

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Amir John Scheid

**MODELAGEM CINÉTICA DA REAÇÃO DE CONVERSÃO DE
ETANOL EM BUTANOL COM CATALISADORES DE Mg/Al
DERIVADOS DE HIDROTALCITAS**

Santa Maria, RS, Brasil

2019

Amir John Scheid

MODELAGEM CINÉTICA DA REAÇÃO DE CONVERSÃO DE ETANOL EM BUTANOL COM CATALISADORES DE Mg/Al DERIVADOS DE HIDROTALCITAS

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientadores:

Prof^a. Dr^a. Nina Paula Gonçalves Salau
Prof. Dr. Marcio Schwaab

Santa Maria, RS, Brasil

2019

Scheid, Amir John

MODELAGEM CINÉTICA DA REAÇÃO DE CONVERSÃO DE ETANOL EM BUTANOL COM CATALISADORES DE Mg/Al DERIVADOS DE HIDROTALCITAS / Amir John Scheid.- 2019.

96 p.; 30 cm

Orientadora: Nina Paula Gonçalves Salau

Coorientador: Marcio Schwaab

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, RS, 2019

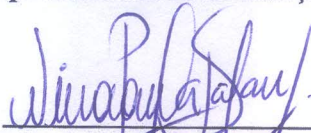
1. Produção de Butanol 2. Catálise Heterogênea 3. Modelagem Cinética 4. Estimação de parâmetros 5. Etanol I. Salau, Nina Paula Gonçalves II. Schwaab, Marcio III. Título.

Amir John Scheid

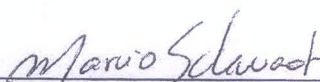
**MODELAGEM CINÉTICA DA REAÇÃO DE CONVERSÃO DE ETANOL
EM BUTANOL COM CATALISADORES DE Mg/Al DERIVADOS DE
HIDROTALCITAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, na Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS) como requisito parcial para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**.

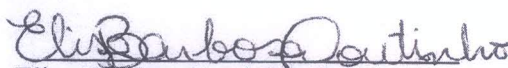
Aprovado em 26 de março de 2019:



Nina Paula Gonçalves Salau, Dra. (UFSM)
(Presidente/Orientadora)



Marcio Schwaab, Dr. (UFRGS)
(Co-orientador) (Videoconferência)



Elisa Barbosa Coutinho, Dra. (UFRGS)
(Videoconferência)



Heveline Enzweiler, Dra. (UFSM)

Santa Maria, RS, Brasil

2019

RESUMO

MODELAGEM CINÉTICA DA REAÇÃO DE CONVERSÃO DE ETANOL EM BUTANOL COM CATALISADORES DE Mg/Al DERIVADOS DE HIDROTALCITAS

AUTOR: Amir John Scheid

ORIENTADORES: Nina Paula Gonçalves Salau e Marcio Schwaab

O butanol é sugerido como um possível substituto da gasolina ou como aditivo de combustíveis. Atualmente, sua principal rota de produção é através de matérias primas fósseis, fazendo com que rotas renováveis a partir de bioetanol tenham sido estudadas, sendo uma delas a partir utilizando catalisadores heterogêneos. Um tipo de catalisador são os óxidos mistos de Mg/Al obtidos através de hidrotalcitas, os quais apresentam alta área superficial específica, baixo custo e fácil síntese. Os estudos sobre este tipo de catalisador mostram a formação de vários compostos além de butanol, e sugerem que o mecanismo de formação segue a reação de Guerbet, onde várias reações acontecem em etapas. Apesar de mecanismos muito parecidos terem sido propostos, existe uma deficiência em relação à análise cinética das reações envolvidas. Utilizando um catalisador de Mg/Al derivado de hidrotalcita, testes catalíticos foram realizados em várias temperaturas, e após a coleta dos dados experimentais, diversas reações foram analisadas termodinamicamente a fim de propor um mecanismo que seja favorável para a formação de butanol e dos demais compostos formados. Após a análise termodinâmica, as reações favoráveis foram definidas, permitindo que fossem propostos dois modelos de reações elementares e um modelo heterogêneo. Os parâmetros cinéticos destes modelos foram estimados utilizando o método de enxame de partículas para a minimização de uma função objetivo, sendo também realizado o teste F de Fisher para comparação estatística entre modelos. Os resultados mostram que para os dados experimentais analisados, a reação de Guerbet não é o caminho mais favorável para a formação de butanol, enquanto que a condensação direta de duas moléculas de etanol se mostra como o principal mecanismo reacional. Entre os modelos analisados, o modelo heterogêneo foi o que apresentou os melhores resultados para a minimização da função objetivo, e que se mostrou o melhor modelo estatisticamente de acordo com o teste F de Fisher.

Palavras-chave: etanol, butanol, estimação de parâmetros, cinética, catalisador.

ABSTRACT

KINETIC MODELLING OF ETHANOL CONVERSION TO BUTANOL OVER Mg AND Al OXIDES DERIVED FROM HYDROTALCITES

AUTHOR: Amir John Scheid

ADVISORS: Nina Paula Gonçalves Salau e Marcio Schwaab

Butanol has been suggested as possible substitute of gasoline or to be used as fuel additive. At the moment, its main production route is from fossil raw material, allowing renewable routes from bioethanol to be studied, one of them being the catalysis using heterogeneous catalysts. One type of catalyst are the mixed oxides of Mg/Al obtained from hydrotalcites, presenting high superficial area, low cost and easy synthesis. Studies about this catalyst present the formation of other compounds other than butanol, and suggest that the involved mechanism follows the Guerbet reaction, where multiple reaction occurring in steps. Beside many similar mechanisms have being proposed, there is a lack of kinetic analysis of the involved reactions. Using one catalyst of Mg/Al derived from hydrotalcites, catalytic tests were performed in various temperatures, and after data collection, multiple reactions were analyzed thermodynamically in order to propose a mechanism which is favorable for the butanol and the other compounds formation. After this thermodynamic analysis, favorable reactions were defined, allowing two different elementary reactions models and one heterogeneous model to be proposed. Kinetic parameters of these models were estimated using a particle swarm algorithm for objective function minimization, also performing the Fisher F test for statistical comparison between models. Results show that for the experimental data, the Guerbet reaction is not the most favorable reaction path, where the direct condensation of two ethanol molecules presents itself as the main reaction mechanism. Between the analyzed models, the heterogeneous was the one which presented the best results for the minimization of the objective function, and also the best model statistically according to the Fisher test.

Keywords: ethanol, butanol, parameter estimation, kinetics, catalyst.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	1
1.1.	OBJETIVOS	2
1.1.1.	Objetivo Geral.....	2
1.1.2.	Objetivos Específicos	2
1.2.	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	3
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1.	BUTANOL	4
2.2.	CATALISADOR	5
2.3.	REAÇÃO DE GUERBET	6
2.3.1.	Etapa I – Desidrogenação	8
2.3.2.	Etapa II – Condensação Aldólica	9
2.3.3.	Etapa III – Hidrogenação	11
2.3.4.	Etapa IV – Reação direta	13
2.3.5.	Reações paralelas à reação de Guerbet	15
2.4.	ANÁLISE TERMODINÂMICA DO QUOCIENTE DE REAÇÃO	18
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1.	SÍNTESE DO CATALISADOR	21
3.2.	TESTES CATALÍTICOS	21
3.3.	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	22
3.4.	ANÁLISE TERMODINÂMICA	24
3.5.	MODELAGEM CINÉTICA	28
3.5.1.	Modelo do reator.....	28
3.5.2.	Mecanismo de Reações Elementares.....	29
3.5.3.	Mecanismo Heterogêneo	32
3.6.	ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	32
3.7.	TESTE F DE FISHER	33
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	34
4.1.	TESTES CATALÍTICOS	34
4.2.	ANÁLISE TERMODINÂMICA	34
4.3.	MODELO DE REAÇÕES ELEMENTARES	37
4.3.1.	Estimação dos parâmetros	37
4.3.2.	Simulação e resultados	44
4.4.	MODELO HETEROGÊNEO	49
4.4.1.	Estimação dos parâmetros	51
4.4.2.	Simulação e resultados	54
4.5.	GRÁFICOS DOS VALORES PREDITOS E OBSERVADOS	58
5.	CONCLUSÃO	61
6.	REFERÊNCIAS.....	64
	APÊNDICE A – ANÁLISE TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES	68
	APÊNDICE B – PARÂMETROS E CÁLCULO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO	71
	APÊNDICE C – SOFTWARE GPREC.....	74

**APÊNDICE D – DERIVAÇÃO DAS TAXAS DE REAÇÃO DO MODELO
HETEROGÊNEO..... 79**

**APÊNDICE E – SÍNTESE DO CATALISADOR DE Mg-AI UTILIZADO
NOS TESTES CATALÍTICOS..... 84**

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de Guerbet simplificada. Fonte: Adaptado de Gabriëls <i>et al.</i> (2015).	7
Figura 2 - Mecanismo para desidrogenação do etanol em catalisadores de óxidos mistos de Mg-Al. Fonte: Di Cosimo <i>et al.</i> (1998).....	8
Figura 3 - Mecanismo simplificado de desidrogenação sem adsorção do hidrogênio. Fonte: Kozlowski e Davis (2013).	8
Figura 4 - Mecanismo de desidrogenação do etanol utilizando hidroxiapatita. Fonte: Adaptado de Tsuchida <i>et al.</i> (2008).....	9
Figura 5 - Mecanismo de condensação aldólica em catalisadores de óxidos mistos de Mg-Al. Fonte: Adaptado de Di Cosimo <i>et al.</i> (1998).....	10
Figura 6 - Mecanismo de condensação aldólica utilizando hidroxiapatita como catalisador. Fonte: adaptado de Tsuchida <i>et al.</i> (2008).	10
Figura 7 - Mecanismo da etapa de hidrogenação em catalisadores de óxidos mistos de Mg-Al. Fonte: Adaptado de Di Cosimo <i>et al.</i> (1998).....	12
Figura 8 - Mecanismo de hidrogenação utilizando hidroxiapatita como catalisador. Fonte: Adaptado de Tsuchida <i>et al.</i> (2008).	12
Figura 9 - Mecanismo de hidrogenação em duas etapas. Fonte: Adaptado de León <i>et al.</i> (2011).	13
Figura 10 – Esquema de reações para a formação da butanol a partir de etanol utilizando óxidos de Mg como catalisador. Fonte: Ndou, Plint e Coville (2003).	14
Figura 11 - Reações paralelas a reação de Guerbet. Fonte: Adaptado de Simões (2016)	16
Figura 12 - Formação do eteno a partir do etanol via mecanismo E _{1cB} . Fonte: Di Cosimo <i>et al.</i> (1998).	17
Figura 13 – Formação de eteno a partir de etanol via mecanismo E ₂ . Fonte: Di Cosimo <i>et al.</i> (1998).	17
Figura 14 – Mecanismo de formação do dietil-éter a partir de duas moléculas de etanol. Fonte: Di Cosimo <i>et al.</i> (1998).	18
Figura 15 – Desenho esquemático da unidade de reação e análise dos compostos. Fonte: (SIMÕES, 2016).....	22
Figura 16 – Representação gráfica do planejamento tipo estrela.	24

Figura 17 – Possíveis reações do sistema etanol formando butanol.....	26
Figura 18 – Mecanismo de Reações Elementares proposto – Modelo 1.....	30
Figura 19 – Equilíbrio termodinâmico no software <i>GPREC</i> entre Butanal (<i>Butyraldehyde</i>), Hidrogênio (<i>Hydrogen</i>) e Butanol.....	37
Figura 20 - Modelo 2 de reações elementares desconsiderando a anterior Reação 3.	41
Figura 21 – Simulações das frações molares do Modelo 2 e dados experimentais (● – etanol experimental; - etanol modelo; ◀ – éter-dietílico experimental; -- – éter-dietílico modelo; ▲– eteno experimental; : – eteno modelo; ▶ – acetaldeído experimental; -. – acetaldeído modelo; ■ – butanal experimental; -- – butanal modelo; ◆ – butanol experimental; - – butanol modelo; ▼ – buteno experimental; : – buteno modelo) como função da temperatura de reação para os experimentos (a) Exp 1, (b) Exp 2, (c) Exp 3, (d) Exp 4, (e) Exp 5, (f) Exp 6, (g) Exp 7, (h) Exp 8, (i) Exp 9 (Tabela 2).....	47
Figura 22 - Simulações das frações molares do Modelo 3 e dados experimentais (● – etanol experimental; - etanol modelo; ◀ – éter-dietílico experimental; -- – éter-dietílico modelo; ▲– eteno experimental; : – eteno modelo; ▶ – acetaldeído experimental; -. – acetaldeído modelo; ■ – butanal experimental; -- – butanal modelo; ◆ – butanol experimental; - – butanol modelo; ▼ – buteno experimental; : – buteno modelo) como função da temperatura de reação para os experimentos (a) Exp 1, (b) Exp 2, (c) Exp 3, (d) Exp 4, (e) Exp 5, (f) Exp 6, (g) Exp 7, (h) Exp 8, (i) Exp 9 (Tabela 2).....	56
Figura 23 – Valores observados <i>versus</i> valores preditos para o Modelo 2.	59
Figura 24 – Valores observados <i>versus</i> valores preditos para o Modelo 3.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Níveis utilizados para o planejamento de experimentos.....	23
Tabela 2 – Reações realizadas de acordo com o planejamento de experimentos	23
Tabela 3 – Principais componentes encontrados na saída do reator.....	25
Tabela 4 - Parâmetros estimados para o Modelo 1 de Reações Elementares	38
Tabela 5 – Constantes cinéticas do Modelo 1 avaliadas nas temperaturas dos experimentos.....	39
Tabela 6 - Parâmetros estimados para o Modelo 2 de Reações Elementares	42
Tabela 7 - Constantes cinéticas do Modelo 2 avaliadas nas temperaturas dos experimentos.....	42
Tabela 8 – Teste F de Fisher para comparação entre Modelo 1 e Modelo 2.....	44
Tabela 9 – Constantes de adsorção do modelo heterogêneo	50
Tabela 10 - Parâmetros estimados para o Modelo 3 (heterogêneo).....	52
Tabela 11 - Constantes cinéticas do Modelo 3 avaliadas nas temperaturas dos experimentos.....	53
Tabela 12 - Teste F de Fisher para comparação entre Modelo 2 e Modelo 3.....	57
Tabela 13 - Teste F de Fisher para comparação entre Modelo 1 e Modelo 3.....	58
Tabela 14 – Reação 1) $2 \text{ Etanol} \rightleftharpoons \text{Di-etil éter} + \text{Água}$	68
Tabela 15 – Reação 2) $\text{Di-etil éter} \rightleftharpoons \text{Etanol} + \text{Eteno}$	68
Tabela 16 – Reação 3) $\text{Etanol} \rightleftharpoons \text{Eteno} + \text{Água}$	68
Tabela 17 – Reação 4) $\text{Etanol} \rightleftharpoons \text{Acetaldeído} + \text{H}_2$	69
Tabela 18 – Reação 5) $2 \text{ Acetaldeído} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Butanal} + \text{Água}$	69
Tabela 19 – Reação 6) $2 \text{ Etanol} \rightleftharpoons \text{Butanol} + \text{Água}$	69
Tabela 20 – Reação 7) $\text{Butanol} \rightleftharpoons \text{Buteno} + \text{Água}$	69
Tabela 21 – Reação 8) $\text{Butanal} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Butanol}$	70
Tabela 22 – Reação 9) $2 \text{ Acetaldeído} + 2 \text{ H}_2 \rightleftharpoons \text{Butanol} + \text{Água}$	70

Tabela 23 – Parâmetros e coeficientes para cálculo das constantes de equilíbrio. 71

1. INTRODUÇÃO

O butanol, também conhecido como álcool butílico, é utilizado na indústria com diversas aplicações, entre elas a produção de tintas e solventes. Recentemente, tem-se sugerido a sua aplicação como combustível, especialmente pelo seu valor energético (29,2 MJ/L) superior ao do etanol (19,2 MJ/L), podendo ser utilizado como aditivo ou substituto da gasolina (CARVALHO *et al.*, 2012).

Atualmente, duas rotas principais de produção de butanol podem ser citadas: a partir de biomassa (biobutanol) ou a partir de matérias-primas fósseis (petro-butanol). A maior parte do butanol produzido mundialmente é obtido de matérias primas fósseis, através da hidroformilação do propeno (TRINDADE; SANTOS, 2017). Em relação aos processos renováveis a partir de biomassa, a maioria destes utiliza a fermentação com o uso de microorganismos. Entretanto, como rota alternativa, surge o uso de catalisadores heterogêneos para a obtenção de biobutanol a partir de bioetanol.

A utilização de catalisadores heterogêneos é interessante por permitir maior estabilidade e reprodutibilidade/repetitividade. Vários catalisadores têm se mostrado efetivos na conversão de etanol a butanol, como os óxidos de metais alcalinos terrosos e o MgO modificado, hidroxiapatitas com diferentes razões de Ca e P, e óxidos mistos de Mg-Al (LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011).

Segundo Pang *et al.* (2016), a condensação do etanol a butanol ocorre em diversos passos, incluindo desidrogenação, condensação aldólica, desidratação e hidrogenação, necessitando que os catalisadores possuam diversos tipos de sítios ativos, incluindo sítios metálicos, ácidos e básicos. Estes passos são referentes ao sistema de reações também conhecido como reação de Guerbet, sendo este o principal mecanismo proposto para explicar esta reação.

Um dos tipos de catalisadores que apresenta essa variedade de sítios ativos são os óxidos mistos de Mg-Al derivados de hidrotalcitas, os quais tem sido muito estudados, principalmente devido a suas propriedades ácido-base, síntese fácil e barata e alta área superficial específica (LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011).

Utilizando os óxidos mistos de Mg-Al obtidos a partir de hidrotalcitas como catalisadores e etanol como reagente, além do butanol muitos subprodutos/intermediários podem ser observados, como eteno, éter dietílico, acetaldeído, butanal e buteno. Estes subprodutos têm sido observados por diversos autores (CARVALHO *et al.*, 2012; LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011; PANG *et al.*, 2016; SIMÕES, 2016), permitindo que mecanismos mais detalhados fossem sugeridos para explicar essa complexa reação. Porém, apesar de mecanismos muito parecidos terem sido propostos, ainda existe uma deficiência em relação à análise cinética destes mecanismos com o intuito de validá-los e assim possibilitar a otimização destas reações.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

A partir de dados experimentais da produção de butanol a partir de etanol utilizando catalisadores óxidos mistos de Mg-Al obtidos de hidrotalcitas, propor o mecanismo e modelos cinéticos para descrever as taxas de reação e estimar os parâmetros cinéticos, possibilitando identificar o modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Analisar termodinamicamente os mecanismos reacionais propostos a fim de verificar a consistência destes em termos de equilíbrio de reação.
- Propor um modelo heterogêneo que considere as etapas de adsorção, reação superficial e dessorção das moléculas no catalisador.
- Analisar estatisticamente os modelos a fim de definir qual dos modelos se ajusta melhor aos dados experimentais.

- Comparar os modelos propostos e validados com os dados experimentais através de simulações computacionais a fim de verificar o comportamento de cada produto e reagente nas condições reacionais estudadas.

1.2. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação está dividida em 5 capítulos principais, sendo que o presente capítulo traz uma breve introdução sobre o tema e os objetivos do trabalho. O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre o butanol, o catalisador, os mecanismos de reação e os cálculos de equilíbrio termodinâmico. O capítulo 3 demonstra os materiais e métodos utilizados neste trabalho. O capítulo 4 é onde são apresentados e desenvolvidos os resultados obtidos deste trabalho. Em seguida, apresenta-se o capítulo 5 que busca concentrar todas as conclusões deste trabalho e propor novos trabalhos neste tema. Ao final, são apresentados as referências consultadas e os apêndices do trabalho, estes últimos sendo muito importantes para as discussões realizadas no capítulo 4.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BUTANOL

Biocombustíveis têm recebido cada vez mais atenção no cenário atual, principalmente devido à incerteza que existe em relação ao preço e disponibilidade dos combustíveis fósseis. Dessa maneira, diferentes biocombustíveis têm sido estudados, sendo o etanol amplamente estudado e utilizados em motores de combustão interna. Entretanto, o 1-butanol também se mostra um promissor biocombustível, podendo ser adicionado à gasolina ou até substituindo-a (TRINDADE; SANTOS, 2017).

O 1-butanol é um dos compostos que apresenta as melhores características para ser usado como biocombustível líquido ou aditivo a outros combustíveis. Algumas dessas características, quando comparado ao etanol, são o seu alto valor energético, menor volatilidade, menos problemas com sua ignição (devido a seu calor de vaporização ser menor), maior miscibilidade com atuais combustíveis (esta característica também ajuda na prevenção de contaminação de combustíveis com água), maior viscosidade e lubrificidade, e a sua possibilidade de ter produzido a partir do bioetanol (TRINDADE; SANTOS, 2017)

Ainda que o butanol apresente muitas características favoráveis, é importante salientar que este também apresenta desvantagens quando comparado aos combustíveis atuais, como a gasolina (TRINDADE; SANTOS, 2017): apesar de seu alto valor energético, este ainda é menor do que o da gasolina, o que requer um maior consumo por ciclo de combustão, podendo gerar limitações na performance; a sua octanagem é mais baixa, o que limita a sua taxa de compressão e conseqüentemente sua eficiência; o seu baixo índice de cetano, reduzindo a sua autoignição e podendo gerar problemas no controle da combustão; as rotas de produção atual ainda necessitam de uma melhora significativa para que o 1-butanol seja produzido em uma escala que permita o seu uso como biocombustível.

Por enquanto, a produção de biobutanol não é tão eficiente quanto à de etanol, porém processos envolvendo catalisadores ao invés do método tradicional

de fermentação vêm se mostrando alternativas promissoras para que se atinja uma maior seletividade na produção de 1-butanol a partir de etanol, reduzindo custos com sua purificação (CARVALHO *et al.*, 2012).

2.2. CATALISADOR

Hidróxidos duplos lamelares (HDL) possuem este nome devido à presença de dois cátions metálicos na lamela do composto, sendo as hidrotalcitas pertencentes a essa classe de material. A estrutura destes compostos é formada por cátions di e trivalentes, sendo os cátions bivalentes Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} ou Ca^{2+} , e os trivalentes Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} ou La^{3+} (DI COSIMO *et al.*, 1998).

Óxidos mistos derivados de hidrotalcitas são muito utilizados como catalisadores devido a sua grande área superficial específica, pureza de fase, estabilidade estrutural (DI COSIMO *et al.*, 1998) e estabilidade térmica (CREPALDI; VALIM, 1998). Como exemplo da utilização de óxidos de Mg-Al preparados através de hidrotalcitas como catalisadores, pode-se citar condensações aldólicas, alquilações, isomerização de ligações duplas de carbono e desidrogenação de álcoois (DI COSIMO *et al.*, 1998). Esta variedade de aplicações é explicada devido à presença de sítios ácidos e básicos no mesmo material (LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011).

Uma das reações amplamente estudada é a formação de butanol a partir de etanol utilizando óxidos mistos de Mg-Al obtidos através de hidrotalcitas (CARVALHO *et al.*, 2012; DI COSIMO *et al.*, 1998, 2000; LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011; ORDÓÑEZ *et al.*, 2011; SIMÕES, 2016). A estrutura e propriedades destes compostos para esta reação dependem fortemente da composição química (razão Mg/Al) e nos procedimentos utilizados na sua síntese (DI COSIMO *et al.*, 1998).

Os sítios ácidos destes catalisadores são comumente relacionados à presença de Al, enquanto os sítios básicos à presença de MgO. Entretanto, Di Cosimo *et al.* (1998) observam que apesar da quantidade de sítios básicos diminuir

com a adição de pequenas quantidades de Al em óxidos de MgO, quando a composição de alumínio chega a 20% (molar), a quantidade de sítios básicos volta a aumentar. Segundo os autores, isto é explicado pela incorporação de Al^{3+} entre a matriz de MgO, criando mais defeitos na superfície do catalisador, enquanto menores quantidades de Al apenas formam uma fase AlO na superfície, cobrindo a matriz de MgO. Em composições de Al maiores que 50%, a quantidade de sítios básicos diminui consideravelmente, devido a formação de MgAl_2O_4 .

Simões (2016) utilizando diferentes razões de Mg e Al na síntese de óxidos mistos de Mg-Al obtidos de hidrotalcitas avaliou a influência da razão destes metais na conversão de etanol, seletividade de butanol e estabilidade do catalisador. Os melhores resultados foram obtidos com catalisadores de razão molar Mg/Al igual a 5 (cinco), para o qual avaliou-se então parâmetros como vazão de nitrogênio (gás inerte), fração de etanol na alimentação e temperatura de reação, em busca de maiores conversões de etanol e seletividade de butanol.

