



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



ESTUDO TERMODINÂMICO, CINÉTICO
E OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO
DE ETILENO A PARTIR DO ETANOL
EM ALUMINA E ÓXIDO MISTO DE
CÉRIO-ZIRCÔNIO

Uberlândia - MG - Brasil

2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



Estudo termodinâmico, cinético e otimização da produção de etileno a partir de etanol em alumina e óxido misto de cério-zircônio

Alice Medeiros de Lima

Orientadora: Profa. PhD. Carla Eponina Hori

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia - MG

2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

S586d Lima, Alice Medeiros de, 1985-
Estudo termodinâmico, cinético e otimização da produção de etileno a
partir de etanol em alumina e óxido misto de cério-zircônio [manuscrito] /
Alice Medeiros de Lima. - 2010.
138 f. : il.

Orientadora: Carla Eponina Hori
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Processos químicos - Teses. 2. Etileno - Teses. 3. Álcool - Teses. I. Hori, Carla Eponina. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.09

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 26 DE FEVEREIRO DE 2010.

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. PhD. Carla Heponina Hori
Orientadora (PPG-EQ/UFU)

Prof. Dr. Adilson José de Assis
Co-orientador (PPG-EQ/UFU)

Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno
(PPG-EQ/UFSCar)

Prof^a. Dr^a. Lucienne Lobato Romaniello
(PPG-EQ/UFU)

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, Hildebrando e Zilda Suzana, que proporcionaram as condições de saúde e educação que me permitiram chegar aonde cheguei.

Agradecimentos

A Deus.

À Prof^a. PhD. Carla Eponina Hori e ao Prof. Dr. Adilson José de Assis pela orientação.

Aos professores Dra. Miria Hespanhol Miranda Reis e Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado pelo auxílio na modelagem molecular.

Aos meus pais Hildebrando Ferreira de Lima e Zilda Suzana Ferreira de Medeiros, minha irmã Anete e demais familiares pelo constante apoio.

Aos amigos de laboratório Sandra Dantas, Cíntia Ferreira, Ricardo Pires, Ricardo Santana, Karen Resende, Cícero Naves pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos demais amigos Thályta Fraga, Rodrigo Duarte, Ciro Caio Peres, Kelen Dayane Lima, Cristiane Junqueira, Marcela Gomes e Leandro Cardoso (*in memoriam*) pela companhia nas horas de desânimo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos.

Enfim, a todos aqueles que direta ou indiretamente colaboraram para que este trabalho fosse realizado e, sobre tudo, a força de Deus.

"hâbhîy'âh lammusâr libbekha ve'âzenekha le'imrêy-dhâ'ath"
"Aplica o coração ao ensino e os ouvidos às palavras do conhecimento."
Provérbios de Salomão 23:12

Resumo

A produção de etileno pela desidratação catalítica do etanol é um processo que ficou estagnado nas últimas décadas devido à viabilidade e ao baixo custo do gás natural e do nafta, fazendo com que a produção de etileno se desse pelo craqueamento térmico destes hidrocarbonetos. No entanto, o interesse pela produção de etileno a partir do etanol vem se renovando motivado principalmente pelo apelo ambiental. Sendo assim, esse estudo teve como objetivos estudar a cinética e otimizar a produção de etileno a partir do etanol em Al_2O_3 e $CeZrO_2$ e analisar termodinamicamente este sistema utilizando-se o método das constantes de equilíbrio a partir de valores experimentais no estado padrão e por métodos baseados na química quântica. Utilizou-se a metodologia de planejamento experimental variando-se a temperatura, a concentração de etanol na alimentação e o tempo de residência no reator para a coleta de dados cinéticos e para obtenção das equações de ajuste das superfícies de resposta. A maximização da conversão do etanol e da fração molar de etileno foi feita usando-se o método de otimização não-linear do gradiente reduzido generalizado (GRG2). Os modelos cinéticos ajustados foram do tipo *Power-Law* e outros modelos simples baseados na cinética de Langmuir-Hinshelwood. Os cálculos computacionais quânticos foram realizados com auxílio do software Gaussian03® aplicando os métodos B3LYP/6-31G+ e G2, e os demais cálculos com o software livre Scilab®. O catalisador $CeZrO_2$ mostrou-se mais seletivo à produção de etileno, além de uma expressiva formação de hidrogênio. Isso poderá trazer vantagens econômicas, pois se diminui os gastos energéticos e produzem-se produtos de alto valor agregado (C_2H_4 e H_2), enquanto que o catalisador comercialmente utilizado (Al_2O_3) produz etileno e uma grande quantidade de água. Os resultados do estado de equilíbrio termodinâmico indicam que a produção de etileno a partir do etanol é altamente favorável. O método quântico *ab initio* pós Hartree-Fock (G2) foi mais eficaz do que o funcional híbrido B3LYP na predição do equilíbrio químico dos sistemas estudados, quando comparado com os resultados obtidos a partir de dados experimentais no estado padrão. O efeito da adição de água na alimentação foi analisado e constatou-se que termodinamicamente, a adição de pequenas quantidades de água não afeta expressivamente o equilíbrio. Isso pode contribuir para a economia do processo como um todo, já que uma parcela grande dos custos para obtenção do etileno a partir do etanol está relacionada à necessidade do uso de etanol com alta pureza.

Assuntos envolvidos: produção de etileno, etanol, equilíbrio químico, modelagem molecular, cinética, otimização.

Abstract

The ethylene production through catalytic dehydration of ethanol is a process that became stagnated over the last decades due to viability and low costs of natural gas and naphtha. Nowadays ethylene production is usually done by cracking of hydrocarbons. However, the manufacture of ethylene through ethanol is getting more attention mainly because of environmental reasons. Thus, this work had as objectives to study the kinetics of ethylene production from ethanol using Al_2O_3 and $CeZrO_2$ as catalysts to optimize reaction conditions and to analyze thermodynamically this system using the minimization of the Gibbs free energy using experimental values at standard state and using methods based in quantum chemistry. A design of experiment methodology was used to obtain kinetic data varying temperature, ethanol concentration in feed and residence time and the data was fitted to obtain response surfaces. The maximization of ethanol conversion and molar fraction of ethylene was done using non-linear optimization method generalized reduced gradient (GRG). Kinetic models proposed in this work were Power-Law type and others simple models based on Langmuir-Hinshelwood kinetic. Quantum computational calculations were performed using software Gaussian03 applying B3LYP/6-31G+ and G2 methods, while the others calculations used the free software Scilab. The $CeZrO_2$ catalyst was more selective for ethylene production than Al_2O_3 , besides an expressive hydrogen formation. This could bring economic advantages, since this catalyst leads to products with high added value (C_2H_4 and H_2), while alumina forms ethylene and a large quantity of water. Results of thermodynamic equilibrium state indicated that ethylene production through ethanol is highly favorable. The quantum method ab initio pos Hartree-Fock (G2) was more efficient than hybrid functional B3LYP in predicting chemical equilibrium in systems analyzed in this work, when compared with results obtained through experimental data on standard state. Effect of water addition in feed was studied and from a thermodynamical point of view, it may be said that the addition of small quantities of water does not affect expressively the equilibrium. This result can contribute to process economy as a whole, because an important part of costs in obtain ethylene through ethanol route is related to the need of using ethanol with high purity level.

Keywords: Ethylene from ethanol, chemical equilibrium, molecular modeling, kinetic, optimization.

Lista de Figuras

1.1 Custo de produção do etanol em vários países com diferentes matérias-primas. FONTE: Bastos, 2007 apud Silvério et al. (2008).	2
2.1 Esquema dos processos de produção de etileno.	5
2.2 Etileno por processos não convencionais: não baseados em metano.FONTE:(ETHYLENE BY NONCONVENTIONAL PROCESSES, 1998.)	6
2.3 Etileno por processos não convencionais: baseados em metano.FONTE:(ETHYLENE BY NONCONVENTIONAL PROCESSES, 1998.)	7
2.4 Processos comerciais não convencionais.FONTE:(ETHYLENE BY NONCONVENTIONAL PROCESSES, 1998.)	7
2.5 Efeito da temperatura de reação nos valores de conversão (Conv) e seletividade para éter dietílico (S_{DEE}) e etileno (S_E). (A) $\gamma-Al_2O_3$, (B) 1% $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$, (C) 5% $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ e (D) 10% $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ (El-Katatny et al., 2000).	9
2.6 Conversão do etanol e seletividades na desidratação do etanol sobre (a) HM20 e (b) HM90(Takahara et al., 2005).	10
2.7 Efeito da temperatura de reação na conversão do etanol e seletividade para etileno e éter dietílico em um reator de microcanais (Chen et al., 2007).	10
2.8 Conversão do etanol obtido com diferentes catalisadores (Varisli et al., 2007).	11
2.9 Seletividade para etileno e éter dietílico (DEE) com diferentes catalisadores (Varisli et al., 2007).	11
2.10 Efeito da água na conversão de etanol e seletividade para DEE utilizando 0,2 g de catalisador TPA, alimentação: 48% de etanol e 4,8% de água em hélio (Varisli et al., 2007).	12
2.11 Efeito da temperatura de reação na conversão do etanol para diferentes catalisadores (Zhang et al., 2008).	12
2.12 Efeito da temperatura de reação na seletividade de etileno para diferentes catalisadores.	13
2.13 Comparação da estabilidade dos catalisadores. Condições operacionais: LHSV=3 h^{-1} ,Pp,EtOH=0,7 atm, $T_{reação}$ = (HZSM-5: 300 °C, SAPO-34 e NiAPSO-34: 350 °C, Al_2O_3 : 450°C) (Zhang et al., 2008).	14
2.14 Esquemas reacionais para a desidratação do etanol.	14
2.15 Mecanismo da desidratação do etanol segundo Ipatieff (1936 apud (Assaf, 1985)).	15
2.16 Mecanismo da desidratação do etanol segundo Topchieva e Yun-Pin (1955 apud (Assaf, 1985))	15
2.17 Mecanismo da desidratação do etanol proposto por Brey e Krieger (1949 apud (Assaf, 1985)).	16
2.18 Mecanismo da desidratação do etanol proposto por Salomon et al (1967 apud (Assaf, 1985)).	16

LISTA DE FIGURAS

2.19 Distribuição de produtos e conversão de etanol da desidratação de etanol. (A) <i>CeZrO₂</i> (B) <i>Pt/CeZrO₂</i> (Lima et al., 2009).	17
2.20 Diagrama de energia potencial para a reação de decomposição do etanol sobre <i>Pt/SiO₂</i> Gursahani et al. (2001)	23
3.1 Esquema da unidade reacional multipropósito.	36
4.1 Estrutura das moléculas pré otimizadas com o método semi-empírico AM1 utilizadas na modelagem molecular:(a) <i>H₂</i> ,(b) <i>H₂O</i> , (c) <i>C</i> , (d) <i>CO</i> , (e) <i>CO₂</i> , (f) <i>C₂H₄</i> , (g) <i>C₂H₅OH</i> , (h) <i>C₂H₄O</i> , (i) <i>C₂H₅OC₂H₅</i>	45
4.2 Constantes de equilíbrio em função da temperatura simuladas pelo método MCT.	45
4.3 Constantes de equilíbrio em função da temperatura simuladas pelo método B3LYP/6-31G+.	46
4.4 Constantes de equilíbrio em função da temperatura simuladas pelo método G2.	46
4.5 Graus de avanço simulados por diferentes métodos em função da temperatura (Caso 1).	47
4.6 Conversão do etanol simulada e experimental em função da temperatura (Caso 1).	48
4.7 Frações molares de etileno e éter dietílico em função da temperatura para o Caso 1.	49
4.8 Graus de avanço simulados por diferentes métodos em função da temperatura (Caso 2).	50
4.9 Conversão do etanol simulada em função da temperatura (Caso 2).	51
4.10 Frações molares obtidas por simulação em função da temperatura (Caso 2). . .	51
4.11 Graus de avanço obtidos por simulação em função da temperatura (Caso 3). .	52
4.12 Conversão do etanol obtida por simulação em função da temperatura (Caso 3). .	53
4.13 Frações molares obtidas por simulação em função da temperatura (Caso 3). .	53
4.14 Fração molar de equilíbrio obtida por simulação em função da temperatura para adição de água na alimentação de 5 a 15% (Caso 1)	54
4.15 Fração molar de equilíbrio obtida por simulação em função da temperatura para adição de água na alimentação de 5 a 15% (Caso 2)	55
4.16 Fração molar de equilíbrio obtida por simulação em função da temperatura para adição de água na alimentação de 5 a 15% (Caso 3).	56
4.17 Comparação do tempo de processamento para cálculo de otimização e frequência da molécula de éter dietílico.	56
4.18 Difratogramas de raios X da amostra de <i>CeZrO₂</i> .	58
4.19 Difratograma de raios X das amostras de <i>Al₂O₃</i> calcinadas em diferentes temperaturas.	59
4.20 Perfil TPR para <i>CeZrO₂</i> .	60
4.21 Dessorção de etanol à temperatura programadas nos catalisadores: (a) <i>Al₂O₃</i> e (b) <i>CeZrO₂</i>	61
4.22 Superfícies de resposta e curvas de contorno para <i>X_{C₂H₅OH}</i> para <i>Al₂O₃</i> em função da temperatura e concentração de etanol na alimentação (a) e (b), da temperatura e do tempo de residência (c) e (d) e da concentração de etanol na alimentação e do tempo de residência (e) e (f).	63
4.23 Superfícies de resposta e curvas de contorno para <i>Y_{C₂H₄}</i> para <i>Al₂O₃</i> em função da temperatura e concentração de etanol na alimentação (a) e (b), da temperatura e do tempo de residência (c) e (d) e da concentração de etanol na alimentação e do tempo de residência (e) e (f).	64
4.24 Distribuição dos resíduos em torno da reta para a resposta conversão do etanol.	65
4.25 Distribuição dos resíduos em torno da reta para a resposta fração molar de etileno.	65

LISTA DE FIGURAS

4.26	Superfícies de resposta e curvas de contorno para $X_{C_2H_5OH}$ para $CeZrO_2$ em função da temperatura e concentração de etanol na alimentação (a) e (b), da temperatura e do tempo de residência (c) e (d) e da concentração de etanol na alimentação e do tempo de residência (e) e (f).	67
4.27	Superfícies de resposta e curvas de contorno para $Y_{C_2H_4}$ para $CeZrO_2$ em função da temperatura e concentração de etanol na alimentação (a) e (b), da temperatura e do tempo de residência (c) e (d) e da concentração de etanol na alimentação e do tempo de residência (e) e (f).	68
4.28	Superfícies de resposta e curvas de contorno para Y_{H_2} para $CeZrO_2$ em função da temperatura e concentração de etanol na alimentação (a) e (b), da temperatura e do tempo de residência (c) e (d) e da concentração de etanol na alimentação e do tempo de residência (e) e (f).	69
4.29	Distribuição dos resíduos em torno da reta para a resposta conversão do etanol.	70
4.30	Distribuição dos resíduos em torno da reta para a resposta fração molar de etileno.	70
4.31	Distribuição dos resíduos em torno da reta para a resposta fração molar de hidrogênio.	71
4.32	Ativação do etanol em Ce^{+4} pela formação do etóxido.	75
4.33	Transformação do etóxido em espécies acetato pela superfície de oxigênio. . .	75
4.34	Análise termogravimétrica para o catalisador de $CeZrO_2$ após 8 horas de reação. Ensaio 3: 688 K, 68% de etanol na alimentação. Ensaio 10: 723 K, 54% de etanol na alimentação	76
1	Cromatogramas característicos obtidos na reação de formação de etileno a partir de etanol utilizando: (a) Al_2O_3 e (b) $CeZrO_2$	98

Lista de Tabelas

2.1	Catalisadores Empregados na Desidratação Catalítica do Etanol.	18
2.2	Catalisadores Empregados na Desidratação Catalítica do Etanol	19
3.1	Algumas das reações possíveis na desidratação do etanol	25
3.2	Valores utilizados no PCCR para a reação de desidratação do etanol.	38
3.3	Matriz do planejamento de experimental.	38
3.4	Valores utilizados para a variável W/F (g.s/L)na reação de desidratação do etanol.	39
3.5	Matriz de planejamento completa.	39
4.1	Constantes de equilíbrio calculadas pelo método MCT.	44
4.2	Valores de área específica obtidas pelo método de BET.	57
4.3	Valores dos parâmetros obtidos pela metodologia de superfície de resposta (MSR) para o catalisador $\gamma-Al_2O_3$	61
4.4	Valores dos parâmetros obtidos pela metodologia de superfície de resposta (MSR) para o catalisador $CeZrO_2$	66
4.5	Resultados da otimização pelo método GRG2 para alumina.	71
4.6	Resultados da otimização pelo método GRG2 para $CeZrO_2$	72
4.7	Parâmetros cinéticos obtidos para MO-1 para o catalisador $\gamma-Al_2O_3$	73
4.8	Parâmetros cinéticos obtidos para MO-3 para o catalisador $\gamma-Al_2O_3$	73
4.9	Parâmetros cinéticos obtidos para MO-1 para o catalisador $CeZrO_2$	74
4.10	Parâmetros cinéticos obtidos para MO-2 para o catalisador $CeZrO_2$	74
4.11	Parâmetros cinéticos obtidos para MO-4 para o catalisador $CeZrO_2$	74
4.12	Parâmetros cinéticos obtidos para MO-5 para o catalisador $CeZrO_2$	75
1	Resultados da simulação termodinâmica para o caso 1	92
2	Resultados da simulação termodinâmica para o caso 1 (Cont.)	93
3	Resultados da simulação termodinâmica para o caso 2	94
4	Resultados da simulação termodinâmica para o caso 2 (Cont.)	94
5	Resultados da simulação termodinâmica para o Caso 3	95
6	Resultados da simulação termodinâmica para o Caso 3 (Cont.)	96
7	Dados experimentais obtidos utilizando Al_2O_3 como catalisador	100
8	Dados experimentais obtidos utilizando Al_2O_3 como catalisador (Cont.)	101
9	Dados experimentais obtidos utilizando Al_2O_3 como catalisador (Cont.)	102
10	Dados experimentais obtidos utilizando $CeZrO_2$ como catalisador.	103
11	Dados experimentais obtidos utilizando $CeZrO_2$ como catalisador (Cont.).	104
12	Dados experimentais obtidos utilizando $CeZrO_2$ como catalisador (Cont.).	105

Listas de Símbolos

A_0 - fator pré-exponencial

a_0, a_x, a_c - parâmetros empíricos

C - concentração molar [mol/L]

C_P - capacidade calorífica

i - número imaginário

E - energia da partícula

Ea_{ap} - energia de ativação aparente

\hat{f} - fugacidade

F - vazão volumétrica [L/h, ml/min]

FO - função objetivo

K - constante de equilíbrio ou constante de adsorção

G - energia livre de Gibbs

h - constante de Planck

H - entalpia ou operador Hamiltoniano

\mathbf{GHSV} - velocidade espacial horária de gás [h^{-1}]

\mathbf{LHSV} - velocidade espacial horária de líquido [h^{-1}]

m - massa de uma partícula

n - número de mols [mol]

r - taxa de reação

\vec{r} - vetor posição

R - constante universal dos gases

P - pressão [atm, bar]

S_i - seletividade do componente i

t - tempo

T - temperatura [K]

W - massa de catalisador [kg, g]

WHSV - velocidade espacial horária de massa de catalisador [gcat/mol.L.h]

X - conversão

x_i - variável codificada *i*

y_i - fração molar do componente *i*

Y_{C₂H₄} - fração molar de etileno em base úmida

Y - variável resposta (dependente)

Letras Gregas:

α - orbital ocupado por um elétron

β - orbital ocupado por um elétron

δ - variável

$\bar{\delta}$ - ponto central

ϕ - orbitais moleculares

ψ - função de onda

Φ - função de onda normalizada

ϑ - campo externo

λ - comprimento de onda dos raios X

θ - ângulo de Bragg

ξ - coordenada da reação ou grau de avanço [mol]

v - coeficiente estequiométrico

ρ - densidade do elétron

ω - parâmetros do modelo de superfície de resposta

Λ - ponto aleatório compreendido na faixa de trabalho

Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Símbolos	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	4
2.1 Desidratação Catalítica do Etanol	4
2.1.1 Catalisadores	8
2.1.2 Modelos cinéticos	20
2.1.3 Modelagem molecular aplicada na predição de dados termodinâmicos e cinéticos	21
3 Materiais e Métodos	24
3.1 Análise termodinâmica	24
3.1.1 Reações	24
3.1.2 Cálculos termodinâmicos	24
3.2 Preparação e caracterização de catalisadores	32
3.2.1 Matéria-prima e Equipamentos	32
3.2.2 Preparação dos catalisadores	33
3.2.3 Caracterização dos catalisadores	34
3.3 Testes catalíticos	36
3.3.1 Unidade multipropósito	36
3.3.2 Etapas preliminares ao teste catalítico	36
3.3.3 Reação de produção de etileno a partir do etanol	37
3.4 Planejamento de experimentos	37
3.5 Otimização	40
3.6 Estudo cinético	41
3.6.1 Tratamento dos dados cinéticos	41
4 Resultados e Discussão	43
4.1 Análise termodinâmica	43
4.1.1 Caso 1	47

SUMÁRIO

4.1.2	Caso 2	49
4.1.3	Caso 3	52
4.1.4	Efeito da adição de água na alimentação	54
4.1.5	Discussões Finais	55
4.2	Levantamento de dados experimentais	57
4.2.1	Caracterização dos catalisadores	57
4.3	Planejamento de experimentos	60
4.3.1	Análise das respostas para Al_2O_3	60
4.3.2	Análise das respostas para $CeZrO_2$	62
4.4	Otimização	71
4.4.1	$\gamma-Al_2O_3$	71
4.4.2	$CeZrO_2$	72
4.5	Cinética	72
4.5.1	$\gamma-Al_2O_3$	73
4.5.2	$CeZrO_2$	74
5	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	77
5.1	Conclusões	77
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuros	78
	Bibliografia	79
	APÊNDICE A	85
	APÊNDICE B	90
	APÊNDICE C	97
	APÊNDICE D	97
	APÊNDICE E	106

Capítulo 1

Introdução

Devido ao agravamento dos problemas ambientais gerados pelo aumento das emissões de gases poluentes nos últimos anos, vê-se crescer em todo o mundo a busca por matérias-primas renováveis, bem como por fontes alternativas de energia. Na tentativa de diminuir a dependência do petróleo, uma alternativa de grande importância, principalmente para a matriz energética brasileira, é a substituição do petróleo pelo etanol, já que o etanol pode ser utilizado tanto como combustível quanto como insumo para a indústria petroquímica.

Com a crise do petróleo na década de 70, intensificou-se a busca por combustíveis alternativos. Em 1975, surgiu no Brasil, o Proálcool, que foi um programa brasileiro que estimulava a produção de álcool a partir da cana-de-açúcar por via fermentativa, devido ao baixo preço do açúcar na época. Atualmente, o etanol é amplamente utilizado no Brasil como combustível e como mistura na gasolina, principalmente após 2002, com a regulamentação e disponibilização no mercado dos automóveis bicombustíveis (tecnologia flex-fuel). Outro potencial uso do etanol é na obtenção de produtos petroquímicos como o etileno, que geralmente é obtido através do craqueamento térmico do petróleo ou do gás natural. Devido à sua grande disponibilidade e ao baixo custo, o etileno é o monômero mais utilizado para produção de produtos petroquímicos.

O etileno é utilizado por agricultores como uma espécie de hormônio para as plantas crescerem e florescerem e na medicina como anestésico. Dentre os processos que mais consomem etileno no mundo, destaca-se a polimerização a polietilenos (PE) de alta e baixa densidade, policloreto de vinila (PVC), polietileno tereftalato (PET), a poliamida e os poliésteres. Estes materiais podem ser utilizados em diferentes aplicações, como: embalagens, utilidades domésticas, artigos eletroeletrônicos, produtos têxteis, automóveis, etc. além de vários insumos para a indústria química.

A utilização do etanol para produção de alcoolquímicos (químicos feitos a partir do etanol) é restrita a poucas empresas. Devido ao alto custo de produção e ao alto consumo energético, a produção de etileno pela desidratação catalítica do etanol é comercialmente aplicável em apenas alguns países, como o Brasil e a Índia (Chen et al., 2007). Como pode ser visto na Figura 1.1, o custo da produção de etanol no Brasil é um dos menores do mundo, o que coloca o país em um cenário bastante favorável para produção de etileno. Lançou-se recentemente o

projeto *Global Sustainable Bioenergy: Feasibility and Implementation Paths* e o Brasil será a referência em estudo para o uso mundial do etanol. Essa liderança e competitividade devem-se ao longo trabalho de muitos anos feito por pesquisadores em instituições de ensino e pesquisa e em empresas privadas, que resultou em valiosa bagagem de conhecimento e de tecnologia sobre a cana, seus derivados e sobre o processo de fabricação do etanol (Romero, 2009).

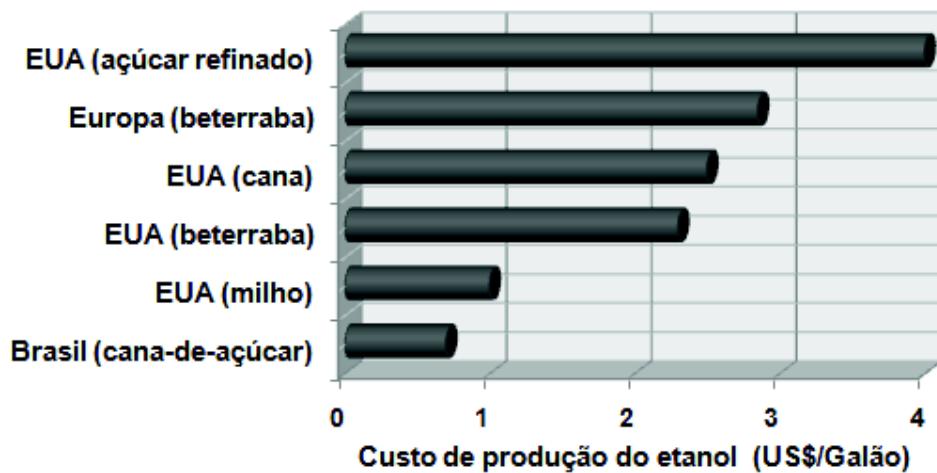


Figura 1.1: Custo de produção do etanol em vários países com diferentes matérias-primas.
FONTE: Bastos, 2007 apud Silvério et al. (2008).

A produção de etileno pela desidratação catalítica do etanol é um processo que ficou estagnado nas últimas décadas devido à viabilidade e ao baixo custo do gás natural e do nafta, fazendo com que a produção de etileno fosse realizada através do craqueamento térmico destes hidrocarbonetos. No entanto, o desenvolvimento da rota tecnológica para a produção de etileno a partir do etanol, surge novamente nesse cenário favorável economicamente (Silvério et al., 2008). Algumas empresas petroquímicas localizadas no Brasil como Braskem e Dow têm demonstrado grande interesse em desenvolver esta tecnologia. Estas empresas esperam colocar em operação a planta de produção de polímeros a partir do etanol em 2012. O interesse nesta tecnologia está relacionado ao grande apelo ambiental, que está vinculado à necessidade de sequestrar carbono da atmosfera e reduzir o aquecimento global (Plástico Moderno, 2007). O polímero obtido a partir do bioetanol é chamado de biopolímero, ou comumente de "plástico verde". Hoje, esta denominação é limitada apenas ao polietileno, indicando que este produto possui 100% de matéria-prima renovável.

Ressalta-se ainda que rotas tecnológicas que possibilitam o uso da biomassa para a produção de etanol poderão tornar essa matéria-prima mais competitiva, uma vez que com o desenvolvimento destas técnicas é esperada uma redução substancial no valor de seu custo de fabricação (Silvério et al., 2008). Dentro deste contexto, observa-se a importância da produção do etileno a partir do etanol, diminuindo assim a dependência de combustíveis fósseis, além de outros

benefícios advindos do aperfeiçoamento desta tecnologia, principalmente no que se refere às questões ambientais.

As variações nas condições experimentais, como temperatura, pressão e catalisador, utilizadas no processo de desidratação catalítica do etanol podem favorecer a produção de diferentes produtos, como éter dietilílico e/ou etileno. O tipo de catalisador empregado para esta reação tem forte influência na seletividade, conversão e na formação de subprodutos. Os principais catalisadores utilizados na desidratação catalítica do etanol são: sílica, alumina, sílica-alumina, metais óxidos refratários, zeólitas, ácido fosfórico suportado em carbono, fosfato de cálcio, molibdatos de cálcio, resinas de troca iônica, dentre outros (Chen et al. (2007), Zhang et al. (2008)).

Portanto, para se chegar a uma produção sustentada de etileno a partir do etanol, há a necessidade de propor uma planta química e otimizá-la. Apesar de não ser um processo novo, o uso de técnicas mais avançadas na avaliação termodinâmica, estudos do mecanismo, cinética, catalisadores das reações envolvidas na produção de etileno a partir do etanol, simulação, otimização e análise das condições operacionais, são imprescindíveis para o projeto do reator, e intensificação e integração energética do processo como um todo, tanto do sistema reacional, como o de separação.

Em vista disto, esta dissertação de mestrado tem como objetivo geral estudar a produção de etileno a partir do etanol. Para tanto, propõe-se os seguintes objetivos específicos: i) análise termodinâmica das reações envolvidas pelo cálculo das constantes de equilíbrio a partir de valores experimentais no estado padrão e por métodos baseados na química quântica, ii) levantamento de dados cinéticos utilizando-se Al_2O_3 e $CeZrO_2$ como catalisadores, iii) encontrar a cinética da reação de desidratação do etanol para os catalisadores utilizados, iv) otimizar as condições operacionais pela metodologia de superfícies de resposta (MSR) combinada com o método de programação não linear GRG (gradiente generalizado reduzido).

Sendo assim, a partir deste ponto esta dissertação está dividida da seguinte forma:

No Capítulo 2 apresenta-se uma breve revisão bibliográfica sobre os processos de obtenção de etileno (convencionais e não-convencionais). Neste capítulo, ainda é feita uma revisão mais detalhada sobre a desidratação catalítica do etanol, abordando os catalisadores utilizados, os modelos cinéticos e a tecnologia de reatores.

O Capítulo 3 descreve os materiais e os métodos de preparação dos catalisadores, as condições experimentais, os equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho e as técnicas de modelagem, simulação e otimização.

No Capítulo 4, são apresentados os resultados obtidos experimentalmente e por simulação e otimização, além da discussão e comparação destes resultados com trabalhos disponíveis na literatura.

Finalmente, o Capítulo 5 expõe as conclusões e algumas sugestões para a continuidade deste estudo.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

O estudo da conversão de álcoois a hidrocarbonetos, especialmente em olefinas de baixo peso molecular, não é recente. Unidades em pequena escala (2.000 - 10.000 ton/ano) para produção de etileno a partir de etanol eram comuns em 1960. Entretanto, a viabilidade e o baixo custo do gás natural e do nafta mudaram a matéria prima para produção de eteno do etanol para estes materiais, favorecendo a produção em grande escala (100.000 - 500.000 ton/ano) através do craqueamento térmico de hidrocarbonetos. O baixo custo das olefinas produzidas a partir de hidrocarbonetos tornou possível o processo inverso: a produção do álcool correspondente via hidratação catalítica destas olefinas (Herman, 1984).

Como consequência da crise internacional do petróleo, o preço dos produtos petroquímicos cresceu rapidamente a partir de 1973. Como as fontes convencionais tornaram-se muito caras e escassas e a demanda da indústria química por etileno e propileno, as mais importantes olefinas de baixo peso molecular, continuou crescendo, houve a necessidade de fontes alternativas que substituíssem o gás natural e o nafta, como petróleo cru, carvão e especialmente biomassa renovável (Herman, 1984).

Existem vários métodos para produção de etileno, convencionais e não convencionais. Convencionalmente, o eteno é produzido pelo craqueamento térmico do etano, propano, n-butano, condensados pesados, nafta, gás e petróleo. Os processos não convencionais comerciais incluem a recuperação do gás de refinaria, a metátese de olefinas e a desidratação catalítica do etanol (rota alcoolquímica). Outros processos não convencionais podem ser classificados como baseados e não baseados em metano. As Figuras 2.1, 2.2, 2.3 e 2.4 mostram os esquemas dos processos de produção de etileno, maiores detalhes dos processos podem ser encontrados em (ETHYLENE BY NONCONVENTIONAL PROCESSES, 1998.).

2.1 Desidratação Catalítica do Etanol

A química da desidratação catalítica do etanol foi descoberta a mais de dois séculos atrás. A exploração comercial do conhecimento científico entretanto não começou até o início do século

2.1. Desidratação Catalítica do Etanol

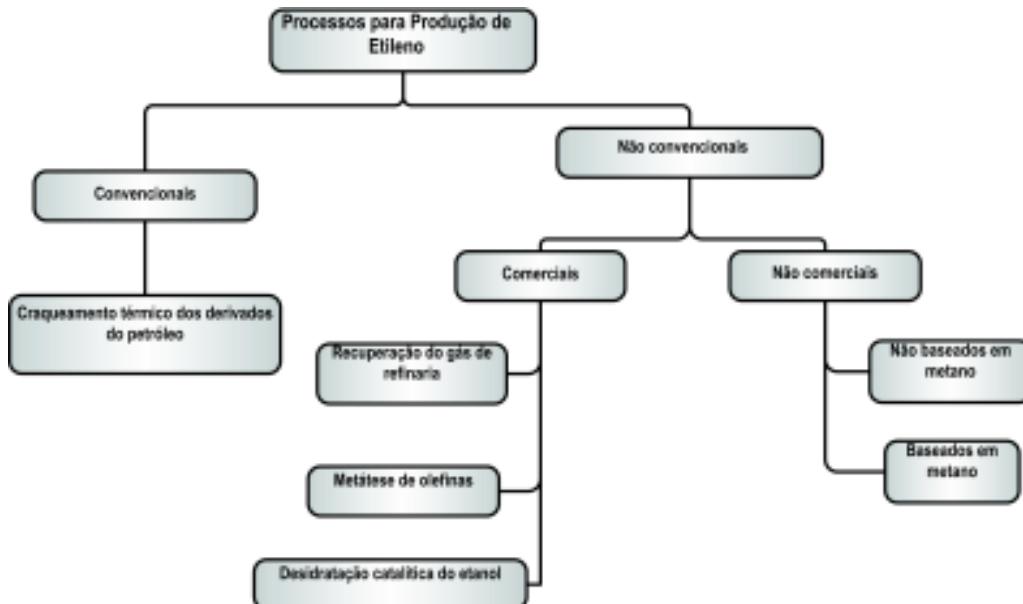


Figura 2.1: Esquema dos processos de produção de etileno.

XX. Antes da Primeira Guerra Mundial, a desidratação do etanol era usada na Alemanha para produzir etileno, que era então hidrogenado a etano para uso como refrigerante. Durante a guerra, enormes quantidades de etileno foram produzidos do álcool utilizando-se uma variedade de catalisadores, para então utilizar na manufatura do gás mostarda na Alemanha, Grã-Bretanha e EUA. De 1930 a 1940, a desidratação do etanol continuou sendo um processo importante para suprir etileno para o desenvolvimento químico e polimérico na Grã-Bretanha e nos Estados Unidos. Depois disso, o processo de pirólise de hidrocarbonetos (*steam cracking*), que emprega frações do petróleo e gás natural como alimentação, emergiu como método dominante para produção de etileno em grande escala. Essa nova fonte de alimentação oferecia etileno a um custo muito menor que a rota alcoolquímica. Como resultado, a tecnologia de etileno baseada em etanol foi largamente substituída pelo processo de pirólise de hidrocarbonetos (SRI Consulting, 2007).

De 1950 até 1980 muitas indústrias (ABB Lumus, Petrobras, Union Carbide e outras) mantinham pequenas plantas (3.000 a 100.000 t/ano) etanol-para-etileno na Índia, Paquistão, Peru e Brasil. Acredita-se que uma destas plantas ainda estão em operação na Índia. Durante a crise do petróleo em 1970, o interesse na desidratação do etanol cresceu significativamente pela decisão do governo brasileiro em promover e subsidiar a produção doméstica de álcool por fermentação para combustível e para o setor químico. Entretanto, o Brasil fechou sua última planta etanol-para-etileno em 1992 devido à crescente disponibilidade de etileno a partir da pirólise de hidrocarbonetos e da cessação dos subsídios do etanol a partir da cana-de-açúcar (SRI Consulting, 2007).

Com o recente 'boom' no mercado de álcool combustível, particularmente no Brasil e EUA, o processo de desidratação do etanol tem atraído interesse novamente. Melhorias de produtivi-

2.1. Desidratação Catalítica do Etanol

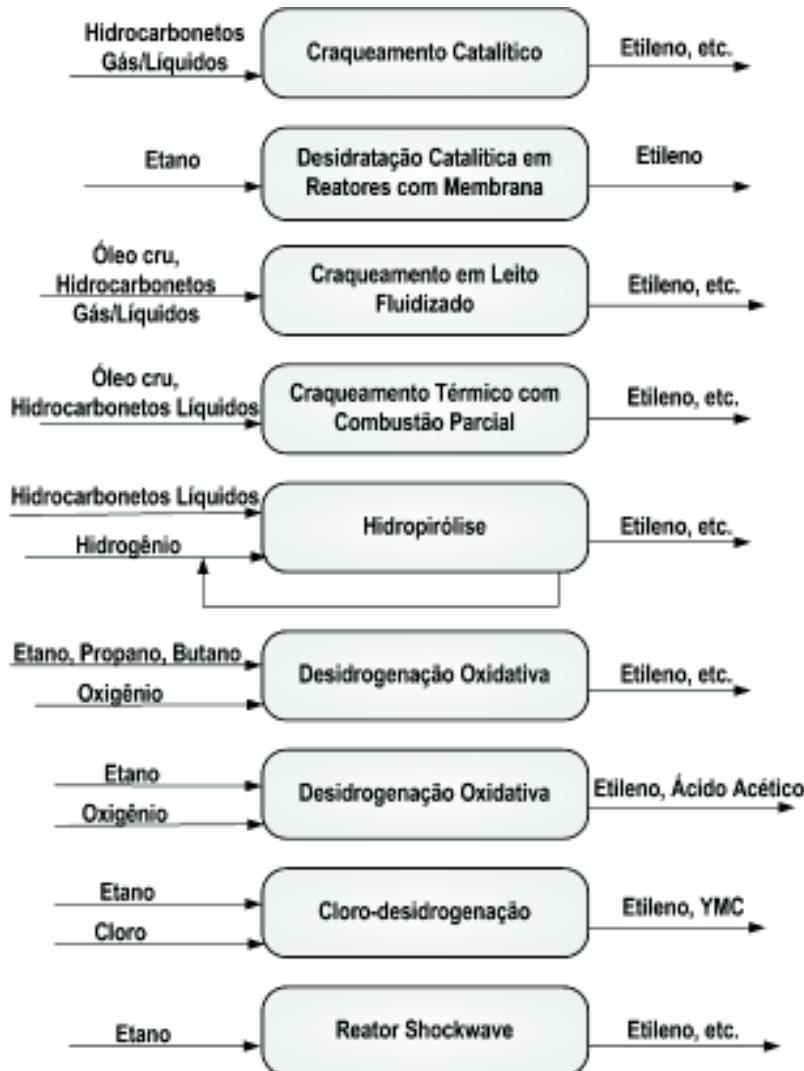


Figura 2.2: Etileno por processos não convencionais: não baseados em metano. FONTE:(ETHYLENE BY NONCONVENTIONAL PROCESSES, 1998.)

dade e economia de escala levaram a reduções significativas no custo de produção do etanol, que poderia torná-la mais competitiva como alimentação na produção de etileno. No Brasil, a Braskem anunciou planos para instalar uma planta de polietileno usando etileno de etanol. Também no Brasil, a Dow e a CrystalSev anunciaram uma *joint venture* para construir um complexo integrado de produção de etanol, etileno e polietileno (SRI Consulting, 2007).

As pesquisas na desidratação do etanol estão concentradas no desenvolvimento de catalisadores e projeto de reatores.

