

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS Faculdade de Engenharia Química

NATÁLIA MAIRA BRAGA OLIVEIRA

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE ACOPLAMENTO ENTRE METANOL E ETANOL COM USO DE CATALISADORES METÁLICOS SUPORTADOS EM ZEÓLITA X

Campinas - SP 2016



NATÁLIA MAIRA BRAGA OLIVEIRA

ESTUDO CINÉTICO DA REAÇÃO DE ACOPLAMENTO ENTRE METANOL E ETANOL COM USO DE CATALISADORES METÁLICOS SUPORTADOS EM ZEÓLITA X

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutora em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. GUSTAVO PAIM VALENÇA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELA ALUNA NATÁLIA MAIRA BRAGA OLIVEIRA E ORIENTADA PELO PROF. DR. GUSTAVO PAIM VALENÇA.

> Campinas - SP 2016

Agência(s) de fomento e n°(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8

Ficha catalográfica Universidade Estadual de Campinas Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

Oliveira, Natália Maira Braga, 1987-

OL4e Estudo cinético da reação de acoplamento entre metanol e etanol com uso de catalisadores metálicos suportados em zeólita X / Natália Maira Braga Oliveira. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Gustavo Paim Valença.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Acoplamento C-C. 2. Catálise. 3. Cinética. 4. Zeólitas. 5. 1-Propanol. I. Valença, Gustavo Paim, 1960-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Kinetic study of the coupling reaction between methanol and ethanol with the use of metallic catalysts supported on zeolite X Palavras-chave em inglês: C-C coupling Catalysis Kinetic Zeolites

1-Propanol **Área de concentração:** Engenharia de Processos **Titulação:** Doutora em Engenharia Química **Banca examinadora:** Gustavo Paim Valença [Orientador] Gustavo Doubek Raphael Soeiro Suppino João Batista Oliveira dos Santos Márcio Henrique dos Santos Andrade **Data de defesa:** 29-08-2016 **Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química Tese de Doutorado defendida por Natália Maira Braga Oliveira e aprovada em 29 de agosto de 2016 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Professor Dr. Gustavo Paim Valença – FEQ/Unicamp

Professor Dr. Gustavo Doubek – FEQ/Unicamp

Professor Dr. Raphael Soeiro Suppino – FEQ/Unicamp

Professor Dr. João Batista Oliveira dos Santos – UFSCAR

Professor Dr. Márcio Henrique dos Santos Andrade – BRASKEM

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Dedico este trabalho a meus pais, José Ernane e Teresinha, meus exemplos. Com eles aprendi que a luta é lei da vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por inspirar minha vontade, não permitindo que ela se debilitasse ao longo desta etapa de trabalho intenso e de muita dedicação.

A meus pais e a meu irmão, Eduardo, agradeço pelo amor oferecido, sem cobrar nada em troca, e pela confiança. Vocês nunca desacreditaram que eu fosse capaz de cumprir este desafio. Sou grata a Deus por ter nascido junto a vocês, por vocês terem vindo ao mundo para ser minha família.

Ao Marcelo, agradeço pela lealdade. Neste período, você foi a expressão fiel da palavra "companheirismo": acompanhou-me nas idas ao laboratório em fins de semanas e madrugadas, suportou os momentos de descontentamento, mas também esteve presente nas horas mais felizes.

Aos mestres que tive ao longo de minha trajetória acadêmica, agradeço pelos ensinamentos que me transmitiram. Aprendi com seus exemplos a amar minha profissão. Agradeço em especial ao professor Gustavo, pela oportunidade de realizar o sonho de estudar na Unicamp.

Aos colegas de laboratório, agradeço pelo aprendizado que compartilhamos, não só profissional. Ao longo do período, aprendi que conviver bem com vocês era mais importante que a conquista do título. William, obrigada por me ensinar pacientemente a operar a máquina chamada LEPAC. E àqueles colegas especiais que se tornaram grandes amigos, fazendo com que a jornada fosse mais leve e agradável, sou grata por tê-los encontrado.

Minha gratidão aos funcionários da FEQ, que na atribuição de suas funções colaboraram com aspectos práticos, necessários para a manutenção do laboratório e para a realização da pesquisa. Destaco a contribuição dos funcionários do LRAC, que realizaram competentemente algumas das análises físico-químicas de que precisei. Agradeço também aos funcionários da Vidraria da Física, que muitas vezes me "socorreram" com presteza.

Por último, e não menos importante, expresso minha eterna gratidão a meus amigos. Aos de perto e aos de longe que se fizeram presentes, sou grata por compartilharem comigo muitos momentos felizes, que são alento para minha vida. Seria arriscado tentar nomeá-los, mas saibam que vocês estão gravados em minhas mais belas recordações.

"Há um estímulo grandioso que move a vida humana. Esse estímulo é seu fim, é sua meta, é o todo; esse estímulo é o que a incita continuamente à busca do saber, do conhecimento.

O saber é a razão de ser do homem na terra, a primeira e a última de suas tarefas."

(Carlos Bernardo González Pecotche)

RESUMO

A reação de acoplamento entre metanol e etanol, também conhecida como reação de Guerbet, é uma rota alternativa para produção de álcoois superiores, com três ou mais átomos de carbono por molécula. No presente trabalho, catalisadores de lítio, sódio, magnésio, potássio, cálcio e fósforo suportados em zeólita X foram utilizados para estudo dessa reação. Os catalisadores foram preparados através da impregnação de sais precursores dos metais no suporte, sendo de 5 % em massa o valor nominal do teor metálico, exceto para o catalisador de Li, para o qual usou-se 1 %. Os materiais foram secos, calcinados e caracterizados através de difração de raios X (XRD), fisissorção de nitrogênio, fluorescência de raios X (XRF), dessorção a temperatura programada de amônia (TPD – NH₃) e de gás carbônico (TPD – CO₂). Depois de calcinados, os catalisadores foram pré-tratados in situ a 823 K com ar sintético e em seguida com nitrogênio, e então testados na reação de acoplamento em temperaturas entre 573 e 623 K. O gás reagente, composto pelo gás de arraste (N_2) e pelos álcoois primários, teve razão molar metanol/etanol igual a 5, 10 e 20. Os gases na saída do reator foram analisados online por cromatografia gasosa (GC). Foram obtidos como produtos da reação, álcoois superiores, éteres, alcanos, alcenos e aldeídos com até cinco átomos de carbono em suas moléculas. Dentre os sólidos testados, nas condições reacionais avaliadas, o 5 % Na/X foi mais seletivo a 1-propanol e a álcoois superiores em geral, o que pode ser atribuído ao predomínio em sua estrutura de sítios básicos de média força em relação aos fracos e de sítios ácidos fracos em relação aos de média força. Os parâmetros cinéticos calculados para a reação de acoplamento com uso de 5 % Na/X foram energia de ativação aparente de 98,8 kJ mol⁻¹ e ordens de reação iguais a 0,48 em relação ao etanol e 0,10 em relação ao metanol. Um mecanismo para a reação parcial de formação de 1-propanol foi proposto, considerando como etapa controladora a reação na superfície entre formaldeído e acetaldeído, a partir do qual determinou-se uma equação da taxa de giro que descreveu os resultados experimentais obtidos para 5 % Na/X.

Palavras-chave: acoplamento de álcoois, zeólita X, 1-propanol, cinética química.

ABSTRACT

The coupling reaction between methanol and ethanol, also known as Guerbet reaction, is a promising alternative route to the production of higher alcohols, with three or more carbon atoms per molecule. In the present work, catalysts of lithium, sodium, magnesium, potassium, calcium and phosphorus supported on zeolite X were used to study this reaction. The catalysts were prepared by impregnating precursor salts of the metals on the support, being 5 %wt the nominal value of metallic content, except for the lithium catalyst, for which was used 1 %wt. The materials were dried, calcined and characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption, X-ray fluorescence (XRF), temperature programmed desorption of ammonia (TPD - NH₃) and carbon dioxide (TPD - CO₂). After calcination, the catalysts were pre-treated in situ at 823 K using synthetic air and after nitrogen, and then they were tested in the coupling reaction at temperatures between 573 and 623 K. The reactant gas, composed by carrier gas (N₂) and the primary alcohols, had methanol/ethanol molar ratio equals to 5, 10, and 20. The gases from reactor were analyzed online by gas chromatography. Higher alcohols, ethers, alkanes, alkenes and aldehydes with up to five carbon atoms were obtained as reaction products. Among the solids tested, 5 % Na/X was the most selective to 1-propanol and to higher alcohols in general, in the reaction conditions evaluated, which can be attributed to the predominance in its structure of basic sites of medium force in relation to weak ones and of weak acid sites compared to the ones of medium force. The kinetic parameters calculated for the coupling reaction over 5 % Na/X were apparent activation energy of 98.8 kJ mol⁻¹ and reaction orders equal to 0.48 relative to ethanol and 0.10 relative to methanol. A mechanism for the partial reaction of 1-propanol formation was proposed, considering as controlling step the surface reaction between formaldehyde and acetaldehyde, from with it was determined an equation of turnover frequency that described the experimental results obtained for 5 % Na/X.

Keywords: coupling reaction, zeolite X, 1-propanol, chemical kinetic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Sequência de etapas que ocorrem na reação de Guerbet (Fonte: elabora-	
	da pela autora)	24
Figura 2.2	Cadeia de reações para o acoplamento de metanol e etanol em óxidos	
	metálicos mistos CuMgAlO _x . O aumento nas tonalidades de cinza indica	
	os produtos de acoplamento C-C, não acoplamento C-C e decomposição	
	(Fonte: Bravo-Suárez et al., 2013)	28
Figura 2.3	Moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A (a), mas a molécula	
	ramificada não penetra nos poros (b) (Fonte: Ball, 1994)	30
Figura 2.4	Estrutura das zeólitas do tipo faujasita, vista ao longo do plano (111)	
	(Fonte: IZA, 2016)	31
Figura 4.1	Desenho do reator de quartzo utilizado na calcinação dos sólidos (Fonte:	
	Anjos, 2015)	36
Figura 4.2	Fluxograma do espectrômetro utilizado para detecção de fluorescência	
	de raios X (Fonte: Brouwer, 2010)	41
Figura 4.3	Sistema reacional utilizado nos testes catalíticos, localizado no	
	LEPAC/FEQ/Unicamp	45
Figura 4.4	Fluxograma da linha reacional	46
Figura 4.5	Rampa de aquecimento da coluna cromatográfica	48
Figura 5.1	Difratogramas de raios X dos sólidos estudados e dos padrões referentes	
	à zeólita X	59
Figura 5.2	Adsorção (-∎-) e dessorção (-o-) de N₂ a 77 K sobre as amostras estudadas	62
Figura 5.3	Espectros de XRF da zeólita X calcinada, de acordo com os elementos	
	químicos possíveis de serem identificados em cada faixa de varredura:	
	ferro (a); cálcio e potássio (b); fósforo (c); silício (d); alumínio (e); e oxigê-	
	nio, sódio e magnésio (f)	66
Figura 5.4	Curvas obtidas a partir da análise de dessorção a temperatura programa-	
	da de amônia para todos os sólidos estudados	70
Figura 5.5	Separação dos picos obtidos na dessorção a temperatura programada de	
	amônia adsorvida sobre a zeólita X	71

Figura 5.6	Densidades de sítios ácidos das amostras estudadas, determinadas por	
	TPD – NH ₃ , e distribuídas de acordo com suas forças	73
Figura 5.7	Perfis obtidos na dessorção a temperatura programada de gás carbônico	
	para todas as amostras estudadas	74
Figura 5.8	Densidades de sítios básicos das amostras estudadas, determinadas por	
	TPD – CO ₂	77
Figura 5.9	Conversões de etanol ao longo do tempo para reações entre metanol e	
	etanol (RME = 10) a 623 K, utilizando 25 mg de catalisador	81
Figura 5.10	Taxas de reação ao longo do tempo para acoplamento entre metanol e	
	etanol (RME = 10) a 623 K, utilizando 25 mg de catalisador	82
Figura 5.11	Zeólita X antes (a) e após (b) e 5 % Na/X antes (c) e após (d) a reação de	
	acoplamento entre metanol e etanol (RME = 10) a 623 K, utilizando	
	25 mg de catalisador em cada uma delas	84
Figura 5.12	Seletividades em função dos catalisadores (25 mg) e dos grupos funcio-	
	nais dos produtos obtidos, após 8 h de reação a 623 K, com RME = 10	85
Figura 5.13	Seletividades em função dos catalisadores (25 mg) e do número de áto-	
	mos de carbono presente nas moléculas dos produtos, após 8 h de rea-	
	ção a 623 K, com RME = 10	86
Figura 5.14	Seletividades a 1-propanol ao longo do tempo para a reação entre meta-	
	nol e etanol (RME = 10) a 623 K, utilizando 25 mg de cada catalisador	
	estudado	87
Figura 5.15	Seletividades a isobutanol ao longo do tempo para a reação entre meta-	
	nol e etanol (RME = 10) a 623 K, para 25 mg de catalisador	87
Figura 5.16	Seletividades a dimetiléter ao longo do tempo para a reação entre meta-	
	nol e etanol (RME = 10) a 623 K, utilizando 25 mg de cada catalisador	
	estudado	88
Figura 5.17	Densidades de sítios ácidos e básicos, fracos e de força média, e a soma	
	das relações entre densidades, determinadas por dessorção a temperatu-	
	ra programada de amônia e gás carbônico, para todos os sólidos estuda-	
	dos	91

Figura 5.18	Conversões de etanol para a reação de acoplamento entre metanol e	
	etanol, utilizando 25 mg de 5 % Na/X a 623 K e variando a razão molar	
	dos reagentes	94
Figura 5.19	Seletividades aos principais produtos obtidos na reação entre metanol e	
	etanol, utilizando 25 mg de 5 % Na/X a 623 K e variando a razão molar	
	dos reagentes (RME)	95
Figura 5.20	Conversões de etanol ao longo do tempo em função da temperatura para	
	reação entre metanol e etanol (RME = 10), utilizando 25 mg de 5 % Na/X.	97
Figura 5.21	Seletividades a álcoois superiores e a DME ao longo do tempo em função	
	da temperatura para reação entre metanol e etanol (RME = 10), utilizan-	
	do 25 mg de 5 % Na/X	97
Figura 5.22	Conversões de etanol ao longo do tempo, em função da velocidade	
	espacial horária dos reagentes, para 5 % Na/X a 623 K, com RME = 10	99
Figura 5.23	Seletividades a 1-propanol, isobutanol e DME ao longo do tempo, em	
	função da velocidade espacial horária dos reagentes, para 5 % Na/X a	
	623 K, com RME = 10	100
Figura 5.24	Conversões médias de etanol após 8 h de reação obtidas experimental-	
	mente e valores esperados em função da massa de 5 % Na/X, para rea-	
	ções a 623 K, com RME = 10	101
Figura A.1	Perfis de TGA obtidos para amostras sem calcinar de zeólita X (a), 1 % Li/X	
	(b), 5 % Na/X (c), 5 % Mg/X (d), 5 % K/X (e), 5 % Ca/X (f) e 5 % Ca-P/X (g)	122
Figura A.2	Perfis de TGA obtidos para amostras de 5 % Na/X sem calcinar e calcina-	
	das a 873, 923 e 973 K	124
Figura A.3	Difratogramas de raios X do padrão referente à fase faujasita (a), da	
	zeólita X calcinada a 723 K (b) e das amostras de 5 % Na/X calcinadas a	
	723 K (c), 873 K (d), 923 K (e) e 973 K (f)	124
Figura B.1	Curva de calibração obtida para quantificação do dimetiléter a partir da	
	área sob a curva gerada por sua detecção no ionizador de chama (FID)	127
Figura D.1	Valores preditos pela equação de Antoine e pelo modelo estatístico,	
	comparados aos valores observados experimentalmente, de pressão de	
	saturação de etanol (a) e metanol (b)	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Diâmetro cinético a 298 K de alguns álcoois (Fonte: Wu et al., 2012)	32
Tabela 4.1	Parâmetros do método das análises de XRF, utilizando a aplicação Omnian	
Tabela 4.2	2 Condições de saturação dos reagentes à pressão atmosférica utilizadas neste	
	trabalho	51
Tabela 5.1	Tamanho médio dos cristalitos e cristalinidade relativa dos sólidos, calcula-	
	dos a partir dos dados de XRD	61
Tabela 5.2	Resultados da análise textural: área superficial e volume de poros específicos	
	e diâmetro médio de poros	64
Tabela 5.3	Composição química (%wt) dos principais óxidos presentes nos sólidos e dos	
	metais impregnados	67
Tabela 5.4	Composição molar (%) dos catalisadores determinada por XRF	69
Tabela 5.5	Acidez fraca e média dos sólidos sintetizados quantificada por TPD – NH_3	72
Tabela 5.6	Basicidades fracas e médias e a razão entre elas, obtidas a partir da TPD –	
	CO ₂	77
Tabela 5.7	Condições de alimentação dos reagentes e valores experimentais e teóricos	
	de pressões parciais e razões molares	79
Tabela 5.8	Conversões térmicas de etanol e metanol em função da temperatura do	
	reator	80
Tabela 5.9	Densidade total de sítios ativos e o inverso da taxa de giro média para todos	
	os sólidos estudados	83
Tabela 5.10	Ordenamento dos catalisadores estudados de acordo com critérios baseados	
	em propriedades ácidas e básicas	92
Tabela 5.11	Erros dos balanços de carbono após oito horas da reação de acoplamento	
	entre metanol e etanol	103
Tabela A.1	Perdas de massa observadas nas análises termogravimétricas das amostras	
	sem calcinar, de acordo com as faixas de temperaturas em que elas ocorrem.	121
Tabela D.1	Matriz de planejamento experimental e resultados obtidos	129
Tabela D.2	Parâmetros da equação de Antoine para metanol e etanol (Fonte: Smith et	
	al., 2007)	131

