etanol além de ser usado como combustível ou aditivo produz acetaldeído, acetato de etila, éter etílico.

O acetaldeído é um composto altamente reativo e amplamente usado como intermediário na síntese de produtos orgânicos como ácido acético, formaldeído, acroleína, acetal, entre outros. A acroleína, por sua vez, pode ser oxidada produzindo ácido acrílico.

A oxidação parcial do etanol, sobre catalisador de Fe-Mo, para a produção de acetaldeído tem sido bastante estudada em temperaturas até 260°C que favorecem a alta seletividade para a formação do mesmo. Em temperaturas mais elevadas, em torno de 300°C, há formação de outros compostos como formaldeído e dióxido de carbono.

A produção de formaldeído e acetaldeído conforme informações registradas na patente brasileira de número PI 28403371 é a motivação para esse trabalho.

A revisão bibliográfica trata das propriedades, produção, usos e toxicologia dos reagentes e produtos envolvidos na reação como etanol, formaldeído, acetaldeído, acroleína e ácido acrílico. Informações básicas sobre o catalisador de Fe-Mo e outras referentes à influência da água sobre a taxa de reação de oxidações de álcoois, catalisadas por Fe-Mo, são encontradas na referida revisão. O método de coleta de dados, o tipo de reator indicado para realização desse trabalho e modelos de taxa de reação também são abordados nessa revisão.

A instalação experimental montada em escala de laboratório é discutida com o auxílio de fluxogramas e desenhos no item Materiais e Métodos onde também são apresentados os

materias utilizados e as características do sistema analítico empregado bem como, as condições experimentais escolhidas para a realização desse trabalho.

A reação de oxidação do etanol, foi realizada em um microrreator tubular de leito fixo, na faixa de temperatura de 300 a 360°C processando uma mistura de etanol em fase vapor e ar atmosférico sobre partículas de catalisador sólido, constituído por óxidos de ferro e molibdênio diluído em material inerte. O catalisador utilizado é o comercial, o mesmo da referida patente, empregado no Processo Formox de produção de formaldeído à partir do metanol. As demais condições operacionais são as razões molares (R) ar/etanol iguais a 10, 20 e 30 e tempos espaciais modificados (W/F) na faixa de 2,5 a 5,4g<sub>cat.</sub>.min.(NI)<sup>-1</sup>.

No capítulo denominado Resultados e Discussão apresentamos os resultados dos ensaios preliminares, dos testes de isothermicidade do leito catalítico e da estabilidade do catalisador. As conversões obtidas para o acetaldeído e demais componentes do sistema como etileno, dióxido de carbono formaldeído e acroleína são discutidos. O modelo da taxa de reação é proposto e discutido, em termos de consumo de acetaldeído, assim como os valores dos parâmetros cinéticos encontrados.

As conclusões obtidas e as sugestões propostas para trabalhos futuros finalizam esse estudo.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nessa revisão é feita uma breve explanação de alguns tópicos necessários à compreensão do trabalho realizado. Iniciando-se com a descrição dos principais compostos orgânicos envolvidos na oxidação do etanol (etanol, formaldeído, acetaldeído, acroleína e ácido acrílico) bem como as suas reações características para melhor compreender o comportamento dessa complexa mistura reacional. Um rápido relato da produção, usos e aspectos toxicológicos do formaldeído, acetaldeído, acroleína e ácido acrílico é feita nesta revisão.

Também é abordado a utilização de catalisadores a base de óxidos metálicos envolvidos nas reações com etanol, acetaldeído e acroleína, especial atenção é dada ao catalisador de óxido de ferro e molibdênio, utilizado nesse estudo. São apresentados ainda, aspectos relacionados à preparação do catalisador de Fe-Mo, função dos componentes do catalisador na reação, mecanismo de oxidação/redução e desativação do catalisador; assim como é discutida a influência da água na reação de oxidação.

A coleta de dados cinéticos em reator de leito fixo é analisada com atenção às influências dos parâmetros como tamanho de partícula, tamanho do reator, gradientes de temperatura. A interpretação de dados cinéticos é apresentada para o caso de reator tubular. Finalizando apresenta-se os tipos de modelos utilizados para modelar a taxa da reação.

### 1.1 ETANOL

Etanol tem sido descrito como um dos mais importantes compostos orgânicos sintéticos contendo oxigênio, porque é o único que apresenta uma combinação de propriedades como: solvente, germicida, anticoagulante, combustível e, principalmente, devido a versatilidade de

atuar como intermediário para produção de outros compostos orgânicos.

### 1.1.1 Propriedades Físicas

Sob condições normais o etanol é um líquido volátil, inflamável e incolor. As propriedades físicas e químicas dependem do grupo hidroxila. Este grupo concede polaridade à molécula e também dá origem às ligações de hidrogênio intermolecular. Estas duas propriedades explicam as diferenças entre os compostos de álcoois de baixo peso molecular e os hidrocarbonetos de peso molecular equivalente.

Estudos em espectros de infra-vermelho mostraram que, no estado líquido, as ligações de hidrogênio são formadas pela atração hidrogênio de uma hidroxila com o oxigênio da outra molécula. O efeito dessas ligações é fazer com que o álcool líquido esteja altamente dimerizado.

Este comportamento é análogo ao da água, na qual, entretanto, as ligações são mais fortes e parecem existir em mais de duas moléculas. No estado vapor o etanol é um monômero [SHERMAN e KAVASMANECK,1976].

Na Tabela 1.1 podem ser vistas algumas propriedades físicas do etanol.

**TABELA 1.1.** Propriedades Físicas do Etanol.

<b>Propriedade</b>	<b>Valores</b>
Ponto Normal de Ebulição, (K)	351,4**
Entalpia Padrão de Formação, (298,2K) J/mol	-2,35E(+5)**
Energia de Gibbs, (298,2K e 1 atm) J/mol	-1,684E(+5)**
Limite Inferior de Inflamabilidade, % vol	4,3*
Limite Superior de Inflamabilidade, % vol	19,0*

Fonte: \* [SHERMAN e KAVASMANECK,1976] \*\* [REID et al,1988].

### 1.1.2 Propriedades Químicas

A química do álcool etílico deve-se, principalmente, ao grupo hidroxila que participa de reações de esterificação, desidratação, desidrogenação, adição e oxidação.

#### a) Esterificação:

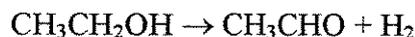
Ésteres são formados pela reação de etanol com ácidos orgânicos ou inorgânicos, anidridos ácidos e haletos ácidos.

Ésteres orgânicos são formados pela eliminação da água entre um álcool e um ácido orgânico, geralmente por reações catalisadas por ácidos inorgânicos. A reação é reversível e alcança o equilíbrio, vagarosamente.



Álcool etílico também reage com anidrido ácido e haletos ácidos para formar o éster correspondente.

A conversão direta de álcool etílico à acetato de etila é alcançada via acetaldeído e posterior condensação (Reação de Tishchenko), utilizando um alcoolato como catalisador.



Outro catalisador utilizado na obtenção de acetato de etila é o óxido de cobre com 0,1-0,2% de tório a 350°C [SHERMAN e KAVASMANECK, 1976].

#### b) Desidratação:

A desidratação, especialmente de álcoois, é uma das mais antigas reações catalíticas estudadas.

A grande maioria dos compostos orgânicos sozinhos ou em mistura com outras substâncias tem sido desidratadas na presença de diferentes catalisadores [THOMAS, 1970]. Os catalisadores que promovem a desidratação tem forte caráter ácido [McCABE e

MITCHELL,1984].

Álcool etílico pode ser desidratado para formar etileno ou éter etílico [ARAI et al,1967], segundo as reações:



Geralmente ambos, etileno e éter etílico, são formados com a mesma extensão mas as condições podem ser alteradas a favor de uma ou outra reação.

Um catalisador muito utilizado na desidratação do etanol é a alumina. Segundo ARAI (1967), forma-se, sobre a superfície do catalisador, um intermediário etóxido que é o responsável pela produção do etileno ou do éter etílico. Grandes quantidades de etóxido na superfície da alumina favorecem a formação de éter etílico. A temperatura também influencia o produto a ser formado, temperaturas menores que 135°C favorecem a formação do éter etílico, enquanto que temperaturas maiores que 135°C, a formação do etileno é favorecido [KNÖZINGER e KÖHNE,1966; ARAI,1967].

Um estudo sobre a desidratação do etanol à éter etílico sobre alumina foi realizado na faixa de temperatura de 212 a 232°C, acima de 232°C ocorre também a formação de etileno. A conversão de etanol variou de 4,5% até 32,4% em função da temperatura e do tempo espacial [GOMEZ COBO,1985].

O etanol também pode ser desidratado na presença de zeólita H-ZSM-5. Para uma temperatura de 250°C a conversão é de 100% obtendo-se como produto principal o etileno. À medida que a temperatura aumenta ocorre um decréscimo na formação do mesmo [SCHULZ e BANDERMANN,1994].

Catalisadores de W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e W/ZrO<sub>2</sub> foram empregados para o estudo de reações de oxidação do etanol na faixa de temperatura de 100 a 420 °C. Os principais produtos obtidos foram éter etílico (T=220°C) e etileno (T=320°C). O rendimento de etileno aumenta rapidamente até 330°C e decresce em seguida enquanto ocorre um aumento de acetaldeído, CO e CO<sub>2</sub>

[McCABE e MITCHELL,1984].

Etileno também pode ser obtido por desidratação de etanol em atmosfera de argônio e a 25°C, utilizando um fotocatalisador de TiSe<sub>2</sub> com 5% em massa de Pt [ISEDA et al, 1993].

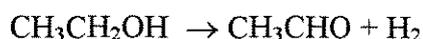
A ação catalítica do W foi pesquisada e verificou-se que a 162°C ocorre a desidrogenação do etanol, bem como a sua desidratação, através da formação de um intermediário etoxi [KO e MADIX,1982].

O catalisador V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> produz etileno a partir do etanol em temperaturas maiores que 330°C [OYAMA e SOMORJAI,1990].

c) Desidrogenação:

A desidrogenação catalítica de álcoois primários e secundários leva à formação de aldeídos e cetonas [THOMAS,1970].

A desidrogenação do álcool etílico para formar acetaldeído é uma reação de equilíbrio complexa. Sob certas condições permite a obtenção de acetaldeído e de subprodutos como hidroxibutiraldeído, acetato de etila e produtos de hidrogenação [CHURCH e JOSHI,1951].



A desidrogenação do álcool etílico para formar acetaldeído pode ser realizada em fase vapor sobre vários catalisadores entre eles alumina, Cu, Fe, Co, Ni, Mn e Sn [CHURCH e JOSHI,1951; SHERMAN e KAVASMANECK,1976].

O etanol pode ser desidrogenado em reação catalisada por  $\gamma$ - alumina produzindo metano, etileno, acetaldeído, acetato de etila [KIEFFER et al,1982]. Com tungstênio como catalisador produz acetaldeído e hidrogênio [KO e MADIX,1982].

Trióxido de molibdênio pode desidrogenar o etanol produzindo éter etílico, com seletividade em torno de 70% , e acetaldeído. Verificou-se que esta reação é sensível à estrutura do catalisador [TATIBOUËT e GERMAIN,1981].

O cobre é um catalisador muito utilizado e pode ser combinado com outros materiais

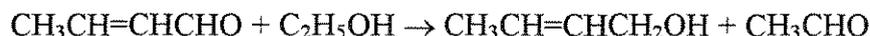
catalíticos. Para uma mistura de catalisador contendo nitrato de cobre com 5% de óxido de cobalto e 2% de óxido de cromo e trabalhando à temperatura de 275°C o rendimento máximo obtido, para a desidrogenação do etanol, foi de 88% para acetaldeído e 9,6% para acetato de etila com uma conversão de etanol de 93% [CHURCH e JOSHI, 1951].

O mecanismo de desidrogenação do etanol foi estudado para o catalisador de CuO acrescidos de CoO e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As condições de processo foram: temperatura na faixa de 225 a 285°C, pressão de 1 a 10 atm e W/F de 0,2 a 1,6g<sub>cat</sub>.h(mol<sub>etanol</sub>)<sup>-1</sup>. Os parâmetros cinéticos e de adsorção foram determinados por regressão linear [FRANCKERTS e FROMENT, 1964] ou por regressão não linear [PETERSON e LAPIDUS, 1966]. Um estudo semelhante foi realizado por PELOSO e colaboradores (1979) nas condições descritas acima e com uma velocidade espacial variando de 1,5-7,5 h<sup>-1</sup>.

Butadieno pode ser obtido à partir do etanol utilizando como catalisador Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:ZnO (60:40), à partir da hidrogenação seletiva do crotonaldeído pelo etanol ou pela reação direta com H<sub>2</sub> produzido pela desidrogenação de etanol. Segundo os autores da pesquisa a primeira maneira é mais viável do ponto de vista termodinâmico [BHATTACHARYYA e SANYAL, 1967].



crotonaldeído



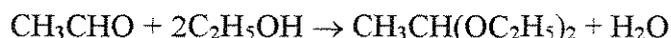
álcool crotilico



butadieno

#### d) Reações de Adição:

Álcoois podem sofrer reações de adição com aldeídos resultando em acetais. Etanol e acetaldeído podem produzir 1,1-dietoxietano (acetal).



Alguns pesquisadores investigaram esta reação na presença de complexos de rutênio e verificaram a formação de pequenas quantidades de acetal além do acetaldeído produzido pela oxidação do etanol [GAGNÉ e MARKS,1984].

Esta reação também pode ser catalisada por complexos de paládio em atmosfera de argônio a 40°C, após 90 min de reação a conversão de acetaldeído para acetal é maior que 90%. A mesma reação em atmosfera de oxigênio na faixa de temperatura de 30-50°C e na pressão de 0,1MPa também produz acetal em pequenas quantidades (2-5%). A taxa de formação do acetal aumenta rapidamente com o aumento do teor de acetaldeído na mistura reacional [STARCHEVSKII et al, 1996].

A conversão catalítica de etanol sobre catalisador de carbono para temperaturas da ordem de 50 a 360°C e pressão atmosférica leva à formação de acetal através de uma reação secundária entre etanol e acetaldeído sobre os centros ativos ácidos localizados na superfície externa do catalisador [SZYMÁNSKI et al, 1994].

Acetal pode ser obtido através da oxidação do etanol com fotocatalisadores. O fotocatalisador TiSe<sub>2</sub> com 5% em massa de Pt é utilizado para oxidar o etanol a acetaldeído em uma temperatura em torno de 25°C. O acetaldeído formado produz acetal com uma conversão em torno de 10%, sendo que a Pt contribui muito para esse resultado [ISEDA et al, 1993].

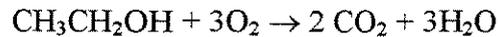
Óxido de nióbio suportado em sílica irradiado por radiação ultra-violeta e sob atmosfera de O<sub>2</sub> leva a produção seletiva de 1,1-dietoxietano. Para uma conversão de acetaldeído de 12% a seletividade para o acetal é de 92% [TANAKA et al, 1994].

#### e) Reações de Oxidação:

O etanol pode ser oxidado em fase líquida ou vapor utilizando oxigênio puro ou ar, e diversos catalisadores (Cu, Fe, Mo, Co, Pt, Pd, Ag, Mn) suportados ou não. Em função das condições de operação e do tipo de catalisador empregado, muitos produtos e subprodutos são detectados (por exemplo: acetaldeído, ácido acético, formaldeído, CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>O). A oxidação do etanol pode ser total ou parcial.

### e.1) Oxidação Total do Etanol:

A oxidação total do etanol pode ser vista na equação abaixo



A química da oxidação e pirólise do etanol em fase gás, na ausência de catalisador sólido, tem sido muito estudada e vários modelos tem sido propostos [NORTON e DRYER,1992]. Em temperaturas próximas a 830°C obtém-se principalmente CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O além de CO, H<sub>2</sub>, etileno e acetaldeído [NORTON e DRYER, 1992].

Na oxidação total do etanol, utiliza-se, normalmente, catalisadores metálicos como Pt, Pd, Rh e Ag, suportados em sílica, alumina, zircônia ou titânia, estes catalisadores produzem CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O como produtos principais [McCABE e MITCHELL,1984; YU YAO,1984; GONZALEZ,1985; NAGAI e GONZALEZ,1985; ZHOU e AKGERMAN,1995]. A oxidação completa do etanol pode ser obtida utilizando CuO suportado como catalisador tendo como produto intermediário o acetaldeído que é oxidado em reações consecutivas [ISMAGILOV et al, 1983].

A oxidação de etanol sobre zeólita do tipo HZSM-5 em temperaturas acima de 500°C produz grandes quantidades de CO<sub>2</sub> [SCHULZ e BANDERMAN,1994].

### e.2) Oxidação Parcial do Etanol:

Na oxidação parcial, o principal produto a ser obtido é o acetaldeído que poderá ser oxidado, posteriormente, a ácido acético.

O catalisador de paládio suportado em alumina, mostra-se promissor na oxidação de etanol à ácido acético, na faixa de temperatura de 150-165°C [SANTANA, 1988].

O catalisador de cobre oxidado é eficaz na oxidação parcial do etanol para a produção de acetaldeído a 360°C. Pode ser utilizado como catalisador mássico [MOURA, 1984] ou suportado sobre zeólitas do tipo Y [TSURUYA et al,1985] ou alumina [YU YAO, 1984; McCABE e MITCHELL, 1983].

O cobalto suportado em zeólitas do tipo Y apresenta boa seletividade na produção de acetaldeído [TSURUYA et al, 1985].

Catalisadores metálicos como Pt, Pd, Rh e Ag permitem a formação de acetaldeído como produto secundário da oxidação completa do etanol [YU YAO, 1984; GONZALEZ, 1985; NAGAI e GONZALEZ, 1985]. Entre esses catalisadores, a prata é o que apresentou os melhores resultados na conversão de álcool em aldeídos e cetonas [McCABE e MITCHELL, 1984; YU YAO, 1984]. Utilizando a platina suportada em sílica pode haver a formação de éter etílico devido a reação do etanol com perda de água. A platina suportada em óxido de titânio também pode produzir acetaldeído e CO<sub>2</sub>, assumindo-se que ocorre uma adsorção dissociativa do O<sub>2</sub> e acetaldeído [ZHOU e AKGERMAN, 1995].

A oxidação do etanol para acetaldeído com alta seletividade (96-99%), foi estudada sobre catalisador de MoO<sub>3</sub> e verificou-se que essa reação não é influenciada pela estrutura do catalisador [TATIBOUËT e GERMAIN, 1981].

Catalisador de Sn-Mo também pode ser utilizado para a produção de acetaldeído e ácido acético. Em baixas temperaturas (140°C) produz-se grande quantidade de acetaldeído. Aumentando-se a temperatura (220-260°C) obtém-se acetaldeído, ácido acético, CO<sub>2</sub> e etileno [BAGIEV et al, 1992; ALLAKHVERDOVA et al, 1992a].

A oxidação de álcoois alifáticos sobre catalisador de óxidos de Sn-Mo leva à formação de produtos de condensação aldólica, que alcançam um valor máximo entre 210 e 230°C [BAGIEV et al, 1993].

A adição de promotores como Ce sobre catalisador de Mo acelera a reação de oxidação de acetaldeído a ácido acético. Outros promotores também foram utilizados como: La, Pr, Nd, Eu e Gd [ALLAKHVERDOVA et al, 1992b].

Cromo oxidado, suportado em alumina, catalisa a produção de acetaldeído [ZHOU e AKGERMAN, 1995]. Cromo suportado em sílica também catalisa a produção de acetaldeído, além de ácido acético e acetato de etila [PARLITZ et al, 1985]. Etanol parcialmente oxidado sobre alumina também produz acetaldeído [KIEFER et al, 1982].

Óxido de tântalo apresenta boa seletividade para a formação de acetaldeído. Para uma temperatura de 300°C e com uma conversão maior que 90% a seletividade pode ficar em torno de 90% [LEGENBRE e CORNET,1972].

O sistema óxido de vanádio/sílica tem produzido, na oxidação parcial do etanol, acetaldeído e produtos de desidrogenação [RICHTER et al, 1981]. A oxidação de etanol para acetaldeído sobre catalisador de  $V_2O_5/SiO_2$  foi pesquisada nas temperaturas de 130 à 430°C . Para temperaturas até 320°C acetaldeído foi o produto principal. Ácido acético pode ser produzido acima de 280°C e o aparecimento de CO e  $CO_2$  ocorre para temperaturas acima de 430°C. Traços de  $CH_4$  também foram detectados nessa temperatura [OYAMA e SOMORJAI, 1990].

A oxidação de etanol em fase vapor sobre o catalisador VMgO na temperatura de 180 a 240°C foi investigada e verificou-se que acetaldeído é obtido com seletividade maior que 90%. Na temperatura de 220°C a seletividade é de 100%. Etileno e  $CO_2$  foram detectados acima de 220°C. Metano e CO não foram detectados [GOMEZ et al, 1997].

O catalisador  $H_3PMo_{12}O_{40}$ -polissulfone pode ser utilizado para oxidar etanol. Em baixas temperaturas o acetaldeído é produzido com alta seletividade, por exemplo: para um conversão de etanol de 20% a seletividade para acetaldeído é de 95% para uma temperatura de reação de 160°C [SONG et al,1993].

O catalisador  $LaNiO_3$  também catalisa a oxidação parcial do etanol. Na faixa de 200 a 300°C acetaldeído é produzido com alta seletividade, entre 400 e 500°C etileno aparece em pequenas quantidades e acima de 550°C ocorre a formação de  $CO_2$  [LING et al, 1996].

Etanol também pode ser oxidado na ausência de catalisadores. Os produtos obtidos são acetaldeído e  $CO_2$ . Para temperaturas menores que 250°C a conversão é menor que 10% enquanto para temperaturas maiores que 400°C o rendimento é maior que 90%. A razão molar oxigênio/etanol é igual a 11 [RAJESH e OZKAN,1993].

Oxidação de misturas etanol/metanol (1:1) sem catalisador também resultam em alta conversão (76%) para temperaturas em torno de 400°C. A razão molar oxigênio/ mistura é igual a 13 [RAJESH e OZKAN,1993].

### 1.1.3 Oxidação do Etanol sobre catalisador de Fe-Mo

Muitas pesquisas tem sido realizadas sobre a oxidação parcial do etanol para acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo.

A cinética da oxidação do etanol sobre catalisador de Fe-Mo foi estudada na faixa de 180 a 240°C. Para temperaturas até 220°C acetaldeído é o único produto obtido, acima desta ácido acético foi observado em pequenas quantidades [EVMENENKO et al, 1970]. Outro estudo foi realizado nessa faixa de temperatura observando-se rendimento total para acetaldeído. Acima de 240°C foi detectada a presença de CO<sub>2</sub> e formaldeído. A taxa da reação foi obtida utilizando o modelo de reação tipo Temkin [McGREAVY et al, 1988; MACIEL e DOMINGUES,1992].

O acetaldeído pode ser obtido, com alta seletividade, através da oxidação do etanol sobre catalisador de Fe-Mo em temperaturas em torno de 260°C [D'AVILLA et al,1984b; MACIEL,1985; MACIEL e DOMINGUES,1992; MACIEL et al,1993; COSTA,1995]. A oxidação do etanol sobre catalisador de Fe-Mo foi estudada na faixa de temperatura de 200 a 320°C, obtendo-se uma conversão máxima de etanol de 27% e com 100% de seletividade para acetaldeído. Acima de 300°C ocorre a formação de ácido acético. A taxa da reação foi obtida assumindo o mecanismo redox, onde a etapa determinante é a reoxidação do catalisador [SHIHARI e VISWANATH,1982].

Etanol pode ser oxidado à formaldeído em presença de catalisador de Fe-Mo, em uma faixa de temperatura de 280-370°C. Para temperatura de 300°C obtém-se conversões de etanol em torno de 100%. A seletividade para a formação de formaldeído é de aproximadamente 66%, para acetaldeído de 26% e para dióxido de carbono de 8% [D'AVILLA,1984a].

## 1.2 FORMALDEÍDO

O formaldeído, formol ou metanal (HCHO) é o primeiro aldeído da série de aldeídos alifáticos e constitui um dos mais importantes reagentes químicos.

Foi descoberto em 1859 quando Butlerov hidrolisou acetato de metila e percebeu o odor

característico da solução resultante. Em 1867, Hofmann preparou formaldeído passando vapor de metanol e ar sobre uma espiral de platina aquecida.

A produção industrial de formaldeído começou, provavelmente, em 1882 quando Tollens descobriu um método para controle da relação metanol-ar que afeta o rendimento da reação. Em 1866, Loen substituiu o catalisador de platina por uma tela de cobre que apresenta maior eficiência (REUSS et al,1991).

Devido ao seu baixo custo, alta pureza e variedade de reações em que participa, o formaldeído tornou-se um importante composto para a indústria química.

### 1.2.1 Propriedades Físicas

À temperatura ambiente, o formaldeído puro é um gás incolor, com odor característico irritante e pungente. Algumas das suas propriedades estão resumidas na Tabela 1.2.

**TABELA 1.2** Propriedades Físicas do Formaldeído

<b>Propriedade</b>	<b>Valores</b>
Ponto Normal de Ebulição, (K)	254,0**
Entalpia Padrão de Formação, (298,2K) J/mol	-1,16E(+5)**
Energia de Gibbs, (298,2K e 1 atm) J/mol	-1,10E(+5)**
Limite Inferior de Inflamabilidade, % vol	7,0*
Limite Superior de Inflamabilidade, % vol	73,0*

Fonte: \* [REUSS et al,1991] \*\* [REID et al,1988]

O formaldeído gasoso é moderadamente solúvel em solventes não polares, como éter etílico, clorofórmio e tolueno, à temperatura ambiente [BLEIDT,1971]. Em baixas temperaturas é fortemente solúvel em água, álcoois e outros solventes polares. O calor de solução em água e álcoois alifáticos é aproximadamente  $63 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [GERBERICH et al,1980; REUSS et al,1991].

A reação de hidratação do formaldeído com água é muito rápida, é de 1ª ordem e a constante de taxa à 22°C é  $9,8 \text{ s}^{-1}$  [GERBERICH et al,1980].

Formaldeído é produzido e vendido como solução aquosa, chamada formalina, contendo quantidades variáveis de formaldeído e metanol. Essas soluções são misturas de metileno glicol [(CH<sub>2</sub>(OH))<sub>2</sub>], polioximetileno glicol e hemiformal desses glicóis.

Comercialmente as soluções de formaldeído são claras e permanecem estáveis acima de 16°C. São facilmente obtidas pela dissolução de formaldeído, altamente concentrado, no álcool desejado.

### 1.2.2 Propriedades Químicas

Formaldeído é conhecido pela sua reatividade e versatilidade como intermediário de reações. Pode ser utilizado na forma de monômero anidro, soluções, polímeros ou derivados de formaldeído.

O monômero não está disponível comercialmente em grande escala. O gás puro e anidro é relativamente estável entre 80-100°C, mas polimeriza em temperaturas baixas.

Traços de impurezas polares como ácidos, álcalis e água aceleram muito a polimerização [WALKER,1975].

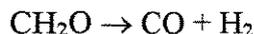
Entre as reações que o formaldeído participa destacamos a sua decomposição, oxidação, redução, óxido-redução e condensação.

Decomposição:

Exceto pela sua tendência de formar polímeros, o formaldeído possui grande estabilidade química, porém decompõem-se lentamente na temperatura entre 150-350°C produzindo metanol e CO [CALVERT e STEACIE,1951; WALKER,1975], conforme a reação:



Em temperaturas superiores a 350°C sua decomposição produz CO e H<sub>2</sub> [WALKER,1975; REUSS et al,1991].



Abaixo de 300°C a taxa de decomposição não catalisada é extremamente lenta. Traços de oxigênio induzem lentamente a decomposição do formaldeído nessa temperatura.

Catalisadores têm considerável influência na taxa e na natureza da decomposição do formaldeído. Na presença de Pt, finamente dividida, a decomposição inicia-se a 150°C, enquanto Cu não tem efeito algum abaixo de 500°C [WALKER,1975].

O catalisador de Pt catalisa a decomposição do formaldeído para formar CO e H<sub>2</sub> em temperaturas de aproximadamente 230°C [McCABE e McCREADY,1984; McCABE e MITCHELL,1988].

Metais como Pt, Cu, Cr e alumina também catalisam a formação de metanol, formato de metila, ácido fórmico, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> [WALKER,1975; REUSS et al,1991].

Oxidação:

Formaldeído no estado gasoso ou em solução pode ser oxidado para formar ácido fórmico e, em condições mais severas, CO<sub>2</sub> e água. Monóxido de carbono também aparece entre os produtos de oxidação. A oxidação térmica do formaldeído gasoso ocorre conforme a equação abaixo [McCABE e McCREADY,1984]:



A taxa de oxidação depende da concentração do formaldeído mas quase independe da concentração de oxigênio. Estudos cinéticos mostram que em determinadas condições, onde a reação é homogênea, na faixa de 325-375°C as reações (1.1) e (1.2) ocorrem ao mesmo tempo, mas a taxa da reação (1.2) é maior [WALKER,1975 p.210].

A reação de oxidação é, evidentemente, uma reação em cadeia na qual HO<sub>2</sub> e CHO são radicais envolvidos além de peróxidos intermediários [WALKER,1975].

A taxa de oxidação térmica depende da natureza da superfície do reator e da razão

superfície/volume, entretanto, esses fatores não mostram nenhum efeito pronunciado na decomposição térmica quando o oxigênio está ausente [WALKER,1975].

A oxidação catalítica do formaldeído em catalisador de Ag apresenta dois regimes cinéticos:

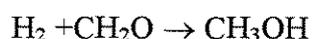
- Regime em baixa temperatura (277°C): com baixa conversão que aumenta com a temperatura, produzindo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

- Regime em alta temperatura (>350°C): com alta conversão que praticamente independe da temperatura e onde os produtos encontrados são H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO e CO<sub>2</sub> [McCABE e McCREADY, 1984].

Soluções de formaldeído não reagem com oxigênio puro ou do ar até 100°C, no entanto na presença de uma esponja de Pt a oxidação ocorre na temperatura ambiente com a formação de CO<sub>2</sub> [WALKER,1975].

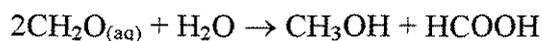
Redução:

Formaldeído é facilmente reduzido formando metanol na presença de catalisador metálico ou óxidos metálicos [REUSS et al,1991].



Reação de Canizzaro:

Envolve a redução de uma molécula de formaldeído com a oxidação da outra.

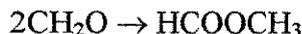


Os catalisadores normalmente usados são os básicos (temperatura ambiente), os ácidos também podem ser utilizados mas com aquecimento [REUSS et al 1991].

Reações de Tischenko:

O formaldeído sobre catalisador a base de metilato de magnésio ou alumínio produz formato de metila [WALKER,1975], da mesma forma essa reação pode ocorrer sobre catalisador

de cobre [MIYAZAKI,1967; AI,1983].

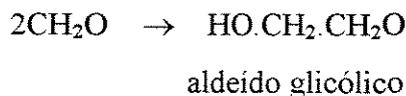


Outros catalisadores como óxido de Pb e Fe podem produzir formato de metila na ausência de oxigênio [AI,1983].

Misturas contendo formaldeído, vapor de água e oxigênio, podem ser catalisadas por óxidos de Sn, Fe, Ti e V produzindo formato de metila e subprodutos como metanol, ácido fórmico, CO e CO<sub>2</sub> [AI,1983].

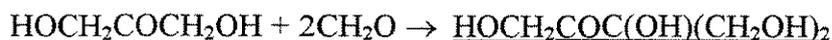
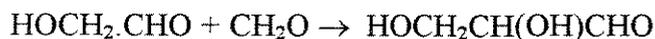
Condensação Aldólica:

a) Com o próprio formaldeído: embora a molécula de formaldeído não possua hidrogênio na posição  $\alpha$  e por esse motivo não possa realizar uma condensação aldólica tradicional, hidroxialdeídos, hidroxicetonas e açúcares podem ser obtidos por uma reação semelhante à condensação aldólica.



A reação de condensação aldólica pode ser catalisada por hidróxidos de metais alcalinos terrosos e hidróxidos metálicos (Sn, Pb) [WALKER,1975].

É uma reação auto catalítica na qual a formação lenta do aldeído glicólico é seguida por reações rápidas:



O bishidroimetilacetol ( sublinhado) na equação acima age como catalisador do processo.

b) com outros compostos: a condensação com vários compostos produz derivados de metilol (-CH<sub>2</sub>OCH) e de metileno (=CH<sub>2</sub>). São em geral reações reversíveis [WALKER,1975].

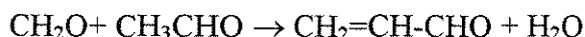
Derivados de metilol são produzidos, geralmente, em condições alcalinas ou neutras e os derivados de metileno em condições ácidas e em fase vapor [WALKER, 1975; GERBERICH et al 1980].

Na presença de álcalis, aldeídos e cetonas que contenham hidrogênio do carbono α, sofrem condensação aldólica com formaldeído. Por exemplo:

b.1) a condensação aldólica com acetaldeído produz pentaeritritol [GERBERICH et al,1980].

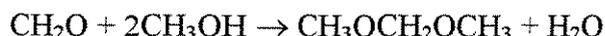


b.2) a condensação aldólica com acetaldeído em fase vapor a 300°C na presença de alumina ativada ou acetato de chumbo/sílica forma acroleína [WALKER,1975].



A condensação aldólica do formaldeído com acetaldeído sobre catalisador de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e temperaturas até 240°C produz acroleína como produto principal e CO e CO<sub>2</sub> como produtos secundários, já a condensação aldólica do formaldeído com ácido acético sobre o mesmo catalisador, produz ácido acrílico com rendimento de 70% em temperaturas em torno de 350°C [AI,1987]

Na presença de catalisador ácido e em fase líquida o formaldeído e álcoois produzem formais. Exemplo: produção de dimetoximetano e água [GERBERICH et al,1980]



Polimerização:

Essa propriedade de formar produtos resinosos é uma das características mais úteis do formaldeído, sendo utilizada na produção de resinas sintéticas.

Sob condições adequadas, as moléculas de muitos compostos são ligadas através dos

grupos metilênicos quando sujeitos à ação do formaldeído. Resinas fenol-formaldeído e uréia-formaldeído são resinas deste tipo [WALKER,1975].

Dois mecanismos distintos estão, provavelmente, envolvidos na reação de polimerização.

(1) policondensação de derivados de metilol ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ).

(2) polimerização da dupla ligação de compostos metilênicos ( $=\text{CH}_2$ ).

Normalmente, a polimerização ocorre por um ou outro mecanismo mas, podem haver reações onde os dois mecanismos tomam parte. A resina uréia-formaldeído, por exemplo, é obtida pela policondensação de metilol-uréia podendo envolver a formação de metileno-uréia [WALKER,1975; GERBERICH et al, 1978].

Resinas termoplásticas e termofixas podem ser produzidas usando a mesma matéria-prima, variando apenas a quantidade de formaldeído, as condições do catalisador e a temperatura de trabalho [WALKER,1975].

Muitos compostos orgânicos como aminas, amidas, fenóis e hidrocarbonetos podem formar resinas com formaldeído [WALKER,1975].

### 1.2.3 Produção

O formaldeído pode ser produzido industrialmente a partir do metanol através de três processos:

- Oxidação parcial e desidrogenação com ar na presença de Ag, vapor e excesso de metanol a  $680-720^\circ\text{C}$  com conversão de 97-98% (Processo BASF).
- Oxidação parcial e desidrogenação em ar em presença de Ag cristalina ou tela, vapor e excesso de metanol a  $600-650^\circ\text{C}$  com conversão inicial de 77-87%, o produto obtido é destilado e o metanol não convertido é reciclado.
- Oxidação em excesso de ar na presença de catalisador de Fe-Mo-V a  $250-400^\circ\text{C}$  com conversão de 98-99%.

Processos para a conversão de propano, butano, etileno, propileno, butileno ou éteres em formaldeído não tem importância econômica [GERBERICH et al,1980].

Processos que empregam a hidrogenação parcial de CO ou a oxidação de metano não competem com a conversão do metanol devido ao baixo rendimento [GERBERICH et al,1980].

### 1.2.3.1 Processo com catalisador de Prata

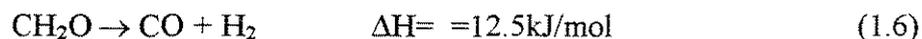
A produção de formaldeído sobre catalisador de prata, geralmente é realizado a pressão atmosférica, temperatura na faixa de 600-720°C e tempo de contato de aproximadamente 0,01 segundos [SATTERFIELD,1980]. A temperatura da reação depende do excesso de metanol usado na mistura metanol-ar. A composição da mistura deve levar em consideração os limites de explosividade.

A quantidade de ar utilizada é determinada também pela qualidade catalítica da superfície do catalisador de prata [GERBERICH et al,1980].

Abaixo podemos observar as principais reações que ocorrem durante a conversão do metanol a formaldeído [CHAUVEL,1973; GERBERICH et al,1980].



A extensão com que cada reação ocorre depende das condições operacionais do processo. Reações secundárias também podem ocorrer:



Outros subprodutos podem ser formados como o formato de metila, o metano e o ácido fórmico.

A reação de desidrogenação é endotérmica (1.3) e altamente dependente da temperatura, assim a conversão aumenta de 50% a  $T=400^{\circ}\text{C}$  até 90% a  $T=500^{\circ}\text{C}$  e 99% a  $700^{\circ}\text{C}$ .

Estudos cinéticos revelaram que a reação (1.3) é de 1ª ordem [REUSS et al,1991]. Segundo alguns estudos realizados [SATTERFIELD,1980] o oxigênio é adsorvido na superfície da prata metálica e sobre o oxigênio adsorvido ocorre a adsorção do metanol. Portanto o grau de cobertura é importante na seletividade do catalisador.

A taxa de formação de formaldeído é função da concentração de oxigênio e do tempo de residência do oxigênio sobre a superfície do catalisador:

$$dC_F/dt = kC_O$$

onde:  $C_F$ : concentração de formaldeído [ $\text{mol.l}^{-1}$ ]

$C_O$ : concentração de oxigênio [ $\text{mol.l}^{-1}$ ]

$k$ : taxa específica [ $\text{t}^{-1}$ ]

$t$ : tempo

A síntese do formaldeído sobre o catalisador de prata é realizada sob condições estritamente adiabáticas [SATTERFIELD,C.N. 1980; REUSS et al, 1991].

O oxigênio, no processo ar, é dividido entre a reação exotérmica (1.4) e em menor extensão entre as reações secundárias (1.7) e (1.8).

Assim, a quantidade de ar controla a temperatura da reação e a extensão com que as reações endotérmicas (1.3) e (1.6) ocorrem.

Os produtos da reação devem ser resfriados rapidamente para minimizar a decomposição do formaldeído em CO e  $\text{H}_2$  [SATTERFIELD,1980].

Outro fato importante que afeta o rendimento e a conversão do metanol na produção do formaldeído, ao lado da temperatura é a adição de materiais inertes ao reagente. A água é o principal agente adicionado ao metanol e o nitrogênio é adicionado ao ar para diluir a mistura

reagente metanol/oxigênio. A adição tanto de água como nitrogênio reduz a temperatura do processo e conseqüentemente diminui a ocorrência de reações indesejáveis {WALKER,1975; REUSS et al,1991}.

