

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

**CINÉTICA DA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE
ETANOL EM ALUMINA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Taynara Andrea Osmari

**Santa Maria, RS, Brasil
2015**

CINÉTICA DA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL EM ALUMINA

Taynara Andrea Osmari

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Processos.**

Orientador: Prof. Marcio Schwaab

**Santa Maria, RS, Brasil
2015**

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Osmari, Taynara Andrea
Cinética da Reação de Desidratação de Etanol em Alumina
/ Taynara Andrea Osmari.-2015.
118 p.; 30cm

Orientador: Marcio Schwaab
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Processos, RS, 2015

1. Alumina 2. Desidratação do etanol 3. eteno 4.
DRIFTS 5. Estimação de parâmetros I. Schwaab, Marcio II.
Título.

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos**

**A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a dissertação de Mestrado**

**CINÉTICA DA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL
EM ALUMINA**

Elaborada por
Taynara Andrea Osmari

Como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia de Processos

COMISSÃO EXAMINADORA:

Marcio Schwaab, D. Sc. (UFSM)
(Presidente/Orientador)

Fernanda de Castilhos, D. Sc. (UFSM)

André Rodrigues Muniz, Ph.D. (UFRGS)

Santa Maria, 25 de fevereiro de 2015.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos
Universidade Federal de Santa Maria

CINÉTICA DA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL EM ALUMINA

AUTORA: TAYNARA ANDREA OSMARI

ORIENTADOR: MARCIO SCHWAAB

Santa Maria, 25 de fevereiro de 2015.

O eteno ou etileno é um hidrocarboneto utilizado principalmente na fabricação de plásticos, através de sua polimerização. A produção de eteno em larga escala é realizada através do processo de craqueamento de frações leves do petróleo. Na incessante busca por fontes limpas e renováveis para reduzir a emissão de gases poluentes na atmosfera, tem-se o estudo da produção de eteno por rotas alternativas. Dentre os meios alternativos de produção, a reação de desidratação de etanol com catalisadores ácidos, como a alumina, consiste em uma rota muito interessante, já que o etanol é amplamente produzido no Brasil, principalmente através da fermentação do caldo de cana-de-açúcar. No entanto, com relação ao mecanismo reacional da conversão catalítica de etanol em eteno, ainda existem algumas questões quando aluminas são usadas. Portanto, o objetivo deste trabalho é o estudo de duas formas metaestáveis de aluminas com diferentes características ácidas, γ - e η -alumina, a fim de elucidar o mecanismo da reação de desidratação do etanol a eteno e comparar o desempenho das duas aluminas. Para isso, dois hidróxidos de alumínio, boemita e bayerita, foram tratados em três diferentes temperaturas, obtendo-se seis catalisadores com diferentes propriedades ácidas. Os catalisadores foram caracterizados e reações *in situ* por meio de DRIFTS foram realizadas para compreensão do mecanismo reacional. Ainda, estudou-se a cinética reacional por meio de experimentos em unidade de reações de escala de laboratório. Com informações da literatura e das análises de DRIFTS, alguns modelos cinéticos foram propostos com a finalidade de se obter um modelo de taxa de reação e estimar os parâmetros cinéticos. Os modelos apresentaram um bom ajuste aos dados experimentais e contribuíram na compreensão do mecanismo da reação de desidratação catalítica de etanol.

Palavras-chave: alumina, eteno, desidratação do etanol, DRIFTS, estimação de parâmetros.

ABSTRACT

Dissertation for the degree of Master Science
Graduate Program in Process Engineering
Federal University of Santa Maria

KINETICS OF THE DEHYDRATION REACTION OF ETHANOL ON ALUMINA

AUTHOR: TAYNARA ANDREA OSMARI
ADVISOR: MARCIO SCHWAAB
Santa Maria, February 25, 2015.

Ethene or ethylene is a hydrocarbon mainly used in plastic manufacture, through the polymerization. The production of ethene in large scale is performed through cracking process of oil light fractions. In the incessant search of clean and renewable sources to reduce the emission of greenhouse gases, it has been studied the ethylene production with alternative routes. Among the alternative ways of production, the dehydration reaction of ethanol with acid catalysts, like alumina, consists in a very interesting route, since ethanol is widely produced in Brazil, mainly by fermentation of sugarcane juice. However, with relation to the reaction mechanism of the catalytic conversion of the ethanol to ethene, there are some questions when aluminas are used. Therefore, the objective of this work is the study of two metastable forms of aluminas with different acid characteristics, γ - e η -alumina, in order to elucidate the mechanism of dehydration reaction of ethanol to ethene and compare the performance of these two aluminas. For that, two aluminum hydroxides, boehmite and bayerite, were treated in three different temperatures, leading to six catalysts with different acid properties. The catalysts were characterized and *in situ* reactions with DRIFTS were performed to understand the reaction mechanism. Also, it has studied the reaction kinetics with experiments in laboratory scale unit reaction. With literature information and DRIFTS analysis, some kinetic models were proposed in order to obtain a reaction rate model and to estimate the kinetics parameters. The models presented good adjusts to the experimental data and contributed to the comprehension of the reaction mechanism of ethanol catalytic dehydration.

Keywords: alumina, ethene, ethanol dehydration, DRIFTS, parameter estimation.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1. Alumina	11
2.2. Precursores de alumina	12
2.3. Aluminas metaestáveis: γ - e η -alumina	14
2.4. Mecanismo e cinética reacional	18
2.5. Conclusões parciais.....	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1. Síntese dos catalisadores.....	25
3.2. Determinação das propriedades texturais	25
3.3. Difração de raios-X.....	25
3.4. Análises <i>in situ</i> para determinação de mecanismo reacional.....	26
3.5. Avaliação cinética dos catalisadores – Reações de desidratação de etanol	29
3.6. Modelos cinéticos	31
3.7. Constantes cinéticas e de adsorção	35
3.8. Procedimento de estimação de parâmetros	37
4. RESULTADOS	39
4.1. Caracterização Física	39
4.2. Adsorção de etanol em γ - e η - alumina utilizando DRIFTS	41
4.3. Avaliação dos catalisadores na reação de desidratação de etanol.....	54
4.4. Estimação de parâmetros	59
5. CONCLUSÕES.....	73
REFERÊNCIAS	75
APÊNDICES	82

1. INTRODUÇÃO

O aumento da concentração de gases do efeito estufa (CO_2 , N_2O e CH_4) na atmosfera vem se confirmando, conforme dados apresentados por Blanco (2014) durante o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC). De acordo com estes dados, 78% dos gases responsáveis pelo efeito estufa são provenientes de emissões de CO_2 de combustíveis fósseis e de processos industriais (BLANCO, 2014). Frente aos problemas causados pela presença dos gases estufa, como aumento da temperatura terrestre, buscam-se fontes alternativas de combustíveis e de produtos químicos de interesse, que contribuam para a diminuição do efeito estufa. No Brasil, a produção de etanol apresenta um grande potencial, devido à disponibilidade de grandes áreas de solos férteis para o plantio de cana-de-açúcar. O etanol é considerado uma fonte energia limpa e renovável, pois a cana-de-açúcar é uma das plantas que mais consome CO_2 durante a fotossíntese, se comparada a árvores comuns e leguminosas (HATCH e SLACK, 1967; MOORE e BOTHA, 2014).

Além do uso do etanol como aditivo na gasolina ou combustível de veículos, o etanol tem outras aplicações na indústria química e ainda pode ser utilizado na produção de polímeros. No Brasil, a empresa Braskem S.A. produz polietileno a partir do etanol, chamando este polietileno de “plástico verde”. Na produção do “plástico verde”, o polietileno é produzido a partir da polimerização do eteno oriundo de uma reação de desidratação catalítica do etanol. O eteno é tradicionalmente proveniente do craqueamento de frações leves do petróleo. Portanto, na produção do “plástico verde”, tem-se a diferença do eteno ser obtido a partir de uma fonte limpa e renovável, o etanol. Como o etanol é oriundo da cana-de-açúcar, para cada tonelada de polietileno produzido cerca de 2,5 toneladas de CO_2 são capturados da atmosfera (OLIANI, 2012).

No que diz respeito à reação química, a conversão catalítica do etanol em eteno ocorre em catalisadores ácidos, sendo a alumina o catalisador mais utilizado, além de zeólitas, óxidos e resinas ácidas (ZHANG; YU, 2013). A utilização de zeólitas, em particular a H-ZSM-5, vem sendo avaliada, principalmente em estudos onde o objetivo é a obtenção de propeno ou hidrocarbonetos mais pesados (GAYUBO, 2010). A alumina é muito utilizada por ser um catalisador de fácil preparo e por permitir a obtenção de conversões em torno de 99%, com alta seletividade para eteno.

Já se tem o conhecimento do uso óxido de alumínio, em particular na forma γ -alumina, para produção de etileno desde a década de 60. A γ -alumina é uma forma metaestável do óxido de alumínio, obtido a partir da calcinação da boemita (uma forma de hidróxido de alumínio) em temperatura na faixa de 400 a 800 °C. No entanto, apesar da aparente simplicidade de um óxido composto apenas de um metal, o alumínio, a presença de grupos hidroxila e alumínios de coordenação insaturada na superfície do cristal, leva a uma distribuição complexa de sítios catalíticos, que dificulta a compreensão da estrutura do catalisador. Além disso, em baixas temperaturas como 200 °C, o principal produto reacional é o éter etílico e água. A água por sua vez, pode ser adsorvida nos sítios ácidos do catalisador, diminuindo a atividade catalítica e alterando as características dos sítios ácidos. Já em temperatura mais altas, por volta de 300 °C, o eteno é o principal produto. Entretanto, em temperaturas ainda mais elevadas, o catalisador é desativado devido a deposição de coque em sua superfície. Na literatura, tem-se uma quantidade razoável de publicações que abordam esta reação/catalisador, mas que divergem entre si (GREENLER, 1962; KNÖZINGER e KOHNE, 1965; ARAI *et al.*, 1967; SOLOMON *et al.*, 1967; EVANS e WEINBERG, 1979; ROY, *et al.* 2012; DEWILDE, 2013; PHUNG *et al.*, 2014). Não há um consenso a respeito do intermediário ativo reacional, nem se a formação do eteno passa pela formação do éter etílico como intermediário, se é formado diretamente do etanol ou a partir de ambas rotas reacionais.

Entretanto, a completa compreensão da estrutura dos sítios ativos do catalisador e a determinação do mecanismo reacional são fundamentais para a obtenção de uma expressão de taxa de reação que permita a representação com qualidade do processo, permitindo assim a simulação, otimização e o próprio projeto do reator. Para auxiliar a determinação do mecanismo reacional, a utilização da técnica de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS), usando o etanol como molécula sonda, pode trazer informações importantes sobre a forma de adsorção das moléculas de etanol nos sítios ativos (GREENLER, 1962; EVANS e WEINBERG, 1979).

Assim, esta dissertação de Mestrado objetiva a determinação do mecanismo reacional da desidratação catalítica do etanol a eteno, a obtenção de equações de taxa de reação e a posterior estimação dos parâmetros cinéticos. Essas questões ainda têm resultados contraditórios na literatura. Foram utilizadas aluminas obtidas de duas amostras de hidróxidos de alumínio, boemita e bayerita, calcinadas em diferentes temperaturas. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por análise textural e estrutural, b

em como a interação dos sítios ativos dos catalisadores com o etanol, utilizando para isso a técnica de DRIFTS, possibilitando a proposição de mecanismos reacionais. Por fim, testes reacionais foram realizados em reator de escala laboratorial, permitindo a estimação de parâmetros de alguns modelos cinéticos propostos.

Essa dissertação é dividida em cinco capítulos. O capítulo 1 trata da introdução do assunto a ser abordado. Discute-se de maneira geral a importância do catalisador (alumina) e a reação de desidratação catalítica do etanol. No capítulo 2 tem-se a revisão bibliográfica, dispondo dos trabalhos, que estudaram a alumina e a reação de desidratação do etanol. No capítulo 3 são descritos os procedimentos realizados para caracterização do catalisador e os experimentos da cinética reacional. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho. Por último, no capítulo 5 são feitas as principais conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Alumina

O óxido de alumínio ou alumina (Al_2O_3) é um dos materiais cerâmicos de maior interesse devido às suas numerosas aplicações e variadas propriedades físicas. É utilizado para suporte catalítico, para fabricação de dispositivos eletrônicos, em ferramentas de corte, como barreira contra corrosão em ligas metálicas e uma alternativa para materiais de implantes dentários. A alumina existe em formas metaestáveis, as aluminas de transição, e na forma estável, α -alumina. O polimorfismo é resultado da distribuição dos átomos de oxigênio e alumínio no retículo cristalino, podendo formar estruturas tetraédricas, octaédricas e hexagonais (BOUMAZA *et al.*, 2009).

A forma hexagonal (α - Al_2O_3), também conhecida como fase corundum, é a utilizada como material cerâmico, sendo cataliticamente inativa. Na catálise e na química de superfície, o termo alumina costuma ser usado para designar as fases metaestáveis, que possuem propriedades catalíticas. Na figura 2.1, têm-se as diferentes fases de transição obtidas de acordo com o tratamento térmico dos hidróxidos de alumínio precursores.

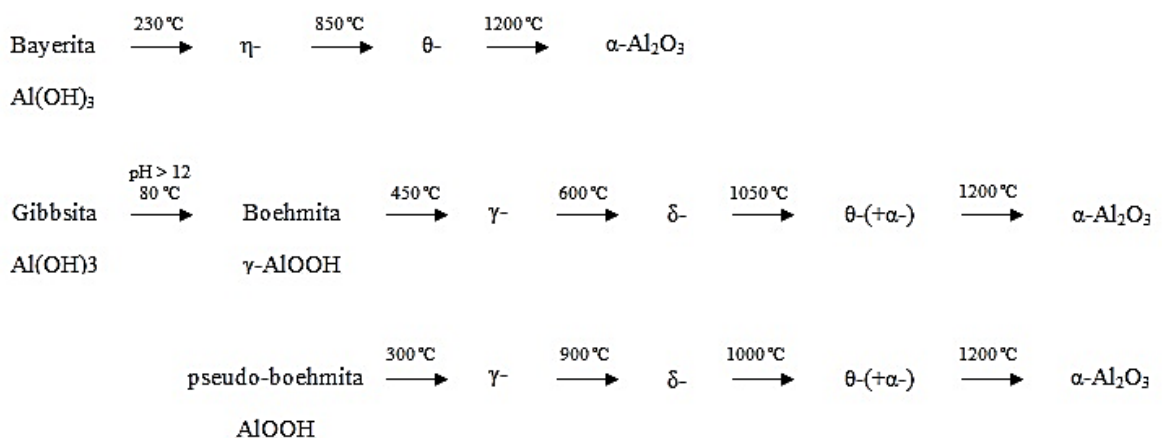


Figura 2.1: Fases de transição para a alumina conforme precursores (adaptado de MORTERRA e MAGNACCA, 1996).

A facilidade de obtenção e preparo das aluminas em quantidade e pureza, permite sua ampla utilização na catálise. A superfície da alumina pode apresentar sítios ácidos e básicos e alguns mecanismos propostos na literatura salientam a participação de dois sítios adjacentes, um ácido e outro básico, na reação de desidratação de etanol a eteno (KNÖZINGER, 1968). Apesar disso, de acordo com Knözinger (1985) a basicidade das aluminas é muito baixa, de forma que a alumina é um catalisador com características predominantemente ácidas. As aluminas ainda são termicamente estáveis e com área específica na faixa de 100 para 250 m²/g. Além disso, as propriedades texturais, como área específica e volume, tamanho e distribuição de poros, as propriedades estruturais relativas às fases metaestáveis presentes, e as propriedades químicas, relativas à presença de diferentes tipos de sítios ácidos, podem ser controladas através das condições do tratamento térmico usados para a conversão do hidróxido de alumínio precursor em alumina, conforme avaliado por Da Ros e colaboradores (2013).

2.2. Precursores de alumina

Boemita, diáspora e gibbsita são os três principais hidratos de alumina e são encontrados na bauxita, solos lateríticos (solo com grande concentração de hidróxidos de ferro e alumínio) ou latossolo (terra roxa devido à decomposição de rochas basálticas) e vários sedimentos (RUAN *et al.*, 2001). O processo comumente usado para produção das fases hidróxido de alumínio, como boemita, é um processo sol-gel. Neste processo, um sal de alumínio, como o nitrato de alumínio, é utilizado para que íons alumínio em solução precipitem na forma de hidróxido de alumínio pela adição de uma base, como hidróxido de sódio ou hidróxido de amônio (SUN *et al.*, 2008).

Industrialmente, a gibbsita é o minério de alumínio de maior percentual na bauxita (mistura natural de óxidos e hidróxidos de alumínio) no processo Bayer, utilizado para extração de alumínio. Neste processo, utiliza-se uma solução cáustica, para dissolver e separar os compostos de alumínio por precipitação, principalmente a gibbsita. Dos hidróxidos de alumínio, a bayerita é a única sem muita importância industrial, sendo um produto indesejável em muitas etapas do processo Bayer. No entanto, como incorpora menor quantidade de sódio

durante a precipitação, é utilizada comercialmente para preparar óxido de alumínio para suporte de catalisadores (GALE, 2001).

Todos os polimorfismos dos hidróxidos de alumínio são compostos de camadas de alumínios octaédricos ligados a grupos hidroxila. Os diferentes cristais são obtidos das variações das sequências das camadas. A boemita cristaliza como uma célula ortorrômbica composta de lamelas $\text{AlO}(\text{OH})$, arranjadas com íons oxigênios alocados nas camadas nas folhas (O_I) ou sobre a superfície (O_{II}). Os íons alumínio localizados no centro do octaedro são envoltos por 4 átomos O_I e 2 átomos O_{II} . Grupos OH estão unidos às duplas camadas de octaedro (BOUMAZA *et al.*, 2009). A decomposição da boemita durante aquecimento a $400\text{ }^\circ\text{C}$ é baseada na eliminação de moléculas de água da estrutura, resultado da condensação de átomos de hidrogênio com grupos hidroxila entre as camadas, formando água e causando o colapso da estrutura lamelar e a formação da fase γ -alumina. O difratograma característico de uma amostra de boemita está na figura 2.2. As fases expostas são basais e laterais. Sítios básicos fortes estão presentes no plano (101), enquanto a face (100) consiste de sítios básicos fracos e planos basais (010) (MORTERRA; MAGNACCA, 1996).

Tem-se o espectro de infravermelho para a boemita na figura 2.2. As duas bandas intensas em 3090 e 3300 cm^{-1} caracterizam bem o cristal de boemita. Íons alumínio ocupam sítios tetraédricos e octaédricos. De 400 a 800 cm^{-1} há estiramento devido ao grupo AlO_6 , enquanto em 880 cm^{-1} , tem-se estiramento do grupo atômico AlO_4 . Na tabela 2.1, tem-se a relação das bandas de infravermelho (BOUMAZA *et al.*, 2009).

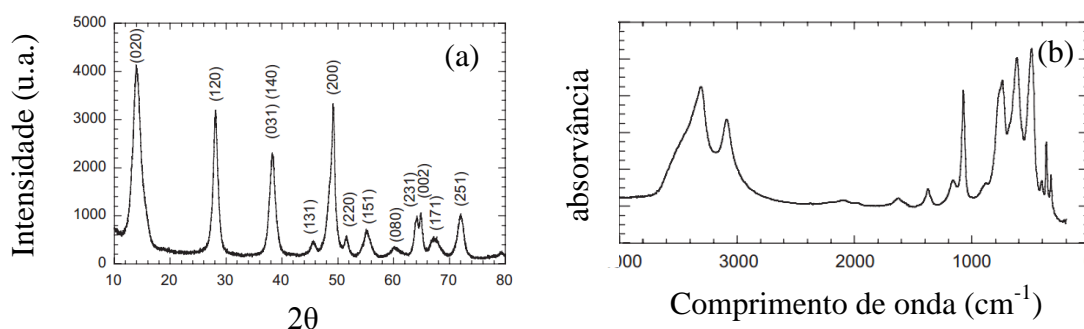


Figura 2.2: (a) DRX de amostra de boemita; (b) espectro de infravermelho para amostra de boemita (adaptado de BOUMAZA *et al.*, 2009).

Tabela 2.1: Bandas de infravermelho da boemita (adaptado de BOUMAZA *et al.*, 2009).

Bandas (cm ⁻¹)	Descrição	Bandas (cm ⁻¹)	Descrição
326	deformações de AlO ₆ e AlO ₄	740	torção OH
368	modos de estiramento	880	estiramento AlO ₄
405	deformação AlO ₆	1072	deformação simétrica AlOH
491	estiramento AlO ₆	1160	deformação assimétrica AlOH
616	-	1375	deformação H ₂ O
761	-	3090	estiramento OH

Morterra e Magnacca (1996) esclarecem que a banda fraca em 900 cm⁻¹, como um ombro, é devido à deformação de grupos OH da superfície. Enquanto, a banda intensa em torno de 1067 cm⁻¹ é devido a OH bulk.

A gibbsita e a bayerita possuem estruturas similares. Suas estruturas são compostas de camadas de ânions octaédricos, no qual os alumínio ocupam dois terços do centro do octaedro. Na estrutura da gibbsita, as camadas estão dispostas relativas umas às outras na direção α -axial. Como consequência, a simetria hexagonal desse tipo de estrutura (tipo brucita) é reduzida à monoclínica. Na bayerita, as camadas são arranjadas aproximadamente em um empacotamento hexagonal. Em função das curtas distâncias entre as camadas, a densidade é maior que na gibbsita (RODRÍGUEZ; GARCIA, 2007).

2.3. Aluminas metaestáveis: γ - e η -alumina

As aluminas de alta porosidade, γ - e η -alumina, são as de maior interesse catalítico. As aluminas de transição de elevada temperatura são definitivamente menos ativas que as de baixa temperatura. Isso não é meramente devido à baixa área específica e grande tamanho de partícula das aluminas de elevada temperatura, mas um reflexo da diferente distribuição populacional dos sítios ativos (MORTERRA; MAGNACCA, 1996). A coordenação dos átomos de alumínio na superfície da η - e γ -alumina é de particular interesse, porque a superfície de átomos de alumínio de valência insaturada é uma fonte de acidez de Lewis, que

é central na catálise (SOHLBERG *et al.*, 2001). Não obstante, a η -alumina possui menor caráter estrutural tetragonal, que a γ -alumina (MACIVER *et al.*, 1963).

Ambas η e γ -alumina cristalizam em deformações de espinélio. Espinélios são óxidos mistos de cátions trivalentes (normalmente Al^{3+}) com cátions divalentes. A fórmula química geral de um espinélio é MAl_2O_4 , onde M é um cátion metálico divalente, e deriva do espinélio natural de MgAl_2O_4 . Em um sistema espinélio normal é observado o cátion M^{2+} ocupando um oitavo dos sítios tetraédricos de um arranjo cristalino cúbico, onde o cátion trivalente ocupa metade dos sítios octaédricos. O arranjo pode ser escrito como $\text{M}^{\text{IV}}[\text{Al}_2^{\text{IV}}\text{O}_4]$. Nas aluminas de transição encontram-se defeitos naturais nos espinélios devido à presença de apenas cátions trivalentes, onde deveria haver outro átomo de compensação para garantir a neutralidade da estrutura. É esperado que algumas vacâncias estejam alocadas na superfície das aluminas de transição. Esse é um fator, que junto à dupla coordenação dos átomos de alumínio, torna a estrutura da alumina um sistema complexo e variável (MORTERRA; MAGNACCA, 1996). Na γ -alumina, a estrutura de espinélio não é perfeita, figura 2.3, com posições catiônicas vacantes (IONESCU *et al.*, 2002). A superfície da η -alumina é formada principalmente pelo plano (111) do espinélio, enquanto a γ - é formada principalmente pelo plano (110). Na η -alumina há em sua superfície cerca de 1,6 vezes mais átomos de alumínio do que na γ -alumina. E esses átomos de alumínio, na superfície da η -alumina, estão em posição mais favorável para atuar como ácidos de Lewis que na γ -alumina. Logo, a η -alumina tem uma estrutura mais favorável para as reações que dependem de centros ácidos de Lewis (DE BOER *et al.*, 1966).

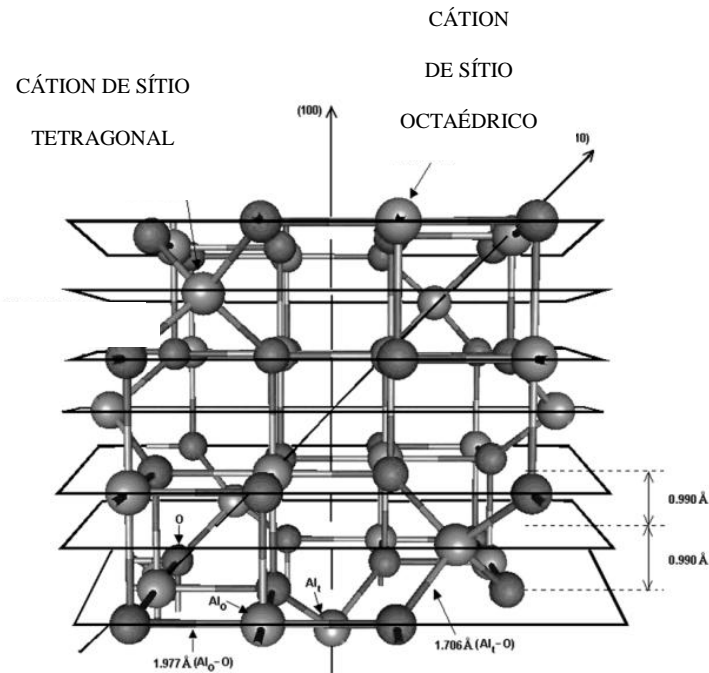


Figura 2.3: Célula unitária tipo espinélio para a γ -alumina (IONESCU *et al.*, 2002)

Maciver e colaboradores (1963) estudaram a adsorção de amônia em γ e η -alumina, seguido de dessorção em alta temperatura para determinação da acidez. Quanto maior a temperatura requerida para a dessorção da amônia, maior a força ácida do catalisador. Os autores identificaram uma acidez total maior para a γ -alumina, mas sítios de maior força ácida na η -alumina. Os resultados obtidos pelos autores estão disponíveis na tabela 2.2. Os sítios foram classificados conforme as temperaturas de dessorção: sítio fraco ($25 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$), sítio médio ($200 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$) e sítio forte ($> 400 \text{ }^\circ\text{C}$). Elevando a temperatura de dessorção para $700 \text{ }^\circ\text{C}$, há um aumento geral na força ácida para ambas as aluminas. Acima dessa temperatura, há um decréscimo na acidez para a γ -alumina e um aumento para a η -alumina. Segundo os autores, estudos anteriores mostraram que essa variação de acidez estaria relacionada à contaminação com outros metais alcalinos durante o preparo. No entanto, os autores reforçam a pureza de suas amostras, alegando então, que o caráter ácido estaria vinculado com a disposição dos sítios no catalisador e logo, relacionado à estrutura das aluminas. Da Ros e colaboradores (2013) observaram que ocorre um máximo no número de sítios ácidos da γ -alumina em função da temperatura de calcinação, indicando que a queda na acidez observada por Maciver e colaboradores (1963) está relacionada com a queda do número de sítios ácidos. Essa queda ocorre tanto pela diminuição das hidroxilas da superfície durante o tratamento térmico, bem como o colapso da estrutura, levando à formação da fase α -alumina, que não apresenta sítios ácidos.

Amenomiya e colaboradores (1964) estudaram acidez de alguns catalisadores pela adsorção de gases básicos, como a amônia, em alumina e aluminossilicatos. Assume-se que a acidez está diretamente relacionada com a quantidade de gases quimissorvidos em dada temperatura e pressão ou ainda, com a quantidade que permanece após evacuação. Eles constataram a existência de uma distribuição de energia superficial nos catalisadores para a adsorção de gases básicos. A atividade catalítica para algumas reações de hidrocarbonetos mostrou-se proporcional ou ao menos dependente de medidas de acidez da superfície. Utilizando um método de dessorção-flash, foi concluído que a temperatura ambiente, olefinas adsorvem fortemente em uma pequena parte da superfície de alumina catalítica (cerca de 3% da superfície total), que consiste de dois tipos de sítios ácidos. O etileno utilizado no estudo apresentou dois picos no cromatograma de dessorção-flash, quando o catalisador foi evacuado por 10 min a temperatura ambiente. Esses sítios foram denominados sítios I e II, sendo os sítios II mais ativos para reações de olefinas como polimerização. Os resultados também mostraram que não era possível determinar a acidez da alumina pela simples medida da amônia adsorvida, seguido da adsorção de etileno. A dificuldade é devido à distribuição de energia superficial. Os sítios de maior energia são responsáveis pela adsorção de etileno, mas nem todos são ocupados pela amônia. Porém, quando a amônia é adsorvida em altas temperaturas ela não vai para os sítios de baixa energia, mas se concentra nos de alta energia, ainda maior que os de etileno.

Tabela 2.2: Dados comparativos de acidez da superfície obtidos por (Maciver *et al.*,1963).

Adsorvente	Temperatura de dessorção) (°C)	Acidez (meq/M ² x 10 ⁴)			
		Forte	Médio	Fraco	Total
SiO ₂ – Al ₂ O ₃	500	3,7	3,8	3,4	10,9
SiO ₂ – MgO	500	0,5	6,3	9,0	15,8
γ- Al ₂ O ₃	500	0,4	11,8	27,2	39,4
η- Al ₂ O ₃	500	1,3	20,5	11,7	33,5
γ-Al ₂ O ₃	700	2,9	19,4	15,9	38,2
η- Al ₂ O ₃	700	6,5	10,0	27,0	43,5
γ- Al ₂ O ₃	900	0,0	15,3	27,6	32,9
η-Al ₂ O ₃	900	7,6	14,7	13,5	35,8

A partir da adsorção de 2,6-dimetil piridina (DMP) em diferentes fases metaestáveis de alumina, Carre e colaboradores (2010) concluíram que todas as aluminas estudadas, η-, γ-,

δ -, e θ -alumina possuíam sítios ácidos de Brönsted, figura 2.4. O número de sítios diminuía com a temperatura de dessorção e qualquer sítio ácido de Brönsted não era capaz de reter DMP a 150 °C sobre a θ -alumina, mostrando que os sítios ácidos dessa alumina são muito fracos. Ao contrário, a η -alumina teve a maior quantidade de sítios ácidos de Brönsted, exibindo força relativamente alta com 30% desses sítios retendo DMP a 20 °C. A quantidade de sítios ácidos de Lewis foi extremamente baixa na θ -alumina. Da curva obtida para a dessorção da η -alumina, concluiu-se que era a alumina com a maior heterogeneidade na distribuição dos sítios de Lewis, com sítios mais fracos que a γ -alumina.

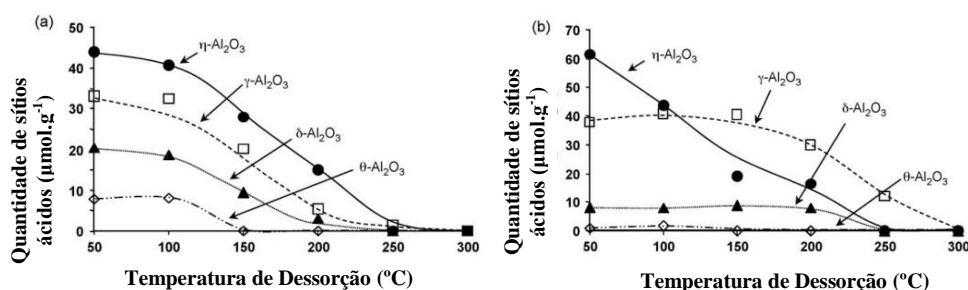


Figura 2.4: Quantidade de sítios ácidos em função da temperatura de dessorção. (a) sítios ácidos de Brönsted e (b) sítios ácidos de Lewis (Carre *et al.*, 2010).

2.4. Mecanismo e cinética reacional

Na literatura, há muitos estudos e suposições a cerca do mecanismo da reação de desidratação do etanol para eteno. No entanto, há grande divergência entre os autores por mais que a alumina venha sendo estudada desde a década de 20. Isso se deve à complexidade da distribuição de acidez dos sítios, que compõem tanto sítios de Lewis (associados com Al^{3+}) e sítios de Brönsted (associados a grupos OH), com concentrações, que variam com o tratamento térmico (ROY *et al.*, 2012). Além disso, é notável a diferença de conclusões entre os autores que partem de um estudo fundamentado com cromatografia gasosa (CG), dos que utilizam a reflectância difusa, apesar de serem técnicas complementares. Da cromatografia, têm-se os resultados avaliados com base na observação dos compostos dietil éter, etanol, água e eteno. Enquanto, que utilizando a espectrometria no infravermelho é observada a vibração de intermediários ativos, espécies dos grupos alcóxido e acetato.

Dos estudos da reação de desidratação de etanol em alumina, utilizando DRIFTS, são observados nos espectros principalmente estiramento vibracional da ligação O-C-O, estiramentos de C-C-O, estiramento de CH₂, estiramento CH₃, dentre outras ligações, que permitem sugerir possíveis mecanismos, mas que sozinhas não são capazes de elucidar as etapas reacionais (GOLAY, DOEPPER, RENKEN, 1998; EVANS e WEINBERG, 1979; GREENLER, 1962).

Da reação de desidratação do etanol em alumina utilizando cromatografia gasosa, foi verificado, por Knözinger e Kohne (1966), figura 2.5, como produtos da reação de desidratação do etanol em alumina os produtos dietil éter (E), etileno (O) e água (W). Até 240 °C foi observada a formação preferencial de éter etílico e a partir de 240 C começa a ocorrer a formação de etileno. Foi também detectado um ponto de máximo próximo aos 270 °C, onde ocorre a produção de éter, nas condições reacionais usadas pelos autores. Após esta temperatura há um decréscimo, indicando, segundo os autores, uma possível reação secundária, na qual o éter estaria formando a olefina, pois a produção de etileno teve um aumento com o decréscimo de éter. Esse período de indução é a principal alegação para afirmar a ocorrência de uma reação secundária. Não obstante, a decomposição do éter, além da formação de eteno, leva a um caminho inverso, produzindo também etanol. Knözinger e Kohne (1966) foram um dos primeiros autores, que discutiram a possibilidade de em altas temperaturas a olefina ser proveniente diretamente do álcool e não de uma reação secundária de desidratação do éter. Além disso, a desidratação de álcoois primários a baixas temperaturas mostraram como primeira etapa reacional a reação de formação bimolecular de éter. Apenas éter e água são formados a baixas temperaturas. Há dúvida quanto à formação da olefina, se a formação a partir do éter ocorre com água ou com eliminação de álcool. Os autores sugeriram um possível esquema reacional, apresentado na Figura 2.5.

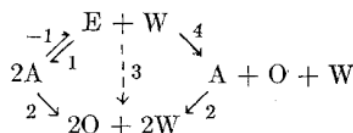


Figura 2.5: Possível sistema de reações proposto por KNÖZINGER e KOHNE (1966). (A: álcool; E: éter; W: água; O: olefina).