Tabela D.3	Parâmetros dos modelos estatísticos (Equação D.6) para predição das pres-	
	sões parciais de metanol e etanol	132
Tabela D.4	Comparação dos resultados obtidos experimentalmente, pelos modelos	
	estatísticos e pela equação de Antoine	133
Tabela D.5	Avaliação dos resíduos deixados pelos modelos pelo método ANOVA	135
Tabela E.1	Taxas de giro da reação global entre metanol e etanol (RME = 10) a 623 K,	
	utilizando 25 mg dos catalisadores	136
Tabela E.2	Taxas de giro da reação parcial entre metanol e etanol para formação de	
	1-propanol, para o catalisador 5 % Na/X	137

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Grandeza	Dimensão ¹
А	parâmetro ajustável da equação de Antoine	adimensional
A'	fator pré-exponencial	T ⁻¹
Α"	fator pré-exponencial	M L ⁻¹ T ⁻³
A ₀	fator pré-exponencial	$N L^{-2} T^{-1} (L T^2 M^{-1})^{\Sigma} \alpha_i$
b _i	parâmetro do modelo estatístico referente à variável x _i	M L ⁻¹ T ⁻²
	parâmetro do modelo estatístico referente ao produto	N4 L ⁻¹ T ⁻²
D _{ij}	das variáveis x _i e x _j	
В	parâmetro ajustável da equação de Antoine	θ
С	parâmetro ajustável da equação de Antoine	θ
C'	constante que envolve entalpias de adsorção e conden- sação	adimensional
Cj	fator pré-exponencial relacionado à entalpia da reação j	adimensional
CR	cristalinidade relativa	adimensional
d	tamanho médio do cristalito	L
d	diâmetro de partículas médio	L
d _p	diâmetro médio de poros	L
Ea	energia de ativação	$M L^2 T^{-2} N^{-1}$
E _{BC}	erro do balanço de carbono	adimensional
FCi	fator de correção do composto i	N
F ⁰ _i	vazão molar de <i>i</i> na entrada do reator	N T ⁻¹
Fi	vazão molar de <i>i</i> na saída do reator	N T ⁻¹
E (a%)	distribuição F com <i>i</i> e <i>j</i> graus de liberdade corresponden-	adimonsional
ri,j (g 20)	te a um nível de <i>g</i> % de confiança	aumensionai
F _T	vazão molar total	N T ⁻¹
GHSV	velocidade espacial horária de álcoois	$L^{3} M^{-1} T^{-1}$
Ii	intensidade do pico do difratograma da amostra i	adimensional
k	constante cinética da taxa de reação	$N L^{-2} T^{-1} (L T^2 M^{-1})^{\Sigma} \alpha_i$
k'	constante cinética da taxa de reação	T ⁻¹
kj	constante cinética da reação j	adimensional
Kj	constante de equilíbrio da reação j	adimensional
m	massa da amostra	М
MM	massa molar	M N ⁻¹
MQr	média quadrática residual	$M^{2} L^{-2} T^{-4}$

¹ L = comprimento; N = mols; M = massa; T = tempo; θ = temperatura.

Símbolo	Grandeza	Dimensão ¹
MQ _R	média quadrática devida à regressão	$M^{2} L^{-2} T^{-4}$
n	ordem global da reação	Adimensional
(n _c) _i	número de mols de carbono presentes na molécula de i	N
n _i	número de mols do componente i	N
n _{loop}	número de mols injetados no cromatógrafo por loop	N
n _T	número total de produtos	Adimensional
N _A	número de Avogadro	N ⁻¹
pi	pressão parcial (ou de saturação) do componente i	$M L^{-1} T^{-2}$
p _i ⁰	pressão parcial de <i>i</i> na entrada do reator	$M L^{-1} T^{-2}$
p _i	pressão parcial do componente <i>i</i> no leito catalítico	$M L^{-1} T^{-2}$
Р	pressão de N ₂ em equilíbrio com a superfície	$M L^{-1} T^{-2}$
P ₀	pressão de vapor saturado de N ₂ a 77 K	$M L^{-1} T^{-2}$
P _{atm}	pressão atmosférica local	M L ⁻¹ T ⁻²
PT	pressão total	$M L^{-1} T^{-2}$
P/P ₀	pressão relativa	Adimensional
r	taxa da reação química	N M ⁻¹ T ⁻¹
r _i	taxa da reação química em relação ao reagente i	N M ⁻¹ T ⁻¹
r'	taxa da reação química	N L ⁻² T ⁻¹
r' _i	taxa da reação química em relação ao reagente i	N L ⁻² T ⁻¹
r' _{i(j)}	taxa da reação <i>j</i> em relação ao reagente <i>i</i>	N L ⁻² T ⁻¹
R	constante dos gases	$M L^2 T^{-2} N^{-1} \theta^{-1}$
R ²	coeficiente de determinação	Adimensional
RME	razão molar metanol/etanol	Adimensional
S _{BET}	área superficial específica	$L^2 M^{-1}$
Si	seletividade ao produto i	Adimensional
SQ _r	soma quadrática devida aos resíduos	$M^{2} L^{-2} T^{-4}$
SQ _R	soma quadrática devida ao modelo de regressão	$M^{2} L^{-2} T^{-4}$
SQT	soma quadrática total	$M^{2} L^{-2} T^{-4}$
t	tempo	Т
ť	espessura da fase adsorvida	L
Т	temperatura	Θ
T^{sat}_{i}	temperatura de saturação do componente i	Θ
Vi	vazão volumétrica de <i>i</i>	L ³ T ⁻¹
i	vazão volumétrica do gás de arraste no sistema de satu-	1 ³ T ⁻¹
v _{N2}	ração do componente <i>i</i>	
Vt	taxa de giro da reação global	T ⁻¹
$\overline{v_t}$	taxa de giro média da reação global	T ⁻¹

Símbolo	Grandeza	Dimensão ¹
v _{t(j)}	taxa de giro da reação <i>j</i>	T ⁻¹
VT	vazão volumétrica total	L ³ T ⁻¹
V	volume de gás adsorvido	L ³
V _{loop}	volume do <i>loop</i> presente na válvula do cromatógrafo	L ³
V _m	volume da monocamada de N_2	L ³
V	volume molar do N ₂ em condições normais de tempera-	1 ³ N ⁻¹
VM	tura e pressão (STP)	
Vp	volume total de poros específico	$L^3 M^{-1}$
W	massa de catalisador	Μ
X	valor codificado da variável vazão do gás de arraste no	adimonsional
x1	sistema de saturação do etanol	aumensionai
N.	valor codificado da variável temperatura de saturação do	adimonsional
X 2	etanol	aumensionai
Va	valor codificado da variável vazão do gás de arraste no	adimensional
^3	sistema de saturação do metanol	adimensional
X	valor codificado da variável temperatura de saturação do	adimensional
X 4	metanol	
Xi	conversão do reagente <i>i</i>	adimensional
Уi	fração molar de <i>i</i>	adimensional
ΔH_{j}	entalpia de adsorção da reação <i>j</i>	$M L^2 T^2 N^{-1}$
α	área de projeção da molécula de N ₂	L ²
α	ordem da reação em relação ao reagente <i>i</i>	adimensional
β	largura a meia altura do pico de difração	adimensional
θ	posição do pico de difração	adimensional
λ	comprimento de onda	L
Vi	coeficiente estequiométrico da espécie i	adimensional
Vr	graus de liberdade da soma quadrática residual	adimensional
Vp	graus de liberdade da soma quadrática devida à regres-	adimensional
* K	são	
ξ _j	grau de avanço da reação <i>j</i>	N T ⁻¹
ф	fator de forma	adimensional
[L]	densidade total de sítios ativos do catalisador	N L ⁻²
[M*]	densidade de M aderido à superfície do catalisador	(N L ⁻²)
[*]	densidade de sítios ativos vazios	(N L ⁻²)

SUMÁRIO

Re	esumo			7
Ak	ostract	t		8
Lis	sta de	Figuras		9
Lis	sta de	Tabelas	5	12
Lis	sta de	Símbolo	DS	14
1	Intro	dução		19
2	Revi	são Bibl	iográfica	22
	2.1	Produ	ção de 1-Propanol	22
	2.2	Consu	mo e Produção de Propeno	22
	2.3	Reaçã	o de Guerbet	23
	2.4	Possív	eis Reações	26
	2.5	Zeólita	a X	29
3	Obje	tivo		33
4	Mate	eriais e	Métodos	34
	4.1	Síntes	e dos Catalisadores	34
	4.2	Caract	terização dos Catalisadores	37
		4.2.1	Difração de Raios X (XRD)	37
		4.2.2	Fisissorção de Nitrogênio	38
		4.2.3	Fluorescência de Raios X (XRF)	40
		4.2.4	Dessorção a Temperatura Programada de Amônia (TPD – NH ₃)	42
		4.2.5	Dessorção a Temperatura Programada de Gás Carbônico (TPD – CO ₂) .	43
	4.3	Testes	S Catalíticos	44
		4.3.1	Unidade Experimental	44
		4.3.2	Parâmetros de Reação	48
		4.3.3	Teste de Estabilidade Térmica	52
		4.3.4	Cálculos	52

5	5 Resultados e Discussão 5			59
	5.1	Propriedades dos Catalisadores		59
		5.1.1	Estrutura Cristalina	59
		5.1.2	Propriedades Texturais	62
		5.1.3	Composição Química	65
		5.1.4	Acidez	69
		5.1.5	Basicidade	74
	5.2	Testes	Catalíticos	78
		5.2.1	Alimentação dos Reagentes	78
		5.2.2	Conversão Térmica dos Reagentes	80
		5.2.3	Influência da Natureza dos Metais Impregnados	81
		5.2.4	Efeito da Razão Molar Metanol/Etanol	93
		5.2.5	Efeito da Temperatura de Reação	96
		5.2.6	Avaliação dos Efeitos de Transferência de Massa	98
		5.2.7	Balanço de Carbono	102
		5.2.8	Sistema Reacional	104
		5.2.9	Estudo Cinético	106
6	Conc	lusões		111
6 Su	Conc gestõe	lusões es para	Trabalhos Futuros	111 113
6 Su Re	Conc gestõe eferêne	lusões es para cias Bib	Trabalhos Futuros liográficas	111 113 115
6 Su Re	Conc gestõo ferêno pêndic	lusões es para cias Bib e A – Ai	Trabalhos Futuros liográficas nálises Termogravimétricas	111 113 115 121
6 Su Re Ar	Conc gestõo eferêno pêndic pêndic	lusões es para cias Bib e A – Ai e B – Ca	Trabalhos Futuros liográficas nálises Termogravimétricas libração da Detecção de Dimetiléter por Ionização de Chama	111 113 115 121 126
6 Su Re Ar Ar	Conc gestõo eferênd pêndic pêndic pêndic	lusões es para cias Bib e A – Ai e B – Ca e C – Te	Trabalhos Futuros liográficas nálises Termogravimétricas libração da Detecção de Dimetiléter por Ionização de Chama	111 113 115 121 126 128
6 Su Re Ar Ar	Conc gestõo eferênc oêndic oêndic oêndic	lusões es para cias Bib e A – Ai e B – Ca e C – Te e D – Es	Trabalhos Futuros liográficas nálises Termogravimétricas libração da Detecção de Dimetiléter por Ionização de Chama este de Coleta dos Reagentes timativa das Condições de Saturação	 111 113 115 121 126 128 129
6 Su Re Ar Ar Ar	Conc gestõo eferêno oêndic oêndic oêndic oêndic	lusões es para cias Bib e A – Ai e B – Ca e C – Te e D – Es e E – Ta	Trabalhos Futuros liográficas nálises Termogravimétricas libração da Detecção de Dimetiléter por Ionização de Chama este de Coleta dos Reagentes timativa das Condições de Saturação xas de Giro	 111 113 115 121 126 128 129 136

1. INTRODUÇÃO

O interesse por processos de produção de álcoois superiores e seus derivados de origem renovável tem sido ampliado, já que esses álcoois podem ser usados como matériaprima para produtos químicos de maior valor agregado e também como combustíveis (Tsuchida et al., 2006). A utilização dos mesmos como aditivos de gasolina ou diesel tem aumentado, devido tanto a questões ambientais, quanto a questões de segurança no fornecimento de energia (Bravo-Suárez et al., 2013). Isso porque a demanda por energia é crescente e o petróleo é finito. Assim, devido à oscilação de seu preço internacionalmente e à instabilidade política no Oriente Médio, há uma necessidade dos países em reduzir a dependência deste combustível fóssil (Paulillo et al., 2007; Kumar e Saravanan, 2016).

Industrialmente, a síntese de álcoois superiores ocorre em um processo de duas etapas, conhecido como síntese oxo, que consiste na hidroformilação do alceno ao correspondente aldeído e na hidrogenação do aldeído, seguida por separação. Segundo Tsuchida et al. (2006), trata-se de um conjunto de reações que utiliza petroquímicos como matériaprima, monóxido de carbono a alta pressão, consome muita energia e possui elevado custo. Além desse processo, a síntese direta a partir de gás de síntese também é reportada na literatura (Ueda et al., 1990). E numerosas tentativas têm sido feitas no sentido de desenvolver outros métodos de síntese, particularmente a partir de álcoois inferiores e monóxido de carbono.

Uma alternativa ao uso de alcenos como matéria-prima para produção de álcoois superiores é a utilização de metanol e etanol, disponíveis a partir de diferentes fontes, tais como biomassa celulósica, milho e cana-de-açúcar. Especialmente no Brasil, que possui instalada uma completa infraestrutura de negócios de bioetanol, a disponibilidade desses dois álcoois representa uma oportunidade para desenvolver tecnologias para produção de produtos químicos intermediários com maior valor agregado e combustíveis de conteúdo energético maior que o etanol e o metanol (Bravo-Suárez et al., 2013).

A reação de acoplamento entre metanol e etanol, também conhecida como reação de Guerbet, apresenta-se como uma rota alternativa interessante para produção de álcoois superiores (C₃₊), especialmente o 1-propanol (Equação 1.1), no caso desses dois reagentes.

$$CH_3OH + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH + H_2O$$
(1.1)

20

Trata-se de uma reação que tem sido muito estudada, e vários tipos de catalisadores heterogêneos têm sido empregados (Ueda et al., 1990; Gotoh et al., 2000; Tsuchida et al., 2006; Bravo-Suárez et al., 2013). No entanto, os resultados anteriores, obtidos por esses e outros autores, não apresentam o estudo cinético da reação, sendo essa a principal contribuição deste trabalho de pesquisa, com o objetivo de ampliar o conhecimento sobre o mecanismo da reação de acoplamento entre metanol e etanol.

Álcoois com três ou mais átomos de carbono em suas moléculas (C_{3+}), como 1-propanol, 1-butanol e isobutanol, são aditivos mais desejados comparados ao etanol, pois possuem características químicas superiores como combustíveis, tais como: menos higroscópicos, menos corrosivos, melhores estabilidades de mistura, maiores conteúdos energéticos e maiores números de octanagem. Além disso, os álcoois superiores quando misturados à gasolina, por terem maior poder calorífico que o etanol ou o metanol, melhoram o consumo e diminuem a emissão total de gases do efeito estufa, contribuindo para maior sustentabilidade. Atualmente, esses álcoois C_{3+} são usados principalmente como solventes e intermediários para plastificantes, acrilatos, éteres glicólicos e acetatos (Bravo-Suárez et al., 2013; Kumar e Saravanan, 2016).

Além disso, o uso de etanol e metanol produzidos a partir de gás de síntese, proveniente de matérias-primas não fósseis ricas em carbono, permitirá a incorporação de maiores níveis de matérias-primas renováveis nos combustíveis por meio da reação de acoplamento (Daniel et al., 2010).

Segundo Kumar e Saravanan (2016), o uso de álcoois superiores foi anteriormente dissuadido devido aos altos custos de produção e à limitada produção a partir de recursos não petrolíferos. Entretanto, segundo os autores, na última década, o interesse nesses álcoois como combustíveis veiculares sustentáveis foi renovado, o que incentivou muitos grupos de pesquisa e empresas de biotecnologia a investirem na busca de alternativas para produção dos mesmos.