2.3. REAÇÃO DE GUERBET

A reação de Guerbet é assim nomeada, pois foi proposta por Marcel Guerbet. Esta reação consiste na condensação de dois álcoois em um álcool superior e desprendimento de água. As etapas desta reação envolvem uma complexa sequência de reações, requerindo catalisadores que apresentem ao mesmo tempo propriedades ácidas, básicas e de hidrogenação e desidrogenação (GABRIËLS *et al.*, 2015). A reação de Guerbet é apresentada de forma simplificada na Figura 1.

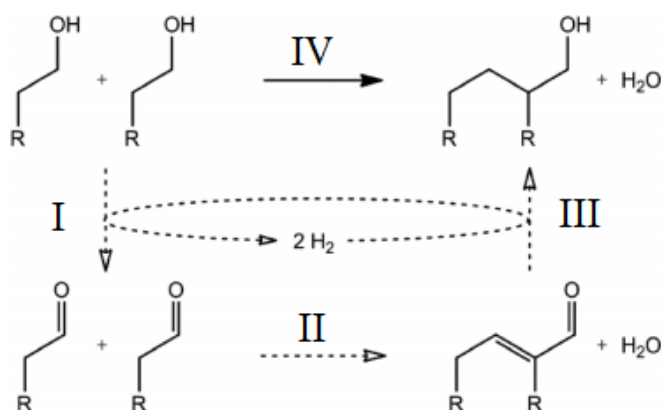


Figura 1 - Reação de Guerbet simplificada. Fonte: Adaptado de Gabriëls *et al.* (2015).

Observa-se que há dois caminhos distintos para a formação do álcool superior. O caminho indireto (etapas I, II e III) representa a reação de Guerbet com todas as suas etapas. Já a condensação direta de duas moléculas de álcool primário (etapa IV) é um caminho adicional explorado (DI COSIMO *et al.*, 2000; KOZLOWSKI; DAVIS, 2013; NDOU; PLINT; COVILLE, 2003; SCALBERT *et al.*, 2014), e que também será discutido como possível rota para a formação do butanol. O caminho indireto pode ser dividido pelas reações de desidrogenação (I), condensação aldólica (II) e hidrogenação (III). É importante salientar que as moléculas hidrogênio formadas na etapa I serão muito importantes para a futura hidrogenação do aldeído insaturado na etapa III.

Neste sistema simplificado ainda pode-se adicionar reações que não fazem parte da reação de Guerbet, mas que geram subprodutos e reduzem a eficiência do processo (GABRIËLS *et al.*, 2015). Estas reações paralelas também serão discutidas após cada etapa da reação de Guerbet, no item 2.3.5.

Apesar do esquema de reações apresentado na Figura 1 servir para diferentes álcoois e diferentes catalisadores, as possibilidades exploradas neste trabalho levam em consideração o etanol como reagente e o 1-butanol como produto desejado.

2.3.1. Etapa I – Desidrogenação

Nesta etapa, o etanol deve ser convertido em um intermediário aldeído, neste caso o acetaldeído, liberando hidrogênio – reação de desidrogenação. Esta reação pode ser relacionada a sítios ácidos de Lewis (A) e básicos de Brønsted (B) (DI COSIMO *et al.*, 1998) conforme apresentado na Figura 2.

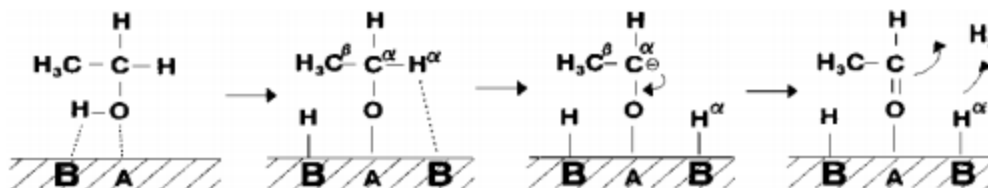


Figura 2 - Mecanismo para desidrogenação do etanol em catalisadores de óxidos mistos de Mg-Al. Fonte: Di Cosimo *et al.* (1998).

A primeira etapa observada é a adsorção da molécula de etanol, formando um intermediário etóxi na superfície do catalisador. O hidrogênio- α do grupo etóxi é então removido por outro sítio básico forte, seguido da dessorção das moléculas formadas (DI COSIMO *et al.*, 1998). No caso de óxidos mistos de Mg-Al sem metais de transição, não se sabe ao certo se o hidrogênio é liberado logo após sua formação, ou se este ainda fica adsorvido no catalisador para as subsequentes etapas de hidrogenação (KOZLOWSKI; DAVIS, 2013). Desta maneira, um mecanismo simplificado de desidrogenação é proposto conforme apresentado na Figura 3.

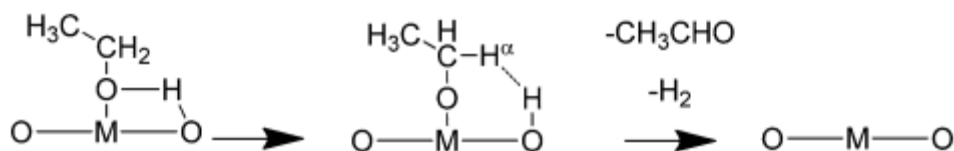


Figura 3 - Mecanismo simplificado de desidrogenação sem adsorção do hidrogênio. Fonte: Kozlowski e Davis (2013).

Esta reação de desidrogenação também pode acontecer através de um mecanismo de Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV), onde não há a participação do hidrogênio na superfície do catalisador (LEÓN *et al.*, 2011).

O mecanismo de formação do acetaldeído também é avaliado quando se utiliza hidroxiapatita como catalisador (TSUCHIDA *et al.*, 2008). Este catalisador também possui sítios com características ácidas e básicas. De fato, observa-se uma similaridade entre o mecanismo proposto para este tipo de catalisador, apresentado na Figura 4, e o apresentado na Figura 2.

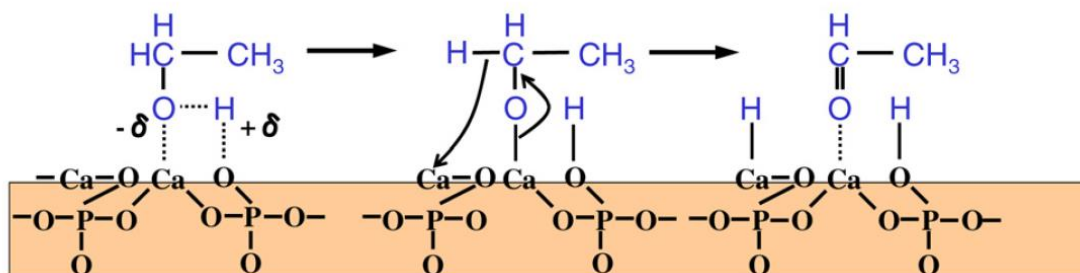


Figura 4 - Mecanismo de desidrogenação do etanol utilizando hidroxiapatita. Fonte: Adaptado de Tsuchida *et al.* (2008).

2.3.2. Etapa II – Condensação Aldólica

Após a formação do intermediário aldeído, a próxima etapa da reação de Guerbet é a condensação aldólica e a liberação de uma molécula de água, formando um aldeído insaturado, o 2-butenal (também chamado de crotonaldeído). Similarmente à desidrogenação, esta etapa ocorre em pares de sítios ácido-base e envolve a formação de um carbânion intermediário. O mecanismo quando se utiliza catalisadores como óxidos mistos de Mg-Al é apresentado na Figura 5.

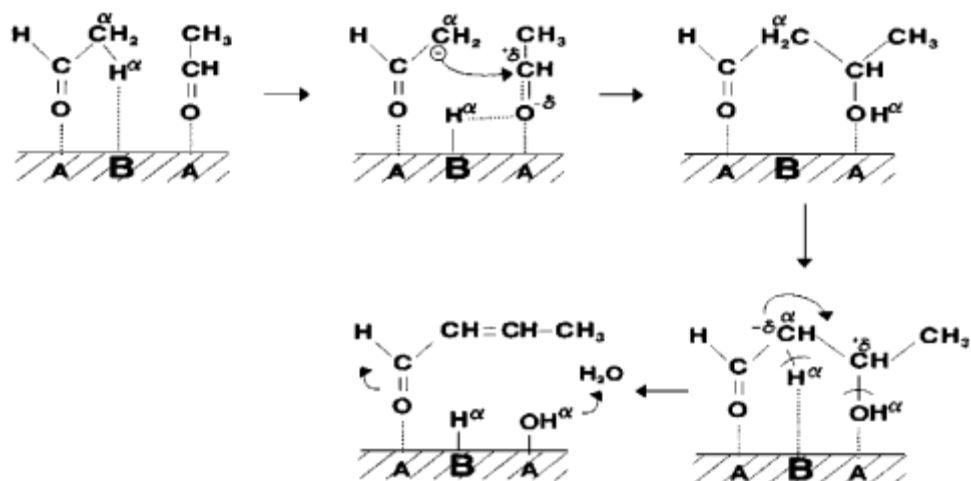


Figura 5 - Mecanismo de condensação aldólica em catalisadores de óxidos mistos de Mg-Al. Fonte: Adaptado de Di Cosimo *et al.* (1998)

Similarmente ao mecanismo de desidrogenação, observa-se uma semelhança quando se compara o mecanismo proposto na Figura 5 com o proposto quando se utiliza hidroxiapatita como catalisador, apresentado na Figura 6.

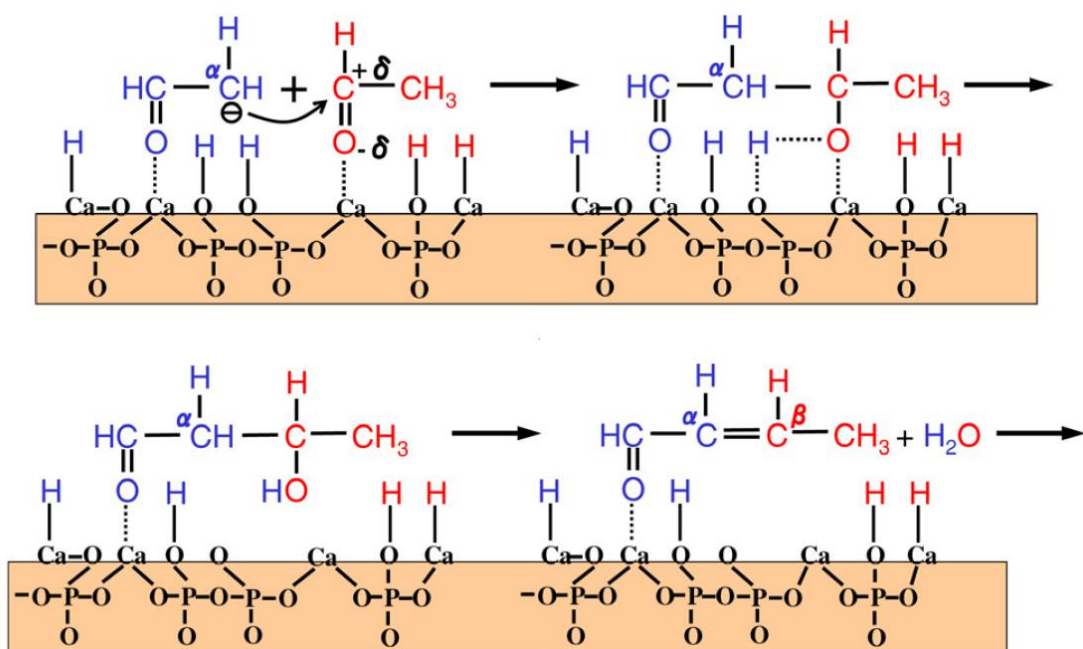


Figura 6 - Mecanismo de condensação aldólica utilizando hidroxiapatita como catalisador. Fonte: adaptado de Tsuchida *et al.* (2008).

Embora seja possível observar muitas semelhanças entre os mecanismos propostos, é importante ressaltar que quando se utiliza hidroxiapatita como

catalisador, é considerado que o hidrogênio formado na etapa anterior continua adsorvido na superfície do catalisador hidroxiapatita, o que pode não acontecer para os catalisadores óxidos mistos de Mg-Al obtidos a partir de hidrotalcitas.

Apesar do mecanismo de condensação ocorrer nos mesmos sítios da desidrogenação – pares de sítios ácidos e básicos – a condensação do acetaldeído é uma reação bimolecular entre espécies adjacentes adsorvidas. Assim, esta etapa requer uma elevada densidade de sítios básicos (DI COSIMO *et al.*, 1998; LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011). Esta necessidade por uma alta densidade de sítios básicos se deve ao fato de a acidez do hidrogênio- α formado nesta etapa ser menor do que a acidez do hidrogênio- α do grupo etóxi na etapa I (LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011).

Esta etapa de condensação aldólica é considerada a etapa limitante por Di Cosimo *et al.* (2000), já que não envolve apenas as propriedades ácido-básicas dos sítios do catalisador, mas também o fator estérico e o arranjo necessário para que duas moléculas sejam adsorvidas adjacientemente a fim de condensarem em uma cadeia carbônica maior.

Em relação a esta análise de etapa limitante, Carlini *et al.* (2002) vão mais além e consideram que em temperaturas relativamente baixas (130-140 °C) a etapa limitante é a desidrogenação do álcool, sendo a condensação a etapa limitante a temperaturas acima de 160 °C.

2.3.3. Etapa III – Hidrogenação

Esta é a etapa final da reação da Guerbet. Nesta etapa, a consideração de como o hidrogênio é formado na etapa de desidrogenação irá afetar como esta reação acontece. Di Cosimo *et al.* (1998) propõem que esta etapa acontece logo ao final da etapa II, como mostrado na Figura 7.

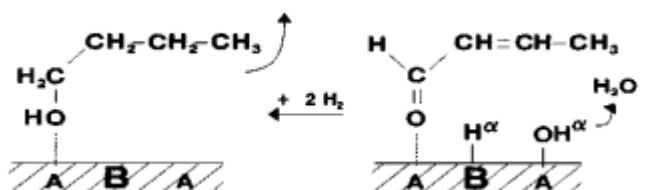


Figura 7 - Mecanismo da etapa de hidrogenação em catalisadores de óxidos mistos de Mg-Al. Fonte: Adaptado de Di Cosimo *et al.* (1998).

De forma análoga, a Figura 8 apresenta o mecanismo proposto quando utilizada hidroxiapatita como catalisador, também acontecendo logo ao final da etapa II.

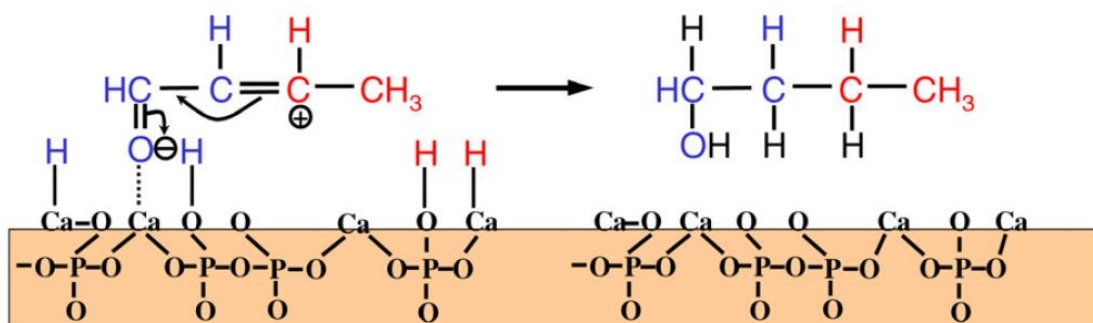


Figura 8 - Mecanismo de hidrogenação utilizando hidroxiapatita como catalisador. Fonte: Adaptado de Tsuchida *et al.* (2008).

Porém, é comum encontrar na literatura a formação de outros intermediários, como o butanal (butiraldeído) (DI COSIMO *et al.*, 1998, 2000; NDOU; PLINT; COVILLE, 2003; OGO; ONDA; YANAGISAWA, 2011; PANG *et al.*, 2016; SIMÕES, 2016; YANG, CHUN. MENG, 1993), sugerindo que a reação de hidrogenação acontece com uma maior complexidade, envolvendo este ou mais intermediários.

León *et al.* (2011) sugerem que a reação de hidrogenação acontece em duas etapas e por dois caminhos distintos, onde um deles ainda pode levar à desidratação de um dos intermediários, levando a formação de olefinas. Este mecanismo é apresentado na Figura 9.

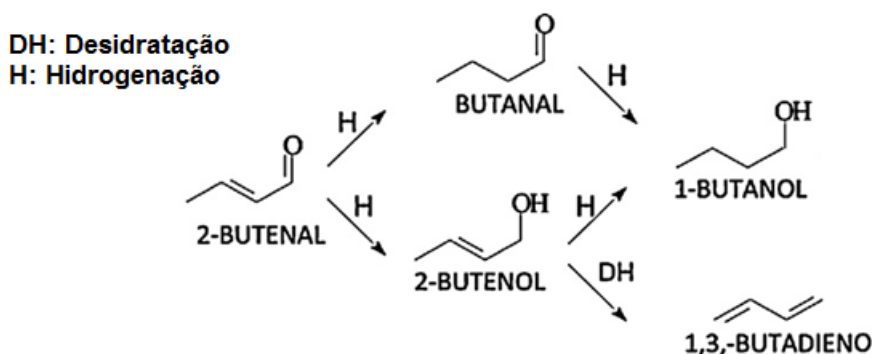


Figura 9 - Mecanismo de hidrogenação em duas etapas. Fonte: Adaptado de León *et al.* (2011).

Neste mecanismo o 2-butenal segue dois caminhos alternativos de hidrogenação, onde o butanal é resultado da hidrogenação da ligação C=C, e o 2-butenol da hidrogenação da ligação C=O. Ambos os caminhos necessitam do hidrogênio formado na etapa I, porém sugere-se que a hidrogenação da ligação C=O pode acontecer através do mesmo mecanismo MPV da etapa I, compartilhando assim o mesmo intermediário na troca de hidrogênios.

2.3.4. Etapa IV – Reação direta

A condensação de duas moléculas de etanol formando butanol e água é uma reação proposta por alguns autores (DI COSIMO *et al.*, 2000; GALLO; BUENO; SCHUCHARDT, 2014; KOZLOWSKI; DAVIS, 2013; NDOU; PLINT; COVILLE, 2003; SCALBERT *et al.*, 2014), apesar de ser negligenciada e até descartada por outros (CARVALHO *et al.*, 2012; LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011; PANG *et al.*, 2016).

Ndou, Plint e Coville (2003) utilizando catalisadores de óxidos de Mg, exploram as duas possibilidades – indireta e direta – conforme apresentado na Figura 10.

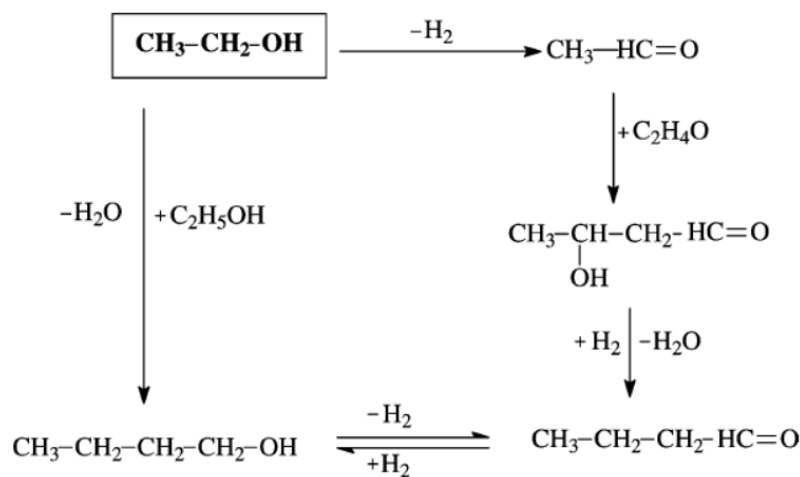


Figura 10 – Esquema de reações para a formação da butanol a partir de etanol utilizando óxidos de Mg como catalisador. Fonte: Ndou, Plint e Coville (2003).

Os testes catalíticos realizados por estes autores utilizavam como reagente os possíveis intermediários desta reação – puros ou misturados com etanol – para verificar se estes compostos eram realmente intermediários ou sub-produtos da reação. Os resultados obtidos podem ser resumidos em 6 pontos (NDOU; PLINT; COVILLE, 2003):

- (i) Partindo de etanol, o composto com maior rendimento foi o butanol, e muito pouco dos intermediários foi detectado. Esta reação é utilizada como base para análise dos outros resultados.
- (ii) Partindo de butanol ou butanal puros, estes dois componentes eram convertidos entre si, formando muito pouco de outros componentes com 4 carbonos.
- (iii) Partindo de acetaldeído puro, muito pouco butanol foi formado, porém uma alta quantidade de 2-butenal foi detectada, o que sugere que o acetaldeído não é o principal intermediário da reação.
- (iv) Uma mistura de etanol e acetaldeído diminui a formação de 2-butenal e aumenta a formação de butanol (quando comparado ao acetaldeído puro).
- (v) A interconversão entre 2-butenal e 2-butenol não é significativa, sugerindo que o 2-butenal não é um intermediário na formação de butanol.
- (vi) Partindo de 2-butenol puro, nada de butanol foi formado.

Desta forma, os autores concluem que para este tipo de catalisadores, o papel dos intermediários das reações indiretas (etapas I, II e III) parece não ser tão importante quanto à condensação direta de duas moléculas de etanol.

Carvalho *et al.* (2012) também avaliaram a formação de butanol a partir de etanol utilizando óxidos de Mg como catalisador. Os autores relatam que estes catalisadores não promovem a formação de butanol, devido a sua baixa acidez. A contradição entre os resultados pode ser explicada pela diferente temperatura empregada nos testes catalíticos, já que Carvalho *et al.* (2012) realizaram testes a 350 °C, enquanto Ndou, Plint e Coville (2003) realizaram testes entre 300 e 500 °C, apontando que o rendimento para o butanol é significativamente maior nas temperaturas de 400 e 450 °C.

Estes dois caminhos possíveis para a reação de Guerbet também são avaliados por Scalbert *et al.* (2014), que analisam se as reações propostas são termodinamicamente favoráveis ou não. Esta análise termodinâmica considera as concentrações experimentais dos componentes envolvidos em uma determinada reação para calcular o quociente de reação (Q) e compará-lo com a constante de equilíbrio teórica (K_{EQ}) da reação, de forma que a razão entre Q e K_{EQ} deve ser menor do que 1 para qualquer reação reversível. Mais detalhes sobre essa análise são apresentados no item 2.4. Neste trabalho, a reação analisada é a condensação e hidrogenação de duas moléculas de acetaldeído (equivalente às etapas II e III) e a condensação de duas moléculas de etanol, ambas as reações produzindo butanol e água. Utilizando etanol como reagente, hidroxiapatita como catalisador, e temperaturas entre 350 e 450 °C, os autores encontraram um quociente de reação com uma grandeza muito maior do que a constante de equilíbrio teórica – $8,8 \times 10^4$ e 36,4, respectivamente.

2.3.5. Reações paralelas à reação de Guerbet

Os reagentes, intermediários e produtos da reação de Guerbet também participam em reações paralelas, sendo estas responsáveis pela queda na eficiência ou até pela não formação do álcool superior de interesse. As reações paralelas mais comuns são reações de desidratação, que geram olefinas ou éteres, esterificação,

oxidação a ácidos carboxílicos e a possível condensação aldólica de componentes de maior cadeia carbônica (GABRIËLS *et al.*, 2015). Levando em consideração os componentes identificados por Simões (2016), a Figura 11 apresenta um resumo das reações paralelas que acontecem na conversão de etanol a butanol.

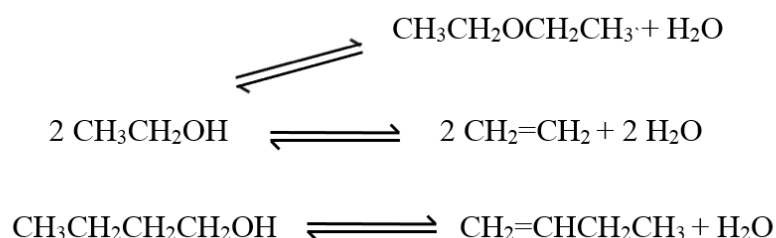


Figura 11 - Reações paralelas a reação de Guerbet. Fonte: Adaptado de Simões (2016)

Podemos identificar que dos componentes citados por Gabriëls *et al.* (2015), houve a formação apenas de olefinas – eteno (etileno) e buteno – e de éter – dietil-éter. De fato, esses componentes são também identificados por Di Cosimo *et al.* (1998), que apresenta possíveis mecanismos para a formação destes compostos. Segundo os autores, a desidratação de álcoois ocorre devido às características ácidas dos óxidos de Mg-Al, sendo a formação de olefinas predominante.