Já, Arai e colaboradores (1967) relatam a formação de etileno a partir de 135 °C, como principal produto, em estudo utilizando dessorção térmica. Sendo, de 60 a 110 °C o etanol como a principal espécie dessorvida; e de 110 a 135 °C, etanol e éter. Os autores acreditam que a ligação do etanol na superfície como grupo etóxido ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$), em baixas temperaturas, favorece a formação de dietil éter. A formação do dietil éter seria mais favorável pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood que Eley-Rideal, em razão do aumento da concentração de etóxido na superfície favorecer a produção do éter. O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood consiste na reação de sítio único ou duplo, ou seja, a molécula adsorvida pode reagir no sítio em que adsorveu ou no caso do sítio duplo, a molécula adsorvida pode reagir com outro sítio vizinho, vazio ou ocupado. Já no mecanismo de Eley-Rideal, a reação ocorre entre uma molécula adsorvida e outra proveniente da fase gasosa. Arai e colaboradores (1967a) ainda estudaram a influência de grupos hidroxilas na superfície, adsorvendo água previamente na alumina antes de realizar a reação de desidratação. Etanol a 70 °C foi introduzido e o catalisador foi evacuado por 1 hora. Após a evacuação, o catalisador foi aquecido até 135 °C e os produtos foram condensados e analisados. Foi evidente o envenenamento do catalisador, com a redução da produção de dietil éter e etileno. É razoável a partir dos resultados afirmar, que um hidrogênio de um grupo metila do etóxido é abstraído por um íon oxido adjacente e ao mesmo tempo, a ligação carbono-oxigênio é rompida, formando eteno. Os mecanismos reacionais propostos pelos autores estão apresentados na figura 2.6. De estudos realizados com infravermelho, pelos mesmos autores e publicado no mesmo ano (ARAI *et al.*, 1967b), foi observada a formação de espécies tipo acetato, quando a alumina era aquecida a 170 °C com vapor de etanol e espécies formiato, quando aquecida com metanol. Knözinger e Stübner (1978) também realizaram um estudo de adsorção de álcoois em alumina com infravermelho, identificando três tipos de espécies quimissorvidas. Uma devido à quimissorção dissociativa do álcool em um sítio de par ácido-base com a formação de um grupo alcóxido (etóxido) e um novo grupo hidroxila na superfície em baixas temperaturas; estruturas carboxiladas (acetato) em altas temperaturas e uma terceira estrutura descreve uma quimissorção coordenativa em um alumínio insaturado (sítio ácido de Lewis), que os autores chamaram de A, resultante da interação do hidrogênio da hidroxila do álcool com um íon vizinho O^{2-} .

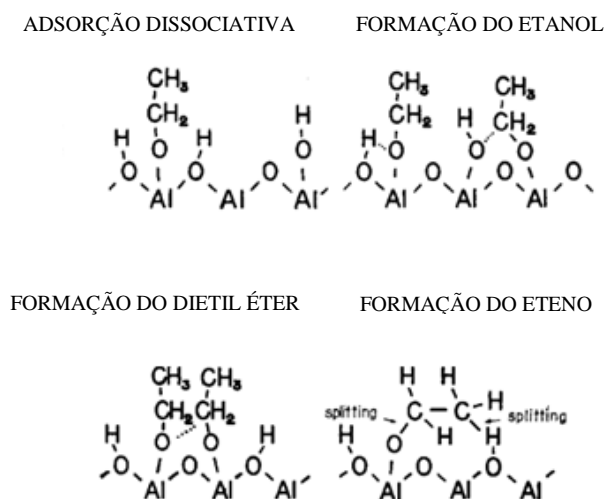


Figura 2.6: Estrutura do etanol adsorvido em alumina e o esquema de dessorção para o etóxido superficial segundo ARAI *et al.* (1967).

Brey e colaboradores (1949) utilizaram aluminas calcinadas sob vácuo entre 600 e 900 °C. Concluíram que há um valor ótimo observado para o conteúdo de água na superfície, como apresentaram maior atividade os catalisadores calcinadas sob vácuo a 800 e 900 °C. Os autores assumem que o éter é formado do álcool e o etileno estaria formando-se por dois caminhos, a partir do álcool e do éter. Quanto ao mecanismo reacional, haveria a formação de um carbânion do éter ou do álcool, reagindo para formar éter ou eteno. O mecanismo, figura 2.7, explana a importância da molécula de água na reação para suprir um átomo de hidrogênio, formando uma ponte de hidrogênio entre o catalisador e o álcool ou átomos de oxigênio do éter, favorecendo a formação do carbânion. Se a concentração do íon carbânion é proporcional à concentração de álcool na superfície, e a etapa limitante é a conversão para etileno.

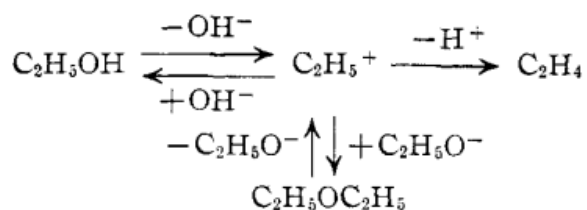
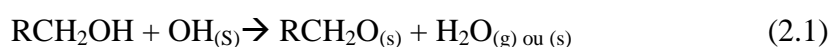


Figura 2.7: Possível mecanismo reacional segundo BREY e KRIEGER (1949).

Investigações de adsorção e interação de superfície são de relevância para reações catalíticas de álcoois. Métodos espectrométricos foram empregados por Hertl e Cuenca (1973) e Deo e colaboradores (1971). A adsorção de álcoois primários metanol, propanol e butanol levam a formação inicial de um grupo alcóxido na superfície (2.1). Esse processo envolve a eliminação de água entre o álcool e um grupo hidroxila da superfície, ao invés da adsorção dissociativa direta em um íon alumínio (2.2).



Os grupos alcóxido são estáveis a baixas temperaturas ($< 150^\circ\text{C}$), mas acima dessa temperatura e na presença de álcool ou ar, eles reagem produzindo espécies carboxila. A etapa essencial para esse processo é a adsorção dissociativa de uma molécula álcool (ou oxigênio) em um sítio ácido de Lewis (Al^{3+}) para produzir um grupo contendo oxigênio com mobilidade suficiente para interagir com um alcóxido da superfície. Outra possibilidade questionada é a formação de espécies carboxila a partir da interação de um alcóxido da superfície com um grupo hidroxila, figura 2.8.

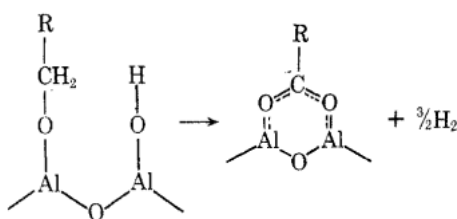


Figura 2.8: Mecanismo reacional para formação de espécies carboxila proposto por HERTL e CUENCA (1973).

De Boer e colaboradores (1966) constataram que a produção de eteno tende a ser uma reação de ordem zero para pressões de vapor do álcool maiores que 30 mmHg no estudo com

γ - e η -alumina. É provável que a saturação da superfície com álcool quimissorvido seja obtida abaixo dessa condição. Assim, a reação de formação de éter tem uma cinética de segunda ordem a baixas pressões. Os autores ainda não atribuem a formação de etileno a partir do éter. No entanto, espera-se que água seja produzida e permaneça fortemente adsorvida, inibindo a reação de desidratação.

Já Solomon e colaboradores (1967) estudaram as reações de desidratação com adsorção de etanol e éter na γ -alumina, variando as pressões de vapor dos reagentes. Notou-se uma variação de comportamento tanto para o etanol, como para o éter, incluindo o aparecimento de um máximo para certos produtos em dadas temperaturas, alegando que a seletividade para a olefina é dependente da temperatura. Não foi observada dependência com a pressão, apenas com a temperatura. O modelo de objeto de estudo, considerou a dissociação do etanol em etóxido e água na superfície da alumina. A formação de éter seria resultado da interação de um etóxido, adsorvido em um sítio de alumínio de coordenação insaturada, com um etanol da fase gás. Já, a olefina seria proveniente da quebra da ligação entre oxigênio e carbono de um etóxido adsorvido, resultando em eteno mais sítio Al-OH. Os ajustes ficaram consideráveis, no entanto, o autor não disponibilizou o desvio padrão dos parâmetros estimados, além de ter feito uma série de considerações para obter o modelo final.

2.5. Conclusões parciais

O tratamento térmico dos hidróxidos de alumínio, como a bayerita e a boemita, pode conduzir a diferentes formas metaestáveis de alumina, dependendo das condições em que em fora realizado esse processo de calcinação. Essas diferenças dizem respeito às propriedades texturais e estruturais das aluminas. O colapso da estrutura lamelar durante o aquecimento em altas temperaturas leva a formação de óxidos de diferentes atividades catalíticas, como a γ - e a η - alumina, ou ainda formas inativas, como a α -alumina. Não obstante, a atividade catalítica da alumina está vinculada a existência de sítios ativos na estrutura do cristal, bem como a distribuição desses sítios na superfície do sólido. Os tipos de sítios, a quantidade de sítios e a força ácida destes sítios podem apresentar uma variabilidade muito grande para diferentes formas de alumina, ou mesmo para aluminas sintetizadas em condições distintas. Tanto, que a γ -alumina apresenta uma acidez total maior que a η -alumina, apesar desta possuir sítios de

maior força ácida. Esta dificuldade na caracterização dos sítios ácidos da alumina é uma das razões que torna difícil a completa elucidação do mecanismo reacional da reação de desidratação de etanol e de como os diferentes tipos de sítios ácidos influenciam as reações de formação de eteno e éter dietílico.

Além disso, há muitas lacunas a serem preenchidas na literatura. Não há um consenso a cerca do mecanismo reacional e existem poucos trabalhos que estudam a cinética reacional, apresentando as equações das taxas, os valores dos parâmetros estimados e seus desvios padrões, bem como as funções objetivo e o ajuste dos dados experimentais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Síntese dos catalisadores

As aluminas precursoras, hidróxidos de alumínio, utilizadas neste estudo foram disponibilizadas pela empresa Sasol: uma mostra de boemita, PURAL®SB, e uma amostra de bayerita, PURAL®BT.

As duas amostras foram calcinadas em mufla nas temperaturas de 400 °C, 600°C e 800 °C por um período de 6 h com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A escolha das temperaturas de calcinação teve como finalidade a obtenção de catalisadores compostos por diferentes fases de transição e diferentes propriedades características ácidas e, conseqüentemente, diferentes atividades catalíticas.

3.2. Determinação das propriedades texturais

As amostras precursoras e as amostras com tratamento térmico tiveram suas propriedades texturais determinadas em um equipamento ASAP 2020, Micromeritics. O cálculo das áreas específicas foi feito através do modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET). A primeira etapa consistiu em tratamento *in situ*, sob vácuo, a 250 °C para remoção da umidade dos catalisadores. Posteriormente, fora realizado um procedimento de adsorção/dessorção estática de N₂ a 77 K para então determinar as propriedades texturais das amostras de aluminas.

3.3. Difração de raios-X

A difração de raios-x foi utilizada para a identificação das fases das aluminas sintetizadas. Os perfis de difração foram obtidos com o difratômetro Rigaku Miniflex, com 30 kV de voltagem e 10 mA de corrente elétrica, fonte de radiação de Cu K α .

Tem-se bem estabelecido que a geometria de um cristal seja resultante do arranjo atômico de seus átomos. Raios-X podem ser utilizados para a identificação da estrutura

cristalina, porque seus comprimentos de onda são da ordem da distância entre átomos no material. Essa é a condição essencial para qualquer onda criar um padrão de difração. Os raios-X são absorvidos pelo material, através do qual passam e tem atenuação de suas intensidades, que são proporcionais à espessura do material (CHATTERJEE, 2010). Assim, é possível identificar a presença de diferentes fases/estruturas cristalinas.

3.4. Análises *in situ* para determinação de mecanismo reacional

O estudo do mecanismo reacional da desidratação do etanol em alumina também foi estudado utilizando a *Reflexão Difusa no Infravermelho com Transformada de Fourier* (DRIFTS). Reflexão difusa é, por definição, o processo no qual o ângulo de reflexão é diferente do ângulo de incidência. O processo é uma complexa combinação de reflexão, absorção e espalhamento. O espectro resultante se parece muito com o espectro de transmissão da mesma amostra, exceto pela intensidade das bandas que é diferente nos dois espectros (COLEMAN, 1993). E a espectroscopia de infravermelho é uma técnica largamente usada para caracterizar a acidez de suportes e depósitos metálicos. No entanto, ela é limitada para as análises de amostras transparentes à radiação infravermelha (IR) e compactadas em um pellet, diluídas com KBr. O uso do DRIFTS permite o acoplamento das duas técnicas, contornando os obstáculos da espectroscopia de infravermelho, permitindo análises *in situ* de catalisadores (ARMAROLI; BÉCUE; GAUTIER, 2004). É um método muito efetivo para caracterizar reagentes e intermediários adsorvidos na superfície de catalisadores e produtos na fase gasosa. O espectro mostra bandas de absorção que são características da interação da molécula sonda com a superfície (ligação de hidrogênio, protonação ou coordenação) e permite a determinação da natureza dos sítios de adsorção, Brønsted ou Lewis (TRAVERT, 2004). A desvantagem da técnica é a dificuldade de interpretação dos espectros, pois há certa dependência com as condições nas quais são obtidos. A temperatura, por exemplo, tem um efeito não negligenciável nos espectros. Os efeitos devido à difusão do raio infravermelho na amostra diminuem com o aumento da temperatura. Além disso, a radiação do infravermelho pode ser diretamente refletida pela superfície da amostra, figura 3.1, aumentando a reflexão especular e dificultando a análise. O feixe incidido deve difundir nas partículas da amostra, que vão dispor dados sobre o material (ARMAROLI; BÉCUE; GAUTIER, 2004).

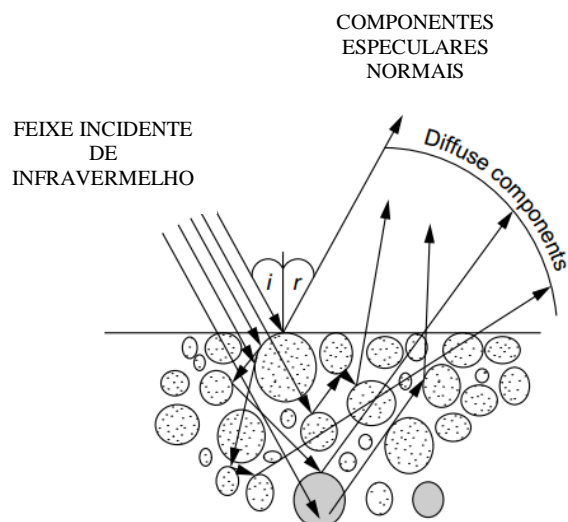


Figura 3.1: Mecanismo de geração de um espectro de infravermelho de um sólido (ARMAROLI; BÉCUE; GAUTIER, 2004).

Para a molécula apresentar um espectro de infravermelho, ela deve possuir um momento de dipolo elétrico, que muda ao receber a radiação infravermelha, e está associado à vibração e rotação. Os átomos em uma molécula podem se mover relativamente a um outro átomo em dado plano. Essa é a descrição para estiramento (*stretching*) e deformação (*bending*) (STUART, 2004). Os modos vibracionais de uma molécula estão disponíveis na figura 3.2. A deformação, *bending*, está ligada às deformações angulares e possui algumas subdivisões: se simétrica no plano é denominada tesoura (*scissor*); se assimétrica no plano, balanço (*rock*); se simétrica fora do plano, torção (*twist*); se assimétrica fora do plano, abano (*wag*). Os espectros obtidos pela técnica são dados por bandas de posição, representadas pelos comprimentos de onda (cm^{-1}) versus a intensidade, que pode ser em porcentagem de transmitância (%T) ou absorvância.

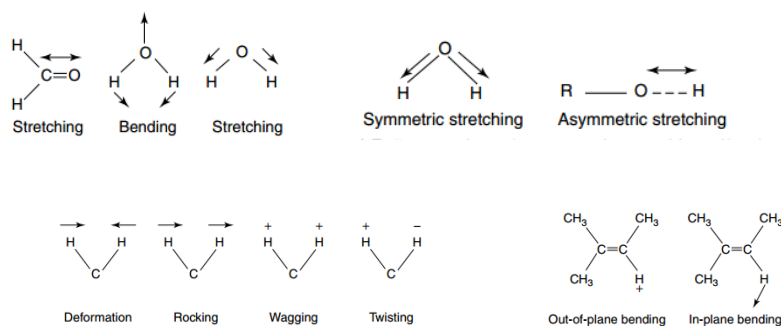


Figura 3.2: Modos vibracionais de uma molécula (adaptado de STUART, 2004).

A principal informação obtida de um espectro de DRIFTS e/ou infravermelho são os modos vibracionais de uma dada ligação ou ligações de certa molécula. A identificação destas ligações permite a determinação dos intermediários da reação, ajudando na elucidação do mecanismo reacional e aspectos da reação, como a temperatura em que o composto de interesse é formado e/ou desorvidos da superfície catalítica. O tipo de molécula sonda (a molécula que será monitorada) escolhida irá influenciar nas características obtidas do sólido e também na relação atividade-estrutura. Para caracterizar intermediários da reação, a molécula sonda deve ser o reagente e produtos da reação. Já para a caracterização da acidez de um catalisador, a molécula sonda escolhida deve permitir a distinção entre sítios protônicos (Brønsted) e aprotônicos (Lewis). Dentre as moléculas sonda, para determinação de acidez em alumina, têm-se piridina e amônia; e para determinação da basicidade da alumina, é comum o uso de dióxido de carbono. O tamanho da molécula deve ser comparável ao tamanho do reagente. Além disso, uma célula para a amostra deve se aproximar de um reator tanque de mistura perfeita, expondo o catalisador a concentração de reagentes e produtos que podem ser analisados precisamente na saída do reator. Não obstante, se o arranjo se aproxima de um reator tubular, o catalisador seria exposto à mudança na composição do gás através do leito catalítico, e a luz IR iria amostrar uma variação das espécies na superfície, permitindo conclusões equivocadas e um tanto difíceis (ARMAROLI; BÉCUE; GAUTIER, 2004).

Neste trabalho, a amostra previamente calcinada, foi aquecida a 10 °C/min até sua temperatura de calcinação, permanecendo nessa por cerca de 20 min. A amostra foi resfriada até a temperatura de interesse (200 °C, 250 °C, 300 °C, 350 °C ou 400 °C), realizando a varredura do espectro de referência, *background*, na temperatura da adsorção. Etanol, aquecido em banho entre 32 e 40 °C, foi carregado pelo nitrogênio até a célula de aquecimento. O etanol foi adsorvido por cerca de 30 min e, em seguida, os espectros foram coletados, usando 30 varreduras com resolução 2.0. As amostras adsorvidas em 350 e 400 °C tiveram um tempo de adsorção menor, 10 min, pois devido a rápida formação de coque já, a obtenção de um espectro claro da amostra não era possível. Além disso, como os espectros de fundo da alumina variam com o aumento da temperatura, durante o aquecimento, não foi possível proceder a reação *in situ* com a mesma amostra e rampa de temperatura, em razão da variação do espectro da amostra com o aquecimento.

Não obstante, após cada etapa de adsorção, realizou-se a passagem de nitrogênio (desorção) para obter um espectro somente das espécies quimisorvidas no catalisador. Por

isso, a dessorção teve tempos variáveis, que variaram de 5 min até 2h30min, ou seja, até que os espectros não apresentassem mais variações.

3.5. Avaliação cinética dos catalisadores – Reações de desidratação de etanol

Foram realizadas, conforme tabela 3.1 e 3.2, as reações de desidratação de etanol e éter dietílico. Cada condição foi realizada para os três catalisadores, SB400c, SB600c e SB800c, totalizando 18 experimentos para a reação de desidratação do etanol e 6 experimentos para a reação de desidratação do éter dietílico. Em cada experimento, as reações foram realizadas nas temperaturas de 200, 250, 275, 300, 325, 350 e 400 °C.

Tabela 3.1: Plano experimental para a reação de desidratação de etanol

Exp	Vazão volumétrica etanol líquido (mL/min)	Vazão volumétrica de N ₂ (mL/min)	Vazão gasosa total (mL/min)	Pressão de vapor de etanol na linha
1	0,03	67,5	80	0,186
2	0,05	59,2	80	0,354
3	0,03	87,5	100	0,143
4	0,05	79,2	100	0,264
5	0,05	138,4	159,2	0,152
6	0,10	58,5	100	0,716

*para todos experimentos utilizou-se 30 mg de catalisador

Tabela 3.2: Plano experimental para a reação de desidratação de éter dietílico

Exp	Vazão volumétrica éter líquido (mL/min)	Vazão volumétrica de N ₂ (mL/min)	Vazão gasosa total (mL/min)	Pressão de vapor de éter na linha
1	0,10	76,9	100	0,303
2	0,08	61,5	80	0,303

*para todos experimentos utilizou-se 30 mg de catalisador

Para as reações, o catalisador (30 mg) foi acomodado com lã de quartzo em um reator de vidro, tubo em U. Este reator estava situado dentro de um forno da Sanchis, com

temperatura controlada. O etanol (Sigma-Aldrich, 99,5%) ou éter dietílico (Sigma-Aldrich, 99,9%) era alimentado nas linhas por meio de uma bomba de HPLC, LC-20AT da Shimadzu. As linhas, que conduziam os reagentes e os produtos de reação até a entrada do cromatógrafo, GC-2014 Shimadzu, eram aquecidas a 120 °C com temperatura controlada. O esquema da unidade reacional, montada no ano deste estudo, encontra-se na figura 3.3

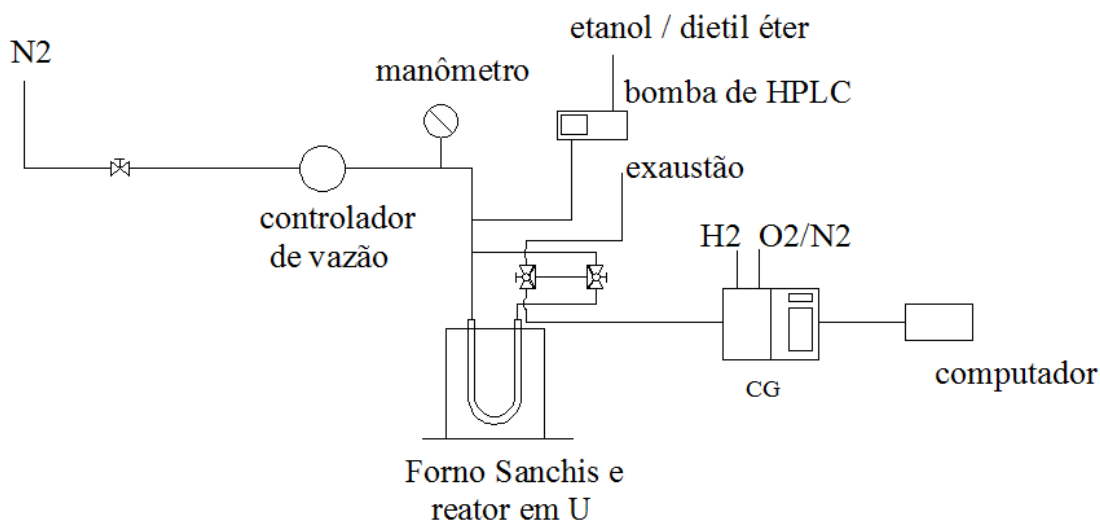


Figura 3.3: esquema da unidade reacional.

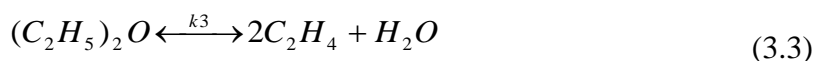
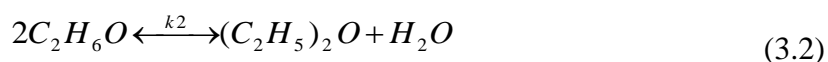
Para separação dos produtos reacionais, foi usada a coluna capilar CarbonPLOT da Agilent: 30 m, diâmetro interno de 0,32 mm e espessura do filme de 1,5 μm . A fase móvel utilizada foi nitrogênio com velocidade linear de 25 cm/s. O método cromatográfico consistiu de uma análise iniciada em 150 °C por 5 minutos, com uma rampa de 20 °C/min até os 200 °C, permanecendo nesta temperatura por 17 min. O tempo total de análise somou 24,5 min. As injeções foram realizadas com Split de 20. Para a determinação dos compostos utilizou-se um detector por Ionização de Chama (FID) com uma mistura de hidrogênio/ar sintético.

A estabilização da carga de etanol ou éter dietílico nas linhas, via by-pass, era feita com uma vazão alta de reagente (1 mL/min) por 5 min com uma vazão volumétrica de N_2 de aproximadamente de 70 mL/min. Posteriormente, as vazões volumétricas de reagente e nitrogênio eram ajustadas para os valores programados, permanecendo por 1 h em by-pass, para ajuste da carga nas linhas. Após esta 1 h, a válvula de by-pass era virada para o sentido

do reator, já aquecido a 200 °C, para dar início à reação. A primeira injeção acontecida aos 20 min a 200 °C. Após 2 min, era dado início a rampa de temperatura do forno, conforme apêndice A. As injeções, programadas no software do cromatógrafo, eram feitas automaticamente por uma válvula de 6 vias. Não obstante, as injeções prévias realizadas, apêndice C, confirmam o equilíbrio da reação em tempo inferior a 20 min.

3.6. Modelos cinéticos

O sistema reacional consiste em 3 reações globais, conforme equações estequiométricas (3.1), (3.2) e (3.3).



Foram propostos 3 modelos cinéticos, a fim de estimar os parâmetros cinéticos e obter um bom modelo preditivo para os dados experimentais. O Modelo 1 são reações elementares, enquanto os Modelos 2 e 3 são modelos propostos com base nos estudos do DRIFTS e na literatura.

Modelo 1

O primeiro e também o mais simples dos modelos considera as 3 reações, equações (3.1) a (3.3), como sendo de cinética elementar e reversíveis. Não são consideradas as etapas de adsorção nos sítios catalíticos. As 3 equações de taxa do Modelo 1 são apresentadas nas

equações (3.4) a (3.6). As unidades de k_1 e k_3 são $\left[\frac{g_{catalisador} \cdot hora}{mol \cdot atm} \right]$ e a unidade de k_2 é $\left[\frac{g_{catalisador} \cdot hora}{mol \cdot atm^2} \right]$. As taxas de reação r_1 , r_2 e r_3 têm como unidade $\left[\frac{mol}{g_{catalisador} \cdot hora} \right]$.

$$r_1 = k_1 \left(P_{etOH} - \frac{P_{eteno} \cdot P_{H2O}}{Keq_1} \right) \quad (3.4)$$

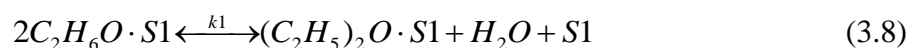
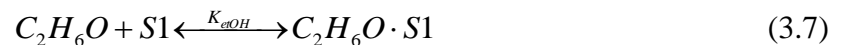
$$r_2 = k_2 \left(P_{etOH}^2 - \frac{P_{éter} \cdot P_{H2O}}{Keq_2} \right) \quad (3.5)$$

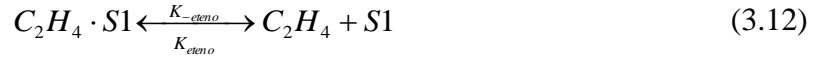
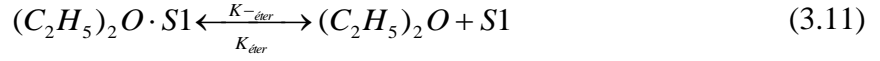
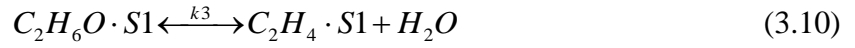
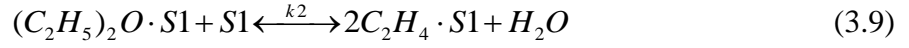
$$r_3 = k_3 \left(P_{éter} - \frac{P_{eteno}^2 \cdot P_{H2O}}{Keq_3} \right) \quad (3.6)$$

As constantes de equilíbrio Keq_1 , Keq_2 e Keq_3 são calculadas a priori, conforme metodologia apresentada no Apêndice E. As constantes cinéticas k_1 , k_2 , k_3 são definidas em função da temperatura de acordo com a equação de Arrhenius, conforme mostra a equação (3.26).

Modelo 2

O segundo modelo passa a considerar a presença de um sítio ativo S1, considerado um sítio de Lewis, no qual há uma etapa de quimissorção do etanol (3.7), mais três etapas reacionais (3.8) a (3.10) e duas reações de dessorção (3.11) e (3.12). O Modelo 2 não considera que a água resultante da desidratação permaneça adsorvida ocupando em um sítio ativo. Apesar disso, sabe-se que parte da água permanece nos sítios, sendo responsável pela diminuição da atividade do catalisador.





Como na catálise, as etapas limitantes reacionais costumam ser as reações na superfície, para o Modelo 2, foram consideradas como etapas limitantes as reações (3.8), (3.9) e (3.10), levando as equações de taxa de reação apresentadas nas equações de (3.13) a (3.15).

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot K_{etOH} \cdot \left(P_{etOH} - \frac{P_{eteno} \cdot P_{H_2O}}{Keq_1} \right)}{1 + K_{etOH} \cdot P_{etOH} + K_{éter} \cdot P_{éter} + K_{eteno} \cdot P_{eteno}} \quad (3.13)$$

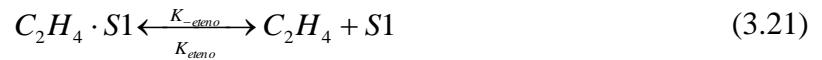
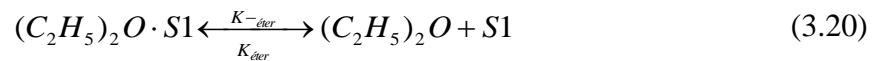
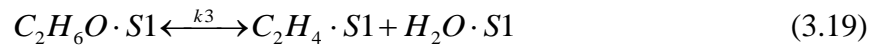
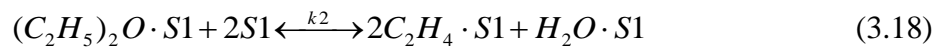
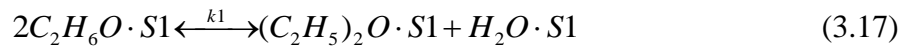
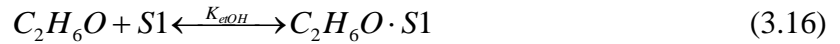
$$r_2 = \frac{k_2 \cdot K_{etOH}^2 \cdot \left(P_{etOH}^2 - \frac{P_{éter} \cdot P_{H_2O}}{Keq_2} \right)}{\left(1 + K_{etOH} \cdot P_{etOH} + K_{éter} \cdot P_{éter} + K_{eteno} \cdot P_{eteno} \right)^2} \quad (3.14)$$

$$r_3 = \frac{k_3 \cdot K_{éter} \cdot \left(P_{éter} - \frac{P_{eteno}^2 \cdot P_{H_2O}}{Keq_3} \right)}{\left(1 + K_{etOH} \cdot P_{etOH} + K_{éter} \cdot P_{éter} + K_{eteno} \cdot P_{eteno} \right)^2} \quad (3.15)$$

Assim, como para o modelo 1, Keq_1 , Keq_2 e Keq_3 são obtidos conforme metodologia apresentada no Apêndice E e as constantes de velocidade, k_1 , k_2 e k_3 e as constantes de adsorção K_{etOH} , $K_{éter}$, e K_{eteno} são definidas como funções da temperatura, conforme será apresentado na seção 3.6.

Modelo 3

No terceiro modelo é considerado que a água proveniente das reações de desidratação permanece adsorvida em um sítio de Lewis. Assim, como no Modelo 2, tem-se a etapa de dissociação do etanol (3.16), mais três etapas reacionais (3.17) a (3.19), mas três reações de dessorção (3.20), (3.21) e (3.22).



Para o Modelo 3, as etapas limitantes foram consideradas as reações (3.17), (3.18) e (3.19). Assim as equações das velocidades de reação apresentadas nas equações (3.23) a (3.25) foram obtidas.

$$r_1 = \frac{k_1 \cdot K_{etOH} \cdot \left(P_{etOH} - \frac{P_{eteno} \cdot P_{H2O}}{Keq_1} \right)}{\left(1 + K_{etOH} \cdot P_{etOH} + K_{eter} \cdot P_{éter} + K_{eteno} \cdot P_{eteno} + K_{H2O} \cdot P_{H2O} \right)^2} \quad (3.23)$$

$$r_2 = \frac{k_2 \cdot K_{etOH}^2 \cdot \left(P_{etOH}^2 - \frac{P_{éter} \cdot P_{H2O}}{Keq_2} \right)}{\left(1 + K_{etOH} \cdot P_{etOH} + K_{eter} \cdot P_{éter} + K_{eteno} \cdot P_{eteno} + K_{H2O} \cdot P_{H2O} \right)^2} \quad (3.24)$$

$$r_3 = \frac{k_3 \cdot K_{\text{éter}} \cdot \left(P_{\text{éter}} - \frac{P_{\text{eteno}}^2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{eq}_3}} \right)}{(1 + K_{\text{etOH}} \cdot P_{\text{etOH}} + K_{\text{éter}} \cdot P_{\text{éter}} + K_{\text{eteno}} \cdot P_{\text{eteno}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}})^3} \quad (3.25)$$

Mais uma vez, as constantes de equilíbrio K_{eq_1} , K_{eq_2} e K_{eq_3} são calculadas a priori (Apêndice E1) e as constantes de velocidade, k_1 , k_2 e k_3 e as constantes de adsorção K_{etOH} , $K_{\text{éter}}$, $K_{\text{água}}$ e K_{eteno} são definidas como funções da temperatura, conforme será apresentado na seção 3.6.

Para os Modelos 2 e 3 as unidades de k_1 e k_3 são $\left[\frac{\text{g}_{\text{catalisador}} \cdot \text{hora}}{\text{mol} \cdot \text{atm}} \right]$ e a unidade de k_2 é $\left[\frac{\text{g}_{\text{catalisador}} \cdot \text{hora}}{\text{mol} \cdot \text{atm}^2} \right]$. As taxas de reação r_1 , r_2 e r_3 desses modelos têm como unidade $\left[\frac{\text{mol}}{\text{g}_{\text{catalisador}} \cdot \text{hora}} \right]$.

3.7. Constantes cinéticas e de adsorção

Para a determinação das velocidades específicas de cada reação, k , foi utilizada a forma reparametrizada para a equação de Arrhenius, equação (3.26) (SCHWAAB; PINTO, 2007), onde T_{ref} é uma temperatura média da faixa de temperaturas experimentais, sendo o valor usado neste trabalho igual a 300 °C.

$$k = \exp \left[A + B \left(\frac{T - T_{\text{ref}}}{T} \right) \right] \quad (3.26)$$

A e B são os dois parâmetros que serão estimados, sendo provenientes da equação tradicional de Arrhenius (3.27) e relacionadas com a energia de ativação E e o fator de frequência k_0 de acordo com as equações (3.28) e (3.29).

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.27)$$

$$A = \ln(k_0) - \frac{E}{RT_{ref}} \quad (3.28)$$

$$B = \frac{E}{RT_{ref}} \quad (3.29)$$

Assim, para os 3 modelos as constantes cinéticas são definidas de acordo com a equação (3.30).

$$k_i = \exp\left[A_i + B_i\left(\frac{T - T_{ref}}{T}\right)\right] \quad (3.30)$$

sendo $i = (1, 2, 3)$, temos que A_1, A_2, A_3, B_1, B_2 e B_3 são os seis parâmetros estimados para descrever a variação das constantes cinéticas com a temperatura.