A reação global para a desidratação do etanol é:



A reação é geralmente realizada de 573 a 773 K e em pressões moderadas na presença

2.1. Desidratação Catalítica do Etanol

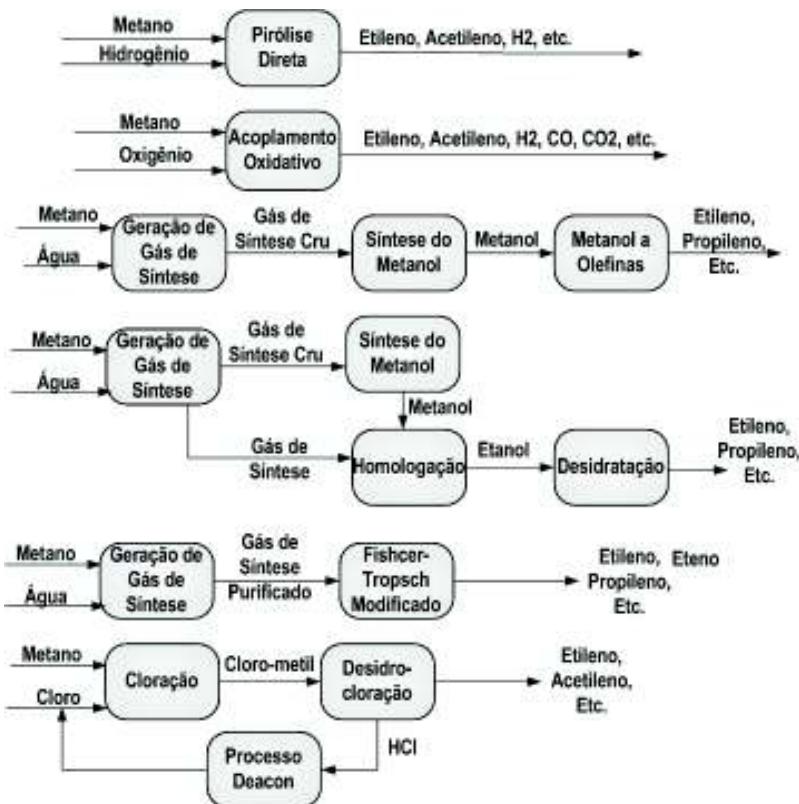


Figura 2.3: Etileno por processos não convencionais: baseados em metano. FONTE:(ETHYLENE BY NONCONVENTIONAL PROCESSES, 1998.)

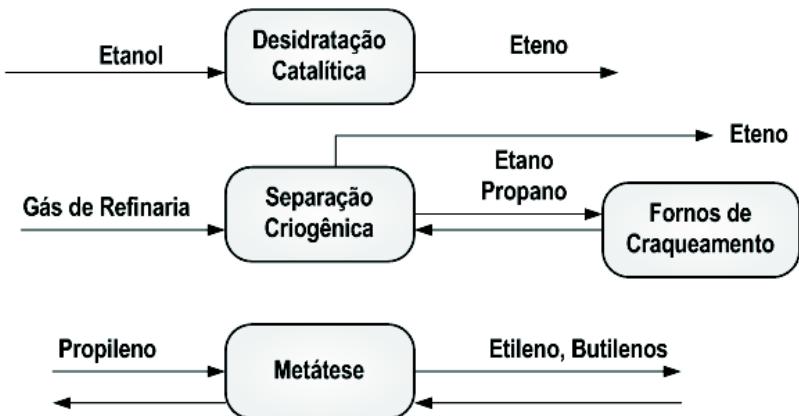


Figura 2.4: Processos comerciais não convencionais. FONTE:(ETHYLENE BY NONCONVENTIONAL PROCESSES, 1998.)

de catalisadores como alumina ativada ou sílica, ácido fosfórico impregnado em coque, sílica-alumina, zeóliticas, ou zeóliticas modificadas em várias estruturas moleculares.

2.1.1 Catalisadores

Um dos fatores importantes para que a produção de etileno seja viável, é o uso de catalisadores ativos para este processo. A depender das condições experimentais utilizadas, a desidratação catalítica do etanol, pode produzir preferencialmente éter etílico e/ou etileno. O tipo de catalisador empregado tem forte influência na seletividade, conversão, temperatura e pressão de operação, bem como na formação de subprodutos. Entre os catalisadores que têm sido estudados na reação de desidratação do etanol, destacam-se os catalisadores de alumina pura ou dopada. No entanto, outros materiais como zeólitas, óxido de magnésio e sílica também têm sido estudados para este processo (Chen et al., 2007). O maior interesse é desenvolver um catalisador que seja ativo e seletivo para formação de etileno.

Alguns estudos (Assaf (1985) e Bueno (1982)) mostram que as propriedades catalíticas como área BET e estrutura cristalina são fundamentais para se obter altos valores de conversão para a reação de desidratação do etanol. Um dos fatores que mais influencia nas propriedades catalíticas citadas acima é a condição de calcinação das amostras. Estes autores mostraram que altas conversões de etanol e seletividade para etileno são obtidas em aluminas que apresentam altos valores de área BET (entre 180 e 260 m^2/g) e características de acidez na superfície, fases η e $\gamma-Al_2O_3$, correspondendo as estruturas cristalinas cúbico espinélio e tetragonal, respectivamente.

El-Katatny et al. (2000) analisaram o desempenho de catalisadores $FeO_x/\gamma-Al_2O_3$ com diferentes teores de ferro frente a reação de desidratação catalítica do etanol. As condições reacionais utilizadas foram 100 mg de catalisador e uma mistura de 2% de etanol em N_2 com fluxo total de 100 mL/min a pressão atmosférica. Os autores obtiveram baixas conversões de etanol durante a reação devido às baixas temperaturas de reação utilizadas. A Figura 2.5 apresenta os efeitos da temperatura de reação nos valores de conversão e seletividade para os diferentes catalisadores. Os autores observaram que a adição de baixos teores de ferro à alumina não provocou alterações significativas nos valores de conversão do etanol, na taxa de desidratação e na energia de ativação. A acidez das amostras foi obtida através de termogravimetria de piridina adsorvida. Os autores observaram que a adição de Fe diminuiu a acidez da alumina. Para os teores de 1 e 5% de Fe a atividade diminuiu, enquanto que para o teor de 10% de Fe, a atividade manteve o mesmo valor que para a amostra contendo alumina pura. Assim, conclui-se que a adição de Fe à alumina não trouxe benefícios na atividade dos catalisadores.

Takahara et al. (2005) investigaram a reação de desidratação do etanol frente a diversos catalisadores sólidos: H-modernitas (HM20 e HM90), zeólitas H-ZSM5 (HZSM5-25 e HZSM5-90), H-beta-zeólitas (HB25), H-Y zeólitas (HY5.5) e sílica alumina (SA). A reação foi realizada em um reator de leito fixo em pressão atmosférica, utilizou-se etanol puro (99,5%) com diluição em hélio. Observa-se que a atividade catalítica decresce na seguinte ordem: HM20 > HM90 > HZSM5-25 > HB25 > HZSM5-90 > HY5.5 > SA.

Os mesmos autores também estudaram a relação da acidez dos catalisadores e a atividade

2.1. Desidratação Catalítica do Etanol

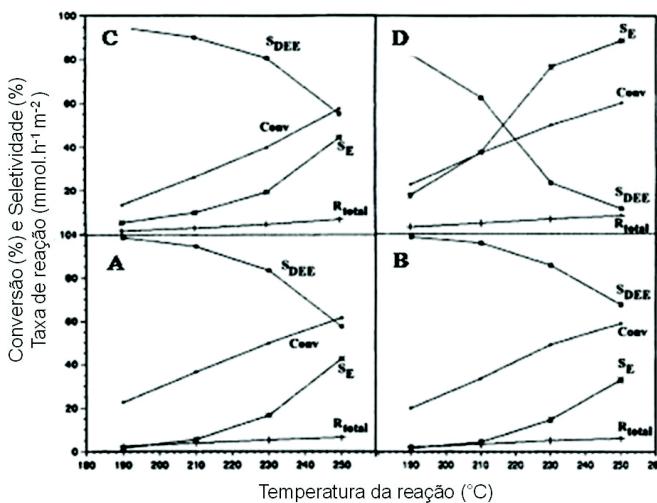


Figura 2.5: Efeito da temperatura de reação nos valores de conversão (Conv) e seletividade para éter dietílico (S_{DEE}) e etileno (S_E). (A) $\gamma-Al_2O_3$, (B) 1% $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$, (C) 5% $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ e (D) 10% $Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$ (El-Katatny et al., 2000).

catalítica utilizando TPD- NH_3 (dessorção à temperatura programada de amônia) e DRIFTS (reflexão difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier). A análise TPD- NH_3 foi conduzida em pressão atmosférica utilizando a aparelhagem TPD conectada a um espectrômetro de massas. A amostra de 150 mg de catalisador foi tratada a 773 K em fluxo de He por 1 h. A temperatura foi reduzida para 373 K, e a amostra foi submetida a um fluxo de $NH_3(10)/He(90)$ por 1 h e em seguida a um fluxo de He (30 mL/min) por 1,5 h. O gás efluente do tubo da amostra foi analisado com o espectrômetro de massas enquanto a amostra era aquecida a 773 K a uma velocidade de 10 K/min. Os sinais m/e= 16 (presença de NH_3 no gás efluente), 17 (pode-se originar de NH_3 ou H_2O), 18 e 28 foram simultaneamente monitorados. Segundo os autores, os resultados destas análise sugerem que a atividade catalítica durante a desidratação do etanol está relacionada com o número de sítios de ácidos fortes de Brönsted, onde a NH_3 pode ser dessorvida em temperaturas maiores que 823 K. Ou seja, os sítios de ácidos fortes de Brönsted podem ser os sítios ativos para a desidratação do etanol em etileno.

Os catalisadores mais ativos para a desidratação do etanol encontrados por Takahara et al. (2005) foram H-modernitas. A conversão de etanol e a seletividade para etileno para estes catalisadores, a 453 K, 0,1 MPa, razão (C_2H_5OH/He) na alimentação de 0,04 e W/F=26,6 $g_{cat}.\text{min}/\text{mmol}C_2HOH$ estão indicadas na Figura 2.6.

Chen et al. (2007) analisaram catalisadores $TiO_2/\gamma-Al_2O_3$ com diferentes teores de TiO_2 para a reação de desidratação catalítica de etanol. As condições operacionais utilizadas foram LHSV de 26-234 h^{-1} , concentração mássica de etanol de 12-100% e 1,15 mL de catalisador. Utilizou-se reatores de microcanais de aço inoxidável com 30 microcanais, a dimensão total foi de 44,5 mm e cada canal com 1,0 mm. Utilizou-se infravermelho de piridina (FT-IR) e dessorção a temperatura programada de amônia (TPD- NH_3) para caracterização da acidez dos

2.1. Desidratação Catalítica do Etanol

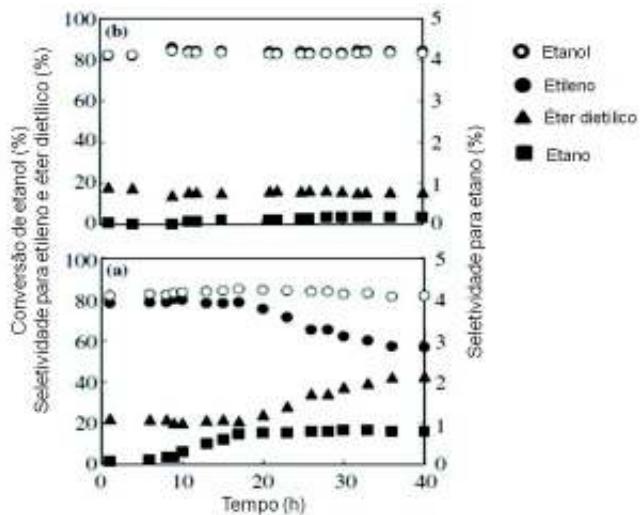


Figura 2.6: Conversão do etanol e seletividades na desidratação do etanol sobre (a) HM20 e (b) HM90(Takahara et al., 2005).

catalisadores. Os autores observaram altos valores de conversão de etanol na faixa de temperatura estudada. A Figura 2.7 apresenta o efeito do teor de TiO_2 nos valores de conversão de etanol e seletividade para formação de etileno e éter dietílico em função de diferentes temperaturas de reação. Constatou-se que a quantidade de TiO_2 afeta a acidez dos catalisadores testados, e obteve-se maior atividade para a alumina dopada com 10% de TiO_2 , entretanto para 20% de TiO_2 a acidez diminuiu, bem como a atividade. O catalisador 10% $TiO_2/\gamma-Al_2O_3$ apresentou os maiores valores de conversão de etanol e seletividade para formação de etileno. Os autores concluíram também que os catalisadores apresentaram alta atividade e relativa estabilidade.

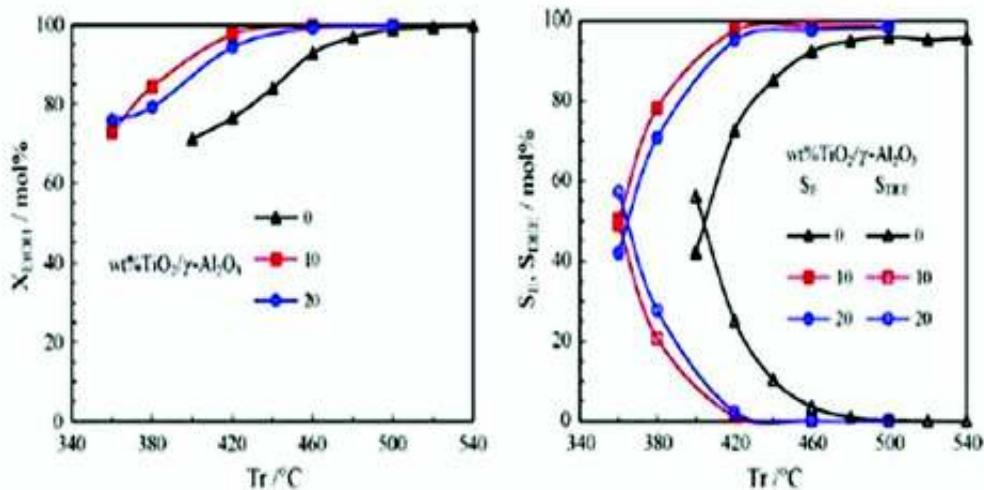


Figura 2.7: Efeito da temperatura de reação na conversão do etanol e seletividade para etileno e éter dietílico em um reator de microcanais (Chen et al., 2007).

Varisli et al. (2007) investigaram a desidratação catalítica do etanol a éter dietílico e etileno

2.1. Desidratação Catalítica do Etanol

sobre três catalisadores de heteropolíácidos, ácido tungstofosfórico (TPA), ácido sílicotungstico (STA) e ácido molibdofosfórico (MPA), na temperatura de 140 a 250 °C. Utilizou-se um reator tubular diferencial com alimentação foi de 48% de etanol em hélio. As Figuras 2.8 e 2.9 mostram a conversão de etanol e a seletividade para etileno e éter dietílico (DEE) para os três catalisadores testados, utilizando-se 0,2 g de catalisador. As seletividades para etileno obtidas com TPA e STA foram muito próximas. Entretanto, a ordem de acidez para estes ácidos é TPA > STA > MPA. Desta forma, segundo Varisli et al. (2007), a maior atividade catalítica na reação de desidratação do etanol do catalisador STA do que a do TPA não pode ser explicada somente pela força ácida. Sugeriram que além da força ácida, o comportamento e a estabilidade térmica destes catalisadores estão envolvidos na atividade catalítica. Enquanto que o TPA começa a se decompor a 180 °C, o STA é mais estável em temperaturas superiores a 200 °C. Os autores concluíram que o catalisador STA é mais ativo na desidratação do etanol para produção de éter dietílico e etileno.

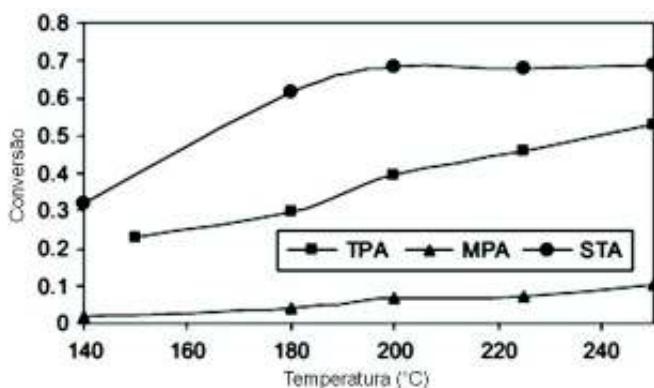


Figura 2.8: Conversão do etanol obtido com diferentes catalisadores (Varisli et al., 2007).

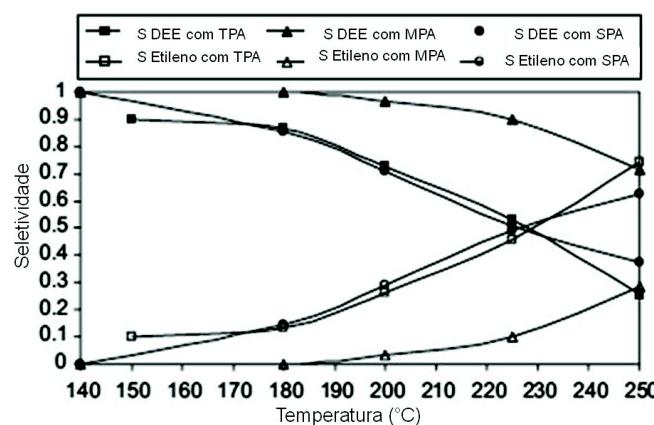


Figura 2.9: Seletividade para etileno e éter dietílico (DEE) com diferentes catalisadores (Varisli et al., 2007).

2.1. Desidratação Catalítica do Etanol

Estes autores também investigaram o efeito da água na alimentação sobre a conversão do etanol e na seletividade para éter dietílico (Figura 2.10). Observaram que a presença de água na alimentação reduz a conversão do etanol. Acredita-se que a água adsorva mais fortemente que o etanol na superfície do catalisador, causando uma diminuição no número de sítios ativos para a quimissorção do etanol. Baixas seletividades de DEE e altas de etileno foram observadas em presença de água a temperaturas menores que 230 °C. Este comportamento é inverso a altas temperaturas.

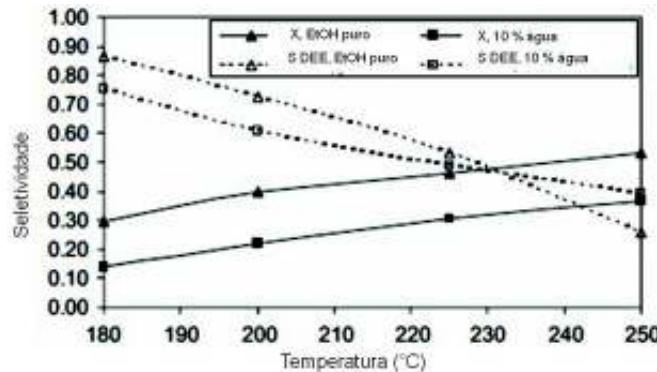


Figura 2.10: Efeito da água na conversão de etanol e seletividade para DEE utilizando 0,2 g de catalisador TPA, alimentação: 48% de etanol e 4,8% de água em hélio (Varisli et al., 2007).

Zhang et al. (2008) analisaram quatro diferentes catalisadores frente a reação de desidratação catalítica do etanol para produzir etileno (Figura 2.11 e 2.12). Foi utilizado um reator de leito fixo, 3 mL de catalisador e LHSV de 3 h^{-1} . A acidez das amostras de catalisador foi analisada a partir da TPD- NH_3 . Os autores compararam dois catalisadores comerciais, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e HZSM-5, com duas amostras preparadas em laboratório, SAPO-34 e NiAPSO-34.

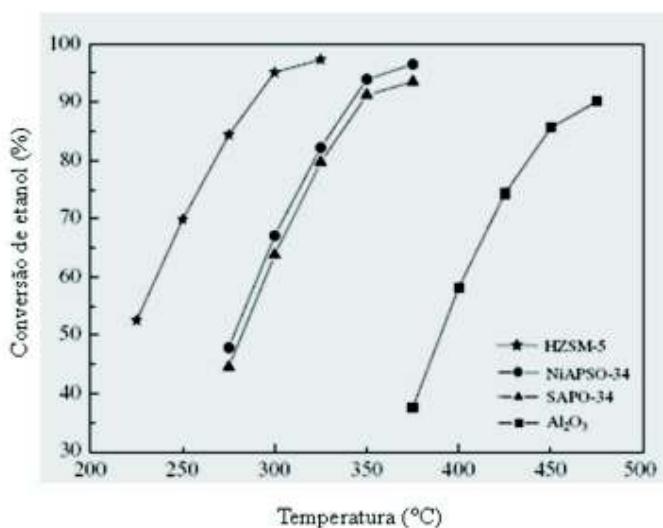


Figura 2.11: Efeito da temperatura de reação na conversão do etanol para diferentes catalisadores (Zhang et al., 2008).

2.1. Desidratação Catalítica do Etanol

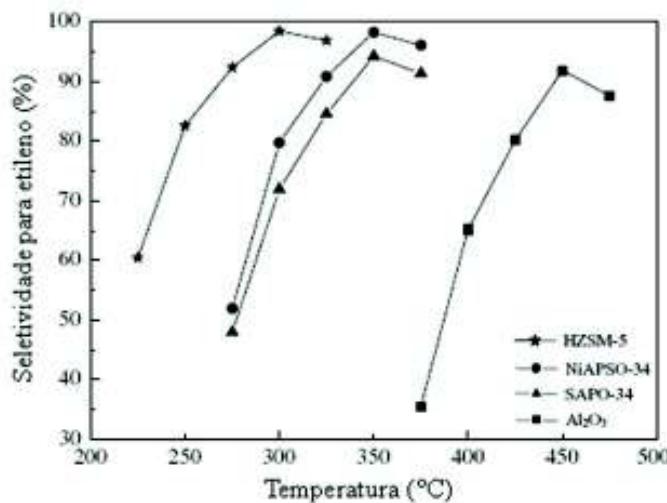


Figura 2.12: Efeito da temperatura de reação na seletividade de etileno para diferentes catalisadores.

A ordem decrescente de acidez encontrada pelos autores é: HZSM-5 > NiAPSO-34 > SAPO-34 > $\gamma-Al_2O_3$. Esta escala de acidez está diretamente ligada à atividade catalítica, assim, a conversão de etanol e a seletividade para etileno mostraram a mesma ordem decrescente de preferência dos catalisadores. Os autores também investigaram a estabilidade dos catalisadores (Figura 2.13) frente à seletividade para etileno. A maior estabilidade foi encontrada para as amostras de NiAPSO-34 e SAPO-34. Zhang et al. (2008) concluíram dentre os catalisadores estudados que o NiAPSO-34 foi o que apresentou o desempenho mais satisfatório na desidratação do etanol.

Os esquemas reacionais frequentemente citados na literatura são mostrados na Figura 2.14.

O éter forma-se em temperaturas mais baixas que o etileno para todos os catalisadores. A desidratação do etanol a éter etílico é mais fácil (baixa energia de ativação) do que a eteno (alta energia de ativação), El-Katatny et al. (2000). Segundo este mesmo autor, a formação do éter segue um mecanismo bimolecular enquanto a formação do etileno um mecanismo unimolecular.

Há vários mecanismos que tentam explicar a atuação da superfície do catalisador de alumina na reação de desidratação do etanol.

Segundo Ipatieff (1936 apud (Assaf, 1985)), forma-se um intermediário, denominado complexo etóxido, na superfície da alumina (i), em seguida ocorre a recuperação do sítio básico da alumina e obtém-se o etileno (ii), ou o complexo etóxido reage com outra molécula de etanol e obtém-se o éter dietílico (iii). Este mecanismo está esquematizado na Figura 2.15.

Topchieva e Yun-Pin (1955 apud (Assaf, 1985)) propuseram um mecanismo semelhante a Ipatieff (1936 apud (Assaf, 1985)), a diferença reside no intermediário formado, o alcoolato de alumínio (Figura 2.16).

Brey e Krieger (1949 apud (Assaf, 1985)) propuseram um mecanismo diferente baseado no conceito de íon carbônio, resultando no esquematizado na Figura 2.17.

2.1. Desidratação Catalítica do Etanol

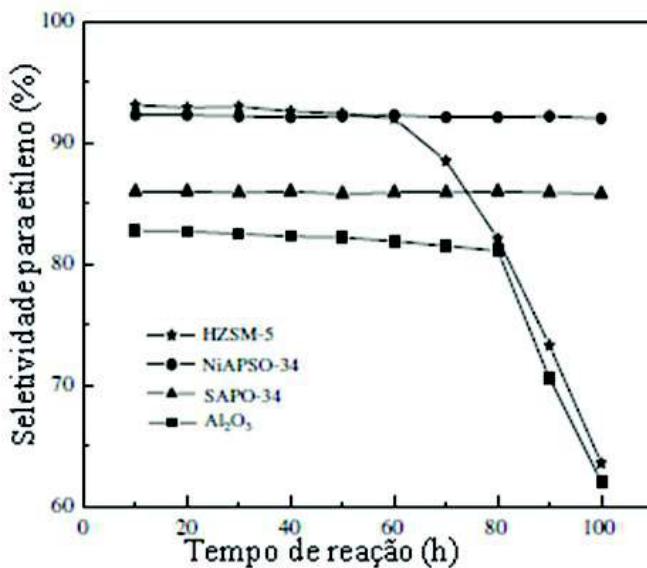


Figura 2.13: Comparação da estabilidade dos catalisadores. Condições operacionais: LHSV=3 h^{-1} , P_p, EtOH=0,7 atm, $T_{\text{reação}} = (\text{HZSM-5: } 300 \text{ }^{\circ}\text{C}, \text{ SAPO-34 e NiAPSO-34: } 350 \text{ }^{\circ}\text{C}, \text{ Al}_2\text{O}_3: 450 \text{ }^{\circ}\text{C})$ (Zhang et al., 2008).

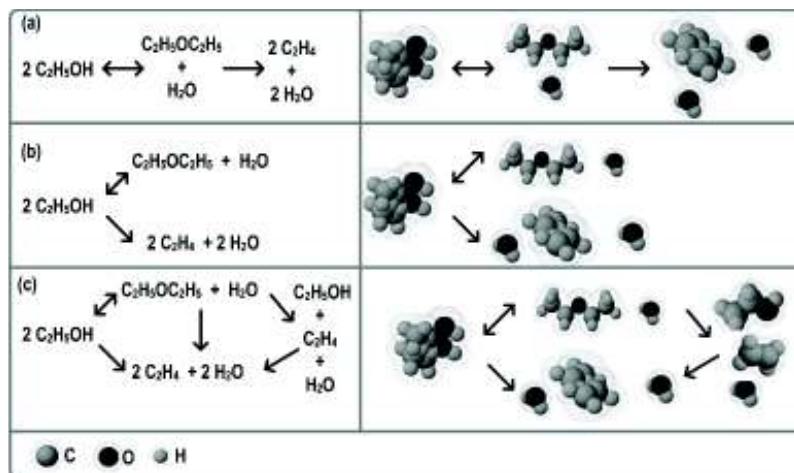


Figura 2.14: Esquemas reacionais para a desidratação do etanol.

Salomon et al (1967 apud (Assaf, 1985)) propuseram a sequência de reações esquematizada na Figura 2.18.

Lima et al. (2009) reportaram o uso de catalisadores de CeZrO_2 e Pt/CeZrO_2 na desidratação e reforma a vapor do etanol a 773 K para produção de hidrogênio. Observou-se que o uso do suporte sem a presença do metal apresentou melhores resultados na formação de etileno e baixa seletividade para formação de hidrogênio (Figura 2.19). Para este catalisador, a conversão do etanol é de 100% e a seletividade para etileno é de 60% e 25% para hidrogênio, observando-se também a formação em menores quantidades de dióxido de carbono, metano e acetaldeído. Apesar do objetivo principal dos autores ser a produção de hidrogênio, observou-

2.1. Desidratação Catalítica do Etanol

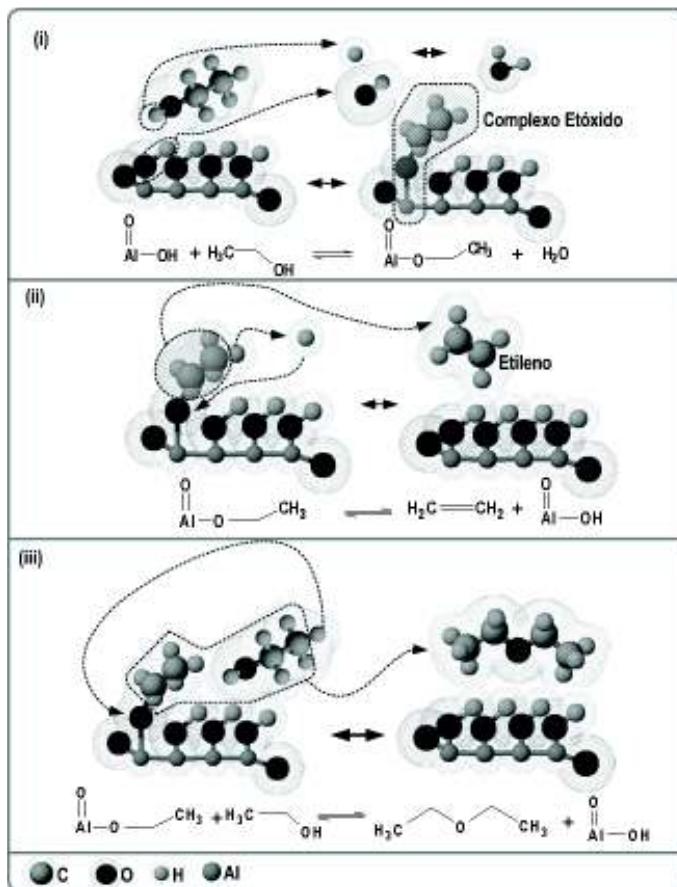


Figura 2.15: Mecanismo da desidratação do etanol segundo Ipatieff (1936 apud (Assaf, 1985)).

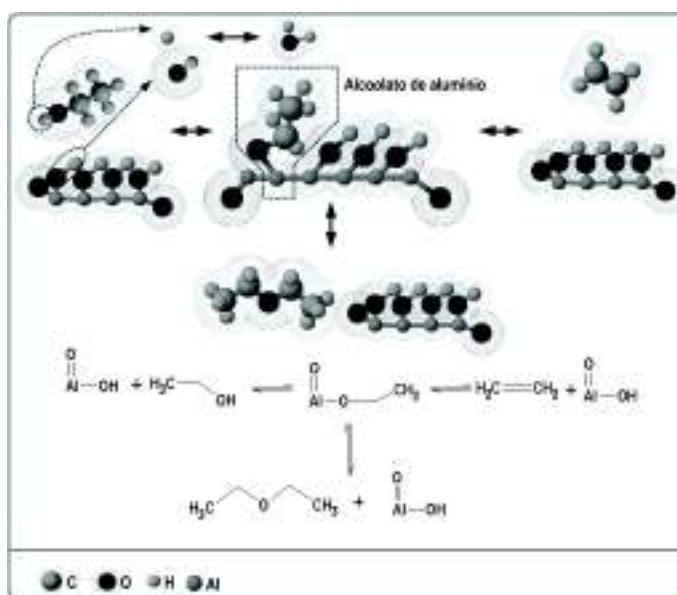


Figura 2.16: Mecanismo da desidratação do etanol segundo Topchieva e Yun-Pin (1955 apud (Assaf, 1985))

2.1. Desidratação Catalítica do Etanol

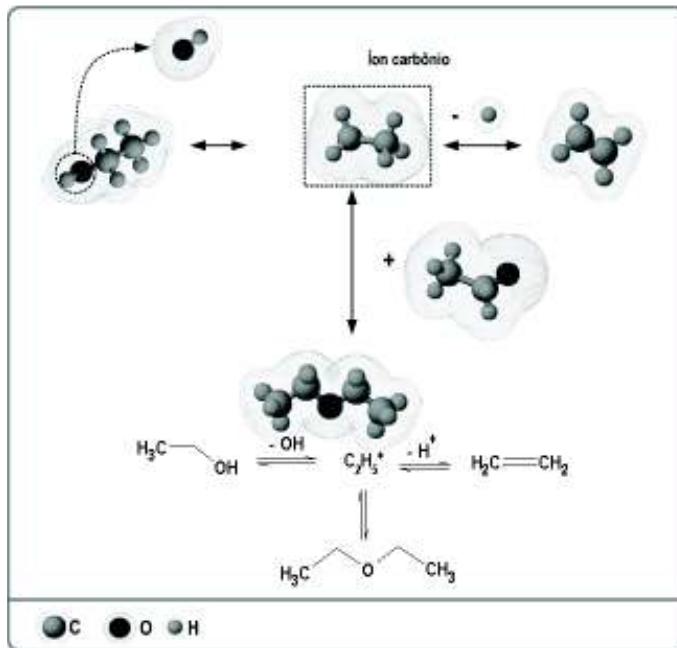


Figura 2.17: Mecanismo da desidratação do etanol proposto por Brey e Krieger (1949 apud Assaf, 1985)).

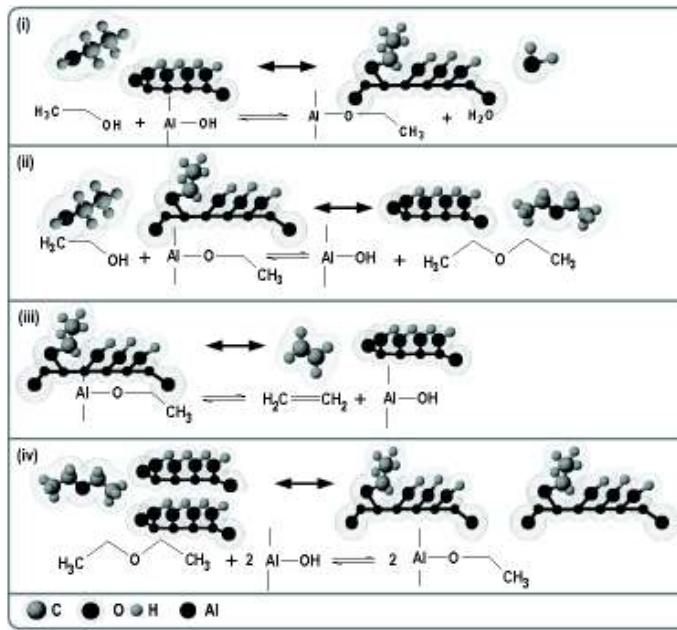


Figura 2.18: Mecanismo da desidratação do etanol proposto por Salomon et al (1967 apud Assaf, 1985)).

se que houve uma formação expressiva de etileno para o suporte $CeZrO_2$, o que torna o uso do suporte $CeZrO_2$ atrativo para a reação de desidratação catalítica do etanol.

As Tabelas 2.1 e 2.2 mostram o sumário dos principais catalisadores utilizados na reação de desidratação do etanol.

2.1. Desidratação Catalítica do Etanol

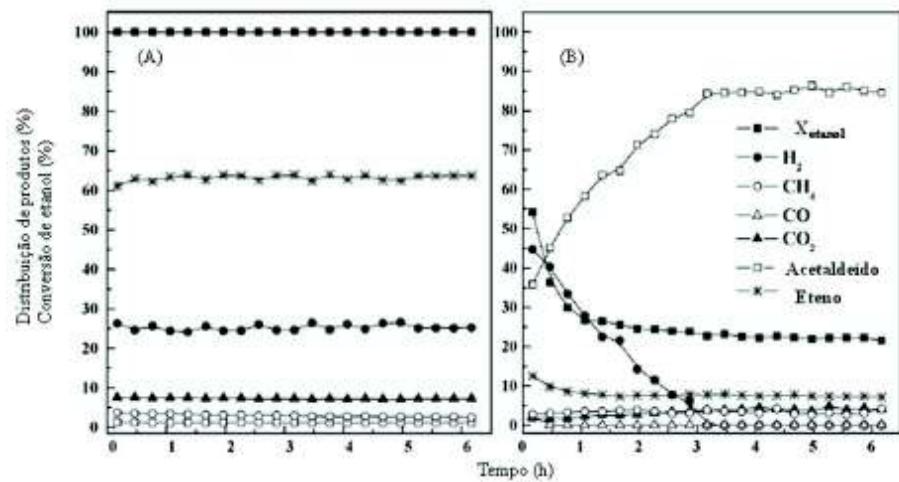


Figura 2.19: Distribuição de produtos e conversão de etanol da desidratação de etanol. (A) $CeZrO_2$ (B) $Pt/CeZrO_2$ (Lima et al., 2009).

2.1. Desidratação Catalítica do Etanol

Tabela 2.1: Catalisadores Empregados na Desidratação Catalítica do Etanol.

Referência	Catalisador	Temperatura (K)	Alimentação x% C_2H_5OH
Bueno (1982)	$\gamma-Al_2O_3$	603 e 683	W/F=0,02-0,3 g _{cat} .h / g _{etanol} 5 - 60
Assaf (1985)	$\gamma-Al_2O_3$	603 e 683	W/F=0,5 - 3,0 gcat/mol.L.h 10 - 100 $S_{C_2H_4}: 1,0 - 99,0\%$ $S_{C_4H_{10}O}: 1,0 - 60,0\%$
Araújo (1986)	$\gamma-Al_2O_3$	523 - 563	W/F=0,34 - 8,25 gcat/mol.L.h 2,48 - 58,9 $S_{C_2H_4}: <1,0\%$ $S_{C_4H_{10}O}: 10,0 - 26,0\%$
Moura (1986)	$\gamma-Al_2O_3$	523 - 663	W/F=0,07 - 0,945 gcat/mol.L.h $S_{C_2H_4}: <10\%$ $S_{C_4H_{10}O}: 30\%$
Portugal Junior (1989)	$\gamma-Al_2O_3$	523 - 563	W/F=0,257 - 4,37 gcat/mol.L.h 1,22 - 63,4 $S_{C_2H_4}: 5 - 42\%$ $S_{C_4H_{10}O}: 2,5 - 15,0\%$
Golay et al. (1999)	$Mg^{2+}/\gamma-Al_2O_3$	453 - 493	F=200 mL/min 60,0 $CN_{C_2H_4}: 0 - 1,64$
El-Katatny et al. (2000)	$\gamma-Al_2O_3$	463 - 523	F=200 mL/min 60,0 - 15,0 $CN_{C_2H_4}: 0,0458 - 3,02$
$Fe_2O_3/\gamma-Al_2O_3$		463 - 523	W/F=0,415 gcat/mol.L.h 22,7 - 61,6 $S_{C_2H_4}: 1,6 - 42,7\%$ $S_{C_4H_{10}O}: 98,8 - 57,7\%$
Takahara et al. (2005)	HM90	453	W/F=0,747 - 48,7 gcat/mol.L.h 44,2 - 99,8 $S_{C_2H_4}: 99,2 - 13,0\%$ $S_{C_4H_{10}O}: 10,4 - 98,7\% \text{ wt}$
	HM20	453	W/F=26,6 gcat/mol.L.h 82,8 - 87,4 $S_{C_2H_4}: 59,4 - 80,7\% \text{ wt}$ $S_{C_4H_{10}O}: 18,3 - 43,5\%$
Machado et al. (2006)	SF10Tc SF05Tc SFDETC	673	WHSV = 13,3 $g_{C_2H_5OH}/(g_{cat}.h)$ - $P_{C_2H_4}: 31,2 - 64,1\% \text{ wt}$ WHSV = 13,3 $g_{C_2H_5OH}/(g_{cat}.h)$ - $P_{C_2H_4}: 12,4 - 67,8\% \text{ wt}$ WHSV = 13,3 $g_{C_2H_5OH}/(g_{cat}.h)$ - $P_{C_2H_4}: 7,24 - 77,2\% \text{ wt}$

2.1. Desidratação Catalítica do Etanol

Tabela 2.2: Catalisadores Empregados na Desidratação Catalítica do Etanol

Referência	Catalisador	Temperatura (K)	Alimentação	x% C_2H_5OH
Arenamart e Trakarnpruk (2006)	DM	623	WHSV = 1,0 h^{-1}	100,0
	DM/Zn	623	WHSV = 1,0 h^{-1}	100,0
	DM/Co	623	WHSV = 1,0 h^{-1}	100,0
	DM/Mn	623	WHSV = 1,0 h^{-1}	100,0
	DM/Rh	623	WHSV = 1,0 h^{-1}	100,0
	DM/Cu	623	WHSV = 1,0 h^{-1}	100,0
	DM/Fe	623	WHSV = 1,0 h^{-1}	100,0
	DM/Ag	623	WHSV = 1,0 h^{-1}	100,0
	DM/Ni	623	WHSV = 1,0 h^{-1}	100,0
	DM/Zn-Ag	623	WHSV = 1,0 h^{-1}	100,0
	DM/Zn-Mn	623	WHSV = 1,0 h^{-1}	100,0
	DM/Zn-Co	623	WHSV = 1,0 h^{-1}	100,0
	DM/Zn-Fe	623	WHSV = 1,0 h^{-1}	100,0
Chen et al. (2007)	$\gamma-Al_2O_3$	673 - 813	100%wt C_2H_5OH	70,8 - 100,0
	$TiO_2/\gamma-Al_2O_3$	663 - 773	100%wt C_2H_5OH	72,6 - 100
Zhang et al. (2008)	Al_2O_3	649 - 748	LHSV = 3 h^{-1}	37,4 - 89,6
	HZSM-5	498 - 597	LHSV = 3 h^{-1}	53,1 - 97,4
	NiAPSO-34	548 - 648	LHSV = 3 h^{-1}	48,2 - 96,6
	SAPO-34	548 - 648	LHSV = 3 h^{-1}	45,2 - 93,6
				$S_{C_2H_4}: 36,1 - 87,9\% \text{ wt}$
				$S_{C_2H_4}: 60,6 - 97,4\% \text{ wt}$
				$S_{C_2H_4}: 52,3 - 97,4\% \text{ wt}$
				$S_{C_2H_4}: 48,2 - 92,4\% \text{ wt}$
				$S_{C_2H_4}: 50,5 - 0,0\%$
				$S_{C_4H_{10}O}: 56,2 - 0,0\%$
				$S_{C_2H_4}: 42,2 - 98,9\%$
				$S_{C_4H_{10}O}: 50,5 - 0,0\%$

2.1.2 Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos disponíveis na literatura para a desidratação catalítica do etanol foram obtidos utilizando-se alumina como catalisador, e estão descritos a seguir.