Di Cosimo *et al.* (1998) propõem que a formação de eteno pode ocorrer através de dois mecanismos distintos, chamados E_{1cB} e E_2 . O mecanismo E_{1cB} requer tanto sítios básicos fortes quanto sítios ácidos fracos. Neste mecanismo, a molécula de etanol é adsorvida e a ligação do grupo hidroxila é quebrada, dando origem a um grupo etóxi. Assim, o próton mais ácido do grupo etóxi é adsorvido em outro sítio básico, quebrando a ligação C-H. A Figura 12 apresenta um resumo deste mecanismo.

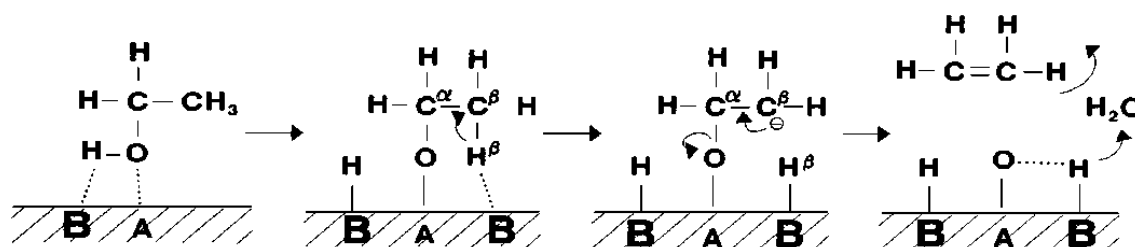


Figura 12 - Formação do eteno a partir do etanol via mecanismo E_{1cB} . Fonte: Di Cosimo *et al.* (1998).

O mecanismo E_2 é considerado como um mecanismo de apenas uma etapa, onde a acidez e a basicidade dos sítios é balanceada, não ocorrendo assim a formação do intermediário iônico. Neste mecanismo, o sítio ácido deve ser mais forte do que o envolvido no mecanismo E_{1cB} . A Figura 13 apresenta este mecanismo.

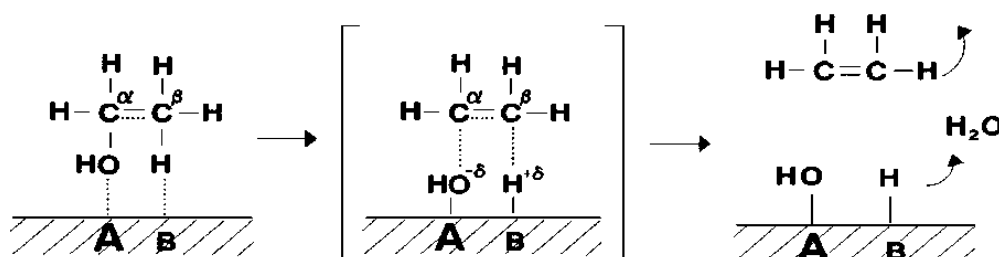


Figura 13 – Formação de eteno a partir de etanol via mecanismo E_2 . Fonte: Di Cosimo *et al.* (1998).

Ambos os mecanismos serão análogos para a formação de buteno a partir do butanol, envolvendo os mesmos sítios do catalisador.

Em relação à formação de dietil-éter, esta envolve a adsorção de duas moléculas de etanol, uma em um sítio ácido, e outra em um sítio básico. Assim, a formação de cargas positivas e negativas faz com que ocorra o ataque nucleofílico, formando o éter e água, conforme apresentado na Figura 14.

As reações de desidratação são predominantes em temperaturas acima de 300°C , porém também acontecem em temperaturas inferiores, mostrando que o controle/prevenção destas reações é de suma importância para melhorar a eficiência da reação de Guerbet (GABRIËLS *et al.*, 2015).

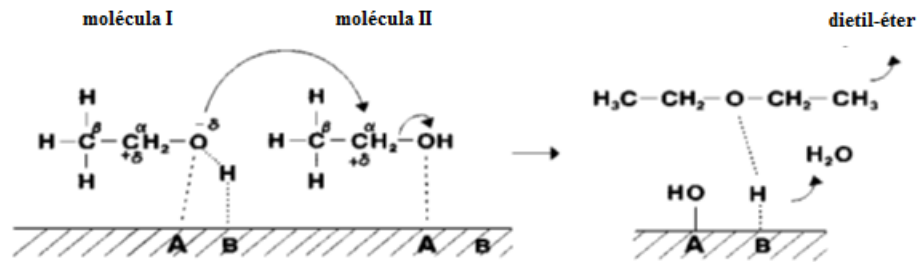
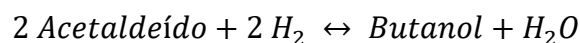


Figura 14 – Mecanismo de formação do dietil-éter a partir de duas moléculas de etanol.
Fonte: Di Cosimo *et al.* (1998).

2.4. ANÁLISE TERMODINÂMICA DO QUOCIENTE DE REAÇÃO

A análise termodinâmica como forma de avaliar possíveis mecanismos de reações químicas é um artifício explicado por Meunier, Scalbert e Thibault-Starzyk (2015). Segundo os autores, esta ferramenta é frequentemente utilizada para verificar os limites máximos de conversão de uma reação, mas poucos estudos a utilizam para suportar ou descartar alguma etapa em particular do mecanismo de reação. Primeiramente, os autores definem quociente de reação (Q) e constante de equilíbrio (K_{EQ}). O quociente de reação é o produto da atividade (adimensional) de cada um dos componentes envolvidos, cada um elevado à potência de seu coeficiente estequiométrico. Em reações envolvendo apenas componentes na fase gasosa e a pressões moderadas, a atividade pode ser aproximada pela pressão parcial (P_i) de cada componente. Assim, a Equação (1) mostra um exemplo do Q de uma reação.



$$Q = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{butanol}}}{P_{\text{H}_2}^2 \times P_{\text{acetaldeído}}^2} \quad (1)$$

No começo da reação, não há produtos formados, portanto Q é igual a zero. A medida que os produtos são formados, o valor de Q aumenta até o ponto em que a reação se encontra em equilíbrio termodinâmico, onde o valor de Q será igual ao

valor da constante de equilíbrio (K_{EQ}). K_{EQ} pode ser determinado através da energia livre de Gibbs da reação (ΔG_R^0), sendo este valor tabelado para muitas reações, calculado ou obtido com a ajuda de softwares. A Equação (2) resume estas definições, sendo R a constante universal dos gases e T a temperatura.

$$Q_{equilíbrio} = K_{EQ} = \exp\left(\frac{-\Delta G_R^0}{RT}\right) \quad (2)$$

A energia livre de Gibbs de uma reação é apenas função da temperatura, e desde que se conheça como a capacidade calorífica de cada componente varia com a temperatura (Equação (3)), é possível calcular a energia livre de Gibbs utilizando as equações (3) a (8)

$$C_{Pj} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (3)$$

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T\Delta S_R^0 \quad (4)$$

$$\Delta H_R^0 = \Delta H_{Rref}^0 + \int_{T_{ref}}^T \Delta C_P dT \quad (5)$$

$$\Delta S_R^0 = \Delta S_{Rref}^0 + \int_{T_{ref}}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT \quad (6)$$

$$\Delta S_{Rref}^0 = \frac{\Delta H_{Rref}^0 - \Delta G_{Rref}^0}{T_{ref}} \quad (7)$$

$$\Delta Y_{Rref}^0 = \sum_j v_j Y_{jref} \quad (8)$$

Os coeficientes a da Equação (3) podem ser encontrados na literatura (e.g Poling, Prausnitz e O'Connel, 2001) para cada componente. ΔH_R^0 e ΔS_R^0 são, respectivamente, a variação de entalpia e de entropia padrão da reação. Y pode se referir tanto à entropia (S), à energia livre de Gibbs (G), à entalpia (H) ou à capacidade calorífica (C_P), permitindo que a variação destas propriedades (na temperatura de referência) seja calculada a partir da propriedade padrão de cada

componente e de seu coeficiente estequiométrico na reação (v_j) (Equação (8)). Vale ressaltar que os subscritos “*ref*” indicam que o valor da propriedade deve estar na temperatura de referência, sendo estes valores encontrados na literatura (e.g Poling, Prausnitz e O’Connell, 2001) para cada componente.

Sabendo K_{EQ} de cada reação, e tendo dados experimentais que permitam o cálculo de Q , é possível analisar se a reação é termodinamicamente favorável ou não, ajudando a desvendar o mecanismo pelo qual a sequência de reações ocorre. Esta análise fica ainda mais fácil ao definirmos a “aproximação ao equilíbrio” (η), como sugerem Meunier, Scalbert e Thibault-Starzyk (2015) pela Equação (9).

$$\eta = \frac{Q}{K_{EQ}} \quad (9)$$

Desta forma, se η for menor que 1 (um), temos que a reação analisada é termodinamicamente favorável, porém ainda não atingiu o equilíbrio, permitindo a sua evolução. η igual a 1 (um) indica que a reação continua sendo favorável, porém já se encontra no equilíbrio. η maior que 1 (um) indica que a reação excedeu o equilíbrio, o que não é termodinamicamente favorável, sugerindo que esta reação (na direção considerada) não esteja envolvida no mecanismo em questão. É importante considerar erros de medida ao fazer esta análise termodinâmica, evitando que valores de η superiores a 1 (um) sem uma ordem de grandeza expressiva resultem em uma análise precipitada (SCALBERT *et al.*, 2014).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. SÍNTESE DO CATALISADOR

Um resumo da síntese do catalisador utilizado nos testes catalíticos é apresentado no Apêndice E.

3.2. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados em um reator tubular de quartzo em forma de “U” com diâmetro interno de 4 mm onde o catalisador é adicionado de formando um leito fixo. O sistema é aquecido por um forno (Sanchis) com um controlador de temperatura (Novus, N480D). Nitrogênio é utilizado como gás inerte de arraste e sua vazão é mantida fixa por um controlador de vazão mássica Mass-Flow® Controller MKS. O etanol é acondicionado em um saturador com temperatura controlada, sendo alimentado pelo arraste através do borbulhamento de gás inerte.

Para evitar condensação dos gases durante a passagem pelo sistema reação, as linhas de alimentação, de saída do reator (entrada no cromatógrafo) são aquecidas a 140, 160 e 200 °C respectivamente.

A análise quantitativa dos gases de saída foi realizada utilizando um cromatógrafo a gás com detector de ionização por chama (CG2014, Shimadzu) com a coluna capilar CARBONPLOT 30 m x 0,32 mm x 1,50 µm. Para a análise dos compostos ao final da reação, utilizou-se um espectrômetro de massas (CGMS-2010, Shimadzu) com a mesma coluna capilar. Um desenho esquemático da unidade de reação pode ser visto na Figura 15.

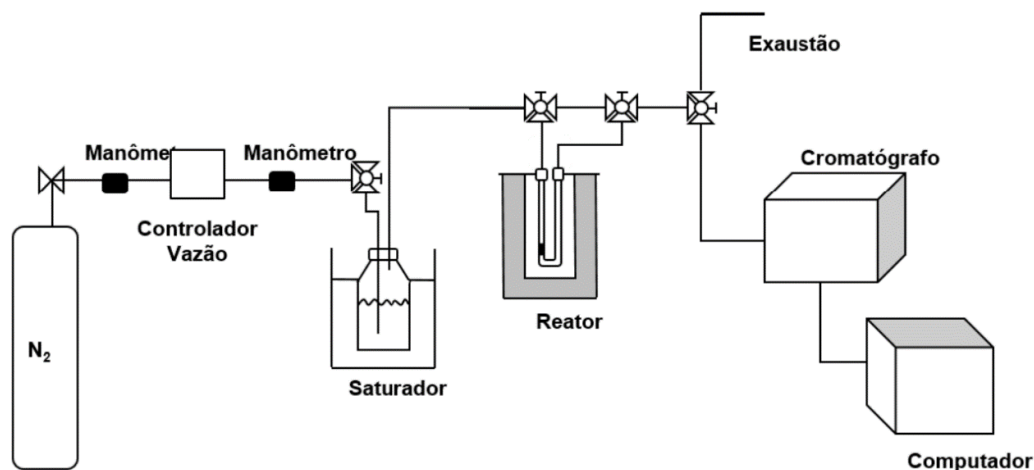


Figura 15 – Desenho esquemático da unidade de reação e análise dos compostos. Fonte: (SIMÕES, 2016)

A fração de etanol na entrada do reator controlada de acordo com a temperatura do saturador, obtida através da equação de Antoine, relacionando a pressão de saturação de etanol com a temperatura do saturador. Assim, temos que fração de etanol na entrada do reator é dada pela Equação 10, onde x_{etOH} é a fração de etanol, P_{etOH}^{Sat} é a pressão de saturação de etanol calculada pela equação de Antoine e P_{Tot} é a pressão total medida no manômetro da entrada da unidade.

$$x_{etOH} = \frac{P_{etOH}^{Sat}}{P_{Tot}} \quad (10)$$

As reações foram realizadas utilizando 300 mg de catalisador e entre as temperaturas de 250 e 400 °C, com acréscimos de 25 °C. O forno foi mantido em cada temperatura por um período de 32 minutos, sendo o tempo de estabilização de cada temperatura de aproximadamente 5 minutos.

3.3. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Os testes catalíticos foram realizados de acordo com o planejamento de experimentos do tipo estrela, sendo o ponto central (PC) realizado primeiramente em triplicata. A Tabela 1 apresenta os valores de fração de etanol e de vazão de

nitrogênio utilizados no planejamento, enquanto a Tabela 2 apresenta as reações realizadas de acordo com os níveis das variáveis.

Tabela 1 – Níveis utilizados para o planejamento de experimentos

% EtOH (x_1)	N₂ (x_2)
22,07 ($+\sqrt{2}$)	49,14 ($+\sqrt{2}$)
20 (+1)	45 (+1)
15 (0)	35 (0)
10 (-1)	25 (-1)
7,93 ($-\sqrt{2}$)	20,86 ($-\sqrt{2}$)

Tabela 2 – Reações realizadas de acordo com o planejamento de experimentos

Reação	% EtOH	N₂ (mL/min)
Exp 1 (R1)	22,07	35
Exp 2 (R2)	7,93	35
Exp 3 (R3)	20	45
Exp 4 (R4)	10	45
Exp 5 (R5)	20	25
Exp 6 (R6)	10	25
Exp 7 (R7)	15	20,86
Exp 8 (R8)	15	49,14
Exp 9 (PC)	15	35

A Figura 16 representa graficamente o planejamento do tipo estrela.

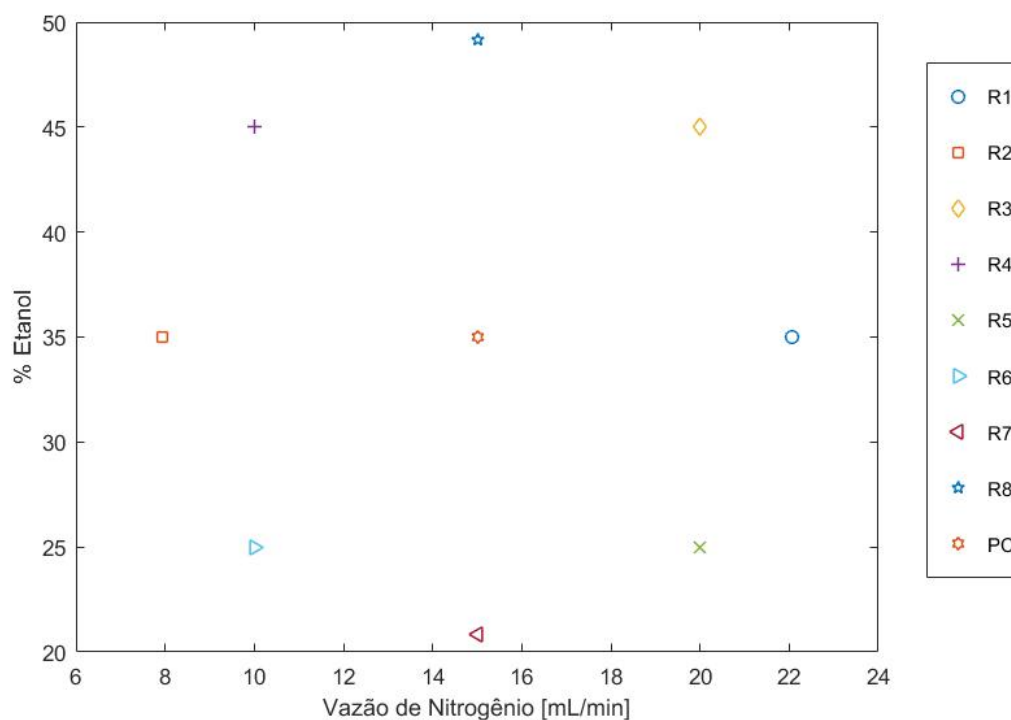


Figura 16 – Representação gráfica do planejamento tipo estrela.

3.4. ANÁLISE TERMODINÂMICA

A partir da análise dos resultados do espectrômetro de massa e do cromatógrafo, foi possível identificar os principais compostos – aqueles com concentração significativa na maioria dos experimentos na saída do reator – o que possibilitou que possíveis reações fossem propostas como caminho da reação. A Tabela 3 apresenta os principais componentes encontrados nos experimentos, também relacionando um número a cada componente e sua abreviação utilizada no decorrer dos experimentos e apresentação de resultados. É importante ressaltar que Água e Hidrogênio não são detectados pelos analisadores, porém sua existência é imprescindível para que o balanço molar seja consistente.

Tabela 3 – Principais componentes encontrados na saída do reator

Número	Componente	Abreviação
1	Etanol	EtOH
2	Éter-dietílico	Éter
3	Eteno (Etileno)	Eteno
4	Acetaldeído	Acetal
5	Butanal	Butanal
6	Butanol	ButOH
7	1-Buteno	Buteno
8	Água	H ₂ O
9	Hidrogênio	H ₂

A partir dos componentes identificados, foi possível buscar na literatura por possíveis caminhos de reação que resultem nesses compostos, possibilitando assim, também, a análise termodinâmica para verificar se as reações propostas são termodinamicamente favoráveis no sistema reacional utilizado. Assim, a Figura 17 apresenta as possíveis reações que poderiam explicar a formação dos componentes identificados.

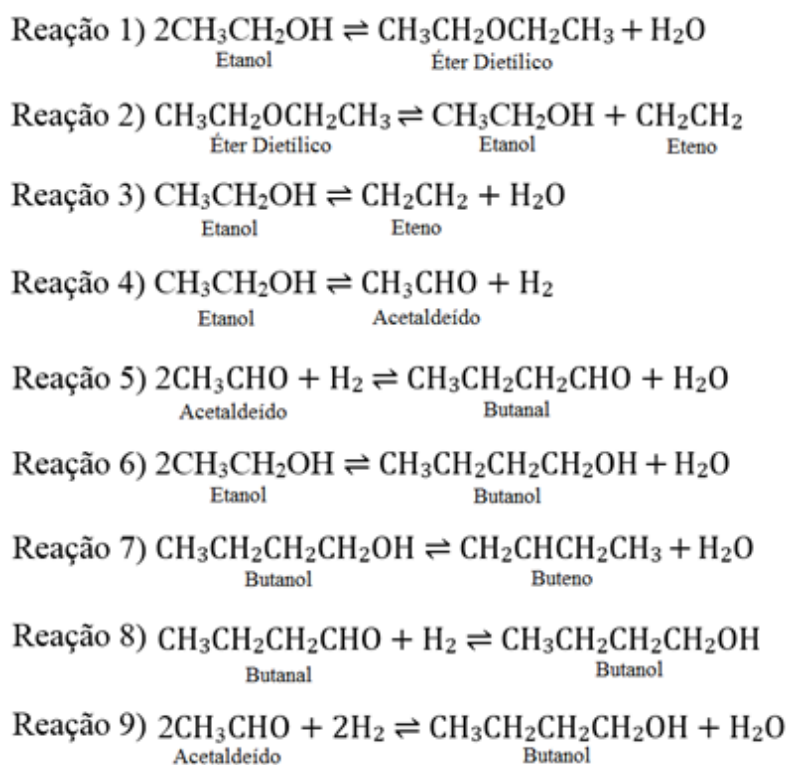


Figura 17 – Possíveis reações do sistema etanol formando butanol.

A Reação 1 é a reação de desidratação de duas moléculas de etanol formando éter dietílico. Esta reação é muito observada em catalisadores que apresentam Al em sua composição (DI COSIMO *et al.*, 1998, 2000; GABRIËLS *et al.*, 2015; OSMARI, 2015; PANG *et al.*, 2016; RIITTONEN *et al.*, 2012; SIMÕES, 2016) mas também é observada em outros catalisadores (KOZLOWSKI; DAVIS, 2013; TSUCHIDA *et al.*, 2008). Esta reação é principalmente favorecida em temperaturas mais altas, independente do catalisador utilizado.

A Reação 2 é uma reação primeiramente proposta por (KNOZINGER; KOHNE, 1966) cujos dados experimentais de (OSMARI, 2015) sugerem que o éter dietílico não forma diretamente duas moléculas de eteno, e sim forma uma molécula de etanol e outra de eteno, sem a necessidade da liberação de água.

Outra reação muito observada é a Reação 3, a desidratação de uma molécula de etanol formando eteno. Sendo favorecida por sítios ativos que apresentam Al (DI COSIMO *et al.*, 1998; GABRIËLS *et al.*, 2015; KOZLOWSKI; DAVIS, 2013; LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011; PANG *et al.*, 2016) e por altas

temperaturas (DI COSIMO *et al.*, 1998; ORDÓÑEZ *et al.*, 2011), esta reação é amplamente observada em catalisadores de óxidos mistos de Mg e Al (CARVALHO *et al.*, 2012; DI COSIMO *et al.*, 1998; KOZLOWSKI; DAVIS, 2013; LEÓN; DÍAZ; ORDÓÑEZ, 2011) e também em outros catalisadores (CHIEREGATO *et al.*, 2015; L. LIETTI, D. BOTTA, P. FORZATTI, E. MANTICA, E. TRONCONI, 1988; NDOU; PLINT; COVILLE, 2003; OGO; ONDA; YANAGISAWA, 2011; PANG *et al.*, 2016). A Reação 7 também é uma reação de desidratação de um álcool, podendo ser sugerida devido a sua similaridade com a Reação 3, esperando-se que os mesmos sítios façam parte deste mecanismo.

As Reações 4, 5 e 8 são as reações que seguiriam o caminho indireto da Reação de Guerbet, sendo estas as reações de desidrogenação, condensação aldólica e hidrogenação, respectivamente. A Reação 4, onde há a desidrogenação de uma molécula de etanol para a formação de uma molécula de acetaldeído. A partir da formação do acetadeído, duas moléculas deste reagente condensam para a formação de água e butanal, que é finalmente hidrogenado (pelo mesmo hidrogênio liberado na formação do acetaldeído) para a formação do butanol. Este caminho é sugerido por muitos autores em catalisadores de óxidos mistos de Mg e Al (CARVALHO *et al.*, 2012; DI COSIMO *et al.*, 1998; GABRIËLS *et al.*, 2015; ORDÓÑEZ *et al.*, 2011) e outros catalisadores (CARLINI *et al.*, 2002; NDOU; PLINT; COVILLE, 2003; SCALBERT *et al.*, 2014; TSUCHIDA *et al.*, 2008), entretanto alguns destes autores consideram mais intermediários (ou substituem o butanal por outro intermediário) como o crotonaldeído, 2-butenol, 3-hidroxibutiraldeído, entre outros. Estes compostos intermediários foram desconsiderados do sistema proposto por não terem sido identificados durante os testes catalíticos, ou terem sido identificados em quantidades muito pequenas (<0,1% mol), como é o caso do crotonaldeído.

O caminho direto da reação de Guerbet, onde ocorre a condensação direta de duas moléculas de etanol formando butanol e água é representado pela Reação 6. Este caminho adicional da reação da Guerbet é explorado por alguns autores (DI COSIMO *et al.*, 2000; GALLO; BUENO; SCHUCHARDT, 2014; KOZLOWSKI; DAVIS, 2013; NDOU; PLINT; COVILLE, 2003; SCALBERT *et al.*, 2014) e será

considerado como uma possível rota para explicar a formação do butanol neste catalisador.

Observou-se que um dos compostos que está presente em muitos experimentos da literatura que tem por fim transformar etanol em butanol é o acetaldeído. Este composto também foi observado em quantidades significativas (até 20% mol) nos experimentos realizados. Scalbert *et al.* (2014) sugerem que duas moléculas de acetaldeído condensem e sejam hidrogenadas, evitando o intermediário butanal, que segundo os autores é um intermediário muito estável, que em baixas concentrações dificilmente reagiria para a formação de butanol. Assim, a possibilidade também foi considerada e é representada pela Reação 9.

Tendo as possíveis reações propostas e seguindo a metodologia descrita no item 2.4, é possível que as reações sejam analisadas de forma a se definir se estas podem ser consideradas termodinamicamente favoráveis de acordo com os dados experimentais.