Já, as constantes de equilíbrio de adsorção são calculadas pela equação de van't Hoff reparametrizada (3.31), simplificada em (3.32).

$$K_j = \exp\left[\ln(K_j^{T_{ref}}) + \frac{\Delta H_j}{RT_{ref}}\left(\frac{T - T_{ref}}{T}\right)\right] \quad (3.31)$$

$$K_j = \exp\left[A_j + B_j\left(\frac{T - T_{ref}}{T}\right)\right] \quad (3.32)$$

Sendo $j = (\text{etOH}, \text{eteno}, \text{éter}, \text{H}_2\text{O})$. Onde A_j representa as constantes de equilíbrio de adsorção na temperatura de referência e B_j a entalpia de adsorção, ambas para a espécie j .

Ao utilizar-se equações reparametrizadas (3.26) e (3.30), os dois parâmetros A e B passam a estar dentro da exponencial, tendo assim ordens de grandeza similares e menor correlação entre os parâmetros, o que não ocorreria se fossem usadas as equações originais.

3.8. Procedimento de estimação de parâmetros

Para modelagem do reator, este foi representado por modelo de reator tubular com fluxo empistonado (PFR), de acordo com a equação (3.33).

$$\frac{dF_j}{dW} = R_j \quad (3.33)$$

onde j indica o composto (etanol, éter etílico e eteno), F é a vazão molar, W é a massa de catalisador e R é a taxa de reação por massa de catalisador.

O balanço do reator foi resolvido integrando-se a equação diferencial apresentada em (3.33), usando a composição de alimentação como condição de contorno. O integrador numérico utilizado foi o código DASSL (*Backward Differentiation Formula*) (PETZOLD, 1989).

A estimação de parâmetros foi realizada com a minimização da função objetivo de mínimos quadrados. A minimização foi realizada com auxílio do método do Enxame de Partículas (KENNEDY e EBERHART, 1995; SCHWAAB *et al.*, 2008) em conjunto com um método de Gauss-Newton (NORONHA *et al.*, 1993). Os parâmetros cognitivo e social do Enxame de Partículas $C1$ e $C2$ foram fixados em 1,5 e o peso inercial w em 0,75. Utilizou-se 50 minimizações. Para todos os parâmetros foram calculados o intervalo de confiança de acordo com a equação (3.34).

$$[\theta - s_{\theta}t_{0,95;GL}, \theta + s_{\theta}t_{0,95;GL}, \theta] \quad (3.34)$$

onde θ é o parâmetro, s_θ é o desvio padrão do parâmetro e $t_{95\%,GL}$ corresponde ao valor da distribuição t de Student com 95% de confiança e GL graus de liberdade, sendo GL igual ao numero total de pontos experimentais menos o número de parâmetros estimados.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização Física

A caracterização física das aluminas baseou-se no perfil de difração das amostras e determinação da área específica. Tem-se na figura 4.1, os perfis de difração para a amostra precursora de bayerita, Sasol PURAL®BT, e para as amostras com tratamento térmico. Os perfis obtidos para as amostras calcinadas conferem com o trabalho de Santos e colaboradores (2000). Para as temperaturas de 400 e 600 °C a fase obtida é η -alumina. Já, para a amostra tratada a 800 °C tem-se as fases η - e θ -alumina.

Para a amostra de boemita, Sasol PURAL®SB, na figura 4.2 tem-se seu difratograma (a) e das amostras com tratamento térmico (b). Para as três temperaturas de calcinação tem-se a fase γ -alumina. Não se observou a fase δ -, posterior a γ -.

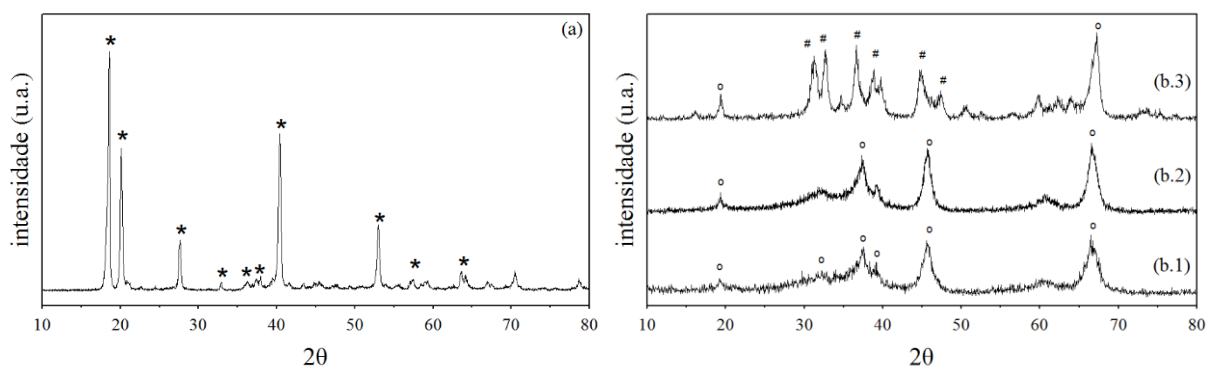


Figura 4.1: Difratoograma obtido para (a) Sasol PURAL®BT; (b.1) 400 °C, η -Al₂O₃; (b.2) 600 °C, η -Al₂O₃ e (b.3) 800 °C, η - θ -Al₂O₃. Onde (*) é a fase bayerita; (o) é a fase η -; e (#) é a fase θ -.

Além da caracterização cristalográfica, as propriedades texturais dos catalisadores também foram caracterizadas através da fisissorção estática de N₂ a 77K, sendo os resultados apresentados na tabela 4.1. Conforme dados das determinações de área específica, na transição da fase boemita (PURAL SB) para γ -alumina o aumento da temperatura de

tratamento térmico reduziu significativamente a área BET, provavelmente em função da sinterização do cristal para as maiores temperaturas. Já, o volume de poros não apresentou uma variação sistemática. As amostras provenientes da bayerita tiveram um comportamento diferente. A bayerita calcinada a 400 °C (amostra BT400c) apresentou uma área maior que o hidróxido de alumínio precursor (PURAL BT). Porém, em temperatura mais altas ocorre uma queda acentuada na área específica. E houve uma redução significativa da área para as amostras calcinadas em 600 °C e 800 °C. O mesmo comportamento foi observado para o volume de poros, mas sem uma queda muito pronunciada quando a temperatura de calcinação foi aumentada.

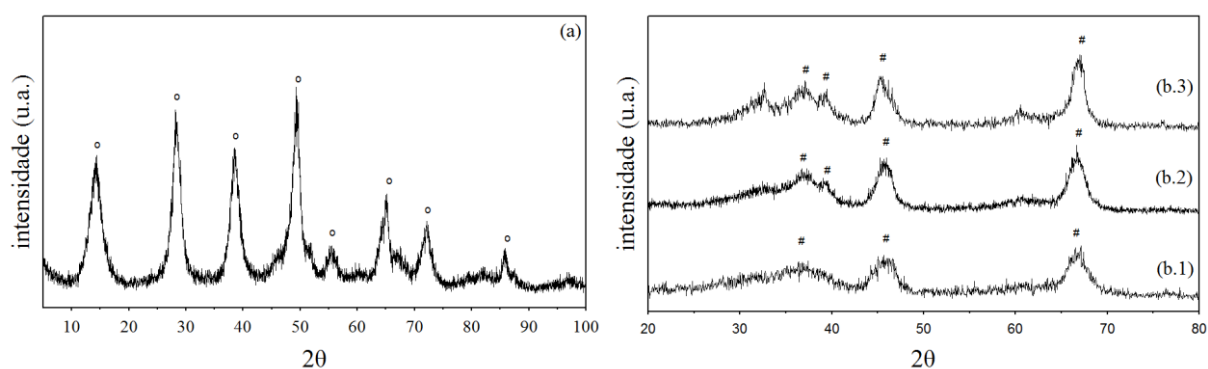


Figura 4.2: Difratoograma obtido para (a) Sasol PURAL®SB; (b.1) 400 °C, γ -Al₂O₃; (b.2) 600 °C, γ -Al₂O₃ e (b.3) 800 °C, γ -Al₂O₃. Onde (o) é a fase boemita e (#) é a fase γ -.

Tabela 4.1: Área específica, volume e diâmetro de poros das amostras de alumina.

Amostra	Temperatura de tratamento térmico (°C)	Área BET (m ² /g)	Volume do poro x 10 ³ (cm ³ /g)	Diâmetro médio dos poros (Å)
PURAL BT	-	310	212	27
BT400c	400	397	350	35
BT600c	600	189	325	69
BT800c	800	117	330	113
PURAL SB	-	307	452	59
SB400c	400	272	525	75
SB600c	600	186	519	111
SB800c	800	137	493	144

4.2. Adsorção de etanol em γ - e η - alumina utilizando DRIFTS

No que diz respeito às aluminas precursoras, os infravermelhos das amostras de bayerita e boemita, figura 4.3, apresentam vibrações de Al-O intensas na região de 400 a 800 cm^{-1} . Para a boemita tem-se um espectro similar ao obtido por Boumaza (2009), mas com comprimentos de onda menores para as bandas semelhantes. Segundo Morterra e Magnacca (1996), as três primeiras bandas (neste trabalho são 485 cm^{-1} ; 623 cm^{-1} e 745 cm^{-1}) são devido a estiramentos de AlO_6 . Sendo, estas na α -alumina representadas por dois componentes. Acredita-se, que esse *split* das bandas deve-se aos modos degenerados de energia, que variam de cristal para cristal. De certa forma, na literatura não há um consenso para a banda de 745 cm^{-1} . Boumaza (2009) atribui esta ao modo de torção/deformação de OH, enquanto Morterra e Magnacca (1996) conferem ao ombro de 900 cm^{-1} essa função.

Assim como para a boemita, para a bayerita há na região inicial do espectro de infravermelho, vibrações de alumínio de coordenação octaédrica e na região de 3000 – 4000 cm^{-1} bandas das hidroxilas. Essa região possui um espectro vibracional distinto para as duas amostras, pois a energia e os sítios diferem nos arranjos cristalinos. Na literatura, há poucos trabalhos que abordem a estrutura da bayerita. Sabe-se, que para as estruturas do sistema hexagonal todos os alumínios são coordenados octaédricamente, enquanto os grupos hidroxilas formam uma ponte entre dois alumínios. Tendo, em ambos os lados das camadas, grupos hidroxilas. Os diferentes polimorfismos são associados com diferentes geometrias e ligações de hidrogênio entre as camadas (BUSCA, 2014).

Para as formas provenientes dos tratamentos térmicos tem-se vibrações intensas na região de 500 a 1000 cm^{-1} de Al-O e na região de 3100 a 3600 cm^{-1} as vibrações de OH. Com a calcinação, há o desenvolvimento da estrutura de espinélio e o aparecimento de sítios com alumínio de coordenação tetraédrica, AlO_4 . Para as amostras calcinadas em 400 e 600 $^{\circ}\text{C}$ tem-se aparentemente duas bandas sobrepostas na região de Al-O, correspondendo em $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ a estiramento de AlO_6 e em $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$ a estiramento de AlO_4 , conforme estudos de Boumaza (2009). As amostras calcinadas a 800 $^{\circ}\text{C}$ possuem vibrações intensas e não resolvidas nessas regiões devido à maior cristalinidade da amostra, sendo o perfil para BT800c típico da θ -alumina, enquanto SB800c lembra o perfil de δ -alumina, o que não confere com o seu DRX. A banda em aproximadamente 1640 cm^{-1} é do modo de deformação de OH. Ou seja, estes são perfis típicos de óxidos.

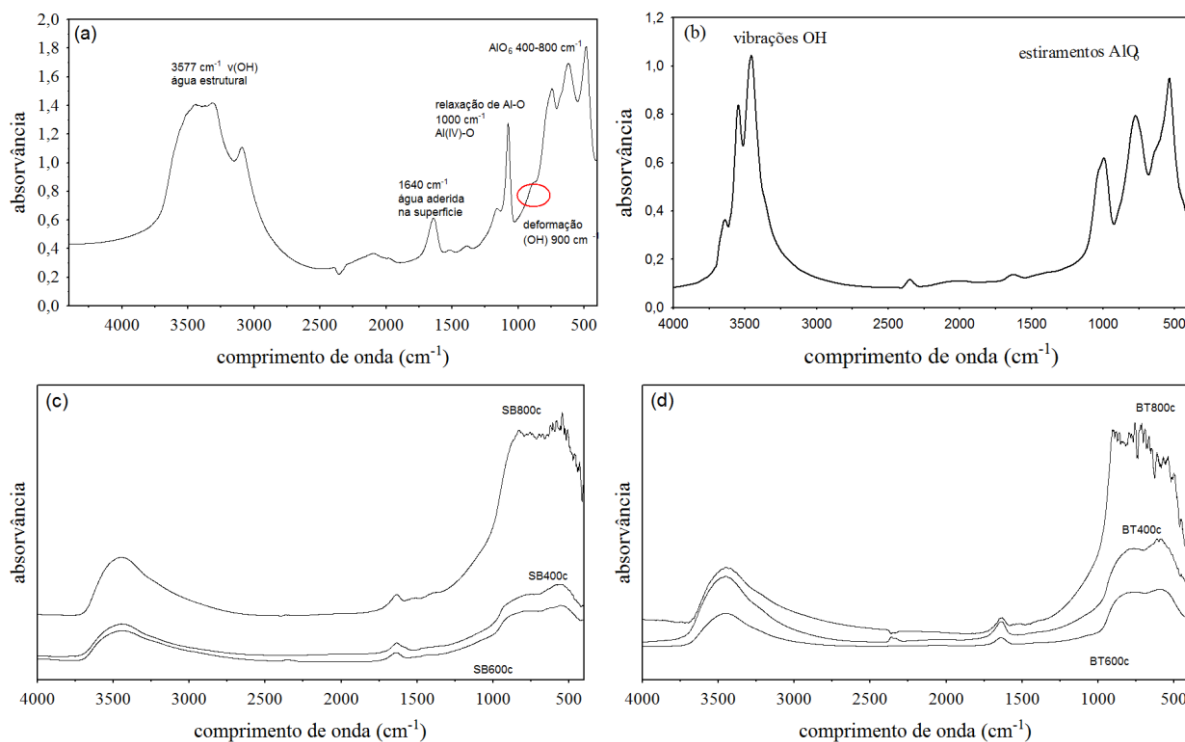


Figura 4.3: Espectro de infravermelho para (a) Sasol PURAL®SB; (b) Sasol PURAL®BT; (c) SB400c, SB600c, SB800c; (d) BT400c, BT600c, BT800c.

Para a adsorção *in situ* de etanol, com o catalisador SB400c aquecido a 100 °C, obteve-se um espectro com um perfil similar ao disponível na literatura para etanol líquido, figura 4.4 (DOROSHENKO, 2013) e figura 4.5a. As semelhanças estão evidentes nas regiões de 1300 -1500 cm^{-1} e 2800 - 3000 cm^{-1} , onde se localizam estiramentos vibracionais de CH_2 e CH_3 . Este comportamento já havia sido discutido por Evans e Weinberg (1979) no estudo utilizando Espectroscopia de Tunelamento Eletrônico Inelástico (IETS). Greenler (1962) também havia notado certa semelhança entre o espectro de metanol adsorvido em alumina e o espectro do metanol líquido. Ele atribuiu a possíveis moléculas de metanol na fase líquida na superfície da alumina ou nos poros capilares, ou ainda como resultado da interação de um hidrogênio de uma hidroxila com um átomo de oxigênio da superfície.

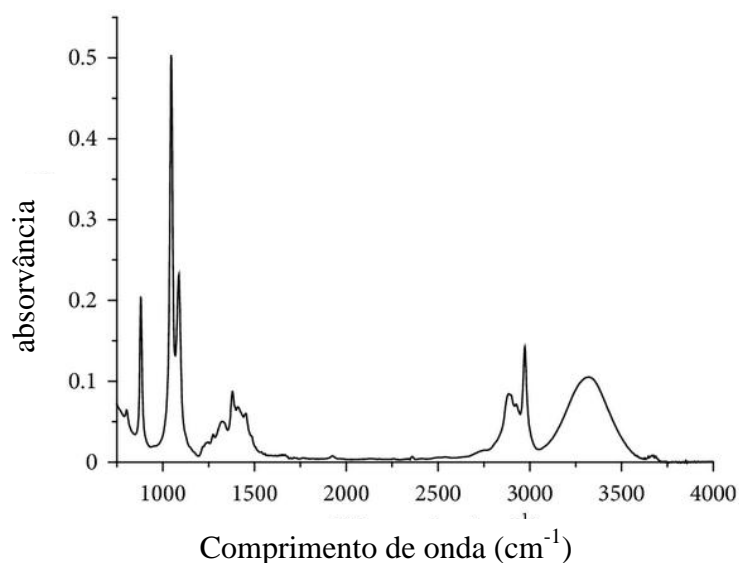


Figura 4.4: Espectro de infravermelho para etanol líquido (DOROSHENKO, 2013).

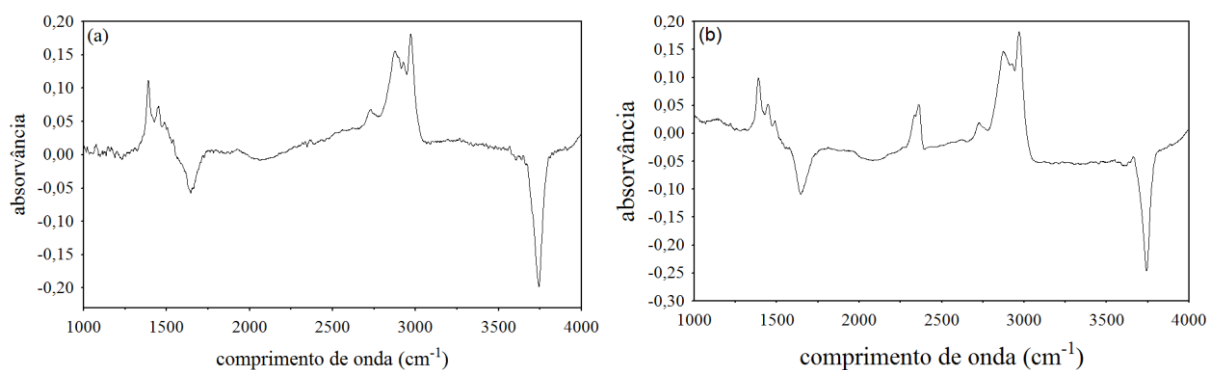


Figura 4.5: Espectro de DRIFTS-FTIR obtido para etanol *in situ* com γ -alumina para (a) 100 °C e (b) 150 °C.

Portanto, ao adsorver etanol a 100 °C tem-se espécies fisissorvidas. Tanto que, a posterior elevação da temperatura com fluxo de nitrogênio resultou em um espectro “limpo”, confirmando a evacuação das espécies na superfície da alumina. O mesmo comportamento é identificado aos 150 °C. Os picos adicionais por volta de 2400 cm^{-1} não são provenientes da adsorção, correspondem a vibrações de CO_2 da atmosfera da célula do DRIFTS.

Ao comparar-se o espectro obtido aos 200 °C com o obtido a 100 °C, nota-se que há a permanência das bandas 1395 cm^{-1} e 1448 cm^{-1} ; e na região de 2800 a 3000 cm^{-1} , figura 4.7.

Essas bandas têm provável correspondência com a forma adsorvida etóxido do etanol. As duas primeiras bandas conferem com as bandas de etóxido de alumínio verificada por Evans e Weinberg (1979). Muitos autores verificam a formação de um grupo etóxi ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$) pela vibração (C-C-O) em torno de 1073 cm^{-1} e 1116 cm^{-1} (PHUNG, 2014). Ainda são utilizadas outras vibrações na região de 800 a 1200 cm^{-1} para afirmar a presença de grupos etóxido. Deve-se ter o cuidado de não confundir com as vibrações de etanol na fase gás, Figura 4.6, e líquida. Esta pesquisa, não observou bandas intensas nessa região. Aparentemente, há pequenas bandas, que podem ser confundidas com ruído ou até mesmo, com vibrações Al-O do próprio catalisador, intensas nessa região. Alguns trabalhos julgam essas bandas pouco intensas como estiramentos (C-C-O-) do etóxido, no entanto, são semelhantes ao ruído de outras regiões do espectro.

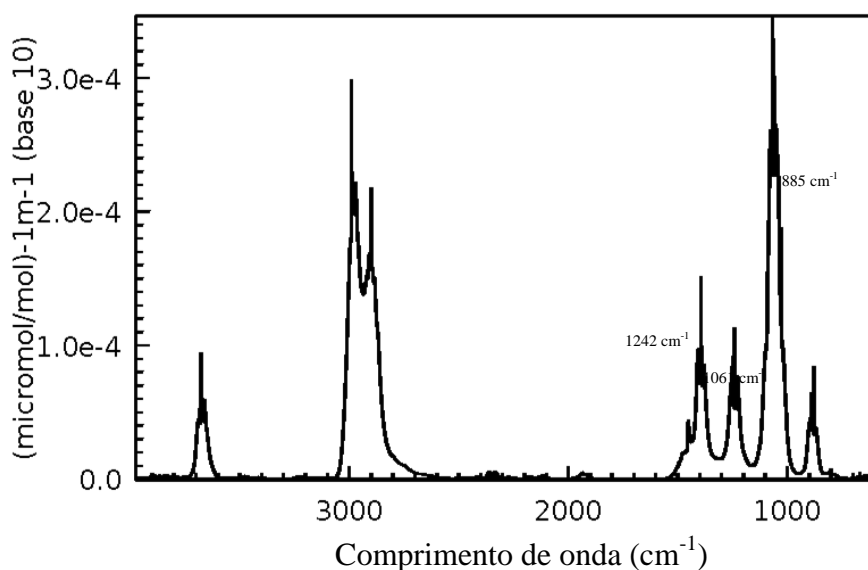


Figura 4.6: Espectro de infravermelho para etanol na fase gás, adaptado de (NIST Chemistry Webook database).

Ao aumentar o tempo de adsorção de 20 min para 1h40min, para a amostra a $200\text{ }^\circ\text{C}$, intensificou-se a banda de 1596 cm^{-1} , relativa à vibração O-C-O de acetato. Ao realizar a dessorção, aparentemente há a junção das bandas de 1445 cm^{-1} e 1489 cm^{-1} , resultando em um pico em 1462 cm^{-1} . Analisando os resultados posteriores, verifica-se que na verdade, a banda em 1465 cm^{-1} pode ser uma nova vibração relativa à formação da espécie acetato, figura 4.7c, em temperaturas mais elevadas torna-se mais proeminente. Ainda, é possível que as bandas de

1445 cm^{-1} e 1489 cm^{-1} estejam presentes, mas sobrepostas pelas bandas mais intensas do acetato. O que é provável, pois com o procedimento de dessorção a intensidade das bandas na região de $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$, devido aos estiramentos C-H, reduzem-se significativamente, mas as duas bandas de acetato permanecem com a mesma intensidade. Além disso, há uma redução da intensidade da banda em $\sim 1390\text{ cm}^{-1}$, que é proveniente do etóxido, ficando mais visível a banda em 1334 cm^{-1} que é de deformação CH_3 do acetato. Hertl e Cuenca (1973) também observaram a redução de 1390 cm^{-1} .

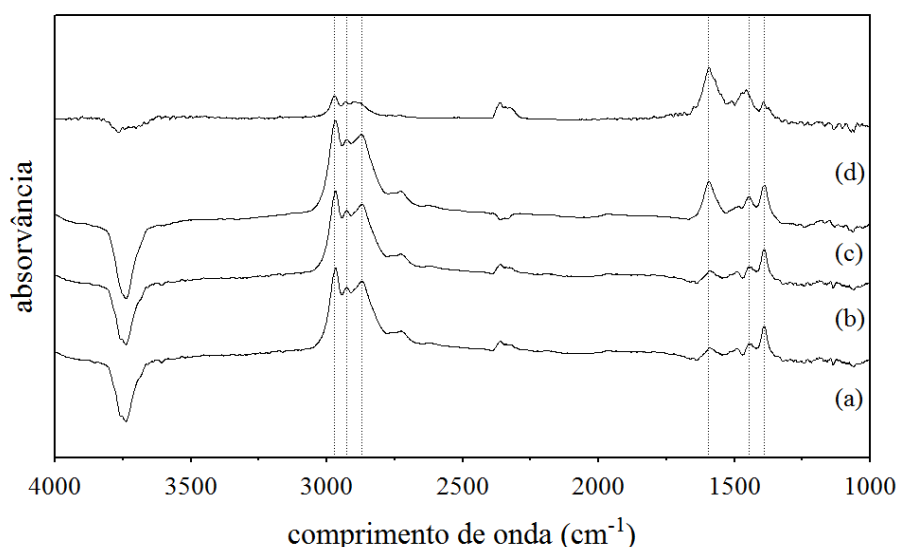


Figura 4.7: Espectro de infravermelho usando etanol molécula sonda: (a) Etanol adsorvido a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 min; (b) etanol adsorvido a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 20 min; (c) etanol adsorvido a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 1h40min; (d) dessorção de etanol a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2h11min.

Na tabela 4.2, tem-se a relação das bandas observadas com o DRIFTS e sua correspondência. Ainda, há um ombro antes da região de estiramentos C-H, em $2725 - 2729\text{ cm}^{-1}$. A maioria dos trabalhos na literatura atribuem a um estiramento $-\text{CHO}$ ou $\text{C}=\text{O}$, ambos de aldeído. No entanto, pico de formato similar está presente no espectro de infravermelho do etóxido de alumínio e também consta no infravermelho de etanol adsorvido a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Logo, não é possível afirmar que ele é proveniente de espécies aldeído.

Esse comportamento transitório de uma espécie etóxido para acetato, já havia sido relatado por Evans e Weinberg (1979). Os autores acreditam que o etanol estaria adsorvendo

de duas maneiras diferentes. Em temperaturas abaixo de 470 K (197 °C), o etanol adsorveria na superfície da alumina na forma etóxido, e acima dessa temperatura, como uma espécie acetato, resultante da interação de um carbono do álcool com um oxigênio da superfície do catalisador, figura 4.8.

Tabela 4.2: Bandas de vibração observadas neste trabalho

Banda (cm ⁻¹)	Descrição	Ref.
1334	Deformação CH ₃ do acetato	1; 2; 4
1380 – 1393	Deformação simétrica CH ₃ do etóxido Ou deformação CH do acetato*	1; 2; 5; 6
1443 – 1450	Deformação assimétrica CH ₃ do etóxido	15
1462 e 1489	Estiramento simétrico (OCO) do acetato	1; 3; 4
1578-1598	Estiramento assimétrico (OCO) do acetato	3; 4
1635 – 1650	Deformação H-O-H	5;7; 8; 9; 10; 11
2872 -2875	Estiramento simétrico CH ₃ do etóxido	3; 13
2905	Estiramento simétrico CH ₂ do etóxido	3; 13
2925	Estiramento assimétrico CH ₂	12
2972- 2978	Estiramento assimétrico CH ₃ do etóxido	14
3600-3800	Estiramentos OH	-

1. Evans, 1979; 2. Greenler, 1962; 3. Yee, 2009; 4. Phung, 2014; 5. Arai, 1967; 6. Hertl, 1973*; 7. Golay, 1999; 8. Oliveira, 2013; 9. Gao, 2012, 10. Deo, 1970; 11. Christensen, 2012; 12. Yadav, 2005; 13. Golay, 1998; 14. Lima, 2008; 15. Sheng, 2002.

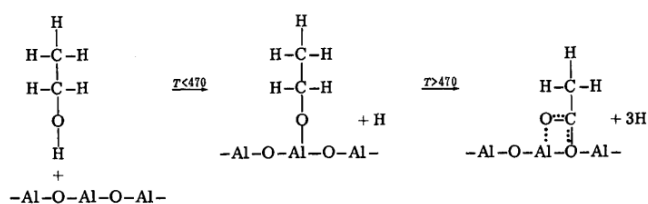


Figura 4.8: Interações do etanol com a alumina segundo estudo de Evans e Weinberg (1979).

Os resultados de adsorção a 200 °C para as aluminas calcinadas a 400 e 600 °C, não confirmam as conclusões desses autores. As varreduras realizadas nos minutos iniciais da adsorção mostram a formação de etóxido e até mesmo, o aparecimento de picos de acetato de baixa intensidade. Portanto, é plausível afirmar que mesmo em temperaturas mais baixas

como 200 °C, já se tenha formação da espécie acetato, podendo até ser proveniente do etóxido. Portanto, a formação do acetato não estaria relacionada uma diferente forma de quimissorção do etanol na alumina. Além disso, as bandas de infravermelho obtidas conferem com estudos de adsorção de ácido acético em diferentes óxidos (GAO, 2008; TONG, 2010; PEI, 1996), formando espécies acetato na forma de complexo metálico bidentado, figura 4.9. É questionável, a razão pela qual Evans e Weinberg não sugeriram uma possível formação do acetato a partir de dois etóxidos ou de um etóxido com um sítio Al-OH.

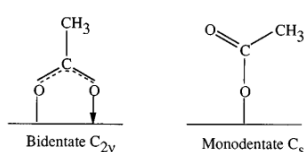


Figura 4.9: A presença de estiramento simétrico e assimétrico para a vibração OCO é característica de geometria bidentada (CHEN; KOEL, 1995).

A adsorção de etanol a 250 °C favorece a formação de acetato, figura 4.10. As bandas em 1468 e 1578 cm^{-1} , tornam-se mais intensas, se comparadas ao procedimento realizado para 200 °C. Além de mais intensas, as bandas de acetato assumem um formato mais largo e alongado, assemelhando-se com bandas de acetato de outros trabalhos como os de Phung e colaboradores (2014), Christensen (2012) ; Persson e Karlsson (1998). As bandas na região de 2800 – 3000 cm^{-1} praticamente desaparecem com a dessorção, podendo-se concluir que as espécies etóxido dessorvem a 250 °C.

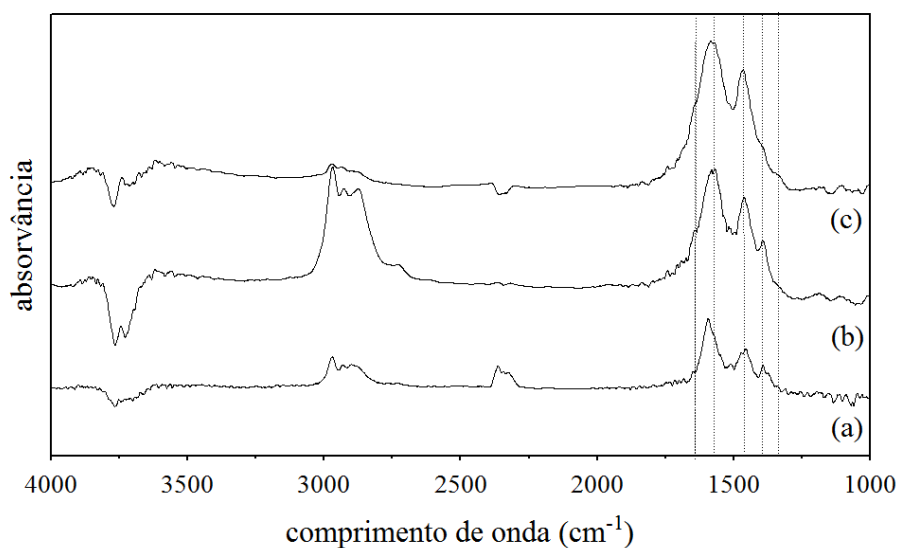


Figura 4.10: Comparativo 200 e 250 °C (a) dessorção a 200 °C por 2 h; (b) Adsorção a 250 °C por 50 min; (c) dessorção com N₂ por 50 min a 250 °C.

Para etanol adsorvido a 300 °C na γ -alumina calcinada a 400 °C há predomínio das bandas referentes ao acetato. No entanto, para adsorção a 350 e 400 °C não é possível realizar uma adsorção prolongada e dessorção com N₂, pois há formação de coque. O coque altera a estrutura superficial da alumina, de forma que as bandas obtidas no espectro de infravermelho estão deformadas devido ao espalhamento da radiação incidente sobre a superfície do cristal, o que é evidente na adsorção a 400 °C, figura 4.11e. O ombro em 3050 cm⁻¹ pode ser a configuração sp²-CH do grafite (GIELISSE, 1998), sendo um indicativo da formação de coque na estrutura.

Da figura 4.11 a figura 4.13, tem-se a relação de espectros de infravermelho obtidos para a adsorção *in situ* de etanol em γ -alumina calcinada em 400, 600 e 800 °C, respectivamente. É possível observar a presença de etóxido e acetato nas temperaturas avaliadas. Nas adsorções realizadas a 350 e 400 °C, a deformação dos picos deve-se a presença de coque no catalisador. Para os três catalisadores não há uma diferença significativa nos espectros de infravermelho.

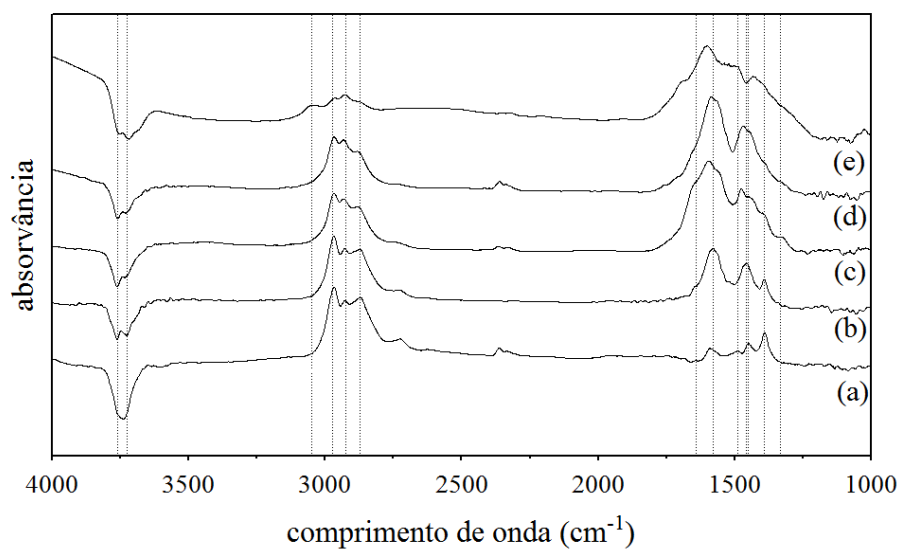


Figura 4.11: Espectros de infravermelho para adsorção de etanol em γ -alumina calcinada a 400 °C. Adsorções em (a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C e (e) 400 °C.

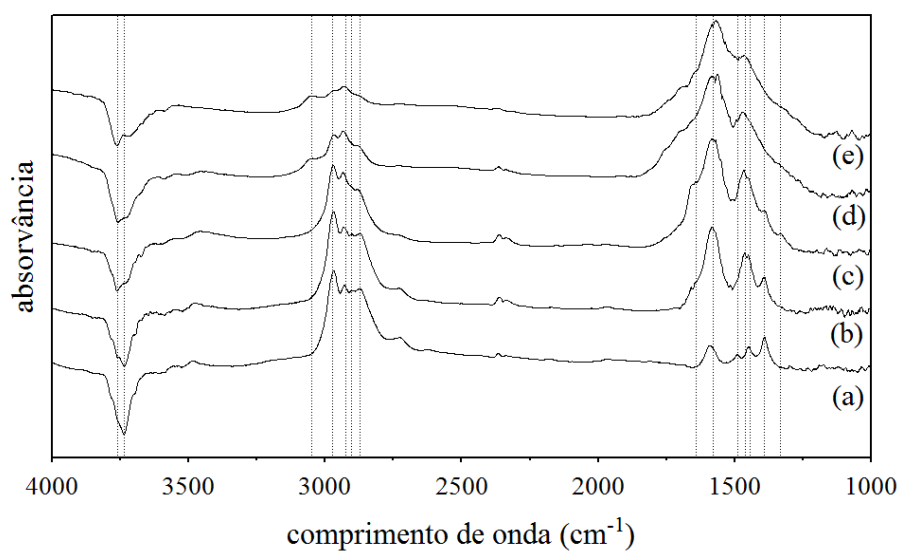


Figura 4.12: Espectros de infravermelho para adsorção de etanol em γ -alumina calcinada a 600 °C. Adsorções em (a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C e (e) 400 °C.