O catalisador tem um tempo de vida útil de 3-8 meses e pode ser recuperado. É facilmente envenenado com traços de metal de transição e enxofre [GERBERICH et al, 1980].

### 1.2.3.2 Processo FORMOX

A primeira oxidação do metanol utilizando pentóxido de vanádio foi patenteada em 1921, seguido por outra patente em 1933 utilizando óxidos de ferro e molibdênio que gerou o processo até hoje conhecido como Processo Formox.

No processo FORMOX um óxido metálico (ex: óxidos de ferro, molibdênio e vanádio) é usado como catalisador para conversão de metanol à formaldeído.

Usualmente, a mistura de óxidos tem uma razão atômica Mo-Fe de 1,5-2,0, pequenas quantidades de  $V_2O_5$ , CuO,  $Cr_2O_3$ , CoO e  $P_2O_5$  podem estar presentes para manter a estabilidade estrutural do molibdato férrico

Este processo tem sido descrito como reações de oxidação em duas etapas na fase gás, a qual envolve uma oxidação ( $Cat_{oxi}$ ) e uma redução( $Cat_{red}$ ) do catalisador [GERBERICH et al,1980; SATTERFIELD,1980].



Na faixa de temperatura de 270-400°C a conversão à pressão atmosférica é praticamente completa. Entretanto, a conversão é função da temperatura porque acima de 470°C a ocorrência de uma reação em série aumenta, consideravelmente, com a temperatura [REUSS et al, 1991].



O processo emprega ar em excesso e a temperatura é controlada e mantida em 340°C. O tempo de contato á aproximadamente 0,5 segundos [GERBERICH et al,1980;

SATTERFIELD,1980].

O produto final contém 55% em peso de formaldeído e 0,5-1,5% em peso de metanol. A conversão está na faixa de 95-99% com rendimento global da planta entre 88-91% [REUSS et al, 1991]. Os subprodutos são CO, CO<sub>2</sub>, dimetil éter e ácido fórmico [GERBERICH et al,1980].

O catalisador de Fe-Mo tem uma vida útil de 12-18 meses, e quando comparado com a prata é mais tolerante ao envenenamento.

#### 1.2.4 Usos

O formaldeído é utilizado desde a indústria automobilística até a indústria têxtil. O produto comercial é a formalina que consiste de uma solução aquosa com 37% em peso de formaldeído estabilizada com metanol.

Uma grande quantidade de formaldeído é usada para produzir resinas com uréia, melanina e fenol.

Cerca de 40% do formaldeído produzido é utilizado para fabricar adesivos e resinas impregnadas, as quais são utilizadas na manufatura de compensados, aglomerados e afins.

Estas resinas também são utilizadas para produção de moldes e como matéria-prima para recobrimentos. A resina uréia-formaldeído é utilizada em fertilizantes com a função de liberar lentamente o N<sub>2</sub> para o solo. São auxiliares na indústria têxtil, de borracha e de cimento.

Aproximadamente 42% da produção total de formaldeído é usada como agente intermediário para a síntese de outros compostos químicos entre eles 1,4 butenodiol, trimetilolpropano e neopentil glicol que são empregados na produção de poliuretano e poliéster, resina sintética, lubrificantes sintéticos e plastificantes [REUSS et al,1991].

Outros compostos produzidos a partir do formaldeído incluem o pentaeritritol (empregado na fabricação de explosivos) e hexametileno-tetramina (usada como agente de ligação para resinas de fenol-formaldeído).

Agentes complexantes como ácido nitriloacético e ácido etilenodiamino-tetracético

(EDTA) são derivados do formaldeído e são componentes dos detergentes. O composto 4,4'-difenílmetano di-isocianato é obtido a partir de formaldeído e é utilizado na fabricação de poliuretanos.

Plásticos poliacetais são produzidos pela polimerização de formaldeído e encontram aplicação na indústria automobilística.

O formaldeído é também utilizado na indústria de perfumes, vitaminas, flavorizantes e dispersantes.

Além da sua utilização como reagente intermediário também é usado diretamente, mas apenas em pequenas quantidades. Pode ser utilizado como agente inibidor da corrosão mas, principalmente, na preservação e desinfecção.

Na indústria de cosméticos é usado na preservação de uma série de produtos como sabonetes, shampoos e desodorantes.

É utilizado também, como conservante de madeira e na indústria açucareira, durante a recuperação do xarope, como bactericida [REUSS et al,1991].

### 1.2.5 Polimeros de Formaldeído

Formaldeído puro, anidro e gasoso, até 100°C não mostra polimerização apreciável. Entretanto, na presença de pequena quantidade de água pode ocorrer rápida polimerização.

À temperatura ambiente o formaldeído gasoso polimeriza lentamente, formando um filme branco de polioximetileno sobre as paredes do recipiente.

Estudos cinéticos indicam que essa transformação ocorre como se fosse uma reação de superfície e que essa reação depende da natureza da superfície na qual está ocorrendo [WALKER,1975].

O efeito do vapor de água sobre a polimerização é devido ao mesmo mecanismo que controla a formação do polímero em solução aquosa [WALKER,1975].

O efeito promotor, acentuado, que pequenas quantidades de ácido fórmico ou acético

provocam na polimerização do monômero de formaldeído, nas temperaturas de 18-100°C foi estudado [CARRUTHERS e NORRISH,1936]. Verificou-se que o ácido desaparece da fase gás durante a polimerização a uma taxa quase proporcional a remoção do formaldeído e assumiu-se que as cadeias de polioximetilenos originaram-se dos grupos hidroxílicos desses ácidos. O processo é heterogêneo e ocorre sobre uma superfície fria. Formaldeído gás com 90-100% de pureza deve ser mantido à uma temperatura em torno de 125°C para evitar a polimerização [CARRUTHERS e NORRISH,1936; WALKER,1975].

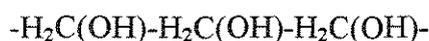
Resultados similares foram obtidos com formaldeído e ácido acético e com acetaldeído e ácido fórmico [CARRUTHERS e NORRISH, 1936].

A polimerização do formaldeído é uma reação exotérmica, o calor de polimerização calculado a partir dos dados disponíveis do polioximetileno é aproximadamente 15 kcal/mol de formaldeído [WALKER,1975].

A formação de polímeros é uma das propriedades mais características do formaldeído. Dois tipos de polímeros são possíveis:

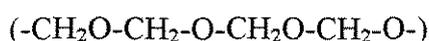
- Polidroxialdeídos:

São polímeros irreversíveis usualmente conhecidos como produtos de condensação aldólica. As hexoses são os maiores membros desse grupo.



- Polioximetilenos:

São polímeros reversíveis e reagem quimicamente como a forma sólida,



Os polioximetilenos podem ser lineares como paraldeído ou cíclicos como a trioxana e a tetraoxana.

Polímeros Lineares: compreende os polioximetilenos glicóis e seus derivados. Os polioximetilenos glicóis ( $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ ) são polímeros hidratados química e estruturalmente, relacionados com o

metileno glicol (HO-CH<sub>2</sub>-OH).

Os polímeros lineares tem, em geral, aparência de um pó incolor com odor característico de formaldeído. Suas propriedades ( ponto de fusão, solubilidade e reatividade) variam com o peso molecular.

Entre os polímeros lineares podemos destacar: polioximetileno glicol de baixo peso molecular (n=2-8), paraformaldeído (n=8-100) e alfa e beta-polioximetileno glicol com n≥3000.

Os derivados incluem polioximetileno diacetato, polioximetileno dimetil éster que são sintetizados pela ação do etanol sobre o formaldeído na presença de catalisador ácido [WALKER,1975].

#### 1.2.6 Soluções de formaldeído

Em geral, as soluções de formaldeído podem ser classificadas como:

- soluções verdadeiras, nas quais o formaldeído dissolvido está presente na forma monomérica,
- soluções nas quais o soluto está quimicamente combinado com um solvente.

Este último tipo inclui as soluções aquosas com solventes polares.

As soluções aquosas de formaldeído, grau técnico, possui pequena quantidade de metanol que resulta da conversão incompleta de metanol durante a produção de formaldeído. A quantidade de metanol presente, depende do processo de produção empregado. A presença de metanol é desejável, em soluções contendo mais de 30% em peso de formaldeído porque inibe a formação de polímeros insolúveis [GERBERICH et al,1980]. A concentração de metanol varia de 0,3 a 15%, em função da temperatura de estocagem na qual será exposto o formaldeído [WALKER,1975].

A presença de metanol, em concentração acima de 16%, estabiliza completamente o formaldeído nas soluções [GERBERICH et al,1980].

#### 1.2.7 Toxicologia

O formaldeído é venenoso por inalação ou quando ingerido. Irrita os olhos, o nariz e o

aparelho respiratório. Ocasiona queimaduras graves nos olhos e na pele. Seu odor é percebido em concentrações muito baixas, da ordem de 0,05 ppm. O limite de exposição permitido é de 3ppm durante 8 horas [GERBERICH et al,1980].

### 1.3 ACETALDEÍDO

O acetaldeído foi observado pela primeira vez em 1774 por Scheele durante uma reação de dióxido de manganês e ácido sulfúrico com etanol [JIRA et al,1985]. Sua fórmula foi estabelecida por Liebig em 1835 quando preparou uma amostra pura pela oxidação de etanol com ácido crômico [HAGEMeyer et al, 1978].

Devido à sua alta reatividade química é um importante intermediário na síntese de ácido acético, anidrido acético, acetato de etila, ácido peracético, butanol, pentaeritritol e outros produtos químicos.

A 1ª aplicação industrial foi a produção de acetona, via ácido acético, por volta de 1914-1918 na Alemanha e no Canadá [JIRA et al, 1985].

#### 1.3.1 Propriedades Físicas

Acetaldeído é um líquido incolor, completamente solúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos. Forma uma mistura azeotrópica com a água, metanol, acetona, ácido acético ou benzeno. É altamente inflamável e apresenta forte odor, porém, em concentrações diluídas tem cheiro de fruta [JIRA et al, 1985]. Na Tabela 1.3 podemos encontrar os valores de algumas propriedades do acetaldeído.

**TABELA 1.3** Propriedades Físicas do Acetaldeído

<b>Propriedade</b>	<b>Valores</b>
Ponto Normal de Ebulição, (K)	294,0**
Entalpia Padrão de Formação, (298,2K) J/mol	-1,644E(+5)**
Energia de Gibbs, (298,2K e 1 atm) J/mol	-1,334E(+5)**
Limite Inferior de Inflamabilidade, % vol	4,5*
Limite Superior de Inflamabilidade, % vol	60,5*

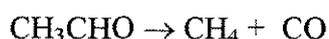
Fonte: \* [JIRA et al, 1985] \*\* [REID et al, 1988].

### 1.3.2 Propriedades Químicas

O acetaldeído é um composto altamente reativo mostrando todas as reações que ocorrem com os aldeídos bem como aquelas do grupo alquila na qual átomos de hidrogênio são ativados pelo grupo carbonila na posição  $\alpha$ . Acetaldeído pode fazer parte de uma série de reações como condensação, adição, polimerização.

Decomposição:

Na ausência de catalisador, o acetaldeído é estável até 400°C, porém decompõe-se em temperaturas mais elevadas formando, principalmente, metano e monóxido de carbono [PIGANIOL,1950; HAGEMMEYER,1978].



Na presença de Pd metálico decompõe-se da mesma forma, porém, na temperatura de 200°C. Estudos revelaram que a taxa de decomposição aumenta com a temperatura ao mesmo tempo que a reação se torna mais complexa [PIGANIOL, 1950].

À 520°C o acetaldeído decompõe-se em etileno, etano, CO<sub>2</sub> e à 600°C em carbono e hidrogênio [PIGANIOL,1950].

Sob a ação do tungstênio e à 130°C pode decompor-se em etileno, CH<sub>4</sub>, CO, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> [KO e MADIX, 1981].

#### Oxidação:

A oxidação do acetaldeído ocorre facilmente com O<sub>2</sub> ou ar formando ácido acético, anidrido acético e ácido peracético, dependendo das condições de reação [HAGEMEYER et al,1978].

O ácido acético é produzido comercialmente por oxidação parcial do acetaldeído, em fase líquida à 65°C, com acetato de cobalto ou manganês como catalisador [HAGEMEYER et al,1978]. Na presença de acetatos mistos de cobre e cobalto produz anidrido acético [JIRA et al,1985].

A oxidação de acetaldeído para CO<sub>2</sub>, foi estudada em reator de fluxo, utilizando como catalisadores Cu-Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O catalisador misto Cu-Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoveu uma conversão de 90% na temperaturas de 290°C, enquanto para o catalisador Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a mesma conversão é obtida na temperatura de 130°C [McCABE e MITCHELL, 1983].

Uma conversão de 50% de acetaldeído para CO<sub>2</sub> foi obtida com catalisadores de CuO-MnO<sub>2</sub> e Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas temperaturas de 140°C e 290°C respectivamente (McCABE e [MITCHELL, 1984].

A oxidação do acetaldeído formando CO<sub>2</sub> sobre catalisador de Pt(1%em peso)/SiO<sub>2</sub> apresentou conversão máxima à 130°C e teve como produto principal CO<sub>2</sub> [NAGAI e GONZALEZ, 1985].

Acetaldeído foi oxidado à CO<sub>2</sub> sobre catalisador de Cu e apresentou conversão de 80% à 250°C, sobre catalisador de Cr apresentou conversão de 55% na mesma temperatura [RAJESH e OZKAN,1993].

#### Redução:

O acetaldeído é facilmente reduzido para etanol. Os catalisadores apropriados para a hidrogenação do acetaldeído são óxidos de Ni e Cu suportados [HAGEMEYER et al,1978].

### Polimerização:

O acetaldeído pode polimerizar-se formando paraldeído, metaldeído e poliacetaldeído.

Paraldeído é um trímero cíclico do acetaldeído formado quando um ácido inorgânico como ácido sulfúrico, clorídrico ou fosfórico é adicionado ao acetaldeído.

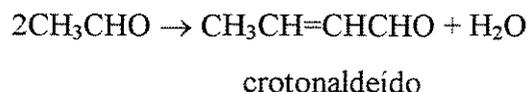
Metaldeído é um tetrâmero e é formado em temperaturas inferiores a 0°C na presença de ácido clorídrico ou HBr-piridina. O metaldeído cristaliza-se e é separado do paraldeído por filtração.

Poliacetaldeído é um polímero semelhante à borracha com estrutura acetal[poli(oximetileno)] cujo peso molecular está na faixa de 800.000 à 3.000.000; foi descoberto em 1936. O poliacetaldeído é instável e depolimeriza-se em poucos dias para acetaldeído [HAGEMeyer et al,1978].

### Reações de Condensação:

A condensação do acetaldeído, catalisada por base, produz um dímero, acetadol ( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$ ), que pode ser hidrogenado para formar 1,3-butanodiol ou desidratado para formar crotonaldeído. O crotonaldeído também pode ser produzido diretamente pela condensação em fase vapor [HAGEMeyer, 1978 ; JIRA et al,1985].

A condensação do acetaldeído à 350°C utilizando como catalisadores óxidos de metais alcalinos (Na e Li) apresenta seletividade próxima de 90% para crotonaldeído mas com conversão moderada em torno de 30% (JI et al,1997).



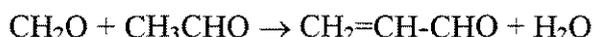
A condensação aldólica do acetaldeído para a formação de crotonaldeído e álcool crotilico ocorre sobre catalisadores de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , à 170°C e à pressão atmosférica, com alta seletividade [IDRISS,1993].

Acetato de etila é produzido comercialmente pela condensação de Tischenko do acetaldeído com catalisador etóxido de alumínio (HAGEMeyer,1978).



O acetaldeído forma dióis com outros compostos carbonílicos contendo átomos de hidrogênio ativo. A reação base-catalisada com excesso de formaldeído é a rota comercial do pentaeritritol.

A acroleína é obtida pela condensação aldólica do acetaldeído e formaldeído com eliminação de água, análogo à formação de crotonaldeído.



Sistemas sílica-alumina foram utilizados como catalisadores de condensação aldólica do acetaldeído. A conversão máxima para acroleína foi obtida a 350°C. Acima de 350°C a conversão para acroleína cai rapidamente [MALINOWSKI e PALION,1974].

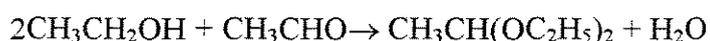
Acroleína foi obtida com alto rendimento (96%), na temperatura de 320°C, através da condensação aldólica do acetaldeído com formaldeído sobre os seguintes sistemas catalíticos: Si-Mg, Si-Li, Si-Na [AI,1991a].

Óxidos ácidos como MoO<sub>3</sub> e WO<sub>3</sub> mostraram alta seletividade para a formação de acroleína, mas a atividade é pequena. Os óxidos anfóteros (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>) ao contrário, aumentam a atividade mas em detrimento da seletividade. Uma combinação entre os óxidos ácidos e anfóteros aumenta a atividade e a seletividade da condensação aldólica do acetaldeído com formaldeído na temperatura de 280°C. O rendimento para acroleína foi de 86% [AI,1991b].

Os óxidos como ZnO, MgO e MoO<sub>3</sub> suportados em zeólitas foram testados como catalisadores da condensação em fase vapor do acetaldeído e formaldeído para a produção de acroleína [DUMITRIU et al,1993]

Reações com Álcoois:

Álcoois adicionam-se facilmente ao acetaldeído na presença de ácido inorgânico, para formar acetais. Exemplo: etanol e acetaldeído para formar dietoxietano (dielil acetal).



A formação de acetais pela reação não catalítica em fase vapor do acetaldeído com vários álcoois a 350°C tem sido relatadas [HAGEMEYER, 1978].

Na oxidação de etanol sobre catalisador de carbono, pode ocorrer uma reação secundária, entre o etanol e o acetaldeído produzido, formando acetal (1,1-dietoxietano). Essa reação ocorre sobre os sítios ácidos localizados na superfície externa do catalisador [SZIMANSKI et al, 1994].

Acetal também foi produzido com alta seletividade através de uma reação de fotoxidação do etanol com catalisador de  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ . A produção de acetal é promovida pelos sítios ácidos da superfície do catalisador [TANAKA et al, 1994]. O composto 1,1- dietoxietano também foi obtido com catalisador de  $\text{Pt}/\text{TiSe}_2$  [ISEDA et al, 1993]. Pequenas quantidades de acetal foram observadas na oxidação de álcool etílico utilizando complexos de rutênio [GAGNÉ e MARKS, 1984].

Obteve-se uma conversão de 90% de acetaldeído para acetal empregando complexos de paládio à uma temperatura de 40°C [STARCHEVSKII et al, 1996].

Montmorilonitas também foram empregadas para catalisar a adição, em fase líquida, de etanol e acetaldeído para produzir acetal [TORRE et al, 1997].

O butadieno pode ser obtido através da reação do acetaldeído com álcool etílico em temperaturas superiores a 300°C com catalisador de tântalo em silício. Acredita-se que o aldol e o crotonaldeído sejam os intermediários (HAGEMEYER, 1978). Obteve-se butadieno utilizando catalisador  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  a uma temperatura de 420°C, mas o rendimento foi baixo, em torno de 6,5% para uma razão molar de etanol/acetaldeído igual a 3 [BHATTACHARYYA e SANYAL, 1967].

### 1.3.3 Produção

As matérias-primas normalmente utilizados para a produção de acetaldeído são: etanol, acetileno, etileno, hidrocarbonetos de baixo peso molecular, gás de síntese e metanol.

A economia do processo industrial depende, principalmente da disponibilidade e do preço da matéria-prima.

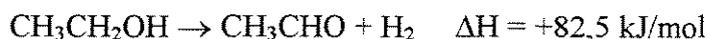
### 1.3.3.1 Produção a partir de Etanol

Etanol pode ser desidrogenado ou oxidado na presença de oxigênio para produzir acetaldeído. Entre 1918 e 1939 a desidrogenação precedia a oxidação devido a produção simultânea de hidrogênio.

Mais tarde, a oxidação catalítica em fase vapor, tornou-se o processo preferido, provavelmente, devido a longa vida do catalisador e a possibilidade de recuperação de energia.

Desidrogenação do Etanol:

No primeiro trabalho sobre desidrogenação do etanol, publicado em 1886, passou-se etanol por tubos de vidro a 260°C com baixo rendimento. Melhores rendimentos foram obtidos na presença de catalisadores como Pt,Cu e óxidos de Zn, Ni ou Co (JIRA et al, 1985). Para a desidrogenação catalítica a 260-290°C com catalisador de Cr ativado com cobre a conversão é, geralmente, 30-50% por passo (HAGEMEYER, 1978).



Oxidação do Etanol:

No processo comercial etanol , em fase vapor, é oxidado com oxigênio (ou ar).



Cobre, prata e seus óxidos ou ligas são frequentemente usados como catalisadores de oxidação.

Utilizando reator multitubular, catalisador de prata e na temperatura de 480°C a conversão é de 74-82% por passo.

### 1.3.3.2 Produção à partir de Etileno

É um dos mais importantes meios de se obter acetaldeído. A maioria dos processos utilizam a oxidação direta do etileno.

Oxidação direta do Etileno:

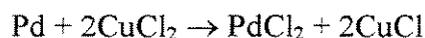
O processo foi desenvolvido entre 1957 e 1959 pela Wacker-Chemie e Hoechst [HAGEMEYER, 1978]. A reação envolvida é:



Uma solução aquosa de  $\text{PdCl}_2$  e  $\text{CuCl}_2$  é usada como catalisador. A reação quantitativa pode ser observada abaixo:



No processo Wecher-Hoechst, paládio metálico é reoxidado pelo  $\text{CuCl}_2$  o qual é então regenerado pelo oxigênio.



Portanto apenas uma pequena quantidade de  $\text{PdCl}_2$  é requerida para a conversão de etileno. A reação de etileno com  $\text{PdCl}_2$  é a etapa determinante do processo.

#### 1.3.4 Usos

O acetaldeído é utilizado para fabricação dos seguintes produtos (HAGEMEYER, 1978):

- ácido acético
- anidrido acético
- acetato de celulose
- resinas de acetato de vinila
- ácido peracético
- derivados sintéticos da piridina
- ácido tereftálico

#### 1.3.5 Toxicologia

O acetaldeído é altamente tóxico, a percepção no ar está na faixa de 0,07 e 0,25 ppm

(JIRA et al, 1985). A máxima concentração permitida no ar é de 200 ppm .

O acetaldeído paralisa os músculos das vias respiratórias, causa irritação nos olhos, acelera o coração e tem ação narcótica. A exposição prolongada pode causar decréscimo nas células brancas e vermelhas do sangue (HAGEMEYER,1978).

## 1.4 ACROLEÍNA

Acroleína( $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ ), 2-propenal, acrilaldeído é o membro mais simples da classe dos aldeídos insaturados. É extremamente reativo devido à conjugação dupla ligação-carbonila. Muitos métodos tem sido desenvolvidos para controlar a sua reatividade evitando, assim, que produtos indesejáveis sejam produzidos juntamente com o produto principal [HESS et al, 1978; OHARA et al, 1985a].

A produção comercial da acroleína por condensação do acetaldeído e formaldeído, em fase-vapor e por catálise heterogênea, foi estabelecida pela Degussa em 1942.

Hoje, a acroleína é produzida em larga escala pela oxidação em fase gás do propileno por catálise heterogênea e se constitui em importante intermediário para um grande número de compostos. O seu principal uso comercial é a produção de D,L metionina usado como complemento alimentar para animais.

Na produção de ácido acrílico, a acroleína não é isolada da mistura reacional, mas oxidada posteriormente em processo catalítico heterogêneo, utilizando como catalisadores óxidos de molibdênio e cobalto [OHARA et al, 1985a].

### 1.4.1 Propriedades Físicas

A acroleína é incolor, volátil, altamente tóxica e suas propriedades lacrimejantes servem de advertência [HESS et al,1978; OHARA et al,1985a]. É solúvel em muitos solvente orgânicos, como álcoois, éteres, e hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, porém, a sua solubilidade em água é limitada. Tem ponto de fulgor menor que  $0^\circ\text{C}$  mas não é sensível ao choque mecânico

[HESS et al, 1978; OHARA et al, 1985a]. Na Tabela 1.4 podemos encontrar algumas propriedades físicas da acroleína.

**TABELA 1.4** Propriedades físicas da acroleína

Propriedade	Valores
Ponto Normal de Ebulição, (K)	326,0**
Entalpia Padrão de Formação, (298,2K) J/mol	-7,092E(+4)**
Energia de Gibbs, (298,2K e 1 atm) J/mol	-6,519E(+4)**
Limite Inferior de Inflamabilidade, % vol	2,8*
Limite Superior de Inflamabilidade, % vol	31,0*

Fonte: \* [OHARA et al,1985a] \*\* [REID et al, 1988]

#### 1.4.2 Propriedades Químicas

A acroleína é extremamente reativa devido ao seu grupo vinílico conjugado ao grupo aldeído que aumenta a reatividade dos dois grupos e a faz reagir com compostos insaturados e/ou compostos aldeídicos.

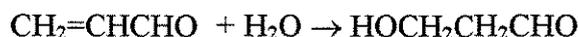
A polimerização da acroleína é altamente exotérmica podendo ocorrer espontaneamente [OHARA et al, 1985a].

Adição na dupla ligação C=C:

O carbono  $\beta$  da acroleína, que está polarizado pelo grupo carbonila, comporta-se como um agente eletrofílico, por isso reagentes nucleofílicos, como álcoois e água adicionam-se à dupla C=C da acroleína na presença de catalisador ácido ou básico. Essas reações devem ser realizadas em condições cuidadosamente controladas para evitar reações paralelas [HESS et al, 1978; OHARA et al, 1985a].



R: grupo alquila ou acila



A adição de água à acroleína forma o composto 3-hidroxi propionaldeído, que não é muito estável, mas quando gerado *in situ* na solução aquosa, pode ser hidrogenado a 1,3 propanodiol [HESS et al, 1978].

Reações do grupo aldeído:

A seletividade da acetilação ácido catalisada depende fortemente da natureza do álcool ou compostos polidroxilados utilizados, além do catalisador empregado. O rendimento para dimetil e dietil acetais pode ser maior do que 90% desde que se empregue processos especiais em combinação com extração [OHARA et al, 1985a].

Acetais de acroleína são de interesse devido ao grupo vinílico retido na molécula [HESS et al, 1978]. Um dos mais interessantes acetais é o dialilideno pentaeritritol, preparado pela condensação do pentaeritritol com 2 moléculas de acroleína; este composto pode polimerizar-se produzindo resinas flexíveis e resistentes [OHARA et al, 1985a]

Reações simultâneas do grupo vinílico e aldeídico:

A acroleína reage com formaldeído sob condições alcalinas para formar pentaeritritol. O rendimento é alto, porém menor do que na síntese via acetaldeído e formaldeído [HESS et al, 1978; OHARA et al, 1985a].

Redução:

A hidrogenação seletiva de compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados para seus álcoois correspondentes tem grande importância industrial [COQ et al, 1993]. A redução do grupo carbonila fornece uma rota atrativa para a produção de álcool alílico. A epoxidação do álcool alílico e posterior hidrólise é a rota comercial para produção de glicerol sintético [HESS et al, 1978].

A hidrogenação da acroleína, em fase gasosa à pressão atmosférica e na faixa de

temperatura de 60-125°C, apresenta boa seletividade para álcool alílico quando realizada na presença do catalisador de Ru/ZrO<sub>2</sub> [COQ et al, 1993].

A hidrogenação, através de uma série de reações paralelas e consecutivas, também fornece outros produtos em função do catalisador e do tipo de suporte utilizados, entre eles podemos citar acetona, propanal e traços de i-propanol e n-propanol [COQ et al, 1993].

Oxidação:

A oxidação da acroleína em fase líquida ou vapor produz ácido acrílico. A oxidação em fase líquida do aldeído é dificultada pela tendência da acroleína e do ácido acrílico polimerizarem-se, mas um processo atrativo foi desenvolvido: a oxidação em fase líquida da acroleína em presença de catalisador de Ag. A dupla ligação pode ser protegida com a adição de álcool, o qual é removido posteriormente pela decomposição do ácido alcoxiopropiônico na presença de ácido sulfúrico.

Atualmente a oxidação da acroleína em fase vapor é o processo utilizado para obtenção ácido acrílico utilizando catalisadores de molibdênio e cobalto [HESS et al, 1978].

Polimerização:

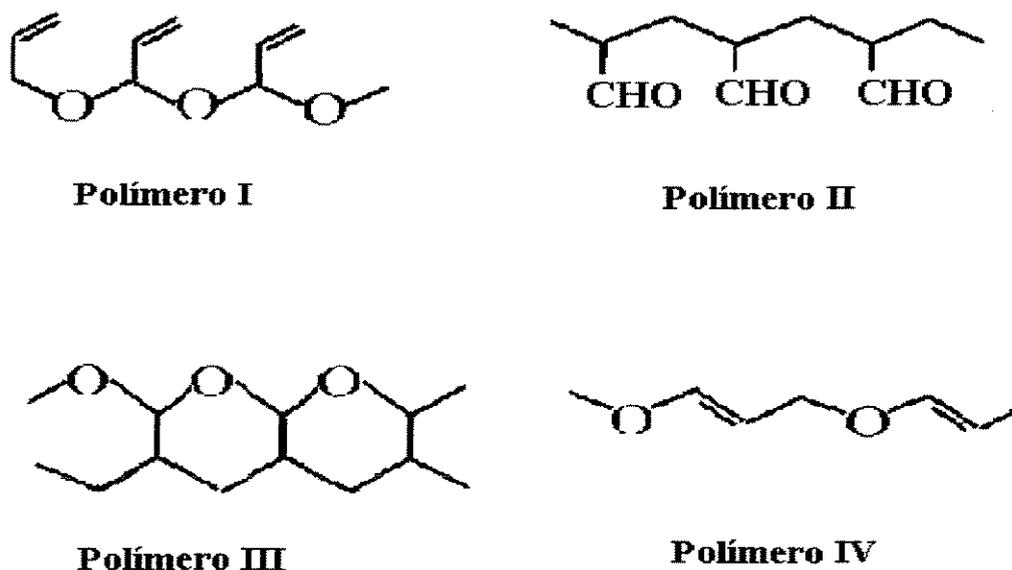
A acroleína polimeriza facilmente sob a ação do calor, exposição à luz ou na presença de iniciadores [OHARA et al, 1985a]. A polimerização da acroleína em polímeros não indentificados é promovida por sítios fortemente ácidos [AI, 1991a,b].

As propriedades dos polímeros da acroleína dependem das condições da polimerização, tais como: tipo de iniciador, solvente e temperatura da reação.

Os grupos funcionais da acroleína (vinílico e aldeídico) podem polimerizar-se juntos ou separadamente.

A polimerização iniciada por radicais ocorre somente no grupo vinílico, formando polímeros tipo I (Figura 1.1) que facilmente produzem estruturas tetraidropirano (polímero III na Figura 1.1). Esses polímeros são insolúveis em solventes comuns.

A polimerização iônica ocorre no grupo vinílico formando polímeros do tipo II (Figura 1.1) bem como no grupo aldeídico produzindo os polímeros do tipo I e IV. A polimerização do grupo aldeídico produz polímeros solúveis em muitos solventes orgânicos [OHARA, et al, 1985a]. A polimerização vinílica predomina quando for catalisada por quelatos metálicos de Co, Fe e Mn [HESS et al, 1978].



**FIGURA 1.1** Compostos obtidos pela polimerização da acroleína

#### 1.4.3 Produção

A acroleína foi produzida primeiramente pela Degussa em 1938 [HESS et al, 1978]. O processo baseou-se na condensação aldólica em fase vapor de acetaldeído e formadeído. Acetaldeído e formadeído como matéria-prima eram extremamente favoráveis até 1959, quando a Shell iniciou a produção por oxidação direta do propileno. Este método é utilizado atualmente [HESS et al, 1978; OHARA, 1985a].

#### 1.4.3.1 Oxidação do propileno

Em 1942, descobriu-se que a acroleína poderia ser obtida, com rendimento significativo, pela oxidação em fase vapor do propileno catalisado por seleneto de Ag estabilizado com óxido cúprico.

Em 1948, óxido cuproso suportado em material inerte, foi patenteado pela Shell como catalisador para a oxidação do propileno. A conversão do propileno é baixa (15%) mas a seletividade para acroleína pode chegar a 70%.

A partir disso, outros catalisadores à base de molibdatos de bismuto foram desenvolvidos pela Sohio, com boa conversão e seletividade [HESS et al, 1978].

Atualmente são usados como catalisadores do processo de oxidação do propileno sistemas multicomponentes de óxidos metálicos como os citados abaixo [HESS et al, 1978].

- MoBiFe
- MoBiFeCoNiP - Nippon Kayaku
- MoBiFeCoWKS<sub>i</sub> - Nippon Shokubai
- MoBiFeCoNiSmP - Degussa

Os catalisadores operam através do ciclo catalisador-redução ( formação seletiva do produto) catalisador-reoxidação (regeneração da rede de oxigênio). O catalisador tem uma vida efetiva de 2-4 anos [OHARA et al, 1985a].

Até o momento o rendimento máximo da acroleína em altas conversões de propileno (90-95%) usando catalisador comercial é de, aproximadamente, 80% e 5-10% para o ácido acrílico.

Os produtos da reação de oxidação do propileno incluem acroleína, ácido acrílico, acetaldeído, ácido acético e CO<sub>x</sub>.

O processo consiste em pré-aquecer propileno e ar que reagem em um reator de leito fixo ou fluidizado a uma temperatura de 300-400°C e uma pressão de 205-308kPa (30-45 psi) [HESS et al, 1978].

O efluente da reação é resfriado para separar os ácidos, seguindo para absorvedores onde os incondensáveis são separados. A solução diluída passa por um “stripper” resultando em acroleína bruta que é purificada em colunas de destilação.

#### 1.4.3.2 Condensação Aldólica do Acetaldeído em fase vapor

Recentemente o interesse pela obtenção de acroleína através da condensação aldólica do acetaldeído foi renovado com o uso de zeólitas como catalisadores [DUMITRIU et al, 1993]. Outros catalisadores também foram estudados entre eles os óxidos anfóteros ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) e básicos ( $\text{MgO}$ ) suportados em sílica-gel [AI,1991a] e óxidos ácidos ( $\text{MoO}_3$  e  $\text{WO}_3$ ) combinados com óxidos anfóteros ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) [AI,1991,b].

O rendimento para acroleína pode alcançar 96% à  $320^\circ\text{C}$  utilizando  $\text{MgO}/\text{SiO}_2$  como catalisador [AI,1991a].

#### 1.4.4 Usos

Acroleína é usada comercialmente como biocida de largo espectro em concentrações em torno de 10 ppm, por esse motivo é aplicada para controle do crescimento de algas em sistemas de recirculação de água (torres de resfriamento).

Na indústria papelreira é utilizada no processo para diminuir a quantidade de lama formada, na proporção de 0,4-0,6 ppm.

Além do seu uso direto é empregada como reagente intermediário de uma série de reações produzindo:

D,L- metionina: a maior parte da produção mundial de acroleína é usada na produção de aminoácidos essenciais utilizados como suplemento alimentar em rações para animais.

Ácido Acrílico: importante derivado que é utilizado para fabricação de acrilatos.

Tetrahidrobenzaldeído: usado na síntese de produtos farmacêuticos, fragrâncias e fungicidas.

Flavorizantes e fragrâncias: uma ampla variedade de compostos sintetizados pela reação de Diels-Alder da acroleína são descritas como flavorizantes e fragrâncias como o liral.

Polímeros de acroleína: ácido polialdeidocarboxílico produzido pela copolimerização da acroleína com ácido acrílico tem aplicação na indústria de detergentes e produtos para lavanderias; outras aplicações tem sido propostas incluindo tratamento textil, reforço para papel e fotografia [OHARA et al, 1985a].

#### 1.4.5 Toxicologia

Acroleína é tóxica e extremamente irritante das mucosas, seu vapor causa forte irritação nos olhos e nariz. Após a exposição a 0,25ppm de acroleína em 5 minutos causa moderada irritação dos olhos e vias respiratórias.

A concentração de 1ppm por 1 minuto causa leve irritação nasal enquanto 4-5 minutos de exposição leva a intolerável irritação nos olhos.

Geralmente a acroleína não causa intoxicação aguda em seres humanos devido a sua altíssima irritabilidade e efeito lacrimogênico. Para um acidente fatal seria necessária uma exposição de 10 minutos a 153 ppm [OHARA et al, 1985a].

### 1.5 ÁCIDO ACRÍLICO

Ácido acrílico, ácido 2-propenoico  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$  é inflamável, volátil e moderadamente tóxico [OHARA et al,1985b].

Foi preparado pela primeira vez em 1847 pela oxidação da acroleína [NEMEC e BAUER,1978].

#### 1.5.1 Propriedades Físicas

É um líquido incolor, forma cristais tipo agulha quando no estado sólido, altamente miscível em água, álcoois, ésteres e outros solventes orgânicos [OHARA et al,1985b]. A Tabela 1.5 lista algumas propriedades dos ácido acrílico com seus respectivos valores.

**TABELA 1.5** Propriedades Físicas do Ácido Acrílico

<b>Propriedade</b>	<b>Valores</b>
Ponto Normal de Ebulição, (K)	414,0**
Entalpia Padrão de Formação, (298,2K) J/mol	-13,365E(+5)**
Energia de Gibbs, (298,2K e 1 atm) J/mol	-2,863E(+5)**
Entalpia de polimerização, J/mol	77500*

Fonte: \* [OHARA et al,1985] \*\* [REID et al, 1988]

### 1.5.2 Propriedades Químicas

Ácido acrílico sofre as mesmas reações características dos compostos insaturados e ácidos carboxílicos alifáticos. A alta reatividade desses compostos origina-se nos dois centros insaturados conjugados.

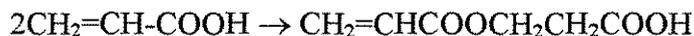
O átomo de carbono  $\beta$ , polarizado pelo grupo carbonila se comporta como agente eletrofilico, isto favorece a adição de grande variedade de compostos nucleofílicos e hidrogênio no grupo vinílico.

Além disso, a dupla C=C sofre reação de adição de radicais livres, reações de Diels-Alder com dienos e reações de polimerização . A função carboxílica está sujeita a reações de deslocamento típicas de ácidos alifáticos, como a esterificação e transesterificação.

Reações simultâneas do grupo vinílico e carboxílico, especialmente com reagentes bifuncionais constitui a rota para a produção de compostos heterocíclicos e policíclicos. O ácido acrílico polimeriza-se rapidamente pela ação do calor, luz ou peróxido [OHARA et al, 1985b]. Através de reações de adição o ácido acrílico combina-se facilmente com outras substâncias como H<sub>2</sub>, haletos de hidrogênio e ácido cianídrico.

Álcoois podem ser adicionados ao ácido acrílico em condições básicas para formar o composto 3-alcoxipropionato. Submetido à elevadas temperaturas o ácido acrílico dimeriza

formando ácido 3-acriloxipropiônico [NEMEC e BAUER,1978; OHARA et al, 1985b].