Aquino (2008) propôs um modelo cinético para a reação de desidratação do etanol utilizando alumina como catalisador, considerando-se formação de etileno (2.3) e de éter dietílico (2.2). As equações da taxa de reação foram deduzidas a partir do mecanismo sugerido por Cobo (1985 apud Aquino (2008)) que sugere a formação do etóxido na superfície com o envolvimento de um sítio de natureza ácida e um sítio de natureza básica. Nessas equações y_i são frações molares, k_1 , k_2 , m e n são parâmetros cinéticos e K a constante de equilíbrio. As condições operacionais utilizados pelo autor foram: vazão volumétrica de etanol-água de 0,05 a 0,2 mL/min, temperaturas de reação de 525 a 545 K, fração molar de etanol de 0,4740 e 0,4547, vazão volumétrica de N_2 de 25 a 100 mL/min, e uma massa de catalisador de alumina de 0,75 a 1,6 g. Os parâmetros encontrados para o modelo apresentaram erros médios entre 5,23 e 27,6 %.

$$r_1 = \frac{k_1 y_{C_2H_5OH} \left(1 - \frac{y_{C_4H_{10}O} y_{H_2O}}{K y_{C_2H_5OH}^2} \right)}{(y_{C_2H_5OH} + my_{H_2O} + ny_{H_2O})^2} \quad (2.2)$$

$$r_2 = \frac{k_2 y_{C_2H_5OH} \sqrt{y_{H_2O}}}{(y_{C_2H_5OH} + my_{H_2O})^2} \quad (2.3)$$

Butt et al. (1962) estudaram a desidratação do etanol a etileno e éter dietílico utilizando alumina como catalisador e obtiveram a expressão 2.5, onde K_i são as constantes de adsorção, p_i as pressões parciais, e k_1 e k_2 são as constantes de velocidade para a reação monomolecular e bimolecular na superfície, respectivamente. Utilizou-se alimentação de etanol puro, éter dietílico puro, e misturas de etanol-água e etanol-etileno, com a pressão variando de 250 a 740 mmHg e temperaturas de 547 a 587 K.

$$r = \underbrace{\frac{k_1 K_{C_2H_5OH} p_{C_2H_5OH}}{(1 + K_{C_2H_5OH} p_{C_2H_5OH} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{C_4H_{10}O} p_{C_4H_{10}O})}}_{\text{consumo de etanol a etileno}} + \underbrace{\frac{k_2 K_{C_2H_5OH}^2 p_{C_2H_5OH}^2}{4(1 + K_{C_2H_5OH} p_{C_2H_5OH} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{C_4H_{10}O} p_{C_4H_{10}O})^2}}_{\text{de etanol a éter etílico}} - \underbrace{\frac{k_1 K_{C_4H_{10}O} p_{C_4H_{10}O} p_{C_2H_5OH}}{(1 + K_{C_2H_5OH} p_{C_2H_5OH} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{C_4H_{10}O} p_{C_4H_{10}O})}}_{\text{formação de etanol e etileno a partir do éter etílico}} \quad (2.4)$$

2.1. Desidratação Catalítica do Etanol

Segundo Brey e Krieger (1949 apud Moura (1986)), a taxa de formação de etileno a partir da desidratação do etanol sobre alumina entre 623 e 673 K é dada pela equação 2.5, que representa um modelo LHHW (Langmuir - Hinshelwood - Hougen - Watson) e a reação de superfície é a etapa determinante. Nessa equação r representa a taxa de formação de etileno em moles de etileno formado por segundo por centímetro cúbico de leito catalítico, k a constante de velocidade e K_i constante de equilíbrio de adsorção.

$$22.400r = \frac{kK_{C_2H_5OH}P_{C_2H_5OH}}{K_{C_2H_5OH}P_{C_2H_5OH} + K_{H_2O}P_{H_2O}} \quad (2.5)$$

Yue e Olaofe (1984) estudaram a desidratação catalítica do etanol utilizando zeólitas como catalisadores em temperaturas de 543 a 623 K e pressões parciais de etanol acima de 0,6 bar. Para formação de etileno obtiveram a equação 2.6, um modelo LHHW onde a reação na superfície controla em um sítio ativo. Para formação de éter a equação 2.7, um modelo LHHW onde a reação na superfície entra em dois sítios adjacentes controla e a equação 2.8, um modelo Rideal-Eley onde uma molécula de álcool na fase gasosa reage com outra adsorvida em um sítio.

$$r_{C_2H_4} = \frac{k_{C_2H_4} \cdot K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (2.6)$$

$$r_{DEE,LHHW} = \frac{k K_A^2 (P_A^2 - P_W - P_E/K_{eq})}{(1 + K_A P_A)^2} \quad (2.7)$$

$$r_{DEE,Rideal-Eley} = \frac{k K_A (P_A^2 - P_W - P_E/K_{eq})}{(1 + K_A P_A)^2} \quad (2.8)$$

2.1.3 Modelagem molecular aplicada na predição de dados termodinâmicos e cinéticos

A modelagem molecular permite predizer o comportamento da molécula, usando como base os fundamentos da termodinâmica estatística ou da química quântica. Tem como objetivo entender e prever o comportamento de sistemas reais; usadas para descrever e prever estruturas moleculares, propriedades do estado de transição e equilíbrio de reações, propriedades termodinâmicas, entre outras aplicações. Esses métodos abrangem estudos de minimização de energia de moléculas, análise conformacional, simulações de dinâmica molecular, entre outros; e são aplicáveis de átomos isolados a macromoléculas. Alguns métodos podem ser usados para modelar não somente moléculas estáveis, mas também moléculas com curto tempo de vida e estados de transição, praticamente inacessíveis com métodos experimentais de análise.

Dentro das várias aplicações da modelagem molecular, pode-se citar a utilização da mecânica quântica para: obter as superfícies de energia potencial intermolecular para interações entre pares de moléculas e utilização deste potencial para calcular os coeficientes do segundo virial, e em simulação, determinar o comportamento da fase líquido-vapor; complementar os méto-

2.1. Desidratação Catalítica do Etanol

dos de contribuição de grupo e para predição das energias de Gibbs, coeficientes de atividade e comportamento de fases (Sandler, 2003).

Existem duas grandes áreas dentro da modelagem molecular dedicadas ao estudo de estruturas moleculares e reatividade: mecânica molecular e métodos de estrutura eletrônica. Por qualquer uma das abordagens é possível realizar os seguintes cálculos: (i) calcular a energia de estruturas moleculares e propriedades relacionadas com a energia, (ii) realizar otimização de geometria, (iii) calcular frequências vibracionais, (iv) calcular a geometria de um estado de transição, (v) calcular o caminho de menor energia para uma reação química (Foresman e Frisch, 1993). A modelagem molecular é aplicada principalmente como um método de predição de propriedades que não podem ou são difíceis de serem determinadas experimentalmente ou mesmo como uma estimativa inicial do seu valor.

A utilização de dados experimentais e técnicas catalíticas em conjunção com a teoria da estrutura eletrônica para elucidar os princípios com os quais pode-se projetar novos catalisadores com as propriedades químicas desejadas tem sido um objetivo a décadas. Esta ferramenta deve principalmente minimizar grandes experimentos do tipo tentativa-e-erro.

Atualmente, a confiabilidade de estimativas iniciais de parâmetros nos modelos cinéticos de processos catalíticos tem melhorado significativamente devido aos avanços nas técnicas da química quântica e na teoria do funcional da densidade (DFT), com as quais pode-se predizer as geometrias e energias de espécies químicas interagindo com sítios catalíticos constituídos por agrupamento de átomos. Em particular, a teoria DFT já tem sido aplicada com sucesso no desenvolvimento de tendências reativas para reações catalíticas (Ferrin et al., 2009).

Os recentes avanços nas técnicas computacionais, combinados com a melhora no desempenho dos computadores, torna possível realizar cálculos da química quântica em modelos mais realísticos de sítios ativos e em intermediários da reação mais complexos. Além disso, dispõe-se atualmente de mais estudos experimentais sobre as propriedades de espécies químicas em superfícies do catalisador.

Gursahani et al. (2001) apresentaram uma estratégia para combinar dados experimentais de cinética de reação com cálculos de DFT para propor mecanismos de reação sobre catalisadores heterogêneos. Neste artigo, os autores tomaram como casos de estudo as reações de ácido acético, álcool etílico e acetato de etilo utilizando sílica suportada em Pt como catalisador. A partir do levantamento da estequiometria das possíveis reações de conversão de etanol sobre o catalisador Pt/SiO_2 , os resultados dos cálculos de DFT permitem construir o diagrama de energia potencial, como mostrado na Figura 2.20 para decomposição do etanol. Em geral, os autores verificaram concordância satisfatória entre dados experimentais e calculados (erro absoluto menor que 20 kJ/mol).

Li et al. (2004) avaliaram a constante da taxa da reação de pirólise do etanol na presença de tolueno e 1,3,5-trimetilbenzeno em um reator de fluxo a 1,7-3,0 atm e 1045-1080 K. Os resultados obtidos experimentalmente e calculados com auxílio do software Gaussian (metodologia RRKM) foram próximos. Contudo, as condições experimentais investigadas não propiciam

2.1. Desidratação Catalítica do Etanol

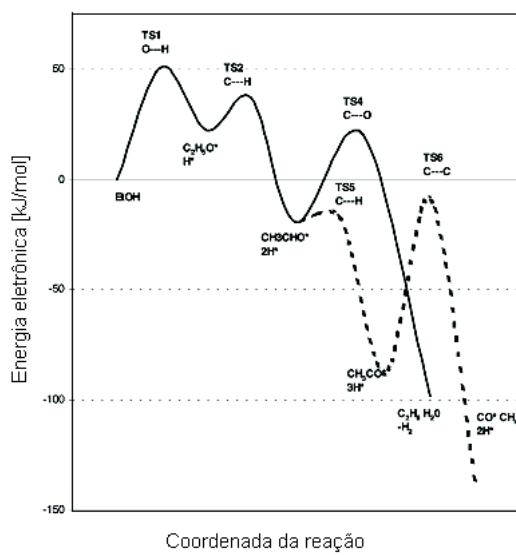


Figura 2.20: Diagrama de energia potencial para a reação de decomposição do etanol sobre Pt/SiO_2 Gursahani et al. (2001)

produções satisfatórias de etileno.

Park et al. (2002) aplicaram a teoria *ab initio* da modelagem molecular (método G2M) para calcular a taxa da reação de decomposição do etanol, considerando a ocorrência de 11 reações em paralelo. Os resultados obtidos pelos autores indicam a influência da pressão e da temperatura na formação de determinados produtos. Os autores obtiveram também correlações para cálculo da taxa da reação em função da temperatura em diferentes pressões.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Análise termodinâmica

A análise de viabilidade termodinâmica das reações químicas é de fundamental importância no projeto de reatores. A termodinâmica indica as condições mais favoráveis para que determinada reação ocorra e qual será a composição do sistema no estado de equilíbrio. Apesar do conhecimento de como a temperatura influencia na produção de etileno, não há na literatura trabalhos relevantes sobre a termodinâmica das reações envolvidas na desidratação do etanol.

3.1.1 Reações

Os produtos formados na reação de desidratação do etanol dependem dos catalisadores utilizados e das condições operacionais (alimentação, temperatura, pressão). O levantamento de algumas das reações possíveis de ocorrer durante e a partir da decomposição do etanol foi feito a partir de trabalhos teóricos e experimentais, (Ávila Neto (2009), Wang e Wang (2008), Silva et al. (2009), Portugal Junior (1989), Chen et al. (2007), Varisli et al. (2007), Lima et al. (2009)), estão descritas na Tabela 3.1.

A partir do cálculo das reações linearmente independentes no sistema fez-se o cálculo das composições no equilíbrio químico.

3.1.2 Cálculos termodinâmicos

A análise termodinâmica foi realizada utilizando-se três métodos diferentes para o cálculo da energia livre de Gibbs, um baseado na termodinâmica clássica, e outros baseados na modelagem molecular. Para o equilíbrio envolvendo reações múltiplas, determina-se inicialmente o conjunto de reações independentes. Para cada reação independente (j) estará associado uma coordenada de reação ou grau de avanço (ξ) e uma constante de equilíbrio (K). A constante de

3.1. Análise termodinâmica

Tabela 3.1: Algumas das reações possíveis na desidratação do etanol

	Equação	Reação
Desidratação	$C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2O$	1
	$C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$	2
	$C_2H_5OC_2H_5 \rightleftharpoons 2C_2H_4 + H_2O$	3
	$3C_2H_5OH \rightleftharpoons 2C_3H_6 + 3H_2O$	4
	$2C_2H_5OH \rightleftharpoons C_4H_8 + 2H_2O$	5
Desidrogenação	$C_2H_5OH \rightleftharpoons C_2H_4O + H_2$	6
Reforma do etanol	$C_2H_5OH + H_2O \rightleftharpoons 2CO + 4H_2$	7
Decomposição do acetaldeído	$C_2H_4O \rightleftharpoons CH_4 + CO$	8
Reforma do metano	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO$	9
Reação water gas shift	$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	10
Hidrogenação	$C_2H_4 + H_2 \rightleftharpoons C_2H_6$	11
	$CO + H_2 \rightleftharpoons H_2O + C$	12
	$CO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons 2H_2O + C$	13
	$C_3H_6 + H_2 \rightleftharpoons C_3H_8$	14
	$C_4H_8 + H_2 \rightleftharpoons C_4H_{10}$	15
Reação de Boudouard	$2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$	16
Desidrogenação e formação de coque	$C_2H_6 \rightleftharpoons 2H_2 + 2C$	17
	$C_2H_4 \rightleftharpoons 2H_2 + 2C$	18
	$CH_4 \rightleftharpoons 2H_2 + C$	19
	$C_3H_8 \rightleftharpoons 4H_2 + 3C$	20
	$C_3H_6 \rightleftharpoons 3H_2 + 3C$	21
	$C_4H_8 \rightleftharpoons 4H_2 + 4C$	22
	$C_4H_{10} \rightleftharpoons 5H_2 + 4C$	23
	$C_5H_{12} \rightleftharpoons 6H_2 + 5C$	24
Decomposição	$3C_2H_5OH \rightleftharpoons 2C_3H_8 + 3/2O_2$	25
	$2C_2H_5OH \rightleftharpoons C_4H_{10} + H_2 + O_2$	26
	$5C_2H_5OH \rightleftharpoons 2C_5H_{12} + 3H_2 + 5/2O_2$	27
Polimerização	$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_6 + H_2$	28
	$2C_2H_6 \rightleftharpoons C_4H_{10} + H_2$	29
Oxidação	$C_2H_5OH + 3O_2 \rightleftharpoons 3CO_2 + 3H_2O$	30
	$C_2H_4 + 3O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H_2O$	31
	$C_2H_6 + 7/2O_2 \rightleftharpoons 2CO_2 + 3H_2O$	32
	$C_3H_6 + 7/2O_2 \rightleftharpoons 3CO_2 + 3H_2O$	33
	$C_3H_8 + 5O_2 \rightleftharpoons 3CO_2 + 4H_2O$	34
	$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$	35
	$H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2O_2$	36

equilíbrio para cada reação é dada pela equação 3.1:

$$K_j = \exp \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \quad (3.1)$$

3.1. Análise termodinâmica

A variação da energia de Gibbs padrão (3.2), onde v_i é o coeficiente estequiométrico:

$$\Delta G^0 \equiv \sum_i v_i G_i^o = -RT \ln K \quad (3.2)$$

Para reações em fase gasosa:

$$K_j = \prod_i \left(\frac{\hat{f}_i}{P^o} \right)^{v_{i,j}} \quad (3.3)$$

Considera-se neste trabalho a mistura gasosa ideal, pois trabalha-se em altas temperaturas e pressão atmosférica, assim a equação 3.3 torna-se:

$$\prod_i (y_i)^{v_{i,j}} = \left(\frac{P}{P^o} \right)^{-v_j} K_j \quad (3.4)$$

Para r reações independentes há r diferentes equações deste tipo (3.4), e os y'_i s podem ser eliminados em favor das r coordenadas de reação (ξ_j) com o uso da equação 3.5.

$$y_i = \frac{n_{i0} + \sum_j v_{i,j} \xi_j}{n_0 + \sum_j v_j \xi_j} \quad (3.5)$$

O sistema de equações algébricas não lineares é resolvido com um método numérico apropriado (Pinto e Lage, 2001). O procedimento numérico para a solução do sistema de equações algébricas não lineares resultantes da aplicação do método das constantes de equilíbrio para determinação da composição de equilíbrio é implementado no software livre Scilab©(<http://www.scilab.org>). Utiliza-se a função *fsolve* que implementa o método híbrido de Powell modificado de forma direta, com um tolerância da ordem de 10^{-15} .

Os métodos utilizados para obtenção da energia livre de Gibbs estão descritos abaixo.

Método 1 - MCT (Constantes de equilíbrio a partir de valores experimentais no estado padrão)

No cálculo da energia livre de Gibbs neste método, utiliza-se a correção da entalpia e da capacidade calorífica com a temperatura. A dependência da constante de equilíbrio com a temperatura é dada pela equação 3.6 (Smith et al., 2000):

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta G_0^o - \Delta H_0^o}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^o}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{RT} dT \quad (3.6)$$

Estes cálculos foram implementados no *software* livre Scilab©.

Métodos Baseados na Modelagem Molecular

A mecânica quântica explicitamente representa os elétrons nos cálculos, e torna possível derivar propriedades que dependem da distribuição eletrônica e, em particular, para investigar reações

3.1. Análise termodinâmica

químicas nas quais ligações são quebradas e formadas.

O ponto inicial para qualquer discussão da mecânica quântica é a equação de Schrödinger (3.7), que representa uma partícula simples (um elétron por exemplo) de massa m que está se movendo no espaço (dado pelo vetor de posição $\vec{r} = x_i + y_j + z_k$) e no tempo (t) sob influência de um campo externo ϑ (que pode ser potencial eletrostático devido ao núcleo da molécula), h é a constante de Planck, i é o número imaginário e ψ é a função de onda que caracteriza o movimento da partícula de onde pode-se derivar várias propriedades da partícula.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \vartheta \right\} \psi(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (3.7)$$

As diferentes funções de onda ($\psi(\vec{r}, t)$) são as soluções da equação de Schrödinger (3.7) e representam os estados estacionários do sistema. A equação (3.7) pode ser simplificada por separação de variáveis se ϑ não for função do tempo (Equação 3.8 - aproximação de Born-Oppenheimer). Na qual E é a energia da partícula e H o operador Hamiltoniano dado pela equação 3.9.

$$H\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (3.8)$$

$$H = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \vartheta \quad (3.9)$$

Na obtenção de soluções para estado estacionário, como as soluções exatas nem sempre são factíveis, é necessário utilizar métodos aproximados. Os métodos *ab initio* ou 'dos primeiros princípios' requerem como entrada apenas constantes físicas, e não ignora ou aproxima nenhuma integral e nenhum termo no Hamiltoniano. Os métodos semi-empíricos simplificam os cálculos usando parâmetros para algumas integrais e/ou ignorando alguns termos do Hamiltoniano. Dentre os vários métodos usados, destaca-se a Teoria de Hartree-Fock (HF), um método *ab initio* mais simples, que é capaz de fornecer uma boa solução aproximada para problemas de muitos elétrons e servir de ponto de partida para os métodos semi-empíricos. Outros métodos são denominados *ab initio* pós-Hartree-Fock, que tem alta acurácia devido a combinação de vários cálculos.

Teoria *ab initio* Hartree-Fock (HF)

A aproximação de Hartree-Fock (HF) equivale à aproximação de orbitais moleculares e pertence . A teoria dos orbitais moleculares decompõe ψ em outras combinações de funções de orbitais moleculares: $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$. Deste modo pode-se representar a função de onda (ψ) da seguinte forma (Reis, 2006):

$$\psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1) \cdot \phi_2(\vec{r}_2) \cdots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (3.10)$$

3.1. Análise termodinâmica

A ideia do método HF é combinar o princípio variacional com a suposição de que a função de onda que descreve o sistema molecular é um determinante de Slater. O determinante de Slater é uma técnica matemática da mecânica quântica que se usa para gerar funções de onda antissimétricas que descrevam os estados coletivos de vários fermións (uma partícula que tem spin semi-inteiro e obedece a estatística de Fermi-Dirac) e que cumpram o princípio de exclusão de Pauli. O Teorema Variacional afirma, que dada uma função de onda normalizada (Φ), que satisfaz as condições de contorno apropriadas para o problema de interesse, o valor esperado do operador Hamiltoniano é um limite superior para a energia exata do estado fundamental (Morgan e Coutinho, 2007):

$$\langle \Phi | H | \Phi \rangle \geq E_{exata} \quad (3.11)$$

$$\Phi = \sum_n c_n \psi_n \quad (3.12)$$

Se Φ_{exata} for a solução exata (para o Hamiltoniano H), tem-se a Equação 3.13, a partir da qual é possível encontrar as soluções do sistema e derivar as propriedades que dependem da distribuição eletrônica.

$$\langle \Phi_{exata} | H | \Phi_{exata} \rangle = E_{exata} \quad (3.13)$$

Os métodos *ab initio* HF apresentam alta precisão, entretanto o uso deste método é limitado a sistemas pequenos (50 átomos ou menos) e a depender da base utilizada, os cálculos são muito demorados (Gotwals Jr. e Sendlinger, 2007).

Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Aliado à teoria de Hartree-Fock há a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Esta teoria (DFT) é usada para investigar a estrutura eletrônica de sistemas de muitos corpos. As propriedades de um sistema podem ser determinadas usando-se funcionais (funções de outras funções), a qual neste caso é a espacialmente dependente da densidade eletrônica. Existe uma relação entre energia eletrônica total e densidade eletrônica total. A aproximação empregada pela teoria do funcional da densidade (Equação 3.14) faz com que a energia seja função da soma de vários termos propostos por Kohn e Sham, na qual E^T é o termo de energia cinética, E^V é o termo que inclui outros levando em conta a energia potencial de atração e de repulsão, E^J é o termo de repulsão entre elétrons e E^{XC} representa a troca de energia, ρ é a densidade do elétron, r é a posição e α e β indica que os elétrons estão em orbitais diferentes (Reis, 2006).

3.1. Análise termodinâmica

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (3.14)$$

$$E^J = 1/2 \cdot \int \int \rho(\vec{r}_1) \Delta(\vec{r}_{12}) \rho(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.15)$$

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\vec{r}), \rho_\beta(\vec{r}), \nabla \rho_\alpha(\vec{r}), \nabla \rho_\beta(\vec{r})) d^3 r \quad (3.16)$$

A vantagem mais significativa da teoria DFT é o aumento da exatidão nos cálculos sem o aumento do custo computacional. Uma das desvantagens deste método é a escolha do método apropriado para determinada aplicação.

Métodos Híbridos (ou Funcionais Híbridos)

Alex Becke introduziu em 1993 a utilização de métodos híbridos (ou funcionais híbridos), que incorporam as teorias HF e DFT (Becke, 1993). Estes métodos usam diversas aproximações para o termo de troca de energia (E^{XC}) da teoria DFT. A hibridação da teoria DFT com HF fornece um esquema mais simples para melhorar as propriedades moleculares como tais como as energias atomização, comprimentos de ligação e frequências de vibração, que tendem a serem mal descritos com funcionais simples do tipo *ab initio* (Perdew et al., 1996). Um dos métodos híbridos mais utilizados, o B3LYP, é uma combinação de cinco funcionais (Becke + Slater + HF exchange, LYP + VWN5 correlation), descrito pela Equação 3.17 (Feng e Harrison, 2004).

$$E_{B3LYP}^{XC} = E_{LSDA}^{XC}(1 - a_0) + a_0 E_{HF}^X + a_x \Delta E_{B88}^X + E_{LSDA}^C + a_c \Delta E_{LYP}^C \quad (3.17)$$

onde $a_0 = 0,2$, $a_x = 0,72$, $a_c = 0,81$ são parâmetros empíricos, LSDA corresponde ao funcional Vosko, Wilk, e Nusair, HF ao Hartree-Fock, B88 ao funcional de Becke, e LYP ao funcional de Lee-Yang-Parr.

O sucesso da aplicação de determinado método quântico depende da base de cálculo. Uma base de cálculo é a descrição matemática dos orbitais de um sistema, e, assim, existem algumas regras básicas para a sua escolha. Contudo, os efeitos das bases de cálculo são similares aos dos níveis de teoria: quanto maior a base, maior o tempo computacional (Reis, 2006).

Neste trabalho, utilizou-se um método híbrido, B3LYP, com a base 6-31G+, que é particularmente eficiente para moléculas orgânicas, e é considerado o modelo químico padrão para estas aplicações (Gotwals Jr. e Sendlinger, 2007).

Métodos *ab initio* pós Hartree-Fock ou Métodos Compostos da Química Quântica

Os métodos *ab initio* pós Hartree-Fock combinam métodos com um elevado nível de teoria e uma base pequena com os métodos que empregam menores níveis da teoria com um conjunto de bases maiores. São usados para calcular as quantidades termodinâmicas como a entalpia de

3.1. Análise termodinâmica

formação, energias atomização, energias de ionização e afinidade eletrônica. A exatidão destas quantidades são em torno de 1 kcal/mol em relação ao valor experimental. O primeiro modelo com ampla aplicabilidade foi chamado de Gaussian-1 (G1). Este modelo foi substituído pelo modelo Gaussian-2 (G2), que tem sido amplamente utilizado (Wikipédia, 2009 b).

A Teoria G2 constitui um conjunto de procedimentos teóricos que visa eliminar algumas deficiências e suposições da teoria G1, tanto no que se refere a suposição da aditividade das contribuições das funções difusas e das funções de polarização, quanto nos valores dos parâmetros de correção da variação de energia (Morgan e Coutinho, 2007).

O procedimento G1 é dividido em 7 passos, descritos a seguir (Foresman e Frisch, 1993):

1. Cálculo da estrutura inicial com HF usando a base 6-31G(d), ZPE .
2. Otimização da geometria molecular MP2 usando a base 6-31G(d) e todos os elétrons incluídos na perturbação. Esta geometria é utilizado para todos os cálculos subsequentes.
3. Cálculo do nível de energia base, utilizando MP4/6-311G(d,p), $[E^{base}]$.
4. Correção da energia base incluindo funções difusas, calculado por MP4/6-311G+(d,p). Subtraindo-se da energia base E^{base} dessa energia corrigida obtém-se ΔE^+ .
5. Correção da energia base com funções de polarização de alto nível em átomos pesados, através do MP4/6-311G(2df,p). Subtraindo-se da E^{base} obtém-se ΔE^{2df} .
6. Correção da energia de base para efeitos de correlação residual, usando QCISD(T)/6-311G(d,p). Subtraindo-se da E^{base} obtém-se ΔE^{QCI} .
7. Correção da energia do passo 6 para as deficiências do conjunto de bases através da estimativa empírica da correlação de energia entre spins emparelhados com a fórmula:

$$\Delta E^{HLC} = -0,00019n_\alpha - 0,00595n_\beta \quad (3.18)$$

A energia G1 é calculada finalmente pela Equação 3.19

$$E^{G1} = E^{base} + \Delta E^+ + \Delta E^{2df} + \Delta E^{QCI} + \Delta E^{HLC} + ZPE \quad (3.19)$$

A Teoria Gaussian-2 (G2) adiciona algumas correções ao resultado final obtido por G1. Estas correções estão descritas abaixo (Foresman e Frisch, 1993):

1. Calcula a energia através do MP2/6-311+G(3df,2p). Usa esta energia para correção da

3.1. Análise termodinâmica

energia G1, de acordo com a fórmula:

$$\Delta E^{G2} = (\Delta E^{+2df} - \Delta E^+ - \Delta E^{2df}) + \Delta E^{3d2p} \quad (3.20)$$

$$\Delta^{+2df} = E(MP2/6 - 311 + G(2d, p)) - E(MP2/6 - 311G(d, p)) \quad (3.21)$$

$$\Delta^+ = E(MP2/6 - 311 + G(d, p)) - E(MP2/6 - 311G(d, p)) \quad (3.22)$$

$$\Delta^{2df} = E(MP2/6 - 311G(2df, p)) - E(MP2/6 - 311G(d, p)) \quad (3.23)$$

2. Modificação de alto nível na teoria G1 adicionando $0,000114n_\beta$ no cálculo final da energia, Δ^{HLC} .

A energia G2, é finalmente calculada pela Equação 3.24:

$$E^{G2} = E^{G1} + \Delta^{G2} + \Delta^{HLC} \quad (3.24)$$

O teoria **G2** foi utilizada neste trabalho para o cálculo da energia livre de Gibbs.

Implementação dos métodos quânticos na determinação da energia livre de Gibbs

As estruturas das moléculas e a geração dos arquivos de entrada foram construídos com auxílio do software GaussView (GVW5). A geometria de cada molécula será otimizada no sentido da minimização das energias. Para facilitar os cálculos com os métodos mais rigorosos as moléculas foram previamente otimizadas com o método semi-empírico AM1.

Os cálculos foram realizados utilizando o software Gaussian (versão Gaussian 03, Revision E.01), rodando em Linux como sistema operacional, instalado em máquinas com biprocessador Intel Xeon Quad-core (cada processador (Série 5400) funciona em torno de 2GHz, com 12MB de memória cache L2 e 32 GB de memória RAM DDR2, memória ECC FB e HD de 1300 GB por máquina), FSB de 1333MHz. Estas máquinas são parte de um cluster de computação instaladas no Laboratório de Fotoquímica/GFQM/IQUFU.

• Método 2 - B3LYP/6-31G+

Este método foi implementado no software Gaussian através da inserção da palavra-chave **B3LYP/6-31G***. A implementação para a molécula de etileno está descrita no código mostrado abaixo:

```
# B3LYP/6-31G* Opt Freq (readiso) --> método, base e cálculo
0    1                                --> carga e multiplicidade da molécula
C                                --> geometria da molécula
C,1,R2
H,1,R3,2,A3
```

3.2. Preparação e caracterização de catalisadores

```
H,1,R3,2,A3,3,180.,0  
H,2,R3,1,A3,3,180.,0  
H,2,R3,1,A3,3,0.,0  
Variables:  
R2=1.326  
R3=1.09845892  
A3=122.73522627  
873.15 1.                                     --> temperatura (K) e pressão (kPa)
```

- **Método 3 - G2**

O método G2 (Gaussian-2) é um dos modelos que apresenta menor desvio na predição de propriedades termoquímicas, foi implementado utilizando-se a palavras-chave **G2** no arquivo de entrada, da seguinte forma:

```
# G2 Opt Freq (readiso)  
0 1  
C  
C,1,R2  
H,1,R3,2,A3  
H,1,R3,2,A3,3,180.,0  
H,2,R3,1,A3,3,180.,0  
H,2,R3,1,A3,3,0.,0  
Variables:  
R2=1.326  
R3=1.09845892  
A3=122.73522627  
873.15 1.
```

3.2 Preparação e caracterização de catalisadores

Esta seção consiste na descrição de todos os procedimentos experimentais empregados na preparação dos catalisadores, nos experimentos de caracterização das amostras e nos testes catalíticos, detalhando as condições, os materiais e os equipamentos.

3.2.1 Matéria-prima e Equipamentos

- Reagentes utilizados para preparação dos catalisadores e gases:
 - Água deionizada
 - Hidróxido de alumínio da Sazol (Catapal A)

3.2. Preparação e caracterização de catalisadores

- Hidróxido de amônio
 - Nitrato amoniacado de Ce^{+4} ($(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$)
 - Nitrato de zircônio hexahidratado ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)
 - Argônio
- Equipamentos:
 - Reatores de leito fixo de vidro pirex e quartzo;
 - Fornos de cerâmica;
 - Saturador;
 - Mufla;
 - Termopares tipo K;
 - Programadores de temperatura Therma;
 - Estufa;
 - Bomba de vácuo;
 - Cromatógrafo a gás, marca Shimadzu, modelo GC-2014;
 - Colunas Carboxen1010 e Rt-QPlot;
 - Aparelho para medida de área específica Quantsorb Jr.;
 - Difratômetro de Raios-X marca RIGAKU, modelo Miniflex;
 - Espectrômetro de massa do tipo Quadrupolo da Balzers, modelo Omnistar (QMS 200);
 - Microcomputador;
 - Vidorrias de laboratório em geral (pipeta, cadiño, bureta, etc).

3.2.2 Preparação dos catalisadores

Foram preparados catalisadores de alumina (Al_2O_3) e óxido misto de cério-zircônio ($CeZrO_2$). A alumina utilizada foi obtida pela calcinação do hidróxido de alumínio fornecido pela Sazol (Catapal A).

Alguns autores (Assaf (1985) e Bueno (1982)) reportaram que a temperatura e a velocidade de aquecimento durante a calcinação de aluminas influenciam na área específica e na atividade catalítica. Esta variação pode estar relacionada com a variação de acidez que a alumina apresenta quando a sua temperatura de calcinação é modificada (Assaf (1985)). Assim, foram preparadas aluminas calcinadas em temperaturas variando de 773 a 1003 K.

O óxido misto de cério-zircônio, $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$, foi preparado pela mesma técnica de precipitação utilizada por Hori et al. (1998). Utilizou-se como precursor de cério o $NH_4Ce(NO_3)_3$

3.2. Preparação e caracterização de catalisadores

e como precursor de zircônio o $ZrO_2(NO_3)_2$. O procedimento experimental para a preparação do óxido misto de cério-zircônio (50:50) consistiu em adicionar um excesso de hidróxido de amônio a uma solução aquosa dos precursores de cério e de zircônio. Durante a etapa de adição do NH_4OH , a solução aquosa dos precursores permaneceu sob agitação constante. Em seguida, o precipitado foi lavado com água deionizada, para a eliminação do hidróxido de amônio, e calcinado em mufla pré-aquecida a 773 K durante 4 horas.

3.2.3 Caracterização dos catalisadores

Para o melhor entendimento do desempenho dos catalisadores durante os testes catalíticos, as seguintes técnicas de caracterização foram utilizadas: difração de raios X (DRX), medida da área específica por BET, redução à temperatura programada (TPR) e dessorção à temperatura programada de etanol (TPD- C_2H_5OH), que permitam qualificar e quantificar as propriedades físicas e químicas dos catalisadores.

Área Específica BET

Os experimentos foram realizados em um equipamento Quantasorb Jr. dotado com um detector de condutividade térmica, sendo as medidas feitas em sistema dinâmico a temperatura de 77 K.

Antes das medidas de adsorção de nitrogênio, as amostras foram previamente secas em fluxo de hélio a 423 K, durante 12 h. A adsorção do N_2 no sólido foi realizada à temperatura de nitrogênio líquido. Foram realizadas medidas em diferentes condições de pressão parcial do nitrogênio, através da variação da concentração do nitrogênio em uma corrente de hélio.

Os cálculos das áreas superficiais específicas dos sólidos analisados foram feitos através de uma planilha, onde se tem como dados de entrada a massa da amostra, os valores dos sinais obtidos, os sinais de calibração do aparelho bem como, a temperatura ambiente e a pressão atmosférica.

Difração de raios X - DRX

A difração de raios X, em planos de distância reticular 'd', obedece à condição de reflexão de Bragg:

$$\lambda = 2 * d * \sin(\theta) \quad (3.25)$$

Na qual: λ é o comprimento de onda dos raios X; θ é o ângulo de Bragg, direção na qual se observa um máximo de difração. A equação de Bragg é a base para avaliar os espectros de difração. O ângulo é diretamente determinado da análise e o valor correspondente à distância interplanar, 'd', calculado pela Equação 3.25.

A técnica de difração de raios X é adequada para calcular o tamanho dos cristais na faixa de 3-50 nm. A precisão na determinação do tamanho do cristal não pode ser superestimada. A

3.2. Preparação e caracterização de catalisadores

influência de fatores como a forma e distribuição de tamanho das partículas limitam a precisão da análise em torno de 15%.

As análises de DRX de todos os catalisadores foram realizadas em um equipamento RIGAKU modelo Miniflex, utilizando radiação CuK (1,540 Å). Estas análises foram efetuadas utilizando 2θ entre 25 e 65°, utilizando um passo de 0,04° e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

Os difratogramas foram usados para determinar a fase cristalina dos catalisadores utilizados nos testes catalíticos. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Catálise do Instituto Nacional de Tecnologia (INT-RJ).

Redução a temperatura programada - TPR

As medidas de TPR foram realizadas em um reator de quartzo acoplado a um espectrômetro de massas do tipo Quadrupolo marca Balzers e operadas a pressão atmosférica. O reator foi aquecido por um forno de cerâmica, circundado por uma resistência elétrica ligada a um controlador de temperatura.

A massa de catalisador utilizada na análise foi de aproximadamente 300 mg. A amostra foi submetida à redução a temperatura programada (TPR), utilizando uma mistura contendo 2,010% de hidrogênio em argônio, a uma vazão de 30 mL/min. A temperatura foi aumentada gradativamente a uma taxa de 10 K/min até atingir a temperatura de 1273 K, permanecendo constante por 30 min. O consumo de hidrogênio foi monitorado durante o aumento de temperatura por meio de um espectrômetro de massas.

Dessorção a temperatura programada de etanol - TPD- C_2H_5OH

A amostra de catalisador foi seca mediante aumento linear de temperatura (10 K/min) até 423 K, sob fluxo de 30mL/min de He puro, permanecendo 15 minutos nesta temperatura. Após a secagem, a temperatura foi elevada até 873 K. Após este procedimento de secagem, resfriava-se a amostra sob fluxo de He até a temperatura ambiente. Em seguida, fazia-se a quimissorção passando o fluxo de He por um saturador contendo etanol a temperatura ambiente. Após completa quimissorção, fazia-se passar novamente o fluxo de He (50 mL/min) para completa limpeza do etanol residual. O TPD de etanol procedia-se em seguida, sob fluxo de He e aquecimento a uma taxa de 20 K/min até 873 K mediante acompanhamento por um espectrômetro de massas. Foram acompanhadas as massas 2, 16, 18, 27, 28, 29, 31 e 44 que correspondem, respectivamente, a H_2 , CH_4 , H_2O , C_2H_4 , CO , C_2H_4O , C_2H_5OH e CO_2 .