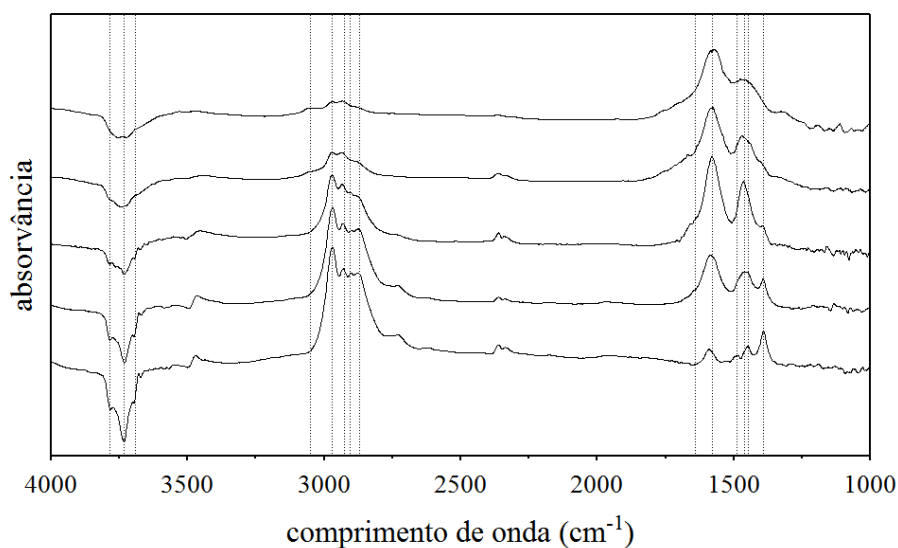


Figura 4.13: espectros de infravermelho para adsorção de etanol em γ -alumina calcinada a 800 °C. Adsorções em (a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C e (e) 400 °C.

Ao contrário da γ -alumina, para o catalisador η - calcinado a 400 °C na adsorção a 200 °C já é possível identificar a presença de vibrações mais intensas para etóxido e acetato, figura 4.14. Observou-se nos primeiros minutos de adsorção grupos etóxido devido à banda de 1390 cm^{-1} e grupos acetato em 1453 cm^{-1} e 1573 cm^{-1} . As bandas em 2873 , 2923 e 2962 cm^{-1} devido aos estiramentos C-H e overtone do CH_3 em 2723 cm^{-1} , pertencentes provavelmente ao etóxido, e bandas negativas na região de 3700 cm^{-1} devido à interação de hidroxilas com grupos adsorvidos. Com o aumento do tempo de adsorção para 30 minutos, observa-se que a banda do acetato em 1573 cm^{-1} torna-se mais evidente. E ao realizar a passagem de N_2 há dessorção de quase todos os grupos etóxidos e de água, permanecendo intensas as vibrações do acetato.

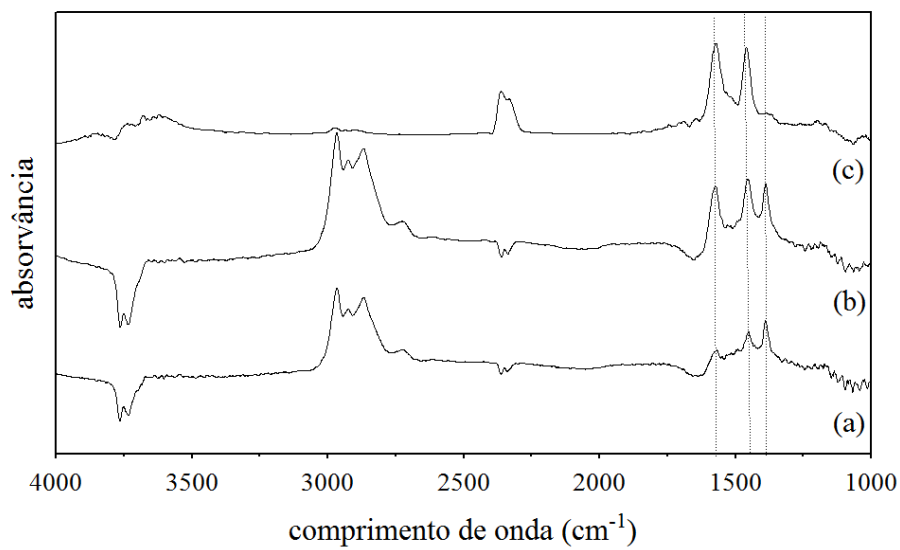


Figura 4.14: Espectros de infravermelho para adsorção a 200 °C de etanol em η -alumina calcinada a 400 °C. (a) 10 min de adsorção; (b) 30 min de adsorção; (c) 30 min de dessorção.

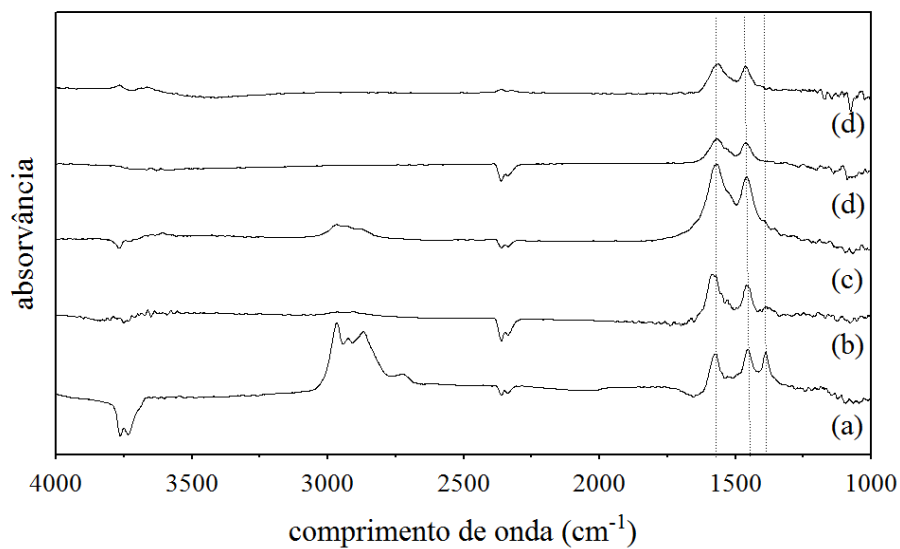


Figura 4.15: Espectros de infravermelho para adsorção de etanol em η -alumina calcinada a 400 °C. Adsorções em (a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C e (e) 400 °C.

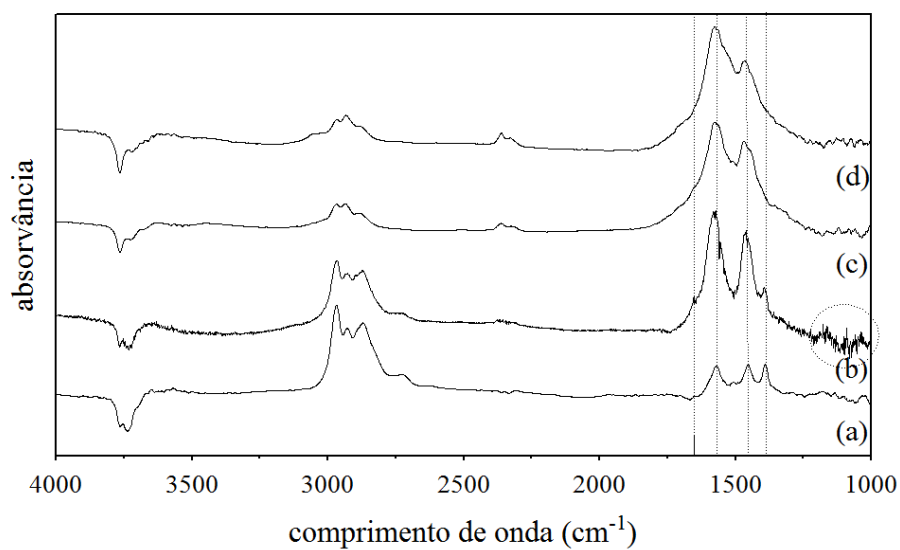


Figura 4.16: Espectros de infravermelho para adsorção de etanol em η -alumina calcinada a 600 °C. Adsorções em (a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C.

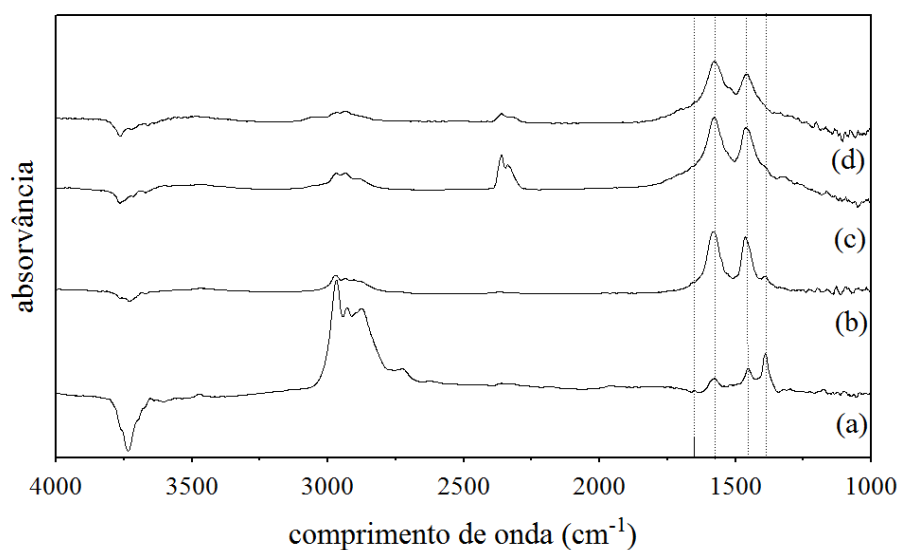


Figura 4.17: Espectros de infravermelho para adsorção de etanol em η -alumina calcinada a 800 °C. Adsorções em (a) 200 °C, (b) 250 °C, (c) 300 °C, (d) 350 °C.

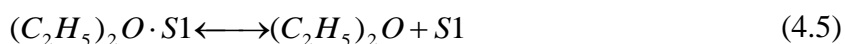
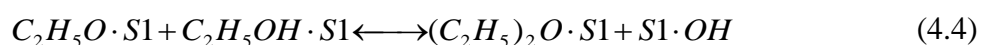
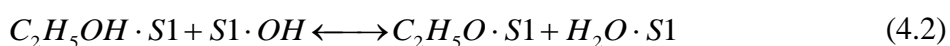
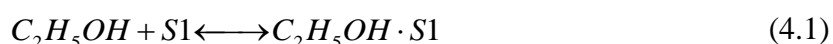
De modo geral, para as três amostras de γ -alumina não há diferenças relevantes nos espectros de infravermelho. Já, para as η -aluminas observa-se uma maior tendência à formação de acetato, com exceção da amostra com tratamento térmico a 600 °C, que equiparasse as γ -aluminas.

Nos espectros, as espécies acetato por terem maior intensidade, podem ter ocultado os grupos etóxido. Os trabalhos disponíveis na literatura, fundamentados com infravermelho, que realizaram a adsorção de etanol em alumina, com exceção de Golay (1998), não se preocuparam com relacionar os espectros com mecanismo reacional e com as espécies resultantes da reação, eteno, éter e água. Alguns relatam o intermediário ativo como etóxido, mas não discutem a presença de acetato. Golay (1998) comentara, que o acetato não desorve com a passagem de nitrogênio, assim como Kagel (1967) notou sua desorção a partir de 500 °C. Logo, é questionável se é o acetato o responsável pela formação de coque/subprodutos como buteno e butano e não éter e eteno. Phung e coautores (2014) com auxílio de um equipamento de DRIFTS, que possibilitava tanto a obtenção do espectro de infravermelho do catalisador como do espectro da fase gás, observaram que ao desorver as espécies etóxido, apareciam nos espectros da fase gás éter e eteno. Portanto, é possível concluir que o etóxido é o responsável pela formação tanto de éter como de eteno.

Além disso, questiona-se a formação do acetato como um modo diferente de quimissorção ou um resultado da interação de dois etóxidos. Hertl e Cuenca (1973) sugerem uma possível oxidação do grupo alcóxido, formando um grupo carboxil, que nesse caso é o acetato, resultante da interação de um etóxido com um Al-OH.

Normalmente, tem-se a presença de acetato em reações de oxidação, nas quais o etanol forma acetaldeído pela remoção de um hidrogênio do C1 do etóxido. E da oxidação do acetaldeído forma-se o acetato (CHRISTENSEN *et al.*, 2012). De acordo com Silva e colaboradores (2008), na reação de oxidação parcial do etanol em catalisadores Pt e Rh, o etanol pode adsorver formando as espécies etóxi que, por sua vez, podem ser desidrogenadas produzindo espécies acetaldeído. A espécie acetaldeído sofre desidrogenação para formar a espécie acetil ou pode também desorver formando acetaldeído. As espécies acetil podem ser oxidadas às espécies acetato ou podem decompor formando CO, CH₃ e H₂. Da mesma forma que as espécies acetato, já formadas, podem se decompor em CH₄ e CO e/ou se oxidar a carbonato, que se decompõem em CO₂. Não obstante, a caracterização de um mecanismo reacional de uma reação de oxidação é mais simples com o DRIFTS, do que para a desidratação. Na oxidação, a formação de acetaldeído e do grupo acetil é em torno de 1640-1700 cm⁻¹, distanciando-se das bandas de acetato e do etóxido. Além disso, outro agravante é a água também ter um modo de deformação em 1640 cm⁻¹, coincidindo com o acetil e o próprio eteno, estiramento C=C em torno de 1640 cm⁻¹. Os resultados obtidos aproximam-se com os infravermelhos e relatos dos trabalhos de Kagel (1967) e Hertl e Cuenca (1973).

Dos resultados obtidos com auxílio do DRIFTS, acredita-se que as equações de (4.1) a (4.6) representem o real mecanismo reacional da reação de desidratação do etanol a eteno, levando em consideração o intermediário ativo, etóxido ($C_2H_5O^-$) e um sítio de alumínio de coordenação insaturada, S1. O mecanismo sugerido não fora utilizado para a estimação de parâmetros, visto a complexidade em obter as equações para as velocidades de reação e conseguir simular este modelo, principalmente devido à presença de S1 e S1·OH.



4.3. Avaliação dos catalisadores na reação de desidratação de etanol

Foram realizadas experimentos de reação de desidratação de etanol, com o objetivo de se avaliar o desempenho dos catalisadores γ - e η -alumina, calcinados em diferentes temperaturas. Os cálculos realizados para determinação das conversões, rendimentos e produtividades e seletividades são apresentados no Apêndice E.

Para os catalisadores na forma de γ -alumina, o mais reativo foi SB400c, conforme mostra a figura 4.18. Este catalisador, obtido pela calcinação a 400°C, apresentou as maiores conversões de etanol, em torno de 98%. O aumento na temperatura de calcinação levou a uma diminuição nas conversões observadas, indicando quem para as amostras de γ -alumina existe uma relação entre a temperatura de tratamento térmico e a conversão. Provavelmente, o aumento da temperatura de calcinação ocasiona a sinterização da estrutura do cristal, reduzindo o número de sítios ativos, tornando o catalisador menos ativo para a desidratação do etanol.

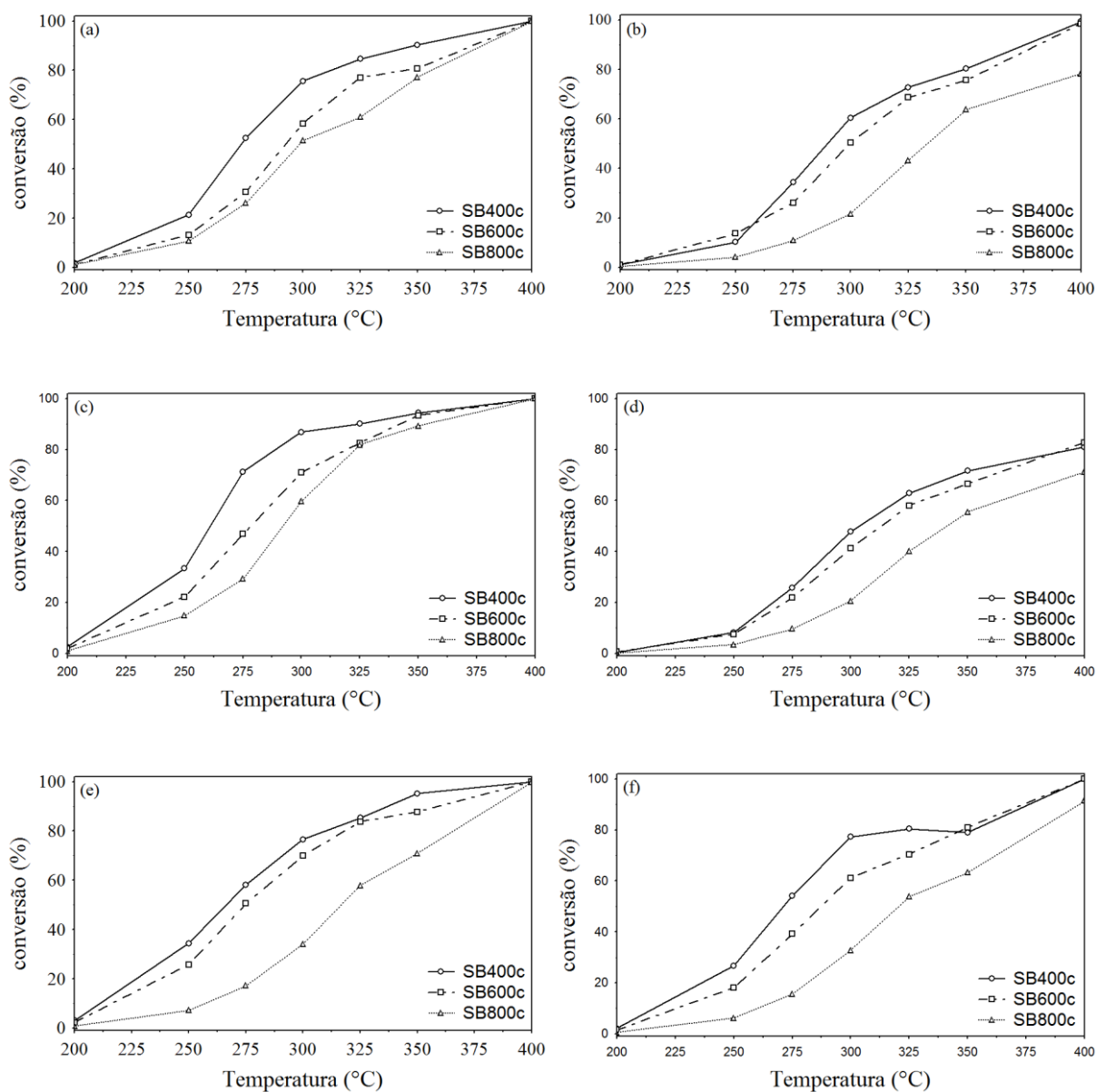


Figura 4.18: Comparativo das conversões para os três catalisadores de γ -alumina em diferentes condições experimentais (Tabela 3.1: (a) Exp 1; (b) Exp 2; (c) Exp 5; (d) Exp 6; (e) Exp 3; (f) Exp 4). As linhas são apenas guias para melhor compreensão dos dados experimentais.

Na figura 4.19, tem-se o comparativo das produtividades de éter e eteno. Houve certa variação, principalmente, quanto à produtividade de eteno para os catalisadores. Para a vazão volumétrica de 0,03 mL/min de etanol líquido e vazão gasosa total (etanol vaporizado mais nitrogênio) de 80 mL/min, SB800 tem uma produção próxima da SB400, enquanto para 0,03 mL/min de etanol e vazão total de 100 mL/min, SB800 teve uma queda brusca na produção.

Os catalisadores SB400 e SB600 mantiveram um comportamento próximo para a produção de eteno. Ademais, a maior produção de éter foi sempre obtida pelo SB400. Logo, é aparente o vínculo entre catalisador com menor temperatura de calcinação e a maior produtividade de éter. Além disso, a produção máxima de éter se deu aos 300 °C, seguida do seu decréscimo, com exceção das condições 0,05 mL/min e vazão total de 80 mL/min; e 0,1 mL/min com vazão total 100 mL/min, onde a produção máxima é em 325 °C. Além disso, para a produção de eteno parece que não há uma variação significativa em optar por um tratamento térmico a 400 ou 600 °C para a boemita.

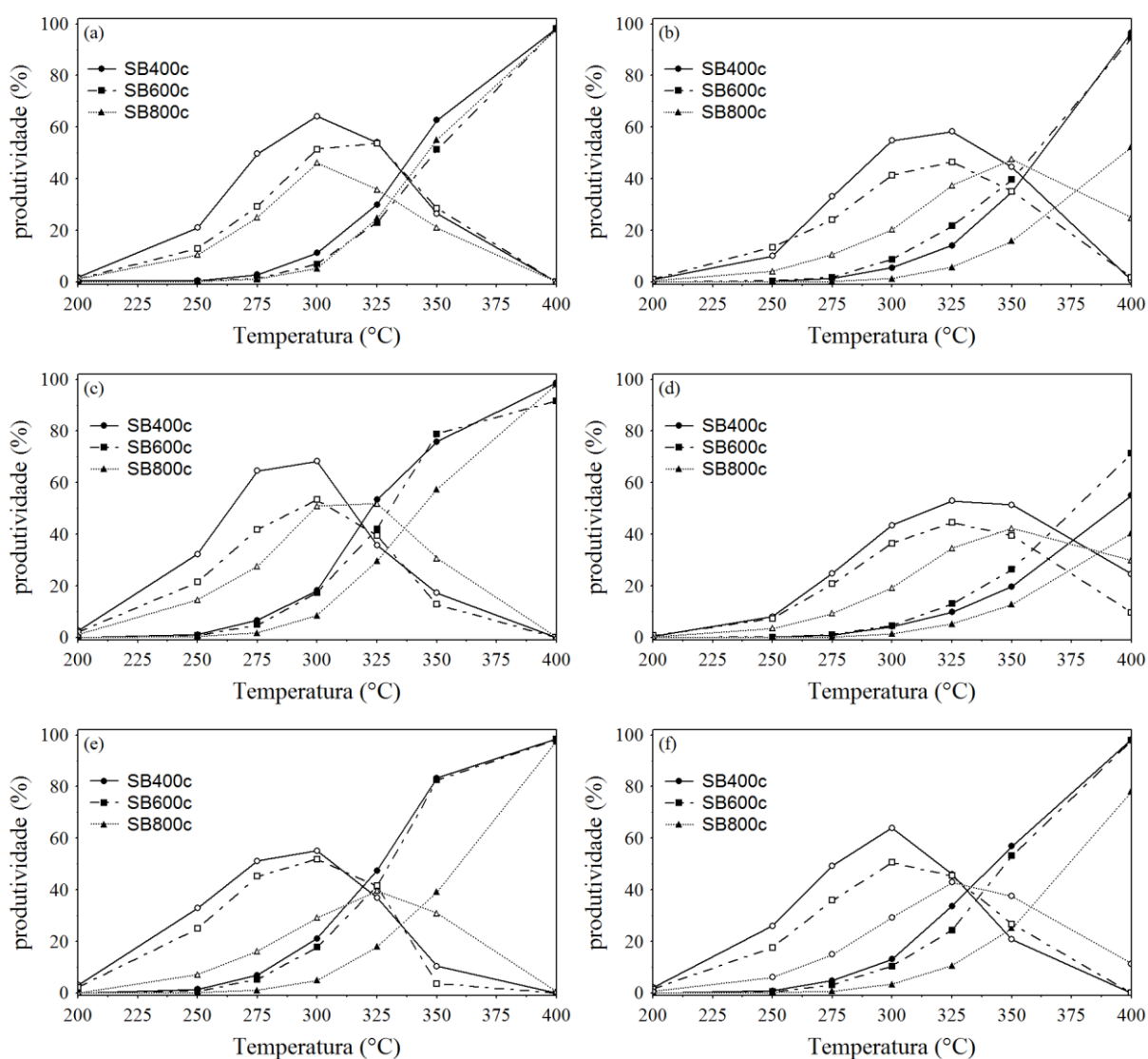


Figura 4.19: Comparativo entre as produtividades de éter (símbolo aberto) e eteno (símbolo fechado) para os três catalisadores de γ -alumina em diferentes condições experimentais

(Tabela 3.1: (a) Exp 1; (b) Exp 2; (c) Exp 5; (d) Exp 6; (e) Exp 3; (f) Exp 4). As linhas são apenas guias para facilitar a compreensão dos dados experimentais.

Para fins de comparação, foi realizado para as amostras de η -alumina a reação de desidratação em duas condições experimentais. Os dados estão relatados no apêndice F. Na figura 4.20, tem-se a comparação entre as conversões das três amostras calcinadas. A conversão aumenta de BT400c para BT600c, e diminui para BT800c. Na figura 4.21, tem-se as produtividades para eteno e éter. O catalisador BT600c apresentou a maior produção de eteno e éter, seguido de BT400c e BT800c. BT800c apresentou os piores resultados, provavelmente por ser a alumina mais básica das três, com a fase θ -, além da η -.

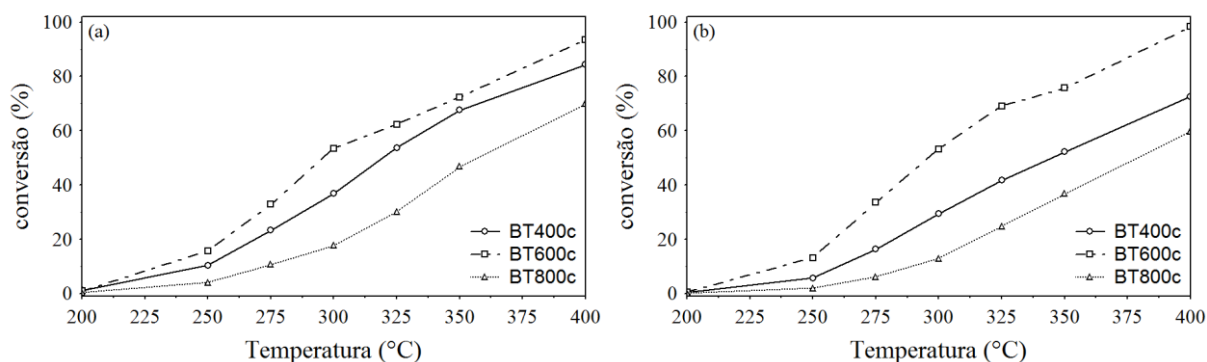


Figura 4.20: Comparativo entre as conversões de etanol para os três catalisadores de η -alumina em diferentes condições experimentais (Tabela 3.1: (a) Exp 4; (b) Exp 6). As linhas são apenas guias para melhor compreensão dos dados experimentais.

Para comparar a produção de eteno da γ - e da η -alumina, foi feita a sobreposição dos resultados de η -alumina com a condição de maior produção de eteno da γ -alumina (0,03 mL/min de etanol com vazão total de 100 mL/min). Os resultados estão na figura 4.22. Tem-se SB400c e SB600c com uma produtividade de eteno muito superior a η -alumina. E SB800c equiparando-se a produtividade de eteno de BT600c. Portanto, a presença de sítios ácidos de maior força ácida, como ocorre na η -alumina, não são responsáveis pela maior produção de eteno. Esta ficou a cargo das aluminas de maior acidez total, γ -aluminas. Não

obstante, as η -aluminas, apresentaram nos experimentos a maior formação de coque. Logo, a SB400c e SB600c são os catalisadores ideais para a produção de eteno.

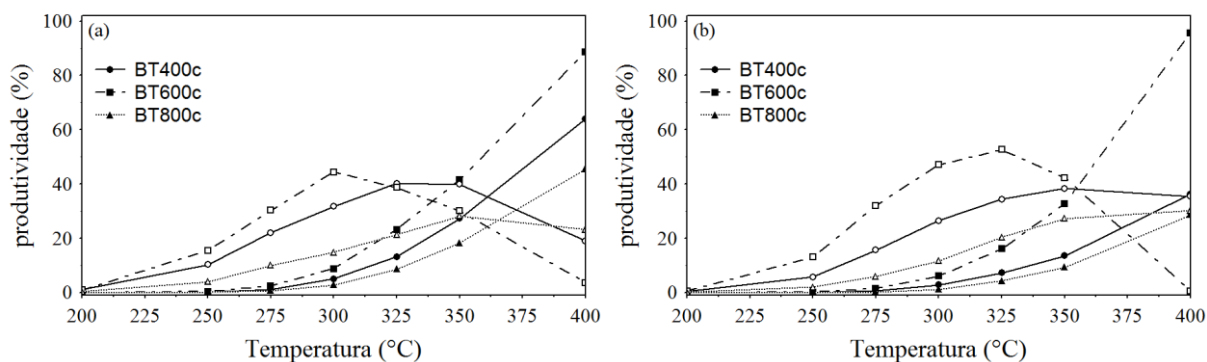


Figura 4.21: Produtividade eteno (símbolo fechado) e éter (símbolo aberto) para os três catalisadores de η -alumina em diferentes condições experimentais (Tabela 3.1: (a) Exp 4; (b) Exp 6). As linhas são apenas guias para a os pontos experimentais.

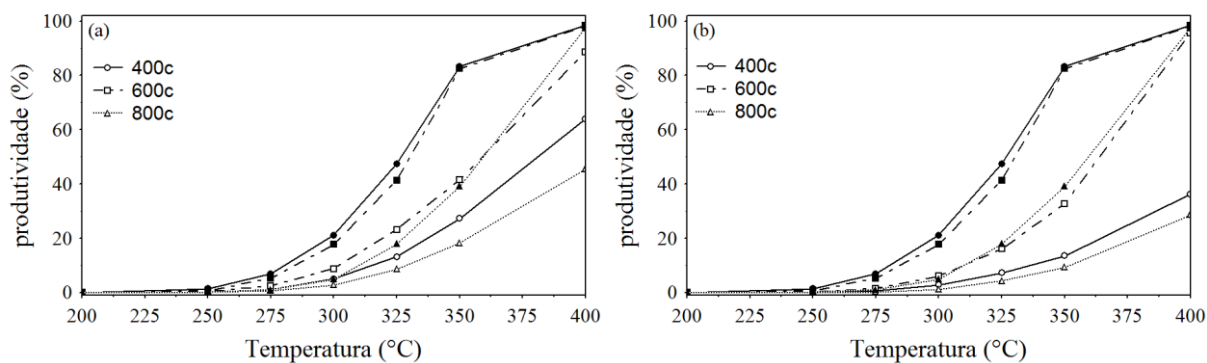


Figura 4.22: Comparativo para a produtividade de eteno das amostras de γ -alumina (símbolo fechado) e de η -alumina (símbolo aberto). Condições experimentais para η -alumina conforme (Tabela 3.1: (a) Exp 4; (b) Exp 6). As linhas são apenas guias para a os pontos experimentais.

Também foi realizada a sobreposição da condição utilizada para γ -alumina, que mais produziu éter (0,05 mL/min de etanol com vazão total de 159,0 mL/min), para comparar a produtividade de éter com as amostras de η -alumina. Os resultados estão na figura 4.23. Assim, como para a produtividade de eteno, a de éter segue sendo maior para as amostras de γ -alumina, principalmente da SB400c.

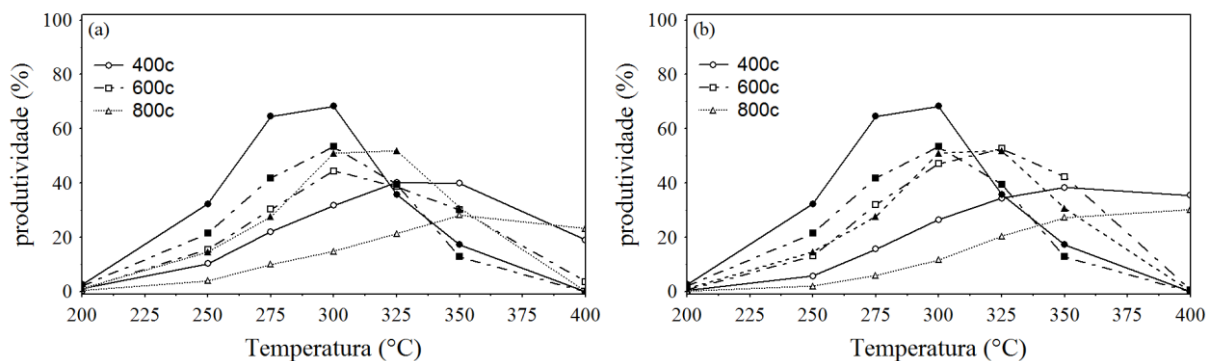


Figura 4.23: Comparativo para a produtividade de éter das amostras de γ -alumina (símbolo fechado) e de η -alumina (símbolo aberto). Condições experimentais para η -alumina conforme (Tabela 3.1: (a) Exp 4; (b) Exp 6). As linhas são apenas guias para facilitar a compreensão dos resultados.

Logo, pode-se observar que as amostras de γ -aluminas apresentam uma maior atividade na reação de desidratação de etanol que as amostras de η -alumina, tanto para a produção de eteno, como para a produção de éter dietílico. Desta forma, somente os resultados de reações das amostras de γ -aluminas foram usados para a determinação do modelo cinético e estimação dos parâmetros. Além disso, a condição de

4.4. Estimação de parâmetros

Os três modelos propostos na seção 3.5 foram usados para a estimação dos parâmetros. O procedimento de estimação foi repetido diversas vezes, variando as faixas de busca dos parâmetros, procurando garantir que o menor valor para a função objetivo fosse encontrado.

O Modelo 1, que desconsidera a presença de sítios ativos e, assim, é o menos adequado para uma reação com catalisador, foi o que apresentou os piores ajustes. Os resultados para o Modelo 1 encontram-se nas tabelas 4.3, 4.4 e 4.5. O catalisador SB400 teve o pior ajuste para este modelo, com o maior valor para a função objetivo (F_{obj}) e os maiores

desvios padrões para os parâmetros. Os ajustes estão disponíveis na figura 4.24. Para cada catalisador tem-se o gráfico do ajuste dos dados experimentais para dois experimentos, a fim de não omitir os resultados obtidos. Os gráficos dos valores preditos versus valores observados encontram-se no apêndice G para todas as simulações realizadas. E os ajustes para as reações de desidratação do dietil éter encontram-se no apêndice I.