A continuação dessa reação leva à produção de poliéster de oligômeros formados por sucessivas adições à dupla ligação.

O ácido acrílico pode ser regenerado pelo craqueamento térmico desses oligômeros [NEMEC E BAUER,1978].

Reação do Grupo Carboxílico:

O ácido carboxílico é facilmente convertido, através dessa reação, em seus sais correspondentes, anidridos, cloretos, ésteres e amidas [NEMEC e BAUER,1978; OHARA et al, 1985].

Reação do grupo vinílico:

A reação de adição via radical livre é a mais comum e apresenta um dos aspectos mais incômodos da produção do monômero e da sua purificação [NEMEC e BAUER, 1978].

### 1.5.3 Produção

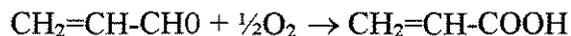
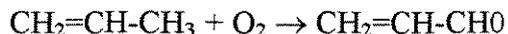
Existem vários processos para a fabricação de ácido acrílico. A escolha da mais apropriada depende da disponibilidade e custo da matéria- prima. Entre os vários processos podemos citar:

- Oxidação em fase líquida da Acroleína
- Oxidação em fase vapor do Propileno

O processo mais econômico é a oxidação de propileno para ácido acrílico em fase-vapor.

#### 1.5.3.1 Oxidação do Propileno

É um processo atrativo devido à disponibilidade e custo da matéria-prima e do catalisador altamente ativo e seletivo. O processo se desenvolve em dois estágios: produção da acroleína e produção do ácido acrílico.

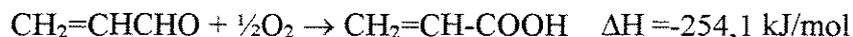


O processo pode ser em uma ou duas etapas.

Processo em uma etapa: ar e propileno são alimentados em um reator para produzir ácido acrílico. O rendimento é de 50-60%. O catalisador utilizado é um sistema multicomponentes composto por óxidos polivalentes tendo óxido de molibdênio como componente principal e óxido de telúrio como promotor. O tempo de vida útil é limitado devido à tendência de sublimação do telúrio.



Processo em duas etapas: na primeira etapa ocorre a produção de acroleína e na segunda etapa ácido acrílico.



Uma mistura propileno e ar é convertida no primeiro reator em acroleína, o efluente passa para o segundo reator onde acroleína é oxidada a ácido acrílico. Na primeira etapa o catalisador utilizado para a oxidação do propileno é o molibdato de bismuto. O rendimento é maior que 85% para temperaturas de operação da ordem de 330-430°C. Na segunda etapa utiliza-se principalmente, óxidos de molibdênio e cobalto. O rendimento é maior que 70%.

Quase todos os catalisadores, correntes, utilizam óxidos de molibdênio e vanádio, podem ser adicionados outros componentes como cobre, alumínio, tungstênio, prata, manganês, germânio, ouro ou níquel para aumentar a atividade, em baixas temperaturas, e a produtividade. A temperatura de trabalho é de 280-360°C.

O gás efluente do segundo reator segue para resfriamento até 200°C, é alimentado em uma coluna lavadora. O ácido acrílico é obtido em solução aquosa 20-70%. Segue então para a purificação em colunas de extração com solvente orgânico e destilação [NEMEC e

BAUER,1978; OHARA et al, 1985b].

#### 1.5.3.2 Oxidação em fase líquida da Acroleína

Não compete com a oxidação em fase vapor da rota do propileno. A oxidação em fase líquida tem sido estudada em uma série de condições: temperaturas baixas e moderadas, meio aquoso ou solvente orgânico, catalisadores de prata, paládio ou organometálicos, agente oxidante O<sub>2</sub> ou peróxido e conversão de 10 a 90%.

#### 1.5.4 Usos

O uso primário do ácido acrílico é como intermediário na produção de acrilatos.

Polímeros do ácido acrílico e seus sais de sódio são usados como floculantes e dispersantes [OHARA et al, 1985b].

#### 1.5.5 Toxicologia

É moderadamente tóxico e muito corrosivo. A ingestão pode causar severas queimaduras gastrointestinais. O vapor é irritante dos olhos e trato respiratório o contato com a pele pode causar queimaduras [OHARA et al, 1985b].

### 1.6 CATALISADOR

Os óxidos são utilizados como catalisadores de inúmeras reações envolvendo o etanol, entre elas podem citar hidratação/desidratação, desidrogenação e oxidação total e parcial. O acetaldeído também pode ser oxidado na presença de catalisadores óxidos, os quais podem promover também as condensações aldólicas. Acroleína pode ser oxidada a ácido acrílico através de catalisadores óxidos. Entre os catalisadores óxidos daremos ênfase ao catalisador de óxido de ferro e molibdênio utilizado no processo de oxidação de metanol para formaldeído.

#### 1.6.1 Catalisador de Fe-Mo

O catalisador constituído de óxido de ferro e óxido de molibdênio conhecido como

catalisador de Fe-Mo, é utilizado para a obtenção de formaldeído pela oxidação de metanol [ARUANNO e WANKE,1975; CARBUCICHIO e TRIFIRÓ,1976; EDWARDS et al,1977; GERBERICH et al,1980; AI,1978a; TEJADA,1996; ALVES DE OLIVEIRA,1998]. Esta reação tem sido estudada desde a década de trinta e os trabalhos evidenciaram o bom desempenho do catalisador na produção de formaldeído [ADKINS e PETERSON,1931]. Contudo, somente a partir da década de 60 é que houve maior interesse em seu estudo, devido à alta seletividade e à atividade apresentada para a reação de oxidação de metanol para formaldeído.

O catalisador de Fe-Mo é composto por duas fases: molibdato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) e óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ), onde o principal componente ativo é o molibdato férrico,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  [TRIFIRÓ et al,1969,1971; FORZATTI e BUZZI-FERRARIS,1982; MA,1988; DEMIDOV et al,1992]. O catalisador novo, sem uso, possui a cor verde amarelada que passa a verde acinzentado após sua utilização [PERNICONE e NOVARA,1991].

O catalisador de Fe-Mo é quase exclusivamente usado na reação de oxidação de metanol para formaldeído, mas muitos trabalhos já citam o bom desempenho do mesmo em reações de oxidação de etanol para acetaldeído [SHIHARI e VISWANATH, 1982; D'AVILLA,1984b; MACIEL,1985; MACIEL e DOMINGUES,1988; MACIEL et al, 1993; COSTA, 1995].

### 1.6.2 Método de Preparação do Catalisador

O método de preparação do catalisador consiste na precipitação ou coprecipitação de um sal ou óxido de ferro com o molibdato. O precipitado é lavado e seco, calcinado e ativado [TRIFIRÓ et al,1971;IVANOV,1994].

As variáveis que influenciam na atividade catalítica incluem a temperatura de precipitação, pH final, razão Mo:Fe, tempo e temperatura de calcinação. A área superficial obtida é função do tratamento térmico adotado na sua preparação [BURCH,1978].

Os tratamentos térmicos efetuados sobre o catalisador tem como efeito principal a desidratação do molibdato férrico hidratado. A desidratação verifica-se no intervalo de 80 à 200°C com a formação de um molibdato férrico amorfo que se decompõe e cristaliza-se à temperaturas elevadas (370°C) formando uma mistura de  $\text{MoO}_3$  e molibdato de ferro. Durante a

calcinação a superfície específica do catalisador aumenta [ POPOV e SMOKOROKHOVA, 1981b].

Com o aumento da temperatura de calcinação a atividade específica do catalisador de Fe-Mo, na oxidação do metanol, também aumenta devido à formação de grande quantidade da mistura  $\text{MoO}_3$  e molibdato férrico [POPOV e SMOKOROKHOVA,1981].

Alguns estudos foram realizados e verificou-se que a temperatura de calcinação não deve ultrapassar  $400^\circ\text{C}$  e a duração de 2 horas, para evitar a perda da atividade catalítica [SWARNAKAR et al,1994].

### 1.6.3 Função dos componentes do catalisador de Fe-Mo

A função dos componentes do catalisador de Fe-Mo foi exaustivamente estudada e chegaram-se a algumas conclusões.

O oxigênio da rede é o agente oxidante da reação [AI,1978a,b].

A habilidade seletiva do catalisador está associada ao caráter de dupla ligação da ligação Mo-O do  $\text{MoO}_3$  e à coordenação octaédrica [TRIFIRÓ e PASQUON,1968; TRIFIRÓ et al,1971].

O ferro é o agente de transferência do oxigênio e da água entre a superfície do catalisador e a fase gás [TRIFIRÓ et al,1969].

Os íons  $\text{Fe}^{-3}$  presentes no catalisador aumentam a concentração de sítios de adsorção de álcoois e dificultam a redução do  $\text{Mo}^{+6}$  aumentando a capacidade do oxigênio da rede em participar da oxidação dos álcoois [AI,1978a,b; NOVÁKOVÁ et al,1971].

Um estudo realizado estabeleceu que o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  é capaz de adsorver e ativar o  $\text{O}_2$  gasoso e que o papel do  $\text{Fe}^{-3}$  é facilitar a reoxidação dos íons Mo reduzidos pela molécula orgânica [AI,1978a,b].

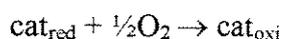
As propriedades de muitos óxidos podem, convenientemente, ser descritos em termos de sítios ácidos e básicos e igualmente, sítios oxidantes e redutores podem ocorrer.

[KNÖZINGER,1976].

AI (1978 a,b) propôs que uma interação do tipo ácido-básica entre a superfície do catalisador e a molécula orgânica a ser oxidada deve ocorrer e que a combinação de óxidos metálicos contribui para modificar as propriedades ácido-básicas do catalisador, portanto existe uma relação entre o comportamento catalítico na oxidação de álcoois e essas propriedades.

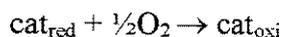
#### 1.6.4 Mecanismo da oxidação de álcoois com Fe-Mo

Para a oxidação de metanol em Fe-Mo foi proposto o seguinte modelo de óxido-redução [TRIFIRÓ e PASQUON,1968; TRIFIRÓ et al,1969; FORZATTI e BUZZI-FERRARIS,1982]



onde o catalisador oxidado ( $\text{cat}_{\text{oxi}}$ ) é o molibdato férrico ( $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) e o catalisador reduzido ( $\text{cat}_{\text{red}}$ ) é o molibdato ferroso ( $\text{FeMoO}_4$ ).

O mesmo mecanismo ocorre para o etanol, no qual os átomos de oxigênio nos sítios ativos participam diretamente da desidrogenação, seguido pela regeneração dos átomos de oxigênio da rede pelo oxigênio da fase gasosa [SHRIHARI e VISWANATH,1982; IWASAWA,1987; GOMEZ et al,1997]. Assim, para a oxidação do etanol as seguintes etapas de reação podem ser definidas:



Para a oxidação do etanol sobre  $\text{MoO}_3$  ocorre a formação de grupos alcóxidos sobre a superfície do óxido com perda de água [FARNETH et al,1986].

#### 1.6.5 Desativação do Catalisador

A desativação é considerada como a perda da atividade e/ou seletividade de um catalisador. As principais causas da desativação incluem envenenamento químico, sinterização

térmica e química, reações no estado sólido e a perda da atividade dos componentes (volatilização).

Os catalisadores de oxidação, principalmente os óxidos de metais, são muito resistentes ao envenenamento químico, de modo que pode ser negligenciado. Da mesma maneira a sinterização química é incomum neste tipo de catalisador [BARTHOLOMEW,1984].

A sinterização térmica, reações no estado sólido e a perda de atividade dos componentes são os mais importantes fatores que promovem a desativação [PERNICONE e NOVARA,1991].

A sinterização térmica é muito importante em alguns processos de oxidação devido a exotermicidade das reações, pontos quentes podem surgir no catalisador devido à insuficiente troca de calor, os pontos sobre-aquecidos podem provocar a sinterização [PERNICONE e NOVARA,1991].

Reações no estado sólido podem induzir parcial ou totalmente as transformações da fase ativa para fase menos ativa.

O catalisador de Fe-Mo sofre desativação, principalmente, devido a sinterização e volatilização do  $\text{MoO}_3$ , nos pontos de sobre-aquecimento [POPOV e SKOMOROKHOVA,1981a; MA e KMIOTEK,1988]. A coloração se modifica de verde amarelado para marrom avermelhado nos pontos de sobre-aquecimento [ PERNICONE e NOVARA,1991].

O molibdato férrico , que é o composto ativo do catalisador, sofre decomposição em um fenômeno de superfície e, portanto, a perda de atividade pode ser atribuída a essas mudanças ocorridas na superfície [MA e KMIOTEK,1988]. A taxa de decomposição do molibdato férrico é dada pela taxa de volatilização do  $\text{MoO}_3$  [MA e KMIOTEK, 1988]. Segundo POPOV e colaboradores (1976) a volatilização de  $\text{MoO}_3$  do catalisador provoca um decréscimo da razão atômica Mo/Fe na superfície, o que diminui a atividade do catalisador.

Na decomposição do molibdato férrico ocorre a formação de molibdato ferroso que é a fase inativa [MA e KMIOTEK,1988; TRIFIRÓ e PASQUON,1968], conforme a reação abaixo:



O catalisador de Fe-Mo, devido a sua microestrutura possui alta seletividade, estabilidade e longa vida se usado na faixa de temperatura entre 300-400°C [GAI e LABUN,1985].

Estudos indicam que o catalisador comercial desativa em 6-12 meses em condições normais de trabalho [ARUANNO e WANKE,1975; POPOV et al,1976; SATTERFIELD et al,1980; MA e KMIOTEK,1988].

Em temperaturas maiores do que 350°C ocorre um decréscimo na atividade do catalisador e simultaneamente perda de Mo [POPOV et al,1976]. Para temperaturas maiores que 600°C ocorre colapso total na atividade de Fe-Mo [TRIFIRÓ et al,1971].

## 1.7 EFEITO DA ÁGUA NA OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE ÁLCOOIS

A influência da água sobre a reação de oxidação catalítica de álcoois foi estudada por muitos pesquisadores [PERNICONE et al, 1968 e 1969; EVMENENKO et al,1970; FORZATTI e BUZZI-FERRARIS,1982; VOLF,1988; COSTA,1995; PICCOLI,1995; TEJADA,1996; ALVES DE OLIVEIRA,1998], que observaram o seu efeito inibidor sobre as taxas das reações estudadas e mostraram que a inibição se deve à adsorção competitiva da água sobre o catalisador.

A adsorção competitiva entre a água e os reagentes pode ser explicada em termos de caráter ácido-básico. A água possui caráter básico maior do que o metanol. Como os sítios da superfície são ácidos, a água é adsorvida com intensidade maior que o metanol [PERNICONE et al, 1968].

A influência da água sobre a taxa de reação de oxidação parcial do etanol é maior para menores valores de temperatura e razão molar e para valores maiores de tempo espacial [VOLF, 1988]

A água também exerce efeito inibidor sobre as reações paralelas reduzindo a formação de produtos secundários e melhorando a seletividade [VOLF,1988; COSTA,1995; TEJADA,1995; ALVES DE OLIVEIRA,1998].

O efeito inibidor da água pode ser compensado com aumento na temperatura de reação em torno de 25°C sem prejuízo da seletividade [TEJADA,1996; ALVES DE OLIVEIRA,1998].

## 1.8 COLETA DE DADOS PARA ESTUDO CINÉTICO

Os estudos sobre catálise heterogênea têm por objetivo desenvolver modelos cinéticos e avaliar os catalisadores utilizados.

É importante salientar que as informações, obtidas à partir de dados experimentais, reflitam a atividade e a seletividade.

As resistências às transferências de calor e massa na interface da partícula e no seu interior, associados a não uniformidade da temperatura e da concentração nas direções axial e radial do leito catalítico, tendem a distorcer os dados cinéticos intrínsecos dificultando a análise posterior.

A obtenção de dados sobre a taxa de reação, sem a avaliação dos efeitos difusionais pode dar origem a uma equação da taxa sem muito significado [CARBERRY,1964].

Para obtermos dados cinéticos de qualidade é necessário que se atendam alguns requisitos [WEISZ e HICKS,1962; CARBERRY,1964; MOURA,1984; CROPLEY,1990]:

- isothermicidade do leito catalítico
- diminuição de efeitos difusivos
- inexistência de caminhos preferenciais
- condições de reprodutibilidade
- sistema analítico compatível com o reator.

Isothermicidade do leito catalítico:

Condições isotérmicas são necessárias devido à grande sensibilidade das taxas de reação à temperatura.

Para uma reação química exotérmica, ocorrendo na superfície de um sólido, o calor liberado pela reação é transferido para o exterior através do sólido, da parede do reator e do fluxo

de fluidos reagentes e inertes.

Se houver grande resistência à essa dissipação de calor , certamente estabelecem-se fortes gradientes de temperatura axial e radial prejudicando a isothermicidade do leito.

Os gradientes radiais podem ser eliminados ou minimizados utilizando-se reator de pequeno diâmetro, catalisador de boa condutividade térmica e excelente sistema externo de dissipação de calor. A relação diâmetro da partícula/diâmetro do tubo deve ser aproximadamente igual a 0,15 para otimizar as condições de transferência de calor em leitos fixos [LEVA et al, 1948; FROMENT,1975; FROMENT e BISCHOFF,1990].

Os gradientes axiais podem ser atenuadas utilizando-se leitos de catalisador de pequeno comprimento e operando-se em condições de baixo tempo de residência.

Segundo MOURA (1984) pode-se influir no perfil de temperatura do reator variando-se a razão molar ar etanol, sem que haja grande alteração na conversão total de etanol na saída do reator. Quanto maior a razão molar melhor é o controle da temperatura .

Efeitos difusivos:

Para que os dados expressem os efeitos puramente químicos, deve-se evitar o controle da reação pelas etapas difusivas, seja por difusão interna nos poros, seja por difusão externa no filme gasoso [HOUGEN e WATSON,1943; LEVENSPIEL,1983].

A difusão interna nos poros depende da estrutura e do tamanho das partículas de sólido e não do tipo de reator [THIELE,1939]. No caso das reações exotérmicas , estabelecem-se perfis de temperatura no interior das partículas de catalisador conduzindo a fatores de efetividade maiores que 1.0 [WEEKMAN,1974] .

A difusão externa ocorre nos espaços e canais entre as partículas de catalisador . Este tipo de difusão pode ser eliminado pela escolha do tamanho de partícula e das condições de operação [WEISZ E PRATER,1954].

A qualidade dos dados cinéticos também depende do tipo de reator e do seu desempenho nas condições de operação utilizadas.

A escolha do tipo de reator, depende de vários fatores como:

- facilidade de construção, montagem e operação, além da manutenção das condições operacionais e flexibilidade para as mudanças dessas condições;
- confiabilidade e precisão das medidas dos parâmetros de operação do reator;
- tipo de reação a ser estudada;
- tipo de análise dos dados cinéticos coletados que pode ser diferencial ou integral [MACIEL,1985].

Para reações catalíticas heterogêneas gás-sólido um dos tipos de reatores mais utilizados é o reator tubular de leito fixo [WEISZ e HICKS,1962; GELAIN,1969] operando em um único passo e sem reciclo. Neste tipo de reator o catalisador é montado formando um leito fixo de partículas, através do qual passa a mistura reagente.

#### 1.8.1 Reator tubular

O reator tubular de leito fixo é um dos mais utilizados e quando opera como reator integral a conversão dos reagentes é elevada [GELAIN,1969; LEVENSPIEL,1983].

O reator tubular pode ser qualquer reator que opere de forma contínua, no qual existe um movimento em regime permanente de um ou todos os reagentes em uma direção espacial escolhida.

Além disso, nenhuma tentativa é feita no sentido de provocar mistura entre os elementos do fluido, em diferentes pontos, ao longo da direção do fluxo.

Este tipo de reator permite a obtenção de um modelo matemático simples, recorrendo-se à algumas hipóteses simplificadoras. Tais hipóteses incluem: velocidade, composição e temperatura constantes ao longo de qualquer seção transversal ao escoamento do reator e a inexistência de efeitos difusivos tanto para o transporte de massa como de calor nas direções radial e longitudinal do reator.

O reator tubular de leito fixo mostra-se muito conveniente no que se refere a análise e a

amostragem devido aos altos níveis de conversão e se aplica quando não há necessidade de separação dos produtos do catalisador.

Em processos catalíticos heterogêneos, a transformação química, ocorre na superfície dos poros catalíticos, de modo que o processo no reator, envolve necessariamente a transferência de calor e massa entre a mistura e as partículas do catalisador. No entanto, as resistências a esse transporte podem ser minimizadas, dependendo das condições operacionais e de detalhes geométricos do catalisador e do reator, evitando-se que limitem a taxa de reação.

A principal dificuldade desse tipo de reator é alcançar condições isotérmicas em todo o leito. Este problema pode ser minimizado diluindo o catalisador em material inerte e tendo altas taxas de transferência térmica. Mesmo assim, em reações altamente exotérmicas ou endotérmicas poderemos ter variações significativas na temperatura [WEISZ e HICKS,1962; GELAIN,1969].

Pode ocorrer também, a formação de canais preferenciais, de modo que devemos tomar o máximo cuidado na distribuição da fase gasosa ou líquida no leito, mantendo-se superior a 10 a relação entre o comprimento do leito e o diâmetro da partícula de catalisador.

A facilidade de construção e de operação faz com que o reator tubular de leito fixo seja muito utilizado em escala de laboratório para coleta de dados [WEISZ e HICKS,1962].

Em um reator de fluxo contínuo as variáveis independentes que podem ser fixadas são a temperatura, a pressão, a razão molar e a vazão volumétrica da alimentação. A variável dependente é o grau de conversão ( $X$ ). A relação entre a massa de catalisador e a vazão volumétrica para o reagente limite é definido como tempo espacial modificado .

## 1.9 INTERPRETAÇÃO DE DADOS CINÉTICOS

Os resultados experimentais obtidos através de um reator tubular integral, podem ser analisados pelo método diferencial ou pelo método integral.

Pelo método diferencial avaliamos a taxa da reação através de diferenciação da curva do tempo espacial modificado em função da conversão. Este método requer um número maior de

dados experimentais e deve ser tomado cuidado para evitar incertezas na inclinação da curva, as quais podem induzir a grandes erros nas taxas calculadas. Portanto, o método diferencial deve ser utilizado quando de posse de um grande número de dados experimentais, ou para reações onde se obtém baixas conversões, em reator diferencial [LEVENSPIEL,1983].

O método integral é o mais simples de ser empregado, pois não apresenta operações numéricas que propaguem os erros experimentais, porém a equação da taxa deve ser integrada analiticamente. Indicado para processos com alta conversão.

Consiste em se obter uma expressão para a taxa da reação ( $r_A$ ), com base na estequiometria de reação e nas considerações oriundas do modelo considerado. Esta expressão é substituída na equação (1.9) abaixo e em seguida integrada analítica ou numericamente [LEVENSPIEL,1983; MACIEL,1985].

$$\frac{W}{F_{\text{acet}}} = \int_0^x \frac{dX}{-r'_a} \quad (1.9)$$

onde:  $W$  é a massa do catalisador (g)

$F_{\text{acet}}$  é vazão de entrada do reagente limite(acetaldeído) NI/min

$dX$  é a variação diferencial da conversão do reagente limite

$-r'_a$  é a taxa de desaparecimento do reagente limite (NI/g<sub>cat</sub>.min)

O estabelecimento do modelo e a equação da taxa devem obedecer às considerações previstas pelo método.

## 1.10 MODELO DE REAÇÃO E EQUAÇÃO DA TAXA

As reações catalíticas heterogêneas com catalisador sólido são, geralmente, complexas e envolvem várias reações intermediárias com etapas de adsorção/dessorção e quimissorção.

A proposta do modelo para esse tipo de reação é feita com base nas tendências observadas do consumo do reagente e da formação dos produtos.

Normalmente, a equação da taxa gerada através do modelo proposto, incluindo as várias etapas leva à expressões complexas integráveis ou não.

Outro tipo de recurso empregado para determinar a taxa de uma reação catalítica é através de modelos empíricos [KITRELL,1970]. Esses modelos são chamados de modelo de potências e modelo hiperbólico.

A expressão da taxa obtida pelo modelo de potências está representado pelas equações (1.10) ou (1.11), abaixo.

$$r = k \frac{C_A^a C_B^b}{C_Q^q} \quad (1.10)$$

$$r = k \frac{p_A^a p_B^b}{p_Q^q} \quad (1.11)$$

As equações (1.12) à (1.14) mostradas abaixo ilustram a forma típica da equação da taxa quando o modelo hiperbólico é proposto.

$$r = \frac{k C_A^a C_B^b}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad (1.12)$$

$$r = \frac{k p_A^a p_B^b}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \quad (1.13)$$

$$r = \frac{k p_A^a p_B^b}{1 + K_A p_A + K_B p_B} \cdot \frac{1}{1 + K p_Q} \quad (1.14)$$

A equação (1.14), que inclui o efeito dos produtos, no caso água, foi proposta por SANTACESARIA e outros (1981), em seu estudo sobre a oxidação do metanol para a produção

de formaldeído.

Nas equações (1.10) à (1.14):

$r$ : é a taxa de reação,

$C_A, C_B$  e  $C_Q$ : são as concentrações dos reagentes A e B e do produto Q,

$p_A$  e  $p_B$ : são as pressões parciais dos reagentes A e B

$p_Q$ : é a pressão parcial do produto Q

constantes  $a, b, q, k, K, K_A, K_B$ : são parâmetros a serem determinados à partir de dados experimentais.

As equações (1.10) e (1.11) tem sido aplicadas à muitos sistemas reagentes, particularmente, àqueles mais complexos com grande variedade de produtos formados [KITRELL,1970, SATTERFIELD,1980].

Quando se consegue representar bem o comportamento da reação, através do modelo das potências, a vantagem é representada pelo pequeno número de parâmetros necessários ao ajuste da equação [WELLER,1992].

Já o modelo hiperbólico, representado pelas equações (1.12) à (1.14) é derivado das hipóteses em que se baseia o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood aplicado para reações catalíticas heterogêneas, em fase gasosa, sobre superfícies sólidas.

No caso de adsorção dissociativa com quebra de moléculas a influência do reagente dissociado é proporcional à raiz quadrado do mesmo, isto é,  $a$  e/ou  $b$  assumem o valor 0,5 [FOGLER,1992].

ZHOU e AKGERMAN (1995), em seu estudo da oxidação do acetaldeído assumem a adsorção dissociativa do mesmo, conseguindo o ajuste dos dados experimentais com  $a=0,5$ .

A adsorção do oxigênio em reações de oxidação do etanol sobre catalisador de Fe-Mo [SHRIHARI e VISWANATH,1982], sobre zeólitas tipo Y [TSURUYA et al,1985] e sobre Pt/TiO<sub>2</sub> [ZHOU E AKGERMAN,1995] tem sido assumida como dissociativa pelos seus pesquisadores.

Outros pesquisadores, no entanto, assumiram adsorção não dissociativa do oxigênio na

reação de oxidação de etanol sobre catalisador de Fe-Mo [EVMENENKO e GOROKHOVATSKII,1970; MACIEL FILHO e DOMINGUES, 1992].

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse ítem relata-se o procedimento experimental empregado para a coleta de dados da reação de oxidação do etanol em reator tubular de leito fixo.

Inicia-se com a apresentação dos reagentes utilizados nos testes experimentais bem como a sua procedência e o seu grau de pureza.

Os cuidados tomados para evitar o comprometimento da coleta de dados cinéticos são apresentados. A instalação utilizada é descrita e os equipamentos como bombas infusoras, evaporador, reator e sistema de análise são detalhados. As condições operacionais para a coleta de dados estão indicadas. Detalhes sobre a montagem e a ativação do leito catalítico também são abordados. As condições empregadas nas análises de cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa são apresentadas.

### 2.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados nos ensaios foram: etanol absoluto com pureza de 99,8%, acetaldeído com pureza mínima de 99%, formalina P.A com 36-38% de formaldeído fornecidos pela MERCK e acroleína com pureza mínima de 90% fornecida SIGMA Chem.Co. O catalisador de Fe-Mo, utilizado nesse estudo, foi fornecido pela PERSTOP do Brasil e o aço inoxidável Nikrothal 80, usado como diluente do leito catalítico, foi fornecido pela KANTHAL Brasil Ltda.

Os gases empregados nesse estudo foram: ar atmosférico fornecido por compressor, isento de óleo. O ar passa por uma coluna de sílica-gel para retirada da umidade. Hidrogênio analítico 5.0 com 99,999% de pureza e fornecido pelo Instituto de Física - UNICAMP, etileno

com pureza mínima de 99,5% , oxigênio comercial e nitrogênio comercial todos fornecidos pela WHITE MARTINS Gases Industriais S.A.

## 2.2 MÉTODOS

A parte experimental foi conduzida em uma instalação adequada para coleta de dados cinéticos. Essa instalação permite ampla faixa de operação para variáveis tais como temperatura, razão molar e velocidade espacial.

Evitou-se o comprometimento quanto ao desempenho do reator e do tratamento matemático dos dados coletados, assegurando-se um sistema reacional sem substâncias estranhas ou nocivas ao catalisador, sem altos gradientes térmicos longitudinais e axiais e um empacotamento planejado do leito fixo evitando a formação de canais preferenciais.

## 2.3 FLUXOGRAMA DA INSTALAÇÃO

O fluxograma da instalação pode ser visto na Figura 2.1 e a legenda do fluxograma encontra-se na Tabela 2.1. O etanol é injetado por meio da bomba de infusão B1 para baixas vazões e/ou B2 para altas vazões, previamente calibradas, é enviado ao vaporizador do tipo total (V), sendo a temperatura mantida em 140°C, por meio de um termostato (TIC-1). À partir deste, o reagente na fase vapor percorre o circuito em linha aquecida, eletricamente, a 150°C de forma a evitar problemas de condensação.

Ar atmosférico é alimentado ao sistema por meio do compressor de ar (CA), isento de óleo, e a sua vazão é medida pela deflexão no manômetro capilar (FI-1), oxigênio comercial também pode ser utilizado e é alimentado a partir de um cilindro com válvula redutora de pressão e a sua vazão é medida indiretamente pela deflexão em manômetro capilar (FI-3), previamente calibrado.

O etanol vaporizado juntamente com o  $O_2$  ou ar atmosférico é conduzido até a serpentina de pré-aquecimento (S) para em seguida entrar no microrreator tubular(R) imerso em um forno (F).

Amostras dos produtos formados e dos reagentes não convertidos são enviadas, em linha aquecida a  $150^\circ\text{C}$ , ao cromatógrafo a gás (CG-CT) para serem analisadas.

A instalação possui uma linha para *by pass* do microrreator que permite a análise da mistura de alimentação. Quando não há necessidade de análise, os reagentes e produtos são recolhidos adequadamente em recipiente com água e a fase gasosa não condensável é lançada na atmosfera.

Uma linha adicional de gases, que pode ser etileno,  $CO_2$ , CO ou uma mistura de gases foi incorporada ao sistema para que pudéssemos obter a curva de calibração dos componentes analisados no cromatógrafo e avaliados através do software *BORWIN*.

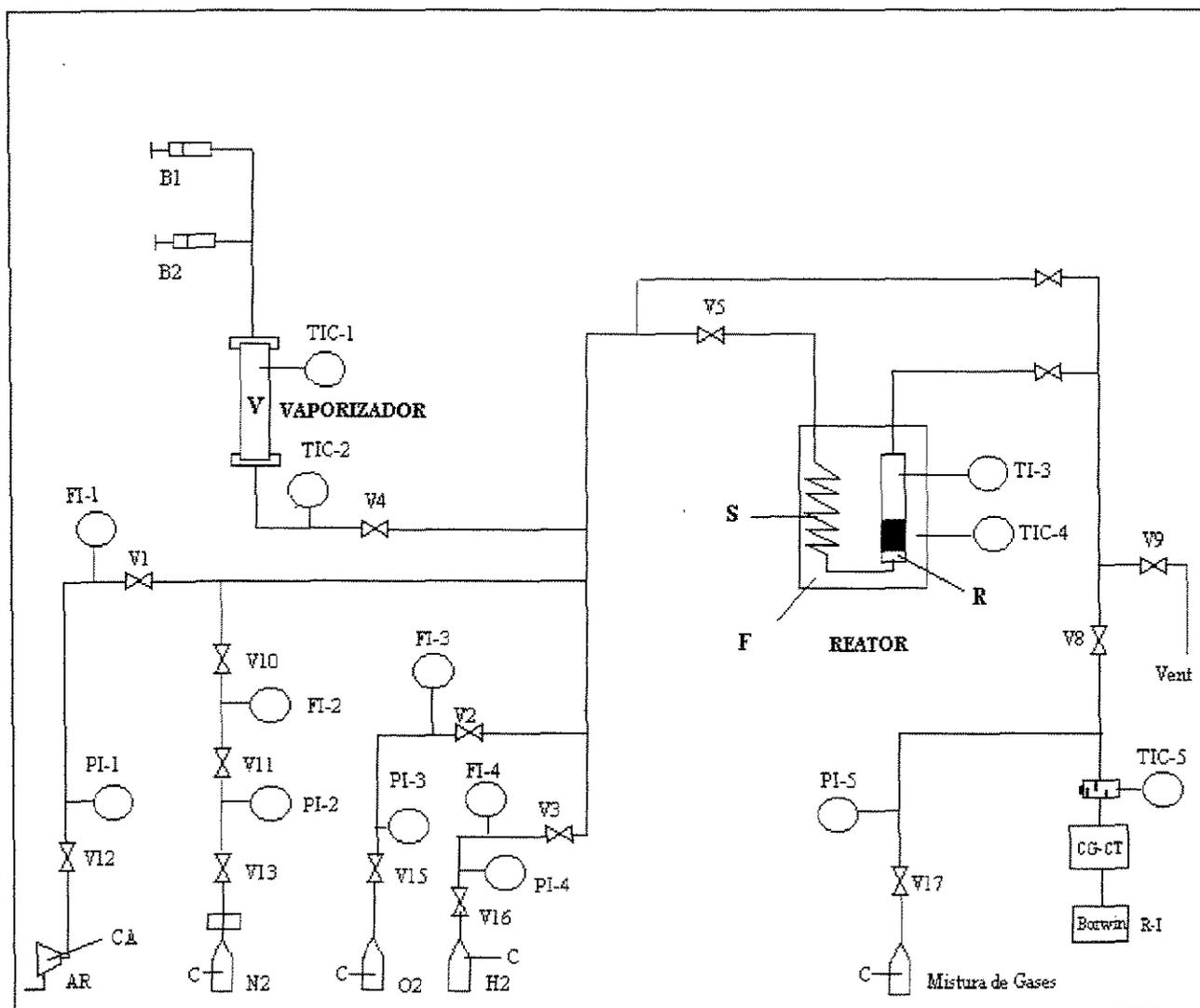


FIGURA 2.1 Fluxograma da Instalação.

**TABELA 2.1** Legenda da Figura 2.1

B1 e B2 : bombas de infusão
V : vaporizador total
R : reator
S : serpentina de pré-aquecimento
F : forno
CG:CT : cromatógrafo a gás com detector de condutividade térmica
CA : compressor de ar
C : cilindro de gases
FI-1, FI-3 e FI-4 : medidor de vazão (tubo em U)
FI-2 : medidor de vazão ( rotâmetro)
PI-1 até PI-5 : válvula controladora de pressão
TIC-1 e TIC-2 : Indicador e controlador ( termostato de bulbo)
TIC-4 e TIC-5 : controlador tipo PID
TI-3 : sensor de temperatura
V1 ATÉ V11: válvula tipo agulha
V16 até V17: válvula de controle de três vias

## 2.4 DESCRIÇÃO DETALHADA DA INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

A instalação experimental em escala de laboratório possui os seguintes equipamentos principais:

- bomba de infusão
- vaporizador total
- microrreator de leito fixo
- sistema de análise

Todas as tubulações e válvulas usadas na interligação dos equipamentos principais são de aço inoxidável AISI 304. As linhas e os equipamentos são aquecidos por resistências elétricas de Ni-Cr, isoladas com missangas de cerâmica e isoladas termicamente com fita de fibra de amianto.

Para medição da temperatura são utilizados termopares do tipo Fe-Constantan instalados em alguns pontos do sistema, indicados na Figura 2.1, e ligados a uma chave seletora. O controle de temperatura na linha e no vaporizador é feito com termostato de bulbo com gás. O microrreator está instalado em um forno e sua temperatura é selecionada e mantida com o auxílio de um controlador do tipo PID, que comanda a resistência elétrica do forno.

Os equipamentos secundários e a instrumentação são:

- cilindro de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>
- compressor de ar
- forno elétrico
- manômetros, rotâmetro e termopares.

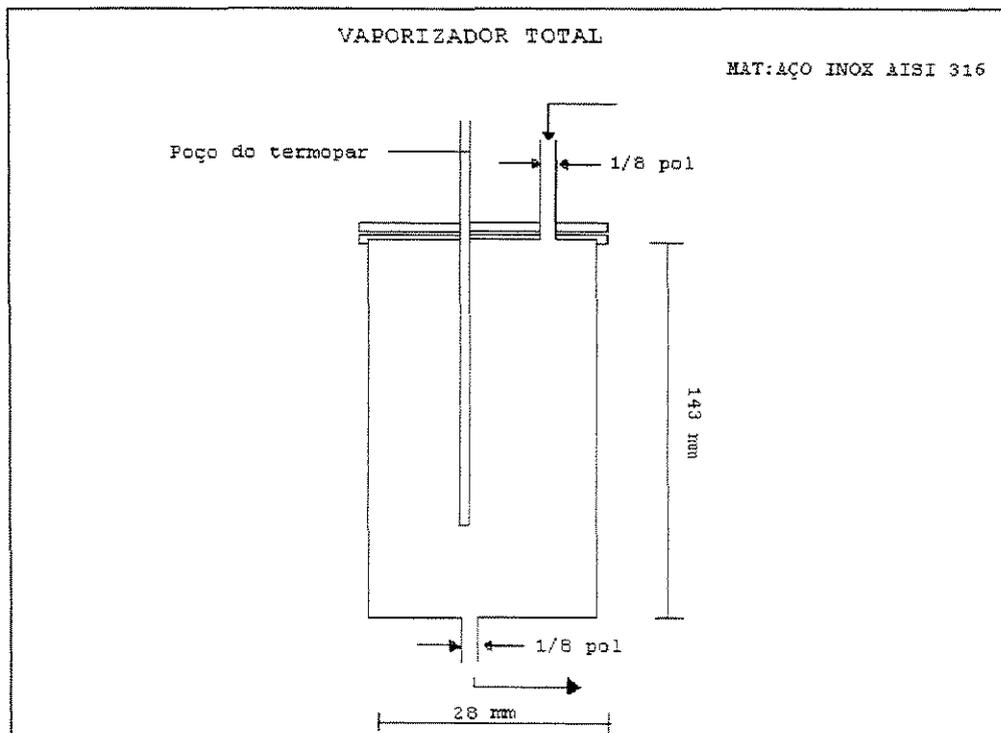
As curvas de calibração dos manômetros encontram-se no Apêndice A.