3.5. MODELAGEM CINÉTICA

3.5.1. Modelo do reator

O modelo escolhido para representar o sistema reacional utilizado foi o modelo do reator de leito recheado (*packed bed reactor* – PBR) assumindo que não há variações radiais de vazão e concentração. Considerou-se também que todo leito reacional estava mantido a mesma temperatura em cada degrau de variação desta. Utilizou-se a notação de tamanho adimensional (L), variando de 0 a 1, para facilitar a integração quando se utiliza diferentes massas de catalisador. Assim, a variação da vazão molar de cada composto (F_j) ao longo do leito pode ser calculada pelo produto da velocidade de reação de cada composto (R_j) e da massa total de catalisador (w_t) utilizada, de acordo com a Equação 11, onde NC é o número total de componentes.

$$\frac{dF_j}{dL} = w_t R_j \quad (j = 1, \dots, NC) \quad (11)$$

A velocidade de reação de cada composto é igual ao somatório do produto do coeficiente estequiométrico de cada composto na em cada reação (v_{ji}) e da taxa de reação de cada reação proposta no modelo cinético (r_i), conforme apresentado na Equação 12, onde NR é o número total de reações do modelo cinético.

$$R_j = \sum_i^{NR} v_{ji} r_i \quad (i = 1, \dots, NR) \quad (12)$$

Cada taxa de reação é definida de acordo com o modelo utilizado (reações elementares ou heterogêneo) e serão discutidas com maior detalhe nos itens 3.5.2 e 3.5.3.

O sistema de equações diferenciais resultado deste balanço molar foi resolvido numericamente com auxílio da rotina DASSL (PETZOLD, 1989) (*Backward Differentiation Formula*).

3.5.2. Mecanismo de Reações Elementares

A partir da análise termodinâmica, apresentada no item 4.2 deste trabalho, foi possível sugerir um sistema de reações que descreve a reação do etanol em catalisadores de Mg/Al derivados de hidrotalcitas. O mecanismo proposto é descrito por um total de 7 reações, todas estas sendo consideradas como reações elementares em fase gasosa e reversíveis. Estas reações podem ser observadas na Figura 18, sendo que as velocidades de reação ($r_{i,m}$) para cada reação são dadas pelas equações 13 a 19, onde i representa a reação e m representa o modelo proposto, neste caso sendo o Modelo 1 (Reações Elementares). A fim de tornar a visualização das velocidades de reações mais simples, optou-se por utilizar os números nos índices de cada pressão, conforme a Tabela 3, para representar cada componente envolvido.

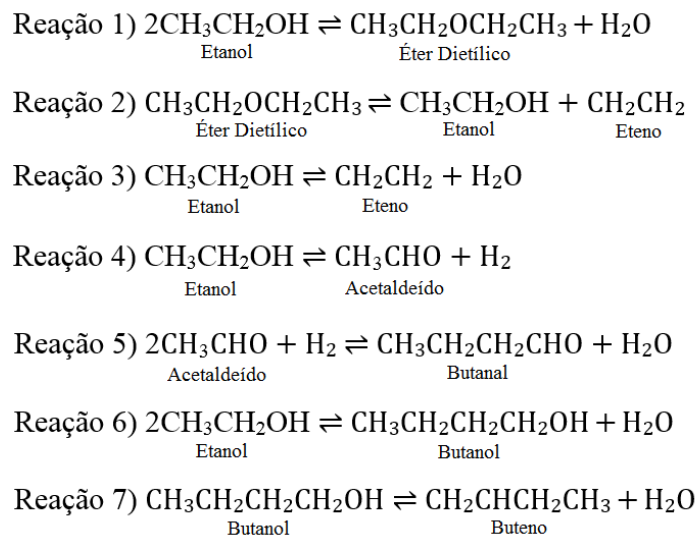


Figura 18 – Mecanismo de Reações Elementares proposto – Modelo 1.

$$r_{1,1} = k_1 \left(P_1^2 - \frac{P_2 P_8}{K_{EQ1}} \right) \quad (13)$$

$$r_{2,1} = k_2 \left(P_2 - \frac{P_1 P_3}{K_{EQ2}} \right) \quad (14)$$

$$r_{3,1} = k_3 \left(P_1 - \frac{P_3 P_8}{K_{EQ3}} \right) \quad (15)$$

$$r_{4,1} = k_4 \left(P_1 - \frac{P_4 P_9}{K_{EQ4}} \right) \quad (16)$$

$$r_{5,1} = k_5 \left(P_4^2 P_9 - \frac{P_5 P_8}{K_{EQ5}} \right) \quad (17)$$

$$r_{6,1} = k_6 \left(P_1^2 - \frac{P_6 P_8}{K_{EQ6}} \right) \quad (18)$$

$$r_{7,1} = k_7 \left(P_6 - \frac{P_7 P_8}{K_{EQ7}} \right) \quad (19)$$

Para a formulação destas equações, considera-se que os gases se comportam como gases ideais, possibilitando assim que sua concentração seja equivalente à sua pressão parcial, que por sua vez é proporcional à sua fração molar no sistema.

Cada reação possui sua constante cinética ($k_{i,m}$), a qual é calculada utilizando a equação de Arrhenius reparametrizada descrita por Schwaab e Pinto (2007), conforme a Equação 20.

$$k_{i,m} = \exp \left[\ln \left(k_{i,m}^{T_{ref}} \right) + \frac{E_{i,m}}{R T_{ref}} \left(\frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (20)$$

Nesta equação, $\ln \left(k_{i,m}^{T_{ref}} \right)$ e $E_{i,m}$ são os parâmetros cinéticos a serem estimados, sendo estes o logaritmo natural da constante cinética na temperatura de referência e a energia de ativação da reação, respectivamente; T é a temperatura da reação e T_{ref} é a temperatura de referência; e R é a constante universal dos gases. A temperatura de referência T_{ref} escolhida foi como sendo a temperatura média dos experimentos realizados, sendo esta a temperatura de 325 °C.

As constantes de equilíbrio de adsorção ($K_{AD,j}$), utilizadas quando se avalia o mecanismo heterogêneo e as etapas de adsorção e dessorção dos componentes no catalisador são calculadas a partir da equação de van't Hoff reparametrizada, apresentada na Equação 21.

$$K_{AD,j} = \exp \left[\ln \left(K_{AD,j}^{T_{ref}} \right) + \frac{\Delta H_j}{R T_{ref}} \left(\frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (21)$$

Na Equação 21, $K_{AD,j}^{T_{ref}}$ representa a constante de equilíbrio de adsorção na temperatura de referência, e ΔH_j a entalpia de adsorção, ambos para cada componente j .

3.5.3. Mecanismo Heterogêneo

O Mecanismo Heterogêneo é o mecanismo que leva em consideração as etapas de adsorção, reação superficial e de dessorção dos componentes no catalisador. O modelo heterogêneo proposto levará em consideração o modelo de reações elementares que apresentar os melhores resultados para a estimação dos parâmetros e será melhor discutido no item 4.4.

3.6. ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

Os parâmetros cinéticos para cada modelo foram estimados através da minimização da função objetivo de mínimos quadrados. Esta função é o somatório do quadrado da diferença entre os valores experimentais e os valores previstos pelo modelo para cada componente cuja composição possa ser medida experimentalmente. Assim, a Equação 22 representa a função objetivo (FO) que deverá ser minimizada.

$$FO = \sum_{i=1}^{Nexp} \sum_{j=1}^{NC} (y_{ij}^{exp} - y_{ij}^{mod})^2 \quad (22)$$

Nesta equação, y_{ij}^{exp} é a fração molar do componente j no experimento i , enquanto y_{ij}^{mod} é a fração molar do componente j previsto pelo modelo utilizando as mesmas condições do experimento i . $Nexp$ e NC são o número total de experimentos e o número total de componentes envolvidos, respectivamente.

De forma a minimizar esta função, utilizou-se um algoritmo híbrido que utiliza primeiramente o método do enxame de partículas para busca de inicial de um ótimo global (KENNEDY; EBERHART, 1995; SCHWAAB; LEMOS; PINTO, 2008), seguido de método de derivadas do tipo Gauss-Newton, que aprimora os parâmetros a partir da melhor solução encontrada (NORONHA *et al.*, 1993). Este algoritmo de minimização foi implementado em software FORTRAN, o mesmo software que realiza a rotina de integração das equações diferenciais envolvidas nos modelos.

Para todos os parâmetros, também se calculou o intervalo de confiança de cada parâmetro, de acordo com a Equação (23), onde θ representa cada parâmetro, s_θ o desvio padrão do parâmetro e $t_{0,95;GL}$ o valor da distribuição t de Student com 95% de confiança, sendo GL o número de graus de liberdade, igual ao número total de pontos experimentais menos o número total de parâmetros estimados.

$$[\theta - s_\theta t_{0,95;GL}, \theta + s_\theta t_{0,95;GL}, \theta] \quad (23)$$

3.7. TESTE F DE FISHER

Com o intuito de comparar estatisticamente os resultados obtidos entre um modelo e outro, realizou-se o teste F de Fisher. Este teste é utilizado para decidir se um modelo com menos parâmetros é ou não estatisticamente igual a um modelo com mais parâmetros, podendo justificar que se reduza o número de parâmetros obtendo um resultado estatístico tão significativo quanto o modelo com mais parâmetros. A equação utilizada é apresentada na Equação (24), onde FO_1 e FO_2 são os valores das funções objetivo do modelo com menos e com mais parâmetros, respectivamente; p_1 e p_2 são o número de parâmetros do modelo com menos e mais parâmetros, respectivamente; e n o número total de pontos de experimentais. A comparação é feita através do valor de F obtido pela Equação (24) e do valor de F crítico, obtido através da distribuição de Fisher, onde o numerador é o a diferença do número de parâmetros entre os dois modelos, e o denominador o número de graus de liberdade do modelo com mais parâmetros, ou seja, o número de pontos experimentais menos o número de parâmetros. Neste trabalho, utilizou-se uma confiança de 95% para obtenção dos valores de F crítico. Caso o valor de F obtido seja menor ou igual que o valor de F crítico, o modelo com menos parâmetros pode ser considerado estatisticamente igual ao modelo com mais parâmetros.

$$F = \frac{\left(\frac{FO_1 - FO_2}{p_2 - p_1}\right)}{\left(\frac{FO_2}{n - p_2}\right)} \quad (24)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. TESTES CATALÍTICOS

Como já apresentado na Tabela 3 no item 3.2, os principais componentes identificados serviram como ponto de partida para propor as reações envolvidas neste esquema reacional. Os resultados de fração molar para cada componente e cada experimento serão apresentados juntamente com os gráficos que apresentam os resultados das simulações após a estimação dos parâmetros nos itens 4.3.2 e 4.4.2.

4.2. ANÁLISE TERMODINÂMICA

As reações propostas no item 3.4 e o método descrito no item 2.4 foram utilizados para realizar a análise termodinâmica das reações. O Apêndice A apresenta o resultado desta análise para todas as reações, utilizando os dados experimentais do ponto central (PC) do planejamento de experimentos para comparação com os dados de equilíbrio químico. Os coeficientes e parâmetros utilizados e um detalhamento do cálculo da constante de equilíbrio são apresentados no Apêndice B.

É importante ressaltar que a análise termodinâmica leva em consideração a direção em que se analisa a reação, indicando se a reação é favorável nesta direção ou não. Em resumo, quando os resultados indicarem que uma reação não é favorável, este resultado afirma que a reação inversa é muito mais favorável que a direção considerada.

Para a realização destes cálculos fez-se necessário considerar todos os componentes presentes no sistema reacional, incluindo aqueles que não podem ser medidos analiticamente (H_2 e H_2O) e o gás de arraste (N_2) que não faz parte das reações, porém contribui para o cálculo da concentração dos gases que fazem parte do sistema de reações.

Os componentes H_2 e H_2O foram contabilizados a partir do balanço molar de acordo com os produtos formados, já que na corrente de entrada a concentração destes é igual a 0. Por exemplo, sabe-se que para cada molécula de eteno formada a partir do etanol, forma-se também uma molécula de H_2O , enquanto que para molécula de acetaldeído formada a partir do etanol, tem-se a formação de uma molécula de H_2 .

O gás de arraste N_2 é um gás inerte que não faz parte das reações. Desta forma o número de moléculas deste gás será constante ao longo do reator, dependendo apenas da sua vazão de entrada que é conhecida para cada experimento.

Do Apêndice A, pode-se verificar que as Reações 1 a 7 possuem valores de aproximação ao equilíbrio (η) muito inferiores a 1, indicando que estas reações, de acordo com os dados experimentais, estão longe de atingir o equilíbrio, indicando que termodinamicamente estas reações podem fazer parte de um mecanismo de reação que explique os dados experimentais.

No entanto, observa-se que as Reações 8 e 9 possuem valores de η superiores a 1 com uma ordem de grandeza significativa (10^4 e 10^2 , respectivamente), o que indica que, caso consideradas como parte do sistema, estas reações teriam ultrapassado o equilíbrio e não são termodinamicamente favoráveis para estes dados experimentais. Estes resultados sugerem que estas reações não fazem parte do sistema reacional para o catalisador utilizado e nas condições reacionais testadas, sendo então essas reações desconsideradas para os mecanismos propostos posteriormente neste trabalho.

O Apêndice C apresenta o software *Gas Phase Reaction Equilibrium Calculator* (GPREC) que foi desenvolvido para auxiliar no estudo de equilíbrio de componentes em fase gasosa, sabendo ou não as reações envolvidas. O software está registrado no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) sob o número BR 51 2017 001692-5.

Este software tem uma interface gráfica criada em MATLAB, que permite a inclusão de novos componentes ao banco de dados do software, desde que todos os parâmetros sejam também incluídos, sendo também possível alterar os parâmetros e componentes já incluídos anteriormente.

O software *GPREC* apresentado no Apêndice C permite que o cálculo de equilíbrio seja realizado de duas formas distintas. Caso as reações envolvidas entre os componentes não sejam conhecidas, pode-se utilizar o método da minimização da energia de Gibbs, resultando no número de mols em equilíbrio de cada componente que resultam na menor energia de Gibbs, que é o equilíbrio termodinâmico entre os componentes naquela temperatura. Caso as reações sejam conhecidas, é possível incluir os coeficientes estequiométricos de cada reação, permitindo que o software calcule o número de mols em equilíbrio dos componentes.

A Figura 19 apresenta um exemplo de resultado obtido a partir do software para a Reação 8. Observa-se que para temperaturas inferiores a 250 °C, há a possibilidade de um equilíbrio termodinâmico que favoreça a formação de butanol, porém a medida que a temperatura aumenta, o equilíbrio termodinâmico favorece a formação de butanal e hidrogênio. Esse resultado é também entendido ao analisar os valores da constante de equilíbrio (K_{EQ}) da Reação 8 apresentado no Apêndice B, onde K_{EQ} aumenta à medida que a temperatura aumenta, identificando que a reação deve se deslocar para o lado dos reagentes.

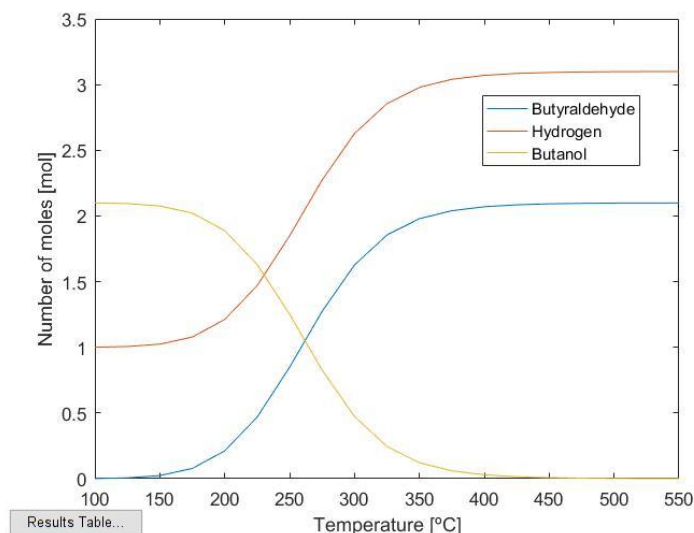


Figura 19 – Equilíbrio termodinâmico no software *GPREC* entre Butanal (*Butyraldehyde*), Hidrogênio (*Hydrogen*) e Butanol.

No Apêndice C, são apresentadas mais figuras e explicações sobre o software *GPREC*, detalhando um pouco mais o seu funcionamento.

4.3. MODELO DE REAÇÕES ELEMENTARES

A partir das reações elementares propostas no item 3.5.2 e utilizando as rotinas de estimação de parâmetros e resolução de sistemas de equações diferenciais, estimaram-se os parâmetros cinéticos de cada reação envolvida utilizando todos os dados retirados dos experimentos.

4.3.1. Estimação dos parâmetros

O modelo de Reações Elementares (Modelo 1) pode ser considerado como o modelo mais simples para este sistema de reações. Os resultados da estimação dos parâmetros são apresentados na Tabela 4, onde também são apresentados os limites superior e inferior dos parâmetros estimados, o seu desvio padrão, e o valor final da função objetivo (FO).

Tabela 4 - Parâmetros estimados para o Modelo 1 de Reações Elementares

Parâmetro	Valor	Lim Inf	Lim Sup	DesvPad
$\ln(k_{1,1}^{T_{ref}})$	-1,13	-1,15	-1,12	0,01
$\ln(k_{2,1}^{T_{ref}})$	-0,85	-0,92	-0,78	0,03
$\ln(k_{3,1}^{T_{ref}})$	-25,86	-749,54	697,81	368,18
$\ln(k_{4,1}^{T_{ref}})$	-3,33	-3,37	-3,30	0,02
$\ln(k_{5,1}^{T_{ref}})$	7,95	7,77	8,12	0,09
$\ln(k_{6,1}^{T_{ref}})$	-1,50	-1,54	-1,45	0,02
$\ln(k_{7,1}^{T_{ref}})$	-2,04	-2,23	-1,86	0,10
$\frac{E_{1,1}}{R T_{ref}}$	28,73	28,37	29,09	0,18
$\frac{E_{2,1}}{R T_{ref}}$	7,85	7,10	8,60	0,38
$\frac{E_{3,1}}{R T_{ref}}$	-149,67	-5197,46	4898,12	2568,15
$\frac{E_{4,1}}{R T_{ref}}$	0,36	-0,03	0,75	0,20
$\frac{E_{5,1}}{R T_{ref}}$	-21,91	-24,71	-19,11	1,42
$\frac{E_{6,1}}{R T_{ref}}$	11,21	10,57	11,86	0,33
$\frac{E_{7,1}}{R T_{ref}}$	10,61	8,15	13,07	1,25
FO =	3.6048			

A partir dos parâmetros estimados, calcularam-se os valores da constante cinética de cada reação nas temperaturas dos experimentos realizados, a fim de visualizar com maior clareza o significado de cada um destes parâmetros e a sua relação com a temperatura dos testes realizados. Assim, a Tabela 5 apresenta os resultados para cada constante cinética $k_{i,1}$, calculada a partir da Equação 20.

Tabela 5 – Constantes cinéticas do Modelo 1 avaliadas nas temperaturas dos experimentos

$k_{i,1}$	250 °C	275 °C	300 °C	325 °C	350 °C	375 °C	400 °C
$k_{1,1}$	$5,23 \cdot 10^{-3}$	$2,34 \cdot 10^{-2}$	$9,19 \cdot 10^{-2}$	$3,22 \cdot 10^{-1}$	1,02	2,95	7,90
$k_{2,1}$	$1,39 \cdot 10^{-1}$	$2,09 \cdot 10^{-1}$	$3,03 \cdot 10^{-1}$	$4,27 \cdot 10^{-1}$	$5,85 \cdot 10^{-1}$	$7,82 \cdot 10^{-1}$	1,02
$k_{3,1}$	$1,23 \cdot 10^{-2}$	$4,97 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-9}$	$5,86 \cdot 10^{-12}$	$1,45 \cdot 10^{-14}$	$5,71 \cdot 10^{-17}$	$3,36 \cdot 10^{-19}$
$k_{4,1}$	$3,39 \cdot 10^{-2}$	$3,45 \cdot 10^{-2}$	$3,51 \cdot 10^{-2}$	$3,57 \cdot 10^{-2}$	$3,62 \cdot 10^{-2}$	$3,67 \cdot 10^{-2}$	$3,71 \cdot 10^{-2}$
$k_{5,1}$	$6,56 \cdot 10^4$	$2,09 \cdot 10^4$	$7,36 \cdot 10^3$	$2,83 \cdot 10^3$	$1,18 \cdot 10^3$	$5,23 \cdot 10^2$	$2,46 \cdot 10^2$
$k_{6,1}$	$4,48 \cdot 10^{-2}$	$8,04 \cdot 10^{-2}$	$1,37 \cdot 10^{-1}$	$2,23 \cdot 10^{-1}$	$3,50 \cdot 10^{-1}$	$5,30 \cdot 10^{-1}$	$7,79 \cdot 10^{-1}$
$k_{7,1}$	$2,83 \cdot 10^{-2}$	$4,93 \cdot 10^{-2}$	$8,17 \cdot 10^{-2}$	$1,30 \cdot 10^{-1}$	$1,98 \cdot 10^{-1}$	$2,94 \cdot 10^{-1}$	$4,23 \cdot 10^{-1}$

A partir da Tabela 4, é possível observar o alto desvio padrão encontrado para os parâmetros cinéticos da Reação 3 ($\ln\left(k_{3,1}^{T_{ref}}\right) e \frac{E_{3,1}}{R T_{ref}}$), o que faz com que o limite de confiança dos parâmetros ultrapasse o valor 0, podendo indicar que os parâmetros podem ter deixado de ser importantes durante a estimação.

Outro ponto importante que deve ser analisado é o valor da constante cinética referente a Reação 3, na Tabela 5, sendo este muito próximo a zero, chegando a ordem de 10^{-19} para a temperatura mais alta do experimento. Isto significa que a taxa desta reação é também muito próxima a zero em temperaturas mais altas nas condições dos experimentos realizados. Este resultado vai diretamente contra o reportado por Di Cosimo *et al.*, (2000) e Ordóñez *et al.* (2011) que sugerem que esta reação seja beneficiada por altas temperaturas.

Do ponto de vista matemático, a redução no valor da constante cinética é explicado pelo alto valor e pelo sinal negativo do parâmetro referente a energia de ativação ($\frac{E_{3,1}}{R T_{ref}}$) desta reação. Este alto valor negativo faz com que a constante cinética desta reação diminua com o aumento da temperatura.

Como mostram Revell and Williamson (2013), uma etapa elementar deve, por definição, ocorrer em uma única etapa e deve apresentar uma energia de ativação positiva, ou seja, etapas elementares não devem apresentar energias de ativação negativas. Entretanto, é comum encontrar energias de ativação negativas ao estudar dados experimentais (REVELL; WILLIAMSON, 2013; VYAZOVKIN,

2016). Os mesmos autores mostram que isso acontece quando a reação considerada não é uma etapa elementar, e que deve haver um mecanismo composto por duas ou mais reações elementares que obrigatoriamente possuem energias de ativação positivas.

Tendo em vista a interpretação da energia de ativação negativa, observa-se que o sistema de reações proposto já apresenta um mecanismo composto por duas reações elementares que resultam numa reação global igual à Reação 3. São estas as Reações 1 e 2, que, de acordo com a estimativa dos parâmetros, apresentam energias de ativação positiva.

Ainda em relação à energia de ativação negativa, observa-se que o mesmo acontece para a energia de ativação da Reação 5 ($\frac{E_{5,1}}{RT_{ref}}$). No caso desta reação, apesar de haver sugestões de que o composto 2-butenal faça parte deste mecanismo (DI COSIMO *et al.*, 2000; SIMÕES, 2016), com os dados experimentais extraídos, não foi possível identificar quantidades suficientes deste composto que possibilitassem a sua contabilização, impedindo a estimativa dos parâmetros cinéticos. Desta maneira, esta reação continuará sendo considerada e será avaliada com um mecanismo de adsorção no item 3.5.3.

Sendo assim, um novo modelo de reações elementares foi sugerido, onde a Reação 3 é desconsiderada, restando assim apenas 6 reações que descrevem os dados experimentais. Uma nova estimativa foi feita de acordo com as reações propostas na Figura 20, sendo nomeado este novo mecanismo reacional como Modelo 2. As taxas de reação deste modelo são apresentadas nas Equações 24 a 29.