O 1-propanol se destaca entre os produtos obtidos na reação de acoplamento de metanol e etanol. Trata-se de um solvente usado na indústria farmacêutica, para resinas e ésteres de celulose; pode ser utilizado como aditivo em combustível; além de ser matéria-

prima para produção de propeno, através do processo de desidratação em alumina (Pereira, 2010). Considerando a alta demanda por propeno, a produção de 1-propanol a partir de metanol e etanol apresenta-se como uma possível alternativa para atender a esse mercado. Entretanto, mesmo os reagentes tendo altas disponibilidades e custos relativamente baixos, serão necessários estudos posteriores para avaliar a viabilidade técnica e econômica dessa rota de produção. Segundo Walther e François (2016), dado o preço relativamente baixo do propeno (< 1 US\$/kg), o desenvolvimento de rotas de síntese de propanol alternativas é extremamente desafiador. Essas rotas devem ser muito eficientes para se tornarem competitivas diante das rotas comerciais utilizadas, que se baseiam em petróleo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Produção de 1-Propanol

Comercialmente, o processo utilizado para produção de 1-propanol consiste em duas etapas e é conhecido como síntese oxo. A primeira delas é a hidroformilação de eteno (H₂C=CH₂), utilizando monóxido de carbono e hidrogênio, em catalisadores de cobalto ou ródio, para produzir propanal (CH₃CH₂CH=O). Em seguida, ocorre a hidrogenação do propanal produzindo o 1-propanol (Papa, 2011).

Segundo Papa (2011), o 1-propanol também pode ser produzido por meio de isomerização e hidrogenação do óxido de propileno, da hidrogenação de CO a partir de gás de síntese, da destilação fracionada do óleo fúsel e da fermentação de, por exemplo, açúcar e materiais celulósicos. Recentemente, como mostra Walther e François (2016), muitas pesquisas têm sido feitas sobre a síntese microbiana de propanol, variando a matéria-prima renovável a ser fermentada e o organismo hospedeiro.

Outra rota para produção de 1-propanol é a reação de hidrocarbonilação de etanol (Equação 2.1), também conhecida como homologação (Jenner e Andrianary, 1987; Trabuco, 1997). Essa reação é muito estudada para metanol, entretanto, quando o reagente é etanol não há muitas referências na literatura. Além disso, trata-se de um processo que requer elevada pressão, em torno de 10⁴ kPa.

$$CH_3CH_2OH + CO + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH$$
(2.1)

Sendo assim, a reação de Guerbet entre metanol e etanol (Equação 1.1), objeto de estudo deste trabalho, se apresenta como uma rota alternativa para produção de 1-propanol.

2.2. Consumo e Produção de Propeno

O propeno é um produto com alta demanda no mercado, devido ao fato de ser importante insumo na cadeia dos polímeros. Seu derivado, o polipropeno ou polipropileno (PP), é um dos plásticos mais consumidos no mundo, abastecendo os mercados de papel e celulose, alimentos, agroquímica, higiene, agronegócio, utilidades domésticas, entre outros. Além disso, o polipropileno disputa o propeno com outros derivados, como o cumeno, a acrilonitrila, o óxido de propeno e o ácido acrílico, que remuneram melhor a matéria-prima (Pereira, 2010; Walther e François, 2016).

Usualmente, o propeno é produzido pelo processo de pirólise de nafta (*steam cracking*). Porém, neste processo o eteno é o produto principal, sendo o propeno apenas um subproduto. A segunda maior fonte de propeno são as unidades de craqueamento catalítico fluido (FCC) existentes na maioria das refinarias de petróleo. Nesse caso, o propeno é um subproduto da produção de gasolina (Penna, 2012). Porém, há uma escassez de matérias-primas convencionais para produção de petroquímicos, gerando uma busca estratégica por outras fontes alternativas de matérias-primas, em substituição à nafta (Pereira, 2010).

Nesse contexto, para atender ao mercado, propeno tem sido produzido com uso de outras tecnologias, como metátese de olefinas (por exemplo, eteno e buteno). Entretanto, esse processo é mais caro que o petroquímico, de modo que novas alternativas estão sendo estudadas para o desenvolvimento de novos processos produtivos de propeno a fim de suprir essa demanda (Pereira, 2010).

2.3. Reação de Guerbet

A reação de Guerbet ocorre quando um álcool primário ou secundário que possui um grupo metileno (-CH₂-) na posição alfa é condensado com ele mesmo ou com outro álcool para produzir um álcool superior (Ueda et al., 1990; Gotoh et al., 2000). Essa reação foi investigada pela primeira vez há mais de um século, quando Marcel Guerbet (1899) estudou o acoplamento de 1-butanol consigo mesmo para produzir 2-etil-hexan-1-ol. A reação de Guerbet acontece em uma sequência de três etapas (Figura 2.1), as quais são: a desidrogenação dos álcoois aos correspondentes aldeídos, a condensação aldólica dos aldeídos formados e a subsequente hidrogenação dos produtos de acoplamento (Gotoh et al., 2000; Bravo-Suárez et al., 2013).



Figura 2.1. Sequência de etapas que ocorrem na reação de Guerbet (Fonte: elaborada pela autora).

Os sistemas heterogêneos para acoplamento de álcoois por meio da reação de Guerbet reportados na literatura são os mais diversos. Em 1933, Wibaut observou a condensação de etanol consigo mesmo a altas pressões (6,1 a 14,2 MPa) e temperaturas entre 473 e 673 K, utilizando materiais contendo cobre e óxido de magnésio. Em 1935, Fuchs e Querfurth patentearam a reação de acoplamento de etanol na presença de H₂ catalisada por misturas de MgO, Al₂O₃ e CuO_x entre 473 e 573 K. O acoplamento de vários álcoois com uso de cal sodada (hidróxido de cálcio e hidróxidos alcalinos), entre 648 e 853 K, foi patenteado em 1953 por Burgoyne. Entre 1956 e 1970, várias patentes descreveram como sais de metais alcalinos dissolvidos em álcoois com a adição de um agente de desidrogenação insolúvel, tal como cobre ou níquel, foram efetivos no acoplamento desses álcoois (Miller e Bennett, 1956; Farrar, 1961; Pregaglia e Gregorio, 1970). O trabalho subsequente de Clark (1976) apresentou reações de acoplamento efetivas entre metanol e etanol, catalisadas por γ-Al₂O₃ junto com um sal de metal alcalino ou metal do grupo da platina, entre 473 e 673 K e 6,9 a 13,9 MPa. Logo em seguida, Abend e Leenders (1977) reportaram a combinação de metal alcalino solúvel, ou sal de metal alcalino, com um sal de chumbo insolúvel como agentes no acoplamento de álcoois. Em meados da década de 1980, metais alcalinos foram bem reconhecidos como componentes importantes dos catalisadores de acoplamento de álcoois (Matsuda e Horio, 1985; Budge e Compton, 1987). De fato,

segundo Kozlowski e Davis (2013), muitas pesquisas reconhecem a importância de combinar um sólido básico para promover a condensação com um componente de hidrogenação.

Assim, de acordo com a literatura, duas características dos catalisadores, relacionadas à acidez e basicidade, são necessárias para a reação de acoplamento de álcoois ocorrer. Entretanto, Ueda et al. (1990) mostraram que a reação de Guerbet, com suas várias etapas, ocorre em fase gasosa a pressão atmosférica e elevadas temperaturas utilizando óxido de magnésio sem adição de nenhum ativador para hidrogenação, produzindo seletivamente 1-propanol e isobutanol. Os pesquisadores trabalharam nas seguintes condições: composição do gás de alimentação N₂/metanol/etanol = 10/3/0,15, vazão total 1,1 cm³ s⁻¹ e temperatura de reação entre 613 e 663 K. Vários catalisadores óxidos metálicos e óxidos de magnésio contendo íons metálicos foram testados, e o MgO apresentou o melhor desempenho catalítico, com seletividade total a álcoois superior a 70 %. Os produtos minoritários foram compostos insaturados com 2, 3 e 4 carbonos, além de quantidades muito pequenas de metano, CO e hidrogênio, tendo ocorrido poucas reações laterais de metanol. Os resultados que os pesquisadores obtiveram sugeriram que desidrogenação, condensação, desidratação e hidrogenação acontecem consecutivamente.

Gotoh et al. (2000) estudaram a reação de Guerbet em fase gasosa entre metanol e etanol usando vários catalisadores de sais alcalinos suportados. Eles testaram como suporte zeólita X, zeólita Y, sílica-alumina, caulinita, carbono ativo e óxido de magnésio. Testaram também a impregnação de vários sais de sódio: nitrato, acetato, carbonato, sulfato e cloreto, além do carbonato de potássio, rubídio e césio. Os autores conduziram a reação em pressão atmosférica, a composição do gás de alimentação foi N₂/metanol/etanol = 10/3/0,15 e a temperatura de reação variou entre 573 e 673 K. Gotoh e colaboradores (2000) mostraram que carbonato de sódio suportado em zeólita X (Na₂CO₃/NaX) é mais ativo que o óxido de magnésio na reação de Guerbet. Dentre os catalisadores estudados, carbonato de césio suportado em zeólita X foi o mais ativo e o mais seletivo a isobutanol.

Outro resultado obtido por Gotoh et al. (2000) mostrou que a zeólita X com sódio como íon de compensação catalisa principalmente a desidratação dos álcoois, produzindo eteno e éteres. Portanto, NaX promove predominantemente as reações catalisadas por ácidos, e sua basicidade não é suficiente para catalisar a reação de Guerbet. Entretanto, a reação conduzida com uso de sais alcalinos (Na₂CO₃) suportados em NaX produz 1-propanol e isobutanol, indicando possuírem caráter básico suficiente para que a reação de acoplamento entre metanol e etanol ocorra.

Gotoh et al. (2000) afirmam ainda que a reação entre metanol e etanol produz 1-propanol, que reage subsequentemente com metanol para formar isobutanol, ou seja, 1-propanol e isobutanol são formados por meio da reação de Guerbet simples e dupla, respectivamente.

Segundo Bravo-Suárez et al. (2013), a reação de acoplamento de metanol e etanol é tipicamente realizada em fase vapor entre 473 e 773 K, 0,1 e 1 MPa e em excesso de metanol, rendendo conversões de etanol entre 20 e 100 %. Os autores estudaram particularmente as reações de acoplamento de metanol e etanol em fase vapor com uso de óxidos CuMgAlO_x bem dispersos, variando o conteúdo de Cu, com o objetivo de maximizar as taxas de formação dos produtos de acoplamento C-C. Os catalisadores foram testados em temperaturas entre 448 e 523 K, pressão de 0,1 MPa e alimentação dos reagentes em razão molar metanol/etanol igual a 4. Eles mostraram que a presença de cobre no catalisador aumenta a estabilidade e aumenta substancialmente o rendimento aos produtos de acoplamento C-C. Segundo Bravo-Suárez et al. (2013), utilizando óxidos metálicos mistos, foi demonstrado que as taxas de reações de acoplamento C-C podem ser maximizadas com uma população ótima de sítios pareados de ácido de Lewis fraco e base de Brønsted forte. No caso dos óxidos mistos, essa condição ótima pode ser obtida quando há uma alta dispersão e um contato íntimo entre os vários componentes metálicos.

2.4. Possíveis Reações

Na fase vapor, o acoplamento de álcoois inferiores (metanol e etanol) para formação de álcoois superiores consiste na série de reações: desidrogenação dos álcoois para formação de aldeídos, formaldeído (Equação 2.2) e acetaldeído (Equação 2.3); condensação aldólica dos aldeídos com eliminação de água, formando acroleína (Equação 2.4) e crotonaldeído (Equação 2.5); e hidrogenação dos aldeídos formando álcoois superiores (Equações 2.6 e 2.7). Nota-se que além do acoplamento entre metanol e etanol, o acoplamento de duas moléculas de etanol pode ocorrer, levando à formação de 1-butanol. Entretanto, segundo Kozlowski e Davis (2013), metanol não acopla consigo mesmo pela reação de Guerbet.

$$CH_3OH \rightarrow CH_2O + H_2$$
 (2.2)

27

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2$$
 (2.3)

$$CH_2O + CH_3CHO \rightarrow CH_2 = CHCHO + H_2O$$
 (2.4)

$$2CH_3CHO \rightarrow CH_3CH = CHCHO + H_2O$$
 (2.5)

$$CH_2 = CHCHO + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH$$
 (2.6)

$$CH_3CH = CHCHO + 2H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2OH$$
(2.7)

Além dessas, outras reações também podem ocorrer e vários diferentes produtos podem ser obtidos. Assim, os produtos da reação entre metanol e etanol podem ser separados em dois grandes grupos. Um grupo contém aqueles produtos que não formam ligações C-C, do qual o formaldeído e o acetato de metila são exemplos. O outro grupo é formado pelos produtos de acoplamento, aqueles que formam ligações C-C: álcoois C_{3+} , aldeídos C_{3+} e ésteres C_{3+} . Havendo também produtos de decomposição, tais como CO. Os produtos de acoplamento são de interesse particular, já que eles possuem conteúdos energéticos maiores que o metanol e o etanol, além dos aldeídos e ésteres superiores poderem ser hidrogenados a álcoois C_{3+} (Bravo-Suárez et al., 2013).

Tomando por base a química e os estudos anteriores de mecanismo e cinética das reações de acoplamento de álcoois do tipo Guerbet, Bravo-Suárez et al. (2013) propuseram o esquema de reações apresentado na Figura 2.2. Segundo os autores, a Figura 2.2 representa uma cadeia simplificada das principais reações que ocorrem no acoplamento de metanol e etanol com uso de catalisadores CuMgAlO_x.

As setas tracejadas na parte superior da Figura 2.2 indicam os produtos iniciais e finais em uma combinação específica de álcoois para reações do tipo Guerbet. As reações do topo da cadeia são as principais no acoplamento de álcoois para etanol e etanol, metanol e etanol e metanol e 1-propanol.

Na parte inferior da Figura 2.2, outras reações estão apresentadas, nas quais ésteres podem ser formados por acoplamento C-C ou não, a partir de aldeídos e álcoois, via esterificação oxidativa. Além disso, CO e CO₂ podem ser formados como resultado, respectivamente, da decomposição de metanol e da reação de deslocamento de gás d'água (WGS).



Figura 2.2. Cadeia de reações para o acoplamento de metanol e etanol em óxidos metálicos mistos CuMgAlO_x. O aumento nas tonalidades de cinza indica os produtos de acoplamento C-C, não acoplamento C-C e decomposição (Fonte: Bravo-Suárez et al., 2013).

Na análise dos produtos da reação, não se espera obter hidroxialdeídos e aldeídos insaturados, como por exemplo a acroleína, os quais são formados após a eliminação de água. Espera-se que tais produtos reajam rapidamente, formando o aldeído saturado correspondente (por exemplo, propanal). Isso porque a termodinâmica de desidratação e hidrogenação desses compostos intermediários é favorável, segundo Bravo-Suárez et al. (2013).

Outros possíveis produtos secundários, reportados por Ueda et al. (1990), são os éteres. Os éteres são formados quando os álcoois com três e quatro carbonos formados reagem subsequentemente com metanol em uma desidratação, que é catalisada por ácidos. Além disso, os álcoois também podem desidratar produzindo alcenos. Portanto, a formação de alcenos e éteres pode ocorrer devido às propriedades ácidas e básicas dos catalisadores utilizados.

2.5. Zeólita X

Zéolitas, segundo a definição clássica, são aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta constituída por tetraedros de SiO₄ e AlO₄, os quais são ligados entre si pelos átomos de oxigênio. No entanto, essa denominação pode ser estendida a estruturas análogas contendo também tetraedros de outros elementos, como PO₄ e GaO₄. As unidades AlO₄ possuem carga negativa, enquanto as unidades SiO₄ são neutras. Assim, a estrutura dos aluminossilicatos como um todo possui carga negativa, e íons metálicos positivos (mais comumente o sódio) ocupam esses vazios da estrutura para balancear a carga total (Ball, 1994; Luna e Schuchardt, 2001). Esses íons estão fracamente ligados à estrutura, podendo ser substituídos por outros em soluções de contato.

Segundo Bekkum et al. (1991), as zeólitas são aplicadas em três áreas principais, como: adsorventes para purificação de gases, dessecantes e em processos de separação; catalisadores, especialmente no refino de petróleo, produção de combustíveis sintéticos e produção de petroquímicos; e trocadores iônicos em detergentes. Sendo também usadas em diversas aplicações, tais como tratamento de água, tratamento de efluentes nucleares, suplementos para alimentação animal e melhoria do solo.

As zeólitas, em seus diversos tipos, possuem aplicações em catálise heterogênea devido principalmente a suas características ácidas e estruturas porosas. Já que possuem estrutura porosa altamente regular de dimensões moleculares, esses sólidos podem reter seletivamente moléculas por um processo de exclusão baseado no tamanho de seus poros, como mostra o exemplo da Figura 2.3. Quanto à acidez, ela depende do balanceamento de cargas na estrutura desses materiais. Sendo que nos aluminossilicatos, ela pode ser controlada manipulando-se a razão Si/Al. Segundo Luna e Schuchardt (2001), é possível obter zeólitas com uma acidez de Brønsted comparável à do ácido sulfúrico. Por outro lado, aluminofosfatos apresentam baixa acidez por causa de sua estrutura neutra.



Figura 2.3. Moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A (a), mas a molécula ramificada não penetra nos poros (b) (Fonte: Ball, 1994).

A ampla utilização de zeólitas e materiais zeolíticos na indústria de adsorção, separação e catálise ocorre devido a suas seguintes propriedades: potencial ácido, estabilidade hidrotérmica, elevada área superficial e porosidade bem definida (Caldeira, 2011). Segundo Luna e Schuchardt (2001), a eficiência das zeólitas em catálise deve-se, além dos fatores já citados, à capacidade de adsorção desses materiais, à possibilidade da criação de sítios ativos com força e concentração variáveis e à presença de canais e cavidades com tamanhos compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria.