#### 2.4.1 Bombas de Infusão

As bombas de infusão possuem uma seringa de vidro e um êmbolo de teflon com anéis de vedação de silicone. O êmbolo é empurrado com uma velocidade constante, fornecendo vazão também constante do líquido. Foram utilizadas duas bombas. Uma bomba (B2) pode ser operada a seis vazões diferentes entre 0,05ml.min<sup>-1</sup> e 1,6 ml.min<sup>-1</sup>. A outra (B1) foi modificada para que pudesse fornecer vazões muito pequenas de 0,003 até 0,0285 ml.min<sup>-1</sup>. A capacidade máxima é de 50 ml. As curvas de calibração das bombas B1 e B2 encontram-se no Apêndice A.

#### 2.4.2 Vaporizador Total

O vaporizador total faz com que a massa de líquido na entrada seja igual a massa de vapor na saída do equipamento. O vaporizador é construído em aço inoxidável, tubular com comprimento igual a 143 mm e diâmetro de 28mm. É aquecido eletricamente com uma resistência de 500 watts tendo a temperatura controlada por um termostato de bulbo. Para absorver as flutuações de fluxo na entrada e manter o fluxo contínuo na saída do equipamento, a razão entre o diâmetro do vaporizador e o diâmetro dos orifícios de entrada e saída dos reagentes é igual a 10 [COSTA,1995]. A Figura 2.2 mostra o evaporador total.



**FIGURA 2.2** Evaporador Total

### 2.4.3 Microrreator

O microrreator consiste de um tubo de aço inoxidável 316 de 10,0mm de diâmetro interno por 95 mm de comprimento. Está acoplado a uma serpentina de pré-aquecimento da mistura reagente e opera na posição vertical, com fluxo de baixo para cima. A medição de temperatura ao longo do eixo são feitas com termopar de Fe-constantan instalado em um poço de termopar.

O reator está imerso em ar no interior de um forno aquecido eletricamente com uma resistência de 1000 watts controlada por um controlador tipo PID.

O ar no interior do forno é agitado através de um agitador mecânico para uniformizar a temperatura do mesmo. A Figura 2.3 mostra o microrreator utilizado.

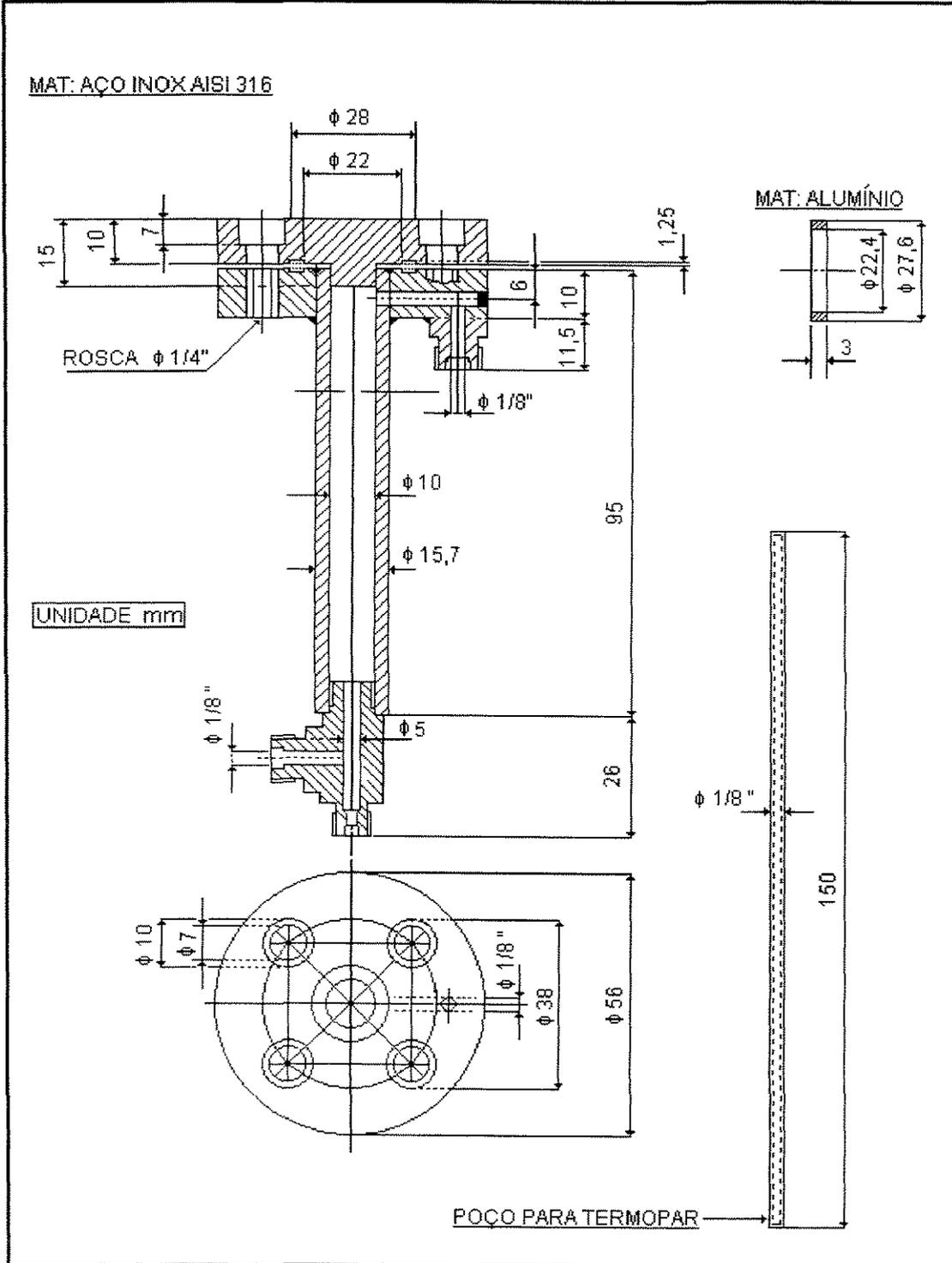


FIGURA 2.3 Projeto do microrreator tubular

2.4.4 Sistema de Análise

A mistura gasosa proveniente do reator é analisada em um cromatógrafo a gás, modelo CG 3537-S fornecido pela CG Ltda Instrumentos Científicos, equipado com uma válvula de amostragem de 6 vias e com detetor de condutividade térmica.

Utilizou-se um coluna cromatográfica de aço inoxidável de 2m de comprimento e 1/8” de diâmetro e recheada com Porapak N.

A válvula de seis vias foi dotada de um laço com volume fixo de 0,43ml determinado através da medição do volume de água contido nesse laço. O conjunto está inserido em um compartimento aquecido eletricamente a 137 °C constituindo um sistema de injeção seguro.

A interpretação dos dados fornecidos pelo cromatógrafo é feita por um computador equipado com um programa, fornecido pela *BORWIN*, que permite a identificação e a integração dos cromatogramas obtidos, com base em uma curva de calibração previamente obtida.

As curvas de calibração para formaldeído, acetaldeído, água, etanol e acroleína e para os gases etileno, dióxido de carbono e ar encontram-se no Apêndice A.

## 2.5 CONDIÇÕES OPERACIONAIS

Uma série de ensaios preliminares realizados na instalação permitiram a determinação das variáveis medidas e controladas do processo, são elas:

Tempo espacial modificado	W/F (gcat.min/Nl)
Vazão da alimentação ar/etanol	F (Nl/min)
Temperatura do Leito	T(°C)
Razão molar ar/etanol	R

Na Tabela 2.2 apresentam-se as condições e faixas de operação das variáveis de processo utilizadas na coleta de dados experimentais.

**TABELA 2.2** Condições operacionais da instalação experimental

<b>Variável</b>	<b>Faixa de Trabalho</b>
Temperatura (T)	300-360°C
Pressão	atmosférica
Tempo Espacial Modificado (W/F)	2,5-5,4 g <sub>cat.</sub> .min.(NI) <sup>-1</sup>
Razão molar ar/etanol (R)	10-30
<i>Catalisador</i>	Fe-Mo (Perstop do Brasil)
Tamanho de partícula	0,84-1,00 mm
<i>Leito Catalítico</i>	
Catalisador	0,5 g
Diluyente (Aço inoxidável $\phi=1$ mm)	12,6g
Altura do Leito	5,0cm
Temperatura da Linha (T <sub>lm</sub> )	150°C
Temperatura do Vaporizador (T <sub>vap</sub> )	140°C
Temperatura da Válvula de Amostragem	137°C

## 2.6 MONTAGEM E ATIVAÇÃO DO LEITO CATALÍTICO

Para a montagem do leito utilizou-se 0,5 gramas de partículas de catalisador com diâmetro de 0,84mm a 1mm e aproximadamente 12,6 gramas de aço inoxidável como diluyente. O diluyente foi usado para melhorar a transferência de calor dentro do leito e assim evitar o aparecimento de pontos quentes no catalisador que pudessem danificá-lo. O leito catalítico foi montado no espaço anular entre o diâmetro interno do reator e o poço do termopar. Posteriormente, o catalisador foi ativado dentro do próprio reator.

A ativação do catalisador é realizada à temperatura de 350°C em 3 etapas. A primeira etapa é de oxidação, com ar atmosférico à uma vazão de 30 Nml.min<sup>-1</sup> durante 2 horas. Em seguida é feita uma purga durante 15 minutos com nitrogênio a uma vazão de 100 Nml.min<sup>-1</sup>. Inicia-se, então, a etapa de redução fazendo-se passar hidrogênio em uma vazão de 100 Nml.min<sup>-1</sup> durante 2 horas. Uma nova purga de nitrogênio é realizada durante 15 minutos nas mesmas condições anteriores. Finalmente faz-se a reoxidação com ar em uma vazão de 30 Nml(min)<sup>-1</sup> durante 2 horas.

Sabe-se que o catalisador possui alta atividade logo após a sua ativação, esta atividade vai diminuindo até ficar praticamente estável após 24 horas de uso contínuo [TEJADA,1996].

Para testar a estabilidade do catalisador foram repetidos alguns experimentos, selecionados de modo aleatório, afim de verificar se os dados coletados apresentam valores de conversão que se mantêm dentro da faixa de erro.

## 2.7 MÉTODOS ANALÍTICOS

As análises utilizadas nesse trabalho experimental incluem a cromatografia gasosa e para algumas amostras a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa.

### 2.7.1 Cromatografia gasosa

Os métodos analíticos devem permitir rapidez, precisão e principalmente reprodutibilidade. A cromatografia a gás para análise de formaldeído, acetaldeído e demais compostos presentes na corrente gasosa da saída do reator é um método que apresenta muitas vantagens com relação ao método volumétrico de titulação. A reprodutibilidade dos dados experimentais é função dos erros experimentais, das variações de fluxo ou de possíveis contaminações do sistema [CIOLA, 1973].

A cromatografia gasosa, empregando colunas recheadas com Porapak Q e Porapak QS, são muito utilizadas na análise de misturas de acetaldeído, água e etanol [OYAMA e SOMORJAI,1990; SONG et al,1993; COSTA,1995; LING et al,1996; GOMEZ et al, 1997].

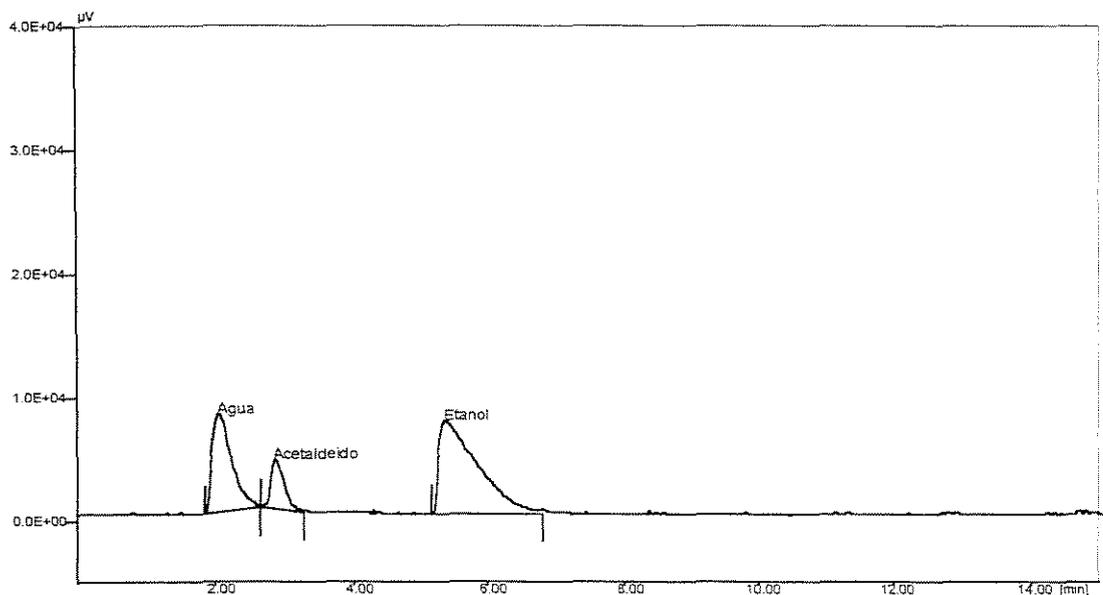
O uso de colunas recheadas com Porapak N é indicado para misturas contendo formaldeído [ONUSKA et al,1969; TEJADA, 1996; ALVES DE OLIVEIRA,1998]. Esta coluna permite rápida eluição da mistura formaldeído, acetaldeído, água, etanol e acroleína a 140°C. Nessas condições a separação dos componentes é nítida e os picos dos componentes são bem definidos para a finalidade da análise. A performance da coluna permanece a mesma após longo período de operação e os tempos de eluição permanecem constantes neste período.

A coluna Porapak N permite a quantificação de gases como O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e etileno. Para conseguirmos boa separação dos gases mencionados devemos trabalhar com temperatura programada da coluna, iniciando com 80°C e aumentando a temperatura na taxa de 15°C/min até 140°C para eluição dos produtos mais pesados.

As condições operacionais do cromatógrafo utilizado em nossas análises estão descritas na Tabela 2.3. Um cromatograma típico obtido utilizando a coluna Porapak N pode ser visto na Figura 2.4.

**TABELA 2.3** Condições Operacionais do Cromatógrafo a Gás CG-3537

Coluna	Aço Inoxidável (2m x 1/8")
Recheio da Coluna	Porapak N (80-100 mesh)
Gás de arraste	Hidrogênio (30ml.min <sup>-1</sup> )
Temperatura da coluna	80/140°C Taxa de aquecimento=15°C/min
Temperatura do vaporizador	120°C
Temperatura do detector	220°C



**FIGURA 2.4** Cromatograma típico para acetaldeído água e etanol obtido pela coluna Porapak N.

### 2.7.2 Análise cromatográfica acoplada com espectrometria de massa

Amostras dos produtos da reação foram coletadas, na saída do reator, em recipiente imerso em banho de gelo e enviadas ao Instituto de Química - UNICAMP para serem analisadas por CG//MS.

A cromatografia à gás acoplada à espectrometria de massa foi realizada nas seguintes condições:

CG: HP8990 série II

CG/MS: HP 5972A MSD

Coluna: capilar HP-ultra, 25m x 0,25mm x 0,25 $\mu$ m (filme)

Gás de arraste: Hélio a 1ml/min

Temperatura da coluna: prog 40°C(3min), 20°C/min, 280°C(5min)

Temperatura do injetor: 280°C

Aquisição de massa: 40 a 400 u.m.a.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse ítem relata-se os resultados obtidos nos ensaios preliminares necessários à elucidação de alguns pontos referentes à oxidação parcial do etanol e aos seus produtos. A isotermicidade do leito catalítico bem como a estabilidade do catalisador são mostradas.

As definições de conversão para os produtos da oxidação, etileno, CO<sub>2</sub>, formaldeído, acetadeído acroleína e compostos oxigenados não detectados são apresentadas e os resultados obtidos são discutidos.

O modelo obtido para a taxa de reação é apresentado, assim como as constantes da Equação de Arrhenius. A influência da água sobre a taxa de reação também é abordada.

#### 3.1 ENSAIOS PRELIMINARES

Realizamos alguns ensaios preliminares necessários para determinar as condições de operação que estão apresentadas no ítem MATERIAIS E MÉTODOS. Além desses testes, realizamos algumas reações que nos ajudaram a elucidar vários pontos do processo. As reações realizadas foram:

- 1) Oxidação da formalina
- 2) Oxidação da mistura acetaldeído/água
- 3) Oxidação da mistura acetaldeído/etanol/água
- 4) Oxidação da mistura acroleína/etanol/água
- 5) Oxidação da mistura etileno/água

Na Tabela 3.1 apresentamos as reações realizadas nos ensaios preliminares, as condições de operação e os produtos obtidos.

**TABELA 3.1** Condições de operação e produtos obtidos nos ensaios preliminares,  
T=300-360°C.

Reação	Condições de Operação		Produtos da Reação				
	W/F	R	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Formaldeído	Acetaldeído	Acroleína
1	4	30					
2	4	15	x		x		x
3	4	15	x	x	x		x
4	4	15	x	x		x	
5	4	15	x				

### 3.1.1 Oxidação da formalina

O objetivo do ensaio de oxidação da formalina foi verificar se o formaldeído participava de alguma reação como polimerização, oxidação, decomposição, nas condições empregadas no processo de oxidação de etanol.

Na faixa de temperatura de 300 a 360°C não ocorreu nenhuma modificação com o formaldeído, a quantidade alimentada manteve-se constante, na descarga, o que nos leva a concluir que o formaldeído não polimeriza, não é decomposto nem sofre oxidação para CO<sub>2</sub> nessas condições.

### 3.1.2 Oxidação da mistura acetaldeído/água

Neste ensaio o objetivo foi verificar se ocorria formação de etileno a partir da oxidação do acetaldeído. A reação de oxidação da mistura acetaldeído/água foi realizada nas condições relatadas na tabela 3.1, na faixa de temperatura de 300°C a 360°C.

Verificou-se a presença de produtos da oxidação do acetaldeído tais como  $\text{CO}_2$  e formaldeído. Também foi detectada a presença de acroleína que presume-se formada pela reação de condensação aldólica do acetaldeído com formaldeído. Não houve formação de etileno, assim admitimos que sua formação ocorre através da desidratação durante a oxidação do etanol. Através do balanço de massa concluímos que a quantidade de acetaldeído consumido nessa reação não equivale à quantidade de produtos formados à partir dele, portanto outros compostos estão sendo gerados, os quais não podem ser detectados pelo sistema de análise utilizado.

O desaparecimento do acetaldeído ocorreu também nos ensaios de oxidação com etanol, por esse motivo foi realizada a análise, por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, de algumas amostras da reação de oxidação do etanol.

O resultado dessa análise indicou a presença, provável, de 1,1-dietoxietano (acetal) e ácido acrílico.

Como já foi exposto na revisão bibliográfica o acetal pode ser formado através da reação de adição entre o etanol e o acetaldeído (item 1.1.2). Já o ácido acrílico pode ser obtido à partir da oxidação da acroleína conforme discutimos nos itens 1.4.2 e 1.5.3.1 da revisão bibliográfica. Esses resultados orientaram a programação dos testes descritos nos itens 3.1.3 e 3.1.4 abaixo, para verificação dessas hipóteses.

### 3.1.3 Oxidação da mistura acetaldeído/etanol/água

O objetivo do ensaio de oxidação da mistura acetaldeído/etanol/água foi a verificação da ocorrência da reação de adição do acetaldeído com etanol para produção de 1,1-dietoxietano.

Os produtos da reação foram formaldeído,  $\text{CO}_2$ , etileno e acroleína. O 1,1-dietoxietano não foi detectado nesse teste.

O acetaldeído foi totalmente consumido e a acroleína detectada em temperaturas entre 300 e 340°C, praticamente desapareceu em temperaturas superiores a 340°C. Através do balanço de massa concluímos que outros compostos estão sendo gerados à partir do acetaldeído e da acroleína, de maneira semelhante ao ocorrido em 3.1.2.

### 3.1.4 Oxidação da mistura acroleína/etanol/água

O teste de oxidação da mistura acroleína/etanol/água foi realizado para verificar o consumo de acroleína nesse sistema de reação. Os produtos obtidos nesta oxidação foram CO<sub>2</sub>, etileno e acetaldeído que foi, parcialmente, consumido. A acroleína foi quase totalmente consumida, em temperaturas acima de 340°C. Pelo balanço de massa realizado no sistema verificamos que a quantidade de reagente alimentado não equivale a quantidade de produtos detectados. Por esse motivo acredita-se que outros compostos estão sendo gerados pelo sistema e não estão sendo detectados pelo sistema de análise utilizado, um dos prováveis compostos é o ácido acrílico que pode ser formado à partir da oxidação da acroleína.

### 3.1.5 Oxidação da mistura etileno/água

A oxidação do etileno em presença de água, nas condições de operação, foi realizada para verificar se o mesmo poderia participar de reações de oxidação e de hidratação. O único produto obtido neste ensaio foi CO<sub>2</sub> com uma conversão máxima de etileno de 12% na temperatura de 360°C.

Durante os ensaios preliminares observou-se que o catalisador utilizado não apresentou depósito de carbono. Portanto, de acordo com o balanço de massa realizado nos testes acima mencionados, a diferença entre a massa que entra no reator e a massa que sai do mesmo, deve-se, muito provavelmente, à formação de compostos oxigenados referenciados e discutidos nos itens 3.1.2 ao 3.1.4 .

Concluindo essa primeira fase de testes podemos afirmar que as condições operacionais determinaram uma forte distribuição de produtos dependentes, principalmente, da temperatura utilizada.

A conversão de etanol foi total e os produtos formados foram CO<sub>2</sub>, etileno, formaldeído, acetaldeído, acroleína e outros compostos oxigenados que estão sendo produzidos mas não sendo detectados pelo nosso sistema de análise. Entre esses compostos, de acordo com

os resultados do CG/MS, provavelmente o ácido acrílico é o composto com maior probabilidade de ocorrência.

O etileno e o acetaldeído produzidos a partir do etanol podem ser oxidados para formar  $\text{CO}_2$ . No item 3.1.5 foi observado que o etileno produz no máximo 12% de  $\text{CO}_2$ , sabendo-se que a conversão máxima de etanol para etileno é de 19% conclui-se que a quantidade de  $\text{CO}_2$  obtida a partir do etileno está em torno de 2,8% da quantidade total de  $\text{CO}_2$  observada no sistema e por esse motivo considera-se, para efeito de cálculo, que o  $\text{CO}_2$  esteja sendo gerado somente a partir do acetaldeído.

### 3.2 CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

A instalação experimental permitiu um bom controle das condições de operação em todas as faixas de temperatura, razão molar e tempo espacial modificados estudados. A máxima variação de temperatura ocorreu na condição mais crítica, ou seja tempo espacial modificado (W/F) igual a  $5,0 \text{ g}_{\text{cat.}} \cdot \text{min.} \cdot (\text{NI})^{-1}$ ; razão molar (R) igual a 10 e na temperatura de  $360^\circ\text{C}$  ( $\Delta T=6^\circ\text{C}$ ), conforme mostra a Tabela 3.2. Esse resultado está dentro do esperado, já que nos valores maiores da temperatura de alimentação o aquecimento interno do reator é maior para maiores tempos espaciais modificados e menores valores da razão molar ar/etanol, conforme descrito na revisão bibliográfica.

**TABELA 3.2** Temperatura média no leito catalítico. W/F=  $5,0 \text{ g}_{\text{cat.}} \cdot \text{min.} \cdot (\text{NI})^{-1}$  e R=10

Temperatura selecionada ( $^\circ\text{C}$ )	Temperatura Média( $^\circ\text{C}$ )	$\Delta T$	$\sigma_{T\text{media}}$
300	304,2	4	1,47
320	323,0	5	2,09
340	342,6	5	2,24
360	363,0	6	2,90

### 3.3 ATIVIDADE E SELETIVIDADE DO CATALISADOR

Durante a coleta dos dados experimentais, o catalisador mostrou-se estável. A estabilidade foi comprovada pela verificação da reprodução de resultados dentro da faixa de variação de no máximo 7,8%.

Na Tabela 3.3 encontram os valores das conversões do acetaldeído (X), do etanol para etileno X(2), do acetaldeído para CO<sub>2</sub> X(3) e do acetaldeído para formaldeído X(4) obtidas na condição de razão molar ar/etanol (R) igual a 10 e  $W/F = 5,0 \text{g}_{\text{cat.}} \cdot \text{min.} \cdot (\text{NI})^{-1}$  e os valores das conversões “X<sub>r</sub>” na repetição do ensaio.

**TABELA 3.3** Valores das conversões X obtidas nas condições de R=10 e  $W/F = 5,0 \text{g}_{\text{cat.}} \cdot \text{min.} \cdot (\text{NI})^{-1}$  e a sua repetição X<sub>r</sub>.

T(°C)	Acetaldeído			Etileno		
	X	X <sub>r</sub>	Var(%)	X(2)	X(2) <sub>r</sub>	Var(%)
300	9,4	10,2	7,7	6,4	6,1	4,8
320	65,6	61,1	7,1	9,5	9,7	2,1
340	86,8	85,6	1,4	12,4	12,6	1,6
360	93,1	91,4	1,8	17,4	17,0	2,3
T(°C)	CO <sub>2</sub>			Formaldeído		
	X(3)	X(3) <sub>r</sub>	Var(%)	X(4)	X(4) <sub>r</sub>	Var(%)
300	8,4	8,3	1,8	3,2	3,0	6,9
320	14,0	15,2	7,8	6,4	6,6	3,0
340	15,1	15,5	2,0	9,9	10,0	0,9
360	16,4	17,1	2,8	11,2	11,9	6,3

Obs.: Var: variação

### 3.4 MODELO DA REAÇÃO E CONVERSÕES MOLARES

O etanol alimentado ao sistema reacional é totalmente convertido produzindo acetaldeído e etileno, com predominância do acetaldeído à 300°C. Por esse motivo usaremos como base para os cálculos o acetaldeído cuja conversão é inferior a 100% e nos que permite analisar sua evolução com os parâmetros operacionais

Os resultados mostram que o acetaldeído produzido a partir da oxidação do etanol foi convertido em outros produtos por meio de reações em série e/ou paralelas, gerando CO<sub>2</sub>, formaldeído, acroleína e outros produtos oxigenados.

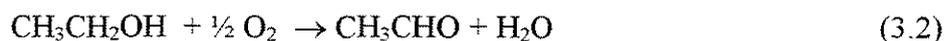
#### 3.4.1 Modelo de Reação

O modelo de reações, exposto na Figura 3.1, é dividido em duas etapas, a primeira envolvendo a desidratação e oxidação do etanol com formação de etileno e acetaldeído. A segunda, à partir de acetaldeído, envolvendo as reações de formação de CO<sub>2</sub> e de formaldeído com o qual condensa produzindo acroleína. A acroleína pode ser oxidada produzindo ácido acrílico conforme foi discutido na revisão bibliográfica. As reações que ocorrem são detalhadas à seguir:

-Desidratação do etanol para etileno:



-Oxidação do etanol para acetaldeído:



-Oxidação de acetaldeído para CO<sub>2</sub>:



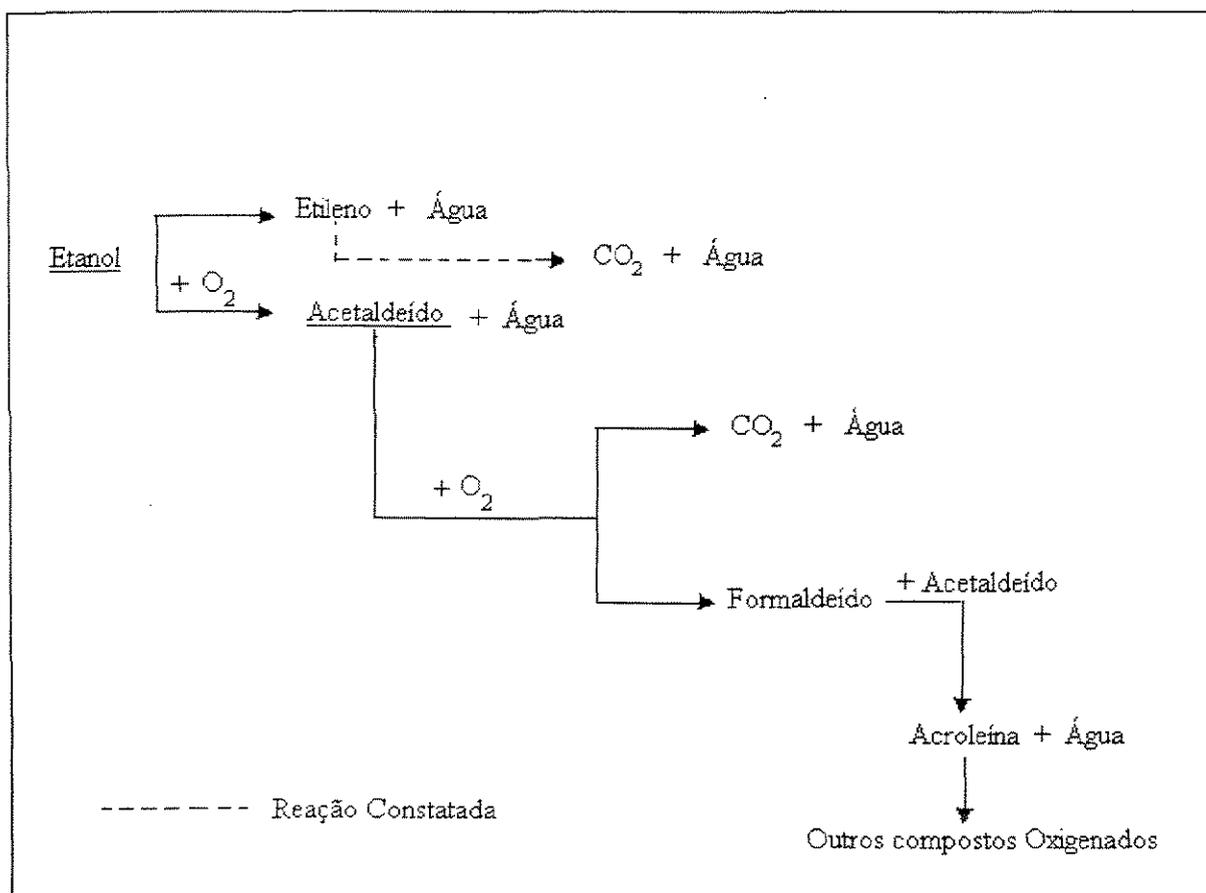
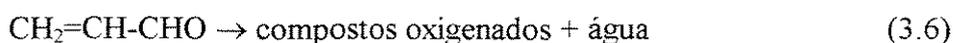
-Oxidação de acetaldeído para formaldeído:



-Reações de acetaldeído para acroleína:



-Reações para compostos oxigenados (não detectados em nosso sistema de análise)



**FIGURA 3.1** Modelo para as reações envolvidas nesta oxidação do etanol.

### 3.4.2 Conversões Molares

Definimos a conversão molar  $X$  para reagente limite, nesse caso o acetaldeído, como sendo a razão entre o número de moles consumido desse reagente e o número de moles, gerados à partir do etanol, alimentados ao sistema.

Para indicar a fração do acetaldeído convertido em produtos utiliza-se a razão entre número de moles do produto em foco e o número de moles do reagente limite.

A partir dessas definições podemos obter as equações para conversão para cada componente, detectado e analisado, do sistema.

#### 3.4.2.1 Acetaldeído

A equação (3.7), abaixo, representa a conversão do acetaldeído.

$$X = \frac{n_{\text{acet}}^o - n_{\text{acet}}}{n_{\text{acet}}^o} \quad (3.7)$$

O número de moles de acetaldeído inicial ( $n_{\text{acet}}^o$ ) é representado pela quantidade de acetaldeído formada à partir do etanol.

#### 3.4.2.2 Etileno

A conversão de etanol para etileno é dada pela equação (3.8):

$$X(2) = \frac{n_{\text{etileno}}}{n_{\text{e tan ol}}^o} \quad (3.8)$$

Como o etileno é obtido a partir da desidratação do etanol, o reagente limite nesse caso é o etanol.

#### 3.4.2.3 Dióxido de Carbono

A conversão de acetaldeído para  $\text{CO}_2$  é dada pela equação abaixo:

$$X(3) = \frac{n_{CO_2}}{2n_{acet}^o} \quad (3.9)$$

#### 3.4.2.4 Formaldeído

A equação (3.10) representa a conversão de acetaldeído para formaldeído.

$$X(4) = \frac{n_{CH_2O}}{2n_{acet}^o} \quad (3.10)$$

#### 3.4.2.5 Acroleína

A conversão de acetaldeído para acroleína é dada pela equação (3.11).

$$X(5) = 1,5 \frac{n_{acrol}}{n_{acet}^o} \quad (3.11)$$

#### 3.4.2.6 Compostos oxigenados não detectados

A conversão de acetaldeído para compostos oxigenados não detectados pelo sistema de análise é obtida pela diferença entre a conversão total do acetaldeído e as conversões para CO<sub>2</sub>, formaldeído e acroleína.

$$X(6) = X - X(3) - X(4) - X(5) \quad (3.12)$$

### 3.5 CONVERSÃO GLOBAL DO ACETALDEÍDO - (X)

Na tabela 3.4 encontram-se os resultados da conversão (X) do acetaldeído. As Figuras 3.2 à 3.5 mostram as curvas de conversão do acetaldeído em função do tempo espacial modificado para diferentes valores de temperatura, onde observa-se que a conversão do acetaldeído aumenta com a temperatura e com a razão molar. Na temperatura de 360°C a variação da conversão é pouco sensível à razão molar, principalmente em seus baixos valores. A Figura 3.2 mostra que a 300°C a formação de acetaldeído se estabiliza a partir dos tempos espaciais modificados entre 2,5

e  $3,2g_{\text{cat}}.\text{min}.\text{(NI)}^{-1}$  e para as razões molares estudadas, apesar dos valores da conversão serem ainda baixos.

**TABELA 3.4** Conversão média percentual do acetaldeído (X)

Temperatura	R	W/F(gcat.min/NI)	X média(%)	$\sigma$
	30	5.2	44.32	0.85
		3.6	46.11	1.4
		2.5	43.66	2.03
<b>300 C</b>	20	5.4	28.33	1.17
		3.7	27.57	1.75
		2.6	26.73	1.97
	10	5.0	9.43	1.20
		4.0	10.50	1.70
		3.2	9.62	1.90
<hr/>				
	30	5.2	83.83	1.61
		3.6	80.83	1.26
		2.5	67.93	0.94
<b>320 C</b>	20	5.4	79.17	0.71
		3.7	71.84	1.25
		2.6	60.00	1.21
	10	5.0	65.62	1.63
		4.0	59.84	0.70
		3.2	50.75	0.47
<hr/>				
	30	5.2	91.25	1.48
		3.6	90.84	1.25
		2.5	82.61	1.28
<b>340 C</b>	20	5.4	87.82	1.17
		3.7	89.08	1.07
		2.6	73.22	1.56
	10	5.0	86.86	0.72
		4.0	79.13	0.85
		3.2	70.40	1.23
<hr/>				
	30	5.2	97,6	1.36
		3.6	96,96	1.19
		2.5	91,97	1.34
<b>360 C</b>	20	5.4	95.8	1.58
		3.7	95.61	1.11
		2.6	94.08	1.33
	10	5.0	93.19	1.17
		4.0	86.96	1.10
		3.2	78.46	1.49

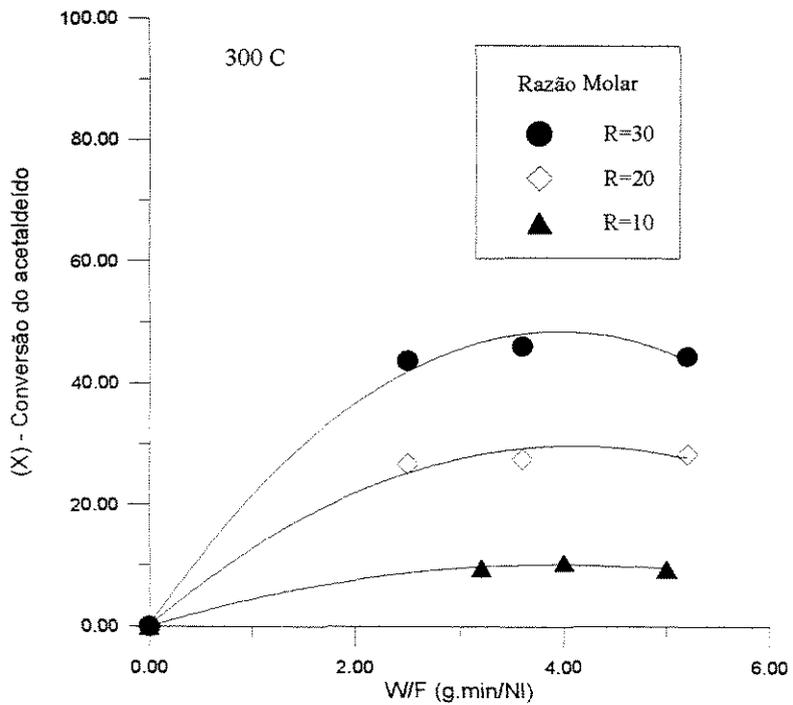


FIGURA 3.2 Conversão média percentual do acetaldeído T= 300°C

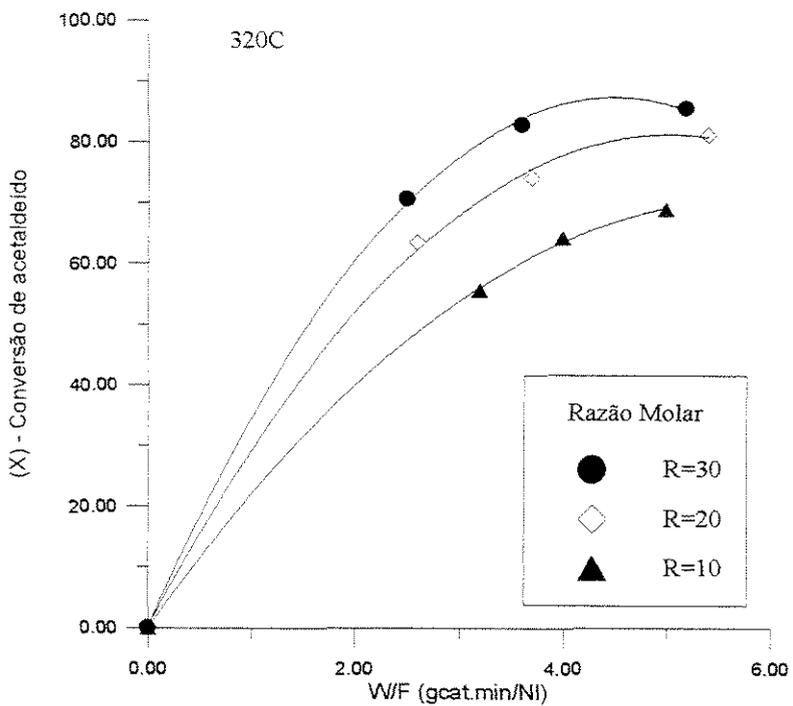


FIGURA 3.3 Conversão média percentual do acetaldeído T=320°C

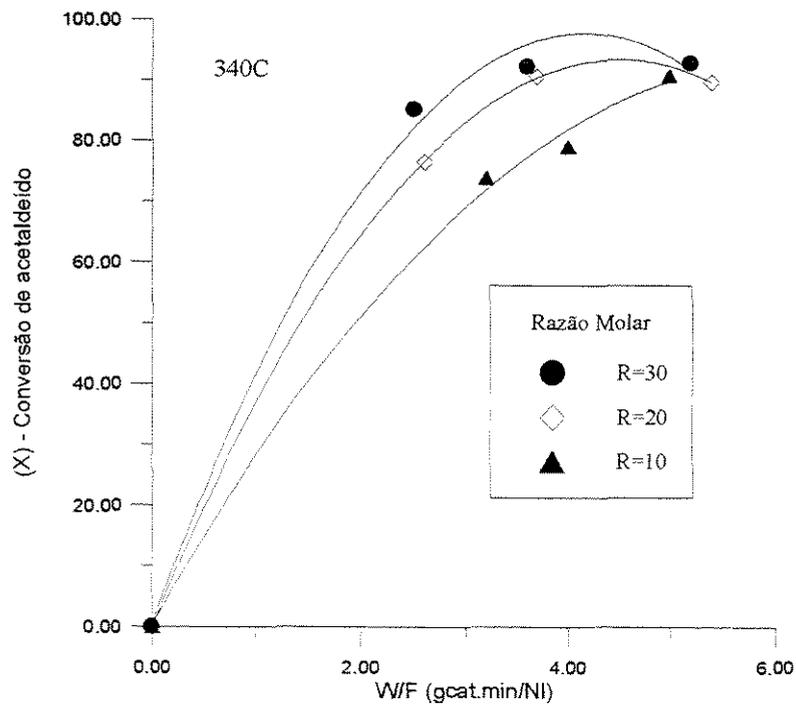


FIGURA 3.4 Conversão média percentual do acetaldeído T=340°C

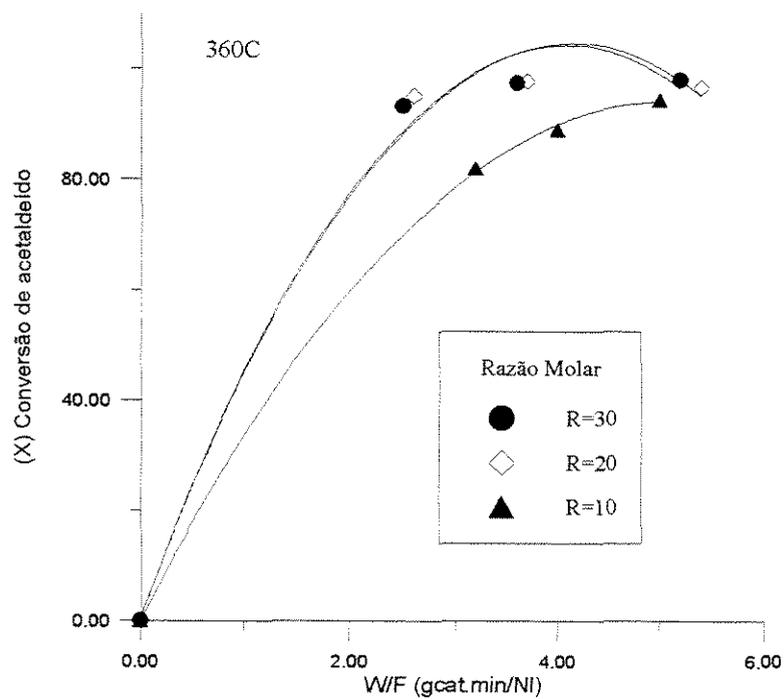


FIGURA 3.5 Conversão média percentual do acetaldeído T=360°C

### 3.6 CONVERSÃO DE ETANOL PARA ETILENO - X(2)

De acordo com os resultados preliminares, concluímos que o etileno é produzido pela desidratação do etanol.