Tabela 4.3: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 1 com dados do catalisador SB400c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1	0,833	0,448	1,218	0,195
A2	1,976	1,335	2,618	0,325
A3	-1,301	-2,010	-0,592	0,359
B1	24,921	16,284	33,558	4,374
B2	8,433	0,182	16,684	4,178
B3	24,815	18,25	31,379	3,324
Fobj	3,466	-	-	-

Tabela 4.4: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 1 com dados do catalisador SB600c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1	0,487	0,106	0,867	0,192
A2	1,824	1,375	2,273	0,227
A3	-1,237	-1,850	-0,635	0,305
B1	26,965	19,499	34,431	3,781
B2	11,543	3,693	19,392	3,975
B3	25,847	19,790	31,904	3,067
Fobj	2,187	-	-	-

Tabela 4.5: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 1 com dados do catalisador SB800c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1	-0,491	-1,181	0,198	0,349
A2	1,077	0,741	1,413	0,170
A3	-1,080	-1,773	-0,388	0,351
B1	27,826	18,308	37,344	4,819
B2	13,551	3,859	23,243	4,908
B3	17,228	11,358	23,099	2,973
Fobj	2,5057	-	-	-

Na figura 4.24 está claro a falta de qualidade dos ajustes tanto para o experimento 1, como para o experimento 6, para os três catalisadores. Não é possível afirmar com a figura 4.24, que o Modelo 1 tenha tido um bom ajuste para ao menos uma das três espécies, etanol, éter e eteno. No entanto, no apêndice G (figura G1) têm-se os valores preditos versus os valores observados, onde os dados experimentais para o éter são os que mais se aproximam dos valores preditos. Enquanto as demais espécies apresentaram um espalhamento significativo, justificando a má qualidade dos ajustes. Não obstante, esse comportamento é plausível com um modelo “pobre” de informações, como o Modelo 1, que não considera a adsorção nos sítios ativos e nem a presença de intermediários da reação.

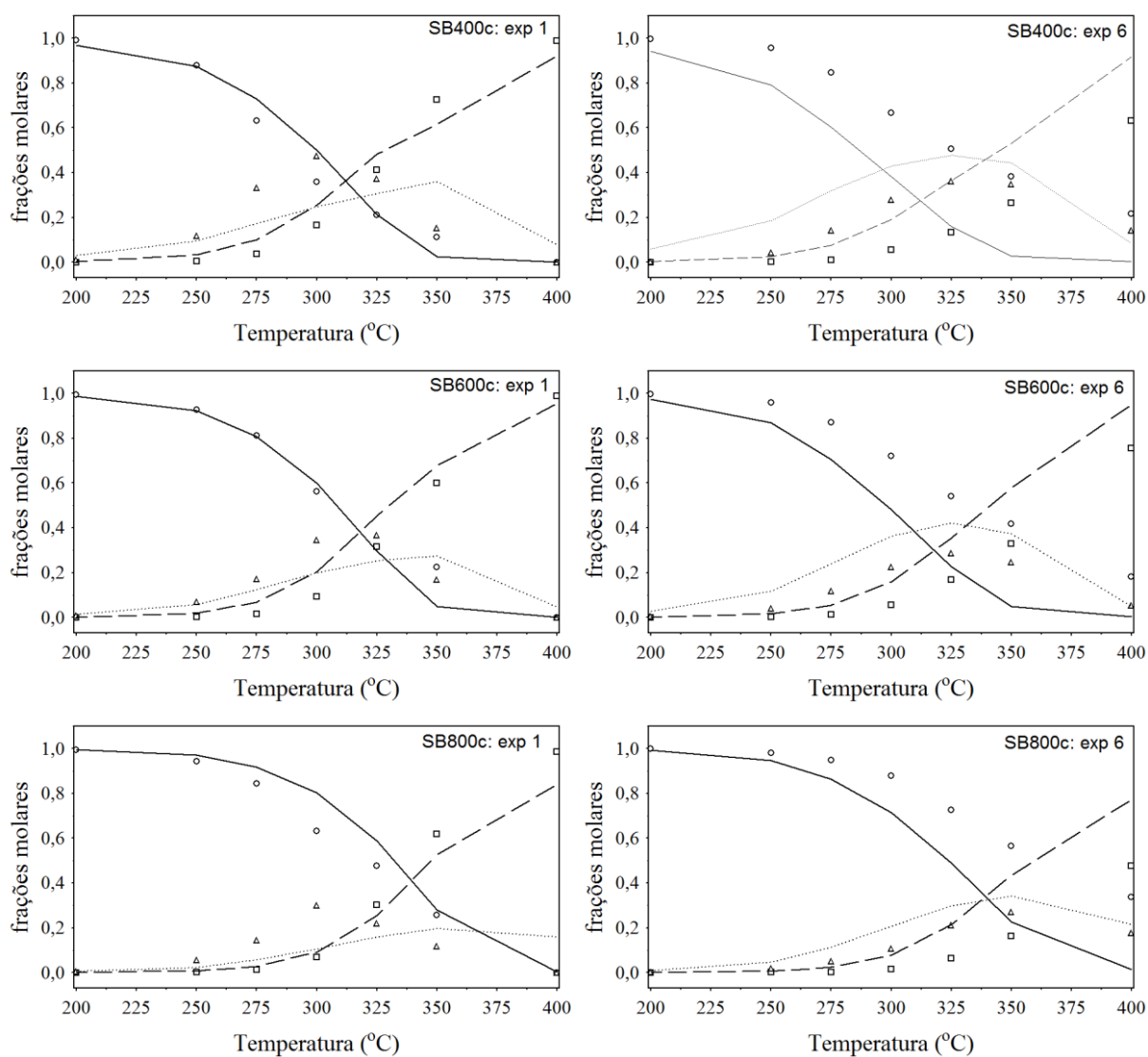


Figura 4.24: Ajustes dos dados experimentais com o Modelo 1. Os símbolos representam os dados experimentais: (○) etanol; (□) eteno e (Δ) éter. As linhas são retas que unem as

predições do modelo: linha cheia: etanol; linha tracejada: eteno; linha pontilhada: éter dietílico.

O Modelo 2 é aquele que passa a considerar a presença de sítios ativos, S1, que correspondem a alumínio de coordenação insaturada, um sítio de Lewis. Além disso, considera-se que a água formada não permanece adsorvida nos sítios. Por isso, espera-se que esse modelo não apresente um ajuste melhor que o Modelo 3, que inclui um parâmetro adicional, a constante de equilíbrio de adsorção da água, K_{H_2O} . Ademais, para elucidar se o eteno formado fica adsorvido em um sítio ativo ou não, para os três catalisadores as simulações foram refeitas retirando o parâmetro K_{eteno} dos modelos. Os resultados obtidos estão dispostos nas tabelas 4.6 a 4.11. Cada tabela traz os resultados para a simulação com todos os parâmetros e sem a constante de equilíbrio de adsorção do eteno. Assim, como para o Modelo 1, os valores preditos versus observados estão no apêndice G (figura G2 e G3). Na figura 4.25 são disponibilizados os dados experimentais com ajuste para o Modelo 2, completo, com dois experimentos para cada catalisador. Os ajustes para o modelo sem K_{eteno} estão na figura H1 do apêndice H.

Tabela 4.6: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 2 com dados do catalisador SB400c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1	-2,020	-2,498	-1,542	0,252
A2	-0,276	-0,350	-0,203	-0,027
A3	9,542	8,689	10,395	0,432
B1	14,075	5,926	22,225	4,126
B2	15,274	12,253	18,293	1,528
B3	4,755	0,849	8,662	1,978
A_{etOH}	13,080	12,160	14,001	0,466
A_{éter}	12,865	11,870	13,860	0,504
A_{eteno}	14,625	13,801	15,450	0,417
B_{etOH}	-17,261	-19,134	-15,387	0,948
B_{éter}	-1,022	-5,665	3,621	2,350
B_{eteno}	-26,910	-29,487	-24,333	1,304
Fobj	0,719	-	-	-

Tabela 4.7: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 2 sem K_{eteno} com dados do catalisador SB400c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1*	-3,380	-4,116	-2,645	0,3724
A2*	-0,248	-0,354	-0,142	0,055
A3*	0,000	-0,271	0,271	0,137
B1*	30,00	22,958	37,042	3,565
B2*	15,327	12,855	17,798	1,251
B3*	9,167	6,891	11,442	1,152
A_{etOH}*	3,924	3,498	4,350	0,216
A_{éter}*	4,199	3,798	4,601	0,203
B_{etOH}*	-12,757	-17,202	-8,311	0,225
B_{éter}*	-6,544	-8,438	-4,650	0,959
Fobj*	1,0425	-	-	-

Tabela 4.8: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 2 com dados do catalisador SB600c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1	-1,566	-2,214	-0,919	0,328
A2	-0,307	-0,964	0,349	0,332
A3	6,671	-6,524	19,866	6,680
B1	25,424	16,638	34,210	4,448
B2	17,294	9,907	24,681	3,740
B3	27,421	-33,048	87,889	30,612
A_{etOH}	10,638	-2,448	23,724	6,625
A_{éter}	11,280	-1,756	24,316	6,599
A_{eteno}	12,286	-0,785	25,357	6,617
B_{etOH}	-19,438	-84,164	45,288	32,768
B_{éter}	-24,833	-83,821	34,155	29,863
B_{eteno}	-15,479	-73,230	42,271	29,236
Fobj	0,534	-	-	-

Tabela 4.9: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 2 sem K_{eteno} com dados do catalisador SB600c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1 *	-5,485	-8,914	-2,056	1,736
A2 *	0,011	-0,342	0,364	0,179
A3 *	-0,202	-0,625	0,201	0,214
B1 *	50,000	25,453	74,547	12,428
B2 *	16,431	9,776	23,085	3,369
B3 *	11,994	8,140	15,848	1,951
A_{etOH} *	3,493	2,798	4,189	0,352
A_{éter} *	4,524	3,865	5,182	0,333
B_{etOH} *	-14,969	-22,361	-7,576	3,743
B_{éter} *	-21,036	-27,793	-14,280	3,421
Fobj *	0,889	-	-	-

Tabela 4.10: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 2 com dados do catalisador SB800c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1	-5,616	-16,174	4,943	5,345
A2	-1,313	-1,710	-0,916	0,201
A3	5,310	4,352	6,269	0,485
B1	40,000	-30,65	110,765	35,825
B2	19,760	12,481	27,039	3,685
B3	15,855	10,823	20,888	2,548
A_{etOH}	8,853	7,649	10,057	0,609
A_{éter}	9,115	8,205	10,025	0,461
A_{eteno}	9,888	9,112	10,665	0,393
B_{etOH}	-2,653	-6,817	1,511	2,108
B_{éter}	-0,194	-8,831	8,444	4,373
B_{eteno}	-3,505	-7,539	0,529	2,042
Fobj	0,892	-	-	-

Tabela 4.11: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 2 sem K_{eteno} com dados do catalisador SB800c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1 *	-6,676	-17,099	3,746	5,277
A2 *	-1,379	-1,645	-1,113	0,135
A3 *	0,356	-0,337	1,050	0,351
B1 *	50,000	-22,411	122,411	36,662
B2 *	17,434	10,804	24,064	3,357
B3 *	3,228	-2,321	8,776	2,809
A_{etO} *	4,040	3,183	4,894	0,433
A_{éter} *	4,125	3,255	4,994	0,440
B_{etOH} *	-12,611	-20,852	-4,370	4,172
B_{éter} *	-8,636	-16,712	-0,561	4,089
Fobj *	1,168	-	-	-

Ao estimar os parâmetros do Modelo 2, nota-se que para os três catalisadores há uma piora nos ajustes sempre que o parâmetro K_{eteno} é desconsiderado, já que ocorre um aumento da função objetivo. O modelo com todos os parâmetros é o que mais aproxima os dados observados dos preditos. Ao remover K_{eteno} há um espalhamento nos valores, principalmente para o eteno. Etanol e éter não apresentaram alterações significativas. Para SB400c e SB800c o Modelo 2 com todos os parâmetros é o que melhor representa a reação de desidratação. Já, para SB600c o modelo com todos os parâmetros tem um desvio padrão alto para as entalpias do equilíbrio de adsorção de etanol, éter e eteno; $B_{\text{etOH}} = 32,768$; $B_{\text{éter}} = 29,863$ e $B_{\text{eteno}} = 29,236$.

Além disso, para o Modelo 2 outro problema é o parâmetro $B1^*$. Este, para SB400c, apresentou um valor, que coincidiu com o valor máximo usado na faixa de busca. Ao alterar a faixa de busca para um valor superior a 30 e simular novamente os dados, o parâmetro novamente coincidiu com o novo valor máximo da faixa de busca. E assim, sucessivamente para novas simulações. Este comportamento indica que esse parâmetro não apresenta muita significância. No entanto, como ele corresponde a energia de ativação da reação 1, etanol desidratando para eteno e água, sua remoção não condiz com o mecanismo reacional. Sendo, que $B1^*$ para SB600c e SB800c apresentara o mesmo problema, com um desvio padrão bem superior a $B1^*$ da SB400c. $B1$ para SB800c também apresentou problema similar. De certa forma, o Modelo 2 não é um modelo simples, já que o procedimento de estimação encontra

alguma dificuldade, principalmente devido ao maior tempo necessário para a integração do modelo do reator, o que dificulta a busca pelo menor valor da função objetivo.

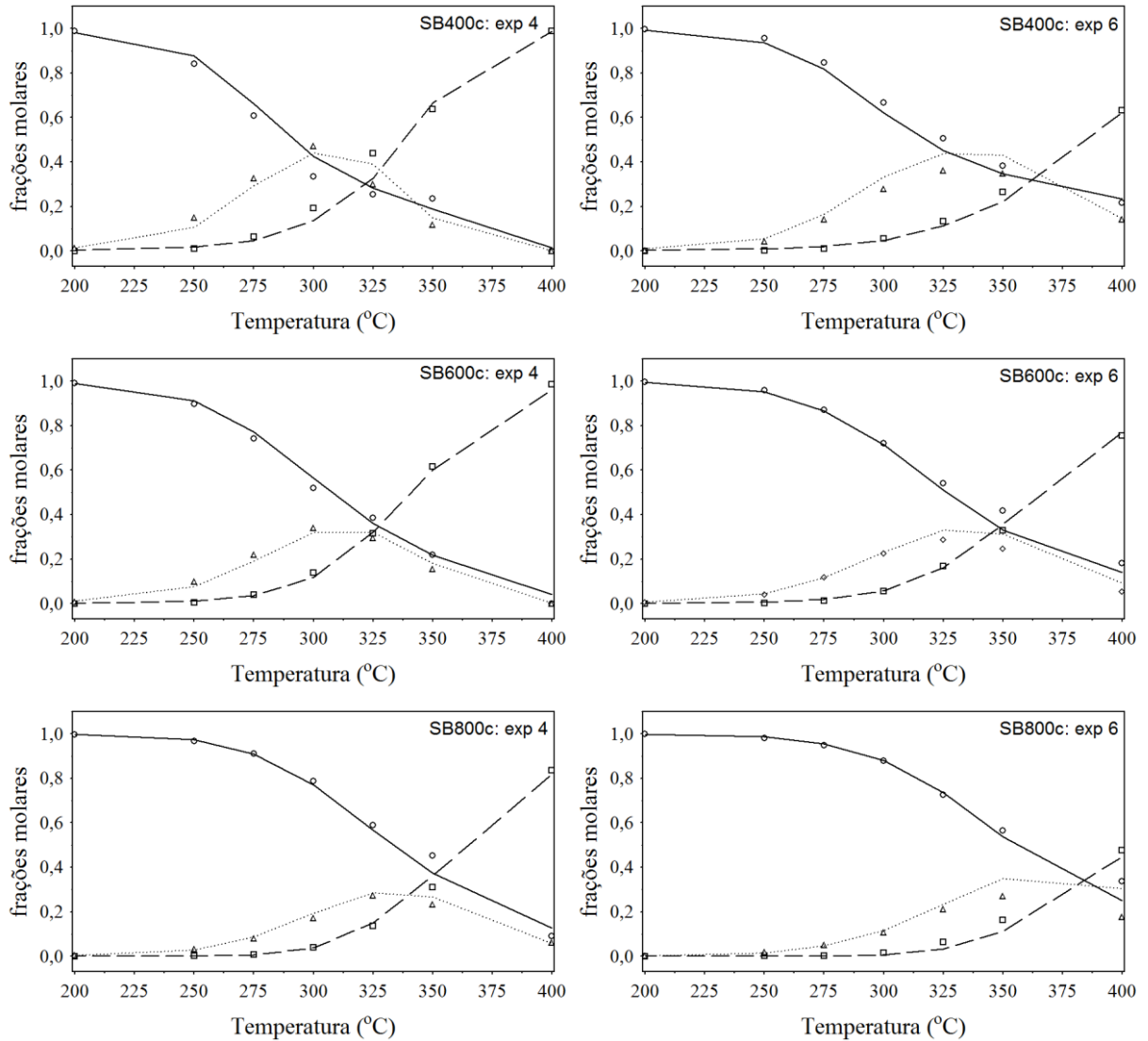


Figura 4.25: Ajustes dos dados experimentais com o Modelo 2. Os símbolos representam os dados experimentais: (○) etanol; (□) eteno e (Δ) éter. As linhas são retas que unem as previsões do modelo: linha cheia: etanol; linha tracejada: eteno; linha pontilhada: éter dietílico.

O Modelo 3 é aquele com o maior número de parâmetros a ser estimado, já que passa a considerar a adsorção de água nos sítios ativos. Tem-se assim, a adição do parâmetro K_{H_2O} . Espera-se, que esse modelo apresente os menores valores para as funções objetivo e o menor

desvio padrão para os parâmetros. Os resultados das estimações dos parâmetros estão nas tabelas 4.12 a 4.20. Na figura 4.26 tem-se o ajuste dos dados experimentais. Os valores preditos versus observados encontram-se no apêndice G.

Tabela 4.12: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 3 com dados do catalisador SB400c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1	6,861	5,958	7,764	0,457
A2	2,131	1,386	2,876	0,377
A3	11,219	9,996	12,442	0,619
B1	29,113	22,072	36,153	3,564
B2	35,854	29,272	42,436	3,332
B3	6,288	0,503	12,074	2,929
A_{etOH}	7,127	6,735	7,518	0,198
A_{éter}	7,925	7,174	8,677	0,380
A_{eteno}	-7,922	-0,447E+06	0,447E+06	0,226E+06
A_{H2O}	10,416	9,877	10,955	0,273
B_{etOH}	-36,265	-43,568	-28,962	3,697
B_{éter}	0,000	-0,279	0,280	0,142
B_{eteno}	-19,752	-0,134E+07	0,134E+07	0,681E+06
B_{H2O}	-16,019	-19,178	-12,860	1,599
Fobj	0,643	-	-	-

Tabela 4.13: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 3 sem K_{eteno} com dados do catalisador SB400c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1*	7,306	-443,440	458,052	228,193
A2*	2,368	-1,154	5,891	1,783
A3*	12,417	-886,388	911,221	455,025
B1*	32,688	-3738,190	3803,570	1909,030
B2*	38,059	2,838	73,280	17,831
B3*	5,720	-7552,420	7563,860	3826,350
A_{etOH}*	7,597	-440,995	456,188	227,102
A_{éter}*	8,543	-441,179	458,264	227,674
A_{H2O}*	10,997	-439,212	461,205	227,920
B_{etOH}*	-37,892	-3829,020	3753,230	1919,280
B_{éter}*	-0,127	-3783,620	3783,370	1915,420
B_{H2O}*	-16,451	-3802,830	3769,930	1916,880
Fobj*	0,649	-	-	-

Tabela 4.14: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 3 sem K_{eteno} e $K_{\text{H}_2\text{O}}$ com dados do catalisador SB400c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1**	0,000	-0,323	0,323	0,164
A2**	0,578	0,056	1,101	0,264
A3**	0,000	-0,239	0,239	0,121
B1**	28,093	20,503	35,683	3,843
B2**	30,000	21,095	38,905	4,509
B3**	9,656	7,277	12,035	1,204
A_{etOH}**	2,275	2,070	2,481	0,104
A_{éter}**	2,305	2,102	2,507	0,102
B_{etOH}**	-26,380	-34,849	-17,912	4,288
B_{éter}**	-3,820	-4,435	-3,205	0,311
Fobj**	1,497	-	-	-

Tabela 4.15: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 3 com dados do catalisador SB600c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1	9,999	-1,015	21,013	5,575
A2	1,728	-1,573	5,029	1,671
A3	17,422	-0,783	35,626	9,215
B1	36,902	-61941,500	62015,3	31373,7
B2	31,441	-1,395	64,277	16,622
B3	24,099	-123935,0	123983,0	62748,3
A_{etOH}	10,191	2,608	17,774	3,838
A_{éter}	10,232	0,802	19,661	4,773
A_{eteno}	12,224	4,062	20,387	4,132
A_{H2O}	13,594	3,780	23,408	4,968
B_{etOH}	-34,686	-62012,7	61943,3	31373,5
B_{éter}	-3,931	-61979,9	61972,0	31372,5
B_{eteno}	-6,686	-61983,3	61970,0	31372,8
B_{H2O}	-24,737	-62001,2	61951,7	31372,7
Fobj	0,428	-	-	-

Tabela 4.16: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 3 sem K_{eteno} com dados do catalisador SB600c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1 *	11,474	10,874	12,074	0,304
A2 *	1,706	1,123	2,288	0,295
A3 *	20,000	19,342	20,658	0,333
B1 *	30,000	22,702	37,298	3,695
B2 *	36,061	26,769	45,353	4,704
B3 *	20,551	17,155	23,947	1,719
A_{etOH} *	11,662	11,254	12,070	0,206
A_{éter} *	12,569	012,252	12,886	0,160
A_{H2O} *	15,087	014,814	15,360	0,138
B_{etOH} *	-35,557	-44,994	-26,119	4,777
B_{éter} *	-19,628	-24,329	-14,928	2,379
B_{H2O} *	-16,264	-19,098	-13,431	1,434
Fobj *	0,457	-	-	-

Tabela 4.17: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 3 sem K_{eteno} e K_{H2O} com dados do catalisador SB600c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1 **	8,519	8,386	8,652	0,067
A2 **	1,523	1,483	1,562	0,020
A3 **	10,000	9,843	10,156	0,079
B1 **	22,048	21,648	22,448	0,203
B2 **	29,489	28,850	30,128	0,324
B3 **	31,080	30,696	31,464	0,194
A_{etOH} **	8,722	8,610	8,834	0,058
A_{éter} **	11,632	11,578	11,686	0,027
B_{etOH} **	-26,077	-26,637	-25,518	0,283
B_{éter} **	-16,981	-17,473	-16,488	0,249
Fobj **	1,730	-	-	-

Tabela 4.18: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 3 com dados do catalisador SB800c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1	9,532	8,879	10,185	0,330
A2	-0,654	-0,820	-0,488	0,084
A3	20,495	19,064	21,925	0,724
B1	34,192	24,417	43,967	4,948
B2	26,954	18,285	35,624	4,388
B3	25,370	16,065	34,675	4,710
A_{etOH}	12,914	12,340	13,489	0,291
A_{éter}	12,695	11,893	13,497	0,406
A_{eteno}	0,002	-209279,0	209279,0	105938,0
A_{H2O}	15,093	14,455	15,731	0,323
B_{etOH}	-14,741	-22,113	-7,370	3,732
B_{éter}	-2,383	-4,995	0,228	1,322
B_{eteno}	-8,801	-1713860,0	1713850,0	867560,0
B_{H2O}	-3,995	-9,678	1,688	2,877
Fobj	0,805	-	-	-

Tabela 4.19: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 3 sem K_{eteno} com dados do catalisador SB800c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1[*]	3,893	2,470	5,316	0,721
A2[*]	-1,041	-1,685	-0,398	0,326
A3[*]	9,784	6,384	13,185	1,721
B1[*]	22,235	9,503	34,967	6,446
B2[*]	20,000	10,908	29,092	4,603
B3[*]	6,716	3,381	10,051	1,688
A_{etOH}[*]	7,700	5,830	9,570	0,947
A_{éter}[*]	7,374	5,512	9,237	0,943
A_{H2O}[*]	9,572	8,053	11,091	0,769
B_{etOH}[*]	-18,552	-26,025	-11,078	3,784
B_{éter}[*]	-8,815	-11,325	-6,305	1,271
B_{H2O}[*]	-11,798	-16,198	-7,399	2,227
Fobj[*]	0,812	-	-	-

Tabela 4.20: Valores estimados dos parâmetros do Modelo 3 sem K_{eteno} e $K_{\text{H}_2\text{O}}$ com dados do catalisador SB800c.

Parâmetro	Valor	Limite Inferior	Limite Superior	Desvio Padrão
A1 **	-3,233	-5,596	-0,869	1,197
A2 **	-1,370	-1,604	-1,137	0,118
A3 **	1,284	0,943	1,624	0,172
B1 **	34,563	17,313	51,813	8,734
B2 **	16,871	11,254	22,489	2,844
B3 **	0,000	-1,409	1,409	0,713
A_{etOH} **	3,459	3,031	3,888	0,217
A_{éter} **	3,073	2,721	3,425	0,178
B_{etOH} **	-14,604	-20,856	-8,352	3,165
B_{éter} **	-7,751	-11,156	-4,346	1,724
Fobj **	1,216	-	-	-

Para o Modelo 3 tem-se a menor função objetivo no modelo com os quatorze parâmetros. No entanto, K_{eteno} não apresenta significância, visto o alto valor do desvio padrão dos parâmetros A_{eteno} e B_{eteno} . Ao retirar a constante K_{eteno} do modelo, a qualidade do ajuste não muda significativamente, devido ao pequeno aumento no valor da função objetivo, mas há uma melhora nos resultados para SB600c e SB800c. O aumento dos desvios padrões para SB400c indicam a necessidade da realização de novas estimações para este catalisador. Já, ao se retirar a constante de equilíbrio de adsorção da água há um aumento considerável da função objetivo. Portanto, o Modelo 3 sem K_{eteno} é o que melhor representa a reação de desidratação do etanol. Para este, obteve-se as menores funções objetivos e qualidade nos ajustes para os três catalisadores. Na Figura 4.26 são apresentados os ajuste do modelo 3 com todos os parâmetros. Os ajustes sem o parâmetro K_{eteno} e sem K_{eteno} e $K_{\text{H}_2\text{O}}$ encontram-se no apêndice H, figuras H2 e H3, respectivamente.

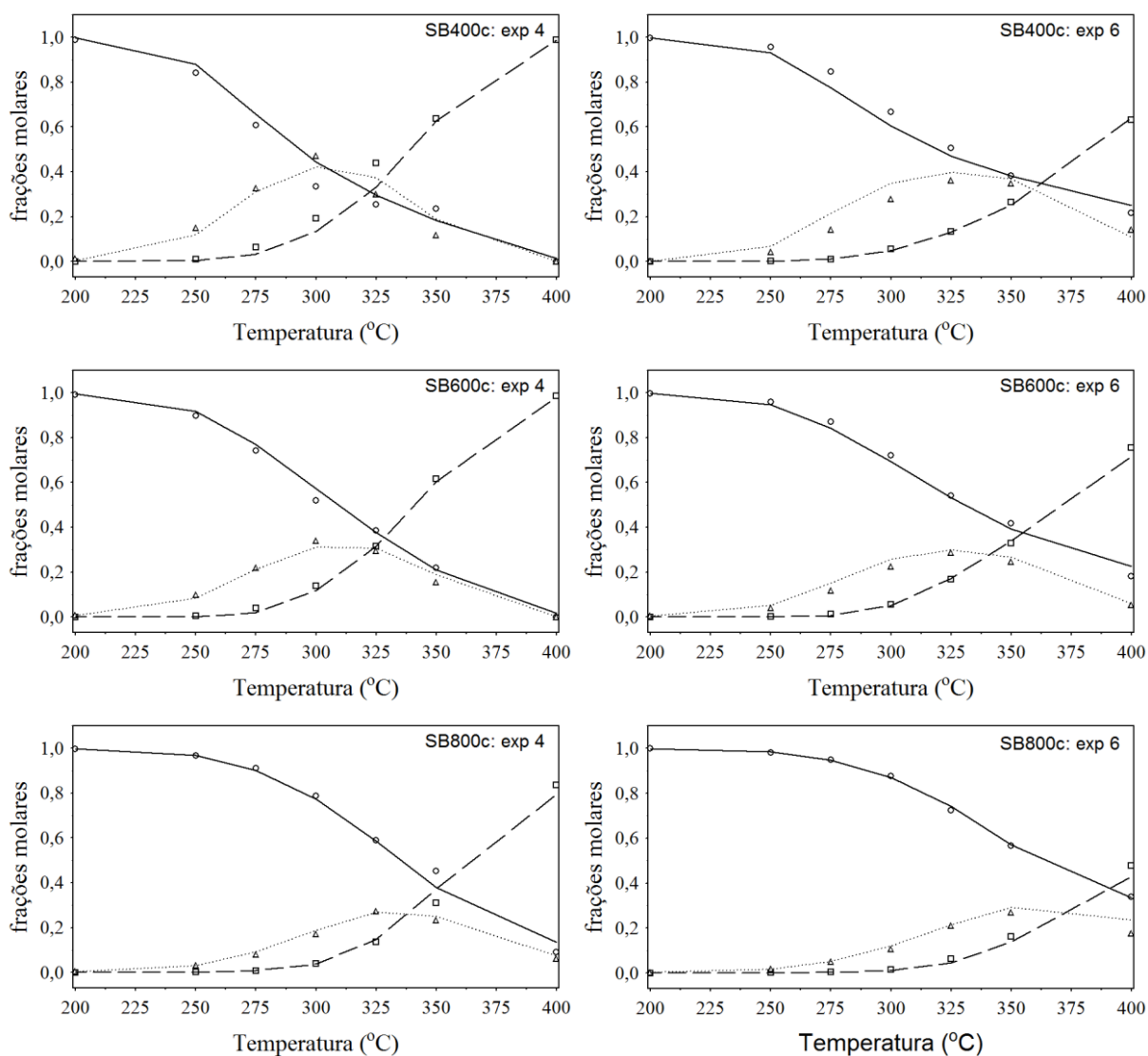


Figura 4.26: Ajustes dos dados experimentais com o Modelo 3. Os símbolos representam os dados experimentais: (○) etanol; (□) eteno e (Δ) éter. As linhas são retas que unem as predições do modelo: linha cheia: etanol; linha tracejada: eteno; linha pontilhada: éter dietílico.

Assim, os resultados confirmam o Modelo 3 com quatorze parâmetros, como o mais representativo para a reação de desidratação do etanol. O catalisador SB600c foi o que apresentou a menor função objetivo (0,428) para o Modelo 3 com os quatorze parâmetros, seguido de SB400c e SB800c. Além disso, a retirada do parâmetro relativo à adsorção do eteno não prejudica o ajuste significativamente, indicando que a quantidade de eteno que permanece adsorvida é pequena.

5. CONCLUSÕES

Este trabalho objetivou a determinação do mecanismo reacional da reação de desidratação do etanol a eteno, utilizando γ - e η -alumina. Foi realizado o tratamento térmico dos hidróxidos de alumínio precursores em três temperaturas (400, 600 e 800 °C), a fim de se estudar amostras com diferentes características ácidas. Os seis catalisadores não apresentaram resultados significativamente diferentes nos experimentos com DRIFTS. Concluiu-se que o etanol em um primeiro momento dissociasse em um sítio de Lewis, Al^{3+} , formando o intermediário ativo, etóxido, e água. Este, poderia formar eteno ou interagir com outro etóxido vizinho, formando éter dietílico e água. Parte da água formada deve permanecer adsorvida e desativar o catalisador no decorrer da reação.

Nos experimentos de cinética reacional, as amostras de boemita calcinadas em 400 °C e 600 °C demonstraram um comportamento similar para a produtividade de eteno com produtividades em torno de 98% em altas temperaturas. No entanto, a SB400c também foi a que mais produziu éter. Já, a amostra SB800c foi a menos ativa. Provavelmente, sua estrutura está em parte sinterizada devido ao tratamento térmico em 800 °C. As amostras de η -alumina tiveram um desempenho inferior as de γ -, além de formar mais coque. Suas produtividades são comparáveis à SB800c. Logo, a presença de sítios de maior força ácida, como na η -alumina, não leva a maior produção da olefina. Conforme resultados do DRIFTS, esses sítios acarretam a formação da espécie acetato, desativando o catalisador. Ainda, os experimentos na unidade reacional confirmam a existência de um caminho inverso em altas temperaturas, onde o éter formaria o etanol, e este por sua vez, o eteno. Concordando com o esquema reacional proposto por Knözinger e Kohne (1966).

Não obstante, a simulação dos dados experimentais por meio de três modelos, possibilitou a obtenção dos parâmetros cinéticos para a reação de desidratação do etanol. O Modelo 3 sem o parâmetro K_{eteno} apresentou os melhores resultados e indicou que a adsorção de eteno não é significativa.

No que diz respeito à complementação desta pesquisa, são sugeridas as seguintes atividades para trabalhos futuros:

- A realização da caracterização dos sítios ácidos por Dessorção a Temperatura Programada de amônia, possibilitando a determinação do número de sítios ácidos de cada amostra de alumina, a fim de comparar com os resultados de conversão e produtividade;
- A realização das reações de desidratação com éter, adicionando água, para estudar a reação em sentido inverso com a formação de etanol.
- A estimação de parâmetros do modelo sugerido com intermediário ativo, etóxido, o qual não foi realizado devido a dificuldade em se obter uma equação de taxa para este mecanismo.

REFERÊNCIAS

AMENOMIYA, Y.; CHENIER; J. H. B.; CVETANOVIC, R. J. Application of Flash-Desorption method to catalyst studies. IV. Adsorption of ammonia on alumina and Its effect on adsorption of ethylene. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 68, p. 52 – 57, 1964.

ARMAROLI, T.; BÉCUE, T.; GAUTIER, S. Diffuse reflection infrared spectroscopy (DRIFTS): application to the in situ analysis of catalysis. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 59, p. 215 - 237, 2004.

^aARAI, H.; TAKE, J.; SAITO, Y.; YONEDA, Y. Ethanol dehydration on alumina catalysis. I. The thermal desorption of surface compounds. **Journal of catalysis**, v. 9, p. 146 - 153, 1967.

^bARAI, H.; SAITO, Y.; YONEDA, Y. The infrared study of the adsorption of ethanol on alumina. **Bulletin of The Chemical Society of Japan**, v. 40, p. 731 - 736, 1967.

ARMAROLI, T.; BÉCUE, T.; GAUTIER, S. Diffuse reflection infrared spectroscopy (DRIFTS): application to the in situ analysis of catalysis. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 59, p. 215 - 237, 2004.

BLANCO, G. **Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change**. Third meeting of the structured expert dialogue on 2013-2015 review. Bonn, Germany, 6 - 8 jun. 2014.

BUSCA, G. Heterogeneous catalytic materials: solid state, surface chemistry and catalytic behavior. Elsevier, p. 137, 2014.

BOUMAZA, A. *et al.* Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite; An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p. 1171 – 1176, 2009.

BREY, W. Jr.; KRIEGER, K. A. The surface area and catalytic activity of aluminum oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 71 (11), p. 3637 – 3641, 1949.

CARRE, S.; TAPIN, B.; GNEP, N. S.; REVEL, R.; MAGNOUX, P. Model reactions as probe of the acid-base properties of aluminas: nature and strength of active sites. Correlation with physicochemical characterization. **Applied Catalysis A**, v. 372, p. 26-33, 2010.

CHATTERJEE, S. K. X-Ray Diffraction – Its Theory and Applications. 2^oed. New Delphi: PHI, 2010. cap. 1, p. 13-14.

COLEMAN, P. B.; Practical Sampling Techniques for Infrared Analysis. CRC PRESS, p.41, 1993.

CHRISTENSEN, P. A.; JONES, S. W. M.; HAMNETT, A. In Situ FTIR studies of ethanol oxidation at polycrystalline Pt in alkaline solution. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 24681 - 24689, 2012.

DA ROS, S. **Produção de eteno a partir de etanol utilizando aluminas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria, 2012.

DE BOER, J. H.; FAHIM, R. B.; LINSEN, B. G. *et al.* Kinetics of the dehydration of alcohol on alumina. **Journal of catalysis**, v. 7, p. 163 - 172, 1967.

DEO, A. V.; CHUANG, T. T.; DALLA LANA, I. G. Infrared studies of adsorption and surface reactions of some secondary alcohols, C3 to C5, on γ -alumina and γ -alumina doped with sodium hydroxide. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 75, p. 234 – 239, 1971.