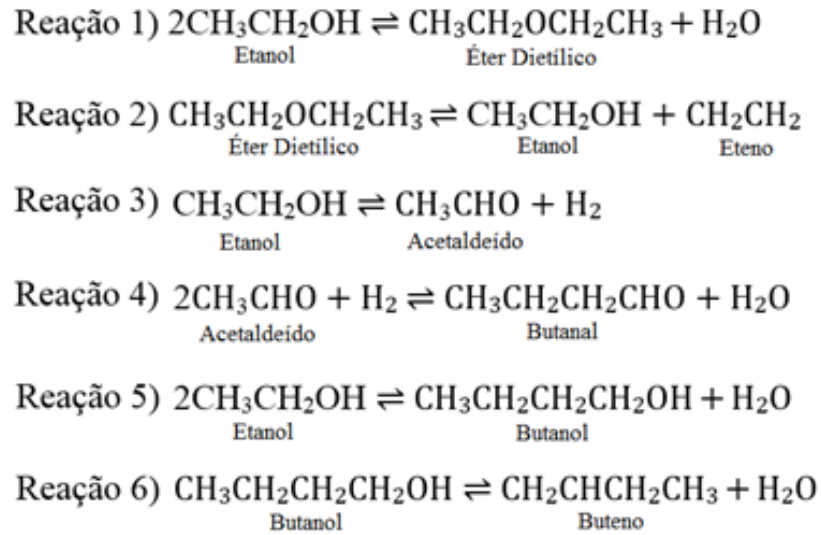


Figura 20 - Modelo 2 de reações elementares desconsiderando a anterior Reação 3.

$$r_{1,2} = k_1 \left(P_1^2 - \frac{P_2 P_8}{K_{EQ1}} \right) \quad (24)$$

$$r_{2,2} = k_2 \left(P_2 - \frac{P_1 P_3}{K_{EQ2}} \right) \quad (25)$$

$$r_{3,2} = k_3 \left(P_1 - \frac{P_4 P_9}{K_{EQ3}} \right) \quad (26)$$

$$r_{4,2} = k_4 \left(P_4^2 P_9 - \frac{P_5 P_8}{K_{EQ4}} \right) \quad (27)$$

$$r_{5,2} = k_5 \left(P_1^2 - \frac{P_6 P_8}{K_{EQ5}} \right) \quad (28)$$

$$r_{6,2} = k_6 \left(P_6 - \frac{P_7 P_8}{K_{EQ6}} \right) \quad (29)$$

Assim, utilizando o novo modelo de reações elementares proposto, estimaram-se os parâmetros cinéticos e também foram avaliadas as constantes

cinéticas para as temperaturas dos experimentos. Estes novos dados são apresentados nas Tabela 6 e Tabela 7.

Tabela 6 - Parâmetros estimados para o Modelo 2 de Reações Elementares

Parâmetro	Valor	Lim Inf	Lim Sup	DesvPad
$\ln(k_{1,2}^{T_{ref}})$	-1,1494	-1,1896	-1,1092	0,0204
$\ln(k_{2,2}^{T_{ref}})$	-0,8375	-0,9059	-0,7691	0,0348
$\ln(k_{3,2}^{T_{ref}})$	-3,3118	-3,3457	-3,2778	0,0172
$\ln(k_{4,2}^{T_{ref}})$	7,9316	7,7576	8,1056	0,0885
$\ln(k_{5,2}^{T_{ref}})$	-1,4894	-1,5349	-1,4440	0,0231
$\ln(k_{6,2}^{T_{ref}})$	-2,0333	-2,2188	-1,8479	0,0943
$\frac{E_{1,2}}{R T_{ref}}$	28,9663	28,4153	29,5173	0,2803
$\frac{E_{2,2}}{R T_{ref}}$	7,5997	6,8332	8,3662	0,3900
$\frac{E_{3,2}}{R T_{ref}}$	-1,0963	-1,4498	-0,7428	0,1799
$\frac{E_{4,2}}{R T_{ref}}$	-19,4514	-21,9437	-16,9591	1,2680
$\frac{E_{5,2}}{R T_{ref}}$	11,2685	10,6343	11,9027	0,3227
$\frac{E_{6,2}}{R T_{ref}}$	10,5614	8,12747	12,9954	1,2383
FO =	3.6269			

Tabela 7 - Constantes cinéticas do Modelo 2 avaliadas nas temperaturas dos experimentos

$k_{i,2}$	250 °C	275 °C	300 °C	325 °C	350 °C	375 °C	400 °C
$k_{1,2}$	0,005	0,0226	0,0896	0,3168	1,0122	2,9562	7,9841
$k_{2,2}$	0,1455	0,2164	0,3107	0,4328	0,587	0,7776	1,0091
$k_{3,2}$	0,0427	0,0403	0,0382	0,0365	0,0349	0,0335	0,0323
$k_{4,2}$	45294,04	16408,71	6500,803	2783,877	1276,145	621,3516	318,8479
$k_{5,2}$	0,0448	0,0807	0,138	0,2255	0,3543	0,5376	0,7913
$k_{6,2}$	0,0288	0,05	0,0826	0,1309	0,1999	0,2955	0,4245

Das Tabela 6 e Tabela 7, é possível observar como a estimação dos parâmetros do Modelo 2 foi apresentou resultados bem mais satisfatórios tanto em termos de baixos desvios padrões, sem que nenhum dos parâmetros tenha um limite de confiança que contenha o valor zero, e também em termos de constantes cinéticas, que possuem valores de uma ordem de grandeza parecida para todos, exceto pela Reação 4, o que será discutido adiante. A função objetivo apresentou um valor maior, porém com uma diferença menor do que 1%.

Novamente, tem-se valores de energia de ativação negativa, para a Reação 3 e 4. A reação 4 já havia sido discutida anteriormente, porém a Reação 3 – formação de acetaldeído a partir do etanol – na estimação anterior não havia apresentado este valor negativo. Mesmo assim, observa-se pela Tabela 4 que a energia de ativação relacionada a esta reação tinha seu limite de confiança contendo o valor zero, e que seu valor era muito próximo de zero. Observa-se na Tabela 6 que a energia de ativação da Reação 3, apesar de negativa, continua estando próximo de zero, e como também não foram identificados possíveis intermediários para essa reação, é difícil concluir se este valor negativo indicando que possa haver outro caminho para esta reação ou se o valor está relacionado a erros experimentais.

Como comentado anteriormente, observa-se na Tabela 7 que as constantes cinéticas relacionadas à Reação 4 apresentam um valor de ordem grandeza muito superior quando comparado às outras constantes cinéticas. Quando se analisa a equação da taxa desta reação, é possível apontar um dos motivos para esta taxa de reação ser tão alta. Observa-se que os reagentes envolvidos são acetaldeído e hidrogênio, dois componentes formados pela mesma reação. Como será possível verificar no item 0 onde serão apresentadas as frações molares dos componentes, ambos estes reagentes têm frações mais baixas, e o produto formado (butanal) apresenta frações maiores, o que indica que para que esta reação aconteça rapidamente, como se pode concluir pelos experimentos, a constante cinética relacionada a esta reação deve ser alta, para compensar a baixa fração molar dos reagentes.

Para analisar estatisticamente se há diferença entre o Modelo 2 e o Modelo 1, realizou-se o teste F de Fisher, onde um resumo dos resultados e das variáveis

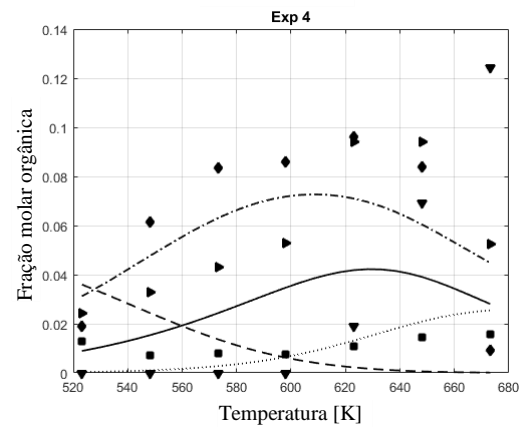
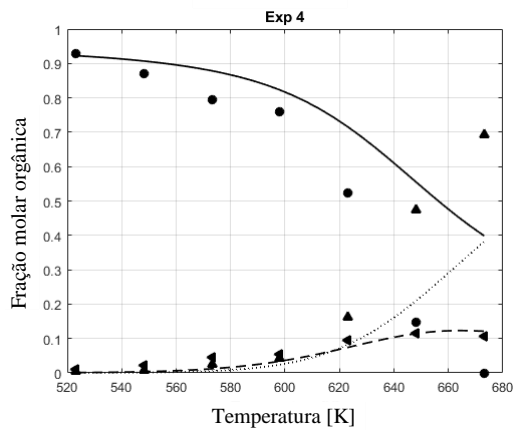
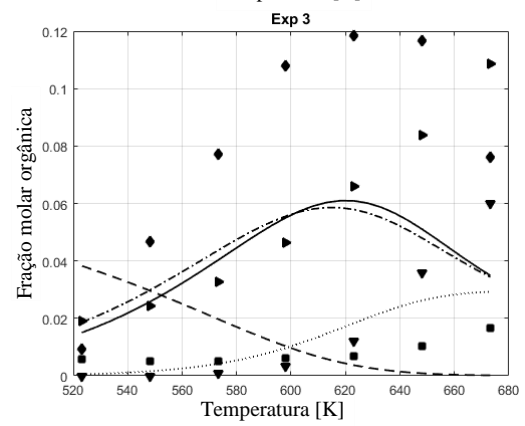
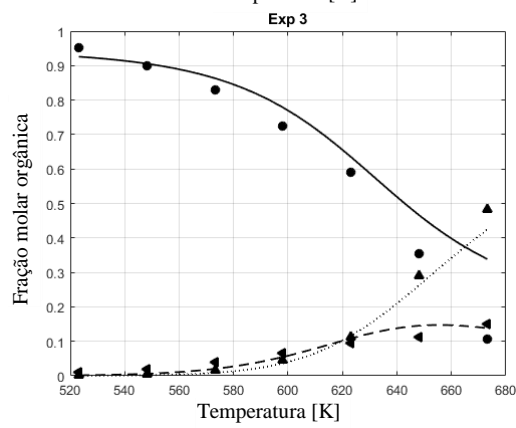
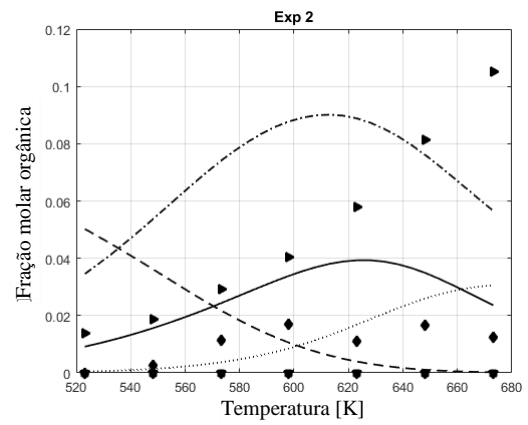
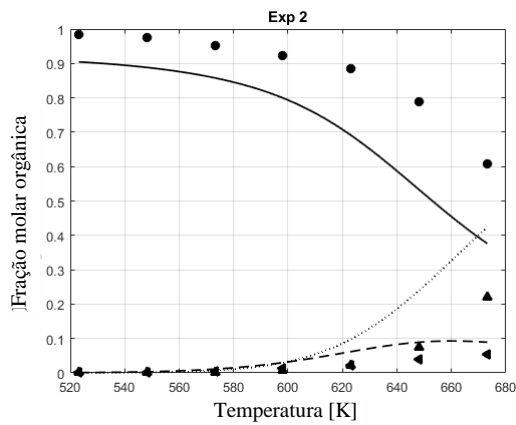
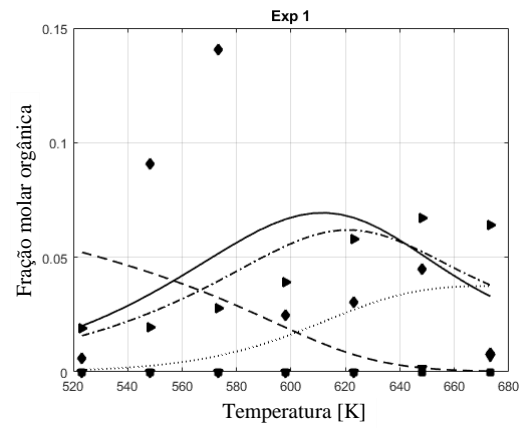
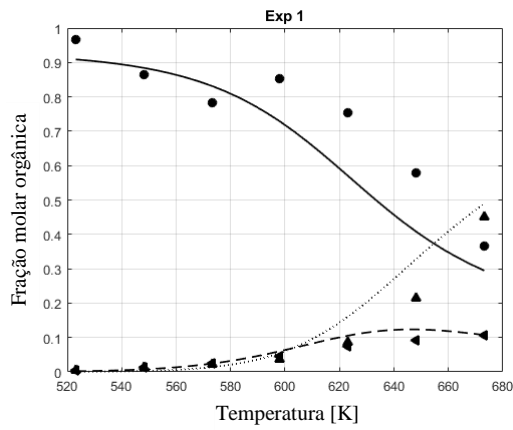
utilizadas é apresentado na Tabela 8. Observa-se que o F crítico encontrado para a comparação destes dois modelos é maior do que o F calculado, podendo-se afirmar que o Modelo 2 é estatisticamente igual ao Modelo 1, indicando que a reação de formação de eteno diretamente a partir de etanol pode ser retirada do modelo sem prejuízo estatístico.

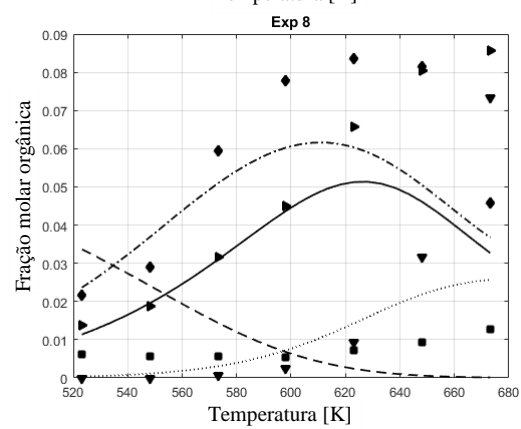
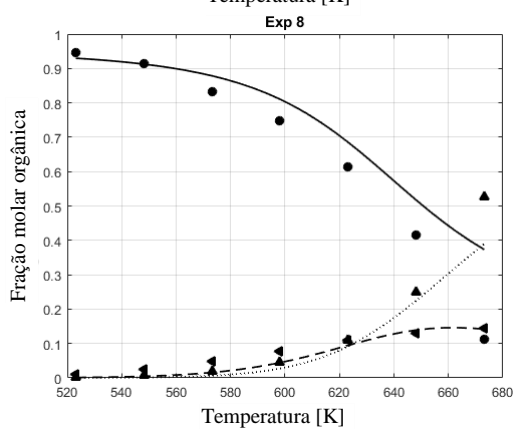
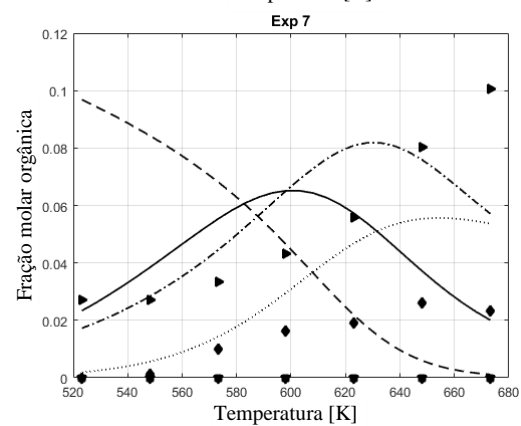
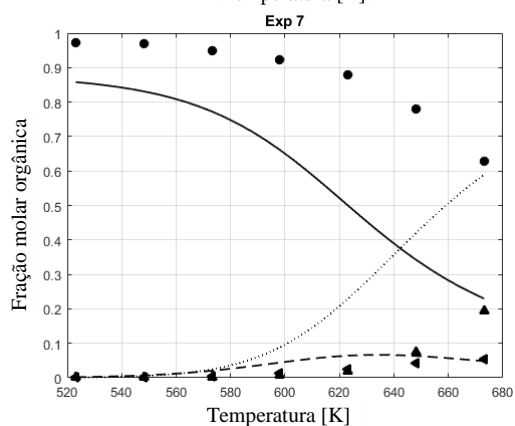
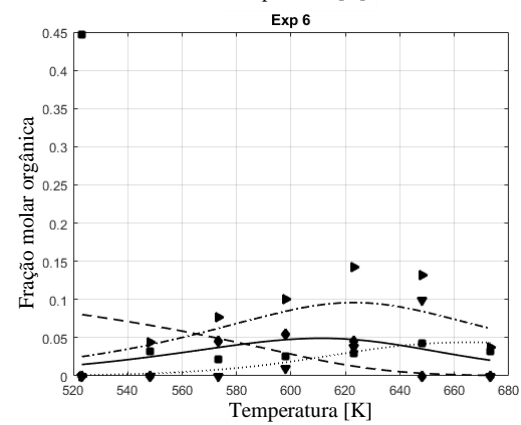
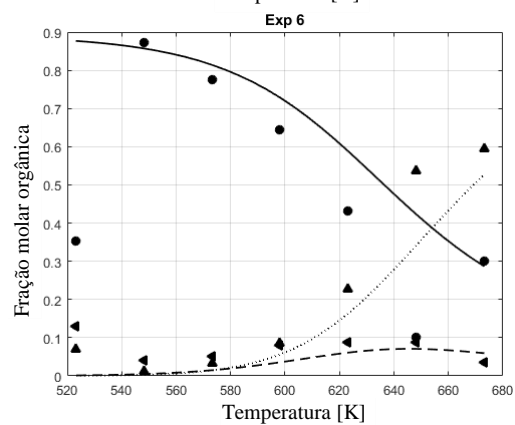
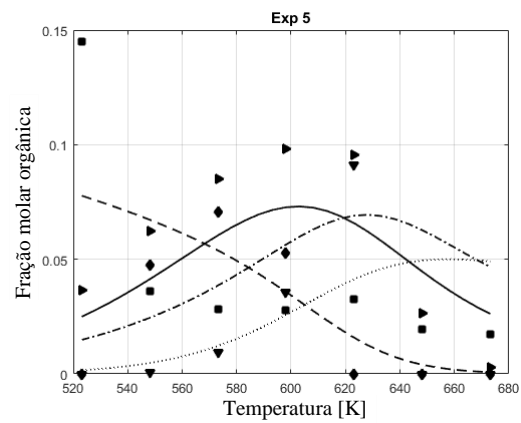
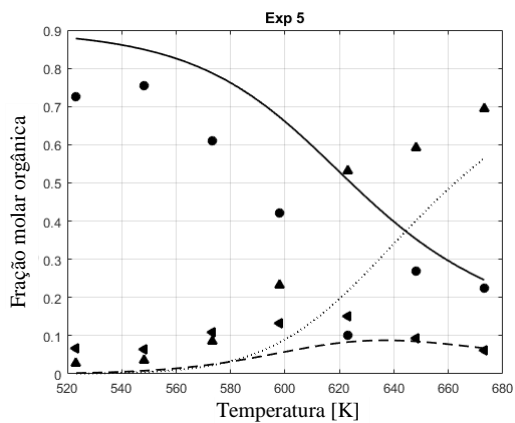
Tabela 8 – Teste F de Fisher para comparação entre Modelo 1 e Modelo 2.

Variável	Modelo 1	Modelo 2
FO	3,6048	3,6269
No. de parâmetros (p)	14	12
-	-	-
Numerador	2	
Denominador	427	
F calculado	1,3168	
F crítico	3,0172	

4.3.2. Simulação e resultados

A partir dos parâmetros estimados, utilizou-se uma rotina implementada em MATLAB para a resolução do sistema de equações diferenciais a fim de produzir os gráficos comparativos entre as frações molares estimadas pelos parâmetros encontrados e as frações molares experimentais. Estes resultados são apresentados na Figura 21, onde se separou os componentes em dois gráficos diferentes para cada experimento a fim de facilitar a comparação dos resultados com menor fração molar.





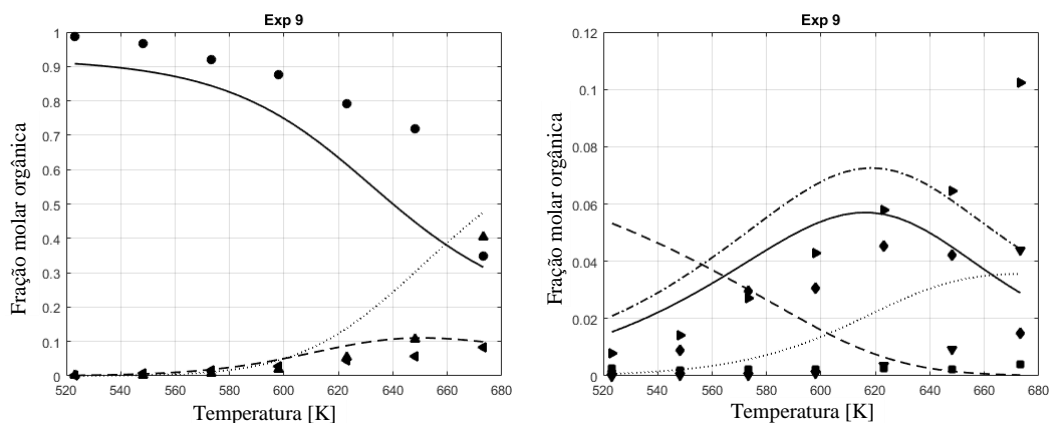


Figura 21 – Simulações das frações molares do Modelo 2 e dados experimentais (● – etanol experimental; - etanol modelo; ◀ – éter-dietílico experimental; -- – éter-dietílico modelo; ▲ – eteno experimental; : – eteno modelo; ▶ – acetaldeído experimental; - . – acetaldeído modelo; ■ – butanal experimental; -- – butanal modelo; ◆ – butanol experimental; - - – butanol modelo; ▼ – buteno experimental; : – buteno modelo) como função da temperatura de reação para os experimentos (a) Exp 1, (b) Exp 2, (c) Exp 3, (d) Exp 4, (e) Exp 5, (f) Exp 6, (g) Exp 7, (h) Exp 8, (i) Exp 9 (Tabela 2).

Nos gráficos apresentados no lado esquerdo, é possível observar que a simulação com os parâmetros encontrados, apesar de não se ajustar muito bem aos dados experimentais na maioria dos experimentos, consegue representar muito bem a tendência dos dados experimentais. Analisando-se o etanol, sua fração molar diminui à medida que a temperatura dos experimentos aumenta, resultando em uma maior conversão, de forma análoga aos dados experimentais. Esta maior conversão em altas temperaturas está de acordo com o esperado, onde temperaturas mais altas devem favorecer principalmente a formação de olefinas, como o eteno, chegando a representar 70% da fração molar de componentes orgânicos na temperatura mais alta do experimento.

Nos gráficos do lado direito das figuras são apresentados os resultados para os compostos intermediários da reação da Guerbert (acetaldeído, butanal) e também o produto de interesse (butanol) e subsequente olefina (buteno) resultado da sua desidratação.

Os compostos intermediários da reação de Guerbet, podem ser considerados como sub-produtos neste esquema reacional, já que se considerou apenas a reação

direta do etanol a butanol. Observa-se que o acetaldeído apresenta um comportamento que em alguns casos não consegue ser representado pelo modelo proposto. Nos experimentos 1, 4, 5 e 6, observa-se que o acetaldeído possui um pico máximo de formação em temperaturas médias, sendo que para estes experimentos a simulação representa satisfatoriamente os dados experimentais. Apesar disso, nos experimentos restantes o acetaldeído parece ter um comportamento parecido com as olefinas, onde sua fração molar continua aumentando com o aumento de temperatura.

Já o butanal é outro composto que apresenta um comportamento variável nos experimentos. Na maioria dos experimentos, sua fração molar é relativamente pequena, porém nos experimentos 5 e 6, observa-se que baixas temperaturas parecem favorecer a sua formação, chegando a representar 45% do total de componentes orgânicos no experimento 6. De todos os compostos analisados, pode-se dizer que o butanal é aquele cujas simulações estão mais longe de representar os resultados experimentais.

Para o butanol, que é o produto de interesse, as simulações apresentam resultados mistos. Observa-se que os picos de maior formação do butanol se alternam entre 600 e 620 K, representando bem os experimentos 2, 3, 4, 6, 8 e 9, apesar de apresentar por vezes valores bem menores do que os experimentais. No entanto, o restante dos experimentos apresenta picos de produção de butanol em pontos muito variados, como a alta produção do experimento 1 em baixas temperaturas, e os picos de produção um pouco deslocados dos experimentos 5 e 7.

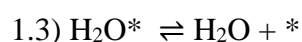
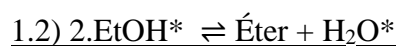
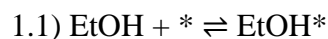
O buteno, cuja formação está diretamente relacionada a produção de butanol, apresenta um comportamento como o esperado, tendo sua formação favorecida à medida que a temperatura aumenta. Isto explica a diminuição na fração de butanol em temperaturas mais altas, comportamento muito parecido com a olefina relacionada ao etanol.

4.4. MODELO HETEROGÊNEO

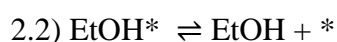
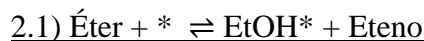
Partindo do modelo de reações elementares com apenas 6 reações (Modelo 2), e baseando-se nos mecanismos descritos na literatura, um modelo heterogêneo que contempla as etapas de adsorção e dessorção dos reagentes e produtos no catalisador, e de reação na superfície do catalisador, foi proposto.