3.3 Testes catalíticos

3.3.1 Unidade multipropósito

Para os testes catalíticos, foi utilizada uma unidade previamente montada e com a consequente calibração dos equipamentos nela presentes. A Figura 3.1 apresenta um esquema ilustrativo da unidade e a seguir tem-se a listagem e identificação dos principais componentes desta na figura.

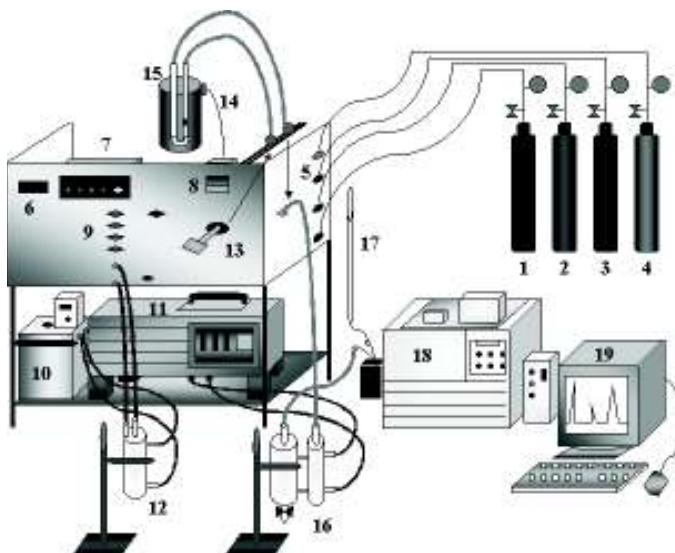


Figura 3.1: Esquema da unidade reacional multipropósito.

Os itens representam: 1- Cilindro de Metano; 2- Cilindro de Hélio; 3- Cilindro de Argônio; 4- Cilindro de Hidrogênio; 5- Válvulas de Seleção de gases; 6- Indicador de temperatura da linha; 7- Controlador de Vazão; 8- Controlador de Temperatura do Forno; 9- Válvulas de Bloqueio; 10 e 11 - Banho Termostático para aquecimento e/ou resfriamento; 12- Saturador de alimentação de vapor de etanol; 13- Válvula by-pass, de 4 vias; 14- Termopar; 15- Reator; 16- Saturador de retirada de água; 17- Medidor de fluxo; 18- Cromatógrafo e 19- Computador.

3.3.2 Etapas preliminares ao teste catalítico

O catalisador foi pesado utilizando-se 10 mg de Al_2O_3 ou 20 mg de $CeZrO_2$, colocado no reator de vidro e conectado a tubulação em aço inox da unidade. Toda a linha da tubulação foi aquecida a 453 K por meio de um sistema de resistências.

Posteriormente, foi realizada a secagem do catalisador, mediante aumento linear de temperatura (10 K/min) até 423 K, sob fluxo de 30 mL/min de Ar puro, permanecendo 15 minutos nesta temperatura. Ao terminar a secagem, aumentou-se até temperatura de reação(10 K/min), ainda sob fluxo de inerte (Ar). Após o término do aquecimento do reator, trocou-se o fluxo de Ar puro pela mistura $C_2H_5OH - Ar$, nas vazões especificadas no planejamento de experimentos.

3.3.3 Reação de produção de etileno a partir do etanol

O teste catalítico iniciou-se com a injeção de carga dos reagentes com o reator em 'by-pass'. A alimentação do reagente foi realizada a partir do saturador. A corrente de saída do saturador foi diluída com argônio na mesma proporção da vazão de argônio na entrada do saturador. Variou-se a vazão de argônio de acordo com o planejamento de experimentos descrito na sequência.

A reação foi realizada em temperaturas variando de 673 K a 773 K. Os produtos da reação foram analisados utilizando-se um cromatógrafo a gás. Para alumina como catalisador utilizou-se o detector de ionização de chama (FID) e uma coluna Rt-QPlot. Para a reação utilizando $CeZrO_2$ como catalisador, usou-se o detector de condutividade térmica (TCD) e uma coluna Carboxen 1010 Plot.

Para cada variação na vazão de alimentação, esperou-se estabilização, e a análise dos produtos foi feita em duplicada.

As condições cromatográficas utilizadas foram testadas e realizou-se também, medidas de calibrações dos fatores de resposta para cada substância analisada, visando uma quantificação adequada e confiável para os cálculos de conversão e seletividades para os produtos formados.

3.4 Planejamento de experimentos

A metodologia do planejamento de experimentos, associada à análise de superfícies de respostas, é uma ferramenta fundamentada na teoria estatística, que fornece informações seguras sobre o processo, minimizando o empirismo que envolve técnicas de tentativa e erro. Dentre as várias aplicações da metodologia, pode-se citar o desenvolvimento de novos produtos, otimização de rendimento de processos, aprimoramento de metodologias analíticas dentre outros. As principais vantagens do método são: redução do número de experiências, os fatores são analisados simultaneamente, possibilidade de otimização de mais de uma variável ao mesmo tempo, cálculo do erro experimental, e outras (Rodrigues e Iemma, 2005).

De acordo com Montgomery (2001), a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é um conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas utilizadas para modelar e analisar problemas no qual a forma de relacionamento entre as variáveis dependentes e independentes, é desconhecida. Usualmente, emprega-se, um polinômio de baixa ordem. Se houver curvatura no processo, então, um polinômio ordem mais elevada se torna necessário, tal como descreve a Equação 3.26.

$$Y = \omega_0 + \sum_j \omega_j x_j + \sum_{i < j} \omega_{ij} x_i x_j + \sum_j \omega_{jj} x_j^2 + e \quad (3.26)$$

A estimativa dos parâmetros (ω) na Equação 3.26 foi feita no software STATISTICA©7.0 (StatSoft, Inc.), empregando-se o método dos mínimos quadrados através do algoritmo Levenberg-

3.4. Planejamento de experimentos

Marquardt adotando-se o *p-level* (probabilidade de erro envolvida na aceitação dos resultados como válidos) de 5%. O método de Levenberg-Marquardt comporta-se no início como um gradiente descendente, mas a medida que se aproxima do ponto ótimo tende a se comportar como o método de Newton ou o de quasi-Newton (Kalid, 2004).

Usando-se um planejamento de experimentos adequado para coletar os dados da resposta Y , os parâmetros do modelo podem ser estimados de forma eficaz.

Neste trabalho, o planejamento experimental foi utilizado para levantamento de dados cinéticos e para otimização dos parâmetros que influenciam na reação de desidratação do etanol. Foi feito um planejamento composto central rotacional (PCCR), de forma a analisar os efeitos da temperatura reacional (x_1), da concentração de etanol na alimentação (x_2) e do tempo de residência (x_3). As variáveis foram codificadas de acordo com a Equação 3.27, onde x_i é a variável codificada, δ é a variável, $\bar{\delta}$ é o ponto central e Λ é o ponto aleatório compreendido na faixa de trabalho.

$$x_i = \frac{\delta - \bar{\delta}}{\Lambda} \quad (3.27)$$

Os valores das variáveis (temperatura e concentração de etanol na alimentação) utilizadas estão descritos na Tabela 3.2. A matriz de planejamento para temperatura e concentração de etanol na alimentação está mostrada na Tabela 3.3.

Tabela 3.2: Valores utilizados no PCCR para a reação de desidratação do etanol.

Variáveis	-1,41	-1	0	1	1,41
T (K)	x_1	673	688	723	758
$y_{C_2H_5OH,o}$ (%)	x_2	23	40	54	68

Tabela 3.3: Matriz do planejamento de experimental.

Ensaios	x_1	x_2
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	-1,41	0
6	1,41	0
7	0	-1,41
8	0	1,41
9	0	0
10	0	0
11	0	0

Para cada ensaio indicado na Tabela 3.3 variou-se o tempo de residência no reator para obtenção de dados cinéticos. O tempo de residência (*W/F*) utilizado aqui é definido pela

3.4. Planejamento de experimentos

Equação 3.28, de acordo com Lima et al. (2009). Os valores da variável tempo de residência estão descritos na Tabela 3.4.

$$\frac{W}{F} = \frac{m_{cat}}{\dot{V}_{inerte,sat} + \dot{V}_{inerte,dil}} \quad (3.28)$$

Tabela 3.4: Valores utilizados para a variável W/F (g.s/L)na reação de desidratação do etanol.

Catalisador	Variável	Ensaios							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Al_2O_3	W/F	0,05	0,0625	0,1	0,167	0,25	0,5	1,00	-
	x_3	-0,21	-0,19	-0,12	0	0,15	0,61	1,52	-
$CeZrO_2$	W/F	6,00	7,50	12,00	20,00	30,00	60,00	120,00	300,00
	x_3	-1,14	-1,125	-1,08	-1	-0,9	-0,6	0	1,8

Assim, a matriz de planejamento completa está descrita resumidamente na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Matriz de planejamento completa.

Ensaios/ Al_2O_3	x_1	x_2	x_3	Ensaios/ $CeZrO_2$	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	-0,21	1	-1	-1	-1,14
2			-0,19	2			-1,125
3			-0,12	3			-1,08
4			0	4			-1
5			0,15	5			-0,9
6			0,61	6			-0,6
7			1,52	7			0
:	:	:	:	8			1,8
:	:	:	:	:	:	:	:
77	0	0	1,52	88	0	0	1,8

As respostas analisadas na reação de desidratação do etanol para fins de otimização foram conversão de etanol ($X_{C_2H_5OH}$) e seletividade do etileno ($Y_{C_2H_4}$), e para a cinética foram conversão do etanol e frações molares dos produtos. O cálculo da conversão do etanol ($X_{C_2H_5OH}$) e da fração molar de etileno em base úmida ($S_{C_2H_4}$) utilizadas neste trabalho são descritas pelas Equações 3.29 e 3.30, respectivamente.

$$X_{C_2H_5OH} = \frac{n_{C_2H_5OH,0} - n_{C_2H_5OH}}{n_{C_2H_5OH,0}} \quad (3.29)$$

$$Y_{C_2H_4} = \frac{y_{C_2H_4}}{y_{C_2H_4} + \sum y_{\text{demais produtos}}} \quad (3.30)$$

3.5 Otimização

Os objetivos da otimização neste trabalho são a maximização da conversão do etanol e da seletividade do etileno. As funções objetivo utilizadas foram obtidas a partir da metodologia de superfície de resposta (MSR, Equação 3.26), sujeita as faixas operacionais de cada variável. Deste modo, usa-se um modelo mais simples (superfície de resposta ajustada) para representar um modelo fenomenológico mais complexo (conjunto de equações diferenciais).

Para tratar problemas de otimização com restrições são usadas técnicas de programação não-linear (NLP) de uso geral, sendo as mais usadas, Lima et al. (2008):

- SQP (Programação Quadrática Sequencial)
- GRG (Gradiente Reduzido Generalizado)

A técnica de SQP (Programação Quadrática Sequencial) resolve um problema de otimização não linear, pela resolução sucessiva de uma série de problemas de programação quadrática. A cada iteração resolve-se uma aproximação quadrática da função objetivo e uma aproximação linear das restrições, usando em ambas a expansão em série de Taylor, em torno dos valores estimados correntes. A técnica de GRG (Gradiente Reduzido Generalizado) resolve um problema de otimização não-linear, pela resolução de uma série sucessiva de problemas de programação linear. A cada iteração resolve-se uma aproximação linear da função objetivo e uma aproximação linear das restrições (Lima et al., 2008).

Como deseja-se otimizar simultaneamente a conversão do etanol e a seletividade do etileno de forma a obter o ótimo global, tem-se um caso de otimização multiobjetivo, mais complexo de ser tratado pelos métodos convencionais de otimização. Dessa forma, utiliza-se uma aproximação para encontrar a solução do problema multiobjetivo. Uma das técnicas utilizadas para obter aproximações em problemas multiobjetivos é a construção de uma função objetivo agregada (AOF - *aggregate objective function*), que consiste na combinação de todas as funções objetivo em uma forma simples, como a soma ponderada das funções objetivo. Esta nova função objetivo (AOF) pode então ser resolvida em otimizadores para uma única função objetivo através dos métodos convencionais (SPQ, GRG e outros), Wikipédia (2009 a).

O problema de otimização necessita ser bem posto a fim de que as soluções encontradas sejam coerentes. Assim, a forma geral do problema de otimização tratado aqui é dado da seguinte forma:

Maximizar

$$FO = X_{C_2H_5OH} + S_{C_2H_4}$$

Sujeito à:

$$\begin{aligned} 0 &\leq X_{C_2H_5OH} \leq 1 \\ 0 &\leq Y_{C_2H_4} \leq 0,5 \\ x_{i,min} &\leq x_i \leq x_{i,max} \end{aligned} \quad (3.31)$$

A resolução deste problema foi feita usando-se o aplicativo *Solver*® que implementa o código de otimização não linear de gradiente reduzido genérico (GRG2). A solução encontrada (x_i^*) será caracterizada como um ponto de ótimo local se as condições de KKT (Karush-Kuhn-Tucher), generalização dos multiplicadores de Lagrange, forem satisfeitas. O *Solver*® indica que a solução encontrada é um ótimo com a mensagem '*O Solver encontrou uma solução. Todas as restrições e condições otimizadas foram atendidas*', Solver (2009).

3.6 Estudo cinético

A análise de dados cinéticos experimentais, visando a otimização de parâmetros da equação de taxa e a discriminação de modelos, pode ser feita a partir da escolha de um dos métodos de análise adequado (diferencial ou integral) (Aquino, 2008).

Os métodos diferenciais consistem em determinar a ordem da reação e a constante de velocidade por diferenciação numérica dos dados de concentração em função do tempo (Fogler, 2002). O método integral usam dados de conversão em função do tempo espacial como base para a estimativa de parâmetros cinéticos da equação de taxa (Aquino, 2008). Os dados experimentais deste trabalho foram analisados pelo método integral.

3.6.1 Tratamento dos dados cinéticos

As taxas r_i propostas neste trabalho considerando apenas as reações diretas estão descritas a seguir, sendo a equação da taxa definida como mostra a Equação 3.32, na qual Ea_{ap} é a energia de ativação aparente, A_0 é o fator pré-exponencial de Arrhenius, $K's$ são os parâmetros cinéticos, T a temperatura e C_i a concentração do reagente ou produtos.

$$\frac{dC_i}{d(W/F_{C_2H_5OH,o})} = r_i(C_i, T, K's, Ea_{ap}, A_0) = \frac{\Delta C_i}{\Delta(W/F_{C_2H_5OH,o})} \quad (3.32)$$

- *Modelo 1* (MO-1) ⇒ Modelo do tipo *Power-Law* para $\gamma-Al_2O_3$ e $CeZrO_2$:

$$r_i = A_0 \exp\left(\frac{-Ea_{ap}}{RT}\right) \cdot C_{C_2H_5OH}^n \quad (3.33)$$

3.6. Estudo cinético

- *Modelo 2 (MO-2)* ⇒ Modelo do tipo *Power-Law* para $CeZrO_2$:

$$r_i = A_0 \exp\left(\frac{-Ea_{ap}}{RT}\right) \cdot C_{C_2H_5OH}^n \cdot C_{H_2}^m \cdot C_{C_2H_4}^l \quad (3.34)$$

- *Modelo 3 (MO-3)* ⇒ Modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood para $\gamma-Al_2O_3$:

$$r_i = \frac{A_0 \exp\left(\frac{-Ea_{ap}}{RT}\right) \cdot C_{C_2H_5OH}^n}{(1 + K_{C_2H_5OH} C_{C_2H_5OH})^m} \quad (3.35)$$

- *Modelo 4 (MO-4)* ⇒ Modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood para $CeZrO_2$:

$$r_i = \frac{A_0 \exp\left(\frac{-Ea_{ap}}{RT}\right) \cdot C_{C_2H_5OH}^n}{(1 + K_{C_2H_5OH} C_{C_2H_5OH} + K_{H_2} C_{H_2})^m} \quad (3.36)$$

- *Modelo 5 (MO-5)* ⇒ Modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood para $CeZrO_2$:

$$r_i = \frac{A_0 \exp\left(\frac{-Ea_{ap}}{RT}\right) \cdot C_{C_2H_5OH}^n}{1 + K_{C_2H_5OH} C_{C_2H_5OH}} \quad (3.37)$$

Para a reação de desidratação utilizando-se Al_2O_3 como catalisador, foram testados os modelos descritos na revisão bibliográfica e os modelos propostos aqui.

O estudo da cinética da reação de desidratação do etanol usando-se $CeZrO_2$ como catalisador é inédito e não há na literatura modelos propostos. Logo, os ajustes foram feitos apenas para os modelos propostos neste trabalho.

A otimização dos parâmetros cinéticos dos modelos não lineares foram implementados no software STATISTICA©7.0 (StatSoft, Inc.), empregando-se o método dos mínimos quadrados através do algoritmo Levenberg-Marquardt adotando-se o *p-level* (probabilidade de erro envolvida na aceitação dos resultados como válidos) de 10%.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Análise termodinâmica

As constantes de equilíbrio em função da temperatura para as reações descritas na Tabela 3.1 estão indicadas na Tabela 4.1. Estas foram calculadas usando-se o método da termodinâmica clássica (MCT). Os dados termodinâmicos foram retirados de Reid et al. (1987) e Himmelblau (1998).

Com as reações levantadas na Tabela 3.1, fez-se cálculos sucessivos das reações linearmente independentes (LI), e encontrou-se ao final 5 reações LI. A escolha destas reações LI foi feita baseando-se nas constantes de equilíbrio calculadas (Tabela 4.1) e nas reações mais prováveis de ocorrer durante a decomposição do etanol de acordo com trabalhos experimentais (Portugal Junior (1989), Chen et al. (2007), Varisli et al. (2007), Lima et al. (2009)). As reações LI obtidas a partir dos critérios mencionados anteriormente são [1, 2, 6, 7 e 10], sistema homogêneo ou [1, 6, 7, 10 e 16], um sistema heterogêneo.

Para estes dois sistemas (homogêneo e heterogêneo) fez-se o cálculo das constantes de equilíbrio utilizando-se os métodos da química quântica descritos previamente. As estruturas das moléculas utilizadas construídas com o software Gauss View (GVW5) e pré otimizadas com o método semi-empírico AM1, estão mostradas na Figura 4.1.

As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 mostram as constantes de equilíbrio em função da temperatura para as reações [1, 2, 6, 7, 10 e 16] para os métodos MCT, B3LYP e G2, respectivamente. Nestes gráficos também é mostrado a linearização de $\ln K$ vs. o inverso da temperatura absoluta, que deve apresentar um alto coeficiente de correlação quando a variação de entalpia (ΔH) é constante. Deste modo, existe uma relação precisa para a interpolação e a extrapolação de dados de constantes de equilíbrio (Smith et al., 2000).

De forma a obter as composições de equilíbrio para os sistemas obtidos por vários autores em diferentes condições operacionais usando diferentes catalisadores, fez-se uma subdivisão em três casos a partir do sistema homogêneo. Os três sistemas reacionais utilizados nas simulações estão descritos na sequência. A implementação do Caso 3 em ambiente Scilab® está descrito

Tabela 4.1: Constantes de equilíbrio calculadas pelo método MCT.

Reação	Temperatura				
	373,15 K	473,15 K	573,15 K	673,15 K	773,15 K
1	7,6904E+09	1,2778E+10	1,1538E+10	7,6467E+09	4,2758E+09
2	1,9143E+11	3,8790E+09	2,1977E+08	2,2633E+07	3,4241E+06
3	2,2670E+08	1,8758E+10	1,5377E+11	3,6155E+11	4,0886E+11
4	6,2647E+39	7,1483E+37	1,5024E+36	4,7291E+34	1,9930E+33
5	2,1242E+11	5,0744E+04	9,5121E-01	2,1331E-04	2,2755E-07
6	1,0662E-04	1,1081E-02	2,3430E-01	2,0530E+00	1,0510E+01
7	-5,2320E+01	-3,4356E+01	-2,2435E+01	-1,3937E+01	-7,5762E+00
8	1,4624E+08	8,8123E+05	3,3529E+04	4,5997E+03	1,7115E+03
9	8,5748E+28	1,9108E+23	4,0487E+19	1,0603E+17	1,2860E+15
10	2,1110E-07	2,0444E-08	4,9706E-09	1,9919E-09	1,0738E-09
11	1,0757E+13	4,7626E+08	5,9390E+05	4,7397E+03	1,1817E+02
12	8,7214E+21	1,6088E+18	6,1720E+15	1,2687E+14	7,2699E+12
13	4,1314E+28	7,8692E+25	1,2417E+24	6,3693E+22	6,7700E+21
14	1,1717E+11	2,2507E+07	7,8806E+04	1,3807E+03	6,4774E+01
15	5,8573E+11	3,6600E+09	2,3862E+08	5,4952E+07	2,6763E+07
16	1,8411E+15	3,2892E+10	3,0679E+07	2,5272E+05	7,8067E+03
17	3,7876E-05	5,6276E-04	2,3149E-03	4,8493E-03	6,8918E-03
18	4,0742E+08	2,6802E+05	1,3748E+03	2,2984E+01	8,1443E-01
19	1,0171E-07	8,4198E-06	1,5245E-04	1,1966E-03	5,6532E-03
20	5,9803E-04	1,0532E-03	6,5406E-04	2,4540E-04	7,1064E-05
21	7,0070E+07	2,3704E+04	5,1543E+01	3,3881E-01	4,6031E-03
22	3,5009E+09	3,3474E+06	1,4534E+04	1,5814E+02	3,1874E+00
23	5,9769E-03	9,1459E-04	6,0906E-05	2,8777E-06	1,1910E-07
24	1,3131E-01	1,5637E-02	7,1448E-04	2,1985E-05	5,8085E-07
25	4,0904E-65	1,3839E-61	2,0428E-62	1,2250E-65	2,6250E-70
26	3,9989E-46	5,7258E-43	7,2187E-43	1,9014E-44	4,7919E-47
27	5,1224E-118	2,5667E-110	2,5109E-110	1,4490E-114	2,3060E-121
28	2,7312E-10	1,2597E-07	1,0039E-05	2,9525E-04	4,6372E-03
29	2,4761E-14	2,9958E-11	1,0948E-08	1,9584E-06	2,1802E-04
30	1,2720E+215	6,2125E+192	1,9285E+183	7,7936E+180	7,2899E+182
31	1,6540E+205	4,8620E+182	1,6715E+173	1,0192E+171	1,7049E+173
32	3,1162E+234	1,5278E+212	6,7328E+203	1,6157E+203	2,1031E+207
33	5,1574E+301	4,9453E+262	1,4927E+243	3,0448E+234	2,7082E+232
34	-	1,2178E+301	2,0975E+288	5,4445E+286	9,9219E+291
35	4,1532E+133	5,3668E+121	4,0212E+117	5,9867E+117	3,7704E+120
36	4,9342E-43	1,0417E-41	5,5061E-40	1,8878E-39	1,1712E-39

4.1. Análise termodinâmica

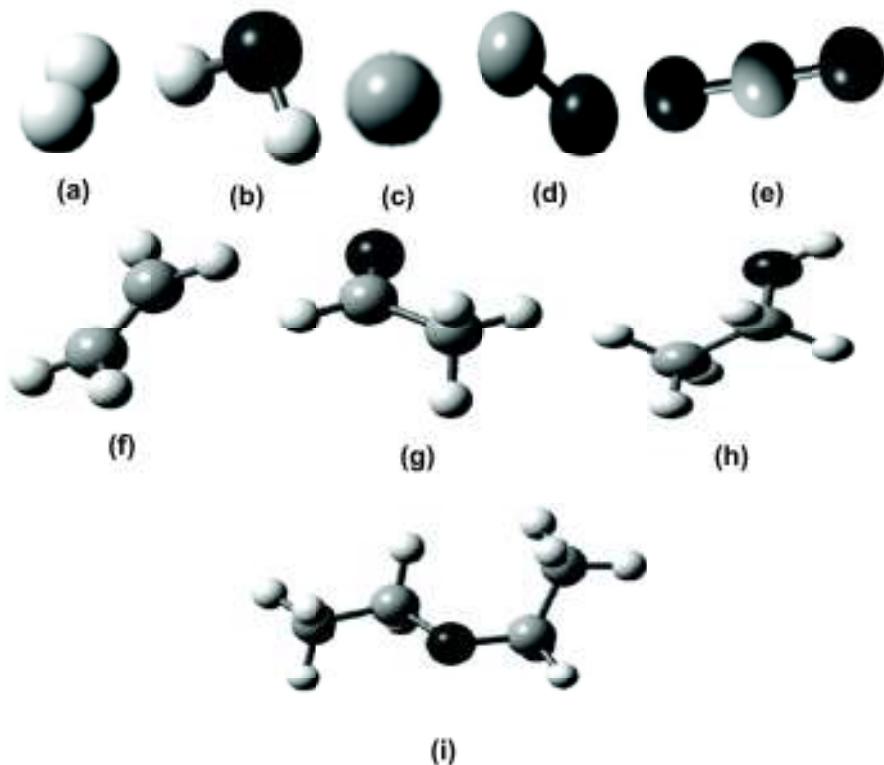


Figura 4.1: Estrutura das moléculas pré otimizadas com o método semi-empírico AM1 utilizadas na modelagem molecular:(a) H_2 ,(b) H_2O , (c) C , (d) CO , (e) CO_2 , (f) C_2H_4 , (g) C_2H_5OH , (h) C_2H_4O , (i) $C_2H_5OC_2H_5$.

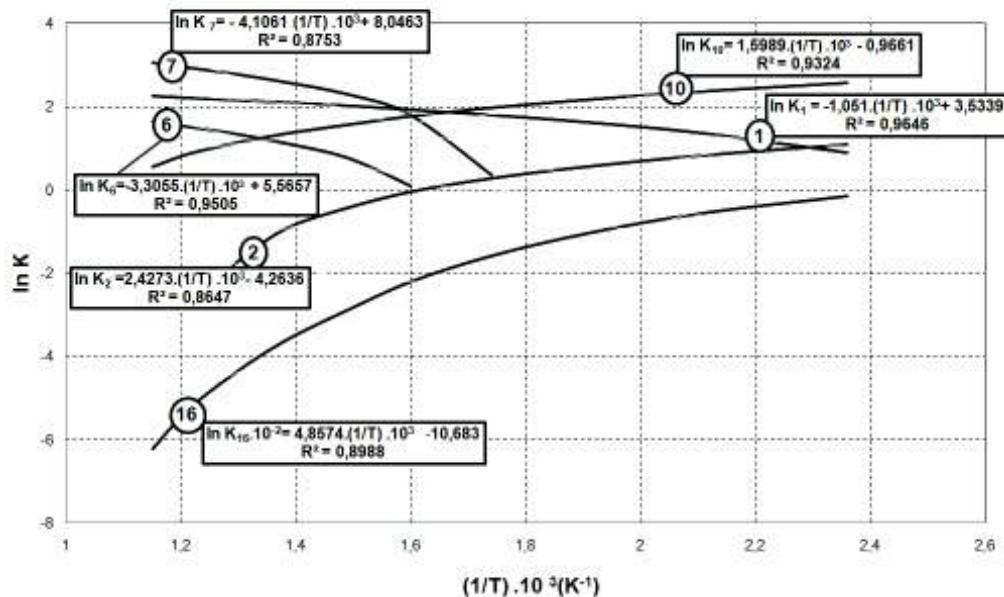


Figura 4.2: Constantes de equilíbrio em função da temperatura simuladas pelo método MCT.

4.1. Análise termodinâmica

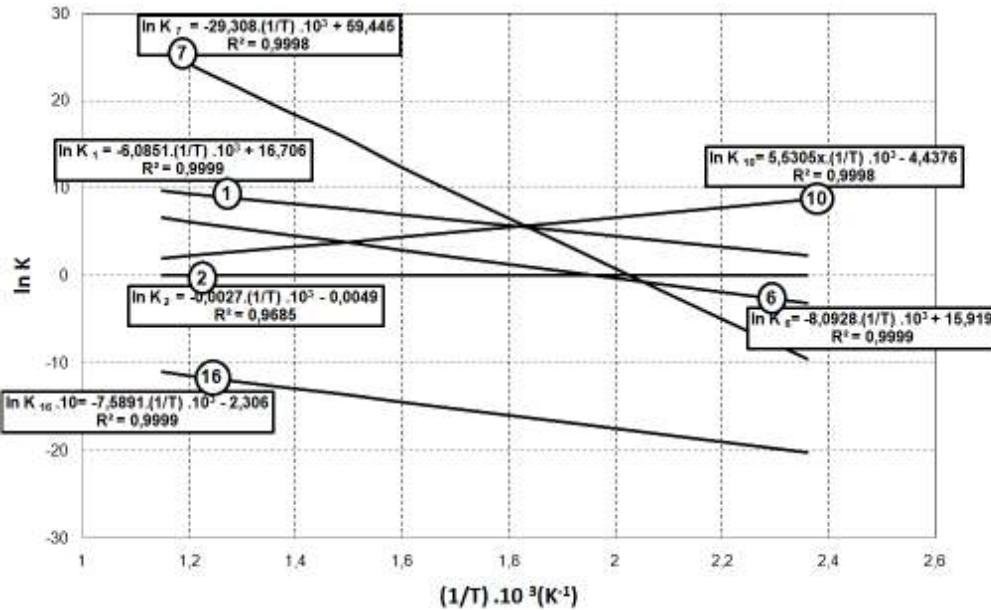


Figura 4.3: Constantes de equilíbrio em função da temperatura simuladas pelo método B3LYP/6-31G+.

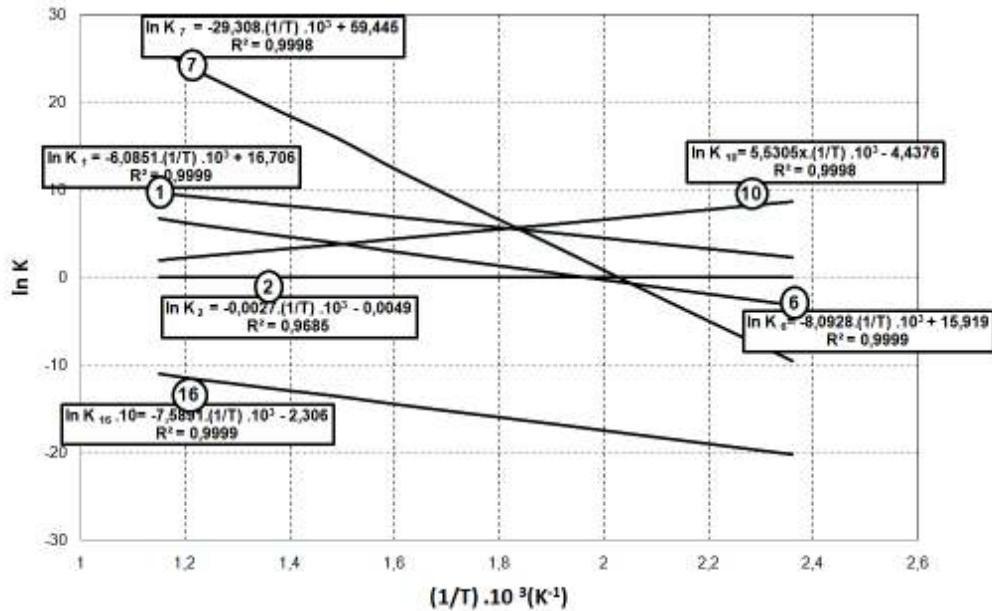


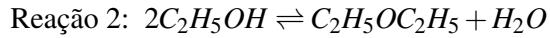
Figura 4.4: Constantes de equilíbrio em função da temperatura simuladas pelo método G2.

no Apêndice A. Os dados termodinâmicos para os Casos 1, 2 e 3 obtidos utilizando os métodos descritos anteriormente estão descritos nas Tabelas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 do Apêndice B.

4.1. Análise termodinâmica

4.1.1 Caso 1

A simulação termodinâmica é conduzida considerando-se o sistema de reações reportado por Portugal Junior (1989), Chen et al. (2007), Varisli et al. (2007) e outros.



Os graus de avanço em função da temperatura para a formação de etileno e éter dietílico, reação 1 e 2, respectivamente, estão indicadas na Figura 4.5.

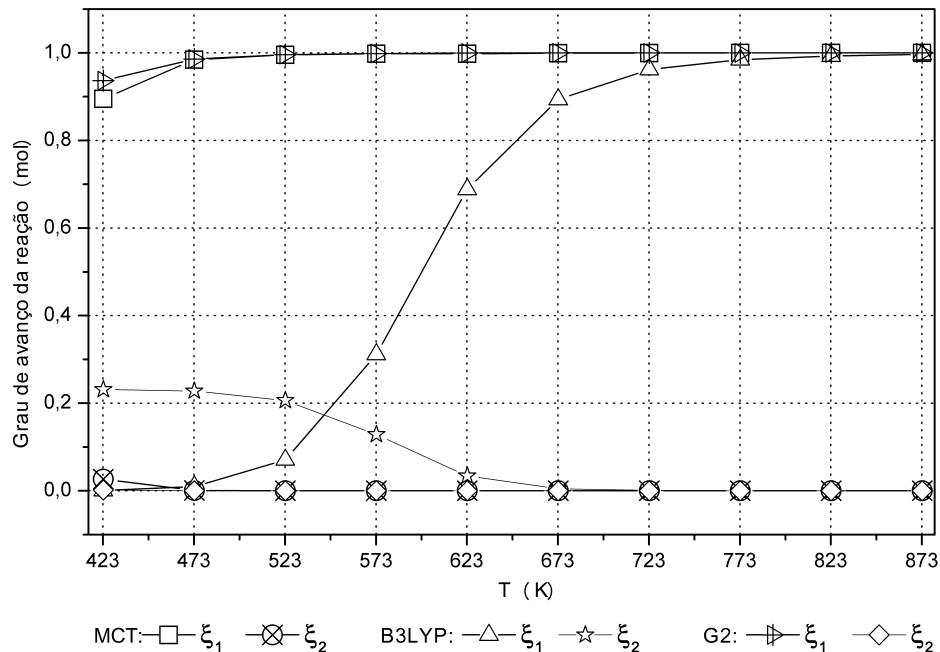


Figura 4.5: Graus de avanço simulados por diferentes métodos em função da temperatura (Caso 1).

A reação de formação do etileno é endotérmica, logo um aumento da temperatura resulta no aumento da constante de equilíbrio K_1 , o que implica no deslocamento da reação para a direita e um aumento no grau de avanço ξ_1 , conforme mostrado na Figura 4.5. Este comportamento pode ser observado nos três métodos utilizados. O método MCT e G2 apresentam resultados muito similares no grau de avanço da reação 1, indicando que em toda faixa de temperatura estudada esta reação é a preferencial. Já o B3LYP mostra a formação de etileno pela desidratação do etanol é favorecida em temperaturas superiores a 573 K.

O oposto ocorre na reação de formação do éter dietílico que é exotérmica, o aumento da temperatura diminui a constante de equilíbrio K_2 e desloca a reação para a esquerda e causa

4.1. Análise termodinâmica

uma diminuição no grau de avanço ξ_2 . Os métodos MCT e G2 indicam que esta reação não é favorável, e o B3LYP mostra que para temperaturas inferiores a 573 K, esta é a reação preferencial.

A conversão do etanol ao longo da faixa de temperatura analisada está indicada na Figura 4.6, juntamente com os valores experimentais obtidos por Chen et al. (2007) para alimentação de etanol puro utilizando $\gamma-Al_2O_3$ como catalisador.

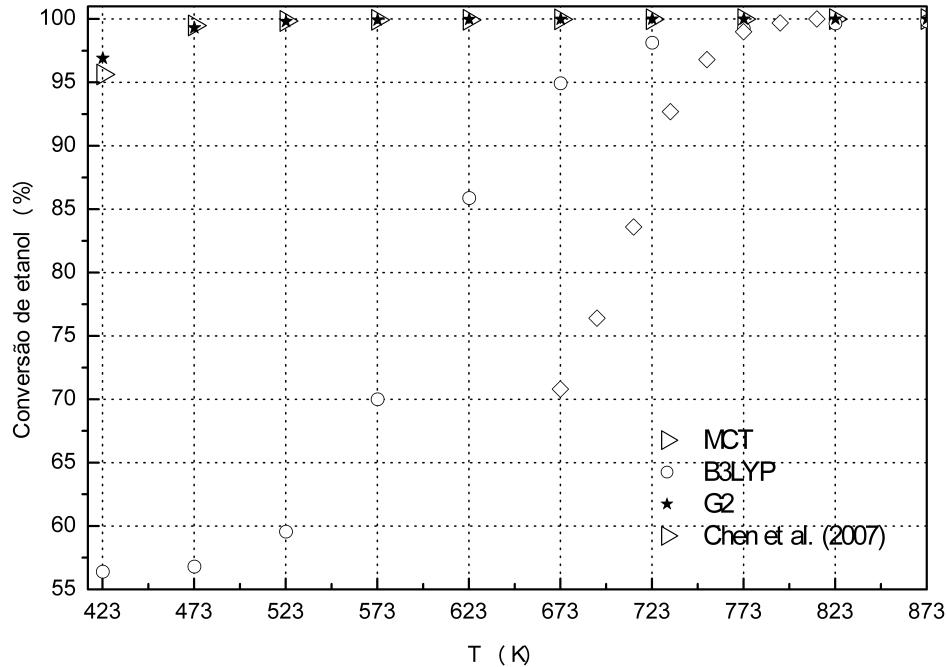


Figura 4.6: Conversão do etanol simulada e experimental em função da temperatura (Caso 1).

Como pode-se observar pela análise da Figura 4.6 não há diferença significativa na conversão do etanol para os métodos MCT e G2 na faixa de temperatura analisada. Os valores previstos pelo método B3LYP indicam baixas conversões em temperaturas inferiores a 673 K. Experimentalmente (Chen et al., 2007), utilizando-se $TiO_2/\gamma Al_2O_3$, observou-se que para temperaturas inferiores a 773 K a conversão de etanol é bem inferior a conversão de equilíbrio prevista pelos métodos MCT e G2, e um pouco mais próxima para o B3LYP, indicando baixa atividade catalítica, já que a seletividade é fortemente dependente da natureza do catalisador utilizado. Estas baixas conversões comparadas às conversões de equilíbrio previstas pela análise termodinâmica, indicam que há necessidade de melhorar o desempenho dos catalisadores utilizados para o processo, de forma a obter alta conversão de etanol e seletividade para etileno em temperaturas mais baixas.

As frações molares de etileno e éter dietílico obtidas por simulação em função da temperatura para o Caso 1 estão mostradas na Figura 4.7. Termodinamicamente, as frações molares de etileno e éter dietílico apresentam comportamento oposto a medida que a temperatura aumenta, dado o caráter endotérmico e exotérmico das reações envolvidas, para formação de etileno e

4.1. Análise termodinâmica

éter dietílico, respectivamente. Para os métodos MCT e G2, a formação de etileno é favorecida em toda faixa temperatura estudada, enquanto que o método B3LYP prevê a formação de éter dietílico preferencialmente em temperaturas inferiores a 573 K.

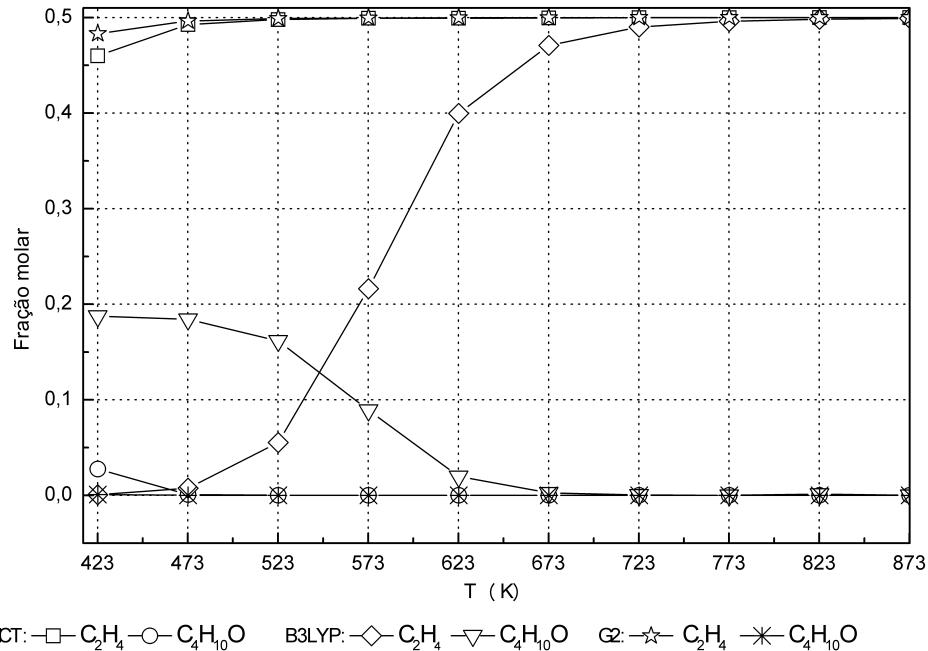
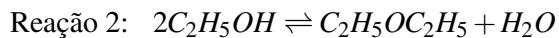


Figura 4.7: Frações molares de etileno e éter dietílico em função da temperatura para o Caso 1.