Na Tabela 3.5 encontram-se os resultados de conversão do etanol para formar etileno calculado conforme a equação (3.8). As Figuras 3.6 à 3.9 mostram a conversão de etanol para etileno em função do tempo espacial modificado para várias temperaturas.

Observa-se que a formação de etileno a partir de etanol é pouco sensível à influência da temperatura atingindo um máximo na temperatura de 360°C.

Nas temperaturas estudadas a conversão de etanol para etileno aumenta pouco com a razão molar.

TABELA 3.5 Conversão média percentual de etanol para etileno

Temperatura	R	W/F(gcat.min/Nl)	X(2) média(%)	$\sigma$
	30	5.2	10.02	0.37
		3.6	7.99	0.12
		2.5	6.04	0.12
<b>300 C</b>	20	5.4	8.02	<b>0.31</b>
		3.7	6.48	0.17
		2.6	5.72	0.10
	10	5.0	6.43	0.18
		4.0	5.83	0.10
		3.2	4.56	0.20
<hr/>				
	30	5.2	10.67	0.11
		3.6	10.75	0.35
		2.5	8.64	0.16
<b>320 C</b>	20	5.4	9.72	0.19
		3.7	8.11	0.21
		2.6	8.70	0.23
	10	5.0	9.52	0.14
		4.0	10.53	0.34
		3.2	9.82	0.43
<hr/>				
	30	5.2	16.85	0.42
		3.6	14.90	0.48
		2.5	14.89	0.58
<b>340 C</b>	20	5.4	14.91	0.21
		3.7	13.54	0.22
		2.6	12.17	0.67
	10	5.0	12.44	0.24
		4.0	13.09	0.37
		3.2	11.82	0.41
<hr/>				
	30	5.2	18.44	0.68
		3.6	17.19	0.63
		2.5	16.9	0.81
<b>360 C</b>	20	5.4	18.96	0.45
		3.7	16.74	0.46
		2.6	16.69	0.64
	10	5.0	17.38	0.20
		4.0	15.74	0.27
		3.2	16.67	0.13

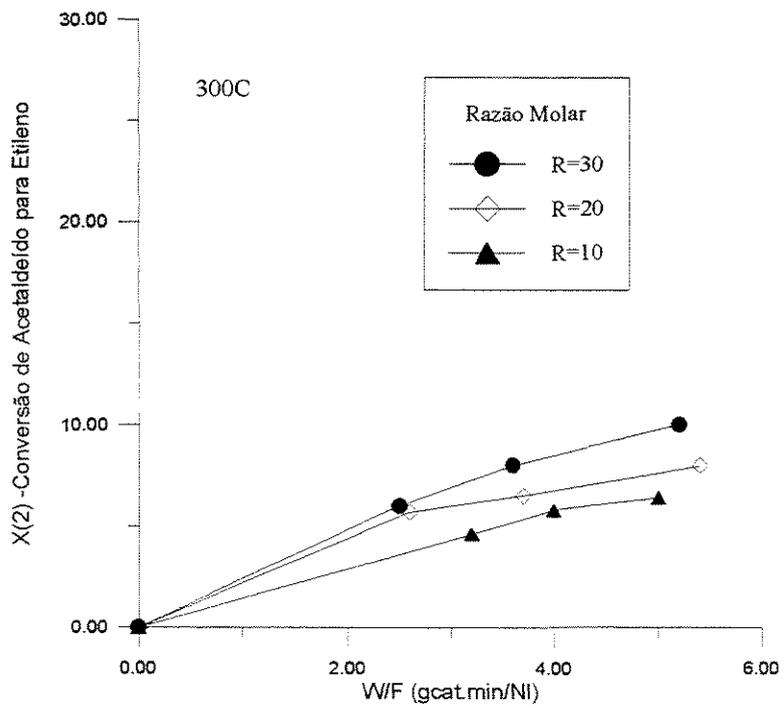


FIGURA 3.6 Conversão média percentual de etanol para etileno T=300°C.

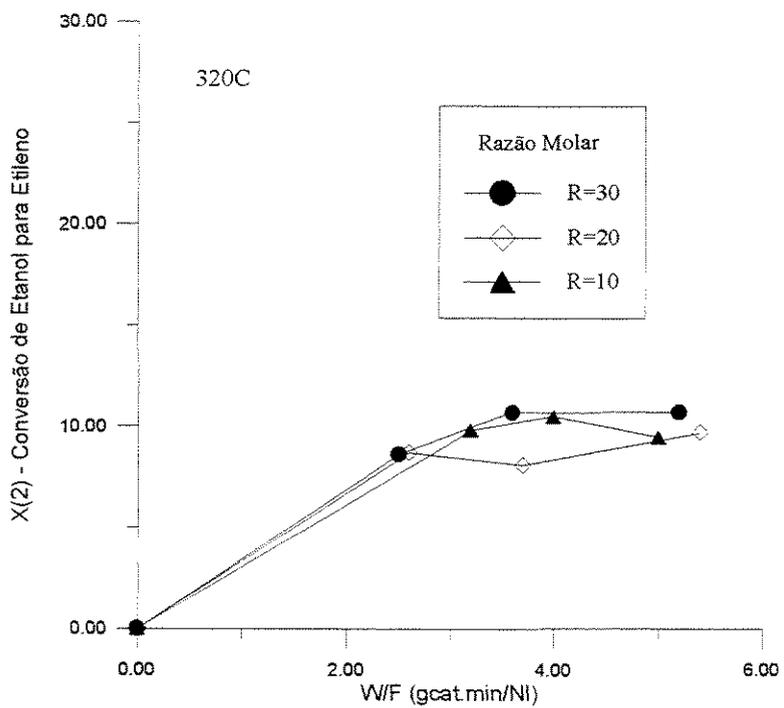


FIGURA 3.7 Conversão média percentual de etanol para etileno T=320°C.

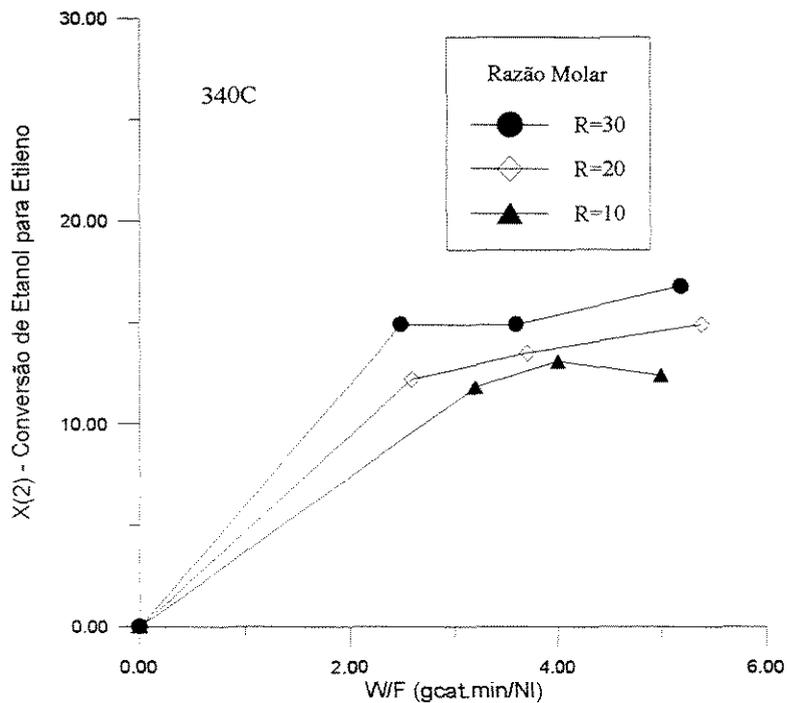


FIGURA 3.8 Conversão média percentual de etanol para etileno T=340°C.

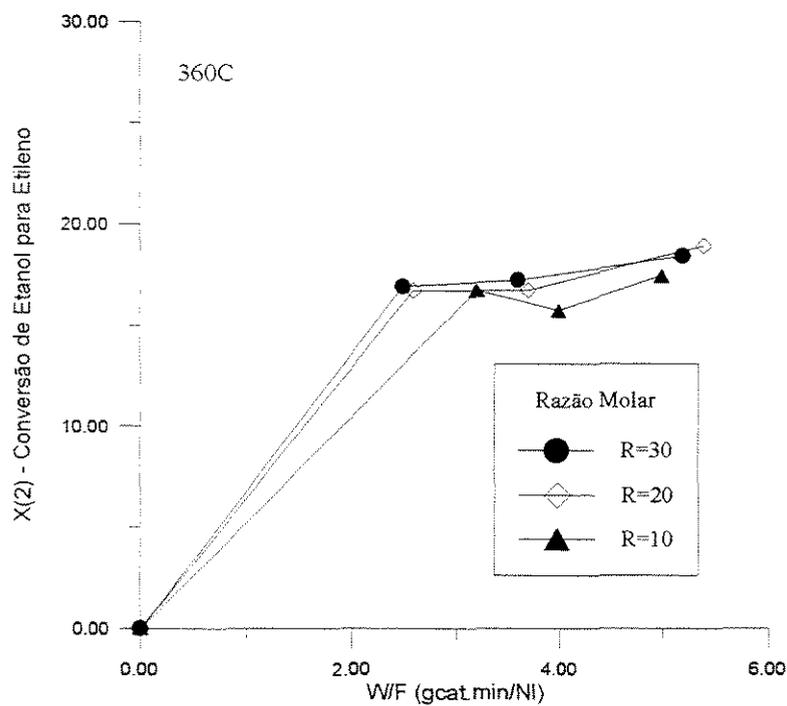


FIGURA 3.9 Conversão média percentual de etanol para etileno T=360°C.

### 3.7 CONVERSÃO DO ACETALDEÍDO PARA CO<sub>2</sub> - X(3)

Na Tabela 3.6 estão apresentados os valores da conversão de acetaldeído para CO<sub>2</sub> X(3) calculados conforme a equação (3.9). A evolução da formação de CO<sub>2</sub> em função do tempo espacial modificado é mostrada nas Figuras 3.10 a 3.13.

Observa-se que a conversão de acetaldeído para formar CO<sub>2</sub> aumenta pouco com a temperatura.

O aumento da formação de CO<sub>2</sub> com o tempo espacial modificado é praticamente linear conforme pode ser notado em todas as figuras citadas com uma inclinação crescente com a razão molar. O valor máximo da conversão é de cerca de 20% limitado pelo tempo espacial modificado.

TABELA 3.6 Conversão média percentual do acetaldeído para CO<sub>2</sub>

Temperatura	R	W/F(gcat.min/NI)	X(3) média (%)	$\sigma$
	30	5.2	17.23	0.75
		3.6	11.86	0.55
		2.5	7.01	0.70
300 C	20	5.4	13.44	0.70
		3.7	9.84	0.32
		2.6	7.58	0.56
	10	5.0	8.44	0.65
		4.0	5.48	0.18
		3.2	3.54	0.57
<hr/>				
	30	5.2	17.08	0.70
		3.6	15.21	0.74
		2.5	10.28	0.61
320 C	20	5.4	16.76	0.26
		3.7	11.86	0.72
		2.6	11.44	0.47
	10	5.0	14.03	0.20
		4.0	10.66	0.23
		3.2	9.10	0.61
<hr/>				
	30	5.2	18.71	0.23
		3.6	16.34	0.65
		2.5	15.15	0.82
340 C	20	5.4	17.92	0.14
		3.7	15.01	0.25
		2.6	13.89	0.80
	10	5.0	15.14	0.32
		4.0	14.72	0.62
		3.2	11.90	0.70
<hr/>				
	30	5.2	19.67	0.68
		3.6	14.42	0.53
		2.5	14.33	0.30
360 C	20	5.4	17.88	0.61
		3.7	12.82	0.64
		2.6	11.64	0.48
	10	5.0	16.41	0.15
		4.0	14.24	0.47
		3.2	11.41	0.12

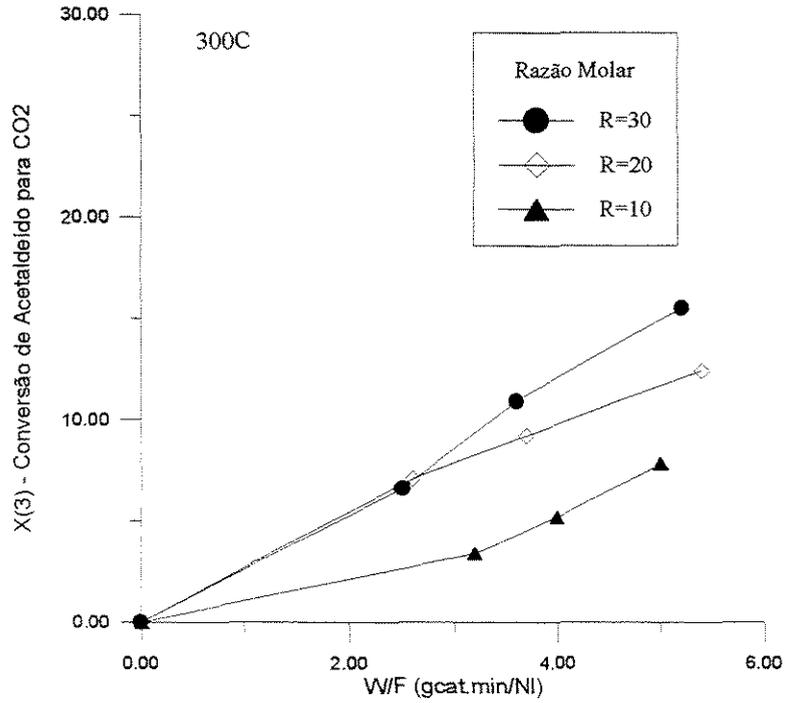


FIGURA 3.10 Conversão média percentual de acetaldeído para CO<sub>2</sub> T=300°C

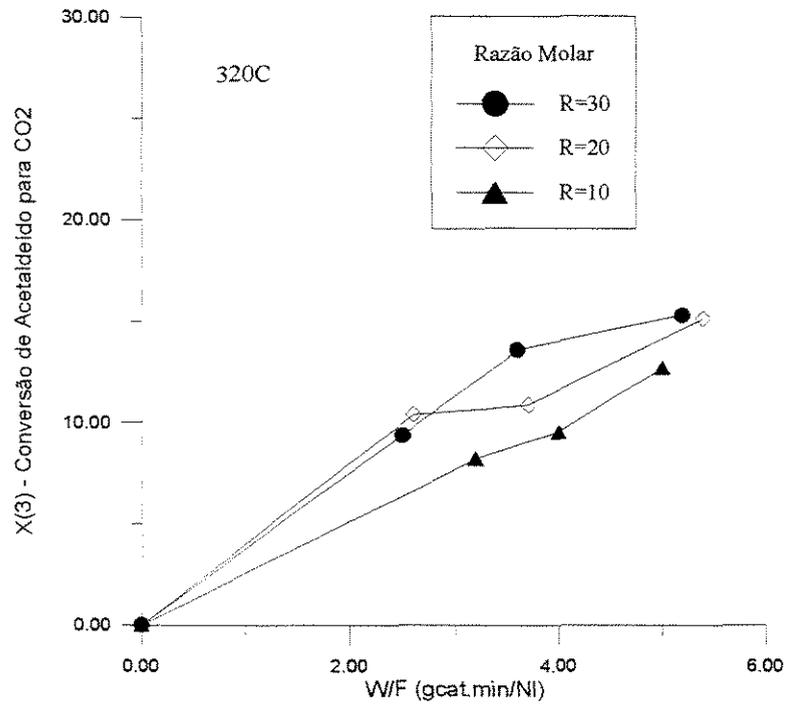


FIGURA 3.11 Conversão média percentual de acetaldeído para CO<sub>2</sub> T=320°C

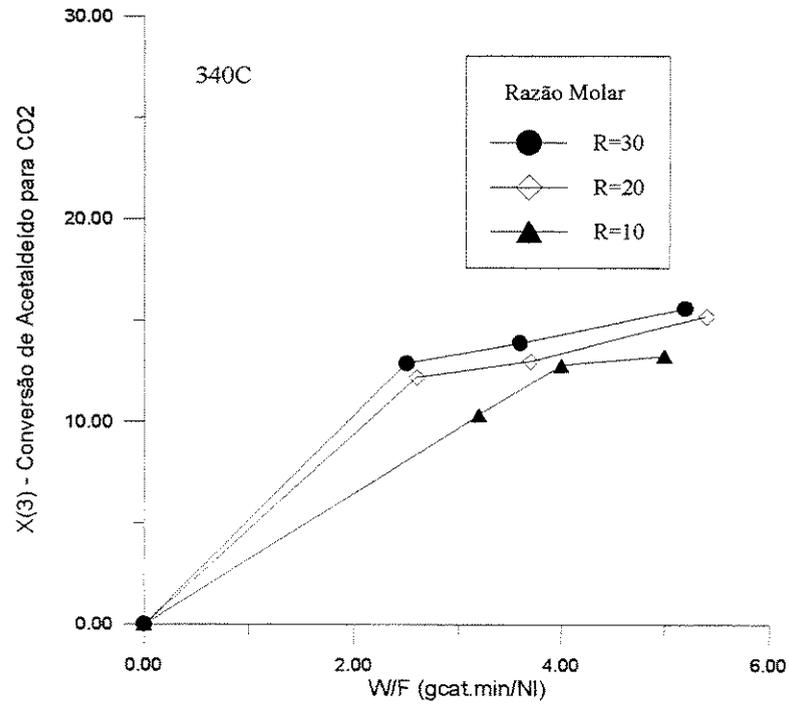


FIGURA 3.12 Conversão média percentual de acetaldéido para CO<sub>2</sub> T=340°C

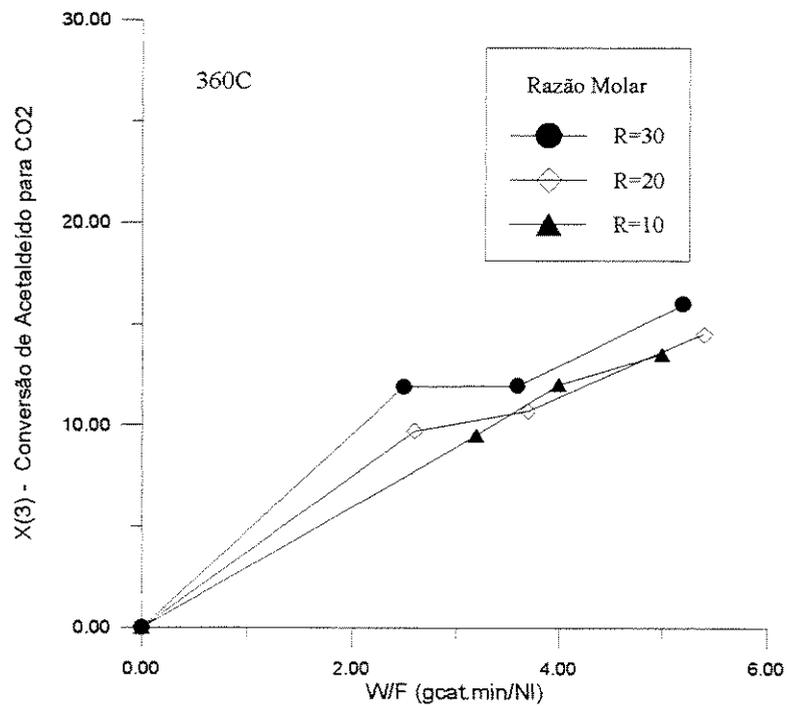


FIGURA 3.13 Conversão média percentual de acetaldéido para CO<sub>2</sub> T=360°C

### 3.8 CONVERSÃO DE ACETALDEÍDO PARA FORMALDEÍDO - X(4)

As conversões de acetaldeído para produzir formaldeído, nas diversas condições operacionais, foram calculadas de acordo com a equação (3.10) e são mostradas na Tabela 3.7. As Figuras 3.14 a 3.17 mostram a evolução dos valores das conversões X(4) em função do tempo espacial modificado para cada temperatura e razão molar.

A conversão de acetaldeído para formaldeído aumenta com a temperatura, com a razão molar e com o tempo espacial modificado. Obtendo-se uma conversão máxima 22%.

A 300°C o valor da conversão de acetaldeído para formaldeído se anula para todas as razões molares, para tempo espacial modificado abaixo de  $2,5 \text{ g}_{\text{cat}}.\text{min}.\text{(NI)}^{-1}$  e para razão molar igual a 30.

Para 320°C apenas para o menor valor estudado de razão molar foi detectado o valor zero para a conversão do acetaldeído para formaldeído.

Acreditamos que este comportamento do reator se deve a ocorrência da condensação aldólica do acetaldeído com formaldeído formando acroleína, conforme foi constatado nos estudos preliminares e sustentado na revisão bibliográfica.

À medida que o formaldeído é gerado na presença de concentrações mais elevadas de acetaldeído, o mesmo é rapidamente consumido, não sendo detectado. Para valores mais elevados de tempo espacial modificado a taxa de consumo de formaldeído é menor do que a de geração podendo ser, então, detectado.

TABELA 3.7 Conversão média percentual do acetaldeído para formaldeído.

Temperatura	R	W/F(gcat.min/NI)	X(4) média (%)	$\sigma$
	30	5.2	12.92	0.44
		3.6	11.05	0.63
		2.5	0	0
300 C	20	5.4	8.25	0.34
		3.7	4.82	0.11
		2.6	0	0
	10	5.0	3.16	0.19
		4.0	2.88	0.20
		3.2	0	0
<hr/>				
	30	5.2	17.91	0.22
		3.6	15.64	0.35
		2.5	14.43	0.13
320 C	20	5.4	9.25	0.29
		3.7	7.93	0.25
		2.6	5.58	0.32
	10	5.0	6.37	0.47
		4.0	4.92	0.27
		3.2	0	0
<hr/>				
	30	5.2	19.02	0.47
		3.6	19.96	0.12
		2.5	16.52	0.45
340 C	20	5.4	13.74	0.12
		3.7	10.78	0.58
		2.6	10.39	0.38
	10	5.0	9.94	0.23
		4.0	6.75	0.09
		3.2	6.38	0.65
<hr/>				
	30	5.2	21.57	0.85
		3.6	18.83	0.90
		2.5	17.79	0.75
360 C	20	5.4	14.47	0.47
		3.7	13.51	0.36
		2.6	12.89	0.30
	10	5.0	11.16	0.23
		4.0	11.95	0.10
		3.2	8.31	0.53

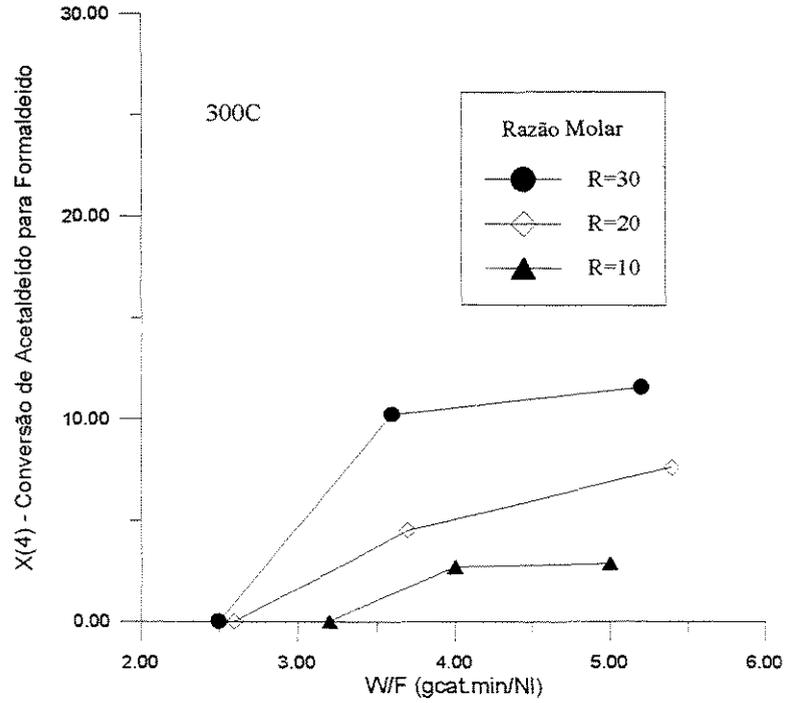


FIGURA 3.14 Conversão média percentual de acetaldeído para formaldeído T=300°C

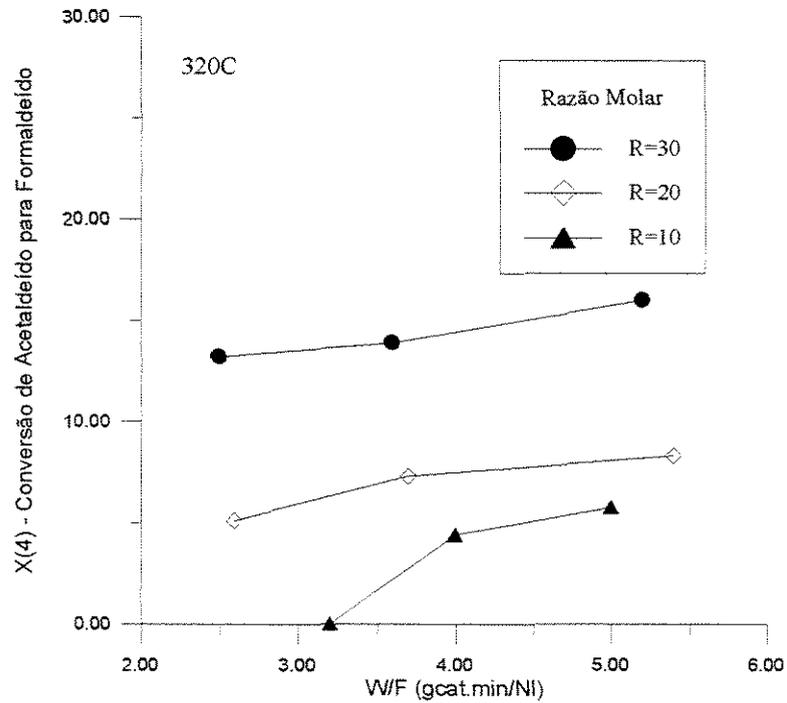


FIGURA 3.15 Conversão média percentual de acetaldeído para formaldeído T=320°C

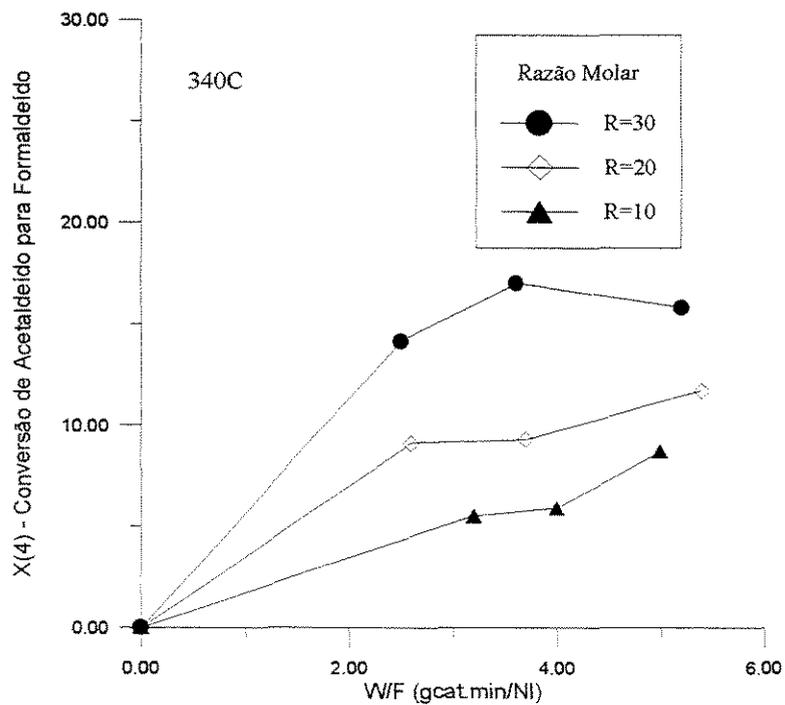


FIGURA 3.16 Conversão média percentual de acetaldeído para formaldeído  $T=340^{\circ}C$

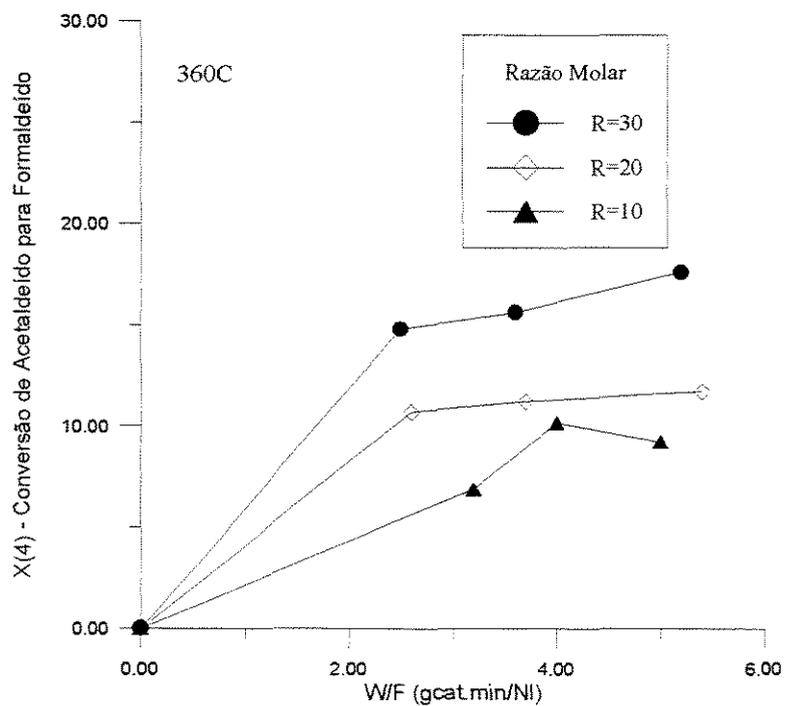


FIGURA 3.17 Conversão média percentual de acetaldeído para formaldeído  $T=360^{\circ}C$

### 3.9 CONVERSÃO DE ACETALDEÍDO PARA ACROLEÍNA - X(5)

A conversão de acetaldeído para formação de acroleína foi calculada pela equação (3.11), os valores obtidos estão apresentados na Tabela 3.8. Nas Figuras 3.18 a 3.21 encontram-se os valores de conversão em função do tempo espacial modificado para as temperaturas de 300°C a 360°C.

A produção verificada de acroleína e o seu processo de formação estão de acordo com a ausência de formaldeído nas situações discutidas no ítem anterior, isto é: menores valores da temperatura, tempo espacial modificado e razão molar estudados.

TABELA 3.8 Conversão média percentual do acetaldeído para acroleína.

Temperatura	R	W/F(gcat.min/Nl)	X(5) média (%)	$\sigma$
	30	5.2	14.93	0.62
		3.6	18.07	1.03
		2.5	11.48	0.71
300 C	20	5.4	9.86	0.58
		3.7	9.23	0.45
		2.6	7.64	0.47
	10	5.0	4.46	0.23
		4.0	5.08	0.26
		3.2	4.83	0.19
	30	5.2	19.21	0.75
		3.6	19.18	0.59
		2.5	18.65	0.78
320 C	20	5.4	19.95	0.62
		3.7	16.07	0.51
		2.6	15.42	0.52
	10	5.0	9.42	0.54
		4.0	9.71	0.46
		3.2	7.18	0.44
	30	5.2	19.87	0.81
		3.6	17.63	0.95
		2.5	18.46	0.92
340 C	20	5.4	19.07	0.61
		3.7	16.4	0.59
		2.6	14.77	0.66
	10	5.0	10.43	0.48
		4.0	12.14	0.62
		3.2	9.12	0.41
	30	5.2	20.58	0.72
		3.6	15.36	0.82
		2.5	15.60	0.76
360 C	20	5.4	17.17	0.73
		3.7	11.54	0.62
		2.6	7.37	0.48
	10	5.0	11.61	0.65
		4.0	11.91	0.54
		3.2	8.35	0.45

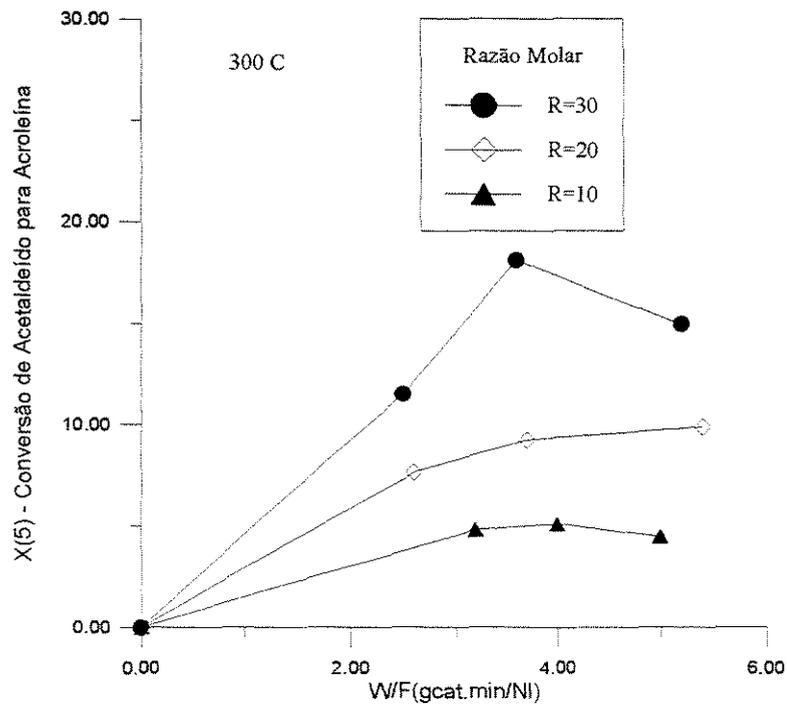


FIGURA 3.18 Conversão média percentual de acetaldeído para acroleína. T=300°C.

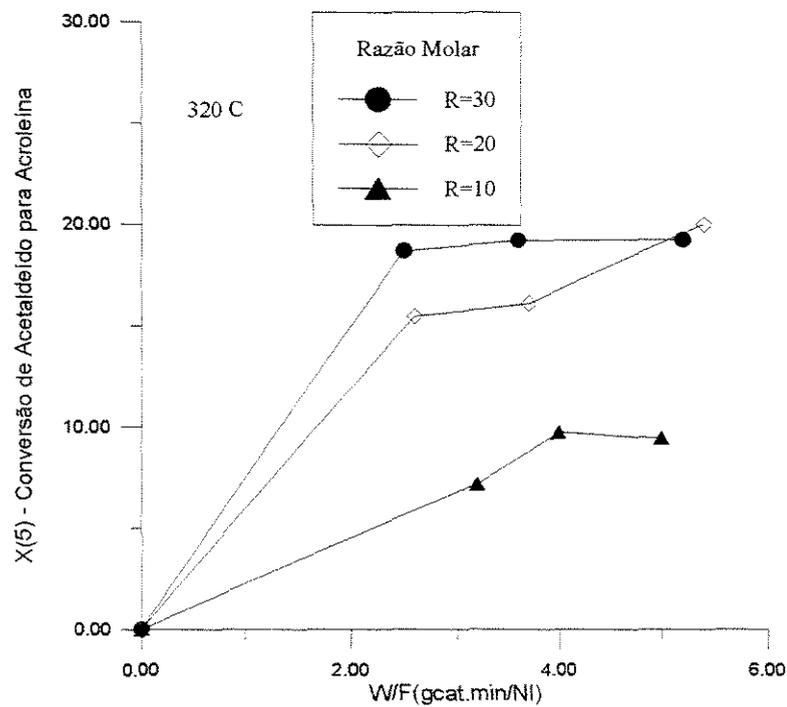


FIGURA 3.19 Conversão média percentual de acetaldeído para acroleína. T=320°C.