Neste modelo, consideraram-se os sítios ácidos e básicos como apenas um só, sendo este representado por um * nas etapas descritas a seguir, onde os componentes são representados conforme nomenclatura apresentada na Tabela 3. Este modelo foi intitulado Modelo 3.

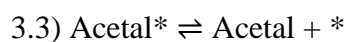
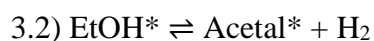
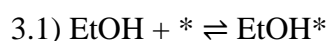
Reação 1) $2.\text{EtOH} \rightleftharpoons \text{Éter} + \text{H}_2\text{O}$



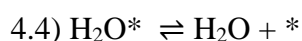
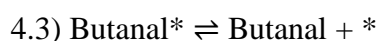
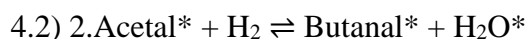
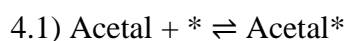
Reação 2) $\text{Éter} \rightleftharpoons \text{Etanol} + \text{Eteno}$



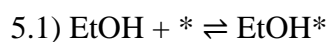
Reação 3) $\text{EtOH} \rightleftharpoons \text{Acetal} + \text{H}_2$

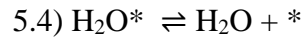
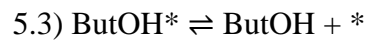
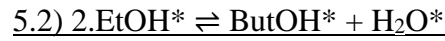


Reação 4) $2.\text{Acetal} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Butanal} + \text{H}_2\text{O}$

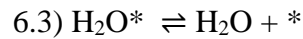
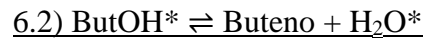
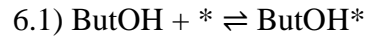


Reação 5) $2.\text{EtOH} \rightleftharpoons \text{ButOH} + \text{H}_2\text{O}$





Reação 6) ButOH \rightleftharpoons Buteno + H₂O



Na descrição acima, as reações globais são apresentadas em negrito, enquanto as etapas de reação superficial são apresentadas sublinhadas, sendo estas consideradas como etapas limitantes, enquanto as etapas de adsorção e dessorção foram consideradas como estando em equilíbrio.

Utilizando as hipóteses de Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW) foi possível desenvolver as taxas de reação para cada reação, considerando-se todas as etapas propostas no mecanismo. Estas taxas de reação são apresentadas nas Equações 30 a 36, onde C_* representa a concentração de sítios ativos livres, e $K_{AD,j}$ a constante de adsorção conforme a Tabela 9. As derivações das taxas de reação são apresentadas no Apêndice D.

Tabela 9 – Constantes de adsorção do modelo heterogêneo

Constante de Adsorção	Componente Adsorvido
$K_{AD,1}$	Etanol
$K_{AD,2}$	Água
$K_{AD,3}$	Acetaldeído
$K_{AD,4}$	Butanal
$K_{AD,5}$	Butanol

$$r_{1,3} = k_1 K_{AD,1}^2 C_*^2 \left(P_1^2 - \frac{P_2 P_8}{K_{EQ1}} \right) \quad (30)$$

$$r_{2,3} = k_2 C_* \left(P_2 - \frac{P_1 P_3}{K_{EQ2}} \right) \quad (31)$$

$$r_{3,3} = k_3 K_{AD,1} C_* \left(P_1 - \frac{P_4 P_9}{K_{EQ3}} \right) \quad (32)$$

$$r_{4,3} = k_4 K_{AD,3}^2 C_*^2 \left(P_4^2 P_9 - \frac{P_5 P_8}{K_{EQ4}} \right) \quad (33)$$

$$r_{5,3} = k_5 K_{AD,1}^2 C_*^2 \left(P_1^2 - \frac{P_6 P_8}{K_{EQ5}} \right) \quad (34)$$

$$r_{6,3} = k_6 K_{AD,1} C_* \left(P_6 - \frac{P_7 P_8}{K_{EQ6}} \right) \quad (35)$$

$$C_* = \frac{1}{K_{AD,1} P_1 + K_{AD,2} P_8 + K_{AD,3} P_4 + K_{AD,4} P_5 + K_{AD,5} P_6} \quad (36)$$

4.4.1. Estimação dos parâmetros

As constantes de adsorções apresentadas na Tabela 9 adicionam 10 parâmetros a mais a serem estimados, totalizando um total de 22 parâmetros. Assim, da mesma forma como feito para os modelos 1 e 2, estimou-se os parâmetros cinéticos e avaliou-se as constantes cinéticas para as temperaturas dos experimentos. Os resultados para o Modelo 3 são apresentados nas Tabela 10 e Tabela 11, onde também são apresentados os limites superior e inferior dos parâmetros estimados, o seu desvio padrão, e o valor final da função objetivo (FO).

Tabela 10 - Parâmetros estimados para o Modelo 3 (heterogêneo)

Parâmetro	Valor	Lim Inf	Lim Sup	DesvPad
$\ln(k_{1,3}^{T_{ref}})$	21,2832	19,8182	22,7482	0,7453
$\ln(k_{2,3}^{T_{ref}})$	-0,0028	-0,1221	0,1166	0,0607
$\ln(k_{3,3}^{T_{ref}})$	7,8158	7,096	8,5356	0,3662
$\ln(k_{4,3}^{T_{ref}})$	7,0761	4,3438	9,8084	1,39
$\ln(k_{5,3}^{T_{ref}})$	20,5817	19,1251	22,0383	0,741
$\ln(k_{6,3}^{T_{ref}})$	-1,6167	-19,6744	16,441	9,1867
$\ln(K_{AD,1}^{T_{ref}})$	-10,2086	-10,958	-9,4592	0,3812
$\ln(K_{AD,2}^{T_{ref}})$	-14,6918	-39210,7	39181,3	19940,6
$\ln(K_{AD,3}^{T_{ref}})$	1,3634	0,0221	2,7046	0,6824
$\ln(K_{AD,4}^{T_{ref}})$	9,278	8,8877	9,6682	0,1985
$\ln(K_{AD,5}^{T_{ref}})$	0,2564	-17,7908	18,3036	9,1813
$\frac{E_{1,3}}{R T_{ref}}$	17,5782	16,1858	18,9706	0,7084
$\frac{E_{2,3}}{R T_{ref}}$	7,4353	6,3098	8,5609	0,5726
$\frac{E_{3,3}}{R T_{ref}}$	-1,8233	-2,3876	-1,259	0,2871
$\frac{E_{4,3}}{R T_{ref}}$	-23,1069	-27,0602	-19,1536	2,0112
$\frac{E_{5,3}}{R T_{ref}}$	5,0466	3,5327	6,5605	0,7702
$\frac{E_{6,3}}{R T_{ref}}$	21,337	-110,02	152,694	66,8265
$\frac{\Delta H_1}{R T_{ref}}$	3,5735	2,1818	4,9652	0,708
$\frac{\Delta H_2}{R T_{ref}}$	34,9379	-135621,0	135690,0	69013,3
$\frac{\Delta H_3}{R T_{ref}}$	-4,5341	-6,603	-2,4653	1,0525
$\frac{\Delta H_4}{R T_{ref}}$	31,4081	26,4149	36,4012	2,5402
$\frac{\Delta H_5}{R T_{ref}}$	-10,5704	-142,259	121,118	66,9952
FO =	3,3538			

Tabela 11 - Constantes cinéticas do Modelo 3 avaliadas nas temperaturas dos experimentos

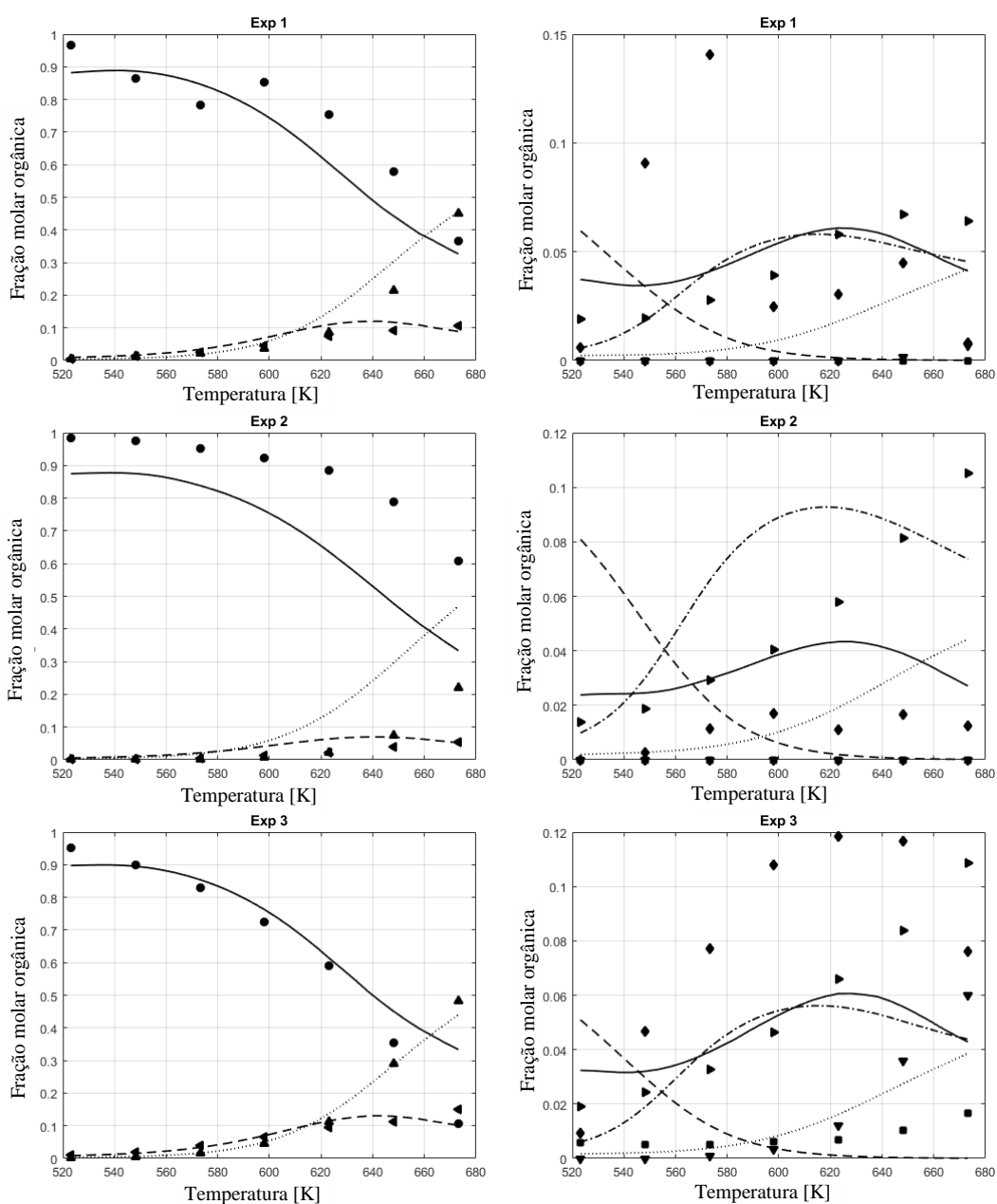
$k_{i,3}, K_{AD,j}$	250 °C	275 °C	300 °C	325 °C	350 °C	375 °C	400 °C
$k_{1,3}$	$1,41 \cdot 10^8$	$3,52 \cdot 10^8$	$8,13 \cdot 10^8$	$1,75 \cdot 10^9$	$3,54 \cdot 10^9$	$6,79 \cdot 10^9$	$1,24 \cdot 10^{10}$
$k_{2,3}$	$3,43 \cdot 10^{-1}$	$5,06 \cdot 10^{-1}$	$7,21 \cdot 10^{-1}$	$9,97 \cdot 10^{-1}$	1,34	1,77	2,28
$k_{3,3}$	$3,22 \cdot 10^3$	$2,93 \cdot 10^3$	$2,68 \cdot 10^3$	$2,48 \cdot 10^3$	$2,30 \cdot 10^3$	$2,15 \cdot 10^3$	$2,02 \cdot 10^3$
$k_{4,3}$	$3,25 \cdot 10^4$	$9,73 \cdot 10^3$	$3,24 \cdot 10^3$	$1,18 \cdot 10^3$	$4,68 \cdot 10^2$	$1,99 \cdot 10^2$	$9,02 \cdot 10^1$
$k_{5,3}$	$4,21 \cdot 10^8$	$5,48 \cdot 10^8$	$6,97 \cdot 10^8$	$8,68 \cdot 10^8$	$1,06 \cdot 10^9$	$1,28 \cdot 10^9$	$1,52 \cdot 10^9$
$k_{6,3}$	$9,31 \cdot 10^{-3}$	$2,84 \cdot 10^{-2}$	$7,83 \cdot 10^{-2}$	$1,99 \cdot 10^{-1}$	$4,67 \cdot 10^{-1}$	1,03	2,14
$K_{AD,1}$	$2,21 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-5}$	$3,15 \cdot 10^{-5}$	$3,69 \cdot 10^{-5}$	$4,25 \cdot 10^{-5}$	$4,85 \cdot 10^{-5}$	$5,49 \cdot 10^{-5}$
$K_{AD,2}$	$2,78 \cdot 10^{-9}$	$1,72 \cdot 10^{-8}$	$9,08 \cdot 10^{-8}$	$4,16 \cdot 10^{-7}$	$1,69 \cdot 10^{-6}$	$6,16 \cdot 10^{-6}$	$2,04 \cdot 10^{-5}$
$K_{AD,3}$	7,49	5,91	4,76	3,91	3,26	2,76	2,36
$K_{AD,4}$	$1,18 \cdot 10^2$	$6,10 \cdot 10^2$	$2,72 \cdot 10^3$	$1,07 \cdot 10^4$	$3,77 \cdot 10^4$	$1,21 \cdot 10^5$	$3,54 \cdot 10^5$
$K_{AD,5}$	5,88	3,39	2,05	1,29	$8,46 \cdot 10^{-1}$	$5,72 \cdot 10^{-1}$	$3,98 \cdot 10^{-1}$

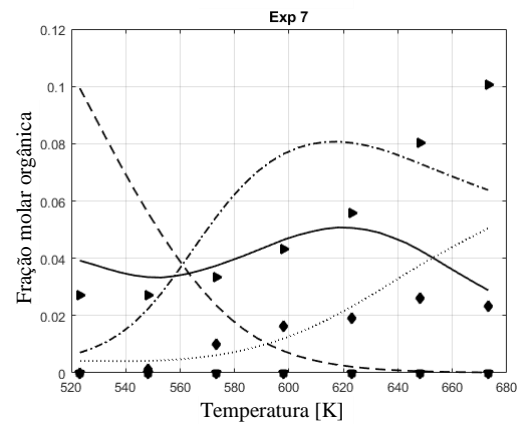
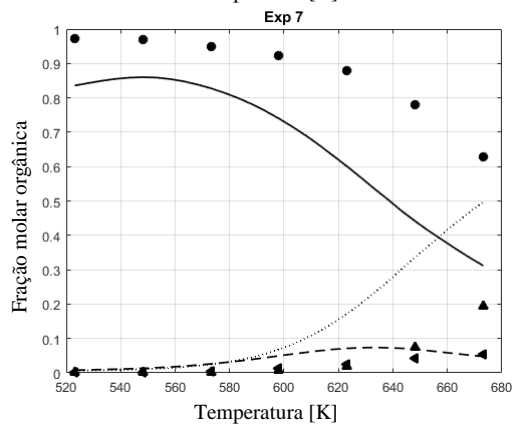
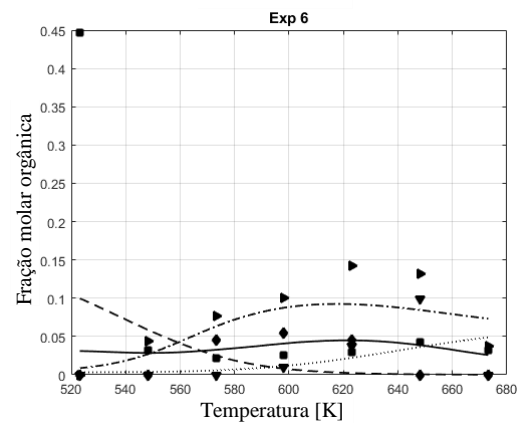
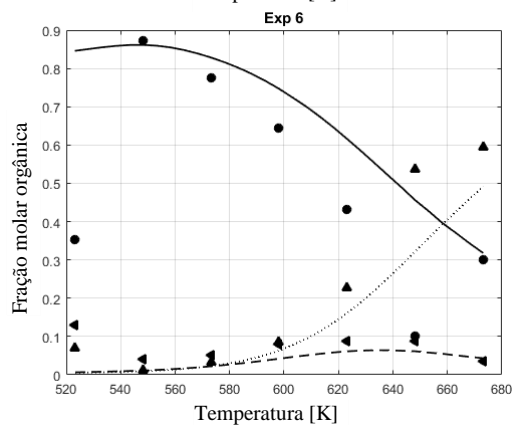
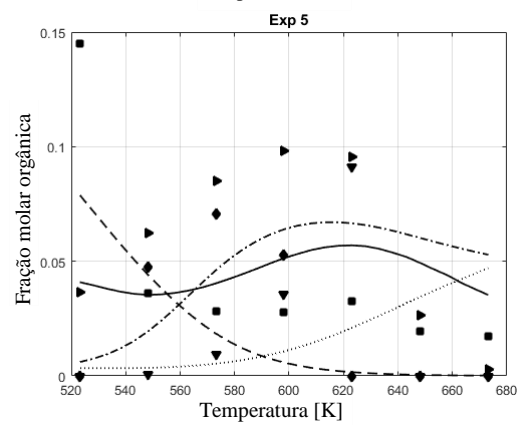
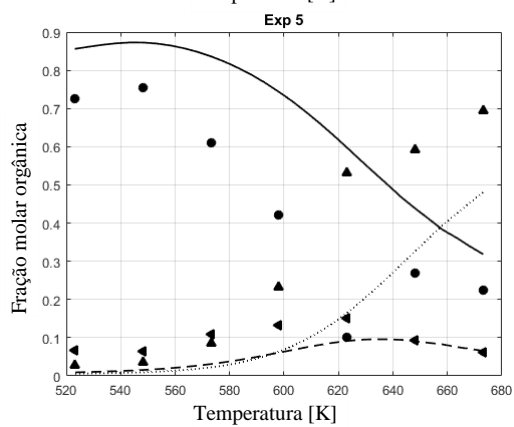
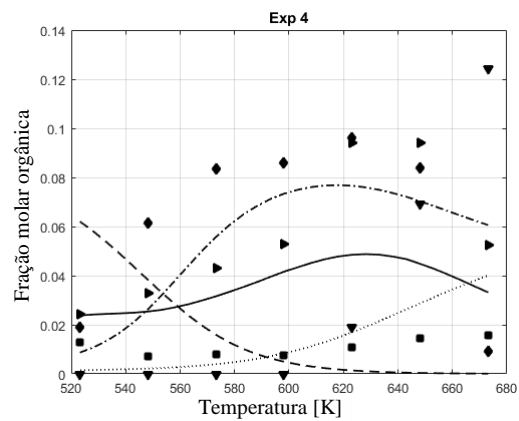
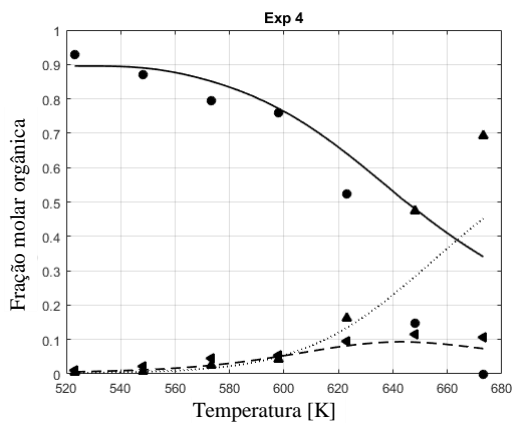
Na Tabela 10, é possível notar que houve uma redução de aproximadamente 10% do valor da função objetivo, o que indica que o Modelo 3 representa melhor os dados do que o Modelo 2. Porém, observa-se um alto desvio padrão para muitos parâmetros estimados, assim como muitos parâmetros que tem um intervalo de confiança que contém o valor zero.

Já na Tabela 11, observa-se o valor das constantes cinéticas, onde se observa um alto valor para as constantes cinéticas relacionadas as reações 1 e 5 ($k > 10^8$). Ambas estas reações envolvem duas moléculas de etanol e a sua adsorção na superfície do catalisador. Este alto valor das constantes cinéticas provavelmente esteja relacionado ao valor mais baixo da constante de adsorção do etanol $K_{AD,1}$ que também tem sua contribuição no cálculo destas taxas de reação. Entretanto, esta análise não é mais tão simples de ser feita devido à complexidade das taxas de reação deste modelo, que envolve também a concentração dos sítios livres do catalisador, esta por sua vez dependendo da pressão parcial de todos os componentes e de suas constantes de adsorção.

4.4.2. Simulação e resultados

Utilizando a mesma rotina em MATLAB e as novas taxas de reações propostas, produziram-se os gráficos das frações molares dos componentes orgânicos obtidas com os parâmetros estimados a fim de compara-los visualmente com os dados experimentais. Os resultados são apresentados na Figura 22, onde novamente foram separados os componentes orgânicos em dois gráficos para cada experimento de acordo com a sua fração molar.





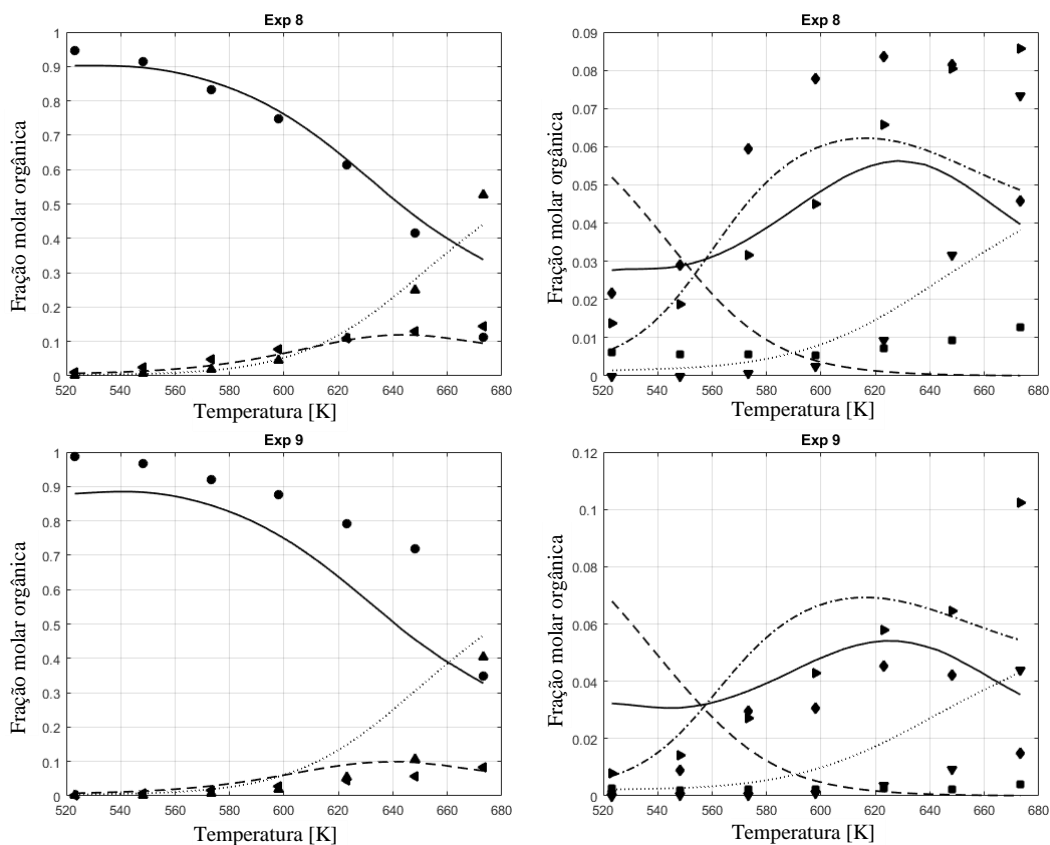


Figura 22 - Simulações das frações molares do Modelo 3 e dados experimentais (● – etanol experimental; - etanol modelo; ◀ – éter-dietílico experimental; -- éter-dietílico modelo; ▲ – eteno experimental; : – eteno modelo; ▶ – acetaldeído experimental; - – acetaldeído modelo; ■ – butanal experimental; -- butanal modelo; ◆ – butanol experimental; - – butanol modelo; ▼ – buteno experimental; : – buteno modelo) como função da temperatura de reação para os experimentos (a) Exp 1, (b) Exp 2, (c) Exp 3, (d) Exp 4, (e) Exp 5, (f) Exp 6, (g) Exp 7, (h) Exp 8, (i) Exp 9 (Tabela 2).