4.1.2 Caso 2

Considera-se os produtos obtidos na reação de desidratação do etanol reportados por Zhang et al. (2008): etileno, éter dietílico e acetaldeído. As reações de formação de cada um dos compostos estão descritas abaixo:



A Figura 4.8 mostra os graus de avanço, obtidos por simulação, das reações mencionadas acima em função da temperatura. A partir deste ponto, o método B3LYP não será mais utilizado para predição do equilíbrio termodinâmico. Como pode ser visto no Apêndice B, os valores obtidos para as primeiras simulações não têm significado físico. Esta discordância pode ser atribuída à diferença da energia livre de Gibbs simulada para a molécula de éter dietílico com o método B3LYP. Assim, o grau de avanço para a reação de desidratação a éter dietílico é superior

4.1. Análise termodinâmica

às outras reações, o que não é esperado termodinamicamente nem experimentalmente.

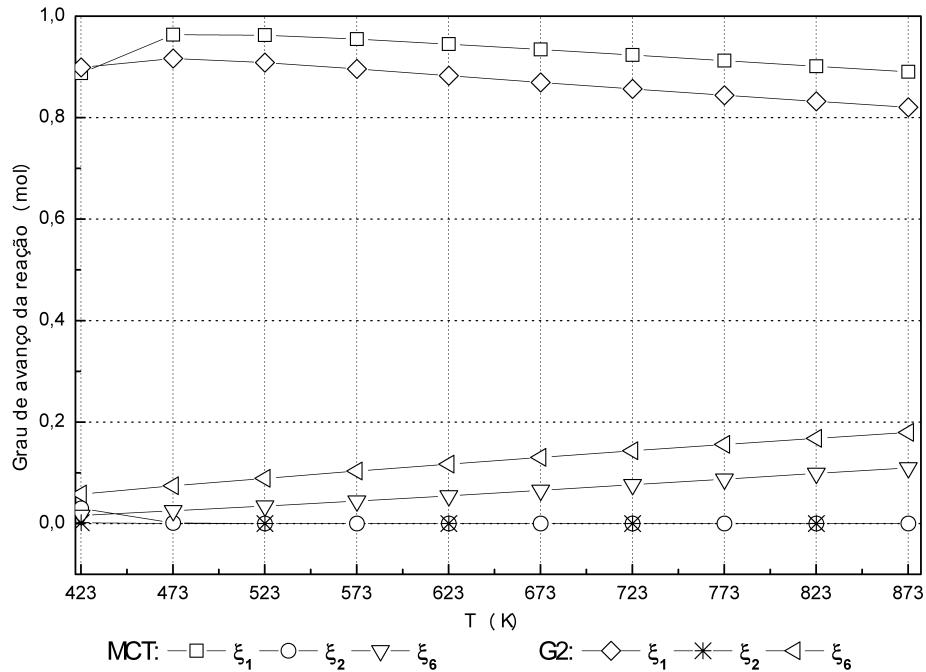


Figura 4.8: Graus de avanço simulados por diferentes métodos em função da temperatura (Caso 2).

As reações de desidratação a etileno (1) e de desidrogenação a acetaldeído (6) têm caráter endotérmico. Assim, à medida que a temperatura aumenta, há o aumento da constante de equilíbrio e ocorre o deslocamento da reação no sentido de formação dos produtos e consequente aumento do grau de avanço das reações. Nota-se um pequeno decréscimo do grau de avanço da reação de desidratação a etileno (1) em temperaturas superiores a 573 K em virtude da concorrência com a reação de desidrogenação a acetaldeído (6), conforme indica a Figura 4.8. Contudo, a formação de etileno é altamente favorecida em toda faixa de temperatura analisada. A desidratação do etanol a éter etílico (2) é exotérmica, como mencionado na seção anterior, apresentando um grau de avanço próximo de zero em praticamente toda faixa de temperatura analisada para o sistema em questão.

A Figura 4.9 mostra os dados de conversão do etanol e de seletividade do etileno obtidos pela simulação termodinâmica do sistema. Observa-se que termodinamicamente a conversão do etanol é superior a 98% em toda faixa de temperatura analisada.

A Figura 4.10 mostra as frações molares de etanol, éter dietílico, acetaldeído e hidrogênio em função da temperatura. A formação de etileno é favorecida em toda faixa de temperatura, apresenta um ponto de máximo a 473 K, e decresce à medida que a desidrogenação do etanol é favorecida, e forma-se hidrogênio. Não observa-se formação considerável de éter dietílico. A formação de hidrogênio e acetaldeído é favorecida com o aumento da temperatura, entretanto em proporções mínimas.

4.1. Análise termodinâmica

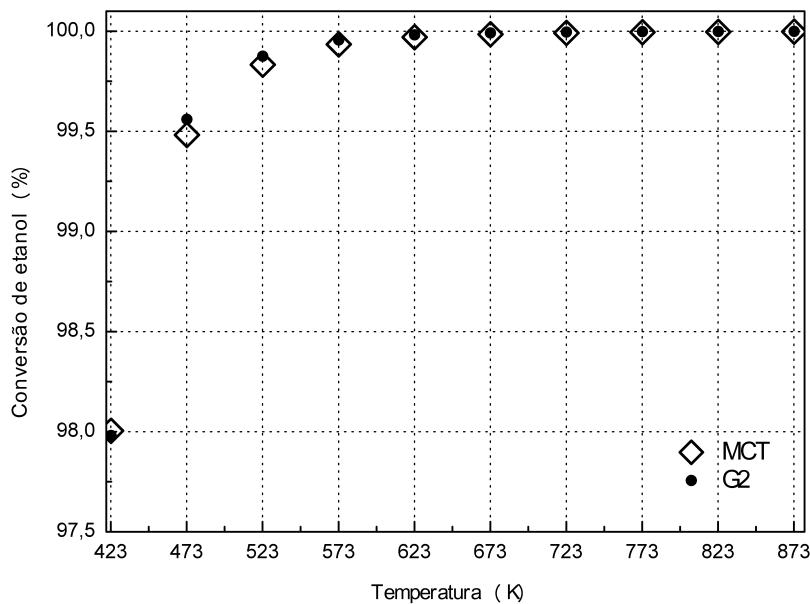


Figura 4.9: Conversão do etanol simulada em função da temperatura (Caso 2).

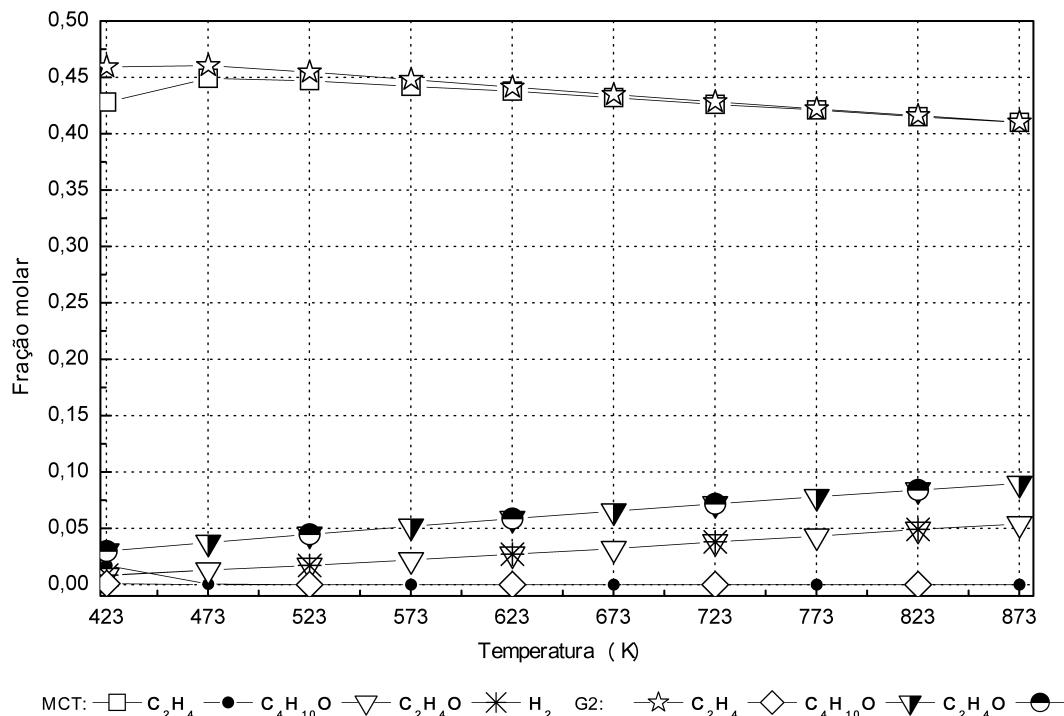
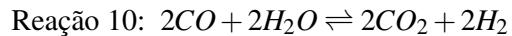
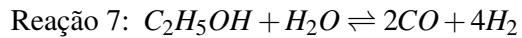
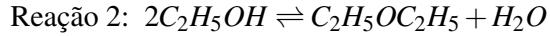


Figura 4.10: Frações molares obtidas por simulação em função da temperatura (Caso 2).

4.1.3 Caso 3

Considera-se nesse caso o sistema homogêneo completo (5 reações). Estas reações foram observadas no estudo reportado por Lima et al. (2009) na reação de decomposição do etanol utilizando-se o suporte $CeZrO_2$ e $Pt/CeZrO_2$ como catalisadores.



Os graus de avanço para cada reação estão mostradas na Figura 4.11.

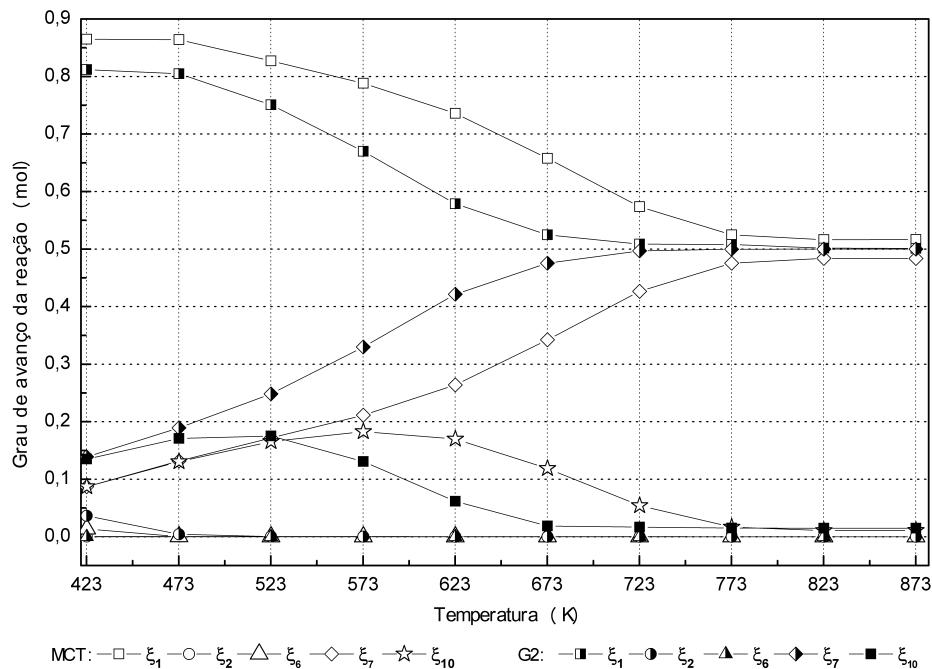


Figura 4.11: Graus de avanço obtidos por simulação em função da temperatura (Caso 3).

As constantes de equilíbrio das reações 1, 6 e 7 aumentam com o aumento da temperatura, dado o caráter endotérmico, logo a formação dos produtos é favorecida. As reações 2 e 10 são exotérmicas, e a reação inversa é favorecida com o aumento da temperatura. O grau de avanço da reação de desidratação a etileno (1) é termodinamicamente mais favorável que a das demais reações em toda faixa de temperatura analisada, uma diminuição é observada quando o grau de avanço da reação de reforma (7) aumenta e concorre com a formação de etileno. O grau de avanço da reação de deslocamento gás d'água (10) apresenta um máximo em torno de 573 K,

4.1. Análise termodinâmica

e decresce a praticamente zero em temperaturas superiores a 723 K. As reações de formação de éter dietílico (2) e acetaldeído (6) não apresentam graus de avanço significativos diante das outras reações consideradas neste sistema.

A Figura 4.12 mostra a conversão do etanol em função da temperatura. Não há diferença significativa na conversão do etanol indicada pelos dois métodos, sendo superior a 99% em toda faixa de temperatura.

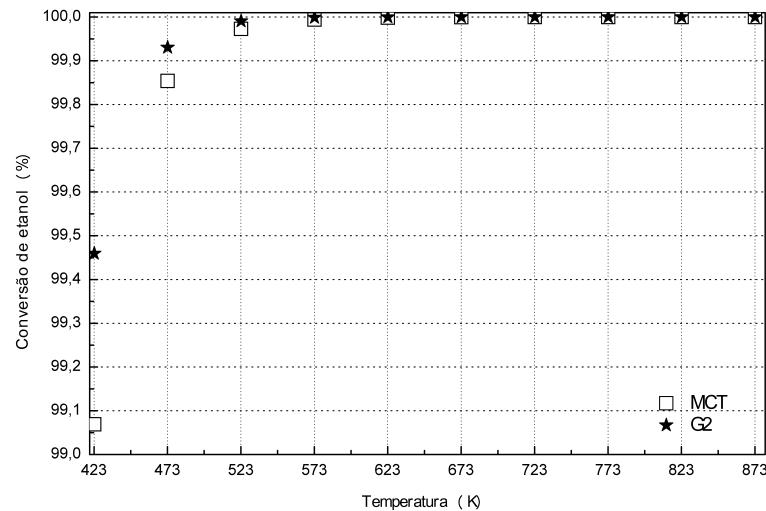


Figura 4.12: Conversão do etanol obtida por simulação em função da temperatura (Caso 3).

As frações molares dos produtos em função da temperatura estão indicadas na Figura 4.13.

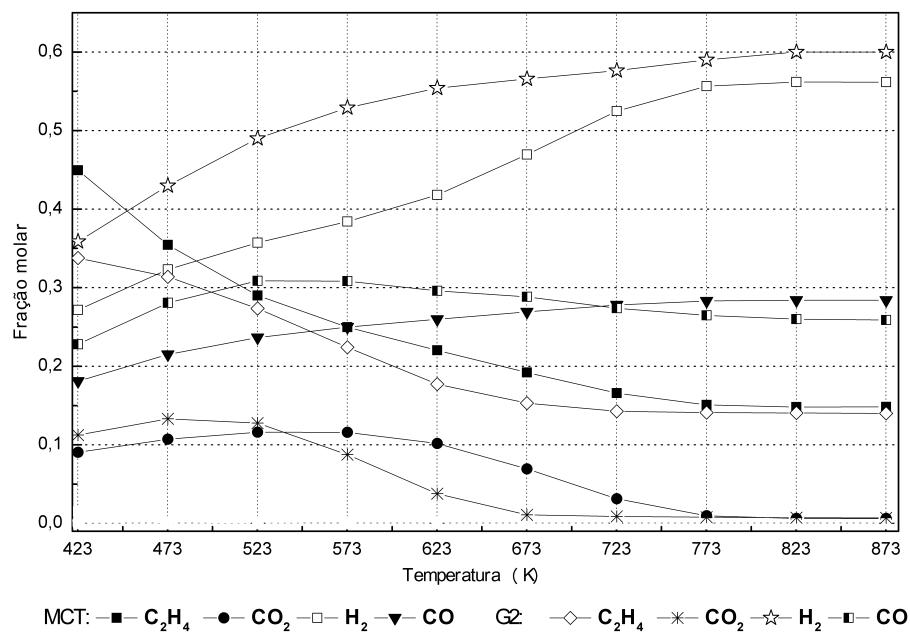


Figura 4.13: Frações molares obtidas por simulação em função da temperatura (Caso 3).

4.1. Análise termodinâmica

Do ponto de vista da termodinâmica, a distribuição dos produtos em um sistema de reações depende da estabilidade dos compostos. Assim, sendo o hidrogênio, o componente mais estável do sistema considerado aqui, a formação do hidrogênio é favorecida em lugar da formação de etileno em temperaturas superiores a 523 K. Há considerável formação de monóxido de carbono em toda faixa de temperatura, e não verifica-se formação de dióxido de carbono. Quantidades ínfimas de acetaldeído e éter dietílico são observadas, inferiores a 0,007.

4.1.4 Efeito da adição de água na alimentação

A economia na produção do etileno a partir do etanol é fortemente dependente da possibilidade do uso do bioetanol contendo água na alimentação. Para os três casos anteriormente estudados, fez-se simulações utilizando o método MCT com a introdução de água na alimentação variando de 5% a 15%.

A distribuição dos produtos em base seca para os diferentes casos em função da temperatura para concentração de água na alimentação variando de 5 a 15% está mostrada na sequência: caso 1 na Figura 4.14, caso 2 na Figura 4.15 e o caso 3 na Figura 4.16.

Pela análise da Figura 4.14 pode-se perceber que, quando tem-se apenas as reações de desidratação a etileno e éter dietílico, a adição de pequenas quantidades de água na alimentação não afetam na distribuição dos produtos do ponto de vista termodinâmico.

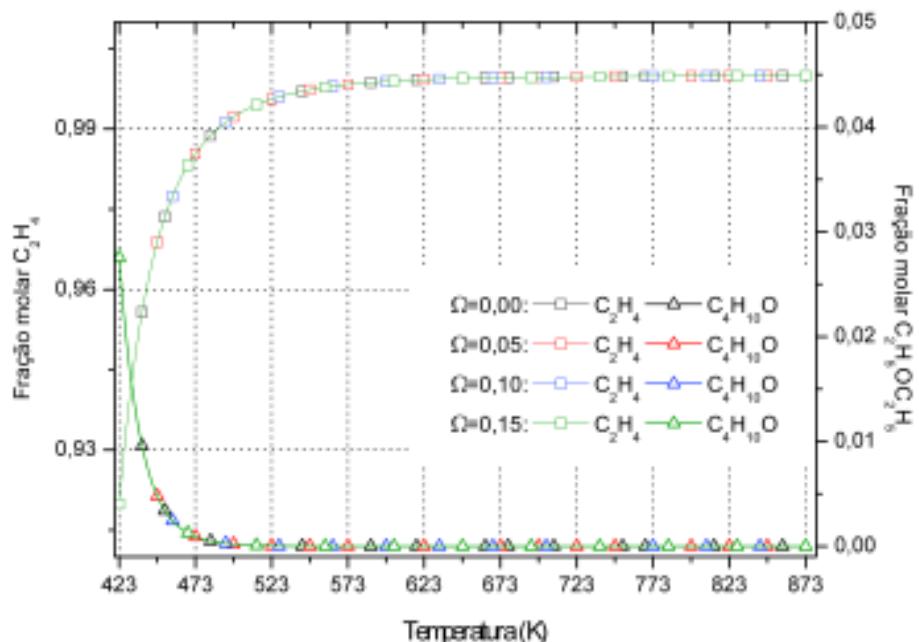


Figura 4.14: Fração molar de equilíbrio obtida por simulação em função da temperatura para adição de água na alimentação de 5 a 15% (Caso 1)

No Caso 2, Figura 4.15, a adição de água diminui a produção de etileno e aumenta a de hidrogênio e acetaldeído em pequena proporção. Assim, termodinamicamente não seria necessário utilizar etanol anidro para uma alta obtenção de etileno.

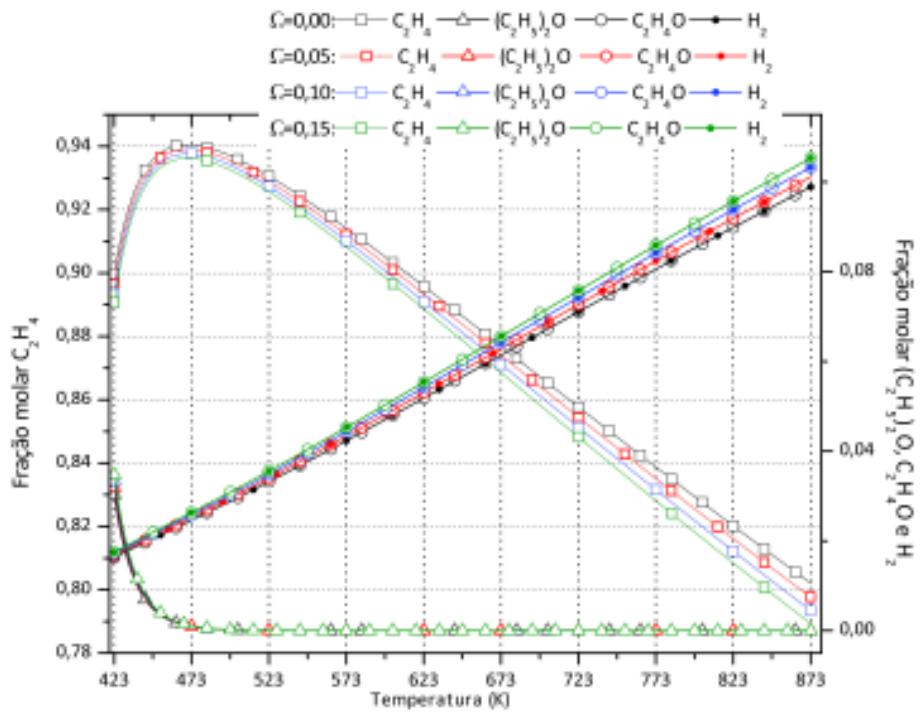


Figura 4.15: Fração molar de equilíbrio obtida por simulação em função da temperatura para adição de água na alimentação de 5 a 15% (Caso 2)

No Caso 3, Figura 4.16, com a inclusão da reação de reforma, vê-se a preferência do aumento da produção de hidrogênio com a adição de água, como era esperado.

A conversão de etanol para todos os casos não sofreu alteração significativa, permanecendo superior a 94% para toda faixa de temperatura.

4.1.5 Discussões Finais

O funcional híbrido B3LYP juntamente com a base 6-31G+ mostrou-se desfavorável na predição do estado de equilíbrio para moléculas maiores (Caso 2 e 3). Para o Caso 1, mostrou diferenças significativas dos resultados obtidos a partir de valores experimentais no estado padrão em temperaturas inferiores a 673 K. Resultados melhores podem ser obtidos utilizando-se uma base maior.

Os resultados obtidos pelo método *ab initio* pós Hartree-Fock G2 foram validados com a proximidade dos resultados obtidos a partir de valores experimentais no estado padrão em toda a faixa de temperatura analisada. Isso já era esperado, pois a teoria *Gaussian 2* é uma das mais eficientes na predição de dados termoquímicos (Foresman e Frisch, 1993).

A melhoria dos resultados dos métodos quânticos pela aplicação de um alto nível de teoria (G2) tem como consequência o aumento do custo computacional. Para exemplificar esta questão, a Figura 4.17 mostra o tempo de processamento gasto para os cálculos de otimização e frequência da molécula de éter dietílico utilizando os dois métodos: B3LYP/6-31G+ e G2.

4.1. Análise termodinâmica

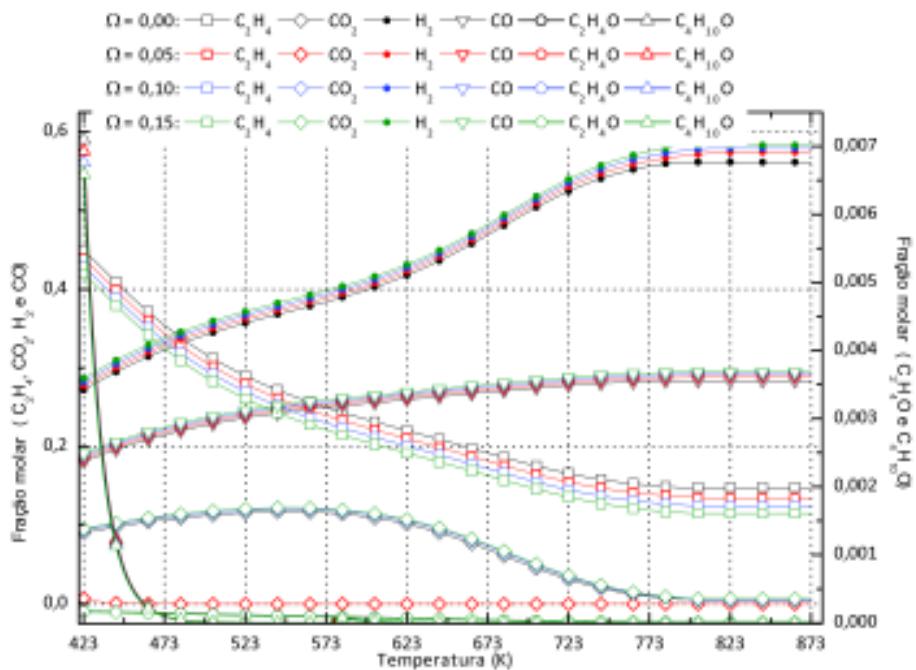


Figura 4.16: Fração molar de equilíbrio obtida por simulação em função da temperatura para adição de água na alimentação de 5 a 15% (Caso 3).

Estes cálculos foram feitos nas máquinas descritas na seção 3.1.2.

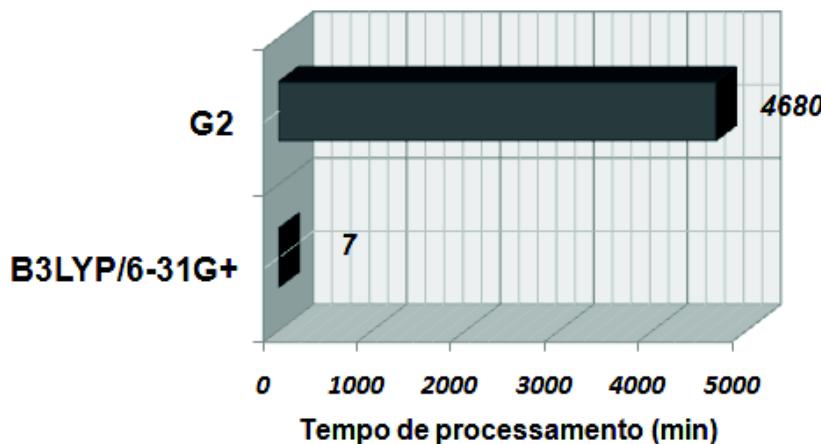


Figura 4.17: Comparação do tempo de processamento para cálculo de otimização e frequência da molécula de éter dietílico.

Do ponto de vista termodinâmico, a adição de pequenas quantidades de água não afeta significativamente o equilíbrio dos casos estudados aqui. Isso contribui significativamente para a economia do processo como um todo, já que uma parcela grande dos custos para obtenção do etileno a partir do etanol está diretamente relacionada a necessidade de utilizar etanol puro.

Os resultados da análise termodinâmica juntamente com os dados reportados por diversos

4.2. Levantamento de dados experimentais

autores serviram como base para escolha da temperatura a ser utilizada nos testes catalíticos, que foi fixada entre 673 K e 773 K.

4.2 Levantamento de dados experimentais

Na sequência apresenta-se os resultados da caracterização dos catalisadores utilizados.

4.2.1 Caracterização dos catalisadores

Área Específica BET

As medidas das áreas específicas dos catalisadores utilizados neste trabalho obtidas pelo método BET estão indicados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Valores de área específica obtidas pelo método de BET.

Catalisador	T calcinação (K)	Rampa (K/min)	t patamar (min)	Área BET (m^2/g)
Al_2O_3	773	18,7	210	259
Al_2O_3	803	15,7	210	220
Al_2O_3	853	18,5	210	203
Al_2O_3	903	19,7	210	184
Al_2O_3	903	9,3	360	180
Al_2O_3	1003	9,5	360	182
$CeZrO_2$	773	1,5	360	126

Para a alumina, os valores obtidos estão de acordo com os valores encontrados na literatura ((Assaf, 1985) e (Bueno, 1982)). As áreas maiores foram obtidas na temperatura mais baixa de calcinação, concordando com o reportado pelos mesmos autores. O valor da área BET para o catalisador $CeZrO_2$ está coerente com dados reportados por (Hori et al., 1998). Para levantamento dos dados experimentais foi utilizada a alumina calcinada a 903 K por apresentar uma alta área BET e alta atividade. Apesar da alumina calcinada a 773 K apresentar a maior área BET dentre todas, não foi utilizada devido ao intervalo reacional (de 673 K a 773 K). Com a utilização da alumina calcinada a 903 K garante-se que não haverá mudança de fase cristalina durante as reações.

Difração de Raios X (DRX)

O objetivo dessa técnica foi identificar as fases cristalinas presentes nos catalisadores usados, bem como a formação da solução sólida da amostra de óxido misto de cério-zircônio. A Figura 4.18 apresenta o difratograma de raios X obtidos entre as posições $2\theta = 25^\circ - 90^\circ$ para o catalisador $CeZrO_2$.

4.2. Levantamento de dados experimentais

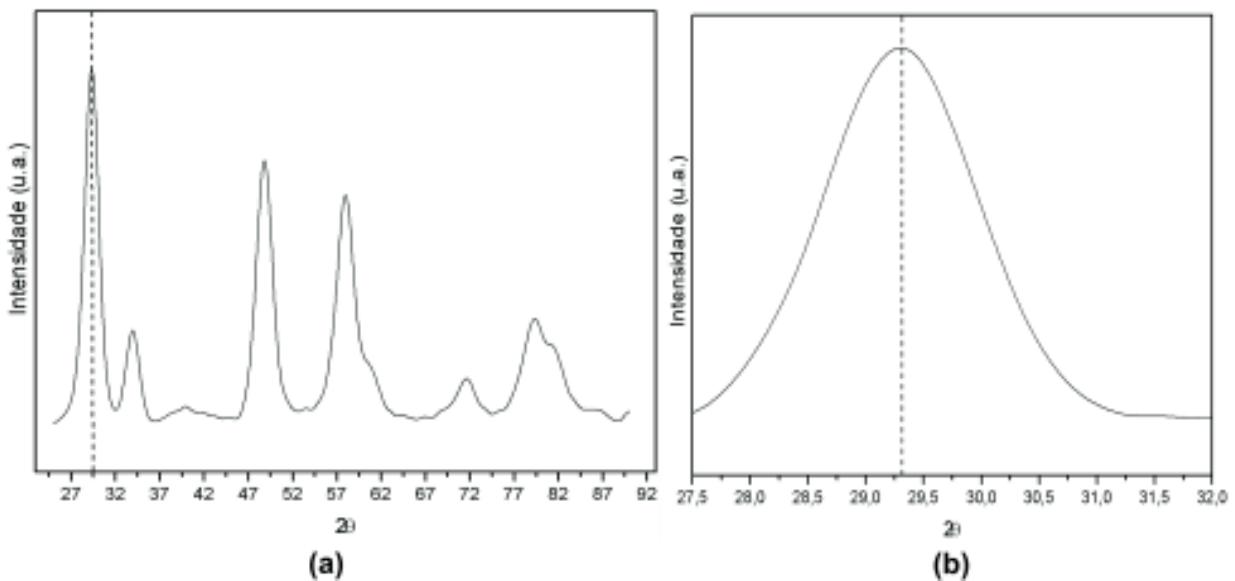


Figura 4.18: Difratogramas de raios X da amostra de $CeZrO_2$.

Para o perfil indicado na Figura 4.18 é possível verificar a existência do pico relativo a formação da solução sólida do óxido misto de cério-zircônio em $29,3^\circ$, indicando a fase cúbica do óxido em questão.

A Figura 4.19 apresenta o difratograma para as amostras de alumina calcinadas em diferentes temperaturas. Pode-se verificar o pico em 46° e 67° referente a fase γ da alumina e a estrutura cristalina tetragonal, indicando que para todas as temperaturas de calcinação não houve mudança de fase.

Redução à Temperatura Programada (TPR)

O perfil de redução à temperatura programada para o catalisador de $CeZrO_2$ está apresentado na Figura 4.20. O resultado obtido está de acordo com o reportado por outros autores ((Bozo et al., 2000),(Kaspar et al., 1999) e (Passos et al., 2005)), indicando um grande pico de redução em aproximadamente 870 K. Sabe-se da literatura que a adição de Zr na rede cristalina do óxido de cério aumenta sua redutibilidade (Kaspar et al., 1999). Isso confere ao catalisador boas propriedades redox.

Dessorção à temperatura programada de etanol (TPD- C_2H_5OH)

A interação do etanol com a superfície dos catalisadores foi analisada pela adsorção do etanol nestes materiais, seguido pela dessorção a temperatura programada. Os resultados obtidos para os catalisadores de alumina e óxido misto de cério-zircônio estão mostrados na Figura 4.21.

Durante a dessorção à temperatura programada, foi verificado a dessorção de etanol e formação de H_2 , CH_4 , C_2H_4 , CO , CO_2 e CH_3CHO . A origem destas espécies pode ser dada a

4.2. Levantamento de dados experimentais

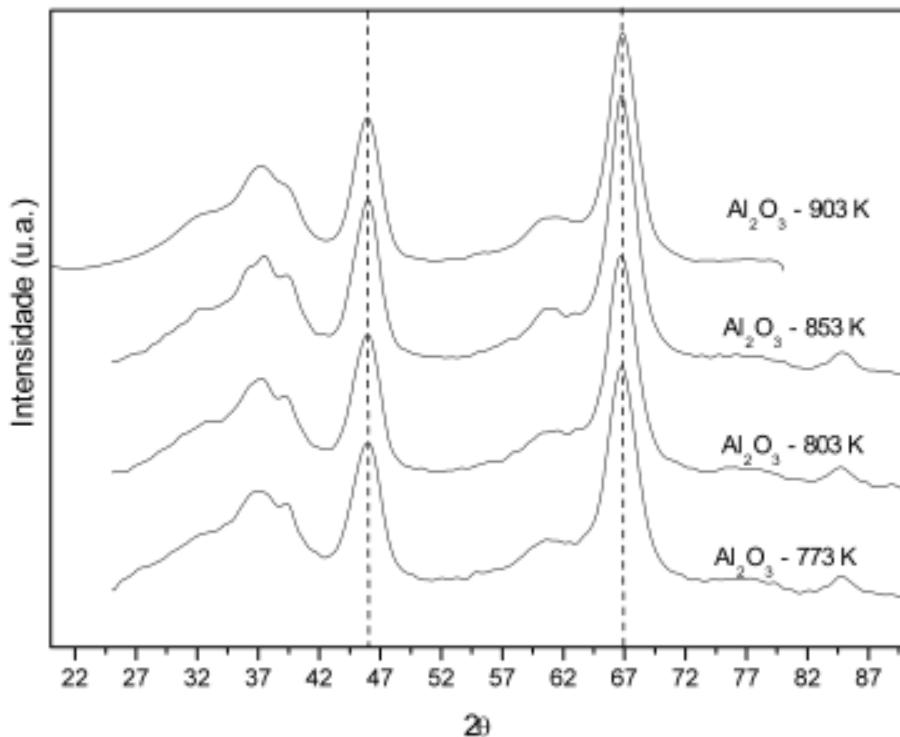


Figura 4.19: Difratograma de raios X das amostras de Al_2O_3 calcinadas em diferentes temperaturas.

partir das reações de desidrogenação, desidratação ou reações de decomposição (Fatsikostas e Verykios, 2004). A amostra que contém alumina (Perfil a) apresentou uma maior quantidade de etanol dessorvida entre 373 e 573 K. Estas amostras também apresentaram uma grande formação de CO e etileno e uma pequena formação de hidrogênio. Ambas amostras apresentaram uma pequena quantidade de acetaldeído dessorvida. Para a amostra CeZrO_2 (Perfil b), observou-se uma grande formação de hidrogênio e formação em menores quantidades de CH_4 , CO e CO_2 .

Os resultados apresentados acima estão de acordo com trabalhos encontrados na literatura ((Fatsikostas e Verykios, 2004); (Lima et al., 2009)). Fatsikostas e Verykios (2004) obtiveram um grande pico de dessorção de etanol próximo a 373 K durante a análise de TPD-etanol. Os autores atribuíram esta dessorção à grande capacidade de adsorção do etanol na alumina e afirmaram que em competição com a dessorção de etanol ocorrem as reações de desidratação (4.1) e decomposição do etanol (4.2) em baixas temperaturas. A desidratação do etanol adsorvido pode ser mais evidente em maiores temperaturas, próximas a 523 K. Os autores observaram a formação de CO entre 473 e 573 K, mas a formação de etileno não foi muito clara. Para justificar esse comportamento, Fatsikostas e Verykios (2004) afirmaram que uma possível rota

4.3. Planejamento de experimentos

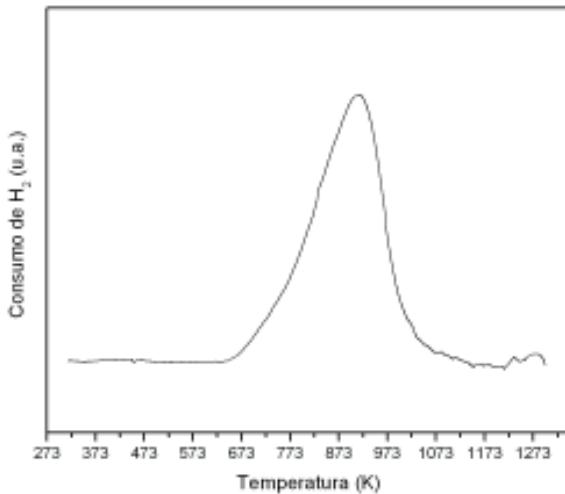


Figura 4.20: Perfil TPR para $CeZrO_2$.

poderia ser a decomposição parcial do etanol adsorvido pela ação do oxigênio da estrutura.



(Lima et al., 2009), analisando o perfil de TPD do etanol adsorvido para $CeZrO_2$, observaram a formação simultânea de acetaldeído e hidrogênio correspondente à desidrogenação de etanol. Os autores verificaram também, que a adição de zircônio ao óxido de cério aumenta a taxa de formação de etileno e diminui a taxa de formação de acetaldeído.

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados de acordo com o procedimento descrito previamente, seguindo o planejamento experimental. A análise das composições de entrada e saída do reator foram feitas por cromatografia gasosa, os cromatogramas típicos para Al_2O_3 e $CeZrO_2$ são mostrados no Apêndice C. Os dados experimentais colhidos durante a execução do planejamento de experimentos estão indicados nas Tabelas 7, 8, 9, 10, 11 e 12 do Apêndice D. Para os dois catalisadores utilizados foi observada uma baixíssima deposição de coque e ambos catalisadores mantiveram-se ativos durante os testes catalíticos.