DEWILDE, J. F. *et al.* Kinetics and Mechanism of ethanol dehydration on γ -Al₂O₃: the critical role of dimer inhibition. **ACS Catalysis**, v. 3, p. 798 – 807, 2013.

DOROSHENKO, I.; POGORELOV, V.; SABLINSKAS, V. Infrared absorption spectra of monohydric alcohols. **Dataset Papers in Chemistry**, v. 2013, p. 1 - 6, 2013.

ENZWEILER, H. **Modelagem cinética da produção de propeno a partir de acetona em uma única etapa**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Federal de Santa Maria, 2013.

EVANS, H. E.; WEINBERG, W. H. A comparison of the vibrational structure of ethanol, acetic acid, and acetaldehyde adsorbed on alumina. **The Journal of Chemical Physics**, v. 71, p. 4789 - 4798, 1979.

GALE, J. D. *et al.* An ab initio study of structure and properties of aluminum hydroxides: gibbsite and bayerite. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, p. 10236 - 10242, 2001.

GAO, H.; YAN, T.; YU, Y.; HE, H. DFT and DRIFTS studies on the adsorption of acetate on the Ag/Al₂O₃ catalyst. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, p. 6933 - 6938, 2008.

GAYUBO, A. G. *et al.* Selective production of olefins from bioethanol on HZSM-5 zeolite catalysts treated with NaOH. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, p. 299 - 306, 2010.

GIELISSE, *et al.* Diamond & diamond-Like film applications. Technomic, Pennsylvania, p. 115, 1998

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

GOLAY, S.; DOEPPER, R.; RENKEN, A. Reactor performance enhancement under periodic operation for the ethanol dehydration over γ -alumina, a reaction with a stop-effect. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 4469 - 4474, 1999.

GREENLER, R. Infrared study of adsorption of methanol and ethanol on aluminum oxide. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, p. 2094 - 2100, 1962.

HATCH, M. D.; SLACK, C. R. Further studies on a new pathway of photosynthetic carbon dioxide fixation in sugar-cane and its occurrence in other plant species. **Journal of Biochemistry**, v. 102, p. 417 - 422, 1967.

HERTL, W.; CUENCA, A. M. Infrared kinetic study of reaction of alcohols on the surface of Alumina. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 77, p. 1120 - 1126, 1973.

IONESCU, A. *et al.* Study of γ -alumina surface reactivity: adsorption of water and hydrogen sulfide on octahedral aluminum sites. **Journal of Physical Chemistry**, v. 106, 9359 – 9366, 2002.

JOHN, C. S.; SCURRELL, M. S. Catalysis, Volume I: Catalytic Properties of aluminas for reactions of hydrocarbons and alcohols. **Royal Society of Chemistry**, p. 136- 167, 1977.

KAGEL, R. O. Infrared investigation of the adsorption and surface reaction of the C1 through C4 normal alcohols on γ -alumina. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 71, p.844 - 850, 1967.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle swarm optimization. In: Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, Perth, Australia, v. 4, p. 1942-1948, 1995.

KNÖZINGER, H. Acid and basic properties of aluminas in relation to their properties as catalysts and supports. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 20, 111 – 125, 1985.

KNÖZINGER, H. Dehydration of alcohols on aluminum oxide. **Angewandte Chemie**, v. 7, p. 791 – 805, 1968.

KNÖZINGER, H.; KOHNE, R. The dehydration of alcohols over alumina; I. The reaction scheme. **Journal of Catalysis**, v. 5, 264 - 270, 1966.

KNÖZINGER, H.; STÜBNER B. Adsorption of Alcohols on alumina. 1. Gravimetric and infrared spectroscopic investigation. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 82, 1526 - 1532, 1978.

LIMA, S. M. *et al.* Steam reforming partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 257, p. 356 – 368, 2008.

MACIVER, D. S.; TOBIN, H. H., BARTH, R. T. Catalytic aluminas I. Surface chemistry of eta and gamma alumina. **Journal of Catalysis**, v. 2, p. 485 – 497, 1963.

MOORE, P. H.; BOTHA, F. C. Sugarcane: physiology, biochemistry & functional biology. Wiley, cap. 6, 2014.

MORTERRA, C.; MAGNACCA, G. A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. **Catalysis Today**, v. 27, p. 497-532, 1996.

NORONHA, F. B.; PINTO, J. C.; MONTEIRO, J. L.; LOBÃO, M. W.; SANTOS, T. J.; 1993, Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos, Relatório Técnico PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

OLIANI, S. **Afinal, o que é plástico verde?** Disponível em: <<http://www.ecycle.com.br/component/content/article/37/695-afinal-o-que-e-plastico-verde.html>>. Acessado em: 23 dez. 2014.

OLIVEIRA, R. L. Estudo da oxidação parcial do etanol em catalisadores de Rh por DRIFTS. **Química Nova**, v. 36, p. 375 – 381, 2013.

PEI, Z.-F; PONEC, V. On the intermediates of the acetic reactions on oxides: an IR study. **Applied Surface Science**, v. 103, p. 171 – 182, 1996.

PERSSON, P.; KARLSSON, M.; ÖHMAN, L.-O. Coordination of acetate to Al(III) in aqueous solution and at the water-aluminum hydroxide interface: a potentiometric and attenuated total reflectance FTIR study. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 62, p. 3657 – 3668, 1998.

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

PHUNG, T. K. *et al.* A study of commercial transition aluminas and of their catalytic activity in the dehydration of ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 311, p. 102 – 113, 2014.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL. **The properties of Gases and Liquids**. USA, McGRAW-HILL, 5a ed., 2001. Apêndice A35.

RODRÍGUEZ, J. A.; GARCIA, M. F. Synthesis, Properties, and Applications of Oxide Nanomaterials. Wiley, p. 694, 2007.

ROY, S. *et al.* Mechanistic study of alcohol dehydration on γ -Al₂O₃. **ACS Catalysis**, v. 2, p. 1846 – 1853, 2012.

RUAN, H. D. *et al.* Far-infrared spectroscopy of alumina phases. **Spectrochimica ACTA Part A**, v. 58, 265 - 272, 2002.

SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S. P. Standar transition aluminas. Electron microscopy studies. **Material Research**, v. 3, p. 104 - 114, 2000.

SCHWAAB, M; PINTO, J. C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: problems involving one kinetic constant. **Chemical Engineering Science**, v. 62, p. 2750 – 2764, 2007.

SCHWAAB, M. et al. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 1542-1552, 2008.

SILVA, A. M. *et al.* Partial oxidation of ethanol on Ru/Y₂O₃ and Pd/Y₂O₃ catalysts for hydrogen production. **Catalysis Today**, v. 129, p. 297 – 296, 2008.

SMITH, J. M.; NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química**. Rio de Janeiro, LTC, 7a ed., 2011. cap. 11.

SOHLBERG, K.; PANTELIDES, S. T.; PENNYCOOK, S. J. Surface reconstruction and the difference in surface acidity between γ - and η -alumina. **Journal of the American Chemical Society**, v.123, 26–29, 2001.

SOLOMON, H.J.; BLISS, H.; BUTT, J. B. Catalysis of alcohol and ether dehydration on gamma-alumina. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v, 6, p. 325 – 333, 1967.

STUART, B. Infrared Spectroscopy: fundamentals and applications. Wiley, p. 5-8, 2004.

SUN, Z-X.; ZHENG, T-T.; BO, Q-B.; DU, M.; FORSLING, W. Effects of calcination temperature on the pore size and wall crystalline structure of mesoporous alumina. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 319, p. 247 - 251, 2008.

TONG, S. R.; WU, L. Y.; GE, M. F.; WANG, E. G.; PU, Z. F. Heterogeneous chemistry of monocarboxylic acids on α -Al₂O₃ at ambient condition. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, p. 3937 – 3974, 2010.

TRAVERT, A. *et al.* Evidence for Discrepancy between the surface Lewis acid site strength and infrared spectra of adsorbed molecules: the case of boria – silica. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 16499 - 16502, 2004.

TRIBONI, E. R., et al. Synthesis and properties of new paramagnetic hybrid bayerite from Al(0)/naphthalene dianhydride reaction. **Material Research**, v. 13, p. 505 – 511, 2010;

YADAV, L. D. S. Organic Spectroscopy. Kluwer Academic Publishers, India, 2005

YEE, A.; MORRISON, S. J. IDRIS, H. A study of the reactions of ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by steady state reactions, temperature programmed desorption, and *in situ* FTIR. **Journal of Catalysis**, v. 186, p. 279 – 295, 1999.

SHENG, P.-Y. *et al.* H₂ production from ethanol over Rh-Pt/CeO₂ catalysts: the role of Rh for the efficient dissociation of the carbon-carbon bond. **Journal of Catalysis**, v. 208, p. 393 – 403, 2002.

ZHANG, M.; YU, Y. Dehydration of ethanol to ethylene. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 9505 – 9514, 2013.

APÊNDICE A: PROGRAMAÇÃO DAS RAMPAS DE TEMPERATURAS E INJEÇÕES

Foram programadas 7 temperaturas, figura A1, para avaliação cinética dos catalisadores.

Após o forno permanecer em 200 °C por 20 min, foi realizada a primeira injeção. Aguardou-se 2 min para iniciar a rampa de temperatura no controlador, a fim de que as injeções seguintes fossem ao final de cada patamar (entre 19,5 min e 21 min). Cada patamar consistiu de 21 min com rampas de 5 min entre as temperaturas. O tempo de análise no cromatógrafo (24,5 min) mais o tempo para esfriar o equipamento e realizar a próxima injeção (1,5 min) somaram 26 min, o que possibilitou sincronizar a unidade reacional com o GC.

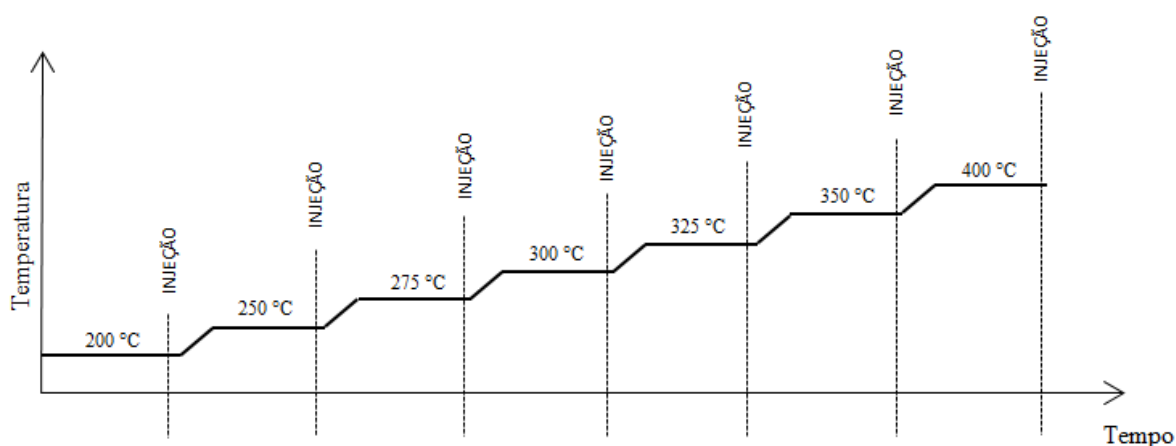


Figura A1: Programação de rampas de temperatura.

APÊNDICE B: TESTE DE ESTABILIZAÇÃO

Foi realizado o teste de estabilização para a amostra calcinada a 600 °C. Por 55h deixou-se reagir 0,03 mL/min de etanol, com vazão de nitrogênio de 60 mL/min, tendo no reator 0.03 g de SB600c. A temperatura reacional escolhida foi 275 °C, porque para esta tem-se a formação dos compostos éter e eteno, além do etanol que não foi convertido. Na figura abaixo, Figura B1, tem-se os cromatogramas obtidos para 5h e 55h. A sobreposição de ambos confirma que o catalisador não desativou no período de estudo, mostrando boa estabilidade.

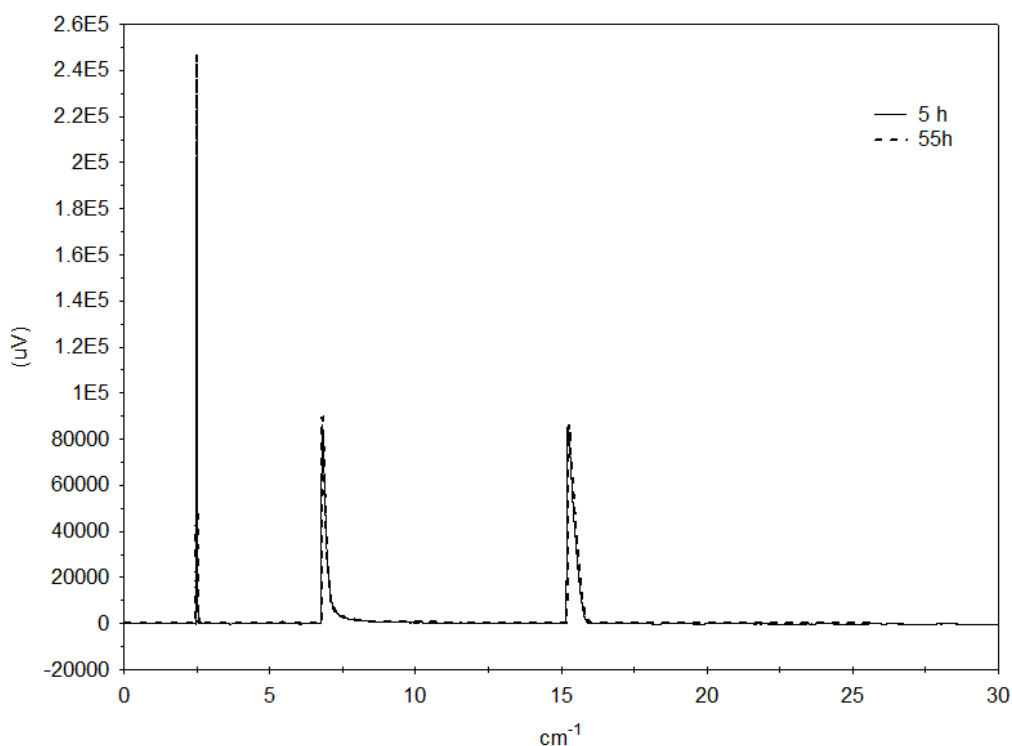


Figura B1: Cromatogramas do teste de estabilização, 5 h (linha sólida) e 55h (linha pontilhada).

APÊNDICE C: TEMPO PARA ATINGIR O EQUILÍBRIO EM CADA TEMPERATURA

Durante a fase experimental foram realizadas diversas reações a fim de determinar o método cromatográfico. Assim, foi estabelecido o tempo reacional de 20 minutos para cada temperatura como suficiente para atingir o equilíbrio. Nas figuras abaixo, C1 a C3, tem-se, como exemplo, injeções para as temperaturas de 200 °C, 250 °C e 350 °C. Pequenas variações podem ser identificadas, mas são coniventes ao erro experimental atribuído a uma pequena variação das cargas das injeções automáticas da válvula de 6 vias.

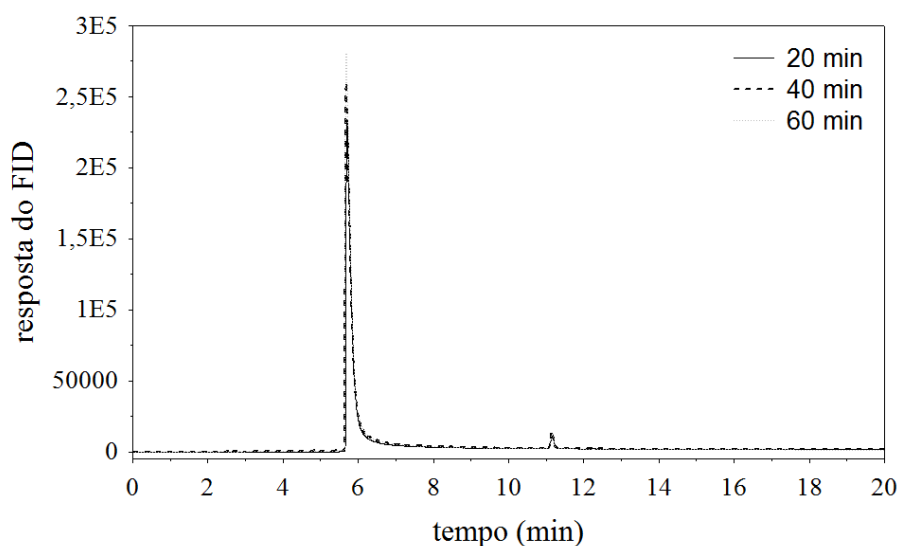


Figura C1: Cromatogramas para 3 injeções a 200 °C, após reagir 20 min, 40 min e 60 min.

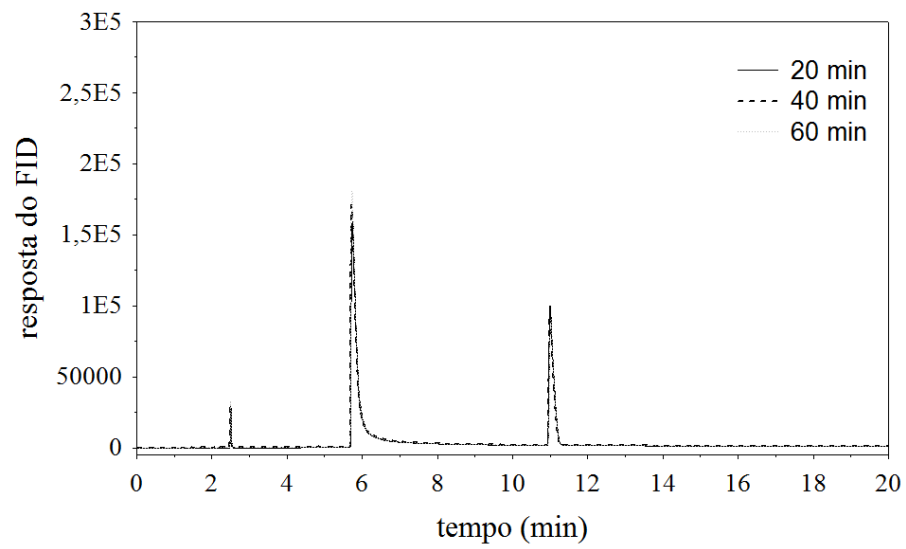


Figura C2: Cromatogramas para 3 injeções a 250 °C, após reagir 20 min, 40 min e 60 min.

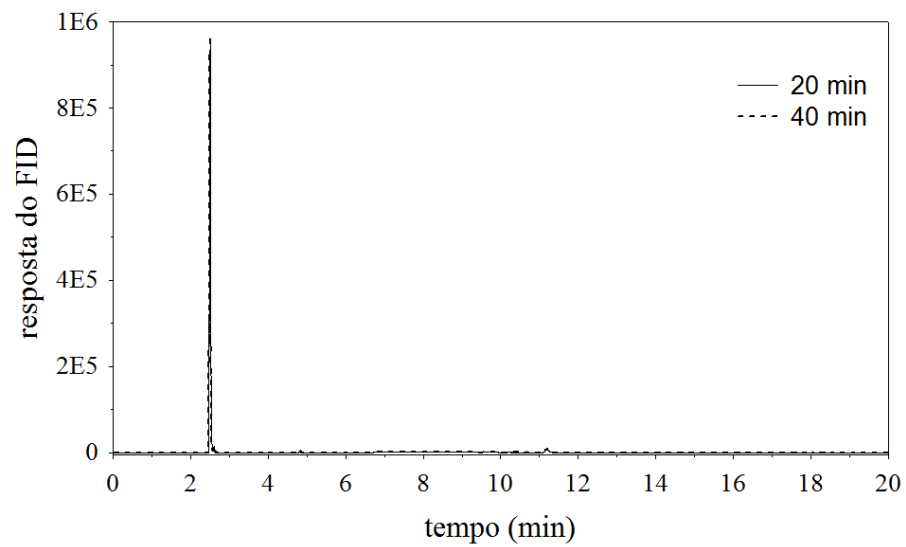


Figura C3: Cromatogramas para 2 injeções a 350 °C, após reagir 20 min e 40 min.

**APÊNDICE D: EQUAÇÕES PARA CÁLCULO DA CONVERSÃO,
RENDIMENTO, PRODUTIVIDADE E SELETIVIDADE DAS REAÇÕES
QUÍMICAS.**

a) Conversão para reação de desidratação do etanol

Balço de carbonos na entrada e na saída,

$$FCO = FCS = FC \quad (D1)$$

Onde, FCO é o número de carbonos na entrada e FCS é o número de carbonos na saída. Como a entrada consiste de reagente (etanol),

$$FCO = 2F_R \quad (D2)$$

Onde F_R é a vazão volumétrica de reagente na entrada. Portanto,

$$\frac{FCO}{2} = F_R \quad (D3)$$

Como a conversão é dada (D4),

$$X = \frac{F_R - F_R S}{F_R} \quad (D4)$$

Onde F_{RS} é a vazão volumétrica do reagente na saída.

Reescrevendo (D4)

$$X = \frac{FC_0/2 - F_R}{FC_0/2} \quad (D5)$$

Portanto,

$$X = \frac{FC_0 - 2F_R}{FC_0} \quad (D6)$$

Escrevendo as vazões molares em termos de componentes i e de carbonos c :

$$F_i = y_i F_T \quad (D7)$$

$$F_c = \sum_{i=1}^{NC} n_i F_i = \sum_{i=1}^{NC} n_i y_i F_T \quad (D8)$$

Substituindo em (D6),

$$X = \frac{\sum_{i=1}^{NC} n_i y_i F_T - 2y_{e\text{tanol}} F_T}{\sum_{i=1}^{nc} n_i y_i F_T} \quad (D9)$$

Simplificando a equação (D9), tem-se:

$$X = \frac{\sum_{i=1}^{NC} n_i y_i - 2y_{\text{etanol}}}{\sum_{i=1}^{NC} n_i y_i} \quad (\text{D10})$$

Como $\sum_{i=1}^{NC} n_i y_i$ é a soma para todos os componentes da reação, a soma somente dos produtos (isto é, excluindo o etanol) pode ser escrita como (D11),

$$\sum_{j=1}^{NP} n_j y_j = \sum_{i=1}^{NC} n_i y_i - n_{\text{etanol}} y_{\text{etanol}} \quad (\text{D11})$$

Como n_{etanol} é igual a 2, rearranjando (D10), tem-se (D12):

$$X = \frac{\sum_{j=1}^{NP} n_j y_j}{\sum_{j=1}^{NP} n_j y_j + 2y_{\text{etanol}}} \quad (\text{D12})$$

b) Rendimento para reação de desidratação do etanol

Para a reação de desidratação do etanol nos componentes i ,

$$R = \frac{F_{\text{etanol} \rightarrow i}}{F_{\text{etanol}}^0 - F_{\text{etanol}}} \quad (\text{D13})$$

$$F_{\text{etanol} \rightarrow i} = \frac{nc_i}{2} F_i = \frac{nc_i}{2} y_i F_T \quad (\text{D14})$$

$$R = \frac{\frac{nc_i}{2} y_i F_T}{\sum_{i=1}^{NC} \frac{nc_i}{2} y_i F_T - y_{\text{etanol}} F_T} \quad (\text{D15})$$

Simplificando (D15),

$$R = \frac{\frac{nc_i}{2} y_i}{\sum_{i=1}^{NC} \frac{nc_i}{2} y_i - y_{e\text{tanol}}} \quad (\text{D16})$$

Sendo,

$$y_{e\text{tanol}} = \frac{F_{e\text{tanol}}}{F_{\text{total}}} \quad (\text{D17})$$

Como $\sum_{i=1}^{NC} \frac{nc_i}{2} y_i$ é a soma para todos os componentes da reação, a soma somente dos produtos pode ser escrita como (D18),

$$\sum_{j=1}^{NP} \frac{nc_j}{2} y_j = \sum_{j=1}^{NC} \frac{nc_i}{2} y_i - n_{e\text{tanol}} y_{e\text{tanol}} \quad (\text{D18})$$

Portanto, (D16) pode ser reescrita como (D19):

$$R = \frac{\frac{nc_i}{2} y_i}{\sum_{j=1}^{NP} \frac{nc_j}{2} y_j} \quad (\text{D19})$$

Logo,

$$R = \frac{nc_i y_i}{\sum_{j=1}^{NP} nc_j y_j} \quad (D20)$$

c) Produtividade para reação de desidratação do etanol:

$$P = X \cdot R \quad (D21)$$

$$P = \frac{\sum_{j=1}^{NP} n_j y_j}{\sum_{j=1}^{NP} n_j y_j + 2y_{e\text{tanol}}} \cdot \frac{nc_i y_i}{\sum_{j=1}^{NP} nc_j y_j} \quad (D22)$$

$$P = \frac{nc_i y_i}{\sum_{j=1}^{NP} n_j y_j + 2y_{e\text{tanol}}} \quad (D23)$$

d) Seletividade para reação de desidratação do etanol:

$$S_{i,j} = \frac{F_i}{F_j} = \frac{y_i F_T}{y_j F_T} = \frac{y_i}{y_j} \quad (D24)$$

e) As equações utilizadas para os cálculos da reação de desidratação do éter dietílico são semelhantes às utilizadas para o etanol. A alteração está no número de carbonos, que para o éter dietílico é igual a 4. Resultando em,

$$X = \frac{\sum_{j=1}^{NP} n_j y_j}{\sum_{j=1}^{NP} n_j y_j + 4y_{éter}} \quad (\text{D25})$$

$$R = \frac{nc_i y_i}{\sum_{j=1}^{NP} nc_j y_j} \quad (\text{D26})$$

$$P = \frac{nc_i y_i}{\sum_{j=1}^{NP} n_j y_j + 4y_{éter}} \quad (\text{D27})$$

APÊNDICE E: CÁLCULO DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

A determinação das constantes de equilíbrio das reações químicas K para dada temperatura T foi obtida neste trabalho com base nas deduções disponíveis em (SMITH; VAN NESS; ABBOTT; 2007). Onde K é dado por (E1),

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (\text{E1})$$

Onde ΔG° é a variação da energia de Gibbs padrão da reação (E2), sendo a diferença entre as energias de Gibbs dos produtos e dos reagentes, quando cada espécie está no seu estado padrão, mas na temperatura do sistema.

$$\Delta G^\circ = \sum_i \nu_i G_i^\circ \quad (\text{E2})$$

ν_i é o coeficiente estequiométrico da espécie i na reação química com balanço das espécies atômicas. G_i° é uma propriedade da espécie pura i no seu estado padrão a uma pressão P fixa, dependendo só da temperatura, sendo dada por (E3). Portanto, K e ΔG° também são funções somente da temperatura T .

$$G^\circ = H_i^\circ - TS_i^\circ \quad (\text{E3})$$

Multiplicando (E3) por ν_i tem-se (E4),

$$\sum_i \nu_i G^o = \sum_i \nu_i H_i^o - T \sum_i \nu_i S_i^o \quad (\text{E4})$$

Variações de propriedades padrão, M , são dadas de forma similar á (E2),

$$\Delta M^o = \sum_i \nu_i M_i^o \quad (\text{E5})$$

Logo, (E5) pode ser escrita como (E6),

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \Delta S^o \quad (\text{E6})$$

O calor de reação padrão ΔH^o é relacionado com a temperatura por (E7),

$$\Delta H^o = \Delta H_0^o + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} dT \quad (\text{E7})$$

E a variação de entropia padrão de reação ΔS^o é (E8),

$$\Delta S^o = \Delta S_0^o + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} \frac{dT}{T} \quad (\text{E8})$$

Como ΔS_0^o pode ser obtido a partir de (E3),

$$\Delta S_0^o = \frac{\Delta H_0^o - \Delta G_0^o}{T_0} \quad (\text{E9})$$

Substituindo (E7), (E8), (E9) em (E6) obtém-se,

$$\Delta G^o = \Delta H_0^o - \frac{T}{T_0} (\Delta H_0^o - \Delta G_0^o) + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} dT - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} \frac{dT}{T} \quad (\text{E10})$$

Dividindo a equação (E10) por RT ,

$$\frac{\Delta G^o}{RT} = \frac{\Delta G_0^o - \Delta H_0^o}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^o}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} \frac{dT}{T} \quad (\text{E11})$$

Onde $\Delta G^o / RT$ confere com o termo da equação (E1).

A dependência da capacidade calorífica com a temperatura para um gás ideal C_p^o / R é dado por (E12). Os valores dos parâmetros a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 , assim como as entalpias padrão de formação e a energia de Gibbs padrão para cada espécie (etanol, éter, eteno e água) foram obtidas das tabelas de (POLING; PRAUSNITZ, O'CONNELL, 2001; A.35.). Os valores estão disponíveis na tabela E1.

$$\frac{C_p^o}{R} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 \quad (\text{E12})$$

Tabela E1: Valores tabelados para espécies envolvidas nas reações em questão.

Espécie	$H_0^o \times 10^3$	$G_0^o \times 10^3$	a_0	$a_1 \times 10^3$	$a_2 \times 10^5$	$a_3 \times 10^8$	$a_4 \times 10^{11}$
Etanol	-234,95	-167,73	4,396	0,628	5,546	-7,024	2,685
Éter dietílico	-250,80	-120,70	4,612	37,492	-1,870	1,316	-0,698
Eteno	52,500	68,480	4,221	-8,782	5,795	-6,729	2,511
Água	-241,81	-228,42	4,395	-4,185	1,405	-1,564	0,632

A partir dos dados da tabela E1, pode-se calcular C_p^o / R para cada espécie e então obter G_i^o / R . Utilizando (E2) para calcular a energia de Gibbs padrão para cada reação.

APÊNDICE F: DADOS EXPERIMENTAIS

SB400c; vazão volumétrica de etanol: 0,03 mL/min; vazão volumétrica total: 80 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	1,790	0,570	1,785	0,318	99,682
250	21,373	0,421	20,950	1,969	98,019
275	52,591	2,823	49,706	5,368	94,513
300	75,615	11,230	64,169	14,852	84,863
325	84,589	30,010	54,034	35,478	63,879
350	90,308	62,712	26,425	69,442	29,261
400	100,000	98,345	0,000	98,345	0,000
SB400c; vazão volumétrica de etanol: 0,05 mL/min; vazão volumétrica total: 80 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	0,997	0,003	0,994	0,255	99,745
250	10,209	0,142	10,066	1,391	98,599
275	34,372	1,237	33,100	3,599	96,301
300	60,471	5,511	54,832	9,113	90,675
325	72,727	14,159	58,269	19,469	80,120
350	80,299	34,995	44,556	43,582	55,488
400	99,344	96,571	0,613	97,209	0,617
SB400c; vazão volumétrica etanol: 0,03 mL/min; vazão volumétrica total: 100 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	3,098	0,015	3,083	0,494	99,506
250	34,341	1,397	32,881	4,067	95,747
275	58,211	6,844	51,231	11,757	88,009
300	76,599	21,121	55,123	27,574	71,963
325	85,295	47,475	36,949	55,660	43,319
350	95,149	83,265	10,339	87,510	10,866
400	100,000	98,426	0,000	98,426	0,000
SB400c; vazão volumétrica etanol: 0,05 mL/min; vazão volumétrica total: 100 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	2,163	0,011	2,151	0,523	99,477
250	26,757	0,778	25,951	2,907	96,987
275	54,135	4,760	49,258	8,793	90,990
300	77,254	13,012	63,960	16,844	82,792
325	80,474	33,689	46,091	41,863	57,275
350	78,934	56,883	20,784	72,064	26,331
400	100,000	98,211	0,000	98,211	0,000

SB400c; vazão volumétrica etanol: 0,05 mL/min; vazão volumétrica total: 159,2 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão etanol	Produtividade		Rendimento	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	2,611	0,011	2,600	0,439	99,561
250	33,387	1,082	32,298	3,239	96,737
275	71,339	6,679	64,516	9,363	90,436
300	86,858	18,220	68,335	20,976	78,674
325	90,106	53,388	35,773	59,251	39,701
350	94,467	75,855	17,280	80,298	18,292
400	100,000	98,645	0,056	98,645	0,056

SB400c; vazão volumétrica etanol: 0,1mL/min; Vazão volumétrica total: 100 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	0,409	0,000	0,409	0,000	100,000
250	8,179	0,103	8,076	1,261	98,731
275	25,820	0,938	24,851	3,631	96,250
300	47,805	4,222	43,455	8,831	90,901
325	62,919	9,773	52,891	15,532	84,063
350	71,619	19,681	51,418	27,481	71,795
400	81,046	55,028	24,542	67,897	30,281

SB400c; vazão volumétrica de éter: 0,1 mL/min; Vazão volumétrica total: 100 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão éter (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Etanol	Eteno	Etanol
200	0,014	0,014	0,000	100,000	0,000
250	0,255	0,254	0,000	99,494	0,000
275	1,265	0,858	0,393	67,818	31,057
300	4,125	2,522	1,557	61,139	37,735
325	10,135	6,385	3,599	63,005	35,512
350	19,926	12,645	6,940	63,459	34,828
400	49,713	36,628	11,944	73,679	24,026

SB400c; vazão volumétrica de éter: 0,08 mL/min; Vazão volumétrica total: 80 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão éter (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Etanol	Eteno	Etanol
200	0,278	0,018	0,260	6,572	93,428
250	1,029	0,440	0,587	42,750	57,060
275	2,438	1,398	1,022	57,334	41,933
300	7,735	4,593	3,049	59,384	39,417
325	15,571	9,608	5,737	61,704	36,845
350	27,228	18,266	8,465	67,085	31,091
400	87,009	79,110	5,232	90,922	6,013

SB600c; vazão volumétrica etanol: 0,03 mL/min; vazão volumétrica total: 80 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter

200	1,132	0,002	1,130	0,207	99,793
250	13,226	0,194	13,006	1,467	98,330
275	30,660	1,364	29,263	4,448	95,444
300	58,333	6,811	51,378	11,677	88,077
325	77,071	22,975	53,655	29,810	69,617
350	80,802	51,270	28,497	63,451	35,268
400	100,000	98,256	0,000	98,256	0,000

SB600c; vazão volumétrica etanol: 0,05 mL/min; vazão volumétrica total: 80 mL/min

Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	1,030	0,002	1,028	0,233	99,767
250	13,693	0,321	13,356	2,344	97,539
275	26,072	1,837	24,186	7,048	92,765
300	50,331	8,761	41,388	17,406	82,231
325	68,636	21,678	46,467	31,585	67,700
350	75,618	39,643	35,065	52,425	46,371
400	98,486	94,619	1,713	96,074	1,739

SB600c; vazão volumétrica etanol: 0,03 mL/min; vazão volumétrica total: 100 mL/min

Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	2,238	0,007	2,181	0,292	97,440
250	25,762	0,745	24,991	2,893	97,006
275	50,616	5,251	45,226	10,375	89,352
300	69,918	17,716	51,860	25,339	74,174
325	83,738	41,414	41,490	49,457	49,548
350	87,779	82,460	3,576	93,940	4,073
400	100,000	98,371	0,000	98,371	0,000

SB600c; vazão volumétrica etanol: 0,05 mL/min; vazão volumétrica total: 100 mL/min

Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	1,529	0,003	1,526	0,211	99,789
250	18,173	0,506	17,663	2,787	97,193
275	39,150	3,181	35,893	8,124	91,681
300	61,143	10,389	50,527	16,991	82,638
325	70,375	24,334	45,504	34,578	64,659
350	81,052	53,114	26,748	65,531	33,001
400	100,000	97,834	0,027	97,834	0,027