As zeólitas são passíveis de modificações, em princípio se as dimensões de poros permitirem, com o objetivo de melhorar suas atividades e seletividades catalíticas; isso porque todos os tetraedros metal-oxigênio estão expostos nas suas superfícies internas. Os três principais tipos de modificações incluem: troca dos cátions de compensação, substituição de Si e Al estruturais e introdução de partículas metálicas (Bekkum et al., 1991). Um exemplo da utilização de zeólitas como suporte catalítico é o trabalho de Gotoh et al. (2000), que estudaram a reação de acoplamento de metanol e etanol com uso de vários catalisadores de sais básicos suportados. Os pesquisadores utilizaram as zeólitas X e Y como suporte, além de outros, obtendo valores máximos de conversão de etanol e seletividade a 1-propanol iguais a 38,9 e 60,7 %, respectivamente.

Tanto as zeólitas sintéticas X e Y quanto o raro mineral natural faujasita (símbolo estrutural: FAU) possuem a mesma estrutura cristalina, como retratado na Figura 2.4. Essa estrutura pode ser descrita como uma combinação de anéis duplos de seis membros e octaedros truncados dispostos de forma tetraédrica, formando dois sistemas de canais tridimensionais. O primeiro consiste em cavidades α ou supercavidades, que se ligam por anéis de 0,74 nm (anéis de 12 membros), permitindo o acesso de grandes moléculas. O segundo sistema consiste em cavidades β (sodalita) e α alternadas, separadas por aberturas de 0,22 nm (anéis de seis membros). Esse sistema de canais é muito pequeno, não permitindo o acesso de moléculas de interesse usual. A distinção entre as zeólitas X e Y é feita em termos da razão Si/Al, sendo entre 1 e 1,5 para a zeólita X e entre 1,5 e 3,0 no caso da Y. Comercialmente, a zeólita X é disponível como peneira molecular 13X, que possui o sódio como íon de compensação, e 10X, quando o íon de compensação é cálcio (Breck, 1974).



Figura 2.4. Estrutura das zeólitas do tipo faujasita, vista ao longo do plano (111) (Fonte: IZA, 2016).

Devido a suas porosidades bem definidas, as zeólitas podem ser usadas para conduzir uma reação catalítica na direção de determinado produto, evitando reações paralelas indesejadas. Para isso, precisa-se conhecer o diâmetro máximo de uma esfera que pode difundir ao longo da estrutura da zeólita, ou seja, seu diâmetro de poro. Além disso, é importante conhecer o diâmetro cinético das moléculas a serem adsorvidas. Segundo Breck (1974), esse é o parâmetro dimensional mais apropriado para predizer a acessibilidade de uma zeólita para um dado adsorbato, sendo definido como a menor distância entre duas moléculas iguais que colidem com energia cinética inicial nula.

De acordo com a base de dados de estruturas, disponível na página da Associação Internacional de Zeólitas (IZA, 2016), o diâmetro de poro das zeólitas do tipo faujasita é de 0,74 nm (que é o tamanho dos anéis que ligam as supercavidades), o qual é relativamente grande segundo Luna e Schuchardt (2001). Comparando tal dado com os diâmetros cinéticos dos reagentes e de alguns possíveis produtos envolvidos na reação de interesse, os quais estão apresentados na Tabela 2.1, observa-se que esse suporte catalítico, considerando a restrição por forma, é adequado para condução da reação de acoplamento entre metanol e etanol, como já reportado por Gotoh et al. (2000). Isso porque permite a difusão das moléculas de produtos e reagentes, sendo seu diâmetro de poro (0,74 nm) maior que o diâmetro cinético do 1-propanol (0,47 nm), o produto de interesse no estudo dessa reação.

Álcool	Diâmetro Cinético (nm)
Metanol	0,36
Etanol	0,45
1-propanol	0,47
1-butanol	0,50
1-pentanol	0,67

Tabela 2.1. Diâmetro cinético a 298 K de alguns álcoois (Fonte: Wu et al., 2012).

3. OBJETIVO

Considerando o interesse na utilização de álcoois superiores (C_{3+}), como aditivos para combustíveis e como precursores de produtos químicos de maior valor agregado, por exemplo, o propeno, o objetivo geral desta pesquisa foi realizar um estudo cinético da reação de Guerbet entre metanol e etanol em fase gasosa com uso de catalisadores, visando a obtenção de 1-propanol. Para atender a esse objetivo geral, tem-se as seguintes etapas de trabalho:

- sintetizar catalisadores de lítio, sódio, magnésio, potássio, cálcio e fósforo suportados em zeólita comercial X;
- caracterizar os sólidos sintetizados por difração de raios X, fisissorção de nitrogênio, fluorescência de raios X, dessorção a temperatura programada de amônia e de gás carbônico;
- testar os sólidos na reação, identificando e quantificando os produtos por cromatografia gasosa;
- relacionar o desempenho catalítico dos materiais com suas propriedades físicas e químicas;
- variar as condições operacionais para identificar a influência de algumas variáveis, como razão molar entre os reagentes e temperatura de reação, na conversão do reagente limitante, o etanol, e na seletividade do catalisador;
- fazer o estudo cinético dos dados reacionais obtidos para o sólido com melhor desempenho catalítico, a fim de compreender melhor o mecanismo da reação e determinar parâmetros, tais como ordens de reação e energia de ativação.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritas: as metodologias de síntese e caracterização dos catalisadores; a unidade experimental utilizada para a execução dos testes catalíticos; e como foram conduzidos os testes catalíticos e caracterizados os produtos da reação.

4.1. Síntese dos Catalisadores

O suporte catalítico utilizado neste trabalho foi a zeólita comercial UOP 13X, fornecida pela Kurt Obermeier GmbH & Co. KG, aqui denominada zeólita X. O material foi triturado e peneirado, sendo selecionado o sólido com granulometria entre 100 e 400 mesh, ou seja, partículas com tamanho entre 37 e 149 µm. Para eliminar qualquer água que estivesse adsorvida na superfície da zeólita, ela foi previamente calcinada a 723 K em mufla, com taxa de aquecimento de 1 K min⁻¹, permanecendo na temperatura final por 5 horas. Tal taxa de aquecimento tem por objetivo eliminar a água lentamente, evitando assim potenciais danos estruturais na amostra (García-Martínez e Li, 2015). A temperatura de calcinação foi definida com base nos resultados de análises termogravimétricas (TGA) apresentados no Apêndice A.

Metais alcalinos (Li, Na e K), alcalino terrosos (Mg e Ca) e um não-metal (P) foram utilizados para dar caráter básico aos catalisadores. Isso porque, segundo Gotoh et al. (2000), a reação de Guerbet é promovida por sólidos alcalinos e a atividade catalítica depende do cátion alcalino. Esses pesquisadores testaram na reação de acoplamento entre metanol e etanol, dentre outros, catalisadores de sódio e de potássio suportados. Assim, a fim de investigar a influência da natureza do metal, foram utilizados neste trabalho, além de Na e K, já investigados, mais um metal alcalino, o lítio, e outros dois metais alcalino terrosos, magnésio e cálcio, esses últimos com massas molares próximas às dos metais alcalinos. O fósforo foi impregnado em zeólita X já contendo cálcio, com o objetivo de obter um catalisador semelhante à hidroxiapatita utilizada por Tsuchida et al. (2006) na reação de acoplamento de etanol.

Os metais selecionados foram impregnados no suporte catalítico utilizando o método de umidade incipiente. Esse método de impregnação consiste no gotejamento de um volume conhecido de solução aquosa do elemento a ser adicionado (solução precursora)

sobre uma massa conhecida de zeólita seca, continuamente misturada com o auxílio de uma espátula.

O volume necessário de solução precursora foi determinado gotejando água destilada, através de uma bureta, sobre uma amostra da zeólita, enquanto a mesma era misturada com o auxílio de uma espátula. Água foi adicionada até que a amostra, inicialmente com aspecto arenoso, adquirisse um aspecto pastoso, com pouco excesso de líquido, como descrito por La Salvia (2010). A razão entre o volume de água gasto e a massa da amostra fornece o volume de ponto úmido. Esse procedimento foi feito em triplicata e a média dos volumes de ponto úmido foi a quantidade de solução precursora utilizada.

A solução de impregnação foi calculada para obter um conteúdo final de 1 % em massa de lítio e 5 % em massa de sódio, magnésio, potássio e cálcio. Uma menor porcentagem mássica de lítio foi utilizada devido a sua menor massa molar, de modo que a quantidade impregnada de mols desse metal não fosse muito superior a dos outros metais. Para o catalisador contendo cálcio e fósforo, a técnica de impregnação por umidade incipiente foi aplicada duas vezes, de forma que o conteúdo mássico de ambos totalizasse 5 % e a razão molar Ca/P fosse de 1,64. Primeiro foi impregnado o cálcio, a amostra foi seca e calcinada, e em seguida foi impregnado o fósforo. Tal razão molar é igual a da hidroxiapatita apresentada por Tsuchida et al. (2006) como mais seletiva a 1-butanol na reação de acoplamento de etanol. Os sais utilizados como precursores dos metais foram: nitrato de lítio (LiNO₃, 98,0 %), nitrato de sódio (NaNO₃, 99,5 %), nitrato de magnésio hexa hidratado (Mg(NO₃)₂.6H₂O, 99,0 %), carbonato de potássio (K₂CO₃, 99,9 %), nitrato de cálcio tetra hidratado (Ca(NO₃)₂.4H₂O, 99,0 %) e hidrogeno fosfato de amônio ((NH₄)₂HPO₄, 99,0 %), todos da Merck.

Segundo Yagi et al. (1997), a adição de excesso de íons alcalinos em zeólitas X resulta em materiais mais básicos que aqueles preparados por troca iônica, já que na troca iônica cada elemento da estrutura da zeólita é combinado com outros por ligações covalentes, as quais resultam em sítios básicos relativamente fracos. Isso foi comprovado por Gotoh et al. (2000) ao testarem a zeólita NaX e mostrarem que a basicidade desse sólido não é suficiente para catalisar a reação de Guerbet entre metanol e etanol. Assim, dada a necessidade de sítios básicos para catalisar essa reação com vistas à obtenção de álcoois superiores, optou-se neste trabalho pela incorporação dos íons alcalinos através da impregnação de
excesso dos mesmos nas cavidades da zeólita X, em vez do método de troca iônica, que consiste em substituir os íons de compensação da zeólita X, no caso sódio, por outros, utilizando soluções de contato.

Após a impregnação, os sólidos foram secos em estufa a 383 K por 12 horas. Em seguida, as amostras foram calcinadas em um reator de quartzo no formato tubo em "U", com 2,8 cm de diâmetro e 27 cm de altura, sendo utilizados uma placa porosa, lã de quartzo (marca LECO, referência 502-177) e cubos de quartzo para suportar os sólidos, como mostra a Figura 4.1 a seguir. O método de calcinação foi semelhante ao reportado por Anjos (2015) para calcinar peneiras moleculares. As amostras foram submetidas a um fluxo de ar sintético (99,999 %, White Martins) de 0,5 cm³ s⁻¹, por 15 horas, utilizando um controlador de fluxo mássico (marca MKS, modelo 1179A22CS1AV). Foram feitas duas rampas aquecimento, uma da temperatura ambiente até 383 K, com taxa de 10 K min⁻¹, permanecendo 30 minutos no patamar. O segundo estágio foi de 383 a 873 K, com taxa de aquecimento de 1 K min⁻¹, permanecendo 5 horas no patamar. Depois, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e armazenadas. A temperatura de calcinação foi definida a partir dos resultados de análises termogravimétricas e de difração de raios X feitas nas amostras sem calcinar e em amostras de 5 % Na/X calcinadas a diferentes temperaturas, como mostra o Apêndice A.



Figura 4.1. Desenho do reator de quartzo utilizado na calcinação dos sólidos (Fonte: Anjos, 2015).

4.2. Caracterização dos Catalisadores

Antes de serem calcinados, os sólidos foram caracterizados por termogravimetria, como descrito no Apêndice A. Após serem calcinados, os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X (XRD), fisissorção de nitrogênio, fluorescência de raios X (XRF), dessorção a temperatura programada de amônia (TPD – NH₃) e de gás carbônico (TPD – CO₂).

4.2.1. Difração de Raios X (XRD)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para identificar as fases cristalográficas presentes nos sólidos, além do tamanho médio dos cristalitos, permitindo assim confirmar a estrutura da zeólita X e avaliar a dispersão dos elementos nela impregnados. As análises foram realizadas pela metodologia do pó em um difratômetro de raios X, marca Philips Analytical, modelo X'Pert PW3050, localizado no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/Unicamp. As condições de operação foram: radiação Cu K_a; intensidade de 40 kV; corrente de 30 mA; passo de 0,02 ° com duração de 2 s (velocidade de varredura de 0,01 ° s⁻¹); e faixa de varredura (2 θ) de 5 a 50 °. Para identificação das fases cristalinas, os difratogramas foram comparados com as fichas de padrões cristalográficos (PDF, *Powder Diffraction FileTM*) do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*, Pensilvânia - EUA), presentes na biblioteca do *software* que acompanha o equipamento.

Os tamanhos médios de partículas ou cristalitos (d, em nm) foram calculados pela Equação de Scherrer (Patterson, 1939), dada pela Equação 4.1, sendo ϕ o fator de forma, λ o comprimento de onda da radiação CuK_{α}, igual a 0,154056 nm, β a largura a meia altura do pico de difração (rad) e θ a posição do pico de difração (rad). Segundo Delannay (1984), o fator de forma (ϕ) assume valor de 1,03, que equivale a 0,89 multiplicado por 1,155, ao considerar, respectivamente, que os perfis dos picos, dos quais foi medida a largura a meia altura, se aproximam de gaussianas e que a direção dos planos de difração dos cristalitos é (111).

$$d = \frac{\phi.\lambda}{\beta.\cos(\theta)} \tag{4.1}$$

A partir dos resultados de XRD, a cristalinidade relativa (CR) da estrutura faujasita dos sólidos foi calculada, tomando como padrão de referência o suporte catalítico, a zeólita X. Os índices de cristalinidade foram obtidos a partir da soma das intensidades dos principais picos (I_i) dos difratogramas, de maneira que, na Equação 4.2, divide-se a intensidade total dos picos da amostra pela intensidade total dos picos do suporte (Caldeira, 2011).

$$CR(\%) = \frac{\sum I_{amostra}}{\sum I_{ze\acute{o}litaX}}.100$$
(4.2)

4.2.2. Fisissorção de Nitrogênio

Através da adsorção física de nitrogênio sobre os sólidos foram determinados a área superficial específica, o volume de poros específico e o tamanho dos poros, adotando para isso os métodos BET, desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (1938), e *t-plot*, desenvolvido por Lippens et al. (1964). Essa caracterização foi feita no próprio LEPAC (Laboratório para Estudo de Processos de Adsorção e Catálise) na FEQ/Unicamp em um equipamento da marca Micromeritics, modelo ASAP 2020.

Nesta análise, uma massa determinada de cada amostra (aproximadamente 0,5 g) foi previamente tratada a 623 K, por um período mínimo de quatro horas, sob vácuo dinâmico (1,33 mPa). Depois, a amostra foi resfriada até uma temperatura próxima da temperatura de condensação do nitrogênio, 77 K, na qual se dá a adsorção do gás em diferentes pressões relativas (P/P₀), com a dessorção sendo realizada à temperatura ambiente. Os gases utilizados foram hélio e nitrogênio, ambos fornecidos pela White Martins, com pureza de 99,999 %.

Isotermas de adsorção foram obtidas, dadas pelo volume adsorvido a cada pressão aplicada. Admitindo-se válidas as hipóteses de BET, a adsorção é determinada a baixos valores de pressão parcial pela Equação 4.3. Sendo *P* a pressão de N₂ em equilíbrio com a superfície (kPa), *P*₀ a pressão de vapor saturado de N₂ a 77 K, que é a pressão atmosférica local (kPa), *V* o volume de gás adsorvido (cm³), *V*_m o volume da monocamada de N₂ (cm³) e *C*' uma constante que envolve entalpias de adsorção e condensação do gás. Segundo Satterfield (1980) e Sing et al. (1985), tal relação linear se observa, geralmente, na faixa de pressões parciais (P/P₀) entre 0,05 e 0,3.

$$\frac{P}{V.(P_0 - P)} = \frac{1}{C'.V_m} + \frac{(C' - 1).P}{C'.V_m.P_0}$$
(4.3)

O valor de V_m é então determinado pela relação linear (Equação 4.3) e a área superficial específica da amostra (S_{BET}) pode ser calculada, em m² g⁻¹, pela Equação 4.4. Nesta equação, α é a área de projeção da molécula de N₂ (1,62.10⁻¹⁹ m² molécula⁻¹), N_A é o número de Avogadro (6,022.10²³ moléculas mol⁻¹), V_M é o volume molar do N₂ em condições normais de temperatura e pressão (STP), que é 2,24.10⁻² m³ mol⁻¹, e *m* é a massa da amostra (g).

$$S_{BET} = \frac{V_m.\,\alpha.\,N_A}{V_M.\,m} \tag{4.4}$$

A área e o volume de microporos específicos foram obtidos a partir do método *t-plot*. Nesse método, os valores de pressão relativa (P/P₀) medidos durante a fisissorção de nitrogênio são transformados em valores de espessura (t') da camada adsorvida. A fase adsorvida é considerada como um filme aderido à superfície do sólido formado por multicamadas do adsorbato e de espessura uniforme t' (nm), com densidade igual a do adsorbato líquido. Quando o nitrogênio é usado como adsorbato, a espessura da multicamada pode ser calculada a partir da Equação 4.5, já que a espessura de uma camada de N₂ adsorvida é igual a 0,354 nm (Schmal, 2011).

$$t' = 0.354 \frac{V}{V_m}$$
(4.5)

Segundo Schmal (2011), o valor de t' também pode ser determinado a partir dos dados da isoterma de adsorção de N₂ líquido a 77 K, através da Equação 4.6 de Harkins e Jura (1944), que é válida para pressões relativas entre 0,1 e 0,8.

$$t' = 0.1. \left[\frac{13.99}{0.034 - \log_{10} (P/P_0)} \right]^{1/2}$$
(4.6)

Assim, estimado o valor de t' pelas Equações 4.5 e 4.6, um gráfico do volume adsorvido (V) *versus* a espessura da camada adsorvida (t') pode ser obtido, o qual é denominado *t-plot*. A partir da correlação entre t' e V, o volume de microporos e a área superficial externa específicos podem ser calculados.