4.3 Planejamento de experimentos

4.3.1 Análise das respostas para Al_2O_3

Os ajustes das respostas conversão do etanol ($X_{C_2H_5OH}$) e fração molar de etileno ($Y_{C_2H_4}$) com as variáveis estão descritos na Tabela 4.3. Pela análise da Tabela 4.3 acima pode-se inferir que

4.3. Planejamento de experimentos

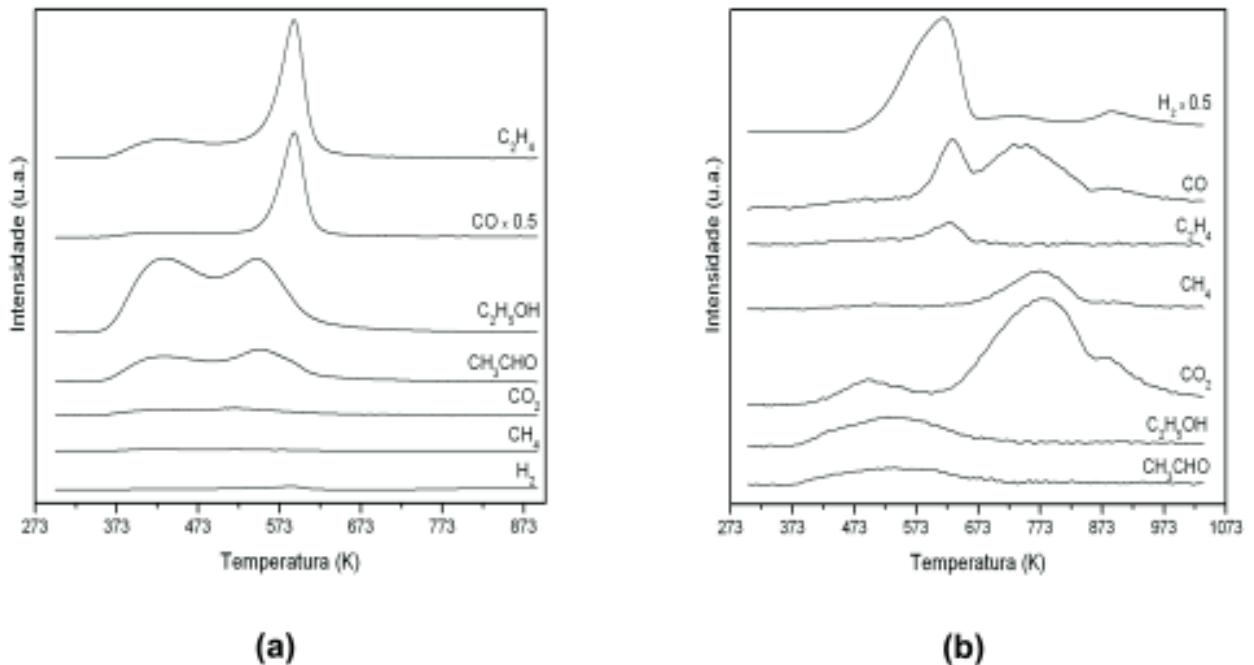


Figura 4.21: Dessorção de etanol à temperatura programadas nos catalisadores: (a) $\gamma-Al_2O_3$ e (b) $CeZrO_2$.

a conversão do etanol e a seletividade do etileno são dependentes das três variáveis analisadas: temperatura (x_1), concentração de etanol na alimentação (x_2) e do tempo de residência no reator (x_3).

Tabela 4.3: Valores dos parâmetros obtidos pela metodologia de superfície de resposta (MSR) para o catalisador $\gamma-Al_2O_3$

Resposta (Y) Parâmetros	$X_{C_2H_5OH}$	$Y_{C_2H_4}$
ω_0	0,78123	0,26764
ω_1	0,08820	0,19983
ω_{11}	-	0,19013
ω_2	-0,02565	-0,41100
ω_{22}	-	-
ω_3	0,40371	1,38962
ω_{33}	-0,19279	-0,71269
ω_{12}	-	-
ω_{13}	-0,06318	-0,22286
ω_{23}	-	0,23005
R^2	0,92	0,89

A conversão do etanol aumenta linearmente com o aumento da temperatura e do tempo de residência no reator. Essa mesma variável diminui linearmente com o aumento da concentração de etanol na alimentação, de forma quadrática com o aumento do tempo de residência e com

4.3. Planejamento de experimentos

a interação entre temperatura e a concentração de etanol na alimentação. Estes efeitos podem ser visualizados na Figura 4.22. Nos perfis (a) e (b), vê-se o aumento da conversão com o aumento da temperatura e diminuição da concentração de etanol na alimentação. Nos perfis (c) e (d) percebe-se uma região de máximo de conversão do etanol praticamente invariável com o aumento da temperatura nos maiores tempos de residência no reator. Nos perfis (e) e (f) também nota-se uma região de máxima conversão do etanol invariável com o aumento da concentração de etanol nos maiores tempos de residência.

A fração molar de etileno aumenta linearmente com o aumento da temperatura e do tempo de residência do reator, de forma quadrática com a temperatura e da interação da concentração do etanol na alimentação e do tempo de residência. A mesma variável diminui linearmente com o aumento da concentração de etanol, de forma quadrática com o tempo de residência e com a interação entre temperatura e o tempo de residência. Os efeitos podem ser visualizados nas superfícies de resposta e nas curvas de contorno mostradas na Figura 4.23. Nos perfis (a) e (b), vê-se o aumento da fração molar de etileno nos mínimos de temperatura e concentração de etanol. Nos perfis (c) e (d), percebe-se duas regiões de máximo, no máximo do tempo de residência e mínimo de temperatura, e nos máximo do tempo de residência e temperatura. Os perfis (e) e (f) indicam que a fração molar de etileno é maior quando a concentração de etanol na alimentação diminui e o tempo de residência aumenta.

Pelas Figuras 4.24 e 4.25 pode-se observar que os erros dos ajustes se mostram independente e normalmente distribuídos em torno da reta, o que indica normalidade para as respostas $X_{C_2H_5OH}$ e $Y_{C_2H_4}$.

4.3.2 Análise das respostas para $CeZrO_2$

Os ajustes das respostas conversão do etanol (X_{etanol}), fração molar de etileno ($Y_{C_2H_4}$) e fração molar de hidrogênio (Y_{H_2}) com as variáveis estão descritos na Tabela 4.4. Pela análise da Tabela 4.4 verifica-se que a conversão do etanol e a seletividade do etileno e hidrogênio são dependentes das três variáveis analisadas: temperatura (x_1), concentração de etanol na alimentação (x_2) e do tempo de residência no reator (x_3).

A conversão do etanol aumenta linearmente com o aumento da temperatura e do tempo de residência no reator, e de forma quadrática com a interação entre temperatura e concentração de etanol. A mesma variável diminui linearmente e de forma quadrática com o aumento da concentração de etanol na alimentação, e também de forma quadrática com o aumento do tempo de residência. Estes efeitos podem ser melhor visualizados na Figura 4.26. Nos perfis (a) e (b), pode-se obter altas conversões de etanol no máximo de temperatura e na mínima concentração de etanol na alimentação. Nos perfis (c) e (d), observa-se uma região de máxima conversão nos maiores tempos de residência em toda faixa de temperatura. Em (e) e (f), a máxima conversão é obtida nos maiores tempos de residência e nas menores concentrações de etanol na alimentação.

A fração molar de etileno aumenta linearmente com o aumento do tempo de residência, da

4.3. Planejamento de experimentos

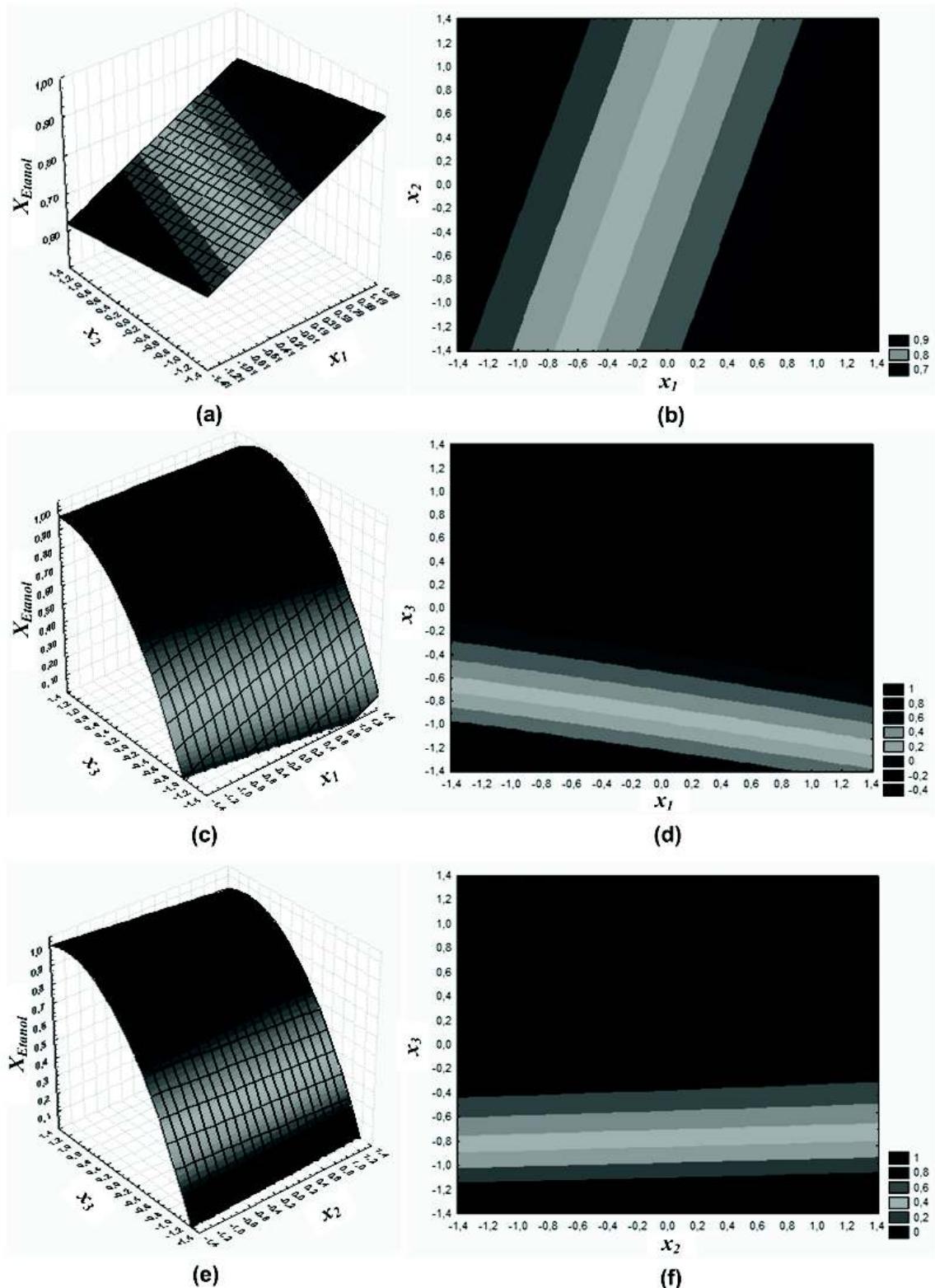


Figura 4.22: Superfícies de resposta e curvas de contorno para $X_{C_2H_5OH}$ para Al_2O_3 em função da temperatura e concentração de etanol na alimentação (a) e (b), da temperatura e do tempo de residência (c) e (d) e da concentração de etanol na alimentação e do tempo de residência (e) e (f).

4.3. Planejamento de experimentos

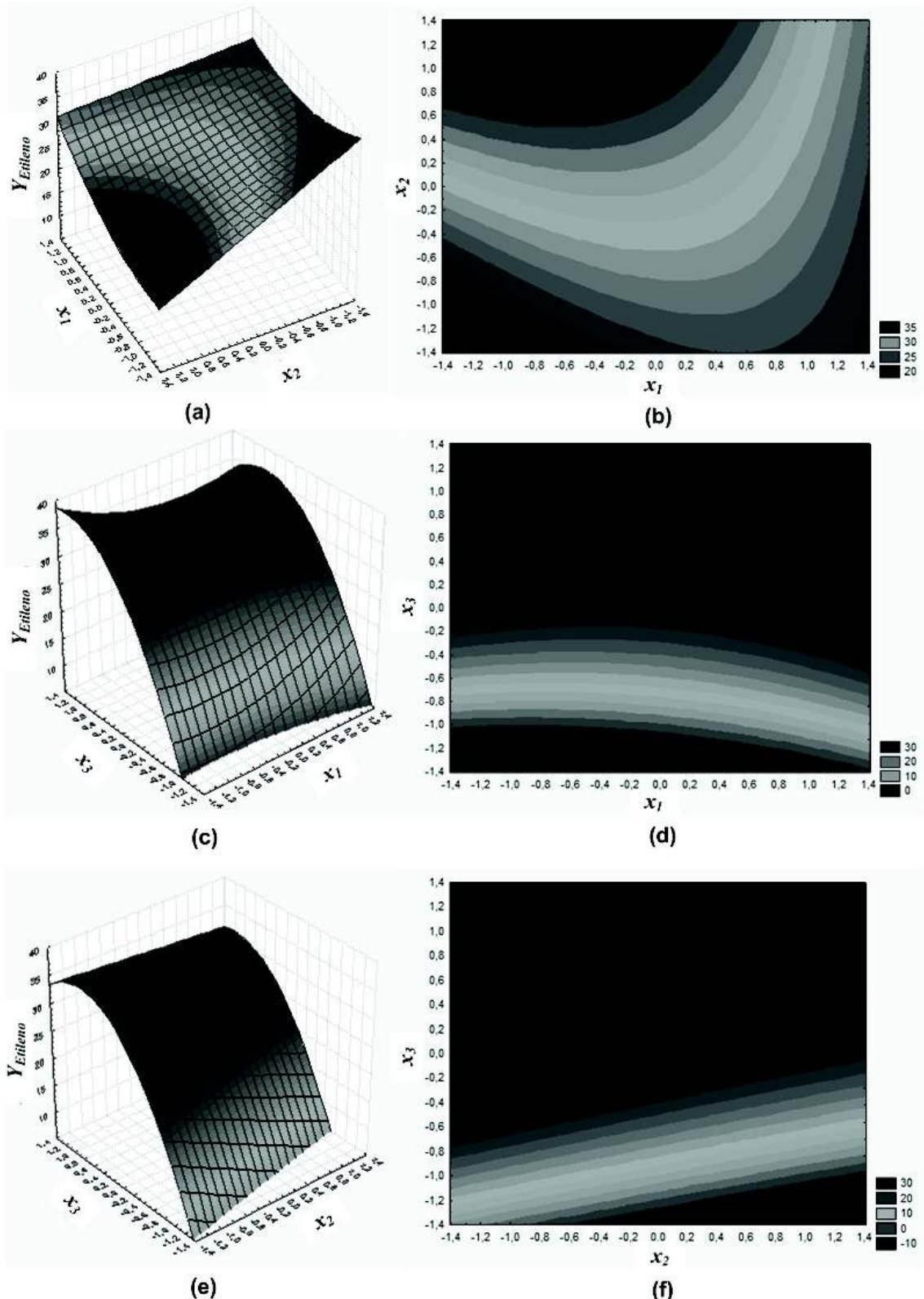


Figura 4.23: Superfícies de resposta e curvas de contorno para $Y_{C_2H_4}$ para Al_2O_3 em função da temperatura e concentração de etanol na alimentação (a) e (b), da temperatura e do tempo de residência (c) e (d) e da concentração de etanol na alimentação e do tempo de residência (e) e (f).

4.3. Planejamento de experimentos

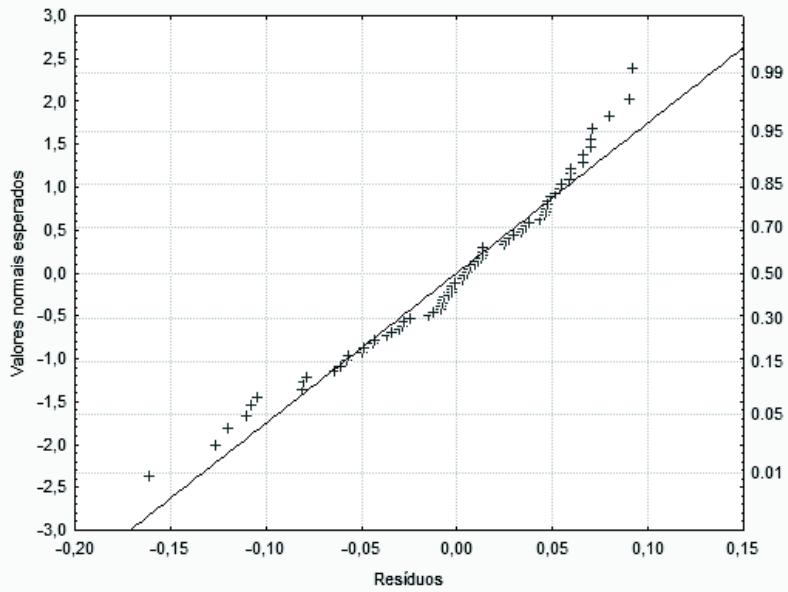


Figura 4.24: Distribuição dos resíduos em torno da reta para a resposta conversão do etanol.

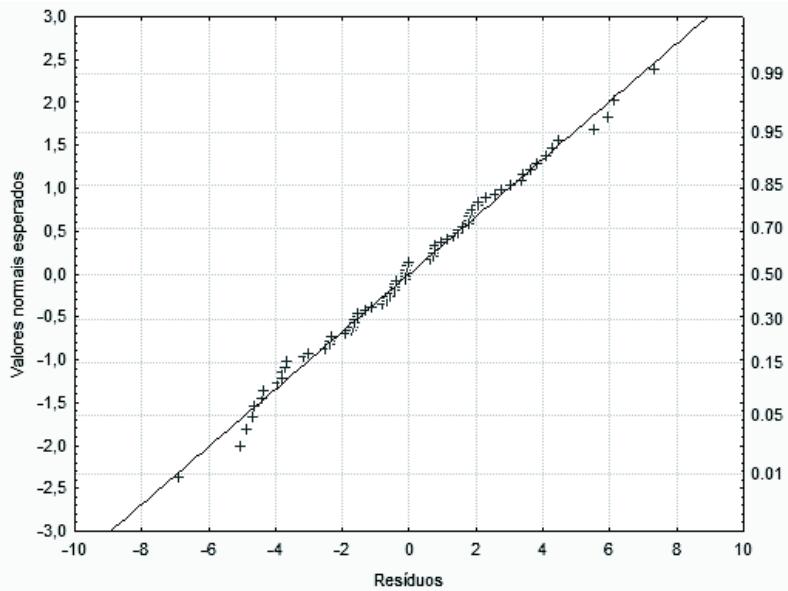


Figura 4.25: Distribuição dos resíduos em torno da reta para a resposta fração molar de etileno.

interação entre temperatura e tempo de residência, e com o quadrado do tempo de residência, diminuindo de forma linear com o aumento da temperatura e do tempo de residência. Os efeitos podem ser visualizados nas superfícies de respostas mostradas na Figura 4.27. Nos perfis (a) e (b), a máxima fração molar de etileno é na máxima concentração de etanol na alimentação e nas menores temperaturas. Nos perfis (c) e (d), observa-se um máximo de fração molar no mínimo de temperatura e tempo de residência. Nos perfis (e) e (f) a região de máxima fração molar dá-se em toda a faixa de concentração do etanol e no menor tempo de residência.

A fração molar de hidrogênio apresenta um grande número de parâmetros significativos. A

4.3. Planejamento de experimentos

Tabela 4.4: Valores dos parâmetros obtidos pela metodologia de superfície de resposta (MSR) para o catalisador $CeZrO_2$

Resposta (Y)	$X_{C_2H_5OH}$	$Y_{C_2H_4}$	Y_{H_2}
Parâmetros			
ω_0	0,83741	0,29015	0,28320
ω_1	0,12270	-0,05484	-0,02807
ω_{11}	-	-	0,01917
ω_2	-0,08712	0,03220	0,03323
ω_{22}	-	-	0,02412
ω_3	0,30797	-0,16257	0,02463
ω_{33}	-0,16040	0,10578	-0,00560
ω_{12}	0,03340	-	0,01150
ω_{13}	-	0,02547	-0,00724
ω_{23}	-	-	-
R^2	0,92	0,87	0,89

fração molar de hidrogênio diminui com o aumento da temperatura, com o quadrado do tempo de residência, e com a interação entre temperatura e tempo de residência. Os efeitos podem ser visualizados nas superfícies de resposta mostradas na Figura 4.28. Nos perfis (a) e (b), observa-se um ponto de mínimo no ponto central da temperatura e na mínima concentração de etanol. Nos perfis (c) e (d), a região de máximo está localizada nos extremos do intervalo, em toda faixa de variação do tempo de residência e nos extremos de temperatura. Nos perfis (e) e (f), o máximo da fração molar de hidrogênio está localizada no máximo de tempo de residência e concentração de etanol na alimentação.

4.3. Planejamento de experimentos

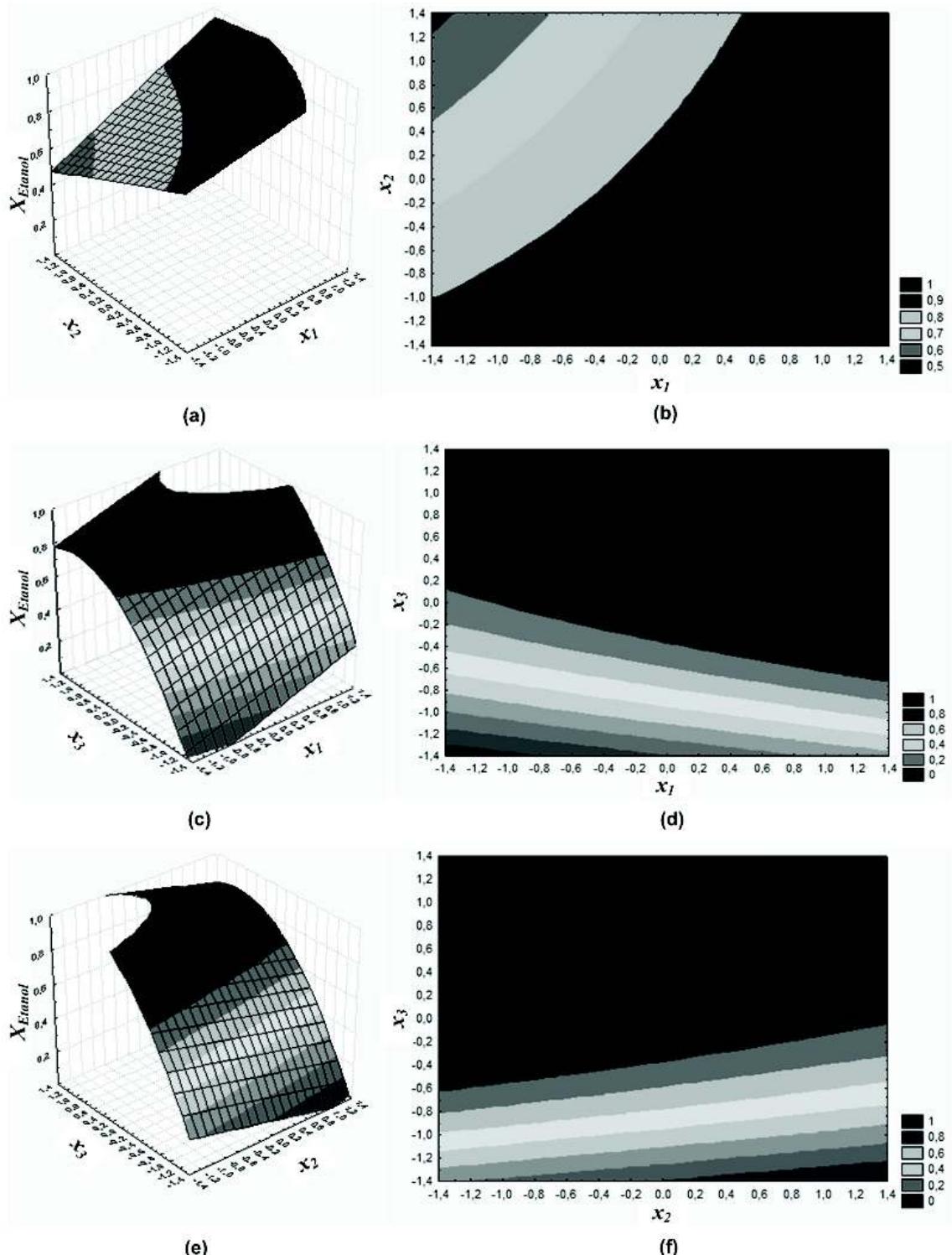


Figura 4.26: Superfícies de resposta e curvas de contorno para $X_{C_2H_5OH}$ para $CeZrO_2$ em função da temperatura e concentração de etanol na alimentação (a) e (b), da temperatura e do tempo de residência (c) e (d) e da concentração de etanol na alimentação e do tempo de residência (e) e (f).

4.3. Planejamento de experimentos

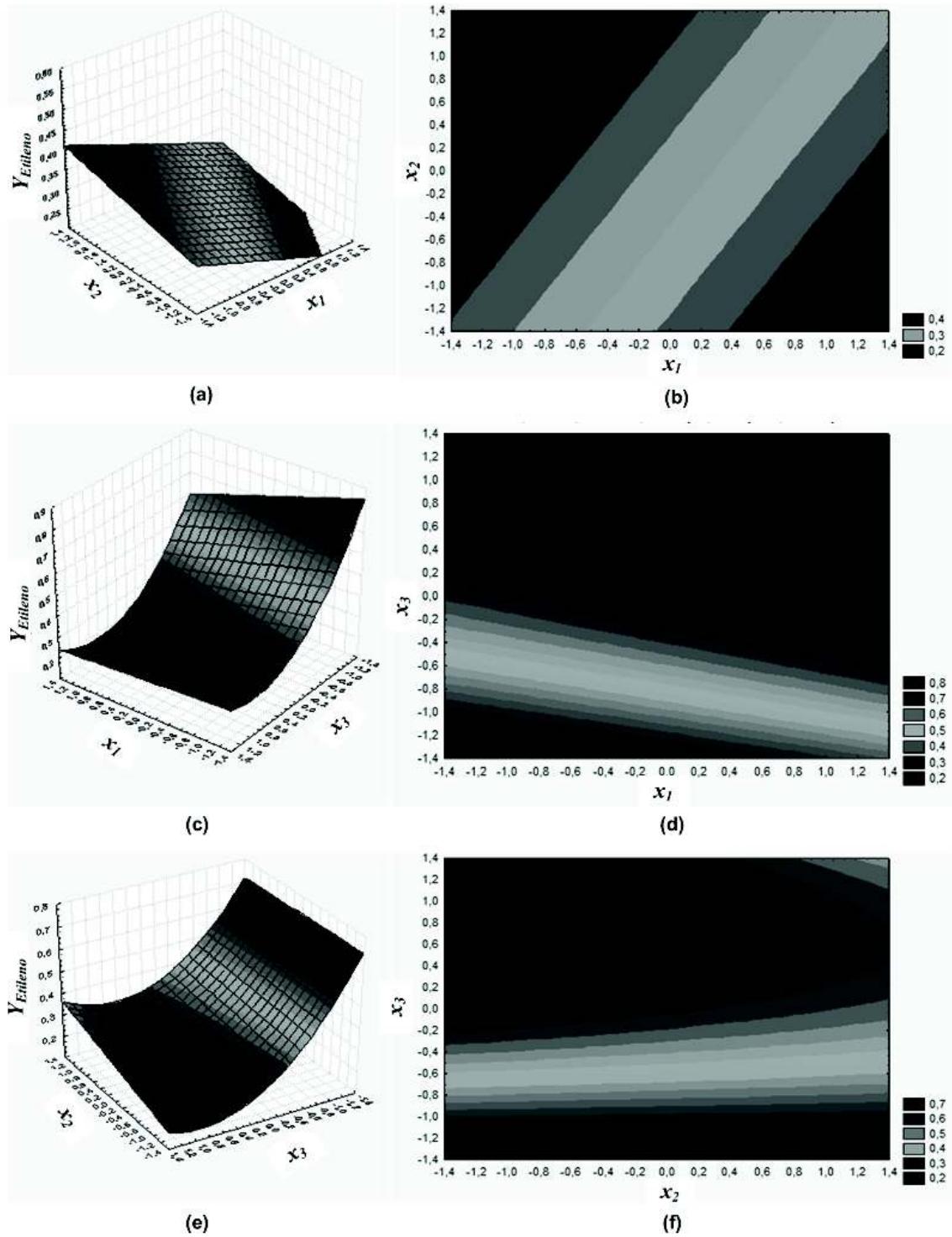


Figura 4.27: Superfícies de resposta e curvas de contorno para $Y_{C_2H_4}$ para $CeZrO_2$ em função da temperatura e concentração de etanol na alimentação (a) e (b), da temperatura e do tempo de residência (c) e (d) e da concentração de etanol na alimentação e do tempo de residência (e) e (f).

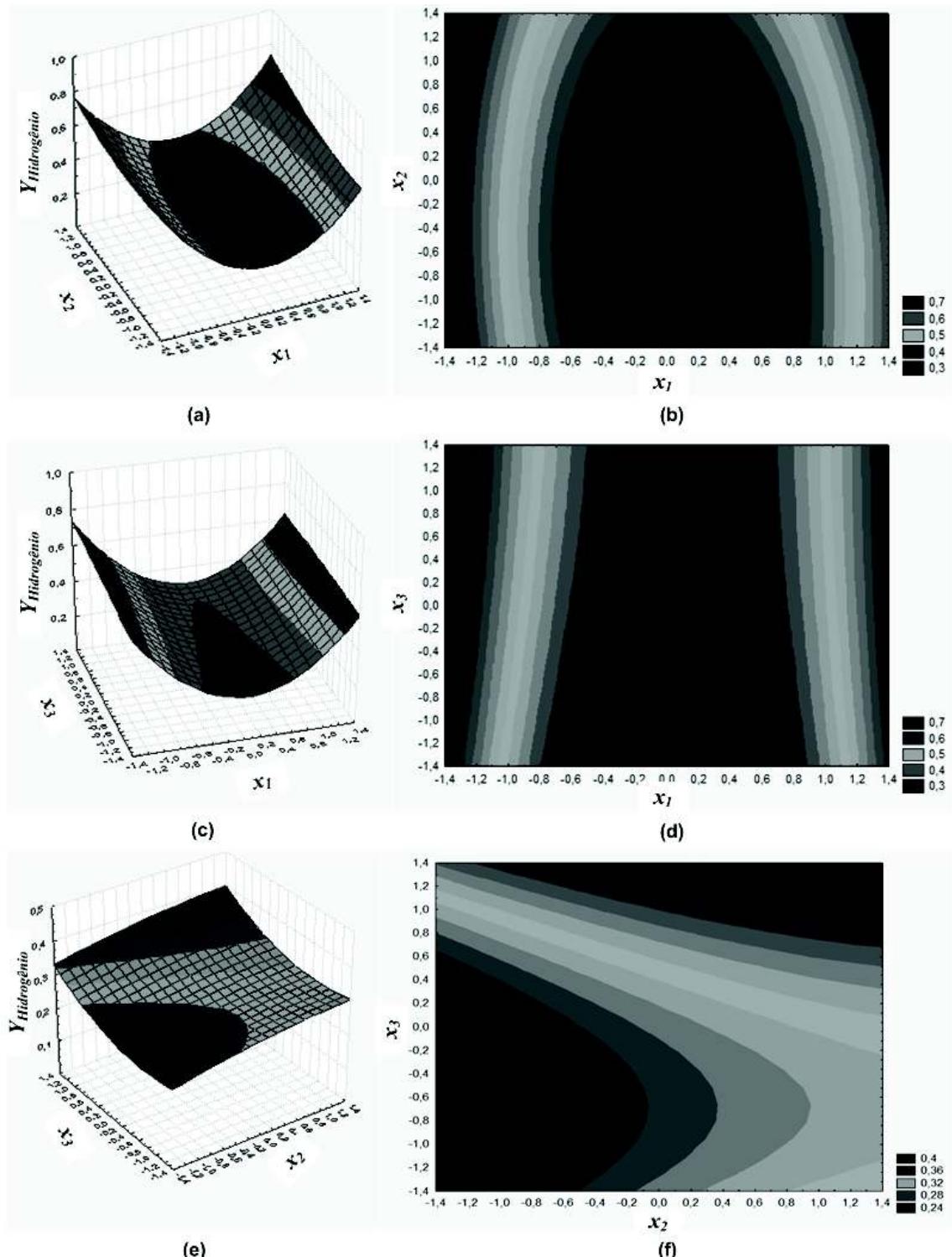


Figura 4.28: Superfícies de resposta e curvas de contorno para Y_{H_2} para $CeZrO_2$ em função da temperatura e concentração de etanol na alimentação (a) e (b), da temperatura e do tempo de residência (c) e (d) e da concentração de etanol na alimentação e do tempo de residência (e) e (f).

4.3. Planejamento de experimentos

Pelas Figuras 4.29, 4.30, 4.31 pode-se observar que os erros de ajustamento se mostram independente e normalmente distribuídos em torno da reta, o que indica normalidade para as respostas $X_{C_2H_5OH}$, $Y_{C_2H_4}$ e Y_{H_2} .

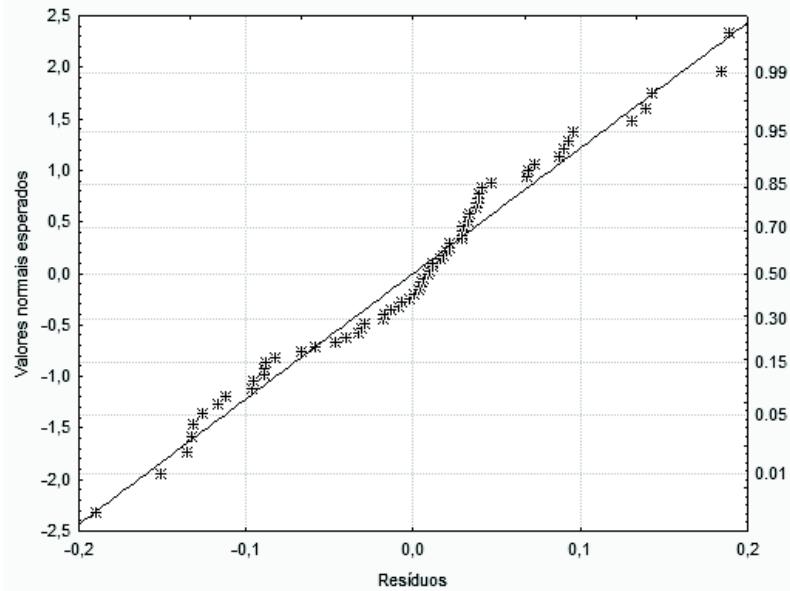


Figura 4.29: Distribuição dos resíduos em torno da reta para a resposta conversão do etanol.

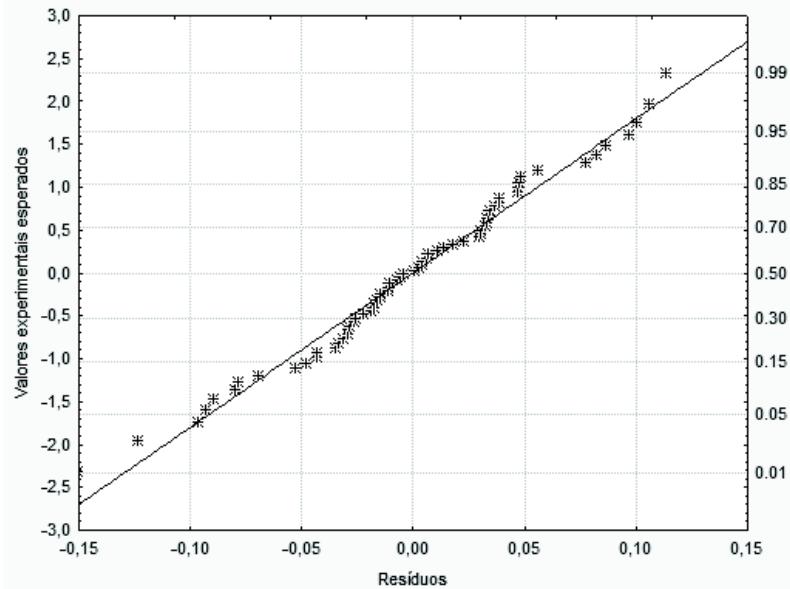


Figura 4.30: Distribuição dos resíduos em torno da reta para a resposta fração molar de etileno.

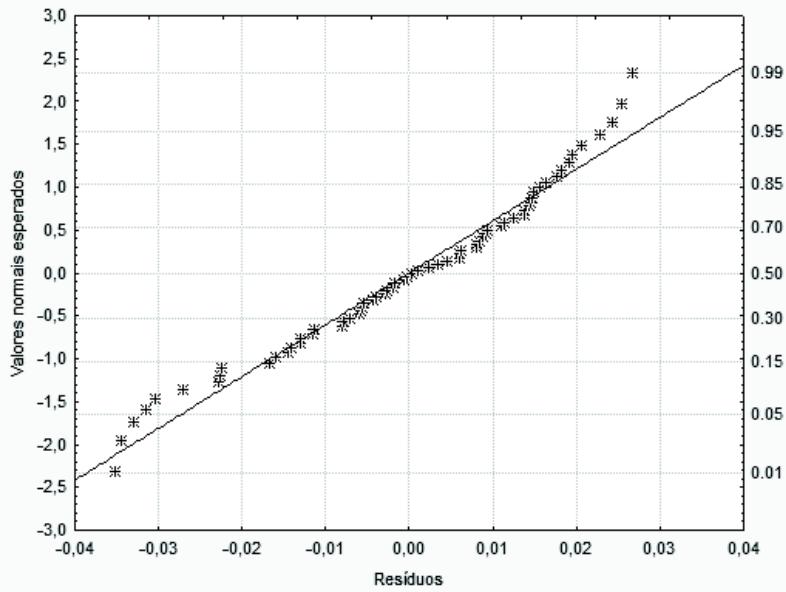


Figura 4.31: Distribuição dos resíduos em torno da reta para a resposta fração molar de hidrogênio.

4.4 Otimização

Os parâmetros operacionais otimizados (temperatura reacional, concentração de etanol na alimentação e tempo de residência no reator) pelo método do gradiente reduzido generalizado (GRG2) acoplado à metodologia de superfície de resposta (MSR) para os dois catalisadores empregados ($\gamma-Al_2O_3$ e $CeZrO_2$) estão descritos na sequência.

4.4.1 $\gamma-Al_2O_3$

Os parâmetros otimizados para $\gamma-Al_2O_3$ estão mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Resultados da otimização pelo método GRG2 para alumina.

Maximizar: $FO = X_{C_2H_5OH} + Y_{C_2H_4}$				
T(K)	$y_{C_2H_5OH,o}$ (%)	W/F (g.s/L)	$X_{C_2H_5OH}$	$Y_{C_2H_4}$
674	34,26	0,758	100%	40%

Utilizando-se a função objetivo agregada, o ponto ótimo indicado na Tabela 4.5 é global e refere-se ao máximo de conversão do etanol e seletividade do etileno. Este ponto ótimo está localizado na menor temperatura reacional empregada (674 K) alimentado-se etanol (34,26 %) com grande diluição e nos maiores tempos de residência, obtendo-se 40% de etileno e conversão total do etanol.

4.4.2 $CeZrO_2$

Os resultados da otimização para $CeZrO_2$ estão indicados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Resultados da otimização pelo método GRG2 para $CeZrO_2$.

Maximizar: $FO = X_{C_2H_5OH} + Y_{C_2H_4}$				
T(K)	$y_{C_2H_5OH,o}$ (%)	W/F (g.s/L)	$X_{C_2H_5OH}$	$Y_{C_2H_4}$
680	34,26	181,74	100%	27,6%

Maximizar: $FO = Y_{C_2H_4}$				
T(K)	$y_{C_2H_5OH,o}$ (%)	W/F (g.s/L)	$X_{C_2H_5OH}$	$Y_{C_2H_4}$
677	34,26	51,1	57,3%	50,0%

Utilizando-se a função objetivo agregada ($FO = X_{C_2H_5OH} + Y_{C_2H_4}$), o ponto ótimo indicado na Tabela 4.6 é global e refere-se ao máximo de conversão do etanol e seletividade do etileno. Este ponto ótimo está localizado em uma baixa temperatura reacional (680 K) alimentado-se etanol (34,26 %) com grande diluição e nos maiores tempos de residência. O ponto ótimo indicado refere-se a conversão total do etanol e a uma seletividade do etileno de aproximadamente 27%.

Entretanto, adotando como função objetivo a maximização da seletividade do etileno ($FO = Y_{C_2H_4}$), a aplicação do algoritmo GRG2, sujeito às mesmas restrições da função objetivo agregada, é possível obter 50 % de etileno. Isso indica um ponto de máximo, com uma conversão baixa de etanol (29%), com a mesma concentração de etanol na alimentação (34,26 %) e no menor tempo de residência do intervalo e temperatura de 673 K.