SB600c; vazão volumétrica etanol: 0,05 mL/min; vazão volumétrica total: 159,2 mL/min

Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	1,955	0,006	1,950	0,283	99,717
250	22,259	0,760	21,493	3,416	96,557
275	46,876	4,949	41,797	10,557	89,165
300	71,029	17,352	53,348	24,429	75,108
325	82,554	42,139	39,544	51,044	47,901
350	93,361	78,940	12,838	84,553	13,751

400	100,000	91,735	0,000	91,735	0,000
SB600c; vazão volumétrica etano: 0,1mL/min; vazão volumétrica total: 100 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	0,693	0,002	0,691	0,287	99,713
250	7,565	0,131	7,408	1,738	97,925
275	21,831	1,070	20,728	4,901	94,949
300	41,190	4,570	36,486	11,096	88,579
325	57,972	13,084	44,548	22,569	76,844
350	66,511	26,355	39,456	39,625	59,322
400	82,778	71,336	9,706	86,178	11,726
SB600c; vazão volumétrica de éter: 0,1 mL/min; vazão volumétrica total: 100 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão éter (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Etanol	Eteno	Etanol
200	0,008	0,008	0,000	100,000	0,000
250	0,290	0,289	0,000	99,616	0,000
275	1,869	1,309	0,541	70,008	28,913
300	6,025	3,942	2,013	65,428	33,417
325	14,645	10,078	4,322	68,818	29,515
350	31,120	22,529	7,924	72,393	25,463
400	78,843	68,978	7,872	87,488	9,984
SB600c; vazão volumétrica de éter: 0,08 mL/min; vazão volumétrica total: 80 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão éter (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Etanol	Eteno	Etanol
200	0,071	0,071	0,000	100,000	0,000
250	0,552	0,286	0,265	51,732	48,009
275	3,340	1,927	1,374	57,679	41,120
300	5,659	3,243	2,349	57,297	41,508
325	11,709	7,062	4,471	60,313	38,186
350	39,381	29,271	9,258	74,327	23,509
400	83,424	68,738	12,227	82,396	14,657

SB800c; vazão volumétrica etanol: 0,03 mL/min; vazão volumétrica total: 80 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	1,076	0,002	1,074	0,192	99,808
250	10,673	0,164	10,508	1,536	98,453
275	26,237	1,104	25,089	4,207	95,625
300	51,480	5,179	46,170	10,061	89,685
325	61,029	24,701	35,853	40,474	58,748
350	77,202	55,060	20,974	71,319	27,168
400	100,000	97,943	0,000	97,943	0,000
SB800c; vazão volumétrica etano: 0,05 mL/min; vazão volumétrica total: 80 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter

200	0,368	0,001	0,368	0,142	99,858
250	4,185	0,039	4,132	0,944	98,751
275	10,956	0,279	10,657	2,545	97,271
300	21,719	1,340	20,339	6,168	93,643
325	43,248	5,692	37,410	13,160	86,501
350	63,843	15,861	47,608	24,844	74,570
400	78,335	52,271	24,894	66,727	31,778

SB800c; vazão volumétrica etanol: 0,03 mL/min; vazão volumétrica total: 100 mL/min

Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	0,768	0,000		0,000	100,000
250	7,280	0,189	7,092	2,592	97,408
275	17,268	1,086	16,151	6,287	93,535
300	34,198	4,931	29,114	14,420	85,135
325	57,903	17,905	39,607	30,922	68,404
350	70,937	39,243	30,840	55,321	43,476
400	99,886	97,461	0,435	97,572	0,436

SB800c; vazão volumétrica etanol: 0,05 mL/min; vazão volumétrica total: 100 mL/min

Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	0,604	0,001	0,602	0,207	99,793
250	6,206	0,094	6,111	1,518	98,471
275	15,601	0,667	14,910	4,276	95,572
300	32,739	3,401	29,243	10,388	89,323
325	53,868	10,667	42,926	19,803	79,688
350	63,289	25,144	37,496	39,729	59,245
400	91,473	78,097	11,380	85,378	12,441

SB800c; vazão volumétrica etanol: 0,05 mL/min; vazão volumétrica total: 159,2 mL/min

Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	1,057	0,000	1,057	0,000	100,000
250	14,883	0,357	14,525	2,401	97,599
275	29,365	1,720	27,633	5,857	94,101
300	59,672	8,586	50,897	14,388	85,294
325	81,859	29,767	51,892	36,363	63,391
350	89,389	57,484	30,718	64,307	34,364
400	100,000	98,226	0,000	98,226	0,000

SB800c; vazão volumétrica etanol: 0,1 mL/min; vazão volumétrica total: 100 mL/min

Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	0,269	0,000	0,269	0,000	100,000
250	3,536	0,035	3,500	0,995	99,005
275	9,655	0,275	9,347	2,845	96,809
300	20,657	1,417	19,191	6,861	92,905
325	40,125	5,292	34,666	13,189	86,396
350	55,520	12,794	42,355	23,043	76,288

400	71,385	40,447	29,811	56,661	41,761
SB800c; vazão volumétrica de éter: 0,1 mL/min; vazão volumétrica total: 100 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão éter (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Etanol	Eteno	Etanol
200	0,007	0,007	0,000	100,000	0,000
250	0,123	0,123	0,000	99,511	0,000
275	0,683	0,447	0,227	65,549	33,288
300	2,455	1,536	0,896	62,581	36,505
325	6,569	4,134	2,344	62,933	35,674
350	13,960	8,986	4,748	64,369	34,010
400	40,134	29,463	9,830	73,412	24,494
SB800c; vazão volumétrica de éter: 0,08 mL/min; vazão volumétrica total: 80 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão éter (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Etanol	Eteno	Etanol
200	0,018	0,018	0,000	100,000	0,000
250	0,504	0,241	0,263	47,714	52,065
275	1,476	0,951	0,496	64,440	33,579
300	3,361	1,973	1,355	58,685	40,320
325	26,497	20,712	5,252	78,168	19,823
350	33,290	25,870	6,717	77,711	20,178
400	71,386	60,479	9,561	84,721	13,393

BT400c; vazão volumétrica de etanol: 0,1 mL/min; vazão volumétrica total: 100 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	0,362	0,003	0,331	0,815	91,398
250	5,780	0,074	5,683	1,289	98,314
275	16,278	0,610	15,639	3,750	96,077
300	29,372	2,848	26,468	9,696	90,111
325	41,720	7,226	34,344	17,319	82,316
350	52,172	13,558	38,310	25,986	73,429
400	72,570	36,279	35,389	49,992	48,766
BT600c; vazão volumétrica de etanol: 0,1 mL/min; vazão volumétrica total: 100 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	0,636	0,002	0,617	0,346	97,110
250	13,233	0,181	13,032	1,370	98,487
275	33,598	1,482	32,077	4,409	95,473
300	53,225	6,033	47,045	11,335	88,389
325	69,086	16,078	52,714	23,272	76,303
350	75,751	32,711	42,325	43,182	55,874
400	98,320	95,698	0,588	97,333	0,598
BT800c; vazão volumétrica de etanol: 0,1 mL/min; vazão volumétrica total: 100 mL/min					
Temperatura (°C)	Conversão etanol	Produtividade		Rendimento	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter

200	0,190	0,000	0,169	0,000	88,938
250	2,039	0,028	1,992	1,357	97,696
275	6,138	0,229	5,890	3,732	95,969
300	12,908	1,200	11,662	9,294	90,344
325	24,870	4,386	20,373	17,634	81,916
350	36,881	9,379	27,253	25,430	73,894
400	59,716	28,719	30,179	48,093	50,538

BT400c; vazão volumétrica de etanol: 0,05 mL/min; vazão volumétrica total: 100 mL/min

Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	1,130	0,003	1,127	0,278	99,722
250	10,415	0,153	10,249	1,473	98,407
275	23,340	1,216	22,088	5,210	94,637
300	36,868	5,055	31,727	13,710	86,054
325	53,702	13,196	40,243	24,572	74,937
350	67,615	27,243	39,817	40,291	58,888
400	84,334	64,030	19,054	75,924	22,593

BT600c; vazão volumétrica de etanol: 0,05 mL/min; vazão volumétrica total: 100 mL/min

Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	0,913	0,000	0,913	0,913	100,000
250	15,790	0,333	15,457	15,457	97,893
275	32,824	2,462	30,312	30,312	92,345
300	53,434	8,791	44,473	44,473	83,230
325	62,374	23,208	38,729	38,729	62,091
350	72,389	41,571	30,025	30,025	41,478
400	93,535	88,603	3,593	3,593	3,842

BT800c; vazão volumétrica de etanol: 0,05 mL/min; vazão volumétrica total: 100 mL/min

Temperatura (°C)	Conversão etanol (%)	Produtividade (%)		Rendimento (%)	
		Eteno	Éter	Eteno	Éter
200	0,362	0,000	0,362	0,000	100,000
250	4,072	0,083	3,988	2,045	97,955
275	10,687	0,663	10,000	6,203	93,574
300	17,763	2,851	14,836	16,053	83,523
325	30,167	8,597	21,374	28,498	70,853
350	46,855	18,272	28,163	38,996	60,107
400	69,886	45,617	23,152	65,273	33,129

APÊNDICE G: RESULTADOS – VALORES OBSERVADOS VERSUS VALORES PREDITOS

MODELO 1:

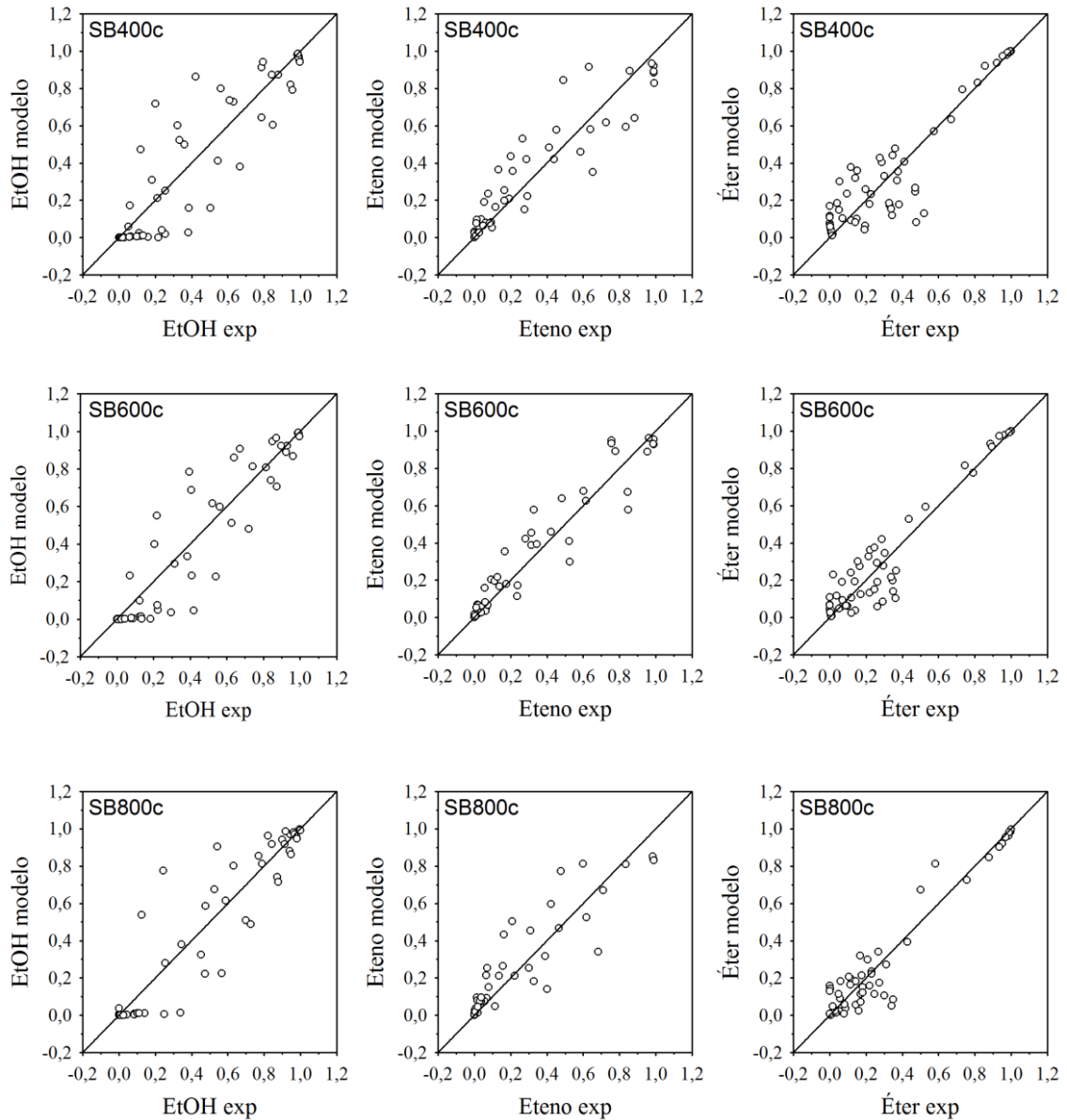


Figura G1: Gráficos valores observados versus valores preditos para o Modelo 1.

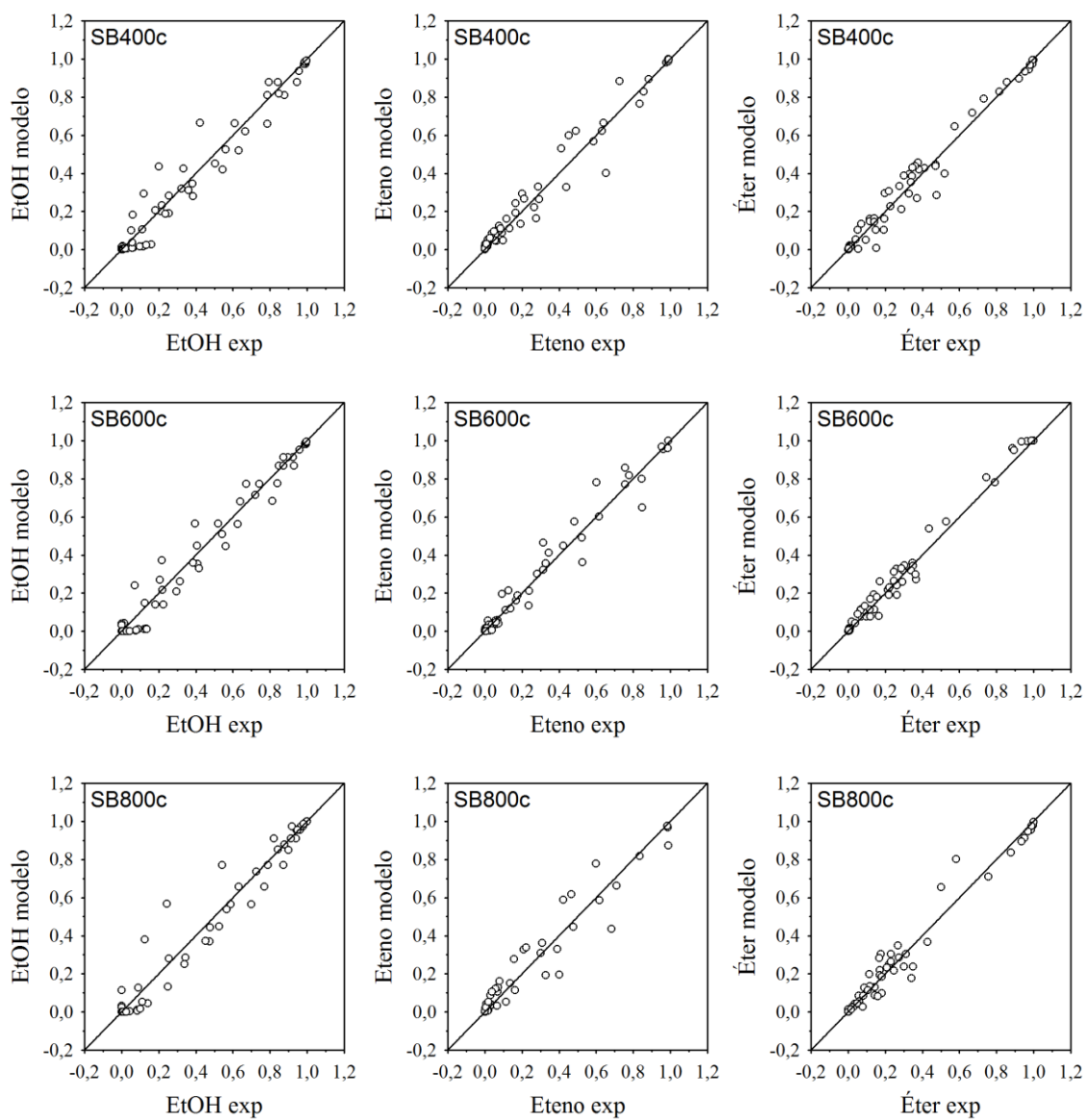
MODELO 2:

Figura G2: Gráficos valores observados versus valores preditos para o Modelo 2 com todos os parâmetros.

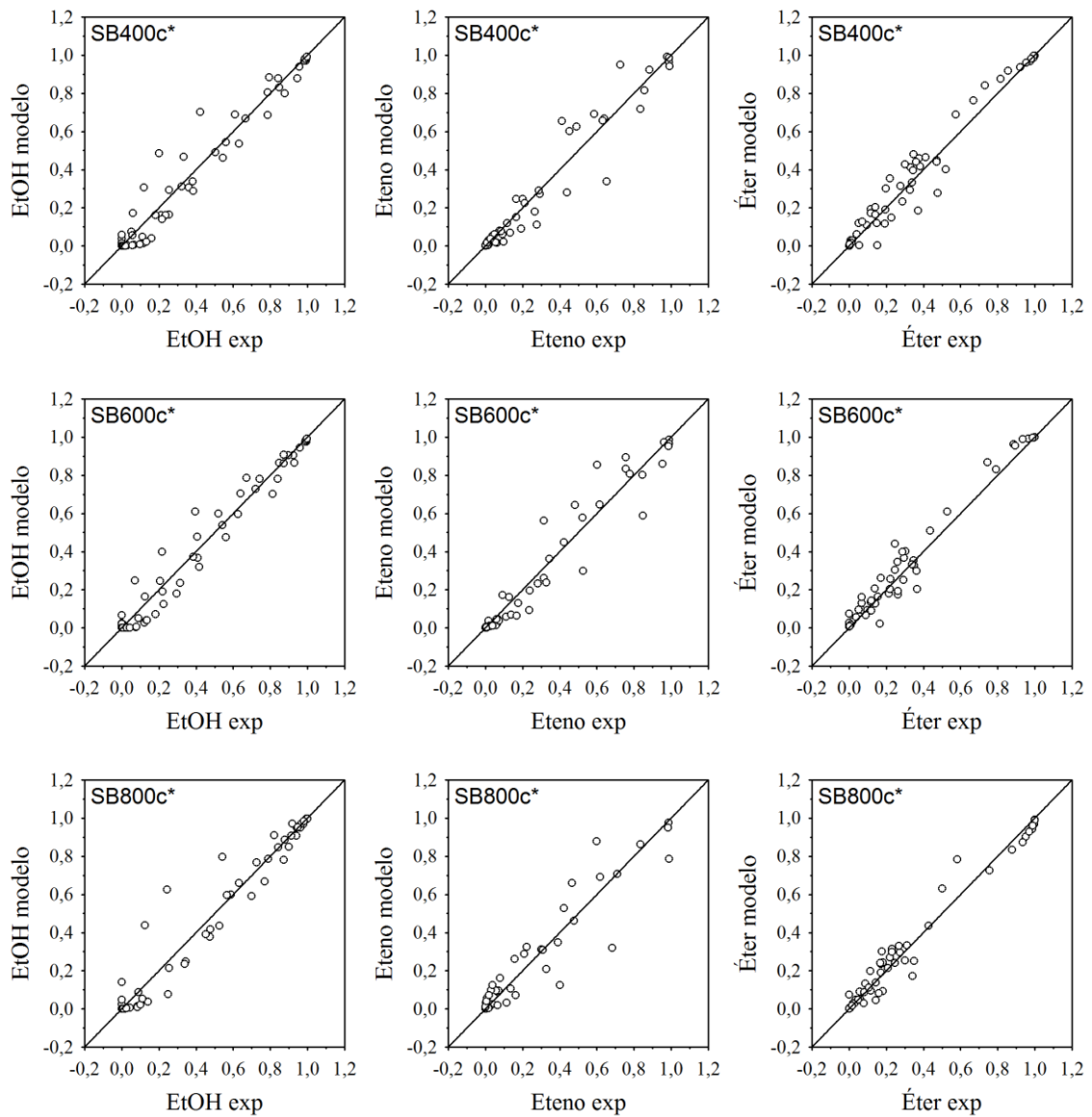
MODELO 2: sem o parâmetro de adsorção do eteno, K_{eteno} 

Figura G3: Gráficos valores observados versus valores preditos para o Modelo 2 com a retirada do parâmetro K_{eteno} .

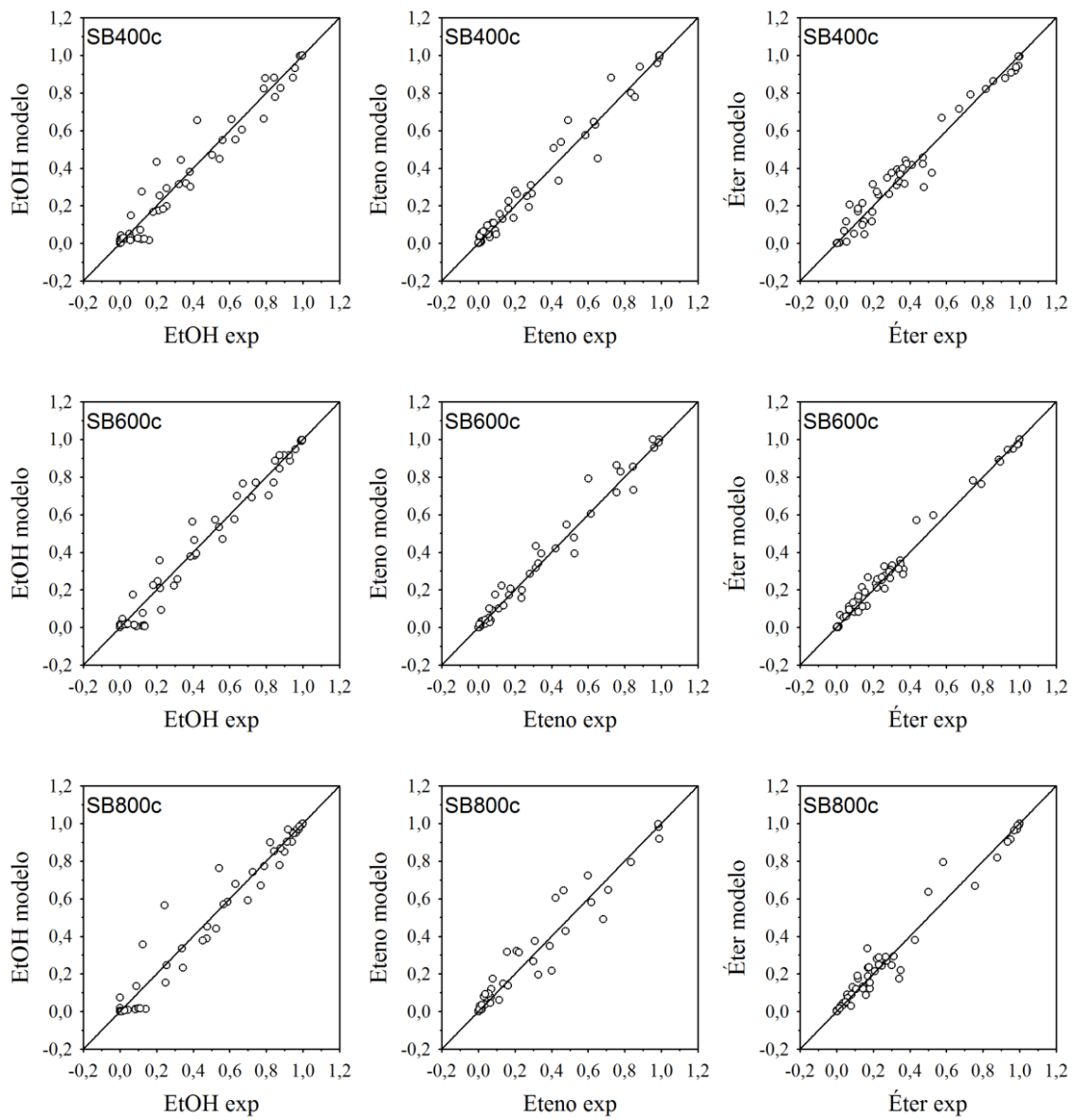
MODELO 3:

Figura G4: Gráficos valores observados versus valores preditos para o Modelo 3 com todos os parâmetros

MODELO 3: sem o parâmetro de adsorção do eteno, K_{eteno} .

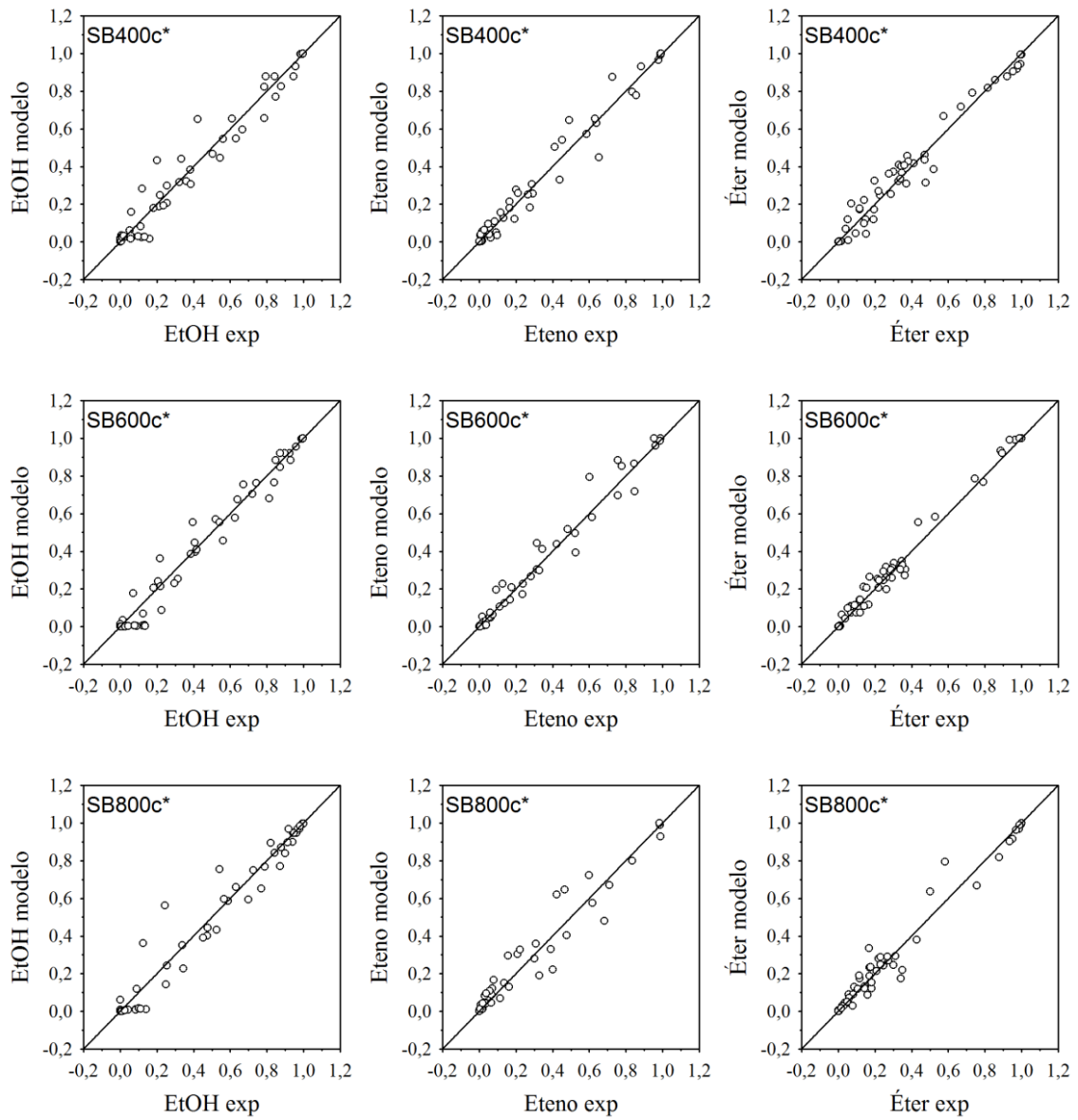


Figura G5: Gráficos valores observados versus valores preditos para o Modelo 3 sem o parâmetro K_{eteno} .

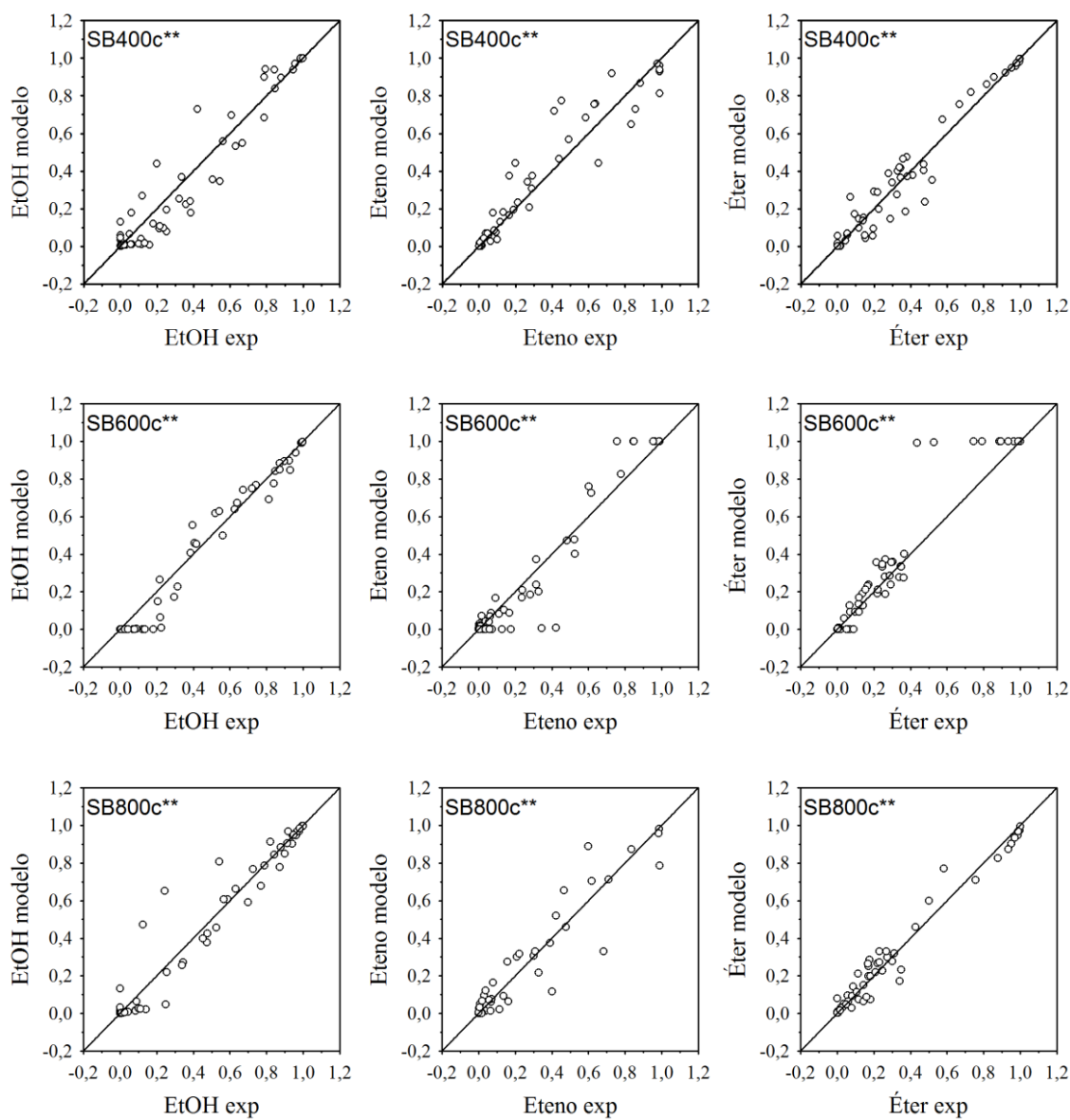
MODELO 3: sem o parâmetro de adsorção K_{eteno} e $K_{\text{H}_2\text{O}}$ 

Figura G6: Gráficos valores observados versus valores preditos para o Modelo 3 sem os parâmetros K_{eteno} e $K_{\text{H}_2\text{O}}$.

APÊNDICE H: RESULTADOS – AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS – MODELO 2 e 3

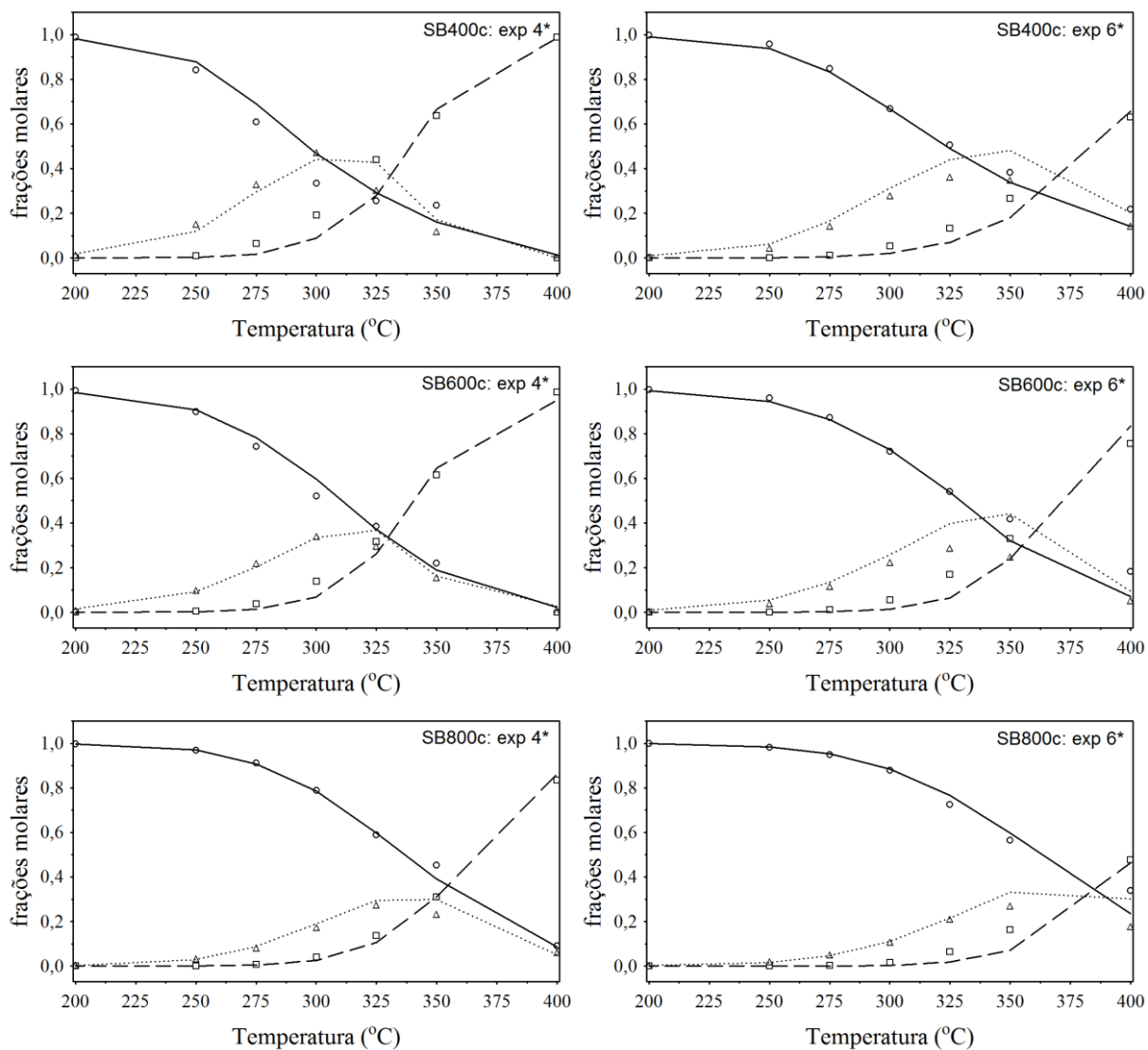


Figura H1: Ajustes dos dados experimentais com o Modelo 2 com a retirada do parâmetro K_{eteno} . Os símbolos representam os dados experimentais: (○) etanol; (□) eteno e (Δ) éter. As linhas são retas que unem as previsões do modelo: linha cheia: etanol; linha tracejada: eteno; linha pontilhada: éter dietílico.