A área de microporos é obtida pela diferença entre a área superficial da amostra (S_{BET}) e a área superficial externa, todas elas específicas.

O volume total de poros específico (V_p) foi estimado pela quantidade total de N_2 dessorvido em P/P₀ ≈ 0,99. Considerando poros cilíndricos, o diâmetro médio de poros (d_p) foi calculado pela relação entre o volume total de poros e a área superficial total determinada por BET, ambos específicos, como mostra a Equação 4.7.

$$d_p = \frac{4V_p}{S_{BET}} \tag{4.7}$$

4.2.3. Fluorescência de Raios X (XRF)

A composição química dos sólidos foi quantificada por fluorescência de raios X (XRF), usando um espectrômetro modelo Axios 1KW da Panalytical, pertencente ao Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/Unicamp. As amostras calcinadas foram fundidas a 1373 K, em formato de pastilhas de 32 mm de diâmetro, usando Flux 66/34 (Li₁₄₇B₂₂₄O₄₁₀, 66 % tetraborato de lítio/ 34 % metaborato de lítio) como fundente. As análises foram realizadas em vácuo, usando tubo de raios X de ródio, com voltagem máxima de 50 kV e corrente máxima de 50 mA.

A fluorescência de raios X dos elementos presentes numa amostra ocorre quando esta é atingida pelos raios X oriundos da fonte. Ao incidirem nos átomos da amostra, esses raios X primários podem ejetar elétrons das camadas internas dos átomos. A desexitação seguinte envolve uma transição de elétrons de camadas superiores, com emissão de fótons de raios X característicos (Delannay, 1984).

Cada linha característica a ser medida é separada dos demais raios X produzidos na amostra pelo sistema de dispersão de comprimentos de onda. O sistema de dispersão do espectrômetro Axios contém colimadores de 300 µm e cinco cristais analisadores (LiF220, LiF200, Ge111, PE002 e PX1), os quais são automaticamente selecionados durante a medida, dependendo do elemento analisado, de forma que todos os comprimentos de onda dos elementos analisáveis sejam passíveis de medição. Depois de difratados, os raios X chegam aos detectores, onde os fótons são convertidos em sinal elétrico, o qual é amplificado e processado. O sinal medido é dado em milhares de contagens por segundo (kcps) e indica a concentração do elemento químico que emitiu tal comprimento de onda. Uma ilustração de como é feita esta análise está na Figura 4.2.



Figura 4.2. Fluxograma do espectrômetro utilizado para detecção de fluorescência de raios X (Fonte: Brouwer, 2010).

Os raios X difratados foram medidos por um contador proporcional de fluxo, sem filtro, para detecção ótima de elementos. O contador de cintilação, usado para elementos mais pesados, não foi necessário, já que o elemento mais pesado encontrado nas amostras analisadas foi o ferro. Assim, para cobrir a faixa de energia de raios X de interesse, foi necessário a execução de seis varreduras com detecção por fluxo e diferentes configurações de cristais de difração, conforme apresentado na Tabela 4.1.

A análise quantitativa dos espectros foi feita com o pacote analítico Omnian, sem utilização de padrões, baseando-se no método dos parâmetros fundamentais. Tal aplicação, segundo Kubala-Kukuś et al. (2015), inclui interferência espectral e algoritmos avançados para considerar as conhecidas limitações inerentes à XRF. Além disso, o Omnian fornece melhores aproximações nos casos em que elementos leves, tais como C, N e O contribuem para significativa absorbância. Segundo esses autores, o limite de detecção dessa técnica de análise é cerca de 10 µg g⁻¹.

Faixa	Faixa	Cristal	Faixa de	Passo	Velocidade	Voltagem	Corrente
Κα	Lα		Ângulo, 2θ (°)	(°)	(° s ⁻¹)	(kV)	(mA)
V-Cu	Pr-W	LiF220	61 a 126	0,05	0,25	50	20
K-V	In-Ce	LiF200	76 a 146	0,08	0,40	30	33
P-Cl	Zr-Ru	Ge111	91 a 146	0,10	0,50	25	40
Si-Si	Rb-Rb	PE002	104 a 115	0,06	0,20	25	40
Al-Al	Br-Br	PE002	133 a 147	0,06	0,20	25	40
O-Mg	V-Se	PX1	20 a 63	0,10	0,20	20	50

Tabela 4.1. Parâmetros do método das análises de XRF, utilizando a aplicação Omnian.

4.2.4. Dessorção a Temperatura Programada de Amônia (TPD – NH₃)

A dessorção a temperatura programada de amônia é uma técnica de caracterização superficial dos sólidos e serve para determinar a acidez dos mesmos. A aparelhagem usada foi um AutoChem II 2920 da Micromeritics, equipado com detector de condutividade térmica (TCD), localizado no LEPAC/FEQ/Unicamp.

Na técnica de TPD, um sólido, previamente submetido a um fluxo de gás adsorvente em condições bem definidas, é submetido a um aumento programado de temperatura e a quantidade de gás dessorvido é continuamente monitorada. Admitindo que uma molécula de NH₃, uma base, se adsorva sobre um sítio ácido da superfície, e que sua acidez seja proporcional à força de adsorção, a qual varia em função da temperatura de dessorção, pode-se identificar e quantificar os sítios ácidos superficiais (Schmal, 2011).

O método utilizado é uma adaptação do reportado por Anjos (2015) para caracterizar peneiras moleculares. Primeiramente, foi feita uma limpeza de 0,15 g de amostra calcinada, expondo-a a um fluxo de gás inerte (0,42 cm³ s⁻¹ de He, 99,999 % de pureza, White Martins) a 773 K por 30 min, com taxa de aquecimento de 20 K min⁻¹. Após a limpeza, a amostra foi resfriada a 373 K e submetida durante 30 minutos a um fluxo de

0,42 cm³ s⁻¹ de amônia (padrão primário 10,02 % mol/mol NH₃/He, incerteza de medição de ± 0,75 %, White Martins). Em seguida, foi passado He (0,42 cm³ s⁻¹) durante mais 30 min, a 373 K, para retirar o excesso de amônia. Ainda sob o mesmo fluxo de He, a amostra foi então aquecida de forma controlada (10 K min⁻¹) até 973 K, permanecendo de 10 a 50 min no patamar, para que a amônia fosse dessorvida. O gás dessorvido foi monitorado através do TCD à medida que a amostra foi aquecida, gerando uma curva característica. O sinal do detector foi previamente calibrado, permitindo quantificar a densidade de sítios ácidos ao relacionar a área sob a curva com os dados de calibração. Sendo que as áreas dos sinais foram determinadas por integração, utilizando o *software* Origin.

Adicionalmente, a força dos sítios ácidos é proporcional às temperaturas em que ocorrem as dessorções do gás amônia. Quanto mais forte o sítio ácido, maior a interação com o adsorbato e maior é a temperatura necessária para dessorvê-lo. Lok et al. (1986), ao estudarem a acidez de algumas zeólitas, classificaram os picos de TPD – NH₃ em três regiões: abaixo de 473 K, entre 473 e 673 K e acima de 673 K. Os autores consideraram a região abaixo de 473 K como sendo de baixa temperatura, a qual representa os sítios ácidos fracos; enquanto a região intermediária representa os sítios ácidos de média intensidade e acima de 673 K, considerada como região de alta temperatura, se encontram os sítios ácidos fortes.

4.2.5. Dessorção a Temperatura Programada de Gás Carbônico (TPD – CO₂)

A basicidade de catalisadores sólidos pode ser determinada utilizando gás carbônico como molécula prova, com o objetivo de medir a força e quantificar os sítios básicos presentes no material, por meio do acompanhamento da dessorção a temperatura programada (Zhang et al., 1988; Klepel e Hunger, 2005). Isso porque, devido ao caráter ácido da molécula de CO₂, ela adsorve especificamente em sítios básicos.

Assim, com o objetivo de quantificar as propriedades básicas dos materiais aqui estudados e verificar a relação existente entre tais propriedades, o metal impregnado e as propriedades catalíticas, realizou-se a dessorção a temperatura programada de CO₂. As análises foram feitas no equipamento AutoChem II 2020 da Micromeritics, no LEPAC/FEQ/ Unicamp, utilizando uma adaptação do método apresentado por Klepel e Hunger (2005).

Primeiramente, uma massa determinada de amostra calcinada (aproximadamente 0,25 g) foi pré-tratada a 773 K, aquecendo-a com taxa de 10 K min⁻¹ e a mantendo no patamar por 30 minutos, sob fluxo de gás inerte (0,42 cm³ s⁻¹ de He, 99,999 % de pureza, White Martins), para garantir sua limpeza. Isso porque, segundo Aramendía et al. (2004), todos os catalisadores são carbonatados, sendo necessária uma etapa de limpeza anterior à adsorção de CO₂. Logo depois, ainda sob fluxo de hélio, a amostra foi resfriada até 308 K e mantida nesta temperatura por mais 5 minutos. Em seguida, a adsorção de CO₂ (99,99 % de pureza, White Martins) foi realizada, com a mesma vazão de 0,42 cm³ s⁻¹, saturando a amostra durante 30 minutos em temperatura constante de 308 K. Após a adsorção, ainda a essa temperatura, o gás foi novamente trocado para He, com o objetivo de purgar o excesso de CO₂ por um período de 30 minutos. Por fim, com o sinal do equipamento estabilizado, a dessorção do CO₂ adsorvido foi feita, com fluxo de 0,42 cm³ s⁻¹ de He, aquecendo a amostra até 1073 K (10 K min⁻¹).

As moléculas dessorvidas com o aumento da temperatura foram detectadas por condutividade térmica (TCD) e o sinal do detector foi registrado no computador. A quantificação de tais moléculas foi feita comparando as áreas dos sinais obtidos na dessorção com as áreas de pulsos de quantidades conhecidas de CO₂. Sendo tais áreas determinadas por integração dos picos através do *software* Origin. Por fim, as temperaturas em que ocorreram as dessorções e as quantidades dessorvidas foram relacionadas à força e densidade dos sítios básicos presentes nos sólidos.

4.3. Testes Catalíticos

4.3.1. Unidade Experimental

A Figura 4.3 é uma foto da unidade experimental utilizada para a realização dos testes catalíticos e um fluxograma ilustrativo da mesma é apresentado na Figura 4.4.

A linha reacional é composta por um sistema de alimentação e distribuição de gases, medidores mássicos de vazão, válvulas para controle da pressão e da vazão dos gases, sistemas de saturação para alimentação dos reagentes, controladores de temperatura, um reator tubular inserido em um forno elétrico, um cromatógrafo a gás utilizado para análise dos efluentes do reator, um microcomputador e um fluxímetro de bolhas.



Figura 4.3. Sistema reacional utilizado nos testes catalíticos, localizado no LEPAC/FEQ/Unicamp.



Figura 4.4. Fluxograma da linha reacional: (a) cilindros de gases, (b) medidores mássicos de vazão, (c) controlador dos medidores mássicos de vazão, (d) borbulhadores, (e) condensadores a temperatura controlada, (f) banhos termostáticos, (g) controlador de temperaturas, (h) reator de quartzo, (i) forno elétrico, (j) controlador de temperatura do forno, (k) cromatógrafo a gás, (l) computador e (m) fluxímetro de bolhas.

A linha é construída com tubulação de cobre de 1/8 ". As válvulas presentes na linha são do tipo abre-fecha e agulha, as quais são utilizadas para direcionar e controlar o fluxo de gases e foram adquiridas, assim como as conexões, junto à Swagelok Brasil. As vazões dos gases são controladas por medidores mássicos de vazão da marca MKS, modelo 1179A22CS1AV.

Os sistemas de saturação foram construídos em vidro borossilicato e são constituídos por borbulhador de 100 cm³ e condensador. Eles possibilitam a admissão no reator dos reagentes líquidos (no caso, metanol e etanol) como gases saturados. Os borbulhadores são aquecidos por resistências elétricas e têm suas temperaturas reguladas por controladores marca Autonics, modelo TC4S. Enquanto os condensadores têm suas temperaturas controladas por banhos termostáticos (Quimis, modelo Q214M2). As linhas de transferência entre os sistemas de saturação e o reator e entre o reator e o cromatógrafo são aquecidas por resistências elétricas e a temperatura foi mantida a 383 K, também com o uso de controlador Autonics, modelo TC4S. Tais linhas são isoladas por fitas de aramida (50,8 x 1,7 mm, marca Teadit, modelo AR 1091A), para evitar a perda de calor e a condensação dos reagentes e produtos na tubulação, os quais são amostrados e analisados *online* por cromatografia gasosa após saírem do reator.

O reator tubular é de quartzo, possui formato em "U" e 6 mm de diâmetro interno, dentro do qual foi inserido um leito fixo de catalisador em cada teste reacional. O leito catalítico foi feito empacotando o catalisador entre pequenas quantidades de lã de quartzo (marca LECO, referência 502-177). Nos testes reacionais, o gás de arraste, nitrogênio (99,999 %, White Martins), era enviado para os sistemas de saturação, e a mistura gasosa obtida era enviada para o reator ou diretamente para o cromatógrafo (*by-pass*). Sendo o reator aquecido externamente por um forno elétrico tubular, marca EDG, modelo EDGCON SP, que tem capacidade de atingir até 1173 K.

Os gases efluentes da linha reacional são enviados para um cromatógrafo a gás da marca Hewlett Packard, modelo HP 6890, utilizando uma válvula automática de seis vias. A separação dos gases foi realizada em uma coluna capilar DB1, fabricada pela J & W, número 125-10B5 (serial US9462731H), com 105 m de comprimento, 0,530 mm de diâmetro interno e filme de 5,00 µm. A identificação dos compostos foi feita utilizando um detector por ionização de chama (FID) e o gás de arraste utilizado também foi nitrogênio, com vazão

de 4,0 cm³ min⁻¹. Para separação dos produtos, a coluna foi aquecida conforme a rampa apresentada na Figura 4.5. As temperaturas da válvula, do injetor e do detector são, respectivamente, 423, 453 e 573 K.



Figura 4.5. Rampa de aquecimento da coluna cromatográfica.

Há um fluxímetro de bolhas instalado na saída de gases do cromatógrafo para monitorar a vazão de gases insolúveis em água (N₂ e ar sintético). Assim, é possível verificar, antes da realização dos testes catalíticos, se não há vazamento nas válvulas e conexões da linha reacional.

4.3.2. Parâmetros de Reação

Os catalisadores preparados neste trabalho foram testados em reações de acoplamento de metanol (99,9 %, Merck) e etanol (99,9 %, Merck) para produzir álcoois superiores, visando a obtenção de 1-propanol. As reações foram conduzidas em fase gasosa, regime contínuo e pressão atmosférica local, a qual foi monitorada através da página do Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura da Unicamp (CEPAGRI, 2016). Tal precisão na determinação da pressão atmosférica é importante, pois as pressões de saturação dos reagentes são definidas a partir desse parâmetro.

Em cada teste, o reator era carregado com 25 mg de catalisador, os quais eram colocados entre lãs de quartzo, com o objetivo de fixar o leito catalítico em altura mediana.

A linha reacional, aquecida a 383 K, era inicialmente purgada com N_2 (0,5 cm³ s⁻¹) por 30 minutos para garantir sua limpeza, evitando assim que compostos adsorvidos na tubulação, tais como reagentes e produtos da reação anterior, contaminassem os sólidos durante o pré-tratamento.

Após a purga da linha e antes de iniciar os ensaios, os sólidos eram pré-tratados *in situ* para eliminação de água e de hidrocarbonetos que pudessem estar adsorvidos em suas superfícies e para garantir uma maior reprodutibilidade nos testes reacionais. No primeiro pré-tratamento, a amostra de catalisador era submetida a um fluxo de 0,5 cm³ s⁻¹ de ar sintético (99,999 % de pureza, White Martins) e aquecida até 823 K, com taxa de 10 K min⁻¹, permanecendo nessa temperatura por 30 minutos. Em seguida, ainda a 823 K, o ar sintético era substituído por nitrogênio, com a mesma vazão de 0,5 cm³ s⁻¹, sob o qual o material permanecia por mais 30 minutos. Após esse tratamento, o reator era resfriado até atingir a temperatura de reação.