Observa-se então que dependendo da função objetivo adotada, obtêm-se diferentes pontos ótimos de operação. Logo, a decisão do ponto de operação deve incluir critérios econômicos.

4.5 Cinética

Para o catalisador de alumina foram testados os modelos propostos na literatura (Aquino (2008), Butt et al. (1962) e Yue e Olaofe (1984)) descritos na seção 2.1.3 . Entretanto, nenhum destes modelos cinéticos se ajustaram satisfatoriamente aos dados experimentais obtidos neste trabalho. Isso pode ser explicado pelo uso de diferentes condições operacionais, principalmente pela faixa de temperatura adotada aqui (673 a 773 K), que favorece a produção de etileno, enquanto que nos trabalhos anteriores as temperaturas utilizadas (525 a 623 K) prioriza a formação de éter dietílico.

Os cálculos considerando as reações inversas foram feitos utilizando-se as constantes de equilíbrio calculadas anteriormente, e as frações dos produtos que participam das reações inversas encontradas são da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} . Estas quantidades são insignificantes frente às composições obtidas experimentalmente, e portanto considerou-se todas as reações do sistema como irreversíveis.

4.5. Cinética

A seguir são apresentados os parâmetros cinéticos ajustados para os modelos propostos neste trabalho. Para a $\gamma-Al_2O_3$ a faixa de predição do modelo varia de 673 a 773 K, enquanto que para $CeZrO_2$ esta faixa é de 688 a 773 K.

4.5.1 $\gamma-Al_2O_3$

Os parâmetros cinéticos para o catalisador $\gamma-Al_2O_3$ utilizando-se os modelos MO-1 e MO-3 estão descritos nas Tabelas 4.7 e 4.8. Pela análise dos coeficientes de correlação (R^2) pode-se observar que os modelos propostos apresentaram ajustes satisfatórios ($R^2 \approx 82 - 93\%$).

Modelo 1 (MO-1) - Modelo do tipo Power-Law para $\gamma-Al_2O_3$.

$$r_i = A_0 \exp\left(\frac{-Ea_{ap}}{RT}\right) \cdot C_{C_2H_5OH}^n$$

Tabela 4.7: Parâmetros cinéticos obtidos para MO-1 para o catalisador $\gamma-Al_2O_3$.

$\gamma-Al_2O_3$				
<i>i</i>	<i>A₀</i>	<i>Ea_{ap}</i> (cal/mol)	<i>n</i>	<i>R²</i>
Etanol	9162,5	9302,4	1,09	0,93
Etileno	4,15634E+10	25095,6	1,74	0,85

Modelo 3 (MO-3) - Modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood para $\gamma-Al_2O_3$

$$r_i = \frac{A_0 \exp\left(\frac{-Ea_{ap}}{RT}\right) \cdot C_{C_2H_5OH}^n}{(1 + K_{C_2H_5OH} C_{C_2H_5OH})^m}$$

Tabela 4.8: Parâmetros cinéticos obtidos para MO-3 para o catalisador $\gamma-Al_2O_3$.

$\gamma-Al_2O_3$						
<i>i</i>	<i>A₀</i>	<i>Ea_{ap}</i> (cal/mol)	<i>n</i>	<i>K_{C₂H₅OH}</i>	<i>m</i>	<i>R²</i>
Etanol	8,89526E+8	11532,18	1,71	2,99135E+7	0,56	0,93
Etileno	7,47545E+10	29438,29	1,37		62,2	-1,62

As energias de ativação aparente (Ea_{ap}) para formação do etileno utilizando alumina como catalisador foram de aproximadamente 25 kcal/mol. Este valor está dentro da faixa de Ea_{ap} reportada por outros autores que varia de 14 a 37 kcal/mol (Moura, 1986).

A partir da distribuição dos produtos obtidos durante a reação de desidratação do etanol pode-se inferir que o mecanismo não difere dos já propostos na literatura, pois todos os modelos geram os mesmos produtos. Como outros autores já observaram (El-Katatny et al., 2000), o éter dietílico forma-se em temperaturas mais baixas, enquanto que o etileno é favorecido em temperaturas maiores. À medida que aumenta-se o tempo de residência no reator em uma mesma temperatura, observa-se que a quantidade de éter dietílico diminui sensivelmente, indicando que o éter dietílico decompõe-se em etileno nos maiores tempos de residência.

4.5.2 CeZrO₂

Os parâmetros cinéticos para o catalisador *CeZrO₂* utilizando-se os modelos MO-1, MO-2, MO-4 e MO-5 estão descritos nas Tabelas 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12. Pela análise dos coeficientes de correlação (R^2) pode-se observar que os modelos propostos apresentaram ajustes satisfatórios ($R^2 \approx 84 - 99\%$).

Modelo 1 (MO-1) - Modelo do tipo *Power-Law* para *CeZrO₂*.

$$r_i = A_0 \exp \left(\frac{-Ea_{ap}}{RT} \right) \cdot C_{C_2H_5OH}^n$$

Tabela 4.9: Parâmetros cinéticos obtidos para MO-1 para o catalisador *CeZrO₂*.

<i>CeZrO₂</i>					
<i>i</i>	<i>A₀</i>	<i>Ea_{ap}(cal/mol)</i>	<i>n</i>	<i>R²</i>	
Etanol	5,93747E+6	27149,88	0,31	0,84	
Etileno	8652,5599	19520,4636	0,22	0,99	

Modelo 2 (MO-2) - Modelo do tipo *Power-Law* para *CeZrO₂*

$$r_i = A_0 \exp \left(\frac{-Ea_{ap}}{RT} \right) \cdot C_{C_2H_5OH}^n \cdot C_{H_2}^m \cdot C_{C_2H_4}^l$$

Tabela 4.10: Parâmetros cinéticos obtidos para MO-2 para o catalisador *CeZrO₂*.

<i>i</i>	<i>A₀</i>	<i>Ea_{ap} (cal/mol)</i>	<i>n</i>	<i>m</i>	<i>l</i>	<i>R²</i>
Etanol	14920,05	18566,19	0,365	-0,0948	0,04436	0,917

Modelo 4 (MO-4) - Modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood para *CeZrO₂*

$$r_i = \frac{A_0 \exp \left(\frac{-Ea_{ap}}{RT} \right) \cdot C_{C_2H_5OH}^n}{(1 + K_{C_2H_5OH} C_{C_2H_5OH} + K_{H_2} C_{H_2})^m}$$

Tabela 4.11: Parâmetros cinéticos obtidos para MO-4 para o catalisador *CeZrO₂*.

<i>i</i>	<i>A₀</i>	<i>Ea_{ap}(cal/mol)</i>	<i>K_{C₂H₅OH}</i>	<i>K_{H₂}</i>	<i>R²</i>
Etanol	4,640163E+18	1,629191E+4	5,413060E+8	2,918708E+13	0,88

Modelo 5 (MO-5) - Modelo do tipo Langmuir-Hinshelwood para *CeZrO₂*

Tabela 4.12: Parâmetros cinéticos obtidos para MO-5 para o catalisador $CeZrO_2$.

i	A_0	$Ea_{ap}(\text{cal/mol})$	n	$K_{C_2H_5OH}$	R^2
Etanol	6,1234E+7	29414,73823	0,426	36,7438	0,87

$$r_i = \frac{A_0 \exp\left(\frac{-Ea_{ap}}{RT}\right) \cdot C_{C_2H_5OH}^n}{1 + K_{C_2H_5OH} C_{C_2H_5OH}}$$

A formação de etileno utilizando óxido misto de cério zircônio, um catalisador reportado na literatura como ativo para reações de reforma está esquematizada nas Figuras 4.32 e 4.33, (Lima et al., 2009). A Figura 4.32 mostra a ativação do etanol ao passar pela superfície do óxido, dando origem ao intermediário etóxido ($CH_3CH_2^-$). Na Figura 4.33 é mostrada a formação de espécies acetato a partir do intermediário etóxido. Segundo (Lima et al., 2009), essa rota deve-se a baixa redução do $CeZrO_2$. Assim a densidade de (O^*) disponíveis para reação deve ser alto. Dessa forma, a produção de etileno a partir do etanol em catalisador de $CeZrO_2$ dá-se por meio de uma reação de desidrogenação, e não pela desidratação como observado para o catalisador de Al_2O_3 e outros mencionados na literatura. Isso pode ser verificado nos testes catalíticos pela formação simultânea de etileno e hidrogênio, concordando com o observado experimentalmente neste trabalho, quando tem-se baixos tempos de residência observa-se uma alta formação de etileno. À medida que aumenta-se o tempo de residência observa-se uma diminuição na formação de etileno e um aumento na formação de hidrogênio e de outras espécies (metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono e oxigênio), provavelmente devido a decomposição do etanol em moléculas mais estáveis.

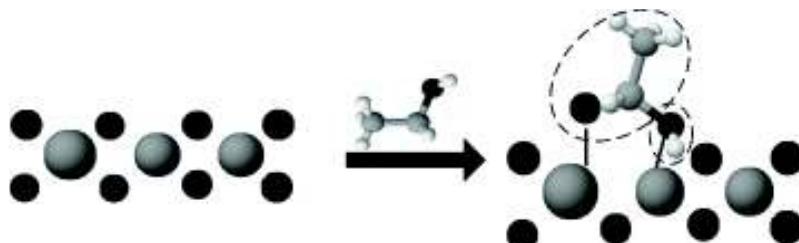
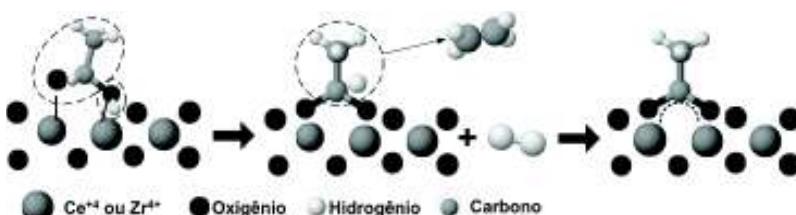
Figura 4.32: Ativação do etanol em Ce^{+4} pela formação do etóxido.

Figura 4.33: Transformação do etóxido em espécies acetato pela superfície de oxigênio.

4.5. Cinética

Análises termogravimétricas (Figura 4.34) das amostras usadas não revelaram grande acúmulo de carbono (perda de massa em torno de 2% após 8 horas de reação). Isso indica que os catalisadores foram estáveis.

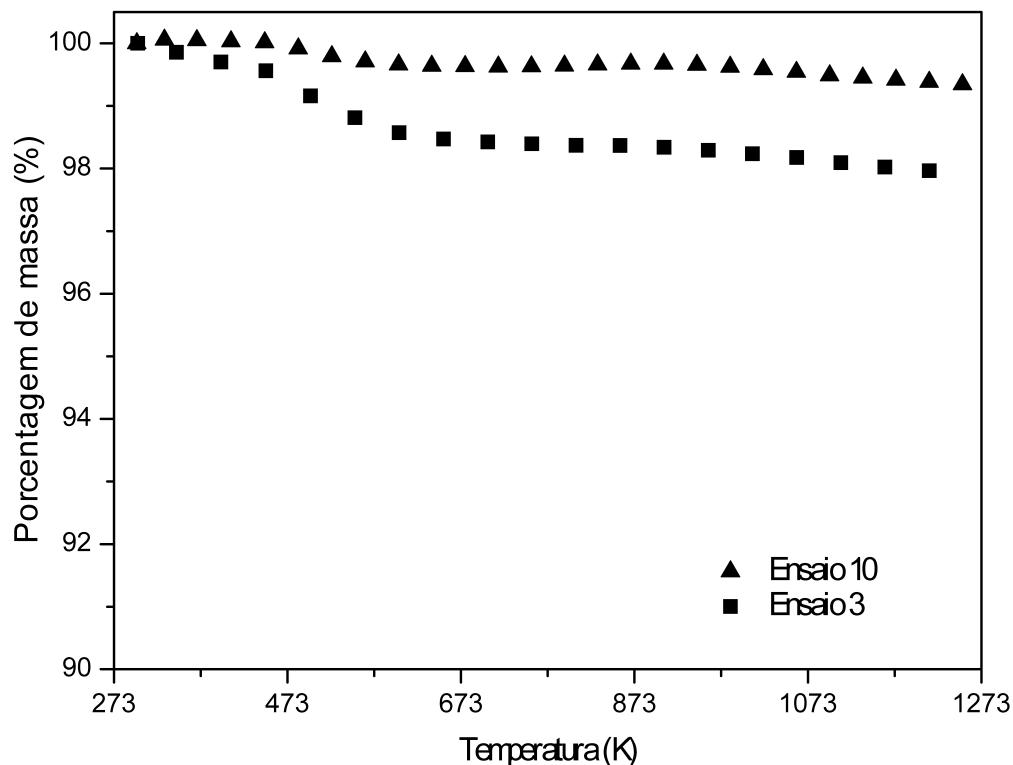


Figura 4.34: Análise termogravimétrica para o catalisador de $CeZrO_2$ após 8 horas de reação. Ensaio 3: 688 K, 68% de etanol na alimentação. Ensaio 10: 723 K, 54% de etanol na alimentação

Capítulo 5

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1 Conclusões

A produção de etileno a partir do etanol é altamente favorável no Brasil dado o baixo custo de produção do etanol. Dentro desse cenário favorável e aliado às questões ambientais, o estudo da produção de etileno a partir do etanol foi feito utilizando-se Al_2O_3 e $CeZrO_2$.

As conclusões da análise termodinâmica estão descritas na sequência.

O funcional híbrido B3LYP juntamente com a base 6-31G+ mostrou-se desfavorável na predição do estado de equilíbrio. Os resultados obtidos pelo método *ab initio* pós Hartree-Fock G2 foram validados com a proximidade dos resultados obtidos a partir de valores experimentais no estado padrão em toda a faixa de temperatura analisada. Esse resultado está de acordo com o esperado, já que a teoria *Gaussian 2* é uma das mais eficientes na predição de dados termoquímicos (Foresman e Frisch, 1993).

A melhoria dos resultados dos métodos quânticos pela aplicação de um alto nível de teoria (G2) teve como consequência o aumento do custo computacional. Entretanto, pela validação do método G2 com os resultados obtidos a partir de valores experimentais no estado padrão, pode-se ampliar a aplicação deste método para predição de espectros na região do infravermelho para determinação de possíveis intermediários na reação e calcular o caminho de menor energia para a reação, dentre outras aplicações.

A produção de etileno a partir do etanol é termodinamicamente favorável em temperaturas superiores a 473 K para os casos 1 e 2. À medida que aumenta-se o número de reações consideradas na análise termodinâmica do sistema (Caso 3), a produção de H_2 torna-se mais favorável em detrimento da formação de C_2H_4 . Tal fato, pode ser elucidado pela maior estabilidade da molécula de H_2 frente a molécula de C_2H_4 , o que termodinamicamente favorece a produção de H_2 .

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Do ponto de vista termodinâmico, a adição de pequenas quantidades de água não afeta significativamente o equilíbrio dos casos estudados aqui. Isso contribui significativamente para a economia do processo como um todo, já que uma parcela grande dos custos para obtenção do etileno a partir do etanol está diretamente relacionada a necessidade de utilizar etanol puro.

Através da aplicação do planejamento experimental foi possível verificar como a temperatura, a concentração de etanol na alimentação e o tempo de residência no reator influenciam a produção de etileno. Todas as variáveis analisadas influenciam de maneira significativa na conversão e seletividade do etileno. As funções ajuste apresentaram boa concordância com os dados experimentais e a análise dos resíduos indicaram normalidade para as respostas $X_{C_2H_5OH}$ e $S_{C_2H_4}$.

A metodologia de superfície de resposta (MSR) acoplada a técnica de otimização do gradiente generalizado reduzido (GRG) foi eficaz para otimização dos parâmetros operacionais (temperatura, concentração de etanol na alimentação e tempo de residência). A utilização de funções objetivos agregadas (AOF) permitiram encontrar os pontos ótimos que maximizam a conversão do etanol e a seletividade do etileno. Para a Al_2O_3 , este ponto ótimo está localizado na menor temperatura reacional empregada (674 K) alimentando-se etanol (34,26 %) com grande diluição e nos maiores tempos de residência, obtendo-se 40% de etileno e conversão total do etanol. Para o $CeZrO_2$ este ponto ótimo está localizado em uma baixa temperatura reacional (680 K) alimentado-se etanol (34,26 %) com grande diluição e nos maiores tempos de residência. O ponto ótimo indicado refere-se a conversão total do etanol e a uma seletividade do etileno de aproximadamente 27%. Entretanto, para o $CeZrO_2$, adotando como função objetivo a maximização da seletividade do etileno ($FO = S_{C_2H_4}$), a aplicação do algoritmo GRG2, sujeito às mesmas restrições da função objetivo agregada, é possível obter 50,0 % de etileno. Isso indica um ponto de máximo, com uma conversão baixa de etanol (29%), com a mesma concentração de etanol na alimentação e menor tempo de residência do intervalo e temperatura.

O $CeZrO_2$ mostrou-se mais seletivo à produção de etileno, além de uma expressiva formação de hidrogênio. Vê-se então grandes vantagens econômicas, pois diminui-se os gastos energéticos e produz-se produtos de alto valor agregado (C_2H_4 e H_2), enquanto que o catalisador comercialmente utilizado (alumina) produz etileno e uma grande quantidade de água, o que não é conveniente do ponto de vista industrial.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuros

As sugestões para trabalhos futuros são:

- Analisar o efeito da presença de H_2O na alimentação experimentalmente.

- Preparação de catalisadores de $CeZrO_2$ variando-se a relação Ce/Zr de forma a encontrar a composição na qual pode-se obter alta conversão do etanol e alta seletividade de etileno.
- Realizar testes catalíticos de longa duração.
- Analisar termodinamicamente o sistema heterogêneo e verificar o efeito formação de coque em função da temperatura.
- Proposição dos mecanismos reacionais utilizando-se métodos quânticos (coordenada intrínseca da reação -IRC).
- Proposição de um modelo fenomenológico do reator e do sistema de separação. Otimizar a planta química proposta.
- Analisar economicamente a produção de etileno a partir do etanol, utilizando-se os dois catalisadores utilizados Al_2O_3 e $CeZrO_2$.

Referências Bibliográficas

- AQUINO, A. D. **Desidratação catalítica do etanol a éter etílico e etileno em alumina.** 1989. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia de Campinas, Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1989. Disponível em: <http://libdigi.unicamp.br/document/?code=vtls000085816>. Acesso em: 15 set. 2008.
- ARAÚJO, E. C. C. **Contribuição ao estudo da desidratação catalítica do etanol a éter etílico.** 1986. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.
- ARENAMNART, S.; TRAKARNPRUK, W. Ethanol conversion to ethylene using metal-modernite catalysts. **International Journal of Applied Science and Engineering**, v. 4, p. 21-32, 2006.
- ASSAF, J. M. **Contribuição ao estudo da preparação e caracterização de aluminas catalíticas.** 1985. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da USP, Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1985.
- ÁVILA NETO, C. N. **Análise termodinâmica das reformas do metano (oxidativa e autotérmica), do etanol e do nafta.** 2009. 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009.
- BECKE, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. **J. Chem. Phys.**, v. 98, p. 1372-1377, 1993.
- BOZO, C.; GUILHAUME, N.; GARBOWSKI, E.; PRIMET, M. Combustion of methane on $CeO_2 - ZrO_2$ based catalysts. **Catalysis Today**, v.59, p. 33-45, 2000.
- BUENO, J. M. C. **Contribuição ao estudo da preparação e caracterização de aluminas para desidratação do etanol.** 1982. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica de São Paulo, Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1982.
- BUTT, J. B.; BLISS, H. e WALKER, C. A. Rates of reaction in a recycling system - Dehydration of ethanol and diethyl ether over alumina. **AIChE J.**, v.8, p. 42-47, 1962.
- SRI CONSULTING. Process Economics Program. **Chemicals from ethanol.** California, 2007. 204 p. Relatório n. 235.
- CHEN, G., LI, S.; JIAO, F.; YUAN, Q. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over $TiO_2/\gamma-Al_2O_3$ catalysts in microchannel reactors. **Catalysis Today**, v. 125, p. 111-119, March 2007.

DOHEIM, M.M.; HANAFY, S.A.; EL-SHOBAKY, G.A. Catalytic conversion of ethanol and isopropanol over the Mn_2O_3/Al_2O_3 system doped with Na₂O. **Materials Letters**, v. 55, p. 304-311, 2002.

EL-KATATNY, E.; HALAWY, S. A.; MOHAMED, M. A., ZAKI, M. I. Recovery of ethene-selective FeO_x/Al_2O_3 ethanol dehydration catalyst from industrial chemical wastes. **Applied Catalysis A: General**, v. 199, p. 83-93, May 2000.

ETHYLENE. **SRI Consulting**, Oct. 1991. Disponível em: http://www.sriconsulting.com/PEP/Public/Reports/Phase_89/RP029E/. Acesso em: 02 Out. 2008.

ETHYLENE by nonconventional processes. **SRI Consulting**, Aug. 1998. Disponível em: http://www.sriconsulting.com/PEP/Public/Reports/Phase_94/RP029F/RP029F.html. Acesso em: 02 Out. 2008.

ETHYLENE plant enhancement. **SRI Consulting**, Apr. 2001. Disponível em: http://www.sriconsulting.com/PEP/Public/Reports/Phase_98/RP029G/. Acesso em: 02 Out. 2008.

FATSIKOSTAS, A. N.; VERYKIOS, X. E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 225, p. 439-453, 2004.

FAIRBANKS, M.; M.A.S.R. Polietileno retorna à Era do álcool. **Plástico Moderno**, n° 394, ago. 2007. Disponível em:<http://www.plastico.com.br/revista/pm394/noticias2.html>. Acesso em: 10 dez. 2008.

FEILCHENFELD, H. Dehydration of ethyl alcohol over alumina. **Industrial and Engineering Chemistry**, p. 855-857, April 1953.

FENG, X.; HARRISON, N. M. Electronic structure of $CaCuO_2$ from the B3LYP hybrid density functional. **Physical Review B**, v. 69, p. 132502-1 - 132502-4, 20014.

FERRIN, P.; SIMONETTI, D.; KANDOI, S.; KUNKES, E.; DUMESIC, J. A.; NORSKOV, J. K.; MAVRIKAKIS, M. Modeling ethanol decomposition on transition metals: a combined application of scaling and Bronsted-Evans-Polanyi relations. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, p. 5809-5815, 2009.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2002. 892 p.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, E. **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods**. Pittsburgh: Gaussian, Inc, 1993. 302 p.

GOLAY, S.; KIWI-MINSKER, L.; DOEPFER, R.; RENKEN, A. Influence of catalyst acid/base properties on the catalytic ethanol dehydration under steady state and dynamic conditions. In situ surface and gas-phase analysis. **Chemical Engineering Science**, v.54, p. 3593-3598, 1999.

GOLAY, S.; DOEPFER, R.; RENKEN, A. In-Situ characterization of the surface intermediates for the ethanol dehydration reaction over γ -alumina under dynamic conditions. **Applied Catalysis A: General**, v. 172, p. 97-106, March 1998.

GOTWALS JR., R. R.; SENDLINGER, S. C. **A Chemistry Educator's Guide to Molecular Modeling**. 2007. Disponível em: <http://chemistry.ncssm.edu/book/>. Acesso em: 25 jan. 2010.

GURSAHANI, K.I.; ALCALÁ, R.; CORTRIGHT, R. D.; DUMESIC, J. A. Reactions kinetics measurementes and analysis of reaction pathways for conversions of acetic acid, ethanol, and ethyl acetate over silica-supported Pt. **Applied Catalysis A: General**, v. 222, p. 369-392, 2001.

HERMAN, R. G. **Catalytic Conversions of Synthesis Gas and Alcohols to Chemicals**. New York: Plenum Press, 1984. 475 p.

HIMMELBLAU, D. M. **Engenharia Química Princípios e Cálculos**. Rio de Janeiro: Prentice-Hall do Brasil Ltda, 1998. 592 p.

HORI, C. E.; PERMANA, H.; SIMON NG, K. Y.; BRENNER, A.; MORE, K.; RAHMOELLER, K. M.; BELTON, D. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed $CeO_2 - ZrO_2$ system. **Applied Catalysis B: Environmental**. n. 16, p. 105-117, 1998.

KALID, R. A. **Otimização de Processos**. Salvador: UFBA, 2004. 181 p. Apostila.

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; GRAZIANI, M. Use of CeO_2 -based oxides in the three-way catalysis. **Catalysis Today**, v. 50, p. 285-298, 1999.

KONDO, J. N.; ITO, K.; YODA, E.; WAKABAYASHI, F.; DOMEN, K. An ethoxy intermediate in ethanol dehydration on Bronsted acid sites in zeolite. **J. Phys. Chem. B.**, v. 109, p. 10969-10972, April 2005.

LEACH, A. R. **Molecular Modelling. Principles and Applications**. 2.ed. London: Prentice Hall, 2001. 744 p.

LI, J.; KAZAKOV, A.; DRYER, F. L. Experimental and numerical studies of ethanol decomposition reactions. **J. Phys. Chem. A**, v. 108, p. 7671-7680, 2004.

LIMA, A. M., SILVA, L. C.; ASSIS, A. J. Otimização da produção de hidrogênio pela reforma do metano em reatores com membrana. **Horizonte Científico**, v. 1, n. 8, 2008.

LIMA, S. M.; SILVA, A. M.; GRAHAM, U. M.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over $CeZrO_2$ and $Pt/CeZrO_2$ catalyst: Reaction mechanism and deactivation. **Applied Catalysis A: General**, v. 352, p. 95 - 113. 2009.

MACHADO, N. R. C. F.; CALSAVARA, V.; ASTRATH, N. G. C.; MEDINA NETO, A.; BAESSO, M. L. Hydrocarbons from ethanol using [Fe,Al]ZSM-5 zeolites obtained by direct synthesis. **Applied Catalysis A: General**, v. 311, p. 193-198, July 2000.

MARIÑO, F. J. et al. Hydrogen from steam reforming of ethanol. Characterization and performance of Cooper-Nickel supported catalysts. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 23, p. 1095-1101, 1998.

MARIÑO, F. J.; BOVERI, M.; BARONETTI, G.; LABORDE, M. Hydrogen production from steam reforming of bioethanol using $Cu/Ni/K/\gamma-Al_2O_3$ catalysts. Effect of Ni. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 26, p. 665-668, 2001.

MAS, V.; KIPREOS, R.; AMADEO, N.; LABORDE, M. Thermodynamic analysis of ethanol/water system with the stoichiometric method. International Journal Hydrogen Energy, v. 31, p. 21-28, 2006.

MEDEIROS, D.W.O.; SILVA, G. M. L. L.; KYOTOKU, G. B. C.; BANDEIRA, L. F. M. **Processo de produção de bioetanol a partir de biomassa**. 2008. 103 f. Monografia (Especialização em Engenharia de Processamento do Petróleo) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

MONTGOMERY, D.C. **Design and Analysis of Experiments**. New York, NY. John Wiley & Sons, 2001.

MORGON, N. H.; COUTINHO, K. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. 1.ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007. 539 p.

MOURA, L. F. **Contribuição ao estudo da cinética da desidratação catalítica do etanol**. 1986. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1986.

PARK, J.; ZHU, R. S.; LIN, M. C. Thermal decomposition of ethanol. I. *Ab initio* molecular orbital/ Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus prediction of rate constant and product branching ratios. **Journal of Chemical Physics**, v. 117, n.7, p. 3224-3231, 2002.

PASSOS, F. B.; OLIVEIRA, E. R.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. Partial oxidation of methane to synthesis gas on $Pt/Ce_xZr_{1-x}O_2$ catalysts: the effect of the support reducibility and of the metal dispersion on the stability of the catalysts. **Catalysis Today**, v. 101, p. 23-30, 2005.

PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; KIERON, B. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **J. Chem. Chem. Phys.** v. 105, p. 9982-9985, 1996.

PETROBRAS. United States Patent nº 4232179. BARROCAS, Helcio V.V., SILVA, Joao M. B. de C., ASSIS, Ruy C. de. **Process for preparing ethene**. 9/08/1978. 4/11/1980. Disponível em: <http://www.freepatentsonline.com/4232179.html>. Acesso em: 20 set. 2008.

PINTO, J. C.; LAGE, P. L. C. **Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 316 p.

PRTUGAL JUNIOR, U. L. **Contribuição ao estudo cinético da desidratação catalítica do etanol sobre alumina comercial**. 1989. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1989.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E. **The properties of gases & liquids**. 4 ed. New York: McGraw-Hill, 1987. 742 p.

REIS, M. H. M. **Desenvolvimento de modelagens de não equilíbrio para caracterização e aplicação em simulação de colunas de destilação complexas**. 2006. 280 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

RODRIGUES, C.A. **Petroquímica: Perspectivas de Reestruturação.** Disponível em:
http://www.soeconomia.com.br/index.php?option=com_content&task=view&id=118&Itemid=113. Acesso em: 01 out. 2008.

RODRIGUES,M.I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos.**Uma estratégia sequencial de planejamentos. Campinas: Casa do Pão Editora, 2005. 326 p.

ROMERO, T. Etanol global: Brasil será referência em estudo para uso mundial do etanol. **Inovação Tecnológica**, 23 jul. 2009. Disponível em: <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=etanol-global-brasil-referencia-estudo-uso-mundial-etanol&id=010115090723>. Acesso em: 14 out. 2009.

SANDLER,S.I. Quantum mechanics: a new tool for engineering thermodynamics. **Fluid Phase Equilibr.**, v.210, p. 147-160, 2003.

SILVA, A. M.; PINHEIRO, M. S. F.; FREITAS, N. E. **Guia Para Normalização de Trabalhos Técnico-científicos:** Projetos de Pesquisa, Monografias, Dissertações, Teses. 4 ed. Uberlândia:EDUFU, 2004. 157 p.

SILVA, A. L.; MALFATTI, C. F.; MÜLLER, I. L. Thermodynamic analysis of ethanol steam reforming using Gibbs energy minimization method: A detailed study of the conditions of carbon deposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, p. 4321-4330, 2009.

SILVÉRIO, C. A. N.; OLIVEIRA, C. A. N.; JOÃO, R. R.; HASHIZUME, T. K. C. **Obtenção de produtos petroquímicos a partir do etanol.** 2008. 99 f. Monografia (Especialização em Engenharia de Processamento do Petróleo) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000. 697 p.

SOLVER - Excel Solver, Optimization Software, Monte Carlo Simulation - Frontline Systems. Disponível em: <http://www.solver.com/index.html>. Acesso em: 04 jan. 2010.

SUÁREZ, L. M. C. **Introducción a la catálisis heterogénea.** Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 2002. 434 p.

TAKAHARA, I.; SAITO, M.; INABA, M.; MURATA, K. Dehydration of ethanol into ethylene over solid catalysts. **Catalysis Letters**, v. 105, p. 249-252, 2005.

VARISLI, D.; DOGU, T.; DOGU, G. Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 5349-5352, 2007.

WANG, W.; WANG, Y. Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 33, p. 5035-5044, 2008.

Wikipédia. Multiobjective optimization. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Multiobjective_optimization. Acesso em 02 jan. 2010.

Wikipédia. Quantum chemistry composite methods. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_chemistry_composite_methods#Gaussian-2_.28G2.29. Acesso em 20 jan. 2010.

XU, X.; De ALMEIDA, C.P.; ANTAL Jr., M.J. Mechanism and kinetics of the acid-catalyzed formation of ethene and diethyl ether from ethanol in supercritical water. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 30, p. 1479-1485, 1991.

YUE, P. L.; OLAOFE, O. Kinetic analysis of the catalytic dehydration of alcohols over zeolites. **Chem. Eng. Res. Des.**, v. 62, p. 81 - 91, 1984.

ZHANG, X.; WANG, R.; YANG, X.; ZHANG, F. Comparison of four catalysts in the catlytic dehydration of ethanol to ethylene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, p. 210-215, 2008.

Apêndice A

Rotina computacional para o cálculo das composições de equilíbrio pelo método das constantes de equilíbrio

```
////////////////////////////////////////////////////////////////////////  
//CALCULO DA COMPOSICAO DE EQUILIBRIO ATRAVES DAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO A PARTIR  
DE DADOS EXPERIMENTAIS NO ESTADO PADRAO PARA O CASO 3  
////////////////////////////////////////////////////////////////////////  
  
////////////////////////////////////////////////////////////////////////  
// Implementado por: Alice M. de Lima em 02.04.2009  
////////////////////////////////////////////////////////////////////////  
  
clear;  
clc;  
mode(-1);  
  
R=8.31451;  
Po=1;  
To=298.15;  
  
for i=1:8  
  
//1.ETANOL  
if i==1 then  
    A(i)=9.014E0;  
    B(i)=2.141E-1;  
    C(i)=-8.390E-5;  
    D(i)=1.373E-9;  
    Ho(i)=-2.350E5;  
    Go(i)=-1.684E5;  
//2.AGUA  
elseif i==2 then  
    A(i)=3.224E1;  
    B(i)=1.924E-3;  
    C(i)=1.055E-5;  
    D(i)=-3.485E-9;  
    Ho(i)=-2.420E5;  
    Go(i)=-2.288E5;  
//3.ETILENO  
elseif i==3 then  
    A(i)=3.806E0;  
    B(i)=1.566E-1;  
    C(i)=-8.348E-5;  
    D(i)=1.755E-8;  
    Ho(i)=5.324E4;  
    Go(i)=6.816E4;
```

```

//4.ACETALDEIDO
elseif i==4 then
A(i)=7.716;
B(i)=1.823E-1;
C(i)=-1.007E-4;
D(i)=2.380E-8;
Ho(i)=-1.644E5;
Go(i)=-1.334E5;
//5. ÉTER DIETÍLICO
elseif i==5 then
A(i)=2.142E1;
B(i)=3.359E-1;
C(i)=-1.035E-4;
D(i)=-9.357E-9;
Ho(i)=-2.524E5;
Go(i)=-1.224E5;
//6. DIOXIDO DE CARBONO
elseif i==6 then
A(i)=1.98E1;
B(i)=7.344E-2;
C(i)=-5.602E-5;
D(i)=1.715E-8;
Ho(i)=-3.938E5;
Go(i)=-3.946E5;
//7. HIDROGÊNIO
elseif i==7 then
A(i)=2.714E1;
B(i)=9.274E-3;
C(i)=-1.381E-5;
D(i)=7.645E-9;
Ho(i)=0.0;
Go(i)=0.0;
//8. MONOXIDO DE CARBONO
elseif i==8 then
A(i)=3.087E1;
B(i)=-1.285E-2;
C(i)=2.789E-5;
D(i)=-1.272E-8;
Ho(i)=-1.106E5;
Go(i)=-1.374E5;

end
end

for j=1:5
//REACAO 1 : C2H5OH --> C2H4 + H2O
if j==1 then
deltaA(j)=A(3)+A(2)-A(1);
deltaB(j)=B(3)+B(2)-B(1);
deltaC(j)=C(3)+C(2)-C(1);
deltaD(j)=D(3)+D(2)-D(1);
deltaHo(j)=Ho(3)+Ho(2)-Ho(1);
deltaGo(j)=Go(3)+Go(2)-Go(1);

//REACAO 2 : C2H5OH --> C2H4O + H2
elseif j==2 then
deltaA(j)=A(4)+A(7)-A(1);
deltaB(j)=B(4)+B(7)-B(1);

```

```

deltaC(j)=C(4)+C(7)-C(1);
deltaD(j)=D(4)+D(7)-D(1);
deltaHo(j)=Ho(4)+Ho(7)-Ho(1);
deltaGo(j)=Go(4)+Go(7)-Go(1);

//REACAO 3 : 2 C2H5OH --> C4H10O + H2O
elseif j==3 then
  deltaA(j)=A(5)+A(2)-2*A(1);
  deltaB(j)=B(5)+B(2)-2*B(1);
  deltaC(j)=C(5)+C(2)-2*C(1);
  deltaD(j)=D(5)+D(2)-2*D(1);
  deltaHo(j)=Ho(5)+Ho(2)-2*Ho(1);
  deltaGo(j)=Go(5)+Go(2)-2*Go(1);

//REACAO 4 : C2H5OH + H2O --> 2 CO + 4 H2
elseif j==4 then
  deltaA(j)=2*A(8)+4*A(7)-A(1)-A(2);
  deltaB(j)=2*B(8)+4*B(7)-B(1)-B(2);
  deltaC(j)=2*C(8)+4*C(7)-C(1)-C(2);
  deltaD(j)=2*D(8)+4*D(7)-D(1)-D(2);
  deltaHo(j)=2*Ho(8)+4*Ho(7)-Ho(1)-Ho(2);
  deltaGo(j)=2*Go(8)+4*Go(7)-Go(1)-Go(2);

//REACAO 5 : 2 CO + 2 H2O --> 2 CO2 + 2 H2
elseif j==5 then
  deltaA(j)=2*A(6)+2*A(7)-2*A(8)-2*A(2);
  deltaB(j)=2*B(6)+2*B(7)-2*B(8)-2*B(2);
  deltaC(j)=2*C(6)+2*C(7)-2*C(8)-2*C(2);
  deltaD(j)=2*D(6)+2*D(7)-2*D(8)-2*D(2);
  deltaHo(j)=2*Ho(6)+2*Ho(7)-2*Ho(8)-2*Ho(2);
  deltaGo(j)=2*Go(6)+2*Go(7)-2*Go(8)-2*Go(2);

end

//*****
// DEFINICAO DA FUNCAO
//*****
function [f]=fun(x,n1,n2,P,Po)
  f(1)=K(1)-x(1)*(n2+x(1)+x(3)-x(4)-2*x(5))*Po/((n1+n2+x(1)+x(2)+4*x(4))*(n1-x(1)-x(2)-2*x(3)-x(4))*P);
  f(2)=K(2)-x(2)*(x(2)+4*x(4)+2*x(5))*Po/((n1+n2+x(1)+x(2)+4*x(4))*(n1-x(1)-x(2)-2*x(3)-x(4))*P);
  f(3)=K(3)-x(3)*(n2+x(1)+x(3)-x(4)-2*x(5))/(n1-x(1)-x(2)-2*x(3)-x(4))^2;
  f(4)=K(4)-(2*x(4)-2*x(5))^2*(x(2)+4*x(4)+2*x(5))^4*Po^4/((n1+n2+x(1)+x(2)+4*x(4))^4*(n1-x(1)-x(2)-2*x(3)-x(4)-2*x(5))*P^4);
  f(5)=K(5)-4*x(5)^2*(x(2)+4*x(4)+2*x(5))^2/((2*x(4)-2*x(5))^2*(n2+x(1)+x(3)-x(4)-2*x(5))^2);
endfunction

//*****
// ANALISE
//*****
Tf=600.0+273.15;
Ti=150.0+273.15;

x0(:,1)=[0.8646033
          0.0003265

```

```

0.0136575
0.0871442
0.0870416];

for ii=1:(abs(Tf-Ti)+1)
    T=Ti-1+ii;
    TT(ii)=T;
    TC(ii)=T-273.15;
    TCC(ii)=1/T;
    P=1.01325;
    n1=1.0;
    n2=0.15;

for k=1:5 do
    Int1(k)=- (deltaA(k)/R)*(log(To)-log(TT(ii)))+(deltaB(k)/R)*(TT(ii)-To)
    +(deltaC(k)/(2*R))*(TT(ii)^2-To^2)+(deltaD(k)/(3*R))*(TT(ii)^3-To^3);
    Int2(k)=(deltaA(k)/R)*(TT(ii)-To)+(deltaB(k)/(2*R))*(TT(ii)^2-To^2)+ 
    (deltaC(k)/(3*R))*(TT(ii)^3-To^3)+(deltaD(k)/(4*R))*(TT(ii)^4-To^4);
    DELTAG(k)=(deltaGo(k)-deltaHo(k))/(R*To) + deltaHo(k)/(R*TT(ii)) +
    (1/TT(ii))*Int2(k) - Int1(k);
    K(k)=exp(-(DELTAG(k)));
    Ke(k,ii)=log(K(k));
end;

flist=list(fun,n1,n2,P,Po);
tol=1.0D-13;
[ga,v,info]=fsolve(x0(:,ii),flist,tol);
x0(:,ii+1)=ga;

for jj=1:5 do
    GA(jj,ii)=ga(jj);
end

y(1,ii)= (n1-ga(1)-ga(2)-2*ga(3)-ga(4))/(n1+n2+ga(1)+ga(2)+4*ga(4));
y(2,ii)= (n2+ga(1)+ga(3)-ga(4)-2*ga(5))/(n1+n2+ga(1)+ga(2)+4*ga(4));
y(3,ii)= ga(1)/(n1+n2+ga(1)+ga(2)+4*ga(4));
y(4,ii)= ga(2)/(n1+n2+ga(1)+ga(2)+4*ga(4));
y(5,ii)= ga(3)/(n1+n2+ga(1)+ga(2)+4*ga(4));
y(6,ii)= 2*ga(5)/(n1+n2+ga(1)+ga(2)+4*ga(4));
y(7,ii)= (ga(2)+4*ga(4)+2*ga(5))/(n1+n2+ga(1)+ga(2)+4*ga(4));
y(8,ii)= (2*ga(4)+2*ga(5))/(n1+n2+ga(1)+ga(2)+4*ga(4));
y(9,ii)=((n1-y(1,ii))/n1)*100; //EtOH Conversion
end

//*****
// RESULTADOS
//*****
subplot(2,2,1)
plot2d(TC,GA(1,:),2);
plot2d(TC,GA(2,:),14);
plot2d(TC,GA(3,:),5);
plot2d(TC,GA(4,:),9);
plot2d(TC,GA(5,:),5);
xtitle("", "Temperature (°C)", "Extent of reaction (mole)");
xgrid(32);
hl=legend(['Rx1','Rx2','Rx3','Rx4','Rx5'],a=1);
subplot(2,2,2)

```

```

plot2d(TC,y(3,:),2);
plot2d(TC,y(4,:),14);
plot2d(TC,y(6,:),5);
plot2d(TC,y(6,:),9);
plot2d(TC,y(7,:),20);
plot2d(TC,y(8,:),10);
xtitle("", "Temperature (°C)", "Molar fraction");
xgrid(32);
hl=legend(['C2H4';'C2H4O';'C4H10O';'CO2';'H2';'CO'],a=1);
subplot(2,2,3)
plot2d(TC,y(9,:),2);
xtitle("", "Temperature (°C)", "Ethanol conversion (%)");
xgrid(32);
subplot(2,2,4)
plot2d(TC,Ke(1,:),2);
plot2d(TC,Ke(2,:),1);
plot2d(TC,Ke(3,:),3);
plot2d(TC,Ke(4,:),4);
plot2d(TC,Ke(5,:),7);
xtitle("", "Temperature (°C)", "Equilibrium Constant");
xgrid(32);
hl=legend(['Rx1';'Rx2';'Rx3';'Rx4';'Rx5'],a=1);
/////
//*****
// Cp = [J/mol.K]
// H = [J/mol]
// G = [J/mol]
// n1 = [mol]
// n5 = [mol]
// Po = [bar]
// P = [bar]
// To = [K]
// T = [K]
// ga = [mol]
// x0 = [mol]
// y =
// R = [J/mol.K]
//*****

```

Apêndice B

Resultados da simulação termodinâmica

Tabela 1: Resultados da simulação termodinâmica para o caso 1

T	423,15 K			473,15 K			523,15 K		
	Método	MCT	B3LYP	G2	MCT	B3LYP	G2	MCT	B3LYP
K_1	2,4459	0,0007	10,3302	3,8729	0,0097	47,5002	5,0327	0,0770	163,2651
K_2	2,9876	0,9975	0,9892	2,3067	0,9980	0,9896	1,7658	0,9985	0,9899
ξ_1	0,8952	0,0007	0,9364	0,9845	0,0093	0,9860	0,9956	0,0706	0,9959
ξ_2	0,0268	0,2311	0,0018	0,0009	0,2281	0,0001	0,0001	0,2064	8,200E-06
X	95,6263	56,4000	96,9077	99,4931	56,7969	99,3033	99,8396	59,5542	99,7959
$y_{C_2H_4}$	0,4599	0,0006	0,4831	0,4927	0,0075	0,4964	0,4978	0,0553	0,4990
$y_{C_4H_{10}O}$	0,0276	0,1876	0,0009	0,0009	0,1843	4,770E-05	0,0001	0,1617	4,100E-06
T	573,15 K			623,15 K			673,15 K		
	Método	MCT	B3LYP	G2	MCT	B3LYP	G2	MCT	B3LYP
K_1	5,9930	0,4271	451,9178	6,8002	1,7962	1060,2004	7,4873	6,0850	2185,1388
K_2	1,3259	0,9990	0,9903	0,9613	0,9994	0,9907	0,6542	0,9998	0,9910
ξ_1	0,9983	0,3115	0,9985	0,9993	0,6886	0,9994	0,9996	0,8938	0,9997
ξ_2	5,200E-06	0,1283	1,100E-06	7,000E-07	0,0341	2,000E-07	1,000E-07	0,0049	4,599E-08
X	99,9385	69,9978	99,9262	99,9725	85,8796	99,9685	99,9862	94,9204	99,9847
$y_{C_2H_4}$	0,4992	0,2163	0,4996	0,4996	0,3997	0,4998	0,4998	0,4708	0,4999
$y_{C_4H_{10}O}$	5,200E-06	0,0891	5,000E-07	7,000E-07	0,0198	9,763E-08	1,000E-07	0,0026	2,300E-08

Tabela 2: Resultados da simulação termodinâmica para o caso 1 (Cont.)