Apesar de apresentar um valor de função objetivo menor, não é possível observar uma mudança muito significativa na simulação dos dados. Um dos pontos que pode ser observado nos dados simulados é um leve aumento na produção de butanol na temperatura mais baixa dos experimentos, bem evidenciado nas simulações dos experimentos 1, 5 e 7. Porém, o pico de maior produção continua inalterado em comparação ao modelo 2.

Novamente, o acetaldeído e o butanal não têm uma representação satisfatória nas simulações. De forma a estudar melhor os mecanismos que envolvem estes componentes, seria interessante que fossem realizados experimentos utilizando o acetaldeído como reagente. Caso um experimento desse tipo seja realizado, deve-se também adicionar hidrogênio na corrente de entrada, sabendo-se que o hidrogênio é

fundamental para a formação do butanal. Partindo do acetaldeído como reagente, é esperado que compostos como o eteno e o éter dietílico não sejam formados, diminuindo o número de componentes no sistema reacional, ou possibilitando a detecção de outros intermediários envolvidos. Dessa forma, seria possível estudar com maior sensibilidade o mecanismo envolvido, possibilitando também estudar se o mecanismo indireto da reação Guerbet também tem sua contribuição quando se utiliza catalisadores mistos de Mg e Al derivados de hidrotalcitas.

O teste F de Fisher para comparação entre o Modelo 3 e o Modelo 2 foi realizado, sendo o resumo dos cálculos e dos resultados apresentados na Tabela 12. Observa-se que nesta comparação, o valor F calculado foi maior do que o F crítico, o que nos mostra que o Modelo 3 é estatisticamente mais significativo que o Modelo 2, apesar de não ser possível perceber uma diferença tão significativa ao se analisar os dados das simulações nas Figuras 26 a 28.

Tabela 12 - Teste F de Fisher para comparação entre Modelo 2 e Modelo 3.

Variável	Modelo 2	Modelo 3
FO	3,6269	3,3538
No de parâmetros (p)	12	22
-	-	-
Numerador	10	
Denominador	419	
F calculado	3,4126	
F crítico	1,8533	

Também foi realizado o teste de Fisher para comparar o Modelo 3 e o Modelo 1, apresentado na Tabela 13, confirmando de que o Modelo 3 é o melhor modelo estatístico para a representação dos dados experimentais.

Tabela 13 - Teste F de Fisher para comparação entre Modelo 1 e Modelo 3.

Variável	Modelo 1	Modelo 3
FO	3,6048	3,3538
No de parâmetros (p)	14	22
-	-	-
Numerador	8	
Denominador	419	
F calculado	3,9201	
F crítico	2,3779	

4.5. GRÁFICOS DOS VALORES PREDITOS E OBSERVADOS

A fim de se comparar os modelos 2 e 3 utilizando um gráfico que apresente os resultados de uma forma mais compacta, optou-se por apresentar os gráficos das frações molares experimentais e após simulação – valores observados *versus* os valores preditos, respectivamente. Também apresentada nos gráficos está a reta de referência $y = x$. Os gráficos são apresentados na Figura 23 para o modelo 2, e na Figura 24 para o modelo 3.

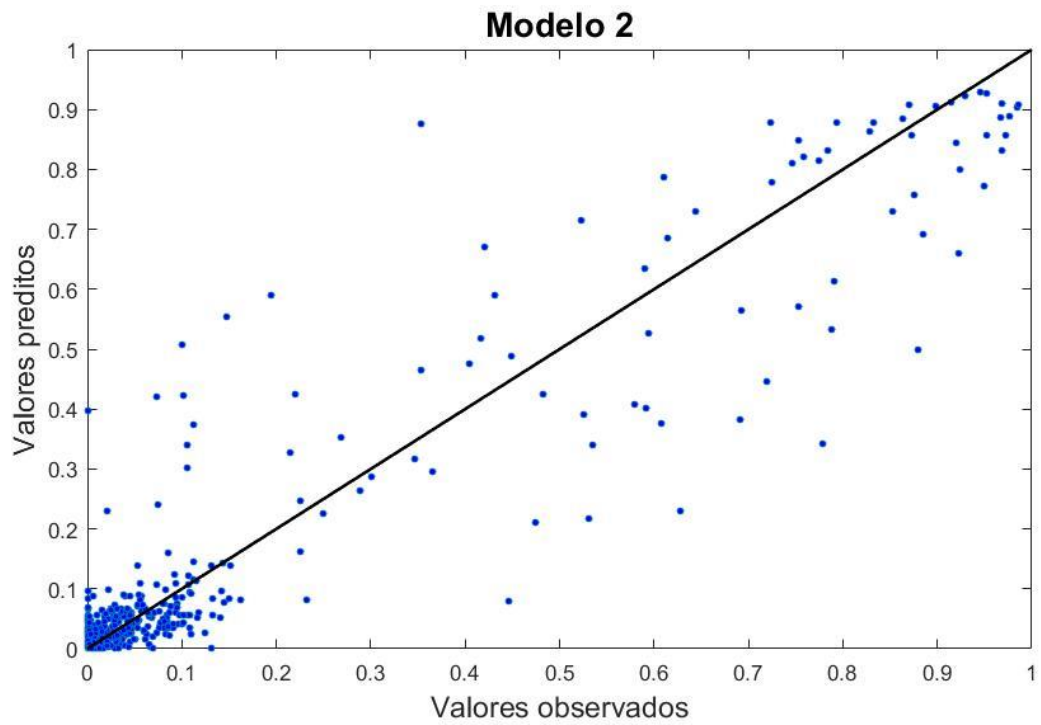


Figura 23 – Valores observados *versus* valores preditos para o Modelo 2.

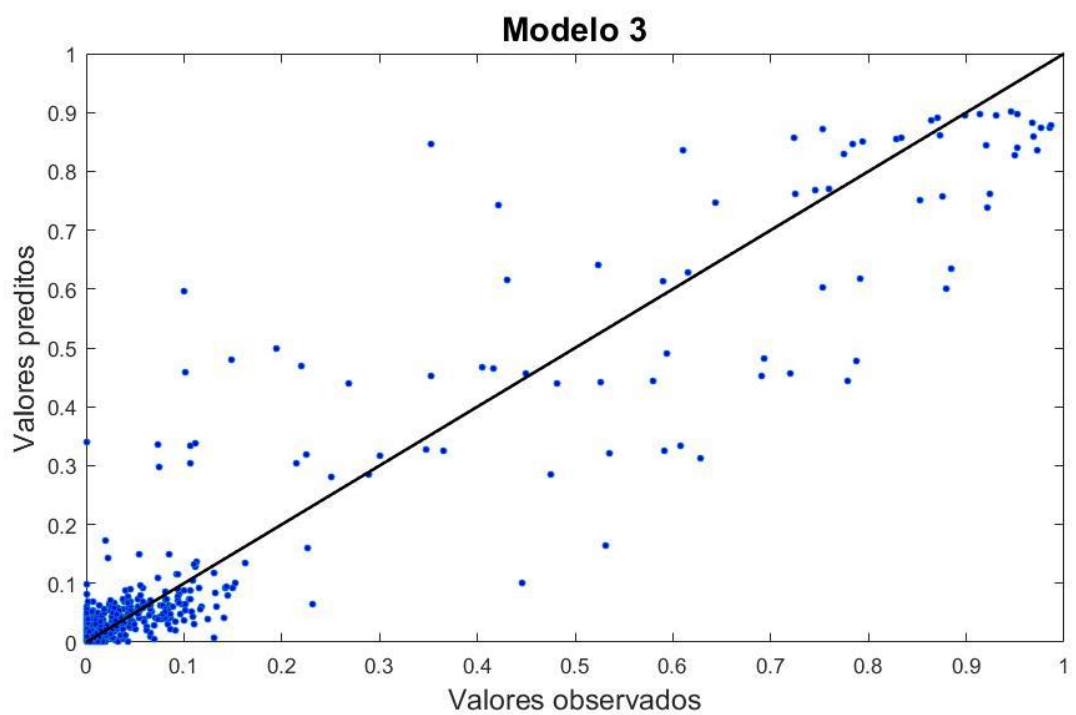


Figura 24 – Valores observados *versus* valores preditos para o Modelo 3.

Observa-se que ambos os modelos possuem muitos valores distantes da reta $y = x$, o que indica que ambos os ajustes ainda não são muito bons, dificultando a comparação dos dois modelos. Outra dificuldade é a grande quantidade de pontos experimentais cuja fração molar é menor que 0,2, onde um erro de 0,05 no valor absoluto da fração molar pode significar um alto erro relativo.

5. CONCLUSÃO

A reação de etanol sendo convertido a butanol em catalisadores de Mg/Al derivados de hidrotalcita foi analisada a partir de testes reacionais utilizando etanol como reagente, nitrogênio como gás inerte e um reator tubular contendo 300 mg de catalisador. As reações foram realizadas em diferentes temperaturas e também seguindo o planejamento de experimentos tipo estrela. A partir de dados experimentais, foi possível identificar sete componentes orgânicos, água e hidrogênio, totalizando um total de nove componentes envolvidos na reação. Tendo identificado os componentes e as suas concentrações na saída do reator, foi possível consultar a literatura a fim de propor as possíveis reações envolvidas nesta conversão. Através dos resultados obtidos, propuseram-se nove reações que poderiam fazer parte deste mecanismo reacional, sendo então todas estas reações analisadas termodinamicamente.

A análise termodinâmica das reações mostrou que duas das reações propostas não eram termodinamicamente favoráveis, ou seja, as concentrações dos componentes nos experimentos realizados excediam muito a concentração de equilíbrio calculada termodinamicamente, sugerindo que estas reações então não fizessem parte do mecanismo reacional presente. Uma destas reações não favoráveis seria uma das reações do mecanismo de Guerbet, muito citado na literatura como um dos possíveis caminhos reacionais para a formação de butanol a partir de etanol. Assim, os dados deste trabalho mostraram que a reação de Guerbet não é um caminho favorável nas condições estudadas, e que a condensação direta de duas moléculas de etanol a butanol mostrava-se muito mais favorável, sendo então possível definir as reações envolvidas neste mecanismo reacional. Definindo-se as possíveis reações envolvidas, modelos distintos foram sugeridos para que as equações das taxas de reações fossem definidas e que fosse possível estimar os parâmetros cinéticos destas, através do método de enxame de partículas.

O primeiro modelo proposto foi um modelo de sete reações elementares (Modelo 1), totalizando quatorze parâmetros a serem estimados. A estimação de

parâmetros e análise estatística revelou que um alto desvio padrão em ambos parâmetros relacionados a uma das reações propostas. Outro resultado da estimação de parâmetros para a mesma reação foi a constatação de que essa reação apresentava uma energia de ativação negativa, sugerindo que esta reação deveria acontecer em duas ou mais etapas elementares, o que já era representado por outra reação proposta no modelo. Avaliou-se também a constante cinética relacionada a esta reação nas temperaturas experimentais, onde valores muito próximos a zero, o que suportou a conclusão de que esta reação pouco influenciava na formação de produtos, possibilitando que um novo modelo de reações elementares fosse proposto, onde esta reação não fizesse parte.

O novo modelo de reações elementares proposto foi composto de seis reações elementares (Modelo 2), e a estimação de parâmetros resultou em parâmetros com baixo desvio padrão, constantes cinéticas com valores consistentes e um aumento muito pequeno na função objetivo. Este modelo apresentou duas reações onde a energia de ativação encontrada apresentava um valor negativo, porém os dados experimentais não mostravam nenhum possível intermediário para essas reações, impossibilitando que fossem sugeridas outras reações que pudessem explicar a formação de alguns componentes. O teste F de Fisher para comparar o Modelo 2 com o Modelo 1 foi realizado, e o resultado mostrou que os dois modelos são estatisticamente iguais, confirmando que é possível retirar a reação de formação de eteno diretamente a partir de etanol. Este novo modelo também foi analisado através de uma simulação utilizando os parâmetros cinéticos estimados e comparando os resultados com os dados experimentais. Nesta análise, observou-se que os componentes que apresentavam maior discrepância, tanto de comportamento quanto de diferença de fração molar, foram o acetaldeído e o butanal. Já para o butanol, o produto de interesse, as simulações mostraram que o seu comportamento foi satisfatoriamente representado pelas simulações, até mesmo acompanhando os picos de produção em diferentes condições reacionais, porém apresentando frações molares menores do que as encontradas experimentalmente.

A partir do modelo contendo seis reações elementares, propôs-se um modelo heterogêneo (Modelo 3) que contemplasse as etapas de adsorção, reação superficial e dessorção dos componentes nos sítios ativos livres do catalisador.

Acredita-se que a complexidade das taxas de reação resultantes dificultou a estimação de parâmetros, fazendo com que muitos parâmetros tivessem alto desvio padrão sem pudesse ser feita uma análise concreta do que os parâmetros significavam. Apesar disso, os testes F de Fisher comparando o Modelo 3 com o Modelo 2, e com o Modelo 1, mostrou que os Modelos 1 e 2 não são estatisticamente iguais ao Modelo 3, sendo então este último o melhor modelo que representa os dados experimentais.

Os resultados obtidos foram muito importantes ao passo que permitiram que se considerasse um caminho reacional diferente à reação de Guerbet, mostrando que a condensação direta de duas moléculas de etanol pode explicar a formação de butanol a partir de etanol nestes catalisadores. Tendo em vista que se teve dificuldade em representar alguns dos componentes intermediários desta reação e da dificuldade em sugerir um modelo heterogêneo menos complexo, sugere-se que um futuro trabalho deve ser realizado, utilizando um destes intermediários como reagente, preferencialmente o acetaldeído. Este novo trabalho poderá reforçar as conclusões obtidas no trabalho aqui apresentado e possibilitará que se analise em maior detalhe o mecanismo envolvido neste sistema de reações, o que ajudará na otimização das condições reacionais para que se aumente a produtividade e/ou seletividade de butanol.

6. REFERÊNCIAS

CARLINI, C. *et al.* **Selective synthesis of isobutanol by means of the Guerbet reaction part 1. Methanol/n-propanol condensation by using copper based catalytic systems.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 184, n. 1–2, p. 273–280, 2002.

CARVALHO, D. L. *et al.* **Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol.** *Applied Catalysis A: General*, v. 415–416, p. 96–100, 2012.

CHIEREGATO, A. *et al.* **On the chemistry of ethanol on basic oxides: Revising mechanisms and intermediates in the lebedev and guerbet reactions.** *ChemSusChem*, v. 8, n. 2, p. 377–388, 2015.

CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. **Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações.** *Quimica Nova*, v. 21, n. 3, p. 300–311, 1998.

DI COSIMO, J. I. *et al.* **Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides.** *Journal of Catalysis*, v. 178, n. 2, p. 499–510, 1998.

DI COSIMO, J. I. *et al.* **Structural Requirements and Reaction Pathways in Condensation Reactions of Alcohols on Mg_yAlO_x Catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 190, n. 2, p. 261–275, 2000.

GABRIËLS, D. *et al.* **Review of catalytic systems and thermodynamics for the Guerbet condensation reaction and challenges for biomass valorization.** *Catalysis Science & Technology*, v. 5, p. 3876–3902, 2015.

GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C.; SCHUCHARDT, U. **Catalytic transformations of ethanol for biorefineries.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 25, n. 12, p. 2229–2243, 2014.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. **Particle Swarm Optimization.** *Proceedings of ICNN'95 - International Conference on Neural Networks.*

Anais...IEEE, 1995 Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/document/488968/>>

KNOZINGER, H.; KOHNE, R. **The dehydration of alcohols over aluminaI. The reaction scheme.** Journal of Catalysis, v. 5, n. 2, p. 264–270, 1966.

KOZLOWSKI, J. T.; DAVIS, R. J. **Heterogeneous catalysts for the guerbet coupling of alcohols.** ACS Catalysis, v. 3, n. 7, p. 1588–1600, 2013.

L. LIETTI, D. BOTTA, P. FORZATTI, E. MANTICA, E. TRONCONI, I. P. **Synthesis of Alcohols from Carbon Oxides and Hydrogen. VIII. A Temperature-Programed Reaction Study of n-butanal on a Zn-Cr-O Catalyst.** Journal of Catalysis, p. 360–373, 1988.

LEÓN, M. *et al.* **Consequences of the iron-aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 102, n. 3–4, p. 590–599, 2011.

LEÓN, M.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. **Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites.** Catalysis Today, v. 164, n. 1, p. 436–442, 2011.

MEUNIER, F. C.; SCALBERT, J.; THIBAUT-STARYK, F. **Unraveling the mechanism of chemical reactions through thermodynamic analyses: A short review.** Applied Catalysis A: General, n. August, p. 1–8, 2015.

NDOU, A. S.; PLINT, N.; COVILLE, N. J. **Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 251, n. 2, p. 337–345, 2003.

NORONHA, F. B. *et al.* **Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos.** Rio de Janeiro, RJ, Brasil: [s.n.].

OGO, S.; ONDA, A.; YANAGISAWA, K. **Selective synthesis of 1-butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 402, n. 1–2, p. 188–195, 2011.

ORDÓÑEZ, S. *et al.* **Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C-C bond formation reactions from bioorganic materials.** *Catalysis Today*, v. 167, n. 1, p. 71–76, 2011.

OSMARI, T. A. **Cinética da reação de desidratação de etanol em alumina.** Dissertação de Mestrado, 2015.

PANG, J. *et al.* **Upgrading ethanol to n -butanol over highly dispersed Ni – MgAlO catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 344, p. 184–193, 2016.

PETZOLD, L. R. **DASSL Code (Differential Algebraic System Solver)** Livermore, CA Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, , 1989.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNEL, J. P. **The Properties of Gases and Liquid.** 5th Edition ed. [s.l.] The McGraw-Hill Companies, New York, 2001.

REVELL, L. E.; WILLIAMSON, B. E. **Why Are Some Reactions Slower at Higher Temperatures?** 2013.

RIITTONEN, T. *et al.* **One-Pot Liquid-Phase Catalytic Conversion of Ethanol to 1-Butanol over Aluminium Oxide—The Effect of the Active Metal on the Selectivity.** *Catalysts*, v. 2, n. 4, p. 68–84, 2012.

SCALBERT, J. *et al.* **Ethanol condensation to butanol at high temperatures over a basic heterogeneous catalyst: How relevant is acetaldehyde self-aldolization?** *Journal of Catalysis*, v. 311, p. 28–32, 2014.

SCHWAAB, M.; LEMOS, L. P.; PINTO, J. C. **Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 2: Problems involving multiple reparameterizations.** v. 63, 2008.

SIMÕES, J. M. **Produção de Butanol a partir de Etanol utilizando óxidos mistos de Mg e Al.** [s.l.] Universidade Federal de Santa Maria, 2016.

TRINDADE, W. R. DA S.; SANTOS, R. G. DOS. **Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 69, n. November 2016, p. 642–651, 2017.

TSUCHIDA, T. *et al.* **Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst.** Journal of Catalysis, v. 259, n. 2, p. 183–189, 2008.

VYAZOVKIN, S. **A time to search**: finding the meaning of variable. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016.

YANG, CHUN. MENG, Z. **Bimolecular Condensation of Ethanol to 1-butanol Catalyzed by Alkali Cation Zeolites.** Journal of Catalysis, v. 142, p. 37–44, 1993.

APÊNDICE A – ANÁLISE TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES

Os resultados das análises termodinâmicas das reações são apresentados nas Tabela 14 a Tabela 22, onde o título de cada tabela representa a reação sendo analisada.

Tabela 14 – Reação 1) 2 Etanol \rightleftharpoons Di-etil éter + Água

T (°C)	K_{EQ}	Q	Q/ K_{EQ}
250	6,47555	0,00001	0,00000
275	5,30266	0,00010	0,00002
300	4,42633	0,00084	0,00019
325	3,75609	0,00272	0,00072
350	3,23294	0,01038	0,00321
375	2,81725	0,02268	0,00805
400	2,48173	0,36899	0,14868

Tabela 15 – Reação 2) Di-etil éter \rightleftharpoons Etanol + Eteno

T (°C)	K_{EQ}	Q	Q/ K_{EQ}
250	20,76874	0,00000	0,00000
275	41,50607	0,03779	0,00091
300	77,96003	0,04497	0,00058
325	138,71940	0,06971	0,00050
350	235,38838	0,11112	0,00047
375	383,03241	0,16180	0,00042
400	600,53346	0,19009	0,00032

Tabela 16 – Reação 3) Etanol \rightleftharpoons Eteno + Água

T (°C)	K_{EQ}	Q	Q/ K_{EQ}
250	134,48900	0,00000	0,00000
275	220,09261	0,00000	0,00000
300	345,07682	0,00004	0,00000
325	521,04315	0,00019	0,00000
350	760,99658	0,00115	0,00000
375	1079,09758	0,00367	0,00000
400	1490,36278	0,07014	0,00005

Tabela 17 – Reação 4) Etanol \rightleftharpoons Acetaldeído + H₂

T (°C)	K _{EQ}	Q	Q/ K _{EQ}
250	0,25562	0,00001	0,00004
275	0,55412	0,00003	0,00006
300	1,12513	0,00011	0,00010
325	2,15693	0,00026	0,00012
350	3,93005	0,00051	0,00013
375	6,84472	0,00067	0,00010
400	11,45043	0,00319	0,00028

Tabela 18 – Reação 5) 2 Acetaldeído + H₂ \rightleftharpoons Butanal + Água

T (°C)	K _{EQ}	Q	Q/ K _{EQ}
250	63909,3	129,25694	0,00202
275	21559,7	70,10553	0,00325
300	8197,9	41,25309	0,00503
325	3465,0	17,68905	0,00511
350	1609,1	15,54031	0,00966
375	812,9	15,48623	0,01905
400	443,1	20,26952	0,04575

Tabela 19 – Reação 6) 2 Etanol \rightleftharpoons Butanol + Água

T (°C)	K _{EQ}	Q	Q/ K _{EQ}
250	13331,6	0,00000	0,00000
275	8386,6	0,00009	0,00000
300	5503,1	0,00134	0,00000
325	3746,0	0,00213	0,00000
350	2633,2	0,00893	0,00000
375	1904,0	0,01535	0,00001
400	1411,6	0,04912	0,00003

Tabela 20 – Reação 7) Butanol \rightleftharpoons Buteno + Água

T (°C)	K _{EQ}	Q	Q/ K _{EQ}
250	7229,6	0,00000	0,00000
275	10249,6	0,00000	0,00000
300	14090,4	0,00000	0,00000
325	18852,1	0,00037	0,00000
350	24625,0	0,00188	0,00000
375	31487,0	0,00694	0,00000
400	39501,9	0,26861	0,00001

Tabela 21 – Reação 8) Butanal + H₂ ⇌ Butanol

T (°C)	K_{EQ}	Q	Q/ K_{EQ}
250	3,192	0,00000	0,00000
275	1,267	1280,15502	1010,48505
300	0,530	2713,86237	5117,92678
325	0,232	1736,74328	7473,91064
350	0,106	2230,22845	21050,14560
375	0,050	2233,02726	44668,30626
400	0,024	238,17410	9801,58087

Tabela 22 – Reação 9) 2 Acetaldeído + 2 H₂ ⇌ Butanol + Água

T (°C)	K_{EQ}	Q	Q/ K_{EQ}
250	204025,457	0,00000	0,00000
275	27313,420	89745,94023	3,28578
300	4347,066	111955,21508	25,75420
325	805,183	30721,33170	38,15449
350	170,483	34658,44726	203,29507
375	40,640	34581,17234	850,91561
400	10,766	4827,67485	448,40808

APÊNDICE B – PARÂMETROS E CÁLCULO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO

Os coeficientes para cálculo da capacidade calorífica de cada componente e os parâmetros ΔH_{Rref}^0 e ΔG_{Rref}^0 (ambos em $kJ.mol^{-1}$) são apresentados na Tabela 23. Os coeficientes a_0 a a_4 possuem unidades de forma que C_{pj} tenha a unidade final de $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$.

Tabela 23 – Parâmetros e coeficientes para cálculo das constantes de equilíbrio.

Componente	ΔH_{Rref}^0	ΔG_{Rref}^0	a_0	a_1 ($\cdot 10^{-3}$)	a_2 ($\cdot 10^{-5}$)	a_3 ($\cdot 10^{-8}$)	a_4 ($\cdot 10^{-11}$)
Etanol ¹	-234,95	-167,73	4,369	0,628	5,546	-7,024	2,685
Éter Dietílico ¹	-250,8	-120,7	4,612	37,492	-1,87	1,316	-0,698
Eteno ¹	52,5	68,48	4,221	-8,782	5,795	-6,729	2,511
Acetaldeído ²	-164,4	-133,4	0,928	21,9286	-1,2111	0,2862	0,0
Butanal ²	-205,2	-114,8	1,6934	41,5781	2,0723	0,3472	0,0
Butanol ¹	-274,6	-150,17	4,467	16,395	6,688	-9,69	3,864
1-Buteno ¹	-0,54	70,37	4,389	7,984	6,143	-8,197	3,615
Água ¹	-241,8	-228,42	4,395	-4,186	1,405	-1,564	0,632
Hidrogênio ¹	0,0	0,0	2,883	3,681	-0,772	0,692	0,213

Fonte: ¹POLING *et al.*, 2001. ²REID *et al.*, 1987.