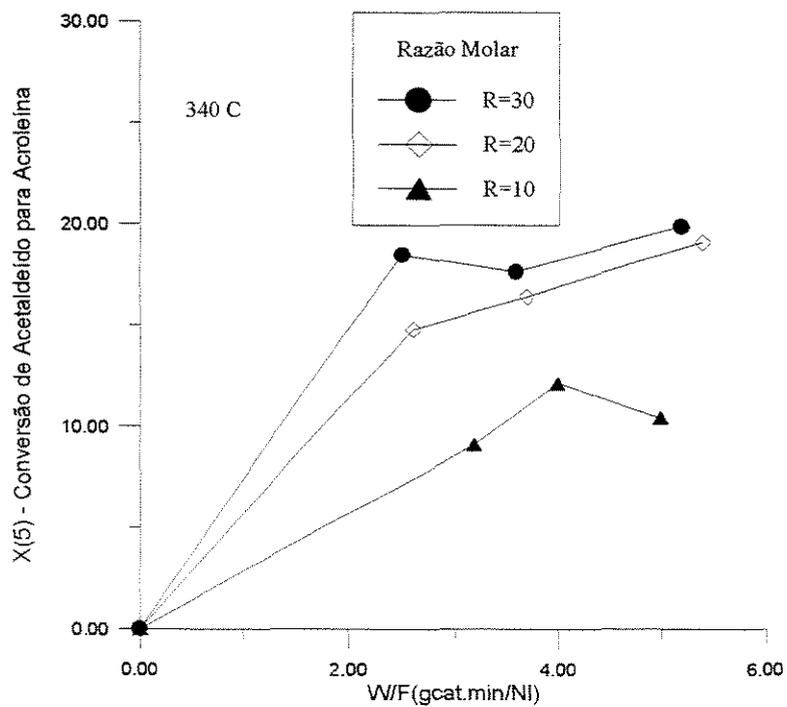


FIGURA 3.20 Conversão média percentual de acetaldeído para acroleína. T=340°C

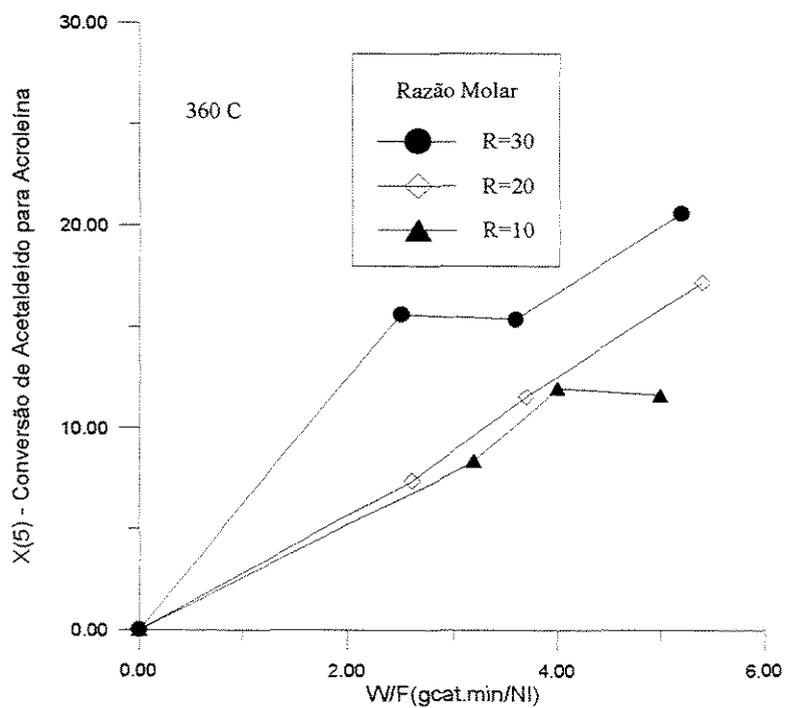


FIGURA 3.21 Conversão média percentual de acetaldeído para acroleína. T=360°C

### 3.10 CONVERSÃO DE ACETALDEÍDO PARA COMPOSTOS OXIGENADOS NÃO DETECTADOS - X(6)

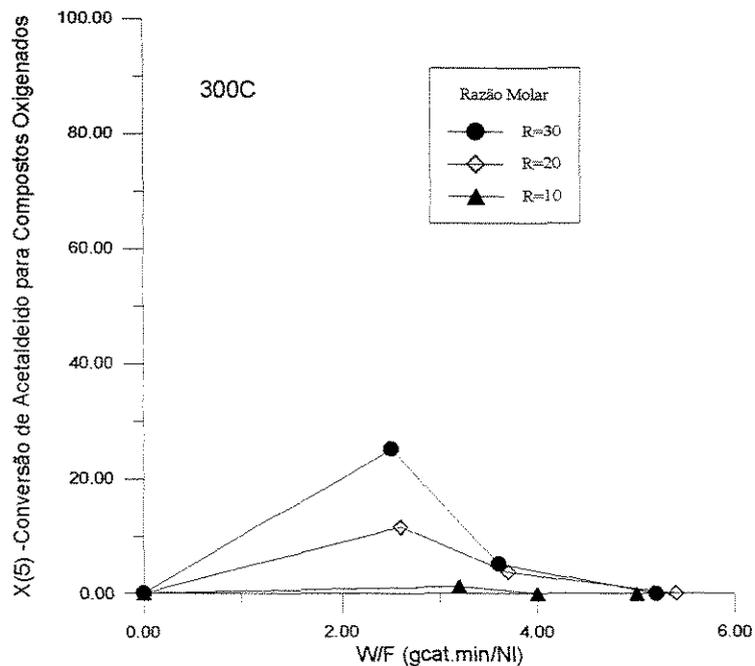
A conversão de acetaldeído para compostos oxigenados não detectados foi calculada conforme a equação (3.12) e os seus valores encontram-se na Tabela 3.9. As Figuras 3.22 a 3.25 mostram a produção desses compostos em função do tempo espacial modificado, da razão molar para determinada temperatura.

Esses produtos podem incluir ácido acrílico e uma complexa mistura de compostos polimerizados (citados na revisão bibliográfica ) cuja falta de identificação e quantificação impedem uma discussão mais aprofundada do comportamento das Figuras 3.22 a 3.25.

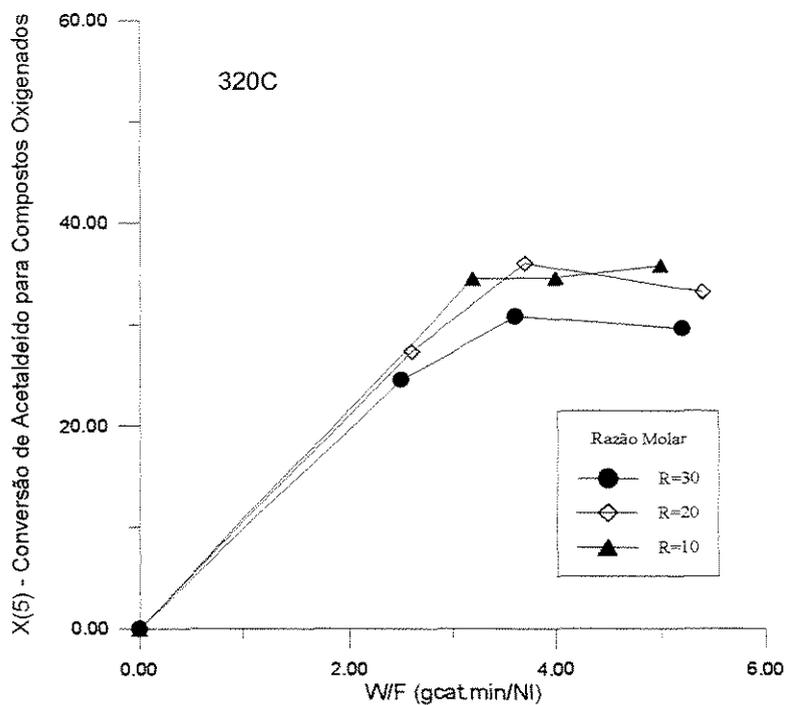
**OBS.:** No Apêndice E encontram-se as figuras que relacionam a conversão em função das temperaturas.

**TABELA 3.9** Conversão percentual do acetaldeído para compostos oxigenados não detectados X(6).

Temperatura	R	W/F(gcat.min/Nl)	X(6)
	30	5.2	4.23
		3.6	11.16
		2.5	29.12
300 C	20	5.4	0
		3.7	6.77
		2.6	13.48
	10	5.0	0
		4.0	0
		3.2	2.27
	30	5.2	36.03
		3.6	37.19
		2.5	30.77
320 C	20	5.4	39.86
		3.7	41.36
		2.6	32.45
	10	5.0	38.94
		4.0	37.78
		3.2	36.88
	30	5.2	40.28
		3.6	42.79
		2.5	38.64
340 C	20	5.4	43.45
		3.7	52.35
		2.6	39.09
	10	5.0	57.77
		4.0	46.26
		3.2	44.87
	30	5.2	42.64
		3.6	53.47
		2.5	49.45
360 C	20	5.4	52.02
		3.7	61.6
		2.6	64.63
	10	5.0	57.89
		4.0	52.83
		3.2	53.08



**FIGURA 3.22** Conversão percentual de acetaldeído para compostos oxigenados não detectados.  $T=300^{\circ}\text{C}$ .



**FIGURA 3.23** Conversão percentual de acetaldeído para compostos oxigenados não detectados.  $T=320^{\circ}\text{C}$ .

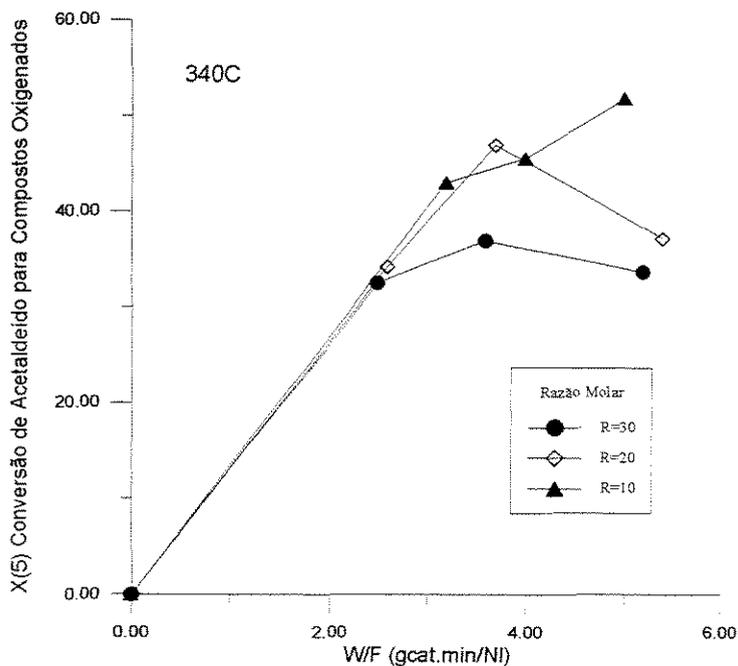


FIGURA 3.24 Conversão percentual de acetaldeído para compostos oxigenados não detectados. T=340°C.

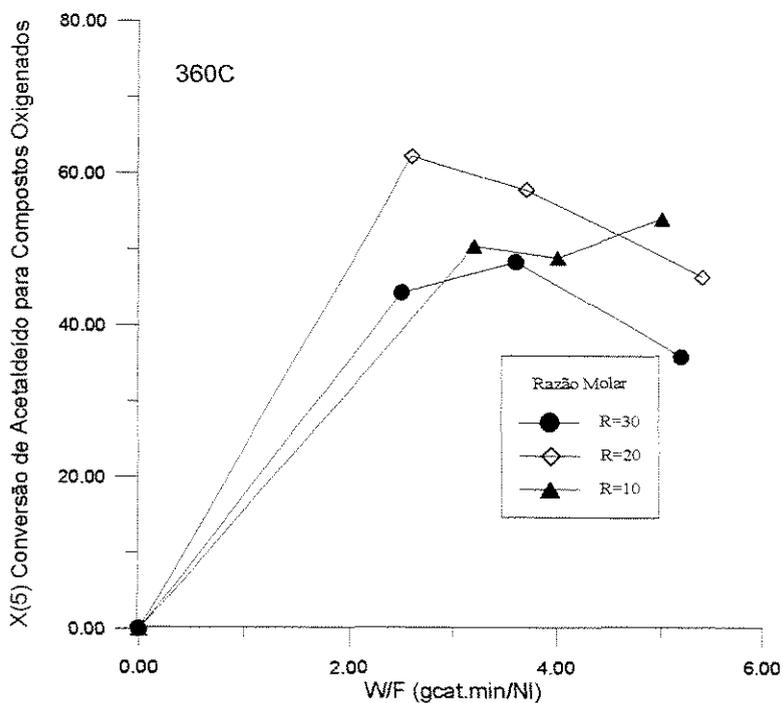


FIGURA 3.25 Conversão percentual de acetaldeído para compostos oxigenados não detectados. T=360°C.

### 3.10 MODELO EMPÍRICO DA TAXA DE REAÇÃO

A dificuldade de utilização do método integral devido à complexidade da equação cinética nos levou a utilização do método diferencial de análise.

Como as tentativas feitas para determinar a equação da taxa de consumo do acetaldeído com modelo hiperbólico não foram satisfatórias apresentamos apenas o melhor resultado conseguido com o modelo empírico representado pela equação (1.11).

Assumimos a potência  $a=0,5$  para o acetaldeído na equação da taxa devido a necessidade de sua dissociação pelo menos parcial para a produção de formaldeído.

A influência do oxigênio foi testada com valores de  $b=1$  e  $b=0,5$  sendo os melhores resultados obtidos para  $b=1$ , o que pode indicar uma participação não dissociativa do oxigênio.

A influência da água é representada na equação (1.11) pelo expoente  $q$ . Desta forma a equação da taxa obtida pelo modelo empírico está representada na equação (3.13), abaixo:

$$\frac{dX}{dW_F} = r_a = k \frac{P_{\text{acet}}^{0,5} \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{agua}}^q} \quad (3.13)$$

Os parâmetros cinéticos da equação da taxa foram ajustados à partir dos valores calculados de  $r_a$ , conforme mostra o apêndice B, e dos valores experimentais das pressões parciais apresentados nas tabelas 3.10 e 3.11. O ajuste foi obtido pelo método de regressão não linear e o aplicativo utilizado foi o *STATISTICA*®.

Os valores das pressões parciais foram obtidos à partir do número de moles dos componentes em cada cromatograma conforme o procedimento do Apêndice C.

**TABELA 3.10** Valores das pressões parciais do acetaldeído, água e O<sub>2</sub> e da taxa de reação em cada condição experimental, T=300°C e T=320°C.

T (C)	R	W/F(gcat.min/Nl)	p acet (atm)	p agua(atm)	p O2(atm)	ra (Nl/gcat.min)
300	30	5,2	0,0151	0,0642	0,1606	-0,0762
		3,6	0,0168	0,0637	0,1644	0,0222
		2,5	0,0175	0,0565	0,1568	0,0898
		0	0,0299	0,0324	0,1775	0,2436
	20	5,4	0,0315	0,0748	0,1572	-0,0356
		3,7	0,0333	0,0748	0,1507	0,0203
		2,6	0,0315	0,0693	0,1534	0,0544
		0	0,0443	0,0475	0,1641	0,1381
	10	5	0,0541	0,0833	0,1466	-0,0174
		4	0,0697	0,0983	0,1371	-0,0003
		3,2	0,0821	0,1072	0,1294	0,0100
		0	0,0761	0,0806	0,1418	0,0514
320	30	5,2	0,0044	0,0671	0,1414	-0,0494
		3,6	0,0058	0,0666	0,1472	0,0800
		2,5	0,0097	0,0578	0,1397	0,1690
		0	0,0292	0,0324	0,1778	0,3711
	20	5,4	0,009	0,0988	0,1472	-0,0120
		3,7	0,0127	0,0862	0,1371	0,0875
		2,6	0,0166	0,0745	0,1364	0,1519
		0	0,0433	0,0475	0,1646	0,3041
	10	5	0,0199	0,121	0,1245	0,0526
		4	0,0297	0,1475	0,1188	0,0843
		3,2	0,0423	0,1395	0,1108	0,1097
		0	0,0725	0,0806	0,1436	0,2112

**TABELA 3.11** Valores das pressões parciais do acetaldeído, água e O<sub>2</sub> e da taxa de reação em cada condição experimental., T=340°C e T=360°C

T (C)	R	W/F(gcat.min/Ni)	p acet (atm)	p agua(atm)	p O2(atm)	r <sub>a</sub> (Ni/gcat.min)
340	30	5,2	0,0022	0,0702	0,139	-0,1073
		3,6	0,0026	0,0701	0,1335	0,0653
		2,5	0,0049	0,0609	0,1441	0,1839
		0	0,0274	0,0324	0,1787	0,4536
	20	5,4	0,0049	0,1007	0,1355	-0,0730
		3,7	0,0046	0,0943	0,1342	0,0759
		2,6	0,0107	0,0862	0,1368	0,1723
		0	0,041	0,07475	0,1658	0,4001
	10	5	0,0073	0,1255	0,1161	0,0465
		4	0,015	0,1675	0,0989	0,0973
		3,2	0,0248	0,1612	0,1118	0,1379
		0	0,0706	0,0806	0,1446	0,3003
360	30	5,2	0,0006	0,0702	0,1343	-0,1333
		3,6	0,0009	0,0637	0,1306	0,0618
		2,5	0,0022	0,059	0,1437	0,1959
		0	0,0268	0,0324	0,179	0,5007
	20	5,4	0,0016	0,1012	0,1345	-0,1456
		3,7	0,0018	0,0906	0,1301	0,0548
		2,6	0,0022	0,0821	0,1353	0,1846
		0	0,0392	0,0475	0,1667	0,4912
	10	5	0,0036	0,1489	0,1042	0,0244
		4	0,0091	0,1777	0,0967	0,0891
		3,2	0,0171	0,1835	0,1114	0,1408
		0	0,0672	0,0805	0,1463	0,3477

A Tabela 3.12 apresenta os valores dos parâmetros cinéticos obtidos pelo ajuste e a sua tendência com a temperatura é mostrada na Figura 3.26. Observa-se que os valores da constante  $k$  são crescentes com a temperatura indicando coerência com os resultados experimentais discutidos em 3.5. Nota-se, também, que os valores do parâmetro  $q$  diminuem com a temperatura, como pode ser visto na Figura 3.27.

TABELA 3.12 Parâmetros cinéticos ajustados da equação da taxa

T (°C)	k	m	n	Q	r <sup>2</sup>
300	3,95E(-2)	0,5	1,0	1,5	0,9270
320	5,06E(-1)	0,5	1,0	0,95	0,9450
340	2,49E(0)	0,5	1,0	0,5	0,9640
360	1,32E(1)	0,5	1,0	0,01	0,9390

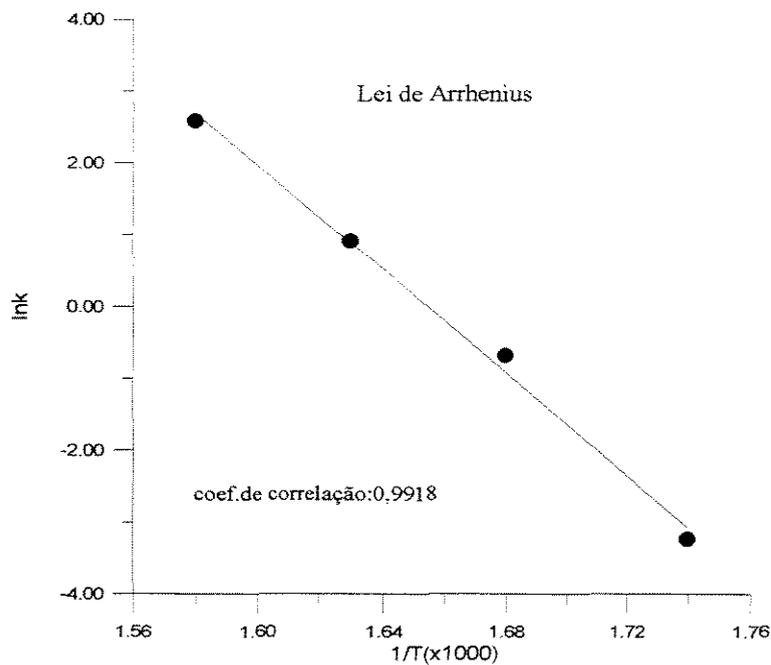


FIGURA 3.26 Variação da constante k com a temperatura.

A influência da temperatura sobre o parâmetro k foi ajustado por uma equação do tipo da equação de Arrhenius com um coeficiente de correlação  $r^2=0,9918$ . Sua forma ajustada é mostrada na equação (3.14) abaixo.

$$k(T) = 8,08 \times 10^{24} (e^{-68748/R'T}) \quad (3.14)$$

onde : k é a constante cinética em NI/(g<sub>cat</sub>.min.atm<sup>q</sup>), e q ∈ [0,05;1,5]

T é a temperatura em K

onde :  $k$  é a constante cinética em  $\text{NI}/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot \text{atm}^q)$ , e  $q \in [0,05;1,5]$

$T$  é a temperatura em K

$R=1,987 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

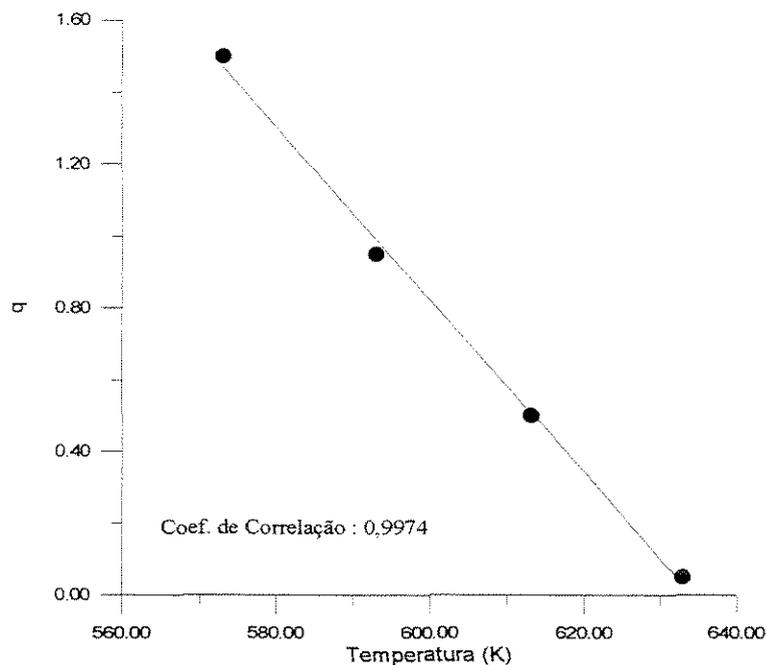
$R$  é a razão molar ar/etanol

$X(2)$  é a conversão do etanol para etileno

A Figura 3.27 mostra que a variação do parâmetro  $q$  com a temperatura é linear. O resultado do ajuste desse parâmetro apresenta coeficiente de correlação  $r^2=0,9974$  e é dada pela equação (3.15) abaixo.

$$q = -0,0246T + 15,574 \quad (3.15)$$

Nota-se que a  $360^\circ\text{C}$  o valor de  $q$ , praticamente, se anula indicando que a água deixa de ter influência no consumo de acetaldeído.



**FIGURA 3.27** Variação dos valores do coeficiente  $q$  em função da temperatura

A equação (3.16) abaixo, descreve a taxa global de consumo de acetaldeído em função das pressões parciais do acetaldeído, oxigênio e água e inclui todos os parâmetros ajustados. A utilização dessa equação, para dimensionamento de reatores, necessita da expressão dos valores dessas pressões parciais que somente é possível de ser obtida, aproximadamente. No apêndice D encontram-se as expressões para as pressões parciais do oxigênio e da água e a maneira como foram obtidas, de modo que a equação (3.16) possa ser utilizada.

$$\frac{dX}{dW/F_{\text{acet}}} = r'_a = 8,08 \times 10^{24} e^{-68748/R'T} \frac{P_{\text{acet}}^{0,5} P_{\text{O}_2}}{P_{\text{agua}}^{(-0,0246T + 15,574)}} \frac{(1 - X(2))}{(1 + R)}$$

(3.16)



## 4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Nesse ítem relacionam-se as conclusões obtidas no trabalho experimental e algumas sugestões para trabalhos futuras são dadas.

### 4.1 CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais, suas análises e discussões podemos concluir que:

- A instalação experimental mostrou-se adequada para estudar a reação de oxidação do etanol uma vez que todas as variáveis operacionais puderam ser bem controladas e os dados cinéticos coletados em condições aceitas como isotérmicas.

- A produção de formaldeído indicada na patente [D'AVILLA et al, 1984b] foi confirmada, porém em quantidades menores devido a condensação aldólica com o acetaldeído produzindo acroleína.

- Na temperatura de 300°C e para os menores tempos espaciais modificados o formaldeído é completamente consumido formando acroleína.

- A acroleína produzida é, em parte, oxidada nas temperaturas superiores a 340°C formando, principalmente, ácido acrílico.

- O efeito inibidor da água atenua a taxa de reação, porém, com importância inversamente proporcional a temperatura, importância esta que, praticamente desaparece a 360°C.
- O modelo empírico de potências mostrou-se satisfatório para o ajuste dos dados cinéticos.
- A ordem 0,5 da reação em relação ao acetaldeído pode indicar uma adsorção dissociativa (C-C) desse reagente.
- Há forte evidência de que a etapa controladora, nas condições em que a reação foi estudada, é a adsorção dissociativa do acetaldeído.
- O comportamento da constante da taxa, conforme a equação de Arrhenius, está de acordo com a coleta de dados cinéticos sob controle da etapa química.

## 4.2 SUGESTÕES

Dada a grande importância da alcoolquímica, principalmente em regiões com grande destaque para a produção de etanol, sugerimos que o trabalho seja continuado, pelo menos, nas seguintes situações:

- Estudar a reação de oxidação parcial do etanol com mais detalhes nas temperaturas em torno de 300°C, visando a formação de acroleína.
- Identificar os compostos, mais significativos obtidos nas temperaturas mais elevadas, utilizando colunas cromatográficas mais adequadas para detectar compostos mais pesados como o ácido acrílico.
- Verificar as condições de processo que aumentem o rendimento para a formação de ácido acrílico.
- Realizar testes com diferentes classes de tamanhos de partículas para reforçar a conclusão relativa à coleta de dados sob controle da etapa química.
- Realizar estudos em escala piloto para testar os efeitos térmicos radiais com vistas à

definição do reator e à coleta de informações para aumento de escala.

- Realizar estudos sobre a termodinâmica das reações envolvidas.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADKINS,H;PETERSON,W. The oxidation of methanol with air over iron, molybdenum and iron-molybdenum oxides. **J. Am. Chem. Soc.**, v.53, p.1512-1523, April. 1931.
- AI,M. The relationship between the oxidation activity and acid-base properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- based mixed oxides. I. The Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> systems. **Journal of Catalysis**, v.52, p.16-24. 1978a.
- AI,M. Catalytic activity for the oxidation of methanol and the acid-base properties of metal oxides. **Journal of Catalysis**, v.54, p.426-435. 1978b.
- AI,M. The reaction of formaldehyde on various metal oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v.83, p.141-150. 1983.
- AI,M. Vapor-phase aldol condensation of formaldehyde with acetic acid on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, v.107, p.201-208. 1987.
- AI,M. Formation of acrylaldehyde by vapor-phase aldol condensation. I. Basic oxide catalysts. **Bull. Chem.Soc.Jpn.**, v.64, n.4, p.1342-45. 1991a.
- AI,M. Formation of acrylaldehyde by vapor-phase aldol condensation. II. Phosphate catalysts. **Bull.Chem.Soc.Jpn.**, v.64, n.4, p.1346-50. 1991b.
- ALVES DE OLIVEIRA,L. **Oxidação parcial do Metanol: influência das relações molares água/metanol e oxigênio/metanol na seletividade**. Campinas: UNICAMP-FEQ/DPQ, 1998.Tese (Mestrado).
- ALLAKHVERDOVA,N.Kh. et al. Oxidation of ethanol to acetic acid over tin-molybdenum oxide catalyst. **Kinetics and Catalysis**, v.33, n.2, p.261-265. 1992a
- ALLAKHVERDOVA,N.Kh. et al. Oxidation of ethanol on a cerium-promoted Sn-Mo oxide catalyst. **Kinetics and Catalysis**, v.33, n.3, p.473-476. 1992b.
- ARAI,H et al. Ethanol dehydration on alumina catalysts.I.The thermal desorption of surface compounds. **Journal of Catalysis**, n.9, p.146-153. 1967.

- ARUANNO,J.;WANKE,S. Effect of high temperature treatment on the properties of Fe-Mo oxide catalysts. **Can. Journal of Chemical Engineering**, v.53. p.301-307. 1975.
- BAGIEV,V.L. et al. Hetero-homogenic conversions of ethanol on a Sn-Mo oxide catalyst. **Kinetics and Catalysis**, v.33, n.3, p.460-461.1992.
- BAGIEV,V.L. et al. Role of oxidative condensation products in the oxidation of aliphatic alcohols on Sn-Mo oxide catalysts. I. Build-up of OCP on the catalyst surface. **Kinetics and Catalysis**, v.34, n.1, p.128- 131. 1993.
- BARTHOLOMEW,C.H. Catalyst deactivation. **Chemical Engineering**. nov 12, p.96-112. 1984.
- BHATTACHARYYA,S.K.;SANYAL,S.K.Kinetic study on the mechanism of the catalytic conversion of ethanol to butadiene. **Journal of Catalysis**, v.7, p.152-158. 1967.
- BLEIDT,R.A.Formaldehyde. in: **Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis**. New York:: Interscience Publishing John Wiley & Sons, 1971 v.13, p.100-117.
- BORWIN,<sup>®</sup> **Borwin: The Intuitive Chromatography Software, Release 1.21.10** , JBMS Developpements, France. 1994.
- BURCH,R. Preparation of high surface area reduced molybdenum oxide catalysts. **J. Chem. Soc. Faraday Transactions I**, v.74, part 12, p.2982-2990.1978.
- CALVERT,J.G.;STEACIE,W.R. Vapor phase photolysis of formaldehyde at wavelength 3130A. **J.Chem.Phys**, v.19, n.2, p.176-182,.1951.
- CARBERRY,J.J.Designing laboratory catalytic reactors. **Ind.& Eng.Chem**, v.56,n.11,p-39-46.1964.
- CARBUCICHIO,M; TRIFIRÓ,F. Surface and bulk redox process in iron- molybdate-based catalysts. **Journal of Catalysis**, v.45, p.77-85.1976.
- CARBUCICHIO,M; TRIFIRÓ,F. Redox processes at the surfaces of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- MoO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts. **Journal of Catalysis**, v.62, p.13-18. 1980.
- CARRUTHERS,J.E;NORRISH,R.G.W. The polymerization of gaseous formaldehyde and acetaldehyde. **Trans.of the Faraday Soc**, v.32, part 1, p.195-208. 1936.
- CHAUVEL,A.R. Select best formaldehyde catalyst. **Hydrocarbon Processing**., sept. p.179-184. 1973.
- CHURCH,J.M; JOSHI,H.K. Acetaldehyde by dehydrogenation of ethyl alcohol.**Ind. & Eng. Chem**, v.43, n.8. p.1804-1811. 1951.

- CIOLA, R. **Introdução à Cromatografia em fase gasosa**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1973.
- COQ, B et al. Hydrogenation of  $\alpha, \beta$ -unsaturated carbonyls: acrolein hydrogenation on group VIII metal catalysts. **Journal of Molecular Catalysis**, v.78, p.211- 226. 1993.
- COSTA, A.R. **Estudo do efeito da água na reação de oxidação catalítica de etanol para acetaldeído visando a redução de VOC**. Campinas: UNICAMP-FEQ/DPQ, 1995. Tese (Mestrado) .
- CROPLEY, J.B. Development of optimal fixed bed catalytic reaction systems. **Chem.Eng. Prog.**, v.86, n.2, p.32-39.1990.
- D'AVILLA, S.G et al, **Processo para produção de formaldeído**. BR n.28403371. 06 jun 1984a. Rio de Janeiro.
- D'AVILLA, S.G et al, **Processo para produção de acetaldeído**. BR n.38402871. 13 jun 1984b. Rio de Janeiro.
- DEMIDOV, A.V et al. Effect of anions on the catalytic properties of ferric molybdate in the selective oxidation of methanol . **Kinetics and Catalysis**, v.33, n.5-6, p.910-914. 1992.
- DOMINGUES, A. **Modelagem e Simulação do Processo de Oxidação do Etanol a Acetaldeído**. Campinas: UNICAMP FEQ/DPQ, 1992. Tese (Mestrado).
- DUMITRIU, E et al. Synthesis of acrolein by vapor phase condensation of formaldehyde and acetaldehyde over oxides loaded zeolites. **Journal of Molecular Catalysis** ,v.79, p.175-85. 1993.
- EDWARDS, J et al. Methanol partial oxidation at low temperature. **Journal of Catalysis**, v.50, n.1, p.24-34. 1977.
- EVMENENKO, N.P.; GOROKHOVATSKII, Ye.B. Kinetics of the oxidation of ethanol on an iron-molybdenum catalyst. **Kinetika i Kataliz.**, v.11, n.1, p.130-134. 1970.
- FARNETH, W.E et al. Stoichiometry and structural effects in alcohol chemisorption/ temperature-programmed desorption on MoO<sub>3</sub>. **J.Am.Chem.Soc.**, v.108, p.2327-2332. 1986.
- FOGLER, H.S. **Elements of chemical reaction engineering**. 2ed. London: Printice-Hall International Inc., 1992. 838p.
- FORZATTI, P.O.; BUZZI-FERRARIS, G. Reaction-deactivation kinetics of methanol oxidation over a silica-supported Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> catalyst. **Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.**, v.21, p.67-73. 1982.

- FRANCKAERTS,J.,FROMENT,G.F. Kinetic study of the dehydrogenation of ethanol. **Chem. Eng. Sci.**, v. 19, p.807-818.1964.
- FROMENT,G.F. Model discrimination and parameter estimation in heterogeneous catalysis. **AIChE Journal**, v.21, n.6, p.1041-1057. 1975.
- FROMENT,G.F; BISCHOFF,K.B. **Chemical Reactor Analysis and Design**. 2ed. New York: John Wiley and Sons, 1990. 664p.
- GAGNÉ,R.R;MARKS,D.N. Ruthenium complexes of 1,3 bis(2-pyridylimino) isoindolines as alcohol oxidation catalyst. **Inorg.Chem.** , v.23, p.65-74. 1984.
- GAI,P.L; LABUN,P.A Electron microscopy studies relating to methanol oxidation over ferric molybdate and molybdenum trioxide catalyst. **Journal of Catalysis**, v.94, p.79-96, 1985.
- GELAIN,C. Les réacteurs de laboratoire. **Chimie e Industrie-Génie Chimique**, v.102, n.7, p.984-997. 1969.
- GERBERICH,H.R. Formaldehyde. in: **Kirk & Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 3ed. New York: John Wiley & Sons, 1980. v.11, p.231-250
- GOMEZ, M.F. et al. Kinetic study of partial oxidation of ethanol over VMgO catalyst. **Ind.Eng.Chem.Res.**, v.36, p.3468-3472. 1997.
- GOMEZ COBO,A.J. **Desidratação catalítica do etanol à éter etílico em alumina**. Campinas: UNICAMP-FEQ,1985. Tese (Mestrado).
- GONZALEZ,R.D. Oxidation of ethanol on silica supported noble metal and bimetallic catalysts. **Applied Catalysis**, v.18, p.57-70. 1985.
- HAGEMEYER,H.J. Acetaldehyde. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 3ed. New York: John Wiley & Sons, 1978. V.1, p.97-112.
- HESS,L.G.;KURTZ,A.N.;STANTON,D.B. Acrolein and derivatives. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 3ed. New York: John Wiley & Sons, 1978. v.1, p.277-297.
- HOUGEN,O.A.; WATSON,K.M. Solid catalyst and reactions rates general principles. **Ind. and Eng.Chemistry**, v.35, n.5, p.529-541. 1943.
- HOUGEN,O.A; WATSON,K.M. Catalytic Reactions. In : \_\_\_\_\_.**Chemical Process Principles**. New York: John Wiley & Sons, 1964. pt.3. 1107p.

- IDRISS,H et al. Carbon-Carbon Bond Formation via aldolization of acetaldehyde on single crystal and polycrystalline TiO<sub>2</sub> surfaces. **Journal of Catalysis**, v.139, p.119-33. 1993.
- ISEDA,K et al. Photocatalytic reaction ethanol over titanium diselenide. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v.66, n.4, p.1038-1042. 1993.
- ISMAGILOV,Z.R. et al. Kinetic model of ethanol oxidation on supported CuO catalyst. **React. Kinet.Cat. Lett.**, v.23, n.1-2, p.143-147. 1983.
- IVANOV,K. Preparation of an active and very selective iron-molibdenum catalyst for ethanol oxidation. **Applied Catalysis A: General**. v.116, n.1-2, p.L1-L3. 1994
- IWASAWA,Y et al. Surface properties and catalytic of a Mo-fixed catalyst. **J. Chem. Soc. Faraday Transactions I**, v.74, part 12, p.2962-2981. 1978.
- JI,W et al. Vapor phase aldol condensation of acetaldehyde on metal oxide catalysts. **Applied Catalysis A : General**, v.161, p.93-104.1997.
- JIRA,R.et al. Acetaldehyde in: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5ed. new York: VCH, 1985 . V. A1, p.31-45.
- KIEFER,R.et al. Oxidizing properties of alumina towards alcohols. Possible reaction scheme. **React.Kinet.Catal.Lett.**, v.21, n.1-2, p.17-21. 1982.
- KITTRELL,J.R. Mathematical modeling of chemical reactions. **Advances in Chemical Engineering**, v.8, p.97-183. 1970.
- KNÖZINGER,H. Specific poisoning and characterization of catalytically active oxide surface. **Advances in Catalysis**, v.25, p.184-271.1976.
- KNÖZINGER,H;KÖHNE,R. The dehydration of alcohols aver alumina. I.The reaction scheme. **Journal of Catalysis**. v.5., p.264-270, 1966.
- KO,E.I.;MADIX,R.J. Reactions of acetaldehyde and ethanol on W(100) and W(100)-(5x1)C surfaces. **Journal of Catalysis**, v.73, n.1, p.161-170. 1982.
- LEGENDRE,M.; CORNET,D. Catalytic oxidation of ethanol over tantalum oxide. **Journal of Catalysis**, v.25, p.194-203. 1972.
- LEVA,M.et al. Cooling of gases through packed tubes. **Ind.Eng.Chem.** v.40, n.4, 747-52. 1948.
- LEVENSPIEL, O **Engenharia das Reações Químicas**. v.2. São Paulo: Editora dgard Blücher Ltda, 1983. v.2, 481p.