T	723,15 K			773,15 K			823,15 K		
	Método	MCT	B3LYP	G2	MCT	B3LYP	G2	MCT	B3LYP
K_1	8,0785	17,3680	4059,0880	8,5918	43,1251	6928,5007	9,0411	95,4754	11040,0974
K_2	0,3920	1,0003	0,9914	0,1656	1,0007	0,9917	-0,0317	1,0011	0,9920
ξ_1	0,9998	0,9619	0,9998	0,9999	0,9846	0,9999	0,9999	0,9930	0,9999
ξ_2	3,155E-08	0,0007	1,334E-08	9,014E-09	0,0001	4,580E-09	3,013E-09	2,400E-05	1,805E-09
X	99,9923	98,1264	99,9918	99,9954	99,2334	99,9952	99,9971	99,6517	99,9970
$y_{C_2H_4}$	0,4999	0,4901	0,5000	0,4999	0,4961	0,5000	0,5000	0,4982	0,5000
$y_{C_4H_{10}O}$	3,155E-08	0,0003	6,670E-09	9,014E-09	0,0001	2,290E-09	3,013E-09	1,210E-05	9,023E-10
T	873,15 K								
Método	MCT	B3LYP	G2						
K_1	9,4372	192,3569	16599,3290						
K_2	-0,2051	1,0015	0,9924						
ξ_1	0,9999	0,9965	1,0000						
ξ_2	1,147E-09	6,000E-06	7,984E-10						
X	99,9980	99,8267	99,9980						
$y_{C_2H_4}$	0,5000	0,4991	0,5000						
$y_{C_4H_{10}O}$	1,147E-09	0,0000030	3,992E-10						

Tabela 3: Resultados da simulação termodinâmica para o caso 2

Método	T	423,15 K			473,15 K			523,15 K			573,15 K		
		MCT	B3LYP	G2	MCT	B3LYP	G2	MCT	G2	MCT	G2	MCT	G2
K_1	2,4459	0,0007	10,3302	3,8729	0,0097	47,5002	5,0327	163,2651	5,9930	451,9178			
K_2	2,9876	0,9975	0,9892	2,3067	0,9980	0,9896	1,7658	0,9899	1,3259	0,9903			
K_6	-5,6011	11,1644	0,0433	-3,4145	45,2099	0,3131	-1,6319	1,5740	-0,1503	6,0166			
ξ_1	0,8875	8,00E-07	0,8988	0,9633	4,96E-05	0,9166	0,9625	0,9083	0,9546	0,8958			
ξ_2	0,0299	0,5408	0,0017	0,0010	0,6979	0,0001	0,0001	0,0000	5,00E-06	8,00E-07			
ξ_6	0,0161	-0,0823	0,0582	0,0252	-0,4018	0,0744	0,0344	0,0892	0,0442	0,1034			
X	98,0042	99,9289	97,9810	99,4817	99,0152	99,5596	99,8329	99,8750	99,9345	99,9562			
$y_{C_2H_4}$	0,8999	9,00E-07	0,4593	0,9405	0,0001	0,4604	0,9306	0,4547	0,9142	0,4481			
$y_{C_4H_{10}O}$	0,0303	0,5893	0,0009	0,0009	1,1666	0,0000	0,0001	0,0000	4,80E-06	4,00E-07			
$y_{C_2H_4O}$	0,0164	-0,0897	0,0298	0,0246	-0,6716	0,0374	0,0332	0,0446	0,0424	0,0517			
y_{H_2}	0,0164	-0,0897	0,0298	0,0246	-0,6716	0,0374	0,0332	0,0446	0,0424	0,0517			

Tabela 4: Resultados da simulação termodinâmica para o caso 2 (Cont.)

Método	T	623,15 K			673,15 K			723,15 K			773,15 K			823,15 K			873,15 K		
		MCT	G2	MCT	G2	MCT	G2	MCT	G2	MCT	G2	MCT	G2	MCT	G2	MCT	G2		
K_1	6,8002	1060,2004	7,4873	2185,1388	8,0785	4059,0880	8,5918	6928,5007	9,0411	11040,0974	9,4372	16599,3290							
K_2	0,9613	0,9907	0,6542	0,9910	0,3920	0,9914	0,1656	0,9917	-0,0317	0,9920	-0,2051	0,9924							
K_6	1,1008	18,6781	2,1713	49,2573	3,0974	113,8467	3,9064	236,4937	4,6190	450,2094	5,2514	796,1375							
ξ_1	0,9448	0,8825	0,9343	0,8693	0,9234	0,8565	0,9123	0,8440	0,9012	0,8320	0,8902	0,8203							
ξ_2	7,00E-07	1,00E-07	3,32E-08	2,73E-08	9,21E-09	7,52E-09	3,03E-09	2,42E-09	1,14E-09	8,89E-10	4,84E-10								
ξ_6	0,0547	0,1171	0,0655	0,1305	0,0765	0,1434	0,0876	0,1559	0,0988	0,1680	0,1098	0,1797							
X	99,9700	99,9819	99,9845	99,9915	99,9912	99,9955	99,9946	99,9975	99,9964	99,9985	99,9975	99,9990							
$y_{C_2H_4}$	0,8959	0,4413	0,8769	0,4347	0,8577	0,4283	0,8388	0,4220	0,8202	0,4160	0,8021	0,4102							
$y_{C_4H_{10}O}$	6,00E-07	7,38E-08	1,00E-07	1,66E-08	2,54E-08	4,60E-09	6,91E-09	1,51E-09	2,21E-09	5,71E-10	8,01E-10	2,42E-10							
$y_{C_2H_4O}$	0,0518	0,0586	0,0615	0,0653	0,0711	0,0717	0,0806	0,0780	0,0899	0,0840	0,0989	0,0898							
y_{H_2}	0,0518	0,0586	0,0615	0,0653	0,0711	0,0717	0,0806	0,0780	0,0899	0,0840	0,0989	0,0898							

Tabela 5: Resultados da simulação termodinâmica para o Caso 3

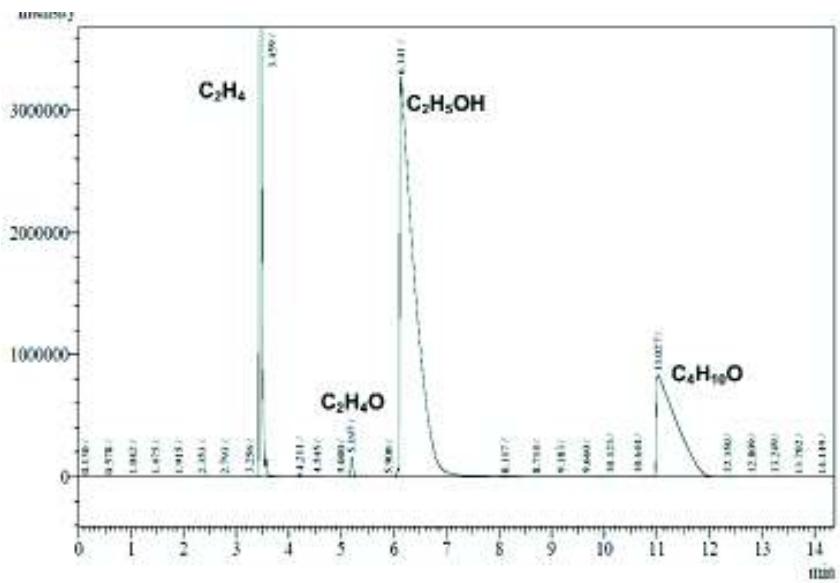
Método	T	423,15 K		473,15 K		523,15 K		573,15 K		623,15 K	
		MCT	G2	MCT	G2	MCT	G2	MCT	G2	MCT	G2
K_1	2,4459	10,3302	3,8729	47,5002	5,0327	163,2651	5,9930	451,9178	6,8002	1060,2004	
K_2	2,9876	0,9892	2,3067	0,9896	1,7658	0,9899	1,3259	0,9903	0,9613	0,9907	
K_6	-5,6011	0,0433	-3,4145	0,3131	-1,6319	1,5740	-0,1503	6,0166	1,1008	18,6781	
K_7	-18,441	0,0001	-10,473	0,0899	-3,9683	30,6394	1,44525	3923,1252	6,02168	2,38E+05	
K_{10}	13,1544	5745,9568	10,7306	1387,5408	8,79009	444,9766	7,20626	175,4666	5,89283	81,0719	
ξ_1	0,8646	0,8118	0,86402	0,8048	0,82707	0,7508	0,78809	0,6699	0,73589	0,5787	
ξ_2	0,00033	0,0363	0,00035	0,0042	0,00034	0,0005	0,00029	7,27E-05	0,00023	1,03E-05	
ξ_6	0,01366	1,81E-05	0,00026	3,60E-06	8,5E-06	7,00E-07	4,00E-07	1,00E-07	2,91E-08	1,75E-08	
ξ_7	0,08714	0,1389	0,13161	0,1892	0,17189	0,2484	0,21146	0,3300	0,26384	0,4213	
ξ_{10}	0,08704	0,1351	0,13059	0,1708	0,16547	0,1751	0,18285	0,1308	0,16983	0,0615	
X	99,0689	99,4596	99,8537	99,9304	99,9727	99,9908	99,9941	99,9987	99,9986	99,9998	
$y_{C_2H_4}$	0,44937	0,3377	0,35437	0,3137	0,29	0,2735	0,24983	0,2241	0,22043	0,1773	
$y_{C_2H_4O}$	0,00017	0,0151	0,00015	0,0016	0,00012	0,0002	9,3E-05	2,43E-05	0,00007	3,10E-06	
$y_{C_4H_{10}O}$	0,0071	0,0000	0,00011	0,0000	3E-06	2,00E-07	1,00E-07	3,76E-08	8,71E-06	5,35E-09	
y_{CO_2}	0,09048	0,1124	0,10712	0,1331	0,11604	0,1276	0,11593	0,0875	0,10174	0,0377	
y_{H_2}	0,27182	0,3587	0,32318	0,4297	0,35725	0,4898	0,38416	0,5290	0,41795	0,5540	
y_{CO}	0,18106	0,2280	0,21508	0,2806	0,23659	0,3086	0,24999	0,3082	0,25981	0,2959	

Tabela 6: Resultados da simulação termodinâmica para o Caso 3 (Cont.)

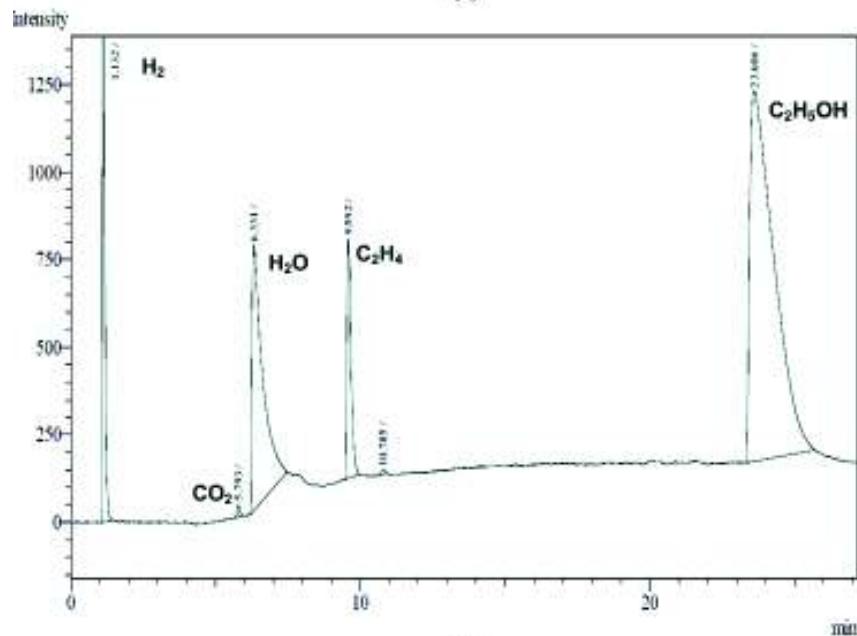
Método	T	673,15 K		723,15 K		773,15 K		823,15 K		873,15 K	
		MCT	G2								
K_1	7,4873	2185,1388	8,0785	4059,0880	8,5918	6,93E+03	1,10E+04	1,10E+04	9,4372	16599,3290	
K_2	0,6542	0,9910	0,3920	0,9914	0,1656	0,9917	-0,0317	0,9920	-0,2051	0,9924	
K_6	2,1713	49,2573	3,0974	113,8467	3,9064	236,4937	4,6190	450,2094	5,2514	796,1375	
K_7	9,94128	7,99E+06	13,3356	1,67E+08	16,3031	2,39E+09	18,9187	2,48E+10	21,241	1,98E+11	
K_{10}	4,78893	42,3076	3,85041	24,3042	3,0445	15,0858	2,34638	9,9682	1,73694	6,9443	
ξ_1	0,65747	0,5246	0,57348	0,5085	0,52458	0,5077	0,51615	0,5016	0,51643	0,5011	
ξ_2	0,00016	1,50E-06	8,4E-05	2,36E-07	3,9E-05	1,65E-07	2,9E-05	1,44E-07	3E-05	1,21E-07	
ξ_6	2,16E-09	2,86E-09	1,64E-10	1,59E-09	1,44E-11	1,37E-09	9,34E-13	1,11E-09	8,30E-13	1,10E-09	
ξ_7	0,34237	0,4754	0,42644	0,4968	0,47538	0,4996	0,48382	0,5000	0,48354	0,5000	
ξ_{10}	0,11867	0,0186	0,05424	0,0168	0,01684	0,0150	0,01068	0,0149	0,01087	0,0149	
X	99,9997	99,9999	99,9999	99,9999	99,9999	99,9999	99,9999	99,9999	99,9999	99,9999	
$y_{C_2H_4}$	0,19202	0,1531	0,16585	0,1427	0,15083	0,1411	0,14818	0,1406	0,14828	0,1401	
$y_{C_2H_4O}$	4,6E-05	4,00E-07	2,4E-05	2,00E-07	1,1E-05	1,76E-07	8,4E-06	1,66E-07	8,7E-06	1,59E-07	
$y_{C_4H_{10}O}$	6,30E-07	8,34E-10	4,73E-08	5,70E-10	4,14E-09	5,12E-10	2,68E-10	5,01E-10	2,38E-10	4,90E-10	
y_{CO_2}	0,06932	0,0108	0,03137	0,0088	0,00969	0,0079	0,00613	0,0072	0,00624	0,0070	
y_{H_2}	0,46932	0,5658	0,52472	0,5763	0,55642	0,5900	0,56175	0,5999	0,56157	0,5999	
y_{CO}	0,2693	0,2883	0,27803	0,2739	0,28305	0,2648	0,28393	0,2600	0,2839	0,2588	

Apêndice C

Cromatogramas



(a)



(b)

Figura 1: Cromatogramas característicos obtidos na reação de formação de etileno a partir de etanol utilizando: (a) Al_2O_3 e (b) $CeZrO_2$.

Apêndice D

Dados experimentais obtidos utilizando Al_2O_3 e $CeZrO_2$

Tabela 7: Dados experimentais obtidos utilizando Al_2O_3 como catalisador

T(K)	$y_{C_2H_5OH,0}$	$W/F_{C_2H_5OH,0}$ (g.s/L)	$X_{C_2H_5OH}$	$C_{C_2H_5OH}$ (mol/L)	$C_{C_2H_4}$ (mol/L)	$C_{C_4H_10O}$ (mol/L)	C_{H_2O} (mol/L)
673,15	0,54	0	0,000	0,0152	0	0	0
673,15		0,0426	0,439	0,0086	0,0047	0,0071	0,0032
673,15		0,0532	0,526	0,0072	0,0052	0,0083	0,0038
673,15		0,0852	0,583	0,0064	0,006	0,0075	0,0054
673,15		0,142	0,752	0,0038	0,0076	0,0047	0,0106
673,15		0,213	0,821	0,0027	0,0086	0,0026	0,0134
673,15		0,4259	0,924	0,0012	0,0089	5E-05	0,0178
673,15		0,8519	0,958	0,0006	0,0078	3E-06	0,0205
688,15	0,4	0	0,000	0,0113	0	0	0
688,15		0,075	0,471	0,006	0,0033	0,0066	0,0047
688,15		0,0938	0,520	0,0054	0,0039	0,0066	0,0054
688,15		0,15	0,681	0,0036	0,0048	0,0071	0,0082
688,15		0,25	0,761	0,0027	0,0061	0,0066	0,0096
688,15		0,375	0,780	0,0025	0,0064	0,0054	0,0105
688,15		0,75	0,908	0,001	0,0088	0,002	0,0149
688,15		1,5	0,972	0,0003	0,01	2E-05	0,017
688,15	0,68	0	0,0	0,0192	0	0	0
688,15		0,0235	0,5	0,0191	0,0018	0,0063	0,0078
688,15		0,0294	0,6	0,0191	0,0025	0,0072	0,0077
688,15		0,0471	0,7	0,0191	0,0037	0,0074	0,0093
688,15		0,0784	0,7	0,0191	0,0046	0,007	0,0102
688,15		0,1176	80,1	0,0038	0,0054	0,0068	0,011
688,15		0,2353	87,2	0,0025	0,0071	0,0029	0,0151
688,15		0,4706	99,3	0,0001	0,0082	0	0,0195
723,15	0,23	0	0,0000	0,0065	0	0	0
723,15		0,1674	0,8364	0,0011	0,002	0,0094	0,004
723,15		0,2092	0,8480	0,001	0,0073	0,0029	0,0139
723,15		0,3348	0,8919	0,0007	0,0084	0,002	0,0149
723,15		0,558	0,9246	0,0005	0,0092	0,0011	0,0156
723,15		0,837	0,9734	0,0002	0,0094	0,0004	0,017
723,15		1,6739	0,9984	1E-05	0,0095	0	0,0178
723,15		3,3478	0,9992	5E-06	0,0095	0	0,0178

Tabela 8: Dados experimentais obtidos utilizando Al_2O_3 como catalisador (Cont.)

T(K)	$y_{C_2H_5OH,0}$	$W/F_{C_2H_5OH,0}$ (g.s/L)	$X_{C_2H_5OH}$	$C_{C_2H_5OH}$ (mol/L)	$C_{C_2H_4}$ (mol/L)	$C_{C_4H_10O}$ (mol/L)	C_{H_2O} (mol/L)
723,15	0,54	0	0,0000	0,0152	0	0	0
723,15		0,0426	0,7054	0,0045	0,0049	0,0063	0,0096
723,15		0,0532	0,7506	0,0038	0,0054	0,0062	0,0103
723,15		0,0852	0,8137	0,0028	0,0064	0,0051	0,0121
723,15		0,142	0,8722	0,0019	0,0074	0,0035	0,0141
723,15		0,213	0,9055	0,0014	0,0085	0,0019	0,0154
723,15		0,4259	0,9964	5E-05	0,0094	0	0,0182
723,15		0,8519	0,9978	3E-05	0,0106	0	0,017
723,15	0,85	0	0,0000	0,024	0	0	0
723,15		0,0088	0,765	0,0107	0,0024	0,008	0,006
723,15		0,011	0,751	0,0089	0,0032	0,0084	0,0071
723,15		0,0176	0,892	0,0075	0,0043	0,0083	0,0078
723,15		0,0294	0,979	0,0071	0,0046	0,0072	0,0091
723,15		0,0441	0,997	0,0063	0,0051	0,0067	0,01
723,15		0,0882	0,993	0,0044	0,0078	0,0069	0,0094
723,15		0,1765	0,999	0,0017	0,0097	0,0007	0,0162
758,15	0,4	0	0,0000	0,0113	0	0	0
758,15		0,075	0,765	0,0026	0,0073	0,0033	0,0121
758,15		0,0938	0,751	0,0028	0,0037	0,0165	0,0053
758,15		0,15	0,892	0,0012	0,0095	0,0014	0,0147
758,15		0,25	0,979	0,0002	0,01	0,0002	0,0171
758,15		0,375	0,997	3E-05	0,0103	0	0,0172
758,15		0,75	0,993	8E-05	0,0104	0	0,017
758,15		1,5	0,999	7E-06	0,0107	0	0,0168
758,15	0,68	0	0,0000	0,0192	0	0	0
758,15		2E-05	0,7764	0,0043	0,005	0,0041	0,0136
758,15		3E-05	0,7973	0,0039	0,0054	0,0036	0,0141
758,15		5E-05	0,8740	0,0024	0,0043	0,0119	0,0102
758,15		8E-05	0,9004	0,0019	0,0077	0,0024	0,0157
758,15		0,0001	0,9259	0,0014	0,0077	0,0017	0,0169
758,15		0,0002	0,9968	6E-05	0,0078	0	0,02
758,15		0,0005	0,9994	1E-05	0,0081	0	0,0197

Tabela 9: Dados experimentais obtidos utilizando Al_2O_3 como catalisador (Cont.)

T(K)	$y_{C_2H_5OH,0}$	$W/F_{C_2H_5OH,0}$ (g.s/L)	$X_{C_2H_5OH}$	$C_{C_2H_5OH}$ (mol/L)	$C_{C_2H_4}$ (mol/L)	$C_{C_4H_{10}O}$ (mol/L)	C_{H_2O} (mol/L)
773,15	0,54	0	0,0000	0,0152	0	0	0
773,15		0,0426	0,8685	0,002	0,0068	0,0035	0,0143
773,15		0,0532	0,8750	0,0019	0,0082	0,0032	0,0163
773,15		0,0852	0,8844	0,0018	0,0081	0,0018	0,0154
773,15		0,142	0,9000	0,0015	0,0083	0,0013	0,0171
773,15		0,213	0,9556	0,0007	0,0087	0,0011	0,017
773,15		0,4259	0,9972	4E-05	0,0094	0	0,0181
773,15		0,8519	0,9990	1E-05	0,0098	0	0,0178

Tabela 10: Dados experimentais obtidos utilizando $CeZrO_2$ como catalisador.

T (K)	$y_{C_2H_5OH,0}$	$W/F_{C_2H_5OH,0}$ (g.s/L)	$X_{C_2H_5OH}$	$C_{C_2H_5OH}$ (mol/L)	$C_{C_2H_4OH}$ (mol/L)	C_{H_2O} (mol/L)	$C_{C_2H_4}$ (mol/L)	C_{H_2} (mol/L)	C_{O_2} (mol/L)	C_{CO} (mol/L)	C_{CH_4} (mol/L)	C_{CO_2} (mol/L)
673,15	0,54	0	0,000	1,5E-02	0	0	0	0	0	0	0	0
673,15		0,038168	0,059	1,4E-02	0	1,7E-04	9,7E-05	0	0	0	0	0
673,15		0,047710	0,076	1,4E-02	0	3,1E-04	1,3E-04	0	0	0	0	0
673,15		0,076336	0,134	1,3E-02	0	3,9E-04	1,8E-04	0	0	0	0	0
673,15		0,127226	0,276	1,1E-02	0	4,7E-04	3,1E-04	9,6E-04	0	0	0	0
673,15		0,190839	0,320	1,0E-02	0	5,5E-04	4,4E-04	1,0E-03	0	0	0	0
673,15		0,381679	0,453	8,3E-03	0	1,0E-03	9,5E-04	1,3E-03	0	0	0	1,9E-04
673,15		0,763357	0,678	4,9E-03	0	2,8E-03	2,8E-03	2,0E-03	0	0	0	5,8E-04
673,15		1,908394	0,787	3,2E-03	0	4,0E-03	5,2E-03	2,8E-03	0	0	0	9,8E-04
688,15	0,4	0	0,000	1,1E-02	0	0	0	0	0	0	0	0
688,15		0,080685	0,200	9,0E-03	0	7,4E-04	2,8E-04	0	0	0	0	0
688,15		0,100856	0,284	8,1E-03	0	8,0E-04	3,5E-04	0	0	0	0	0
688,15		0,161370	0,338	7,5E-03	0	1,0E-03	4,9E-04	0	0	0	0	0
688,15		0,268949	0,368	7,1E-03	0	8,9E-04	7,2E-04	0	0	0	0	4,7E-05
688,15		0,403424	0,429	6,4E-03	0	1,6E-03	4,1E-04	1,1E-03	0	0	0	1,4E-04
688,15		0,806848	0,598	4,5E-03	0	2,8E-03	2,0E-03	1,5E-03	9,4E-04	0	0	3,2E-04
688,15		1,613696	0,731	3,0E-03	1,2E-03	4,7E-03	3,9E-03	1,7E-03	1,2E-03	0	0	6,5E-04
688,15		4,034239	0,899	1,1E-03	2,3E-03	7,2E-03	7,7E-03	2,3E-03	1,0E-03	0	0	1,4E-03
688,15	0,68	0	0,000	1,9E-02	0	0	0	0	0	0	0	0
688,15		0,023855	0,089	1,0E-02	0	2,2E-04	7,9E-05	0	0	0	0	0
688,15		0,029819	0,155	9,5E-03	0	3,8E-04	1,3E-04	0	0	0	0	0
688,15		0,047710	0,174	9,3E-03	0	5,2E-04	2,3E-04	0	0	0	0	0
688,15		0,079517	0,179	9,3E-03	0	5,8E-04	3,2E-04	0	0	0	0	0
688,15		0,119276	0,191	9,1E-03	2,4E-05	7,8E-04	4,5E-04	0	0	0	0	0
688,15		0,238552	0,196	9,1E-03	1,1E-03	1,0E-03	7,0E-04	0	0	0	0	0
688,15		0,477105	0,383	7,0E-03	0	2,3E-03	1,9E-03	1,1E-03	0	0	0	3,3E-04
688,15		1,192762	0,584	4,7E-03	4,6E-04	4,2E-03	4,3E-03	1,5E-03	0	0	0	7,5E-04
723,15	0,23	0	0,000	6,5E-03	0	0	0	0	0	0	0	0
723,15		0,165517	0,298	4,6E-03	4,5E-04	1,8E-03	7,9E-04	0	0	0	0	1,2E-04
723,15		0,206897	0,307	4,5E-03	2,4E-04	1,9E-03	8,8E-04	0	0	0	0	1,3E-04
723,15		0,331034	0,441	3,6E-03	7,3E-04	2,6E-03	1,3E-03	0	0	0	0	1,8E-04
723,15		0,551724	0,498	3,3E-03	1,4E-03	3,1E-03	1,8E-03	0	0	0	0	2,9E-04
723,15		0,827586	0,576	2,8E-03	2,6E-03	3,8E-03	2,4E-03	1,1E-03	0	0	0	4,2E-04
723,15		1,655172	0,876	8,0E-04	4,7E-03	7,6E-03	5,7E-03	1,8E-03	0	0	0	9,2E-04
723,15		3,310345	1,000	0	6,4E-03	7,7E-03	6,8E-03	1,5E-03	7,6E-04	3,8E-03	1,2E-03	

Tabela 11: Dados experimentais obtidos utilizando $CeZrO_2$ como catalisador (Cont.).

T (K)	$y_{C_2H_5OH,0}$	$W/F_{C_2H_5OH,0}$ (g.s/L)	$X_{C_2H_5OH}$	$C_{C_2H_5OH}$ (mol/L)	C_{H_2O} (mol/L)	$C_{C_2H_4}$ (mol/L)	C_{H_2} (mol/L)	C_{CO} (mol/L)	C_{CH_4} (mol/L)	C_{CO_2} (mol/L)
723,15	0,54	0	0,000	1,5E-02	0	0	0	0	0	0
723,15		0,036987	0,248	1,1E-02	0	1,5E-03	7,8E-04	0	0	1,0E-04
723,15		0,046233	0,268	1,1E-02	2,7E-04	1,6E-03	9,1E-04	0	0	1,2E-04
723,15		0,073974	0,304	1,1E-02	0	2,0E-03	9,5E-04	0	0	1,2E-04
723,15		0,123289	0,424	8,8E-03	8,7E-04	3,3E-03	1,3E-03	0	0	1,9E-04
723,15		0,184934	0,528	7,2E-03	1,0E-03	4,7E-03	2,2E-03	0	0	3,2E-04
723,15		0,369868	0,724	4,2E-03	3,9E-03	6,7E-03	4,8E-03	1,1E-03	0	7,6E-04
723,15		0,739736	0,970	4,6E-04	2,9E-03	9,0E-03	8,0E-03	1,4E-03	7,1E-04	3,5E-03
723,15		1,849339	1,000	0	3,2E-03	8,6E-03	9,5E-03	1,4E-03	7,5E-04	3,1E-03
723,15	0,85	0	0,000	2,4E-02	0	0	0	0	0	0
723,15		0,165517	0,250	1,8E-02	0	1,0E-03	4,2E-04	0	0	0
723,15		0,206897	0,270	1,8E-02	0	1,2E-03	6,0E-04	0	0	0
723,15		0,331034	0,290	1,7E-02	0	1,5E-03	8,9E-04	0	0	1,0E-04
723,15		0,551724	0,330	1,6E-02	0	1,9E-03	1,2E-03	0	0	1,3E-04
723,15		0,827586	0,400	1,4E-02	4,1E-04	1,9E-03	1,4E-03	0	0	1,7E-04
723,15		1,655172	0,470	1,3E-02	5,4E-03	2,1E-03	1,6E-03	0	0	2,1E-04
723,15		3,310345	0,560	1,1E-02	2,8E-03	4,2E-03	3,5E-03	0	0	5,0E-04
723,15		8,275862	0,664	8,1E-03	3,5E-03	5,8E-03	5,8E-03	4,6E-04	0	9,7E-04
758,15	0,4	0	0,000	1,1E-02	0	0	0	0	0	0
758,15		0,084989	0,317	7,7E-03	2,1E-03	2,6E-03	1,3E-03	0	0	1,8E-04
758,15		0,106237	0,365	7,2E-03	1,8E-03	3,0E-03	1,6E-03	0	0	2,4E-04
758,15		0,169978	0,424	6,5E-03	3,1E-03	3,5E-03	2,0E-03	0	0	2,8E-04
758,15		0,283297	0,578	4,8E-03	4,6E-03	4,9E-03	3,0E-03	0	0	6,4E-04
758,15		0,424946	0,741	2,9E-03	6,7E-03	6,7E-03	4,3E-03	0	0	6,8E-04
758,15		0,849892	0,972	3,1E-04	6,4E-03	8,9E-03	6,7E-03	1,1E-03	0	3,1E-03
758,15		1,699784	1,000	0	5,4E-03	9,7E-03	6,9E-03	1,2E-03	6,2E-04	3,1E-03
758,15		4,249460	1,000	0	4,3E-03	8,8E-03	8,4E-03	1,3E-03	7,1E-04	3,2E-03
758,15	0,68	0	0,000	1,9E-02	0	0	0	0	0	0
758,15		0,021367	0,379	1,2E-02	2,7E-04	3,4E-03	1,8E-03	0	0	0
758,15		0,026709	0,386	1,2E-02	8,9E-04	3,4E-03	2,0E-03	0	0	0
758,15		0,042735	0,392	1,2E-02	1,8E-03	3,7E-03	2,2E-03	0	0	0
758,15		0,071225	0,451	1,1E-02	2,3E-03	4,4E-03	2,8E-03	0	0	0
758,15		0,106837	0,469	1,0E-02	2,9E-03	4,7E-03	3,2E-03	8,0E-04	0	0
758,15		0,213674	0,580	8,1E-03	5,2E-03	5,6E-03	4,3E-03	7,6E-04	4,5E-04	0
758,15		0,427348	0,832	3,2E-03	7,9E-03	7,2E-03	7,5E-04	5,2E-04	2,2E-03	1,2E-03
758,15		1,068370	0,997	6,2E-05	3,6E-03	9,1E-03	9,6E-03	9,8E-04	6,8E-04	2,5E-03

Tabela 12: Dados experimentais obtidos utilizando $CeZrO_2$ como catalisador (Cont.).

T (K)	$y_{C_2H_5OH,0}$	$W/F_{C_2H_5OH,0}$	$X_{C_2H_5OH}$ (g.s/L)	$C_{C_2H_5OH}$ (mol/L)	$C_{C_2H_4OH}$ (mol/L)	C_{H_2O} (mol/L)	$C_{C_2H_4}$ (mol/L)	C_{H_2} (mol/L)	C_{CO} (mol/L)	C_{CO_2} (mol/L)	C_{CH_4} (mol/L)	C_{CO_2} (mol/L)
773,15	0,54	0	0,000	1,5E-02	0	0	0	0	0	0	0	0
773,15		0,021367	0,379	9,5E-03	2,7E-04	3,4E-03	1,8E-03	0	0	0	0	0
773,15		0,026709	0,386	9,4E-03	8,9E-04	3,4E-03	2,0E-03	0	0	0	0	0
773,15		0,042735	0,392	9,3E-03	1,8E-03	3,7E-03	2,2E-03	0	0	0	0	0
773,15		0,071225	0,451	8,4E-03	2,3E-03	4,4E-03	2,8E-03	0	0	0	0	0
773,15		0,106837	0,469	8,1E-03	2,9E-03	4,7E-03	3,2E-03	8,0E-04	0	0	0	0
773,15		0,213674	0,580	6,4E-03	5,2E-03	5,6E-03	4,3E-03	7,6E-04	4,5E-04	0	0	0
773,15		0,427348	0,832	2,6E-03	3,9E-03	7,9E-03	7,2E-03	7,5E-04	5,2E-04	2,2E-03	1,2E-03	1,7E-03
773,15		1,068370	0,997	4,9E-05	3,6E-03	9,1E-03	9,6E-03	9,8E-04	6,8E-04	2,5E-03	1,7E-03	

Apêndice E

Equações cinéticas

Além dos modelos cinéticos propostos na literatura, as equações descritas a seguir também foram testadas. Entretanto, não obteve-se ajustes satisfatórios: baixo coeficiente de correlação, soluções degeneradas e constantes de adsorção negativas.

$$r_i = \frac{A_0 \cdot \exp(-Ea_{ap}/RT) \cdot C_{C_2H_5OH} \cdot C_{H_2}}{1 + K_{C_2H_5OH} \cdot C_{C_2H_5OH} + K_{H_2} \cdot C_{H_2}} \quad (1)$$

$$r_i = \frac{A_0 \cdot \exp(-Ea_{ap}/RT) \cdot C_{C_2H_5OH} \cdot C_{H_2} \cdot C_{C_2H_4}}{1 + K_{C_2H_5OH} \cdot C_{C_2H_5OH} + K_{H_2} \cdot C_{H_2} + K_{C_2H_4} \cdot C_{C_2H_4}} \quad (2)$$

$$r_i = \frac{A_0 \exp\left(\frac{-Ea_{ap}}{RT}\right) \cdot C_{C_2H_5OH}^n}{(1 + K_{C_2H_5OH} C_{C_2H_5OH})^2} \quad (3)$$

$$r_i = \frac{A_0 \exp\left(\frac{-Ea_{ap}}{RT}\right) \cdot C_{C_2H_5OH}^n}{(1 + K_{C_2H_5OH} C_{C_2H_5OH})} \quad (4)$$