Enquanto a temperatura do reator abaixava, os testes em branco eram feitos para quantificar as concentrações iniciais dos reagentes e avaliar se estavam próximas aos valores nominais previamente estabelecidos. Em tais testes, nitrogênio passava pelos dois sistemas de saturação arrastando os reagentes e o fluxo era desviado do reator (*by-pass*). Assim, a mistura N₂, metanol e etanol, nas condições reacionais, era injetada diretamente no cromatógrafo. De modo que os dados obtidos nesses ensaios permitem determinar o número de mols de metanol e etanol que entram no reator e, consequentemente, suas concentrações iniciais.

Verificadas a vazão de N₂ e as concentrações iniciais dos gases reagentes e a temperatura do reator estabilizada, o fluxo gasoso era direcionado ao reator e iniciavam-se os testes catalíticos propriamente ditos. Foram feitas dezoito análises cromatográficas dos efluentes do reator para cada condição reacional, permitindo quantificar os produtos da reação e os reagentes não consumidos por um período de 12 horas. A primeira amostragem era feita 10 min após o início da reação e os intervalos entre as amostragens foram de

42 minutos, que era o tempo de cada cromatograma, como mostra a rampa de aquecimento da coluna cromatográfica apresentada na Figura 4.5. Mesmo a desativação catalítica não sendo objeto deste estudo, durante o período de 12 horas de reação, foi possível observar se ela ocorreu, monitorando a perda de atividade dos catalisadores com o passar do tempo.

Após o término de cada experimento, o fluxo de reagentes era desviado do reator e injetado diretamente no cromatógrafo, repetindo os testes em branco iniciais. Isso permitiu certificar a composição de alimentação dos reagentes e garantir que ela foi constante durante todo o período reacional.

As condições padrões de trabalho foram: vazão de N₂ de 0,50 cm³ s⁻¹, distribuída igualmente entre os dois sistemas de saturação, razão molar metanol/etanol (RME) igual a 10, temperatura de reação de 623 K e pressão atmosférica na linha reacional.

Variações na composição do gás reagente (ou seja, na RME) e na temperatura reacional foram testadas para avaliar seus efeitos na distribuição dos produtos e determinar os parâmetros cinéticos da reação para o catalisador que apresentou melhores resultados. Sendo testadas seis temperaturas de reação, entre 573 e 623 K, com intervalos de 10 K. A composição do gás reagente foi alterada variando as pressões de vapor do metanol e do etanol (e consequentemente suas vazões volumétricas), através de variações nas temperaturas dos borbulhadores e condensadores, mantendo constante a vazão do gás de arraste, de maneira que a razão molar metanol/etanol assumiu três valores: 5, 10 e 20.

A temperatura do condensador é igual à temperatura de saturação e a do borbulhador é 10 K acima, isso para garantir que o reagente, ao passar pelo condensador, tenha energia suficiente para atingir a condição de saturação desejada. Entretanto, a mínima temperatura permitida para os borbulhadores é a temperatura ambiente, visto que os mesmos não possuem sistema de refrigeração. As condições de saturação dos reagentes à pressão atmosférica, para cada uma das três razões molares avaliadas, estão apresentadas a seguir (Tabela 4.2).

Razão Molar	Temperatura (K)							
Metanol/Etanol	Met	anol	Etanol					
(RME)	Condensador	Borbulhador	Condensador	Borbulhador				
5	307,2	317	297,2	307				
10	309,2	319	289,2	299				
20	309,2	319	280,2	296				

Tabela 4.2. Condições de saturação dos reagentes à pressão atmosférica utilizadas neste trabalho.

Na determinação da taxa da reação catalítica é fundamental saber se a taxa medida corresponde realmente ao regime cinético ou se há resistência ao transporte de massa. Nesse sentido, foram feitos alguns testes para constatar experimentalmente se havia ou não limitações ao transporte externo de massa. Assim, com base nos testes sugeridos por Boudart e Djéga-Mariadassou (1984), variou-se a massa do catalisador, enquanto foram mantidas constantes todas as outras condições reacionais, que são: natureza do catalisador, temperatura do reator, pressão, vazão total dos gases e razão molar dos reagentes. Quatro quantidades de catalisador foram avaliadas: 12,5, 25,0, 50,0 e 100,0 mg; afetando diretamente a velocidade espacial horária dos reagentes (GHSV) e, consequentemente, o tempo de contato dos mesmos com o leito catalítico. No caso de ausência de efeitos de transferência de massa externa, ao dobrar a massa de catalisador, a conversão do reagente limitante deverá dobrar.

Para que as composições dos reagentes e dos gases efluentes do reator fossem quantificadas, calibrações dos sinais do FID foram feitas, nas condições de análise cromatográfica utilizadas neste trabalho. Antes da realização dos testes catalíticos, amostras de padrões externos dos reagentes e dos possíveis produtos líquidos e gasosos, com concentrações conhecidas, foram injetadas, permitindo identificar os tempos de retenção. A área de cada um dos picos gerados no cromatograma foi relacionada com a composição molar conhecida, de modo que foram determinados os fatores de correção para cada um dos compostos identificados (FC_i). Esse procedimento foi utilizado para calibração dos reagentes e de quase todos os produtos de reação. A exceção foi o dimetiléter, cuja calibração foi feita a partir da desidratação de metanol em alumina, como descrito no Apêndice B. Além disso, foram feitos testes para validar a calibração dos reagentes, metanol e etanol, como descrito no Apêndice C.

4.3.3. Teste de Estabilidade Térmica

Um ensaio sem uso de catalisadores foi feito para verificar se nas temperaturas utilizadas neste trabalho não ocorria decomposição térmica dos reagentes. Para isso, o reator foi carregado apenas com lã de quartzo, que é utilizada para suportar o catalisador e é inativa. A alimentação dos reagentes foi feita na razão molar metanol/etanol igual a 10, ou seja, as temperaturas de saturação do etanol e do metanol foram 289,2 e 309,2 K, respectivamente, com vazão do gás de arraste de 0,25 cm³ s⁻¹ em cada sistema de saturação. A temperatura do reator variou em uma faixa mais ampla que a utilizada nos testes catalíticos, de 523 a 673 K, com intervalos de 25 K.

Os brancos iniciais foram coletados com a linha aquecida a 383 K. Em seguida, após estabilizar a alimentação dos reagentes, o fluxo foi direcionado a passar no reator a 523 K. Em cada temperatura de reação o sistema foi estabilizado por 30 min e foram coletadas duas amostras para análise cromatográfica, das quais obteve-se o valor médio. Ao final, depois de coletados os dois pontos a 673 K, os reagentes foram desviados do reator para coleta do branco final.

4.3.4. Cálculos

Os testes reacionais foram realizados procurando manter a mesma velocidade espacial horária de álcoois (GHSV), a qual pode ser calculada pela razão entre a soma das vazões volumétricas dos reagentes (v_i) e a massa de catalisador (W), como mostra a Equação 4.8.

$$GHSV = \frac{v_E + v_M}{W}$$
(4.8)

Com o valor desejado de GHSV e a massa de catalisador, calcula-se o valor nominal da soma das vazões volumétricas dos reagentes ($v_E + v_M$). Esse valor somado à vazão volumétrica de gás de arraste (v_{N_2}), que é constante, fornece a vazão volumétrica total (v_T).

A razão molar metanol/etanol (RME) pode ser obtida dividindo suas vazões molares, F_M por F_E . No entanto, como os gases são considerados ideais, a razão entre suas vazões volumétricas é igual a razão molar metanol/etanol (RME). Ou seja, $RME = F_M/F_E = v_M/v_E$. Assim, dada a soma entre as vazões volumétricas dos reagentes ao fixar a GHSV, calcula-se suas vazões volumétricas individuais para cada condição de RME avaliada. A partir das vazões volumétricas individuais e da vazão volumétrica total, calculam-se as pressões parciais (p_i) nominais para cada RME, pois $p_i = P_T v_i/v_T$, sendo P_T a pressão total, em kPa.

Nas condições de temperatura e pressão utilizadas neste trabalho, a corrente de alimentação, predominantemente composta por inerte, comporta-se como gás ideal. Assim, a equação dos gases ideais (Equação 4.9) é válida e a vazão molar total (F_T) pode ser calculada, conhecendo-se o valor de v_T . Sendo v_i a vazão volumétrica da espécie *i* (cm³ s⁻¹), F_i a vazão molar da espécie *i* (mol s⁻¹), T a temperatura em K na qual a vazão volumétrica foi medida e *R* a constante dos gases, cujo valor é 8,314472 J mol⁻¹ K⁻¹.

$$P_T \cdot v_i = F_i \cdot R \cdot T \tag{4.9}$$

As relações entre as pressões parciais dos reagentes ($p_E e p_M$), suas temperaturas de saturação (T_i^{sat}) e as vazões volumétricas do gás de arraste em cada sistema de saturação ($v_{N_2}^i$) foram modeladas estatisticamente, como descrito no Apêndice D. Com os modelos obtidos (Equação D.6), foi possível prever temperaturas de saturação que garantissem as pressões parciais desejadas. Isso porque, nas condições experimentais deste trabalho, a Equação de Antoine (Equação D.1) não ajusta bem os dados, sendo os valores preditos por ela muito distantes dos reais.

As condições de saturação (T^{sat}) estimadas pelos modelos estatísticos (Equação D.6) foram então experimentadas e ajustadas até que fossem obtidos valores próximos aos nominais para as pressões parciais dos reagentes na entrada do reator (pi⁰). Tais condições

de saturação dos reagentes que garantiram as razões molares desejadas foram apresentadas na Tabela 4.2.

Para cada injeção feita no cromatógrafo obtém-se um cromatograma, no qual o sinal do FID é plotado em função do tempo. A integração dos picos do cromatograma fornece áreas cromatográficas que são convertidas em números de mols (n_i), utilizando os fatores de correção (FC_i) determinados na calibração.

O número de mols equivalente ao volume do *loop* (250 μ L) injetado em cada amostragem feita pelo cromatógrafo, n_{loop} , pode ser determinado a partir de uma variante da Equação 4.9, sendo igual a 6,68 μ mols para as condições de temperatura (423 K) e pressão (P_T = P_{atm} = 94,0 kPa) do *loop*. Conhecendo o número de mols total do *loop* e o número de mols de reagente injetado por *loop*, calcula-se a fração molar (y_i) dos reagentes e, consequentemente, a do gás de arraste. Multiplicando a fração molar pela pressão total do sistema reacional, que é a pressão atmosférica local, tem-se a pressão parcial real (p_i) de todos os componentes. Sendo as pressões parciais dos reagentes alimentados no reator determinadas através dos testes em branco, a partir das quais é possível determinar o valor experimental da razão molar metanol/etanol (RME).

A vazão molar de cada componente (F_i) é calculada dividindo n_i pelo volume do *loop* (V_{loop}) e multiplicando essa concentração pela vazão volumétrica total do sistema (v_T), que é considerada constante, dada a complexidade do sistema reacional em estudo.

Os valores de conversão (X_E), dados em termo do reagente limitante que no caso é o etanol, foram determinados pela razão entre a quantidade de etanol consumido na reação e a quantidade total do reagente alimentado no reator, conforme apresentado na Equação 4.10.

$$X_E(\%) = \frac{(F_E^0 - F_E)}{F_E^0}.100$$
(4.10)

A seletividade ao produto *i* (S_i) foi calculada pela relação entre o número de mols de carbono de produto *i*, (n_c)_i, e o total de mols de carbono em todos os produtos, como mostra a Equação 4.11. Cabe ressaltar que nesse cálculo, no somatório $\sum_{1}^{n_{T}} (n_{c})_{i}$. F_{i} , não foram incluídos os mols de produtos sólidos, tais como pequenas quantidades de coque depositadas nas superfícies dos catalisadores.

$$S_i(\%) = \frac{(n_c)_i \cdot F_i}{\sum_{1}^{n_T} (n_c)_i \cdot F_i} \cdot 100$$
(4.11)

Um balanço molar de carbono foi feito a partir do número de mols de carbono dos reagentes e produtos determinados por cromatografia gasosa, a fim de mensurar a diferença entre as quantidades de carbono na entrada e na saída do reator, conforme Equação 4.12.

$$E_{BC} (\%) = \frac{2.F_E^0 + F_M^0 - \sum_1^{n_T} (n_C)_i \cdot F_i - 2.F_E - F_M}{2.F_E^0 + F_M^0} \cdot 100$$
(4.12)

Considerando um reator tubular de leito fixo, a taxa da reação química (r) pode ser definida como mostra a Equação 4.13. Sendo v_i o coeficiente estequiométrico da espécie *i*, que assume valor negativo para os reagentes e positivo para os produtos, F_i a vazão molar da espécie *i* (mols s⁻¹) e *W* a massa de catalisador (g).

$$r = \frac{1}{v_i} \cdot \frac{dF_i}{dW} \tag{4.13}$$

Ao realizar os experimentos no laboratório para medir a conversão das reações em fase gasosa catalisadas por sólidos, é assumido, implicitamente, regime diferencial de reação. Essa hipótese simplifica sobremaneira os cálculos, pois a taxa de reação (r) para reator diferencial pode ser calculada pela Equação 4.14, na qual $-r_E$ é a taxa de consumo do etanol (mol g_{cat}⁻¹ s⁻¹).

$$r = -r_E = \frac{F_E^0 \cdot X_E}{W}$$
(4.14)

A hipótese adotada para simplificar a Equação 4.13 e obter a Equação 4.14 é válida apenas para baixos valores de conversão: $X_E < 10$ %. Ou seja, reatores de leito fixo só podem ser tratados como reatores diferenciais se a conversão for inferior a 10 % na maioria das reações, uma vez que, dentro dessa faixa de conversão, ambos os reatores apresentam o mesmo resultado, como apresentado por Oliveira (2012).

Os dados de reação obtidos em mol $g_{cat}^{-1} s^{-1}$ podem ser convertidos em mol m⁻² s⁻¹, permitindo uma análise mais adequada, já que cada catalisador tem uma área superficial específica diferente. Sendo assim, a partir dos dados de S_{BET} (m² g_{cat}^{-1}) obtidos na caracterização dos sólidos, as taxas de consumo de etanol em relação a área superficial dos catalisadores (-r_E') podem ser calculadas pela Equação 4.15.

$$r' = -r_E' = \frac{F_E^0 \cdot X_E}{W \cdot S_{BET}}$$
(4.15)

Todavia, dois catalisadores podem ter a mesma área superficial específica, mas diferentes concentrações de sítios ativos. Assim, a definição da taxa em termos do número de sítios ativos é interessante. Como mostra a Equação 4.16, dividindo a taxa de reação obtida através da Equação 4.15 pela densidade de sítios ativos do catalisador [L], expressa em mols m⁻², tem-se a taxa de giro do ciclo catalítico (v_t) dada em s⁻¹, a qual também é co-nhecida como *turnover frequency* (Boudart e Djéga-Mariadassou, 1984).

$$v_t = \frac{-r_E'}{[L]} = \frac{F_E^0 \cdot X_E}{[L] \cdot W \cdot S_{BET}}$$
(4.16)

A velocidade de uma reação catalítica, tal como definida pela Equação 4.15, é função apenas da composição da mistura reacional em contato com o catalisador e da temperatura de reação. Isso, se excluída a eventual influência dos fenômenos de transferência de massa e calor na partícula do catalisador. Para exprimir a influência da composição e da temperatura sobre a velocidade de uma reação catalítica pode-se recorrer a uma equação puramente empírica. Ou seja, a taxa de uma reação química é uma função de variáveis sepa-

ráveis, sendo uma parte função da temperatura e outra da pressão parcial dos reagentes, como mostra a Equação 4.17, conhecida como Lei de Potências.

$$r' = -r'_{E} = k(T) . \prod \bar{p}_{i}^{\alpha_{i}}$$
(4.17)

Sendo *k* a constante cinética que é função da temperatura, \bar{p}_i a pressão parcial do componente *i* no leito catalítico e α_i a ordem da reação em relação ao reagente *i*. As pressões parciais dos gases no leito catalítico (\bar{p}_i) são consideradas as médias entre as pressões parciais na entrada (p_i^0), dadas pelos brancos iniciais, e na saída (p_i) do reator. Segundo Boudart (1968), o valor absoluto de α_i raramente é maior que 2. Além disso, a soma das ordens de reação de todos os componentes ($\Sigma \alpha_i$) é a ordem total da reação (n). E segundo Fogler (2006), em geral, reações de primeira e de segunda ordens são mais comumente observadas do que reações de ordem zero e terceira ordem.

Fazendo um ajuste não linear dos valores de r' calculados pela Equação 4.15 à equação de taxa proposta pela Equação 4.17, é possível determinar o valor da constante da taxa (k), da ordem global da reação (n) e da ordem em relação a cada um dos reagentes (α_i).