- LING,TR et al. Catalytic behavior and electrical conductivity of LaNiO<sub>3</sub> in ethanol oxidation. **Applied catalysis A: General**, v.136. p.191-203. 1996.
- MA, Y.H.;KMIOTEK,S.J. Deactivation kinetics of ferric molybdate catalysts. **Journal of Catalysis**, v.109, p.132-142. 1988.
- MACIEL,R.FILHO **Oxidação catalítica de etanol à acetaldeído sobre catalisador de óxido de Fe-Mo**.Campinas: UNICAMP - FEQ/DPQ ,1985. Tese (Mestrado).
- MACIEL,R.F.;DOMINGUES,A. A Multitubular reactor for obtention of acetaldehyde by oxidation of ethyl alcohol.**Chem.Eng.Sci.**, v.47, n.9-11, p.2571-2576. 19892
- MACIEL,R.F. et al. Cinética da Oxidação Catalítica do Etanol a Acetaldeído. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 7, Gramado,RS. **Trabalhos Técnicos**. Rio de Janeiro: IBP, 1993, p.491-501.
- MALINOWSKI,St;PALION,W.J. Gas Phase of acetaldehyde and formaldehyde in the presence of solid catalyst containing Fluorine.**React. Kinet.Cat.Lett.**, v.1, n.1, p.73-78. 1974.
- McCABE,R.W.,McCREADY,D.F. Formaldehyde oxidation on Pt: kinetic evidence for adsorbed carbon monoxide intermediate. **Chemical Physics Letters**, v.111, n.1,2 , p.89-93. 1984.
- McCABE,R.W.;MITCHELL,P.J. Oxidation od ethanol and acetaldehyde over alumina-supported catalyst. **Ind.Eng.Chem.Prod.Res.Dev.**, v.22,n.2, p.212-217. 1983.
- McCABE,R.W.;MITCHELL,P.J. Reactions of ethanol and acetaldehyde over noble metal and metal oxide catalyst. **Ind. & Chem. Prod. Res. Dev.**, v.23, n.2, p.196-202. 1984.
- McCABE,R.W.;MITCHELL,P.J. Exhaust-catalyst development for methanol fueled vehicles. III. Formaldehyde oxidation. **Applied Catalysis**, v.44, p.73-93. 1988.
- McGREAVY,C et al. Processo Alternativo para obtenção do acetaldeído: oxidação catalítica do álcool etílico. In: SIMPOSIO IBERO AMERICANO DE CATÁLISE .11. México, 1988. p.655-663.
- MIYAZAKI,E;YASUMORI,I. Kinetics of the catalytic decomposition of methanol, formaldehyde and methyl formate over a copper-wire surface. **Bull. Chem. Soc. of Jpn.**, v.40, p.2012-2017. 1967.
- MOURA,J.C. **Oxidação de etanol a acetaldeído sobre catalisador de cobre oxidado**. Campinas: UNICAMP-FEQ/DPQ, 1984 .Tese (Doutorado).
- NAGAI,M.;GONZALEZ,R.D. Oxidation of ethanol and acetaldehyde on silica-supported platinum catalyst: Preparative and pretreatment effects on catalyst selectivity. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** ,n.24, p.525-531. 1985.

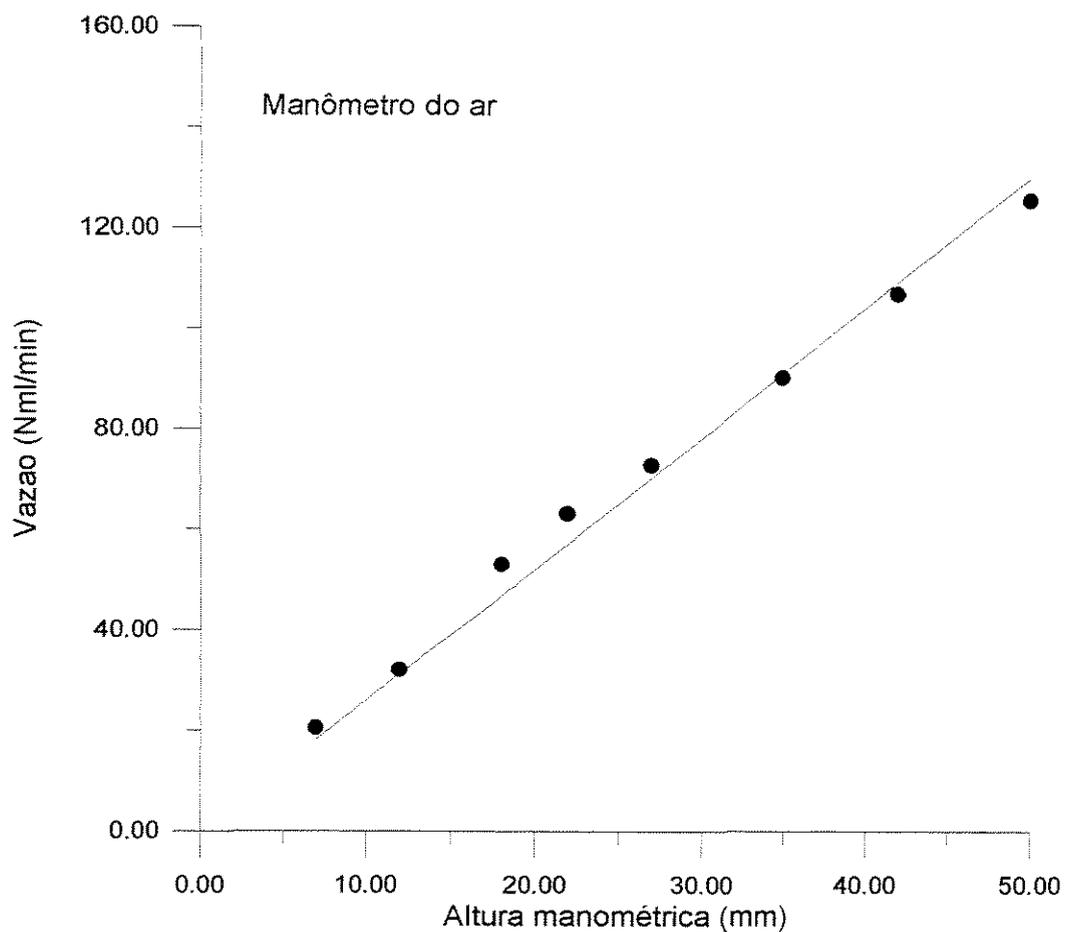
- NEMEC, J.W.; BAUER Jr., W. Acrylic acid and Derivatives. in: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 3ed. New York: John Wiley & Sons, 1978, v.1, p.331-334.
- NORTON, T.S.; DRYER, F.L. An experimental and modeling study of ethanol oxidation kinetics in a atmospheric pressure flow reactors. **Int.Journal of Chemical Kinetics**, v.24, n.4, p.319-344. 1992.
- NOVÁKOVÁ, J et al, Oxidation of methanol and formaldehyde on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in comparison with MoO<sub>3</sub> and mixed Mo<sup>+6</sup>Fe<sup>+3</sup>O catalyst. **Journal of Catalysis**, v.21, p.143-148. 1971.
- OHARA, T et al. Acrolein and Methacrolein. in: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5ed. New York: VHC, 1985a, v.A1, p.149-160.
- OHARA, T et al. Acrylic Acid and Derivatives. in: **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5ed. New York: VHC, 1985b, v.A1. p.161-176.
- ONUSKA, F. et al. Analysis of formaldehyde by gas chromatography using Porapak N. **Journal of Chromatography**, v.40, p.203-208. 1969.
- OYAMA, S.T.; SOMORJAI, G.A. Effect of structure in selective oxide catalysis: Oxidation reactions of ethanol and ethane on vanadium oxide. **J.Phys.Chem.**, v.94, p.5022-5028. 1990.
- PARLITZ, B et al. Studies on catalytically active surface compounds XV. The catalytic oxidation of ethanol on Cr/SiO<sub>2</sub> catalysts and some relations to the structure. **Journal of Catalysis**, v.94, n.1, p.24-36. 1985.
- PELOSO, A et al. Kinetics of the dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde on unsupported catalyst. **Can. J. Chem.Eng.**, v.57, april, p.159-164. 1979.
- PERNICONE, N. et al. The effect of water on the catalytic oxidation of methanol to formaldehyde. **Journal of Catalysis**, v.10. p.83-91. 1968.
- PERNICONE, N.; NOVARA, I. Deactivation of Fe-Mo oxide catalysts in industrial plant and simulation tests on laboratory scale. **Catalysis Today**, v.11, p.85-91. 1991.
- PETERSON, T.I.; LAPIDUS, L. Nonlinear estimation analysis of the kinetics of catalytic ethanol dehydrogenation. **Chem.Eng.Sci.**, v.21, p.655-664. 1966.
- PICCOLI, R.L. Estudo Cinético da Oxidação Parcial de Metanol a formaldeído sobre catalisador de Fe-Mo. In: SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 8, 1995, Nova Friburgo, RJ. **Trabalhos Técnicos**. Rio de Janeiro: IBP, 1995. p.72-79.
- PIGANIOL, P. Ethanal. in: **Traité de chimie Organique**. Paris: Masson Et.C. Editeurs, 1950. v.VII, p.225-287.

- POPOV, B.I. et al. Study of on iron-molybdenum oxide catalyst for the oxidation of methanol to formaldehyde. **Kinetics Catalysis**, v.17, n.2, p.322-327. 1976.
- POPOV, B.I.; SMOKOROKHOVA, N.G. Changes in activity, selectivity and surface area along on iron-molybdenum catalyst bed after its industrial application. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v.18, n.1-2, p.101-105. 1981a.
- POPOV, B.I.; SMOKOROKHOVA, N.G. Influence of the composition and calcination temperature of Mo-Fe catalysts on their activity and selectivity in methanol oxidation. **React. Kinet. Catal. Lett.**, v.18, n.1-2, p.107-110, 1981b.
- RAJESH, H., OZKAN, U.S. Complete oxidation of ethanol, acetaldehyde and ethanol/methanol mixtures over copper oxide e copper-chromium oxide catalyst. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.32, p.1622-1630. 1993.
- REID, R.C et al. **The properties of gases & liquids**. 4ed. New York: McGraw Hill Int.Ed., 1988. 741p.
- REUSS, G. et al Formaldehyde in: Ulmann's **Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5.ed. New York: VCH, 1991, V.A11, p.619-651.
- RICHTER, M et al. Catalytic relevance of phase transformations accompanying the phase gas oxidation of ethanol on silica supported vanadia. **React. Kinet. Catal. Lett.** , v.27, n.1, p.115-119. 1985.
- SANTACESARIA, E. et al. Kinetics of the catalytic oxidation of methanol to formaldeyde. **Chemical Engineering Science**, v.36, p.909-918. 1981.
- SANTANA, M.H.A. **Estudo da oxidação catalítica do etanol à ácido acético em fase vapor**. Campinas: UNICAMP- FEQ/DPQ, 1988 Tese (Mestrado).
- SHERMAN, P.D.; KAVASMANECK, P.R. Ethanol In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. 3ed. New York: John Wiley & Sons, 1976, v.9, p.338-380.
- SATERFIELD, C.N. **Heterogeneous Catalysis in Practice**. New York: McGraw Hill, 1980. 416p.
- SCHULZ, J.; BANDERMANN, F. Conversion of ethanol over zeolite H-ZSM-5. **Chem. Eng. Technol.**, v.17, n.5, p.179-186. 1994.
- SONG, I.K. et al. Catalytic activity of  $H_3PMo_{12}O_{40}$  - blended polysulfone film in the oxidation of ethanol to acetaldehyde. **Journal of Catalysis**, v.144, p.348-351. 1993.

- SRIHARI,V.;VISWANATH,D.S. Oxidation of ethanol over ferric molybdate catalyst. **J. Chem. Tech. and Biotechn.**, v.32, n.9. p.868-876. 1982.
- STATISTICA®. **Statistica for Windows, Release 5.0**, Statsoft Inc, USA, 1995.
- STARCHEVSKII,M.K. et al. Ethanol oxidation catalyzed by the Pd-561 giant clusters of palladium: Acetic anhydride formation. **Kinetics and Catalysis**, v.37, n.3, p.383-390. 1996.
- SWARNAKAR,R et al. Seletividade em formaldeído a partir de metanol sobre catalisadores  $Fe_2O_3/MoO_3$  e FK-2 (TOPSOE): Influência de calcinação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 10, 1994, São Paulo. **Anais ...** São Paulo: ABEQ, 1994, v.2, p.979-982.
- SZYMÁNSKI,G.S. et al. Catalytic conversion of ethanol on carbon catalyst. **Carbon**, v.32, n.2, p.265-271. 1994.
- TANAKA,T et al. Selective formation of acetal by photoxidation of ethanol over silica-supported niobium oxide catalyst. **Chemistry Letters**, n.4, p.809-812. 1994.
- TATIBOUËT,J.M; GERMAIN,J.E. Structure sensitivity of ethanol oxidation on crystallized molybdenum trioxide catalyst. **J.Chem. Res. (s)**, p.268. 1981
- TEJADA,P.V. **Estudo da Substituição do  $N_2$  por água na oxidação parcial do metanol à formaldeído sobre catalisador de Ferro-Molibdênio**. Campinas: UNICAMP - FEQ/DPQ, 1996. Tese (Mestrado)
- THIELE,E.W. Relation between catalytic activity and size of particle. **Ind.Eng.Chem.**,v.31, n.7, p.916-20. 1939.
- THOMAS,C.L. **Catalytic Process and Proven Catalysis**. New York: Academic Press, 1970. 284p.
- TORRE,G.D. et al. Síntesis de acetal (1,1-dietoxietano) a partir de etanol utilizando montmorillonita como catalizador. **Informacion Tecnologica**, v.8, n.4. p.151-157. 1997
- TRIFIRÓ,F.;PASQUON,I. Classification of oxidation catalyst according to the type of metal-oxygen bond. **Journal of Catalysis**, v.12, p.412-416. 1968.
- TRIFIRÓ,F. et al. Nature of the active component in a  $Fe_2O_3-MoO_3$  catalyst.I.Study on the catalyst reduction and oxidation. **Journal of Catalysis**, v.15, p.8-16. 1969.
- TRIFIRÓ,F. et al. The nature of the active component in a  $Fe_2O_3-MoO_3$  catalyst. II. Study of the variations occurring during high temperature treatment. **Journal of Catalysis**, v.22, p.324-332. 1971.

- TSURUYA, S. et al. Ethanol oxidation over Y-type zeolite ion-exchanged with copper(II) and cobalt(II) Ions. **Journal of Catalysis**, v.93, n.2, p.303-311. 1985.
- VOLF, C.F.B., MOURA, J.C. Estudo da diluição dos reagentes com água na oxidação de etanol à acetaldeído sobre catalisador de Fe-Mo. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA. V.1. p.488-506.
- WALKER, J.F. **Formaldehyde**. 3ed. New York: Robert & Krieger Publishing Company. 1975. 701p.
- WEEKMAN, V.W.Jr. Laboratory reactors and their limitations. **AIChE J.**, v.20, n.5, p.833-840. 1974.
- WEISZ, P.B.; HICKS, J.S. The behaviour of porous catalyst particle in view of internal mass and heat diffusion effects. **Chem. Eng. Sci.**, v.17, p.265-75. 1962.
- WEISZ, P.B.; PRATER, C.D. Interpretation of measurements in experimental catalyst. **Advanced in Catalysis**, v.6. p.143-96. 1954.
- WELLER, S.W. Kinetics of heterogeneous catalyzed reactions. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v.34, n.3, p.227-280. 1992.
- YU YAO, Y. Catalytic oxidation of ethanol at low concentrations. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**, v.23, p.60-67. 1984.
- ZHOU, L.; AKGERMAN, A. Catalytic oxidations of ethanol and acetaldehyde in supercritical carbon dioxide. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.34, p.1588-1595. 1995.

## APÊNDICE A



**FIGURA A.1** Curva de calibração do manômetro do ar atmosférico

Ajuste:  $Y=B*X$ ,

Equação

$$Y = 2.59645 * X$$

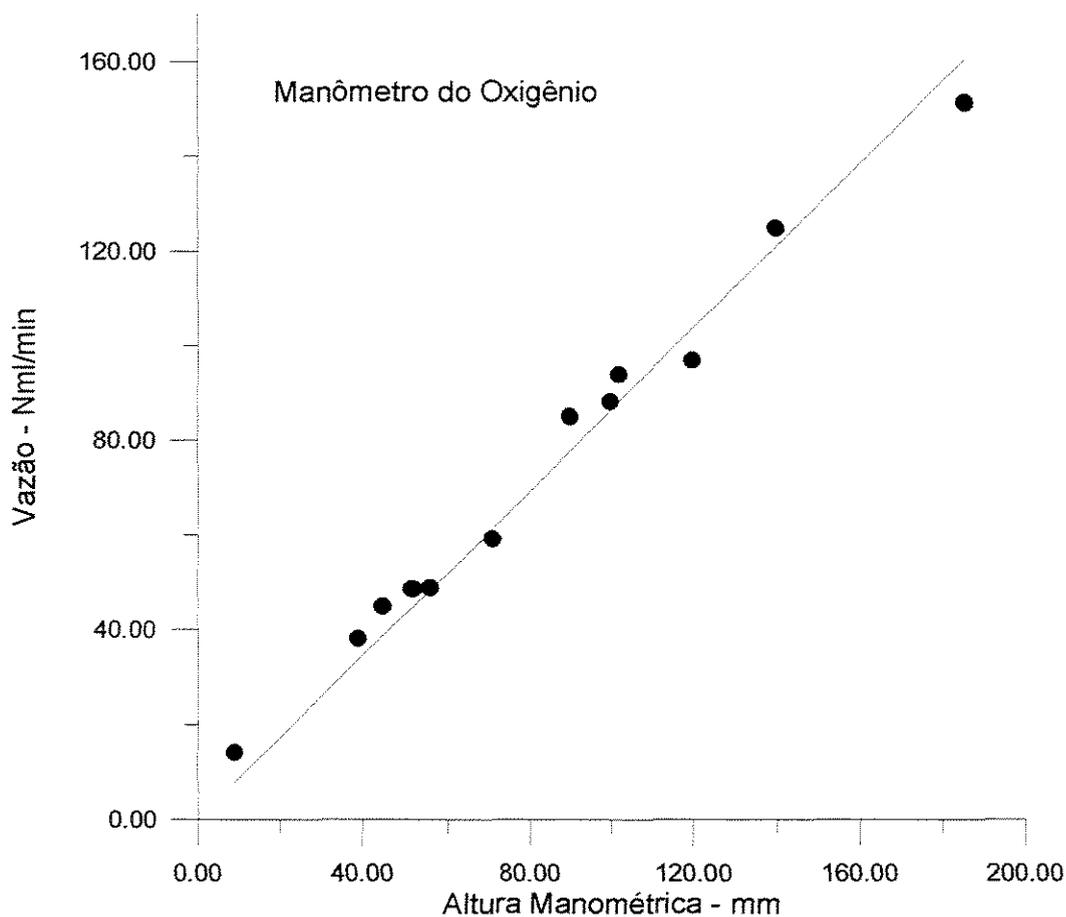
Número de pontos usados = 9

X médio = 24.4444

Y médio = 64.8597

Soma dos resíduos quadrados = 119.118

Coef. de determinação,  $r^2 = 0.997575$



**FIGURA A.2** Curva de calibração do manômetro do oxigênio

Ajuste:  $Y=B*X$ ,

Equação:

$$Y = 0.864026 * X$$

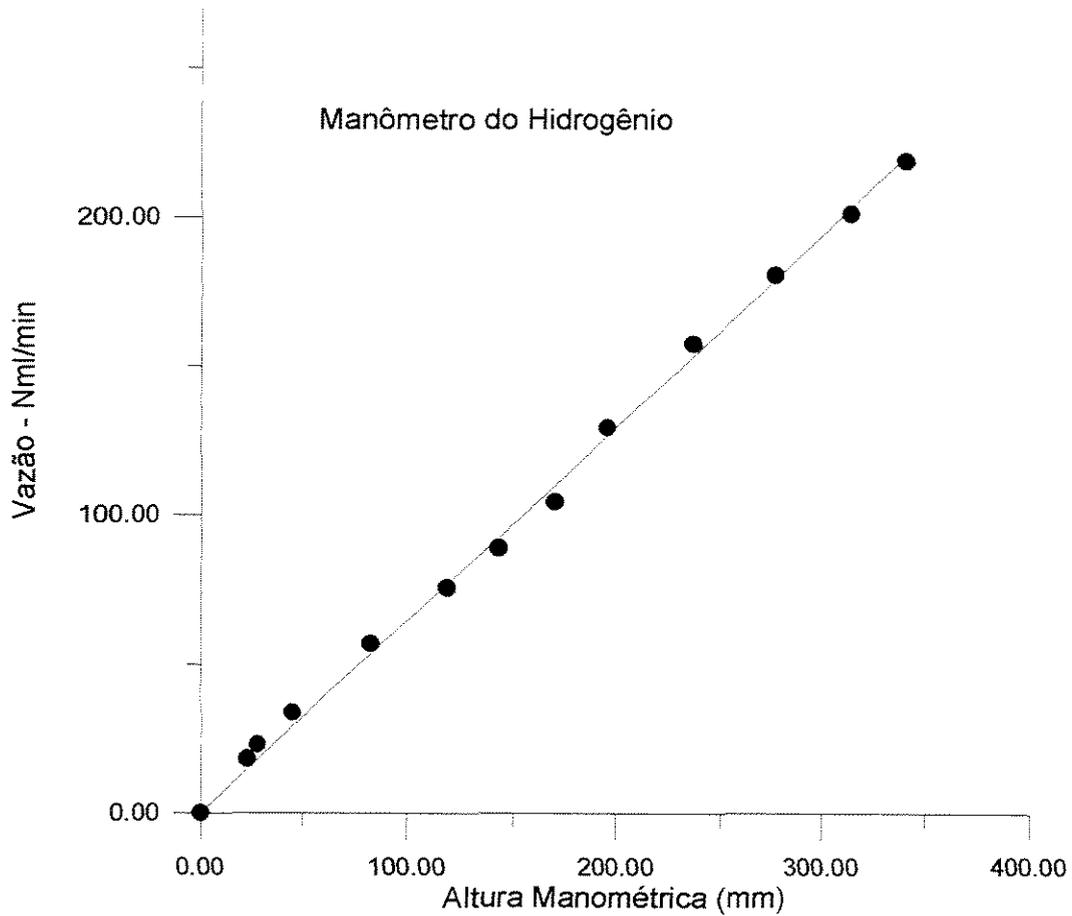
Número de pontos usados = 12

X médio = 84.1667

Y médio = 74.5233

Soma dos resíduos quadrados = 351.37

Coef de determinação,  $r^2 = 0.995801$



**FIGURA A.3** Curva de calibração do manômetro de hidrogênio

Ajuste:  $Y=B*X$ ,

Equação:

$$Y = 0.645924 * X$$

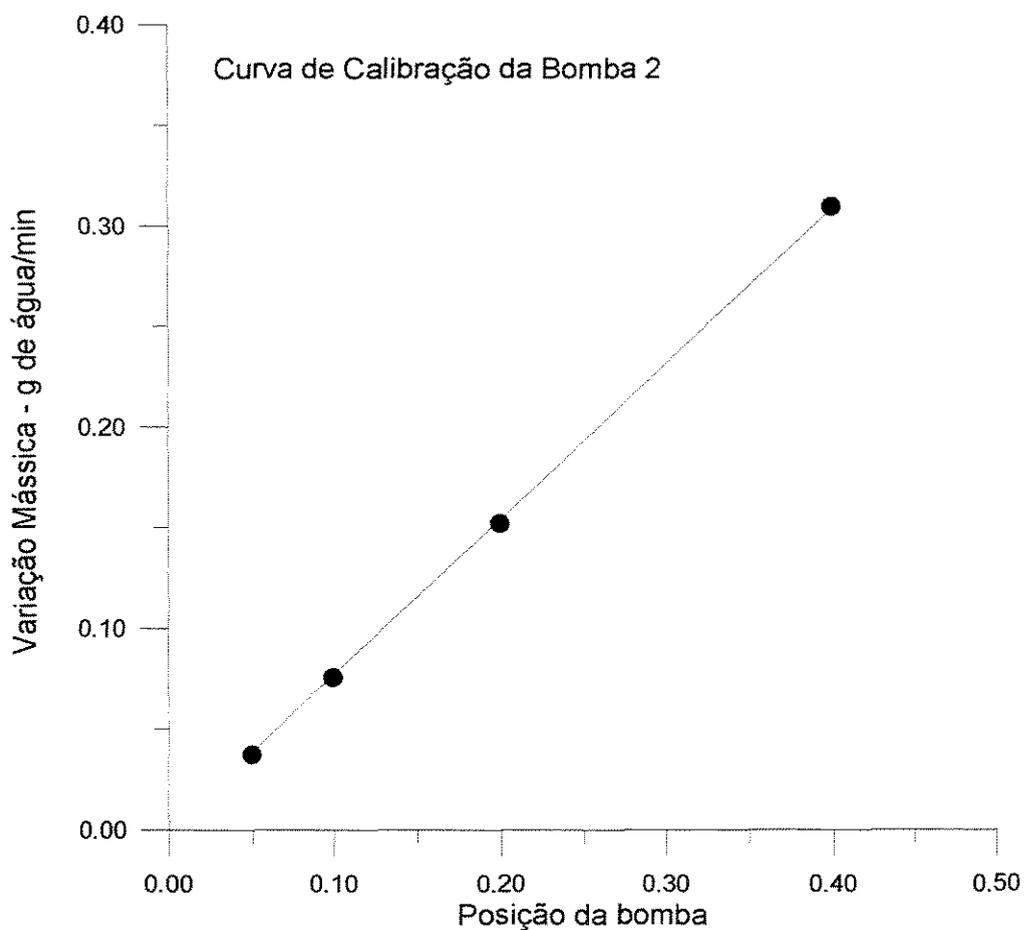
Número de pontos usados = 13

X médio = 152

Y médio = 99.0377

Soma dos resíduos quadrados = 144.534

coef. de Determinação,  $r^2 = 0,998634$



**FIGURA A.4** curva de calibração da bomba de infusão B2.

Ajuste:  $Y=B*X$ ,

Equação:

$$Y = 0.0030093 * X$$

Número de pontos usados = 6

X médio = 5.25

Y médio = 0.0152783

Soma dos resíduos quadrados = 1.20332E-005

Coef. de determinação,  $r^2 = 0.993552$

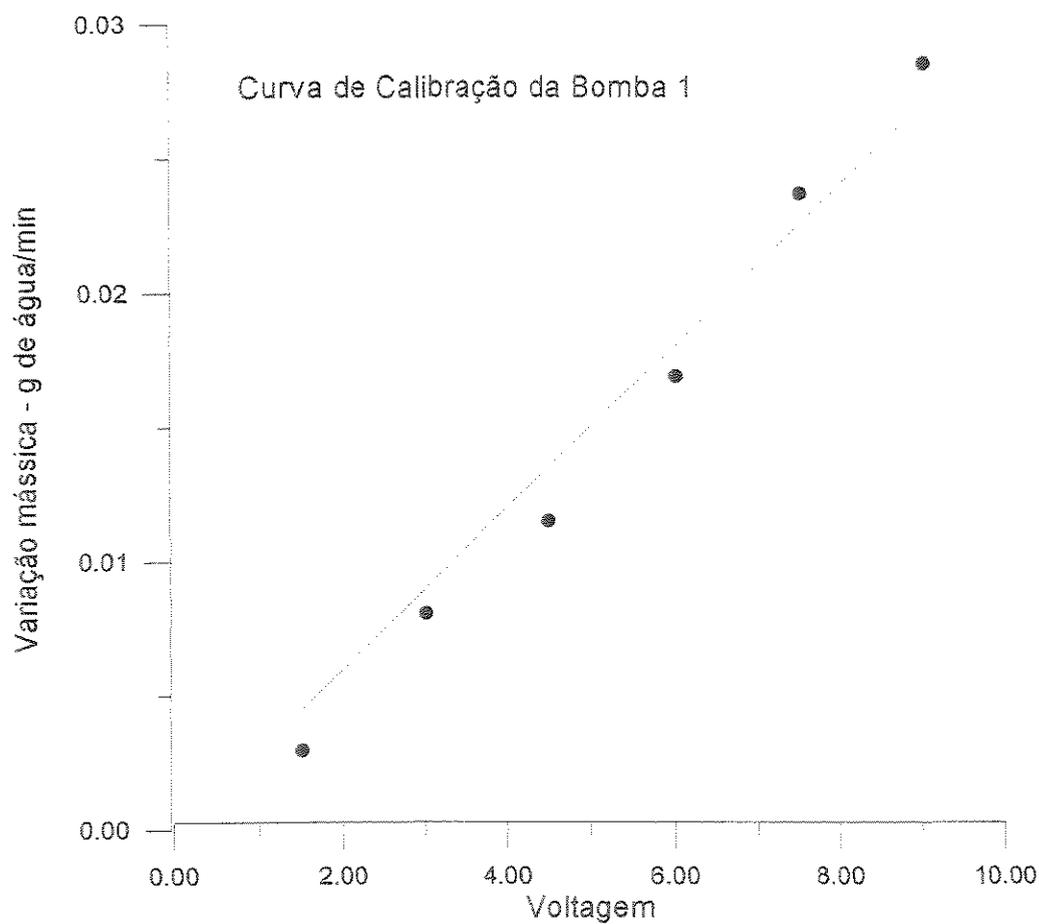


FIGURA A.5 Curva de calibração da bomba de infusão B1

Ajuste:  $Y=B*X$ ,

Equação:

$$Y = 0.770471 * X$$

Número de pontos usados = 4

X médio = 0.1875

Y médio = 0.1437

Soma dos quadrados residuais = 8.80293E-006

Coef. de determinação, r quadrado = 0.99993

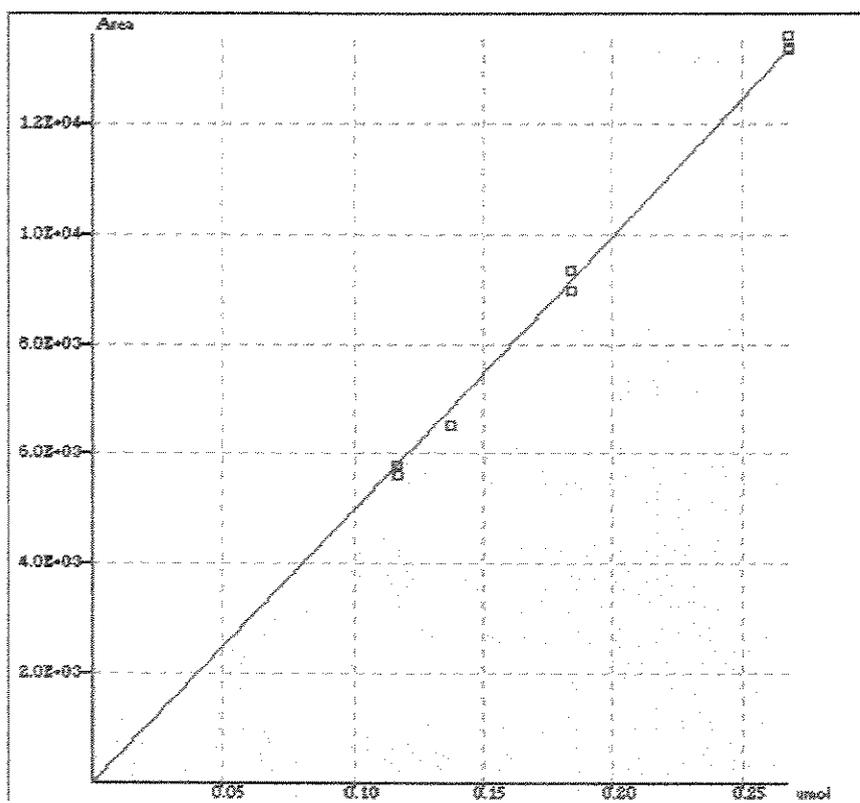


FIGURA A.6 Curva de calibração do formaldeído pelo método de padronização externa.

Componente :Formaldeido Usuário : REGINA

Modelo :  $Y = AX$  Número de pontos : 10

A = 49674.1098

B = 0.0000

Correlação = 0.9992

Erro Padrão  $V_y = 61.5726$

Erro médio % = 4.799

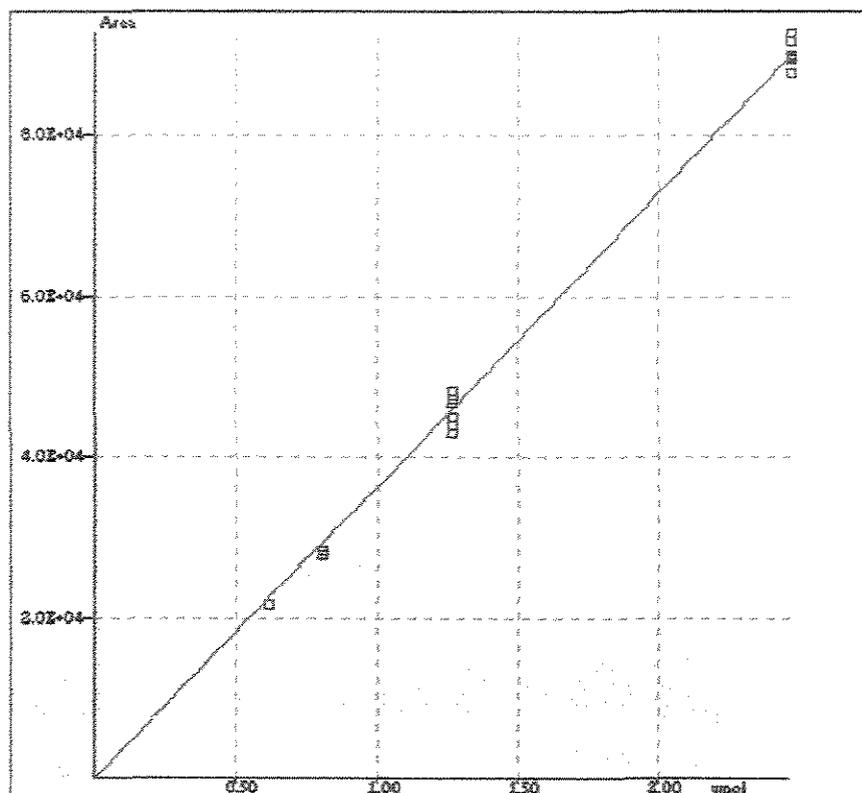


FIGURA A.7 Curva de calibração do acetaldeído pelo método de padronização externa.

Componente : Acetaldeído Usuário : REGINA

Modelo:  $Y = AX$  Número de pontos : 15

A = 36363.2961

B = 0.0000

Correlação = 0.9982

Erro Padrão  $V_y$  = 458.7104

Erro médio % = 2.890

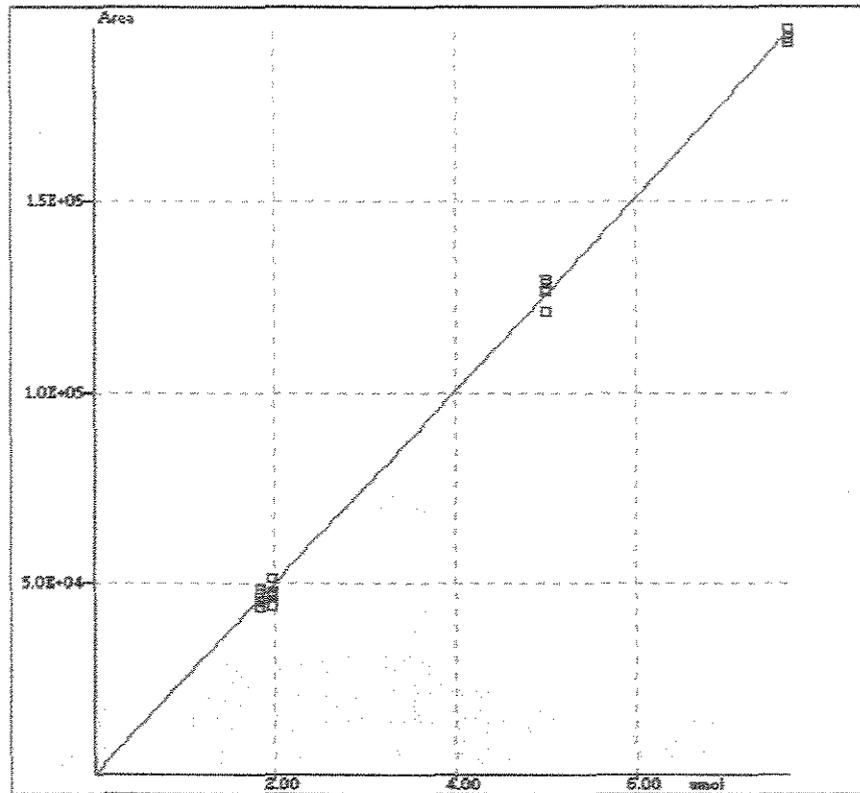


FIGURA A.8 Curva de calibração do água pelo método de padronização externa.

Componente : Água Usuário : REGINA

Modelo :  $Y = AX$  Número de pontos : 19

A = 25148.2172

B = 0.0000

Correlação = 0.9990

Erro Padrão  $V_y = 604.3754$

Erro médio % = 3.126

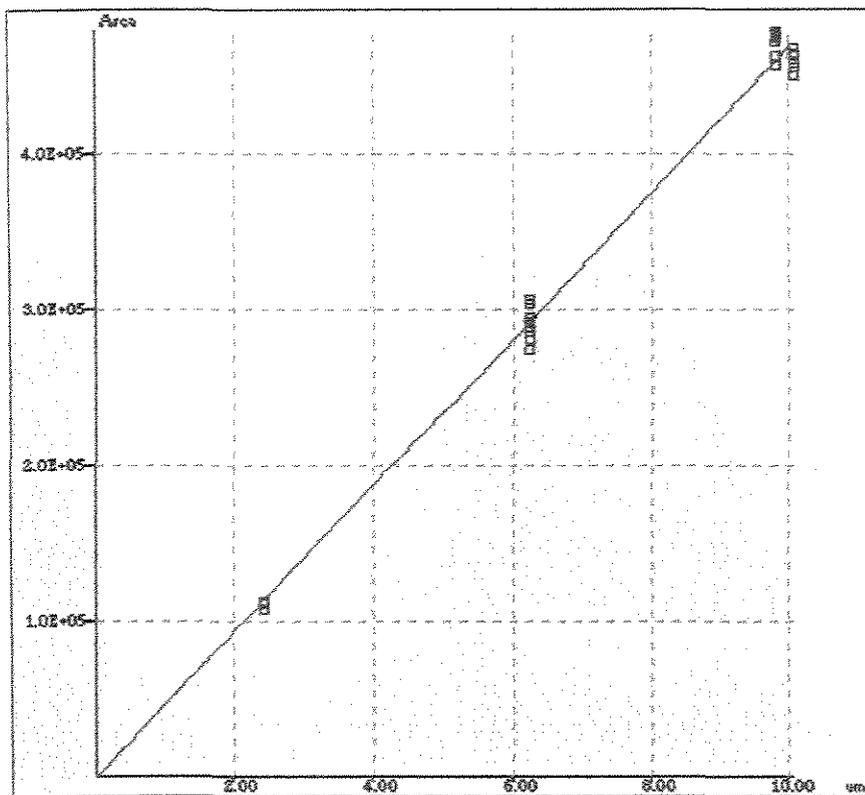


FIGURA A.9 Curva de calibração do etanol pelo método de padronização externa.