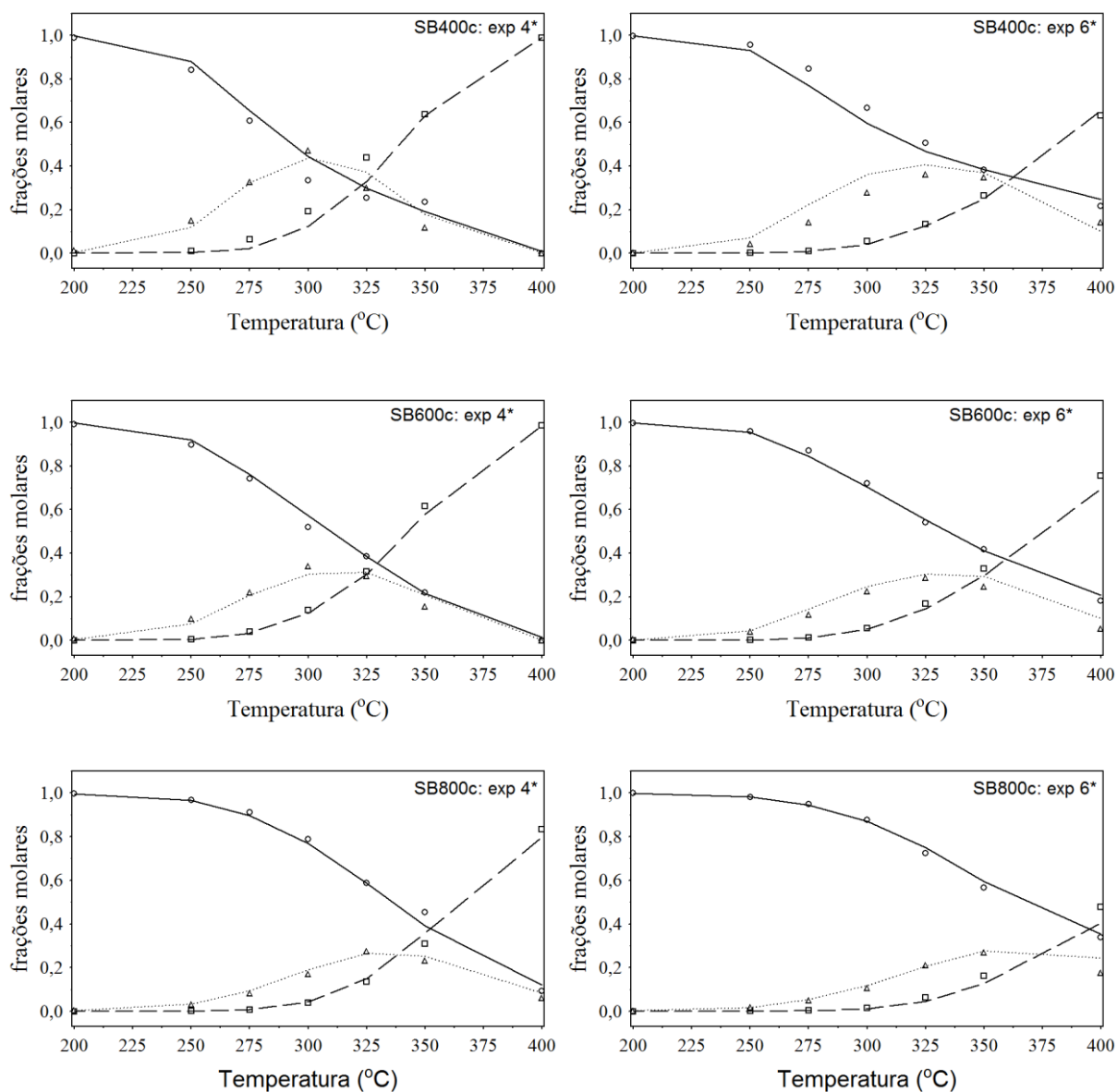


Figura H2: Ajustes dos dados experimentais com o Modelo 3 com a retirada do parâmetro K_{eteno} . Os símbolos representam os dados experimentais: (○) etanol; (□) eteno e (Δ) éter. As linhas são retas que unem as previsões do modelo: linha cheia: etanol; linha tracejada: eteno; linha pontilhada: éter dietílico.

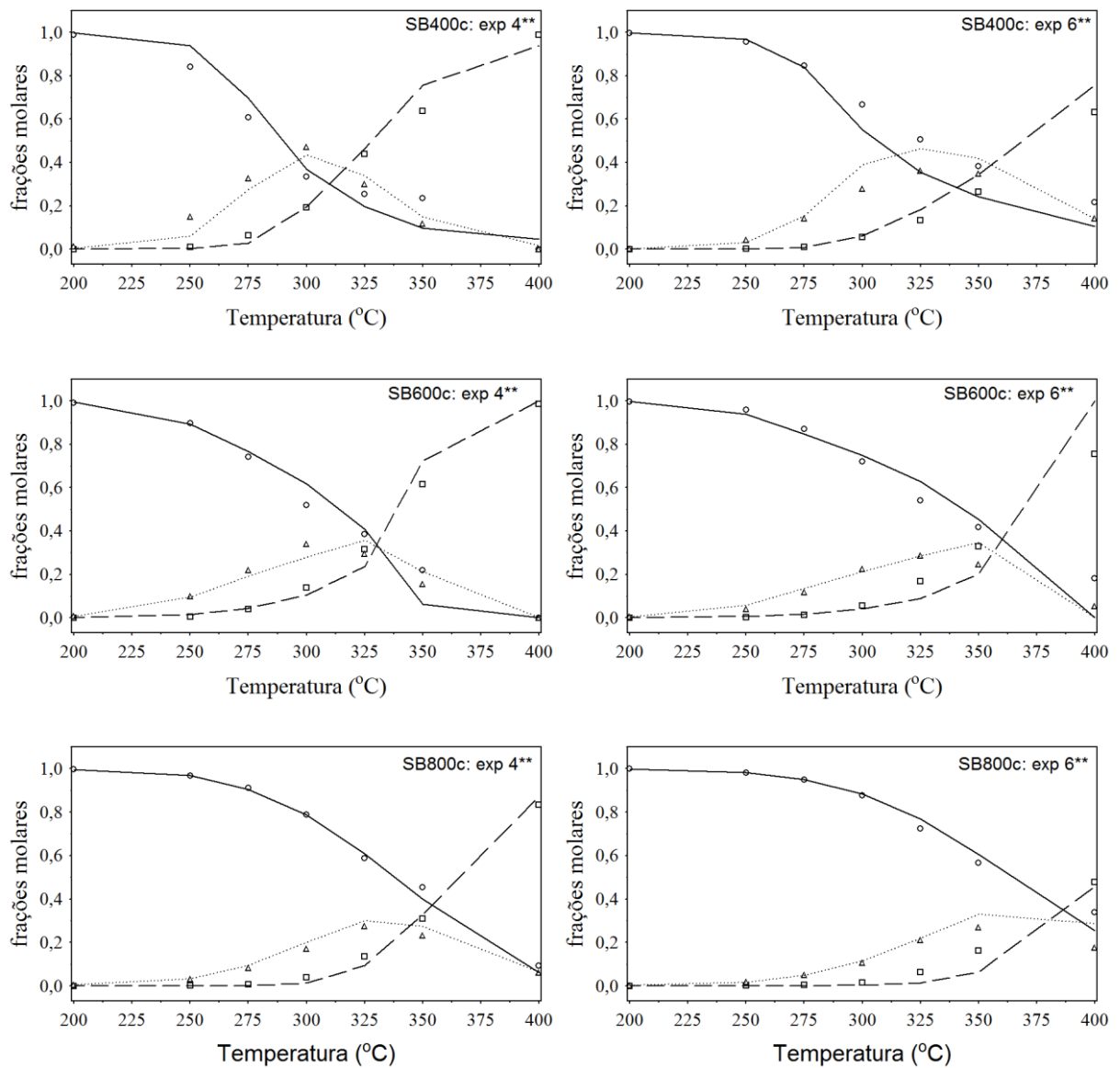


Figura H3: Ajustes dos dados experimentais com o Modelo 2 com a retirada dos parâmetros K_{eteno} e $K_{\text{H}_2\text{O}}$. Os símbolos representam os dados experimentais: (○) etanol; (□) eteno e (Δ) éter. As linhas são retas que unem as previsões do modelo: linha cheia: etanol; linha tracejada: eteno; linha pontilhada: éter dietílico.

APÊNDICE I: RESULTADOS – AJUSTE DOS DADOS EXPERIMENTAIS PARA ÉTER – MODELOS 1, 2 e 3

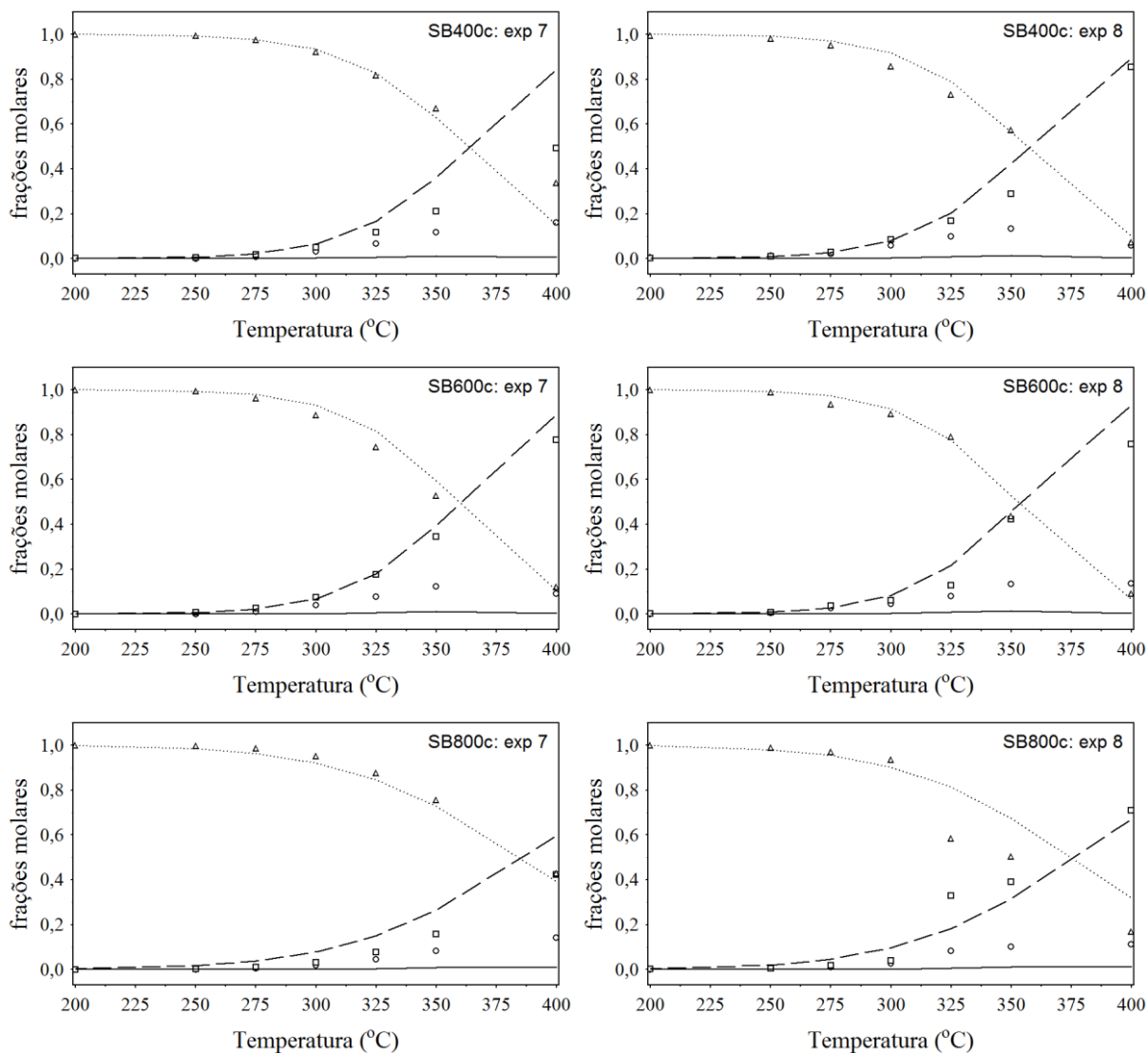


Figura II: Ajustes dos dados experimentais para o Modelo 1. Os símbolos representam os dados experimentais: (○) etanol; (□) eteno e (Δ) éter. As linhas são retas que unem as predições do modelo: linha cheia: etanol; linha tracejada: eteno; linha pontilhada: éter dietílico.

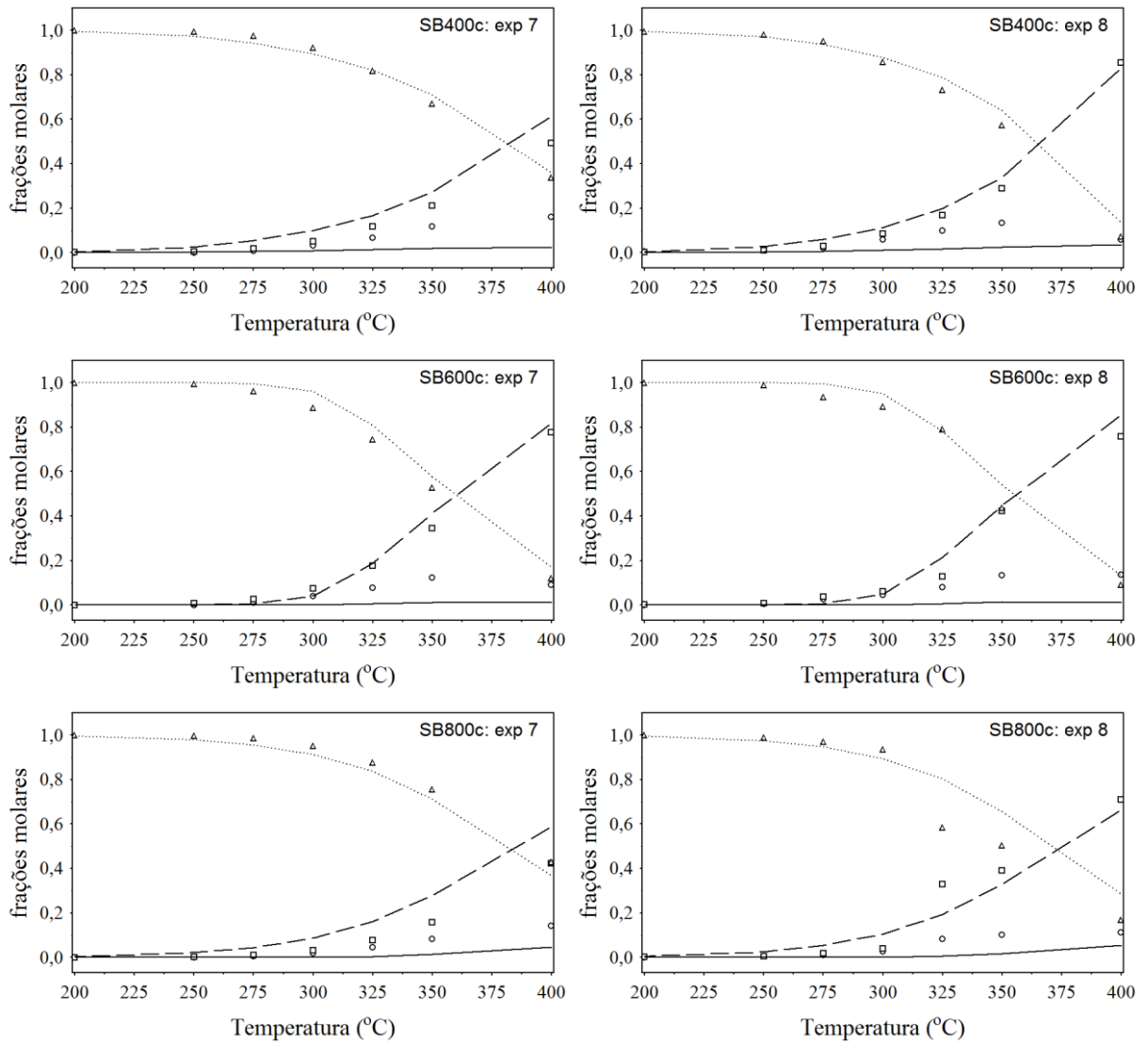


Figura I2: Ajustes dos dados experimentais do Modelo 2. Os símbolos representam os dados experimentais: (○) etanol; (□) eteno e (Δ) éter. As linhas são retas que unem as predições do modelo: linha cheia: etanol; linha tracejada: eteno; linha pontilhada: éter dietílico.

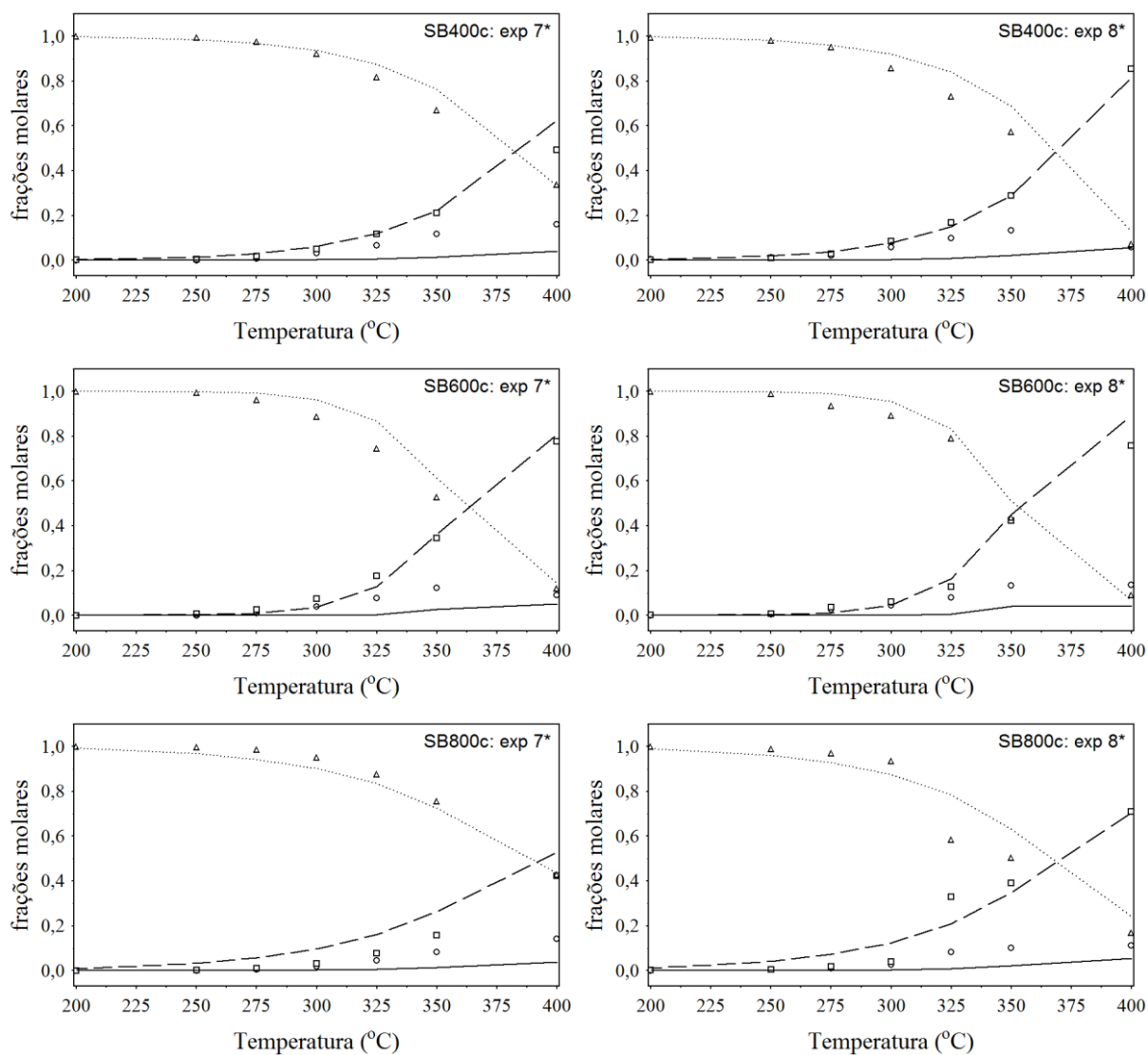


Figura I3: Ajustes dos dados experimentais com o Modelo 2 com a retirada do parâmetro K_{eteno} . Os símbolos representam os dados experimentais: (○) etanol; (□) eteno e (Δ) éter. As linhas são retas que unem as predições do modelo: linha cheia: etanol; linha tracejada: eteno; linha pontilhada: éter dietílico.

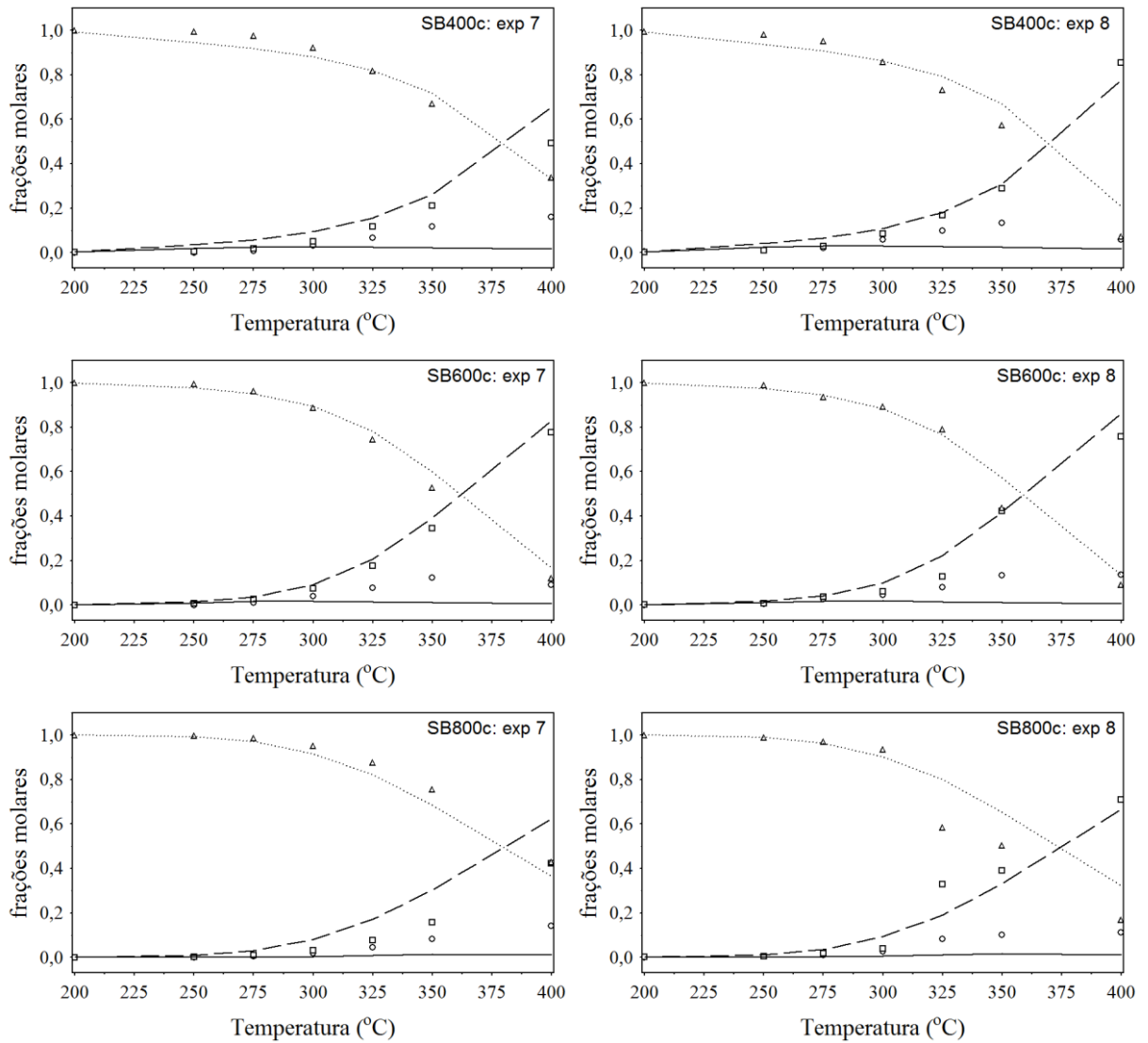


Figura I4: Ajustes dos dados experimentais com o Modelo 3. Os símbolos representam os dados experimentais: (○) etanol; (□) eteno e (Δ) éter. As linhas são retas que unem as predições do modelo: linha cheia: etanol; linha tracejada: eteno; linha pontilhada: éter dietílico.

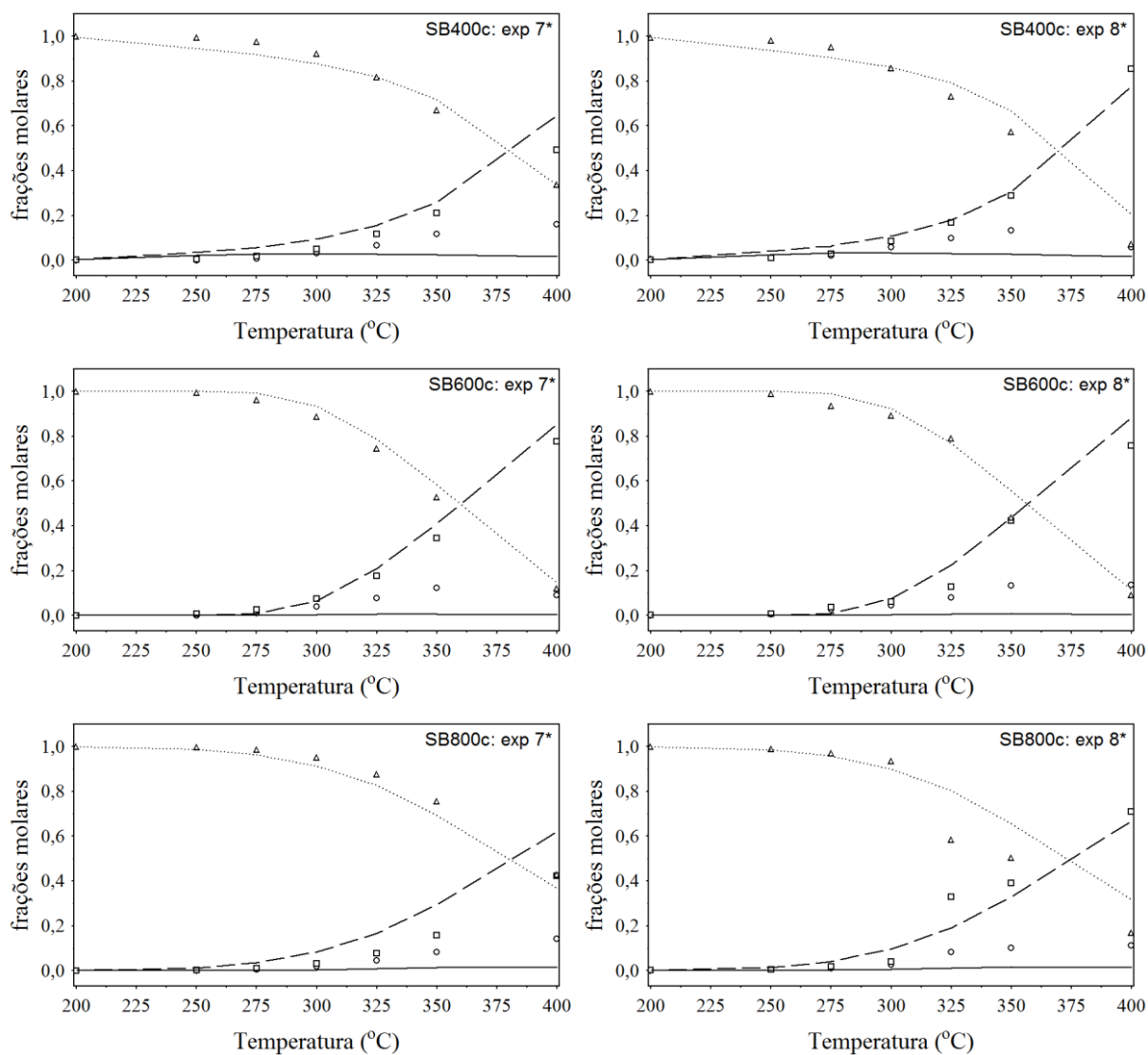


Figura I5: Ajustes dos dados experimentais com o Modelo 3 com a retirada do parâmetro K_{eteno} . Os símbolos representam os dados experimentais: (\circ) etanol; (\square) eteno e (Δ) éter. As linhas são retas que unem as predições do modelo: linha cheia: etanol; linha tracejada: eteno; linha pontilhada: éter dietílico.

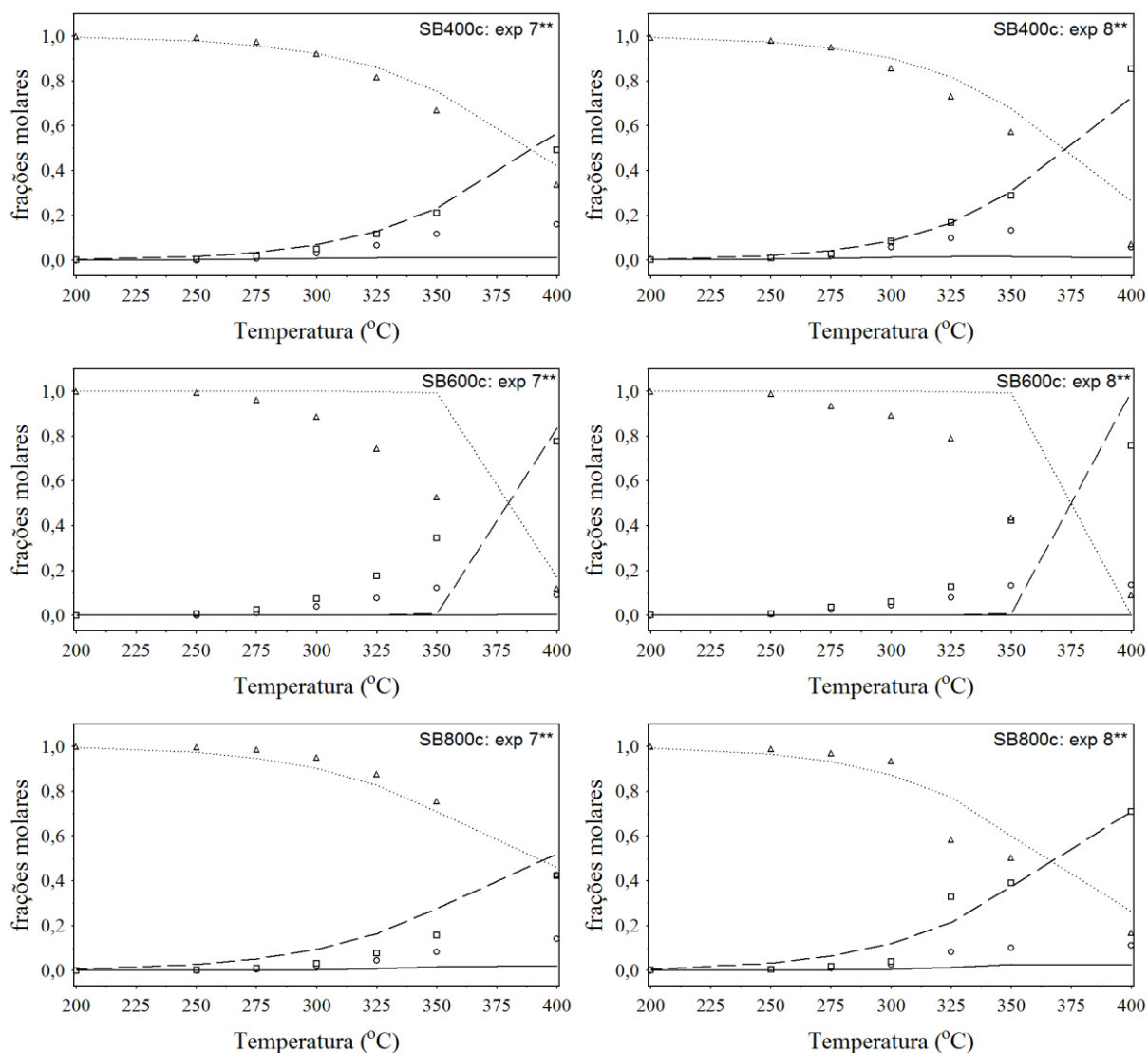


Figura I6: Ajustes dos dados experimentais com o Modelo 3 com a retirada dos parâmetros K_{eteno} e $K_{\text{H}_2\text{O}}$. Os símbolos representam os dados experimentais: (○) etanol; (□) eteno e (Δ) éter. As linhas são retas que unem as predições do modelo: linha cheia: etanol; linha tracejada: eteno; linha pontilhada: éter dietílico.

Quanto às reações de desidratação de dietil éter, tem-se um comportamento similar para os três modelos completos (com todos os parâmetros) e para os modelos com a retirada de K_{eteno} . O Modelo 3 com todos os parâmetros e sem K_{eteno} , cujas funções objetivos apresentaram valores próximos, possuem ajustes similares. Já, a retirada de K_{eteno} e $K_{\text{H}_2\text{O}}$ não

se mostrou conveniente para SB600c. Essa simulação de SB600c foi repetida, mas manteve o perfil da figura I6.

Além disso, há um bom ajuste tanto para os dados experimentais de éter e eteno. Já, não foi possível ajustar os dados experimentais do etanol em nenhum dos modelos. A formação de etanol foi pequena e o modelo previu uma concentração ainda menor. Para os modelos considerados tem-se éter formando duas moléculas, uma de eteno e uma de água. Alguns trabalhos sugerem éter desidratando em eteno e etanol (SOLOMON *et al.*, 1967). Logo, deveriam ser testados modelos provenientes de um conjunto de reações diferentes. Outra questão é a possibilidade do etanol em baixa concentração estar rapidamente desidratando em eteno. Portanto, a reação de desidratação do dietil éter requer um estudo mais aprofundado.