Utilizando as equações 2 a 8, e fazendo uso do software Maple para a integração explícita, obtiveram-se as equações para as constantes de equilíbrio em função da temperatura (em K) apresentadas a seguir. A numeração das constantes de equilíbrio para cada reação segue o indicado na Figura 17.

$$K_{EQ,1} = \exp(-0,2718 \times 10^{-11} \times T^4 + 0,115 \times 10^{-7} \times T^3 - 0,1926 \times 10^{-4} \times T^2 + 0,215 \times \ln(T) + 0,1602 \times 10^{-1} \times T - 0,1062 \times 10^2 + 0,3445 \times 10^4/T)$$

$$K_{EQ,2} = \exp(0,2947 \times 10^{-11} \times T^4 - 0,1256 \times 10^{-7} \times T^3 + 0,2201 \times 10^{-4} \times T^2 + 0,4005 \times 10^1 \times \ln(T) - 0,2282 \times 10^{-1} \times T + 0,1049 \times 10^1 + 0,8159 \times 10^4/T)$$

$$K_{EQ,3} = \exp(0,229 \times 10^{-12} \times T^4 - 0,1057 \times 10^{-8} \times T^3 + 0,2757 \times 10^{-5} \times T^2 + 0,422 \times 10^1 \times \ln(T) - 0,6798 \times 10^{-2} \times T - 0,9569 \times 10^1 - 0,4714 \times 10^4/T)$$

$$K_{EQ,4} = \exp(-0,1449 \times 10^{-11} \times T^4 + 0,6668 \times 10^{-8} \times T^3 - 0,1255 \times 10^{-4} \times T^2 - 0,585 \times \ln(T) + 0,1249 \times 10^{-1} \times T + 0,1378 \times 10^2 - 0,8071 \times 10^4/T)$$

$$K_{EQ,5} = \exp(0,4225 \times 10^{-12} \times T^4 - 0,2068 \times 10^{-8} \times T^3 - 0,1112 \times 10^{-4} \times T^2 + 0,1349 \times 10^1 \times \ln(T) - 0,507 \times 10^{-2} \times T - 0,2563 \times 10^2 + 0,1471 \times 10^5/T)$$

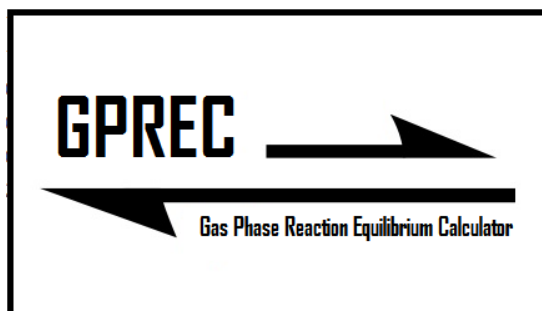
$$K_{EQ,6} = \exp(-0,437 \times 10^{-12} \times T^4 + 0,2328 \times 10^{-8} \times T^3 - 0,4998 \times 10^{-5} \times T^2 + 0,7 \times 10^{-1} \times \ln(T) + 0,5476 \times 10^{-2} \times T - 0,3991 \times 10^1 + 0,5887 \times 10^4/T)$$

$$K_{EQ,7} = \exp(-0,335 \times 10^{-13} \times T^4 - 0,5917 \times 10^{-10} \times T^3 + 0,1433 \times 10^{-5} \times T^2 + 0,4317 \times 10^{-1} \times \ln(T) - 0,6298 \times 10^{-2} \times T - 0,9339 \times 10^1 - 0,3079 \times 10^4/T)$$

$$K_{EQ,8} = \exp(0,2038 \times 10^{-11} \times T^4 - 0,8941 \times 10^{-8} \times T^3 + 0,8978 \times 10^{-5} \times T^2 - 0,1094 \times \ln(T) - 0,1443 \times 10^{-1} \times T - 0,5917 \times 10^1 + 0,7315 \times 10^4/T)$$

$$K_{EQ,9} = \exp(2,461 \times 10^{-12} \times T^4 - 1,1009 \times 10^{-8} \times T^3 + 0,2010 \times 10^{-4} \\ \times T^2 + 1,24 \times \ln(T) - 0,01950 \times T - 31,5491 + 2,2018 \\ \times 10^4 / T)$$

APÊNDICE C – SOFTWARE GPREC



O software *Gas Phase Reaction Equilibrium Calculator* (GPREC) está registrado no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (INPI) sob o número BR 51 2017 001692-5.

O GPREC é um software que calcula a quantidade de moles em equilíbrio de componentes determinados pelo usuário. Esses componentes devem estar no banco de dados do software, sendo permitido que os componentes sejam alterados ou que novos componentes sejam cadastrados sempre que necessário, conforme pode ser observado nas imagens a seguir. É importante ressaltar que o cadastro de novos componentes necessita que sejam também informadas propriedades termodinâmicas destes componentes, e que em primeiro momento o software apenas aceita compostos que possuam Carbono, Hidrogênio, Oxigênio e/ou Nitrogênio em sua composição molecular.

GPPEC

Gas Phase Reaction Equilibrium Calculator

Method: **Gibbs Energy Minimization** Equation of State: **Ideal Gas**

List of components: Selected Components:

Reactor Pressure: bar
 Initial Temperature: °C
 Increment in Temperature: °C
 Final Temperature: °C
 Number of Reactions:

Total: 31 Total: 0

Manage Components

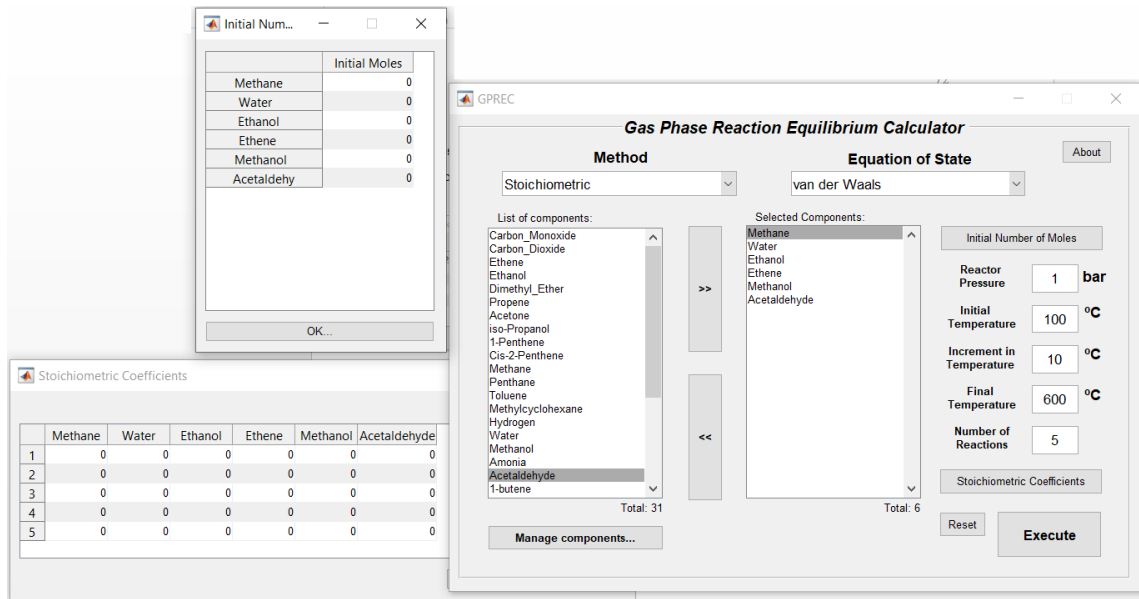
	C	H	O	N
water	0	2	1	0
Methanol	1	4	1	0
Amonia	0	3	0	1
Acetaldehyde	2	4	1	0
1-butene	4	8	0	0
Butadiene	4	6	0	0
Butanol	4	10	1	0
Butane	4	10	0	0
Nitrogen1	0	0	0	2
Diethyl_Ether	4	10	1	0
Nitrogen2	0	0	0	2
2-butene trans	4	8	0	0
2-butene cis	4	8	0	0
2-butenal (E)	4	6	1	0
Butyraldehyde	4	8	1	0
Isobutylene	4	8	0	0
New Component	10	18	2	0

Properties							
	Ho [kJ/mol]	GoT [kJ/mol]	Cp0/R *1	Cp1/R *E-3	Cp2/R *E-5	Cp3/R *E-8	Cp4/R *E-11
Nitrogen2	0	0	3.5390	-0.2610	0.0070	0.1570	-0.0990
2-butene trans	-11	63.3400	5.5840	-4.8900	9.1330	-10.9750	4.0850
2-butene cis	-7.4000	65.4600	3.6890	19.1840	2.2300	-3.4260	1.2560
2-butenal (E)	-109.7000	-36.5000	3.3253	29.4544	-0.6675	0.5920	0.2693
Butyraldehyde	-205.2000	-114.8000	1.6899	41.5805	2.0724	0.3472	0
Isobutylene	-17.1000	58.1800	3.2310	20.9490	2.3130	-3.9490	1.5666
New Component	0	0	0	0	0	0	0

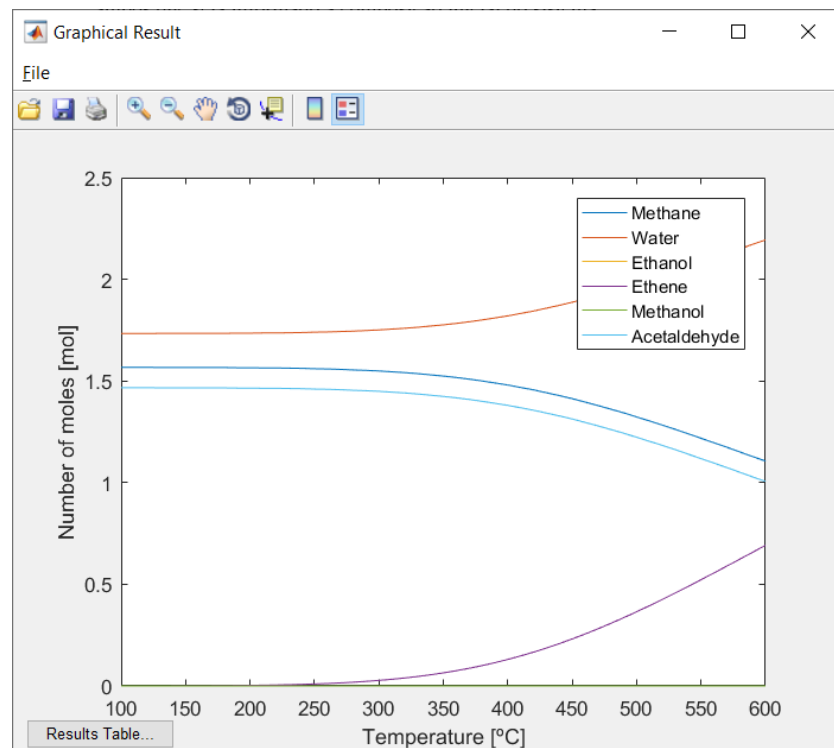
Critical Properties					
	Tc [K]	Pc [bar]	Vc [cm ³ /mol]	Zc [n/a]	Omega [n/a]
Nitrogen2	126.2000	33.9800	90.1000	0.2890	0.0370
2-butene trans	428.6000	41	237.7000	0.2760	0.2180
2-butene cis	435.5000	42.1000	233.8000	0.2690	0.2030
2-butenal (E)	596.7700	55.3600	236.9200	0.2640	0.3460
Butyraldehyde	537.2000	43.2000	258	0.2500	0.2770
Isobutylene	417.9000	40	238.8000	0.2750	0.1990
New Component	0	0	0	0	0

Após a seleção dos componentes, o usuário deve definir qual o método deseja que o software use para o cálculo do equilíbrio. Caso o usuário conheça as reações envolvidas entre os componentes, é possível selecionar o método estequiométrico, onde o cálculo de equilíbrio é feito através dos coeficientes estequiométricos e da constante de equilíbrio das reações propostas. Caso este seja o método escolhido, é necessário que os coeficientes estequiométricos das reações envolvidas seja informado. Há também a possibilidade de selecionar o cálculo através da minimização da energia de Gibbs de todos os componentes envolvidas, onde a composição de equilíbrio será calculada de forma que minimize a energia de Gibbs do sistema composto por aqueles componentes, não necessitando da entrada dos coeficientes estequiométricos.

Há botões no programa que abrem janelas adicionais que permitem a entrada de dados necessários para o cálculo conforme o método utilizado, sendo necessário para ambos que seja informado a composição inicial do sistema.



Após a informação de todos os dados necessários envolvendo os componentes, o usuário informe a pressão do sistema/reator e para qual faixa de temperatura será necessário que o cálculo seja feito. Assim, o resultado é apresentado em forma gráfica, também sendo possível que os dados sejam apresentados em forma de tabela, onde o usuário pode exportá-los para uma plataforma de sua preferência e permitir que estes sejam analisados um a um.



Temperature [°C]	Methan...	Water	Ethanol	Ethene...	Methanol...	Acetaldehy..
250	1.5600	1.7400	2.5540e-05	0.0095	2.1260e-06	1.4600
260	1.5590	1.7410	2.6160e-05	0.0119	2.5150e-06	1.4590
270	1.5570	1.7430	2.6760e-05	0.0148	2.9560e-06	1.4570
280	1.5540	1.7450	2.7360e-05	0.0183	3.4540e-06	1.4540
290	1.5520	1.7480	2.7940e-05	0.0223	4.0150e-06	1.4520
300	1.5490	1.7510	2.8490e-05	0.0271	4.6360e-06	1.4490
310	1.5450	1.7550	2.9040e-05	0.0326	5.3310e-06	1.4450
320	1.5410	1.7590	2.9550e-05	0.0390	6.0950e-06	1.4410
330	1.5360	1.7640	3.0050e-05	0.0464	6.9400e-06	1.4360
340	1.5300	1.7700	3.0550e-05	0.0548	7.8680e-06	1.4300
350	1.5240	1.7760	3.0970e-05	0.0642	8.8830e-06	1.4240
360	1.5170	1.7830	3.1400e-05	0.0748	9.9870e-06	1.4170
370	1.5090	1.7910	3.1780e-05	0.0867	1.1180e-05	1.4090
380	1.5000	1.8000	3.2130e-05	0.0999	1.2480e-05	1.4000
390	1.4900	1.8100	3.2460e-05	0.1144	1.3870e-05	1.3900
400	1.4800	1.8200	3.2740e-05	0.1303	1.5370e-05	1.3800
410	1.4680	1.8320	3.2990e-05	0.1476	1.6980e-05	1.3680
420	1.4560	1.8440	3.3200e-05	0.1663	1.8690e-05	1.3560
430	1.4420	1.8580	3.3360e-05	0.1865	2.0510e-05	1.3420

APÊNDICE D – DERIVAÇÃO DAS TAXAS DE REAÇÃO DO MODELO HETEROGÊNEO

A hipótese de Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW) é uma das mais utilizadas abordagens para se derivar expressões de taxas de reação para reações que envolvem um meio fluido e um catalisador sólido.

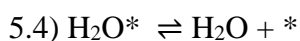
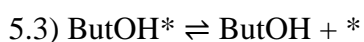
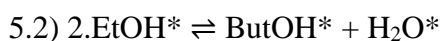
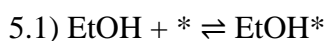
Nesta hipótese, a transferência de massa no meio fluido e internamente no catalisador são consideradas muito mais rápidas do que as etapas de adsorção e dessorção, e a reação na superfície do catalisador. Desta forma, pode-se resumir que a reação ocorre conforme as seguintes etapas:

- (1) Adsorção
- (2) Reação na superfície do catalisador
- (3) Dessorção

Todas essas etapas são consideradas como sendo etapas elementares e que uma destas etapas é a etapa limitante, o que simplifica a expressão final da taxa de reação. É também considerado que não há nenhum gradiente de temperatura no meio reacional, ou seja, há uma temperatura uniforme entre o catalisador e o meio fluido.

A Reação 5, conforme descrito a seguir, será utilizada como exemplo de como será derivada a taxa de reação sendo considerada a reação superficial (sublinhado) como a etapa limitante.

Reação 5) $2.\text{EtOH} \rightleftharpoons \text{ButOH} + \text{H}_2\text{O}$



Considerando então que as etapas 5.1, 5.3 e 5.4 são etapas que estão em equilíbrio, podem-se definir as constantes de equilíbrio de adsorção para cada um dos componentes, utilizando a nomenclatura da Tabela 9 (página 50).

$$K_{AD,1} = \frac{[EtOH^*]}{[EtOH][^*]} ; K_{AD,4} = \frac{[H_2O^*]}{[H_2O][^*]} ; K_{AD,5} = \frac{[ButOH^*]}{[ButOH][^*]}$$

Como estamos considerando gases ideais, trabalharemos com pressão parcial ao invés de concentração, exceto para os componentes adsorvidos e para os sítios ativos livres. Assim, as constantes de adsorção ficam:

$$K_{AD,1} = \frac{C_{EtOH^*}}{P_{EtOH}C_*} \quad (D.1) ; K_{AD,4} = \frac{C_{H_2O^*}}{P_{H_2O}C_*} \quad (D.2) ; K_{AD,5} = \frac{C_{ButOH^*}}{P_{ButOH}C_*} \quad (D.3)$$

Sendo a etapa 5.2 a etapa limitante, e considerando essa etapa como elementar, a taxa de reação desta etapa pode ser descrita conforme a equação a seguir.

$$r_{5.2} = k_{5.2} \left((C_{EtOH^*})^2 - \frac{C_{ButOH^*}C_{H_2O^*}}{K_{EQ,5.1}} \right) \quad (D.4)$$

Rearranjando as equações D.1, D.2, D.3 para que a pressão parcial do componente adsorvido fique em evidência, temos.

$$C_{EtOH^*} = K_{AD,1}P_{EtOH}C_* \quad (D.5)$$

$$C_{H_2O^*} = K_{AD,4}P_{H_2O}C_* \quad (D.6)$$

$$C_{ButOH^*} = K_{AD,5}P_{ButOH}C_* \quad (D.7)$$

Substituindo D.5, D.6 e D.7 em D.4, temos

$$r_{5.2} = k_{5.2} \left((K_{AD,1}P_{EtOH}C_*)^2 - \frac{(K_{AD,5}P_{ButOH}C_*)(K_{AD,4}P_{H_2O}C_*)}{K_{EQ,5.2}} \right)$$

Rearranjando alguns termos, temos:

$$r_{5.2} = k_{5.2} K_{AD,1}^2 C_*^2 \left((P_{EtOH})^2 - \frac{K_{AD,5} K_{AD,4}}{K_{AD,1}^2 K_{EQ,5.2}} P_{H_2O} P_{ButOH} \right) \quad (D.8)$$

Na equação D.8, ainda temos 2 termos desconhecidos, C_* e $K_{EQ,5.2}$. A constante de equilíbrio da reação 5.2 não pode ser definida conforme a metodologia apresentada no Apêndice B, pois não se conhece as propriedades dos componentes adsorvidos. O que sabemos, é a constante de equilíbrio da reação global, Reação 5, conforme a equação

$$K_{EQ,5} = \frac{P_{ButOH} P_{H_2O}}{P_{EtOH}^2} \quad (D.9)$$

Novamente, rearranjando as equações D.1, D.2 e D.3 para que agora tenhamos a pressão parcial dos componentes puros em evidência, temos

$$P_{EtOH} = \frac{C_{EtOH*}}{K_{AD,1} C_*} \quad (D.10)$$

$$P_{H_2O} = \frac{C_{H_2O*}}{K_{AD,4} C_*} \quad (D.11)$$

$$P_{ButOH} = \frac{C_{ButOH*}}{K_{AD,5} C_*} \quad (D.12)$$

Substituindo D.10, D.11 e D.12 e D.9, temos que

$$K_{EQ,5} = \frac{\left(\frac{C_{ButOH*}}{K_{AD,5} C_*} \right) \left(\frac{C_{H_2O*}}{K_{AD,4} C_*} \right)}{\left(\frac{C_{EtOH*}}{K_{AD,1} C_*} \right)^2} = \left(\frac{C_{ButOH*}}{K_{AD,5} C_*} \right) \left(\frac{C_{H_2O*}}{K_{AD,4} C_*} \right) \left(\frac{K_{AD,1} C_*}{C_{EtOH*}} \right)^2$$

$$K_{EQ,5} = \left(\frac{C_{ButOH*} C_{H_2O*}}{C_{EtOH*}^2} \right) \frac{K_{AD,1}^2}{K_{AD,5} K_{AD,4}}$$

O termo em parênteses desta equação é exatamente a definição da constante de equilíbrio da Reação 5.2, assim temos que

$$K_{EQ,5} = \frac{K_{EQ,5.2} K_{AD,1}^2}{K_{AD,5} K_{AD,4}} \quad (D.13)$$

Observa-se que a equação D.13 é exatamente o inverso do termo em negrito na equação D.8. Assim, substituindo D.13 em D.8:

$$r_{5.2} = k_{5.2} K_{AD,1}^2 P_*^2 \left((P_{EtOH})^2 - \frac{P_{H_2O} P_{ButOH}}{K_{EQ,5}} \right) \quad (D.14)$$

Assim, apenas nos resta definir o termo C_* , que é a concentração dos sítios ativos livres do catalisador. Definindo que há uma concentração inicial do total de sítios ativos do catalisador como C_{*0} , e que o número total de sítios ativos mantém-se constante durante a reação, podemos afirmar que esta concentração total de sítios ativos será sempre a soma da concentração de sítios ativos ocupados por componentes, mais a pressão parcial de sítios ativos livres, que é o termo C_* . Assim, temos que

$$C_{*0} = C_{EtOH*} + C_{H_2O*} + C_{Acetal*} + C_{Butanal*} + C_{ButOH*} + C_*$$

Substituindo as concentrações dos componentes adsorvidos conforme demonstrado por D.5, D.6 e D.7, temos

$$C_{*0} = K_{AD,1} P_{EtOH} C_* + K_{AD,2} P_{H_2O} C_* + K_{AD,3} P_{Acetal} C_* + K_{AD,4} P_{Butanal} C_* \\ + K_{AD,5} P_{ButOH} C_* + C_*$$

Rearranjando para que C_* fique em evidência:

$$C_* = \frac{C_{*0}}{K_{AD,1} P_{EtOH} + K_{AD,2} P_{H_2O} + K_{AD,3} P_{Acetal} + K_{AD,4} P_{Butanal} + K_{AD,5} P_{ButOH}}$$

Como C_{*0} é a concentração total de sítios ativos do catalisador, e este estudo não foi feito neste trabalho, considerou-se esta como 1, de forma que o seu

valor será incorporado as outras constantes cinéticas que serão estimadas. Assim, temos que a concentração de sítios ativos livres é dada pela equação D.15.

$$C_* = \frac{1}{K_{AD,1}P_{EtOH} + K_{AD,2}P_{H_2O} + K_{AD,3}P_{Acetal} + K_{AD,4}P_{Butanal} + K_{AD,5}P_{ButOH}} \quad (D.15)$$

Assim, temos que as equações D.14 e D.15 definem a taxa da Reação 5 considerando todas etapas 5.1 a 5.4. Desta forma, todas as taxas de reação do mecanismo heterogêneo proposto foram derivadas utilizando metodologia análoga ao exemplificado para a Reação 5.

APÊNDICE E – SÍNTESE DO CATALISADOR DE Mg-Al UTILIZADO NOS TESTES CATALÍTICOS

A hidrotalcita de magnésio e alumínio de razão molar nominal 5 (Mg^{2+}/Al^{3+}) foi produzida a partir do método hidrotérmico a pH constante. Uma solução de 200 mL de nitrato de magnésio hidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – 57,64 g) e nitrato de alumínio hidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ – 18,76 g) foi preparada em água deionizada. Preparou-se também uma solução de 100 mL de hidróxido de potássio (KOH – 25,25 g) e outra de 100 mL de carbonato de potássio (K_2CO_3 – 27,64 g) 1M.

As soluções de KOH e K_2CO_3 foram misturadas com agitação vigorosa enquanto a solução de nitratos foi gotejada lentamente utilizando uma bomba de vazão aproximada de 1 mL/min. Após a completa adição da solução de nitratos, a solução final foi deixada em agitação por mais 30 min. A solução final obtida foi inserida em uma estufa com temperatura controlada de 60 °C por 16 horas a fim de realizar o tratamento de envelhecimento. Após esta etapa, o sobrenadante obtido foi lavado utilizando-se água deionizada fervente até pH 7, garantindo a total remoção do potássio presente na solução inicial. O sólido obtido foi seco em uma estufa a 100 °C por 12 h e finalmente moído e peneirado a 300 mesh.

Para a calcinação do catalisador obtido, utilizou-se um calcinador a temperatura de 600 °C durante 10 h com rampa de aquecimento de 5 °C/min.