Componente : Etanol Usuário : REGINA

Modelo :  $Y = AX$  Número de pontos : 31

A = 46755.9573

B = 0.0000

Correlação = 0.9967

Erro Padrão  $V_y$  = 2046.4461

Erro médio = 2.490

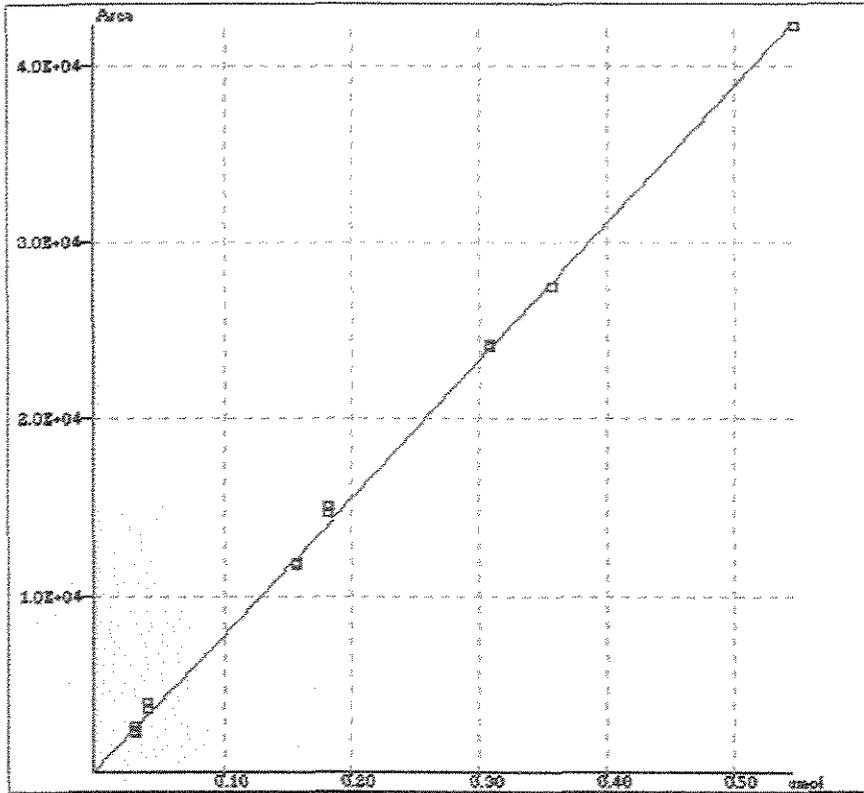


FIGURA A.10 Curva de calibração do acroleína pelo método de padronização externa.

Componente : Acroleína Usuário : REGINA

Modelo :  $Y = AX$  Número de pontos : 16

A = 77772.9736

B = 0.0000

Correlação = 0.9996

Erro Padrão  $V_y$  = 106.9960

Erro médio % = 4.625

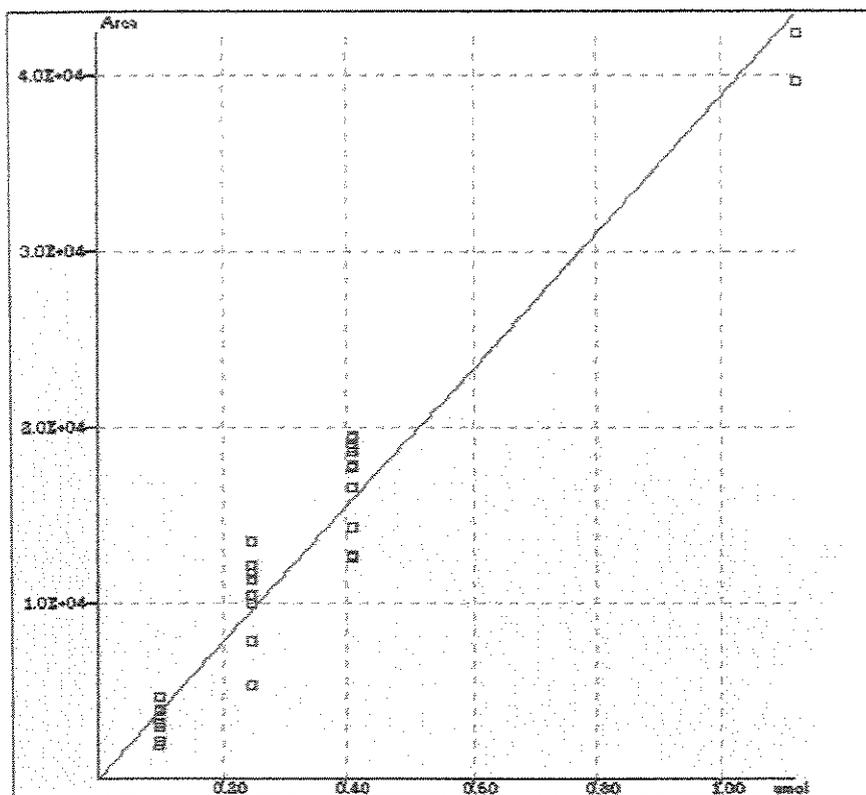


FIGURA A.11 Curva de calibração do etileno pelo método de padronização externa.

Componente :Etileno Usuário :REGINA

Modelo :  $Y = AX$  Número de pontos : 40

A = 38837.4162

B = 0.0000

Correlação = 0.9876

Erro Padrão  $V_y$  = 360.3144

Erro Padrão % = 7.573

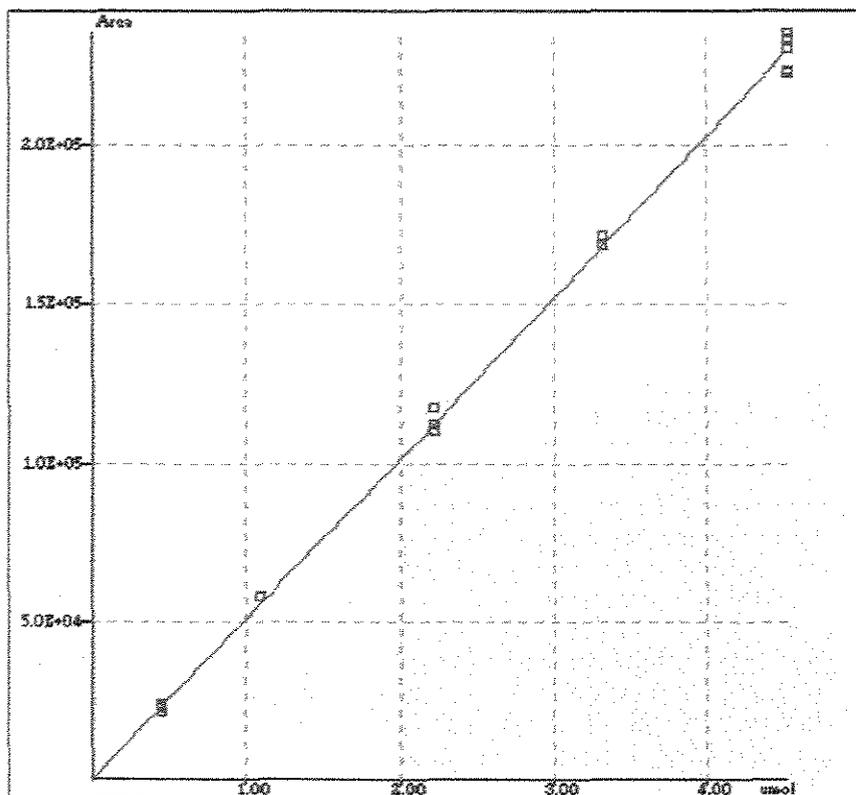


FIGURA A.12 Curva de calibração do dióxido de carbono pelo método de padronização externa.

Componente :  $\text{CO}_2$  Usuário : REGINA

Modelo :  $Y = AX$  Número de pontos : 19

A = 38773.3416

B = 0.0000

Correlação = 0.9993

Erro Padrão  $V_y$  = 785.4841

Erro médio % = 2.351

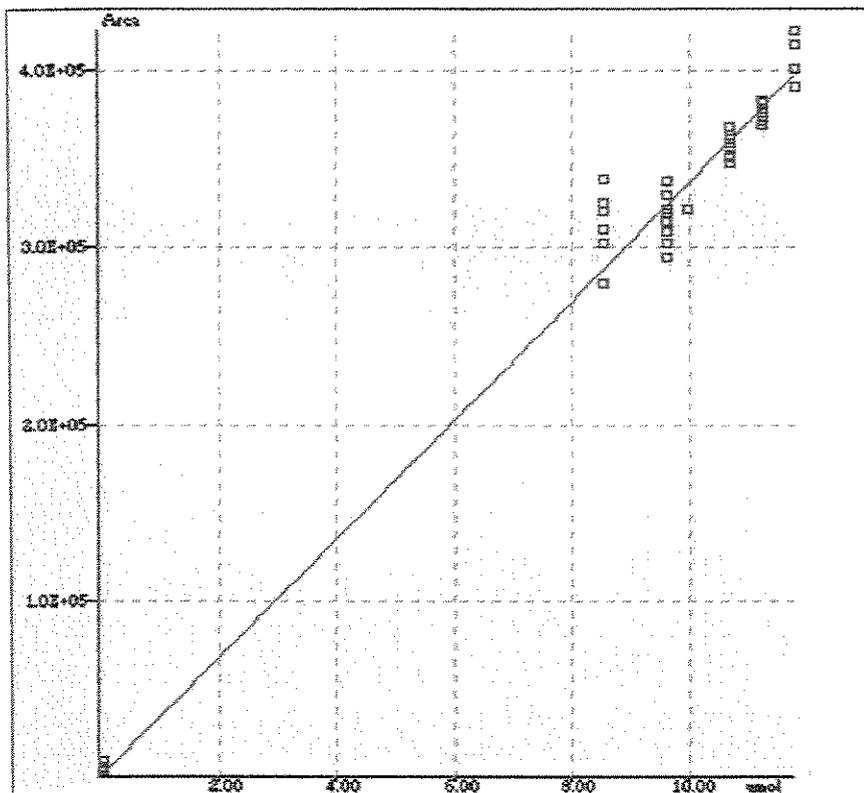


FIGURA A.13 Curva de calibração do ar atmosférico pelo método de padronização externa.

Componente : ar atmosférico Usuário : REGINA

Modelo :  $Y = AX$  Número de pontos : 49

A = 33651.7503

B = 0.0000

Correlação = 0.9905

Erro Padrão  $V_y = 2169.3766$

Erro médio % = 5.169

## APÊNDICE B

### PROCEDIMENTOS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DA TAXA DE CONSUMO DE ACETALDEÍDO ( $r_a$ )

A taxa de uma reação pode ser definida como a derivada da conversão pela derivada do tempo espacial, sendo  $F_{acet}$  a vazão do reagente limite.

$$r'_a = \frac{dX}{d\left(\frac{w}{F_{acet}}\right)} \quad (B.1)$$

Para o acetaldeído a equação da taxa pode ser representada pela equação (B.1):

Sabendo-se que:

$$F_{acet} = F^o_{etanol} + F_{ar} \quad (B.2)$$

$$F_{acet} = F^o_{etanol} + F^o_{etanol}X(2) \quad (B.3)$$

e que

$$F = F^o_{etanol} + F_{ar} \quad (B.4)$$

$$R = F^o_{ar} / F^o_{etanol} \quad (B.5)$$

Substituindo (B.4) e (B.5) em (B.3)

$$F_{\text{acet}} = F \cdot (1 - X(2)) / (1 + R) \quad (\text{B.6})$$

Assumindo uma conversão  $X(2)$  média para cada razão molar  $R$ , podemos substituir a equação (B.6) na equação (B.1) obtendo a equação (B.7) e assim trabalharmos com a vazão total da alimentação ar e etanol.

$$r'_a = \frac{dX}{d(W/F)} \cdot \frac{(1 - X(2))}{(1 + R)} \quad (\text{B.7})$$

Conhecendo-se a função  $X=f(W/F)$  podemos derivá-la e estimar o valor pontual da taxa de reação. Ajustamos as curvas de conversão  $X$  vs  $(W/F)$  através de polinômios do 2º grau, cuja forma é mostrada na equação (B.8), em seguida calculamos a taxa correspondente aos valores experimentais do tempo espacial modificado.

$$X = a(W/F)^2 + b(W/F) + c \quad (\text{B.8})$$

Na tabela B.1 encontram-se os coeficientes  $a$ ,  $b$  e  $c$  presentes na equação (B.8) para os valores experimentais de todas as temperaturas e razões molares.

A taxa de consumo do acetaldeído  $r_a$  calculada à partir da equação (B.9), que é a derivada da equação (B.2), e seus valores estão apresentados na tabela B.2.

$$\frac{dX}{d(W/F)} = 2a(W/F) + b \quad (\text{B.9})$$

**TABELA B.1** Coeficientes dos polinômios de 2º grau para  $X=f(W/F)$ 

R (mol ar/mol etanol)	T(C)	X=a(W/F)²+b(W/F) + c			r²
		a	b	c	
30	300	-0,03076	0,2436	0,00271	0,9951
	320	-0,04043	0,3711	0,00058	0,9999
	340	-0,05394	0,4536	0,00400	0,9973
	360	-0,06096	0,5007	0,00671	0,9935
20	300	-0,01609	0,1381	0,00229	0,9905
	320	-0,02927	0,3041	0,00095	0,9998
	340	-0,04380	0,4001	-0,00158	0,9995
	360	-0,05897	0,4912	0,00832	0,9895
10	300	-0,00647	0,0514	-0,00015	0,9982
	320	-0,01586	0,2112	-0,00039	0,9996
	340	-0,02538	0,3003	0,00020	0,9999
	360	-0,03233	0,3477	0,00021	0,9999

**TABELA B.2** Valores das derivadas da função para condições experimentais estudadas.

R (mol ar/mol etanol)	T (C)	ra (NI/gcat.min)			
		W/F=0 gcat.min/NI	W/F=2,5 gcat.min/NI	W/F=3,6 gcat.min/NI	W/F=5,2 gcat.min/NI
30	300	0,2136	0,0898	0,0222	-0,0762
	320	0,3711	0,1689	0,0800	-0,0494
	340	0,4536	0,1839	0,0652	-0,1073
	360	0,5007	0,1959	0,0618	-0,1333
		W/F=0 gcat.min/NI	W/F=2,6 gcat.min/NI	W/F=3,7 gcat.min/NI	W/F=5,4 gcat.min/NI
20	300	0,1381	0,0549	0,0191	-0,036
	320	0,3041	0,1519	0,0875	-0,0119
	340	0,4000	0,1722	0,0759	-0,0730
	360	0,4912	0,1846	0,0548	0,1457
		W/F=0 gcat.min/NI	W/F=3,2 gcat.min/NI	W/F=4,0 gcat.min/NI	W/F=5,0 gcat.min/NI
10	300	0,0514	0,1	-0,0003	-0,0132
	320	0,2112	0,1097	0,0843	0,0526
	340	0,3003	0,1379	0,0973	0,0465
	360	0,3477	0,1408	0,0891	0,0244



## APÊNDICE C

### CÁLCULO DAS PRESSÕES PARCIAIS

As pressões parciais dos componentes presentes na reação de oxidação do etanol podem ser calculadas à partir dos cromatogramas e do número de moles obtidos das curvas de calibração apresentadas nos Apêndice A.

Com as condições de injeção da amostra no cromatógrafo listadas abaixo e o número de moles de cada componente presentes na equação da taxa (3.13) e assumindo comportamento de gás ideal calculamos as pressões parciais dos componentes utilizando a equação (C.1):

$$P = 0,94 \text{ atm}$$

$$T_{\text{loop}} = 410 \text{ K}$$

$$V_{\text{loop}} = 0,43 \times 10^{-3} \text{ l}$$

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} \quad (\text{C.1})$$

Substituindo-se na equação (C.1) os valores das condições de injeção das amostras e para  $R = 0.0821 \text{ atm} \cdot 10^{-6} \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , temos a equação (C.2) abaixo:

$$p_i = n_i \cdot 0,0736 \quad (\text{C.2})$$

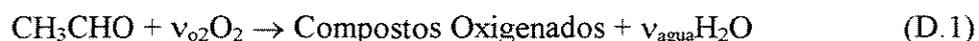
Nas tabelas 3.10 e 3.11 apresentamos os valores, apenas, das pressões parciais do acetaldeído, do oxigênio e da água, por serem os compostos presentes no modelo empírico para a equação da taxa de consumo de acetaldeído conforme mostra a equação (3.13).



## APÊNDICE D

### MÉTODO APROXIMADO PARA USO DA EQUAÇÃO DA TAXA ( $r_a$ )

A equação da taxa de consumo de acetaldeído representada pela equação (3.13) poderá ser utilizada com auxílio da reação global (D.1), onde os coeficientes estequiométricos do oxigênio e da água precisam ser estimados.



Os compostos oxigenados incluem  $\text{CO}_2$ , formaldeído, acroleína e outros compostos oxigenados não detectados pelo sistema de análise.

O grau de avanço( $\xi$ ) da reação de oxidação parcial do acetaldeído é dado por:

$$n_{\text{acet}} = n_{\text{acet}}^0 - \xi \quad (\text{D.2})$$

ou pela equação abaixo, determinada com o auxílio da equação (C.2).

$$p_{\text{acet}} = p_{\text{acet}}^0 - \xi \cdot 0,0736 \quad (\text{D.3})$$

Para o oxigênio temos:

$$n_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2}^0 + \nu_{\text{O}_2} \xi \quad (\text{D-4})$$

onde o número de moles inicial do oxigênio ( $n_{O_2}^o$ ) é aquele que inicia a etapa de oxidação do acetaldeído ou seja, a quantidade de oxigênio alimentada descontada a quantidade consumida na oxidação do etanol para acetaldeído:

$$n_{O_2}^o = n_{O_2}^{\text{alimentado}} - n_{\text{acet}}^o/2 \quad (\text{D-5})$$

Para a água temos:

$$n_{\text{agua}} = n_{\text{agua}}^o + v_{\text{agua}} \xi \quad (\text{D-6})$$

onde a quantidade de água que inicia a segunda etapa ( oxidação do acetaldeído) é a quantidade de água gerada na oxidação e desidratação do etanol:

$$n_{\text{agua}}^o = n_{\text{etanol}}^o \quad (\text{D-7})$$

A partir dos valores do grau de avanço da reação representada pela equação (D.1) calculamos os coeficientes estequiométricos do oxigênio e da água, à partir dos valores experimentais das tabelas 3.10 e 3.11 Os coeficientes estequiométricos do oxigênio e da água são determinados através das equações (D.8) e (D.9) respectivamente, obtida à partir da determinação do grau de avanço e das equações (C.1) e (C.2).

$$p_{O_2} = p_{O_2}^o + v_{O_2} \cdot \xi \cdot 0,0736 \quad (\text{D.8})$$

$$p_{\text{agua}} = p_{\text{agua}}^o + v_{\text{agua}} \cdot \xi \cdot 0,0736 \quad (\text{D.9})$$

Os valores obtidos para os coeficientes estequioméricos do oxigênio ( $v_{O_2}$ ) e da água ( $v_{\text{água}}$ ) para a reação global (D.1), estão nas Tabelas D.1 e D.2.

**TABELA D.1** Valores dos coeficientes estequiométricos do oxigênio e da água para a reação global (D.1), para temperaturas de 300 e 320°C.

T (°C)	R (mol ar/mol etanol)	W/F (g <sub>cat.</sub> .min/Nl)	V <sub>O2</sub>	V <sub>agua</sub>
300	30	5,2	-1,4132	2,4099
		3,6	-1,1389	2,0694
		2,5	-1,2647	1,7206
300	20	5,4	-0,7984	2,1855
		3,7	-0,7323	2,0157
		2,6	-1,0348	2,3821
300	10	5	-0,9286	1,9259
		4	-0,3086	1,3793
		3,2	-0,5287	1,6327
320	30	5,2	-1,6104	1,3347
		3,6	-1,3878	1,1990
		2,5	-1,6845	1,4985
320	20	5,4	-0,7126	1,1385
		3,7	-0,7175	1,1560
		2,6	-1,1826	1,5092
320	10	5	-0,7467	1,4627
		4	-0,5124	1,0184
		3,2	-0,5915	1,7467

**TABELA D.2** Valores dos coeficientes estequiométricos do oxigênio e da água para a reação global (D.1), para temperaturas de 340 e 360°C.

T (°C)	R (mol ar/mol etanol)	W/F (g <sub>cat</sub> .min/Nl)	v <sub>O2</sub>	v <sub>água</sub>
340	30	5,2	-1,7331	1,3764
		3,6	-1,8441	1,1931
		2,5	-1,3488	1,4946
340	20	5,4	-0,9323	1,1900
		3,7	-0,7249	1,3866
		2,6	-1,0246	1,2675
340	10	5	-0,7737	1,4903
		4	-0,7680	1,1167
		3,2	-0,4352	1,6597
360	30	5,2	-1,8539	1,0956
		3,6	-1,8993	1,0198
		2,5	-1,2686	1,4459
360	20	5,4	-0,9514	1,0561
		3,7	-0,8265	1,1561
		2,6	-0,9078	1,0195
360	10	5	-1,0407	1,7332
		4	-0,7756	1,5676
		3,2	-0,4566	1,4196

Os valores médios obtidos para os coeficientes estequiométricos do oxigênio (v<sub>O2</sub>) e da água (v<sub>água</sub>) e os desvios padrão, para a reação (D.1), estão na Tabela D.3.

**TABELA D.3** Valores médios dos coeficientes estequiométricos do oxigênio e da água e os desvios padrão, para a reação global.

Coeficientes Estequiométricos	Valores médios	$\sigma$
$v_{O_2}$	-1,024	0,4339
$v_{\text{água}}$	1,510	0,3871

Nota-se nas Tabelas D.1 e D.2 que os coeficientes estequiométricos tanto do oxigênio como da água dependem da temperatura, do tempo espacial modificado e da razão molar.

As equações (D.10) e (D.11), mostradas abaixo, obtidas através de regressão não linear, permitem o cálculo dos coeficientes estequiométricos do oxigênio e da água com uma variação explicada de 81,545% e 75,79%, respectivamente.

$$v_{O_2} = aT^2 + bT + c\left(\frac{W}{F}\right)^2 + d\left(\frac{W}{F}\right) + eR^2 + fR + g \quad (D.10)$$

$$v_{\text{água}} = a'T^2 + b'T + c'\left(\frac{W}{F}\right)^2 + d'R^2 + e'R + f \quad (D.11)$$

Os valores das constantes das equações (D.10) e (D.11) e o coeficiente de correlação estão indicadas na Tabela D.4.

**TABELA D.4** Valores dos coeficientes das equações (D.6) e (D.7) e o coeficiente de correlação.

Equação (D.5)		Equação(D.6)	
Coeficientes	Valores	Coeficientes	Valores
a	0,000042	a'	0,000415
b	-0,030894	b'	-0,283483
c	-0,040648	c'	0,021724
d	0,275643	d'	0,000661
e	0,002339	e'	-0,02388
f	0,050229	f'	49,61211
g	4,270028		
r <sup>2</sup>	0,9033	r <sup>2</sup>	0,8706

Conhecendo-se os valores dos coeficientes estequiométricos do oxigênio e da água para a reação global (D.1) podemos calcular as pressões parciais do oxigênio e da água através das equações (D.12) e (D.13) abaixo.

$$p_{O_2} = p_{O_2}^0 (\vartheta_{O_2} - \nu_{O_2} X) \quad (D.12)$$

$$p_{\text{agua}} = p_{\text{agua}}^0 (\vartheta_{\text{agua}} - \nu_{\text{agua}} X) \quad (D.13)$$

onde:  $p_{O_2}^0$ ,  $p_{\text{agua}}^0$  são as pressões parciais iniciais do oxigênio e da água

$p_{O_2}$ ,  $p_{\text{agua}}$  são as pressões parciais do oxigênio e da água

X é a conversão do acetaldeído

$\nu_{O_2}$  e  $\nu_{água}$  são os coeficientes estequiométricos do oxigênio e da água

$\theta_{O_2}$  e  $\theta_{água}$  são as razões entre as pressões iniciais do acetaldeído e do oxigênio ou água respectivamente.

Com as equações (D.12) e (D.13) podemos calcular as pressões parciais do oxigênio e da água e com esses valores utilizar, convenientemente, a equação (3.16) para o dimensionamento do reator.



## APÊNDICE E

Nas figuras F-1 a F.9 podemos visualizar a evolução da conversão dos vários compostos obtidos em função da temperatura de reação.

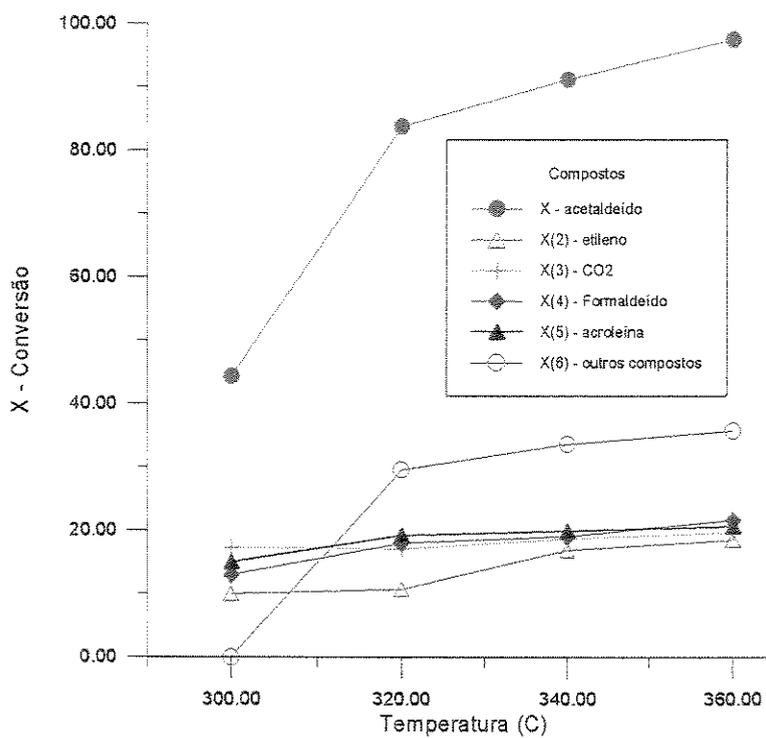


FIGURA F.1 Conversão dos compostos em função da temperatura para  $R=30$ ,  
 $W/F=5,2 \text{ g}_{\text{cat.}} \cdot \text{min.} \cdot (\text{NI})^{-1}$

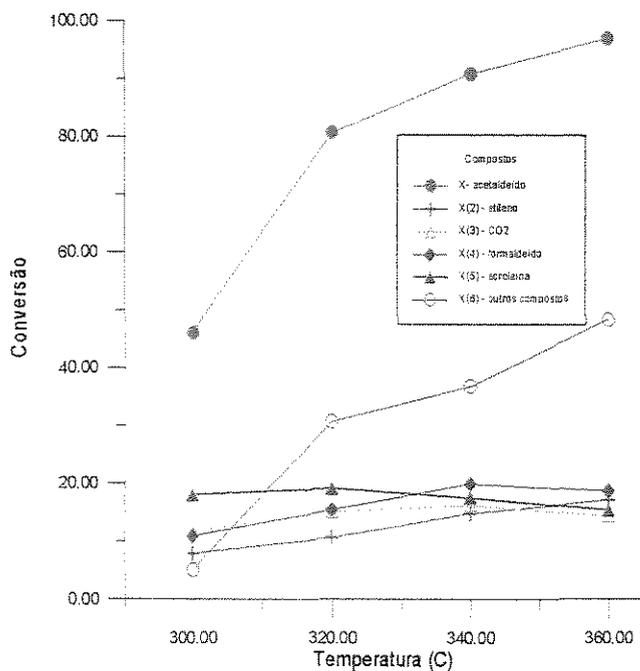


FIGURA F.2 Conversão dos Compostos em função da temperatura para  $R=30$ ,  
 $W/F=3,6 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot (\text{NI})^{-1}$

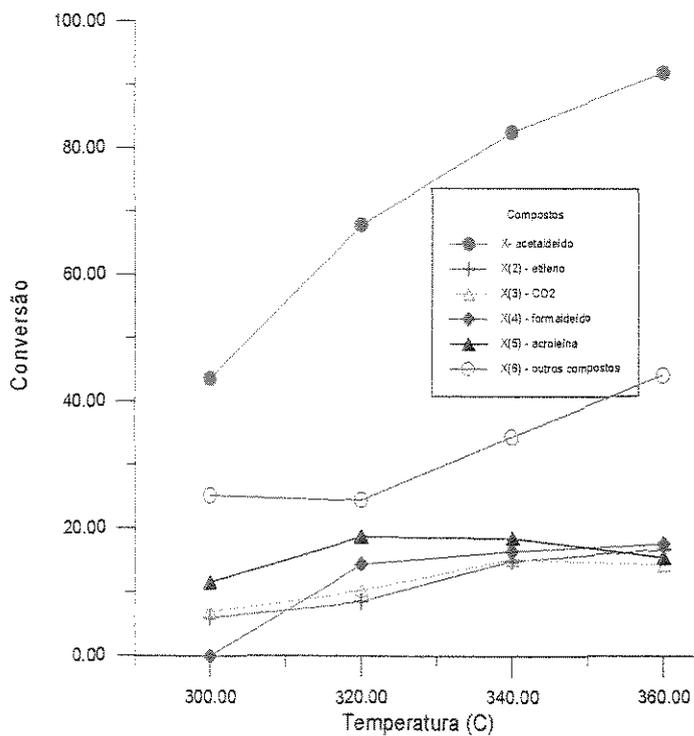


FIGURA F.3 Conversão dos Compostos em função da temperatura para  $R=30$ ,  
 $W/F=2,5 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot (\text{NI})^{-1}$

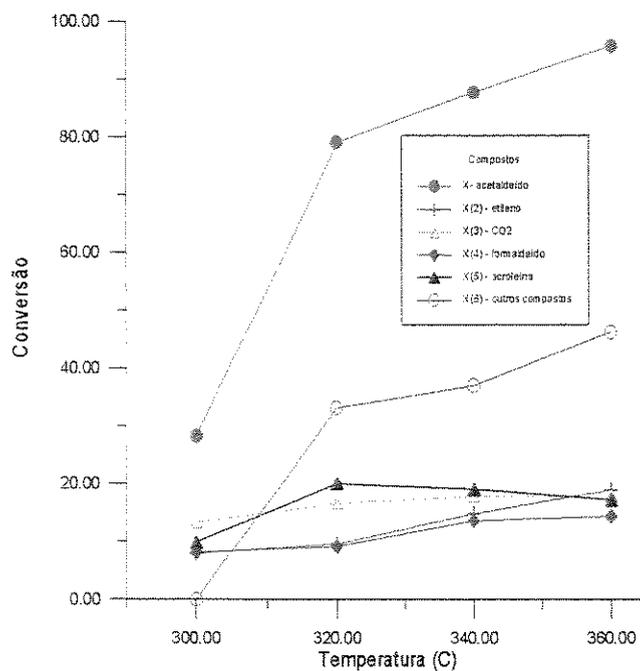


FIGURA F.4 Conversão dos Compostos em função da temperatura para  $R=20$ ,  
 $W/F=5,4 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot (\text{NI})^{-1}$

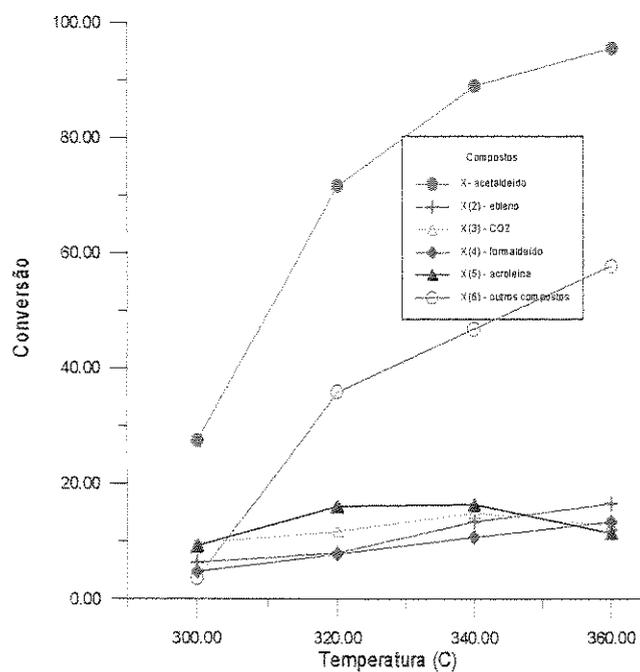


FIGURA F.5 Conversão dos Compostos em função da temperatura para  $R=20$ ,  
 $W/F=3,7 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{min} \cdot (\text{NI})^{-1}$

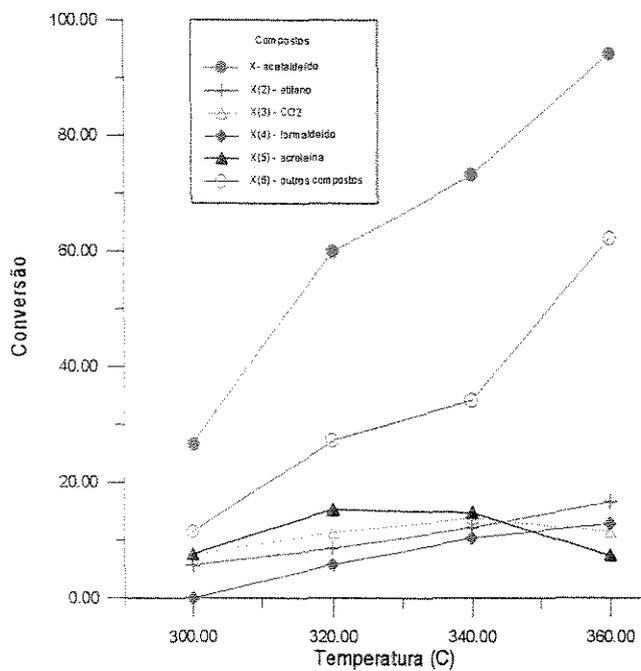


FIGURA F.6 Conversão dos Compostos em função da temperatura para  $R=20$ ,

$$W/F=2,6 \text{ g}_{\text{cat.}} \cdot \text{min.} \cdot (\text{NI})^{-1}$$

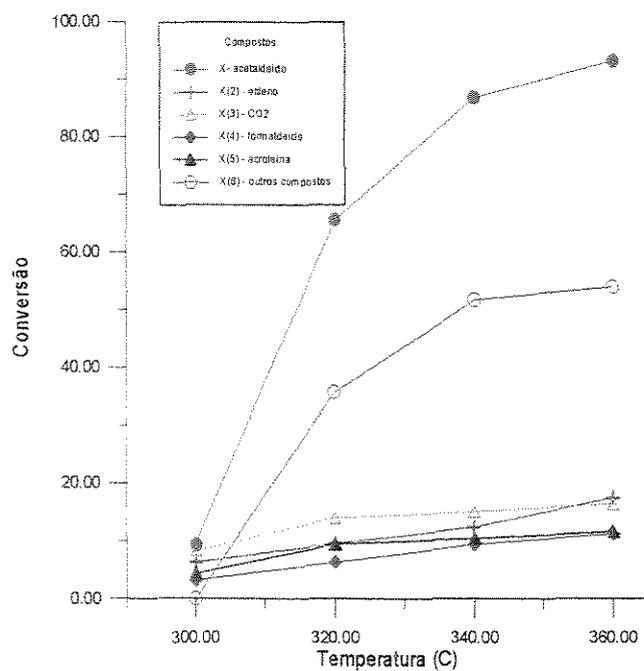


FIGURA F.7 Conversão dos Compostos em função da temperatura para  $R=10$ ,

$$W/F=5 \text{ g}_{\text{cat.}} \cdot \text{min.} \cdot (\text{NI})^{-1}$$

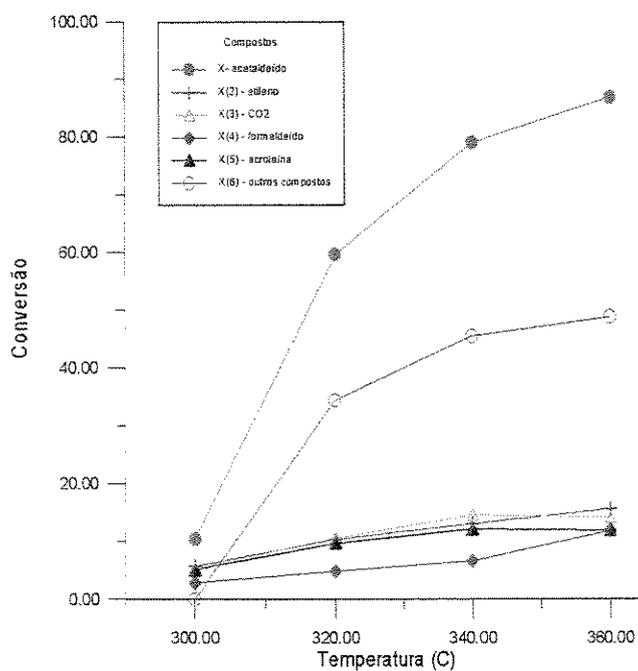


FIGURA F.8 Conversão dos Compostos em função da temperatura para  $R=10$ ,  
 $W/F=4 \text{ g}_{\text{cat.}} \cdot \text{min.} \cdot (\text{NI})^{-1}$

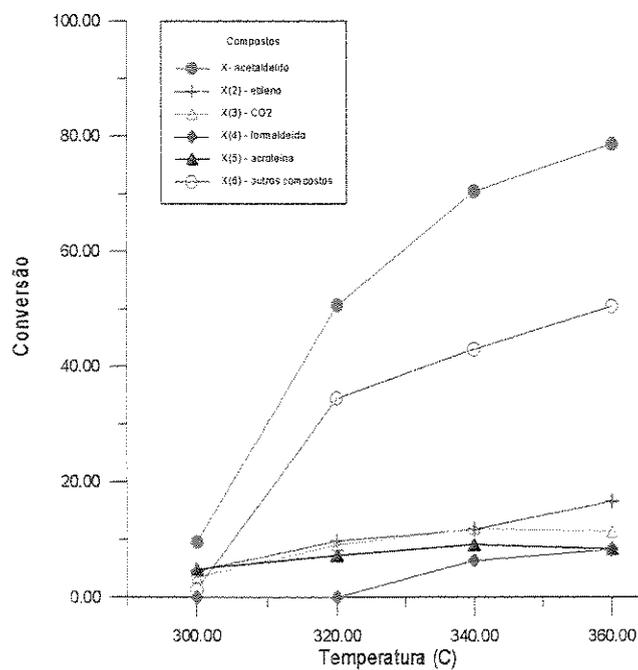


FIGURA F.9 Conversão dos Compostos em função da temperatura para  $R=10$ ,  
 $W/F=3,2 \text{ g}_{\text{cat.}} \cdot \text{min.} \cdot (\text{NI})^{-1}$