A partir dos valores de *k*, calcula-se a energia de ativação da reação segundo a Equação de Arrhenius (Equação 4.18), que expressa a dependência da constante da taxa de reação com a temperatura, sendo válida para a maioria das reações, dentro da precisão experimental, para grandes intervalos de temperatura (Fogler, 2006). Na Equação 4.18, A_0 é o fator pré-exponencial que independe da temperatura, E_a é a energia de ativação (kJ mol⁻¹), *R* é a constante dos gases (kJ mol⁻¹ K⁻¹) e *T* é a temperatura absoluta (K).

$$k(T) = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right)$$
(4.18)

No entanto, esse recurso de definir a taxa de reação por equações empíricas apresenta os inconvenientes de não considerar a natureza físico-química do processo e ser questionável qualquer extrapolação a outras condições. Desse modo, o estabelecimento de equações da taxa baseadas no mecanismo da reação, conhecido ou hipotético, tem a vantagem de permitir uma extrapolação mais segura, a qual pode, inclusive, guiar estudos futuros. Para isso é necessário conhecer a contribuição de cada uma das reações que ocorrem no sistema, recorrendo ao conceito de grau de avanço, apresentado por Boudart (1968). Assim, a taxa de reação química global, calculada pela Equação 4.15, corresponde ao somatório das taxas de reação individuais observadas experimentalmente. Sendo que cada reação estequiométrica *j* possui um grau de avanço (ξ_i), calculado como mostra a Equação 4.19.

$$\xi_j = \frac{F_i - F_i^0}{\nu_i}$$
(4.19)

Como apresentado por Boudart (1968), o grau de avanço é uma grandeza extensiva, ou seja, depende do tamanho do sistema. Sabe-se que é mais conveniente trabalhar com grandezas intensivas, que permitem a comparação dos resultados obtidos experimentalmente. Assim, dividindo o grau de avanço por outra variável extensiva característica do sistema, tem-se a taxa da reação *j* em função do grau de avanço (Equação 4.20), aplicável para cada uma das reações observadas.

$$r'_{(j)} = -r'_{E(j)} = \frac{\xi_j}{W.S_{BET}}$$
(4.20)

De modo que, com os graus de avanço calculados, é possível avaliar a contribuição de cada reação na formação de determinado produto, além de determinar a taxa de cada reação *j* (r'_(j)).

Os graus de avanço de cada uma das reações serão determinados a partir do balanço molar dos componentes, considerando o sistema de reações que mais se adeque aos resultados experimentais obtidos, de acordo com os produtos identificados e quantificados nos testes reacionais. Tal sistema de reações obtido poderá ou não ser igual ao apresentado por Bravo-Suárez et al. (2013), mostrado na Figura 2.2. Sendo que há uma limitação no número de reações estequiométricas independentes que se pode escrever a partir de um determinado número de espécies e elementos químicos. Segundo Denbigh (1981), o número de equações necessárias para descrever o processo é dado pela diferença entre o número de espécies químicas presentes no sistema e o número de átomos diferentes.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Propriedades dos Catalisadores

5.1.1. Estrutura Cristalina

Nos difratogramas de raios X dos sólidos estudados (Figura 5.1), observam-se picos principais nos ângulos 2θ igual a 6,2, 15,6, 23,5, 26,8 e 31,3 ° para todas as amostras, indicando que a estrutura da zeólita X foi mantida. Tais picos são característicos da fase faujasita (FAU), que corresponde à zeólita NaX hidratada, conforme padrões da *International Zeolite Association* (IZA, 2016) e do banco de dados do ICDD (PDF número 00-038-0240).



Figura 5.1. Difratogramas de raios X dos sólidos estudados e dos padrões referentes à

zeólita X.

Dentro dos limites de detecção da difração de raios X, não foram observadas fases contaminantes no suporte catalítico, comprovando sua pureza.

No caso da amostra contendo lítio (1 % Li/X), apareceram picos adicionais em 20 igual a 21,3, 27,3 e 29,7 °. Uma pesquisa feita no banco de dados do ICDD permite afirmar que tais picos não se referem nem a nitrato de lítio (PDF 00-035-0925), nem a óxido de lítio (PDF 00-009-0355). Enquanto que o padrão (PDF) de número 00-076-8750, referente à zeólita X com lítio como íon de compensação, apresenta tais picos com baixa intensidade. Portanto, os picos adicionais que aparecem no difratograma da amostra 1 % Li/X, mesmo sendo de baixa intensidade, indicam uma alteração na estrutura cristalina do suporte devido à adição desse metal, o qual provavelmente substituiu alguns íons de sódio na estrutura da zeólita.

Considerando que provavelmente os metais alcalinos, alcalino terrosos e o fósforo adicionados estão na forma de óxidos, a ausência de picos característicos desses óxidos nos perfis de XRD apresentados na Figura 5.1 é um indicativo de que os mesmos sejam suficientemente pequenos para serem detectados por esta técnica analítica. Segundo Satterfield (1980), 5 % de teor mássico impregnado está dentro do limite de detecção da difração de raios X e, no caso das amostras com esse teor, a ausência dos picos dos óxidos seria um indicativo de que eles estão bem dispersos na superfície do suporte catalítico. No entanto, Yagi et al. (1997), ao estudarem a adição de metais alcalinos em zeólitas X e não observarem nos perfis de XRD picos correspondentes aos óxidos dos metais adicionados, excluíram a possibilidade de aglomerados desses óxidos estarem presente na superfície externa da zeólita, afirmando que os mesmos encontram-se nas cavidades do suporte. Portanto, dada a estrutura porosa altamente regular e de dimensões moleculares da zeólita X, conclui-se que a ausência de picos referentes aos óxidos dos elementos adicionados é porque eles estão nas cavidades da zeólita, como afirma Yagi et al. (1997).

Observa-se na Figura 5.1 que todos os sólidos apresentaram perfis semelhantes ao do suporte catalítico, variando apenas a intensidade dos picos principais. Sendo que para os picos em 2θ igual a 23,5 e 26,8 ° da amostra contendo sódio, tal variação foi mais significativa.

Peña et al. (2013) estudaram zeólita NaX impregnada com nitrato de potássio e observaram perfis de XRD similares para todos os sólidos, sugerindo que a quantidade de

KNO₃ impregnada não colapsa a estrutura da zeólita. No entanto, a intensidade de vários picos de difração diminui com a introdução do potássio. Segundo Joshi et al. (2003), a presença de cátions diferentes na estrutura original da zeólita varia a razão carga por tamanho, alterando a potência de dispersão de raios X, o que explica os resultados obtidos por Peña et al. (2013) e os obtidos neste trabalho, cujos perfis estão apresentados na Figura 5.1.

O tamanho médio dos cristalitos e a cristalinidade relativa dos sólidos foram calculados como descrito pelas Equações 4.1 e 4.2, respectivamente. Para cálculo do tamanho médio dos cristalitos, utilizou-se a largura a meia altura do primeiro pico característico, a 6,2 °, referente ao plano (111). Os índices de cristalinidade foram obtidos a partir da relação entre as somas das intensidades dos cinco picos principais dos difratogramas da amostra e do suporte catalítico, que aparecem em 6,2, 15,6, 23,5, 26,8 e 31,3 °, referentes aos planos (111), (533), (751), (642) e (331), respectivamente. Os resultados obtidos estão apresentados a seguir (Tabela 5.1).

Amostra	d (nm)	CR (%)
Zeólita X	129	100
1 % Li/X	138	68
5 % Na/X	153	85
5 % Mg/X	124	58
5 % K/X	173	73
5 % Ca/X	168	82
5 % Ca-P/X	143	77

Tabela 5.1. Tamanho médio dos cristalitos e cristalinidade relativa dos sólidos, calculados a partir dos dados de XRD.

Os resultados apresentados na Tabela 5.1 mostram que as menores partículas foram obtidas para a amostra contendo magnésio, cujos cristalitos têm tamanho médio semelhante ao do suporte catalítico. Enquanto que as partículas das amostras contendo cálcio e potássio são cerca de 35 % maiores que as do suporte catalítico. No entanto, não há variação significativa nos valores de *d* que indique a formação de aglomerados. Observa-se

que a adição de metais diminui a cristalinidade dos sólidos em relação ao suporte. Tal diminuição é mais significativa para 5 % Mg/X, coincidindo com ser esse o sólido de menor tamanho de partículas. A amostra contendo sódio é a que apresenta menor perda de cristalinidade, o que era esperado, dado seu difratograma apresentado na Figura 5.1, como já foi mencionado anteriormente.

5.1.2. Propriedades Texturais

As isotermas obtidas a partir da fisissorção de N_2 a 77 K para todas as amostras de catalisadores foram semelhantes às do suporte catalítico, como mostra a Figura 5.2.



Figura 5.2. Adsorção (-■-) e dessorção (-o-) de N₂ a 77 K sobre as amostras estudadas.

Tratam-se de isotermas típicas de sólidos microporosos, que apresentam um rápido aumento na capacidade de adsorver N₂ a baixas pressões relativas (P/P₀). A adsorção tende a uma saturação em pressões intermediárias, devido à formação de uma monocamada. Após a completa formação da primeira camada, a quantidade adsorvida cresce rapidamente à medida que a pressão se aproxima da pressão de vapor do gás (P₀), indicando a adsorção de múltiplas camadas sobre a superfície externa devido ao seu pequeno tamanho de cristais (Sing et al., 1985).

A quantidade de nitrogênio adsorvido difere para cada uma das amostras estudadas, como mostra a Figura 5.2. O suporte catalítico foi o que mais adsorveu a molécula sonda, enquanto a amostra contendo lítio foi a que menos adsorveu N₂. Os sólidos com magnésio, potássio, cálcio e fósforo apresentaram isotermas praticamente sobrepostas, indicando a semelhança textural dessas amostras.

Observa-se na Figura 5.2 que para todas as amostras as curvas de adsorção e dessorção estão praticamente sobrepostas. Entretanto há uma pequena histerese na faixa de multicamadas das isotermas, indicando uma pequena quantidade de condensação capilar em mesoporos. De fato, o acúmulo de partículas nanocristalinas pode produzir vazios interpartículas que resultam em mesoporos (Azizi et al., 2014).

Pelos métodos de BET e *t-plot*, os valores de área superficial e volume de poros específicos e diâmetro médio de poros foram obtidos e estão apresentados na Tabela 5.2. As propriedades do suporte catalítico (zeólita X) condizem com os dados reportados na literatura (Azizi et al., 2014), sendo o volume de microporos específico semelhante ao valor de 0,295 cm³ g⁻¹, reportado por Klepel e Hunger (2005) para o mesmo material. Além disso, os dados obtidos confirmam a presença predominante de microporos nos materiais. A área de microporos corresponde a cerca de 88 % da total área superficial específica dos sólidos. Os mesoporos e macroporos são em menor quantidade e, de acordo com Satterfield (1980), ocorrem devido à existência de espaços residuais entre as partículas. Segundo Azizi et al. (2014), a significativa área superficial específica externa (entre 17 e 50 m² g⁻¹) é devido ao reduzido tamanho de partículas; quanto menor o tamanho do cristal, maior é a área superficial externa.

	Áros Suros	ficial Fanací	$f_{inc} (m^2 e^{-1})$	Volume		
Amostra	Area Super	ficial Especi	fica (m g)	Específico	d _p (nm)	
	Total	Micro	Externa	Total	Micro	
Zeólita X	460	410	50	0,36	0,22	3,1
1 % Li/X	125	108	17	0,11	0,06	3,6
5 % Na/X	191	169	22	0,14	0,09	3,0
5 % Mg/X	315	265	50	0,28	0,14	3,6
5 % K/X	331	298	33	0,25	0,16	3,1
5 % Ca/X	345	313	32	0,26	0,16	3,1
5 % Ca-P/X	338	301	37	0,27	0,16	3,3

Tabela 5.2. Resultados da análise textural: área superficial e volume de poros específicos e diâmetro médio de poros.

Observando os dados apresentados na Tabela 5.2, nota-se uma diminuição na área superficial e no volume de poros específicos da zeólita X após a impregnação de metal. Sendo que a diminuição foi mais significativa para os materiais contendo lítio e sódio. Isso pode ser justificado pela presença de resquícios dos sais precursores utilizados na impregnação, que permaneceram em seus poros mesmo após as amostras terem sido calcinadas, como mostram os resultados de análises termogravimétricas apresentados no Apêndice A. Também no Apêndice A, tem-se uma explicação sobre a temperatura de calcinação utilizada, não podendo ser superior a 873 K, pois haveria colapso na estrutura da zeólita X.

Outra justificativa para tal redução em S_{BET} , especialmente para o caso do sólido contendo lítio, é sua menor massa molar. De modo que 1 % em massa de lítio (MM = 6,94 g mol⁻¹) representa maior quantidade em mols que, por exemplo, 5 % em massa de potássio (MM = 39,1 g mol⁻¹); motivo pelo qual foi utilizado menor teor mássico de Li do que dos outros elementos. Ademais, o lítio possui menor raio atômico, permitindo que ele adentre mais facilmente nos poros do suporte catalítico e provoque uma obstrução parcial dos mesmos. Portanto, o teor metálico nominal do Li foi de apenas 1 % em massa, pois 5 % em massa causa uma completa obstrução da superfície catalítica, como foi visto em testes preliminares, nos quais obteve-se S_{BET} = 6,7 m² g⁻¹ para 5 % Li/X calcinado a 823 K. Já as amostras contendo cálcio não apresentaram uma redução tão elevada em S_{BET}, mesmo suas es-

truturas não tendo sido completamente limpas na calcinação (Apêndice A); provavelmente isso ocorreu devido ao maior raio atômico e à maior massa molar do cálcio.

O diâmetro médio de poros foi semelhante para todas as amostras e em torno de 3,3 nm, como mostra a Tabela 5.2. Tal valor se assemelha ao de 3,01 nm obtido por Azizi et al. (2014). Considerando a área superficial e o volume de microporos específicos, o tamanho médio dos microporos é cerca de 2,1 nm para todos os catalisadores. No entanto, esses valores de d_p obtidos são superiores ao diâmetro de poro de zeólitas do tipo faujasita apresentado pela IZA (2016), que é de 0,74 nm. Isso porque o diâmetro médio considera não apenas os microporos e a suposição de poros cilíndricos pode não ser uma boa aproximação. Além disso, segundo Gregg e Sing (1982), a interpretação detalhada de isotermas características de microporos permite obter uma estimativa do volume total de microporos, entretanto, quanto à distribuição do tamanho de poros, somente podem ser feitas suposições grosseiras. Portanto, o valor calculado de d_p deve ser usado com cautela.

5.1.3. Composição Química

A composição química dos materiais utilizados foi determinada por fluorescência de raios X, usando o *software* Omnian para quantificação. Para exemplificar, os espectros obtidos para uma das amostras estão apresentados na Figura 5.3, de acordo com os cristais de difração e as faixas de ângulos (2θ) utilizados em cada uma das seis varreduras feitas, como descrito na Tabela 4.1. Nos espectros de XRF da zeólita X não foram identificados potássio (Figura 5.3b) e fósforo (Figura 5.3c), porque o suporte catalítico não possui tais elementos químicos em sua estrutura.

Os dados de XRF foram obtidos em porcentagem mássica (%wt) dos óxidos identificados nas amostras, a partir dos quais foi possível obter as porcentagens mássicas dos metais impregnados. Tais valores estão apresentados na Tabela 5.3.

Na quantificação dos metais, foram descontadas as quantidades que já faziam parte do suporte antes da impregnação. Além de sódio, silício e alumínio, a zeólita X possui pequenas quantidades de magnésio (1,1 %wt), ferro (0,72 %wt) e cálcio (0,64 %wt).



Figura 5.3. Espectros de XRF da zeólita X calcinada, de acordo com os elementos químicos possíveis de serem identificados em cada faixa de varredura: ferro (a); cálcio e potássio (b); fósforo (c); silício (d); alumínio (e); e oxigênio, sódio e magnésio (f).



Figura 5.3. (continuação) Espectros de XRF da zeólita X calcinada, de acordo com os elementos químicos possíveis de serem identificados em cada faixa de varredura: ferro (a); cálcio e potássio (b); fósforo (c); silício (d); alumínio (e); e oxigênio, sódio e magnésio (f).

Amostro	SiO2	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	K₂O	P ₂ O ₅	Metal
Amostra									Impregnado
Zeólita X	40,6	21,9	15,8	1,81	1,03	0,894	-	-	-
1 % Li/X	44,5	23,8	17,3	2,25	1,31	1,07	-	-	Não quantificado ²
5 % Na/X	38,1	20,8	22,6	2,33	0,978	1,16	-	-	5,05
5 % Mg/X	41,1	21,3	14,7	9,52	1,02	1,21	-	-	4,65
5 % K/X	40,8	21,4	15,4	2,27	1,16	1,19	6,02	-	5,00
5 % Ca/X	38,7	22,1	14,5	2,67	1,13	7,77	-	-	4,91
5 % Ca-P/X	37,5	18,5	14,6	2,45	0,952	5,68	-	3,82	5,09

Tabela 5.3. Composição química (%wt) dos principais óxidos presentes nos sólidos e dos metais impregnados.

² Não quantificado porque a técnica de caracterização por XRF não permite.

No processo de fundição para formação das pastilhas, há uma perda de massa por ignição, que foi estimada como a quantidade que faltou para fechar o balanço mássico em 100 %. Sendo tal perda atribuída à eliminação de água que as amostras absorvem ao entrar em contato com a atmosfera, água estrutural e resquícios dos sais precursores utilizados na impregnação dos metais, os quais permanecem nas amostras de Li, Na, Mg e Ca após a calcinação a 873 K, como indicam os resultados de TGA do Apêndice A.

A quantidade de lítio presente na amostra 1 % Li/X não foi mensurada, pois a técnica de fluorescência de raios X utilizada só quantifica elementos químicos com número atômico maior ou igual ao do berílio (\geq 4) e menor ou igual ao do urânio (\leq 92) (Brouwer, 2010), que não é o caso do lítio que possui número atômico igual a 3. Nesse caso, poderiam ser utilizadas outras técnicas para fazer a quantificação, como por exemplo, cromatografia iônica (IC) ou espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES) ou espectrometria de absorção atômica (AAS).

Observa-se que os teores metálicos reais, apresentados na Tabela 5.3, são bem próximos dos valores nominais, com máximo erro relativo de - 7 % para a amostra 5 % Mg/X, o que permite afirmar que a técnica de impregnação utilizada foi eficiente. E como essa técnica foi utilizada para todos os sólidos aqui estudados, provavelmente o teor metálico da amostra contendo lítio está próximo a 1 %, o valor nominal.

A composição molar dos sólidos também foi obtida (Tabela 5.4), permitindo determinar a fórmula molecular das amostras e a razão molar Si/Al.

A razão molar Si/Al obtida para a zeólita X de 1,58, mesmo sendo 34 % superior à reportada pela IZA (2016) de 1,18, é próxima a 1,5 (Breck, 1974) e, portanto, característica desse material. Já a fórmula química obtida, ela se assemelha à reportada para a zeólita NaX desidratada, que é Na₈₈Si₁₀₄Al₈₈O₃₈₄. A maior diferença se deu no conteúdo molar de alumínio, pois na zeólita utilizada neste trabalho, a quantidade molar de alumínio é 16 % menor que a quantidade molar de sódio (Na/Al = 1,19). Enquanto que, na zeólita NaX reportada pela IZA (2016), o conteúdo molar desses dois elementos é igual. Segundo Breck (1974), a razão Na/Al pode variar entre 0,7 e 1,1 para a zeólita X.

Para o sólido que contém fósforo, a razão molar Ca/P obtida foi de 1,88, cerca de 15 % maior que o valor nominal de 1,64 desejado. Isso ocorreu porque o suporte já continha cálcio, o qual se somou à quantidade impregnada.

Amostra	Na	Si	Al	0	Fórmula Molecular	Si/Al
Zeólita X	7,28	9,62	6,11	33,2	Na ₈₄ Mg _{7,4} Si ₁₁₁ Al ₇₁ O ₃₈₄	1,58
1 % Li/X	9,21	12,2	7,73	42,3	${\sf Li}_{{\sf n}_{{\sf L}{\sf i}}}{\sf Na}_{84}{\sf Mg}_{8,4}{\sf Si}_{111}{\sf AI}_{70}{\sf O}_{384}{}^3$	1,58
5 % Na/X	11,2	9,67	6,22	35,7	Na ₁₂₀ Mg _{9,5} Si ₁₀₄ Al ₆₇ O ₃₈₄	1,56
5 % Mg/X	7,64	11,0	6,74	40,4	$Na_{73}Mg_{36}Si_{105}Al_{64}O_{384}$	1,64
5 % K/X	8,04	11,0	6,78	38,8	$K_{20}Na_{80}Mg_{9,0}Si_{109}AI_{67}O_{384}$	1,62
5 % Ca/X	7,39	10,2	6,83	37,8	$Ca_{22}Na_{75}Mg_{11}Si_{103}AI_{69}O_{384}$	1,49
5 % Ca-P/X	6,94	9,22	5 <i>,</i> 37	34,6	$Ca_{17}P_{8,8}Na_{77}Mg_{9,9}Si_{102}AI_{60}O_{384}$	1,72

Tabela 5.4. Composição molar (%) dos catalisadores determinada por XRF.

5.1.4. Acidez

O conhecimento sobre os sítios ácidos e básicos dos catalisadores é fundamental para interpretar suas atividades e seletividades, de modo a permitir relacionar suas propriedades catalíticas com suas propriedades ácidas e básicas (Figueiredo e Ribeiro, 1989). Segundo esses autores, a densidade de sítios ácidos é uma característica importante para promoção de reações bimoleculares que requerem para sua catálise sítios ácidos muito próximos.

A adsorção de aminas voláteis, tais como amônia, pode ser usada para determinar o número de sítios ácidos em catalisadores sólidos. Embora as curvas de TPD – NH₃, como mostra a Figura 5.4, não permitam distinguir a diferença entre ácidos de Lewis e Brønsted, elas podem fornecer informações úteis sobre a força e distribuição dos sítios ácidos (Corma, 1995).

Os perfis de TPD – NH_3 de todos sólidos (Figura 5.4) evidenciam a ocorrência de dois picos principais. Com destaque para o perfil de duas amostras: o suporte catalítico, que apresenta o maior dos picos na região de 473 K, e 5 % Na/X que apresenta um grande pico a 973 K. As diferentes curvas obtidas são indicativos de que a adição de cátions de metais alcalinos, alcalino terrosos e fósforo na estrutura da zeólita X altera a força e densidade de seus sítios ácidos.

³ Sendo n_{Li} o número de mols de lítio presente na formula molecular da amostra 1 % Li/X, o qual não foi quantificado.



Figura 5.4. Curvas obtidas a partir da análise de dessorção a temperatura programada de amônia para todos os sólidos estudados.

Na Figura 5.4, nota-se que o primeiro pico é na verdade uma sobreposição de outros dois picos, sendo necessário separá-los por deconvolução, como mostra a Figura 5.5. Os picos foram obtidos com ajuste ao modelo de curvas do tipo gaussiana, através do *software* Origin.

Assim, após a deconvolução dos picos obtidos nos perfis de TPD – NH₃, como ilustrado pela Figura 5.5, pode-se delimitar três regiões distintas quanto às faixas de temperatura e associá-las às intensidades das forças dos sítios ácidos. Picos de dessorção próximos a 473 K foram considerados como relativos a sítios ácidos fracos, os picos entre 520 e 567 K foram relacionados aos sítios ácidos de força média e acima de 930 K os picos referem-se a sítios ácidos fortes.



Figura 5.5. Separação dos picos obtidos na dessorção a temperatura programada de amônia adsorvida sobre a zeólita X.

As faixas de temperatura aqui observadas se assemelham às apresentadas por Lok et al. (1986). Segundo esses autores, o primeiro pico da TPD – NH₃ (abaixo de 473 K) está associado a moléculas de amônia fracamente quimissorvidas. O segundo pico, entre 473 e 673 K, está associado a moléculas de amônia adsorvidas nos grupos hidroxila da zeólita. Enquanto o terceiro pico, acima de 673 K, está associado com desidroxilação e sítios ácidos fortes.

Um dos dados apresentados na Figura 5.4 que mais se destaca é a elevada quantidade de sítios ácidos fortes presentes na amostra 5 % Na/X, correspondendo a 55 % do total de sítios ácidos. Entretanto, cabe ressaltar que os picos de dessorção referentes aos sítios ácidos fortes ocorrem em temperaturas superiores a 873 K, que é a temperatura utilizada para calcinar as amostras. As temperaturas em que ocorrem os terceiros picos de todas as amostras também são superiores à utilizada para limpeza dos sólidos na etapa de prétratamento da análise, que foi de 773 K.

Como pode ser visto nos resultados obtidos a partir das análises termogravimétricas (Apêndice A), as amostras contendo Li, Na, Mg e Ca calcinadas possuem resquícios dos precursores dos metais em suas estruturas, que serão dessorvidos em temperaturas superiores a 873 K. No entanto, parte das dessorções observadas em temperaturas superiores a 930 K estão relacionadas com a adsorção de amônia, já que, como mostra a Figura 5.4, há
um terceiro pico para as amostras de zeólita X e 5 % K/X, que foram completamente limpas na calcinação a 873 K, como indicam os resultados de TGA do Apêndice A.

Portanto, as densidades de sítios ácidos fortes não são dados confiáveis, já que também representam dessorção de substâncias previamente adsorvidas nas amostras, e não estão exclusivamente relacionados à adsorção de moléculas prova de amônia.

Assim, considerando apenas os sítios ácidos fracos e médios, com temperaturas de dessorção de NH₃ inferior a 773 K, tem-se os resultados quantitativos apresentados a seguir (Tabela 5.5 e Figura 5.6). Esses resultados são as densidades de sítios ácidos distribuídas de acordo com suas forças, tendo sido obtidos a partir da comparação das áreas de integração das curvas de TPD – NH₃ (Figura 5.4) com os dados de calibração.

	Densid	ade Ácida (. Razão (Fracos/Médios)	
Amostra	Amostra Fracos Médios			
Zeólita X	2,09	2,35	4,44	0,89
1 % Li/X	3,47	5,39	8,86	0,64
5 % Na/X	3,11	1,84	4,95	1,69
5 % Mg/X	1,38	2,18	3,56	0,63
5 % K/X	1,78	0,96	2,74	1,85
5 % Ca/X	2,08	1,33	3,41	1,56
5 % Ca-P/X	1,71	1,63	3,34	1,05

Tabela 5.5. Acidez fraca e média dos sólidos sintetizados quantificada por TPD – NH₃.

A zeólita X possui mais sítios ácidos por grama que todas as outras amostras (Figura 5.4), os quais se dispersam melhor devido à sua elevada área superficial específica (460 m² g⁻¹). As amostras com magnésio, potássio, cálcio e fósforo possuem menos sítios ácidos por grama e menores áreas superficiais específicas, levando a densidades de sítios ácidos próximas às do suporte. Enquanto 1 % Li/X e 5 % Na/X, por possuírem ainda menores áreas superficiais específicas (125 e 191 m² g⁻¹, respectivamente), apresentam altas densidades de sítios ácidos, superiores às da zeólita X.



Figura 5.6. Densidades de sítios ácidos das amostras estudadas, determinadas por TPD – NH₃, e distribuídas de acordo com suas forças.

De acordo com as densidades de sítios ácidos apresentadas na Tabela 5.5 e na Figura 5.6, os sólidos estudados têm a seguinte escala de acidez: 1 % Li/X > 5 % Na/X > X > 5 % Mg/X > 5 % Ca/X > 5 % Ca-P/X > 5 % K/X. Sendo essa escala idêntica à obtida se considerada a soma das densidades dos três tipos de sítios ácidos: fracos, médios e fortes.

Os dados da Tabela 5.5 mostram que as somas das densidades de sítios ácidos fracos e médios dos sólidos variam entre 2,74 e 4,95 μ mol_{NH3} m⁻², exceto para 1 % Li/X, que possui a maior densidade de sítios ácidos. De maneira geral, a adição de metais alcalinos, alcalino terrosos e fósforo diminuiu a força dos sítios ácidos do suporte catalítico, passando a predominar os sítios ácidos fracos, exceto para as amostras contendo Li e Mg.

De acordo com os dados da Tabela 5.5, zeólita X e 5 % Na/X apresentam densidades ácidas semelhantes. Entretanto, a quantidade de sítios ácidos por grama de suporte catalítico é maior, já que o mesmo possui área superficial específica 2,4 vezes maior que a da amostra contendo sódio. Além disso, enquanto os sítios ácidos da zeólita X são igualmente distribuídos entre fracos e de média força, 5 % Na/X possui predominantemente sítios ácidos fracos. Os sólidos 5 % Mg/X, 5 % Ca/X e 5 % Ca-P/X apresentam somas das densidades ácidas fracas e médias semelhantes, diferindo a distribuição entre elas. Enquanto na amostra contendo magnésio há predominância de sítios ácidos de média força, na amostra contendo cálcio há predominância de sítios ácidos fracos e na amostra com cálcio e fósforo há um equilíbrio entre os dois tipos de sítios, como no suporte catalítico. Já a amostra 5 % K/X, a de menor densidade ácida, possui quase o dobro de sítios ácidos fracos em relação aos sítios ácidos de força média.

5.1.5. Basicidade

A basicidade da superfície do material, assim como a acidez, pode refletir diretamente em propriedades físico-químicas, tais como determinadas características catalíticas de atividade e seletividade. Para quantificar essa propriedade, serão utilizados os perfis de dessorção a temperatura programada de gás carbônico obtidos, que estão apresentados a seguir (Figura 5.7).



Figura 5.7. Perfis obtidos na dessorção a temperatura programada de gás carbônico para

todas as amostras estudadas.

Na Figura 5.7, pode-se delimitar três regiões distintas quanto às faixas de temperatura de dessorção do CO₂ e associá-las às intensidades das forças relativas aos sítios básicos existentes (Aramendía et al., 2004). Assim, picos de dessorção abaixo de 373 K foram considerados como relativos a sítios básicos fracos, os picos entre 553 e 633 K foram relacionados aos sítios básicos de média força e acima de 933 K os picos referem-se a sítios básicos fortes. Tais faixas de temperatura podem ser comparadas às apresentadas por Klepel e Hunger (2005), que dividiram os picos de dessorção em duas faixas: de 300 a 500 K e de 500 a 800 K, sendo que na faixa de maior temperatura algumas das amostras que eles estudaram apresentaram picos abaixo de 600 K e outras apresentaram picos a 670 K.

Pela Figura 5.7, observa-se que ao se adicionar cátions de Li, Na, Mg, K, Ca e P na estrutura da zeólita X há um alteração na força e na densidade dos sítios básicos, sendo que tais propriedades refletem de alguma forma na atividade catalítica desses sólidos na reação de acoplamento de álcoois inferiores aqui estudada. Nota-se que a impregnação de metais alcalinos, alcalino terrosos e fósforo reduziu a intensidade do primeiro pico e força do segundo pico, quando comparados seus perfis com o do suporte catalítico. Observando o segundo pico das curvas na Figura 5.7, aqueles que estão entre 553 e 633 K, tem-se um fenômeno parecido com o observado por Klepel e Hunger (2005). As amostras 5 % K/X, 5 % Na/X e 1 % Li/X apresentam sítios básicos de força média mais moderada, com picos de dessorção entre 553 e 573 K. Já as amostras 5 % Ca/X, 5 % Ca-P/X, 5 % Mg/X e zeólita X, cujos picos de dessorção estão entre 603 e 633 K, possuem sítios básicos de maior força média.

Yagi et al. (1997) estudaram a reação de isomerização de 1-buteno utilizando catalisadores de zeólita X com alcalinos adicionados a sua estrutura, materiais semelhantes aos deste trabalho. Segundo esses pesquisadores, os alcalinos em excesso provavelmente existem sob a forma de óxidos metálicos nas cavidades da zeólita X. Sendo os óxidos metálicos alcalinos formados por ligações iônicas entre o cátion de metal alcalino e o ânion de oxigênio, e a densidade eletrônica de um ânion de oxigênio é alta, resultando em basicidade forte. Por outro lado, a basicidade fraca é considerada ser devido ao caráter covalente do oxigênio na estrutura da zeólita. Os autores também identificaram por infravermelho que a molécula prova de CO₂ adsorve nos sítios básicos fortes (par cátion alcalino e ânion de oxigênio) sob a forma de carbonato bidentado. Isso condiz com as

conclusões obtidas por Klepel e Hunger (2005); segundo os quais, a formação de CO_2 adsorvido fortemente é um processo lento e ativado. Sendo a maior basicidade devido à maior carga negativa parcial dos átomos de oxigênio da estrutura dessas zeólitas, o que causa a forte interação de parte do CO_2 adsorvido nas cavidades das mesmas.

Um dos dados apresentados na Figura 5.7 que mais se destaca é a grande quantidade de sítios básicos fortes presentes na amostra 5 % Na/X, representando 83 % do total de sítios básicos desse sólido. Essa amostra, como foi visto na Figura 5.4, também apresenta grande quantidade de sítios ácidos fortes. De modo que os terceiros picos de ambos os perfis podem ser representativos da mesma decomposição, não estando assim relacionados à dessorção das moléculas provas, tanto de amônia quanto de gás carbônico.

Além disso, as temperaturas de dessorção dos sítios fortes, ácidos e básicos, são semelhantes, acima de 930 K. Como visto nos resultados de TGA (Apêndice A), em temperaturas próximas a essa, há dessorção dos precursores dos metais impregnados e, portanto, tais dados não são de fato quantificações dos sítios ácidos e básicos fortes. Exceto para os sólidos zeólita X e 5 % K/X que, pelos dados da Figura A.1, provavelmente foram limpos na calcinação a 873 K e não possuem resquícios dos sais precursores em suas estruturas.

Assim, o terceiro pico de dessorção das curvas apresentadas na Figura 5.7 não se referem necessariamente ao CO₂ adsorvido, podendo referir-se a dessorção de precursores utilizados na síntese e a decomposição de espécies carbonatadas, presentes mesmo depois da calcinação (a 873 K) e limpeza (a 773 K) prévias, ou a transformações estruturais (Aramendía et al., 2004). De maneira que a quantificação de sítios básicos fortes não é confiável.

Considerando somente os sítios básicos fracos e de força média dos perfis de TPD – CO₂ apresentados na Figura 5.7, com picos de dessorção em temperaturas inferiores a 773 K, que é a temperatura de limpeza da amostra antes da adsorção de CO₂, obtêm-se os resultados quantitativos de densidades dos sítios básicos, que estão apresentados na Tabela 5.6 e na Figura 5.8, distribuídos de acordo com suas forças.

	Densidade de Sítios Básicos			
Amostra		Razão		
	Eraços Médios		Subtotal	(Fracos/Médios)
	Theos	Ivieulos	(Fracos + Médios)	
Zeólita X	0,70	0,36	1,06	1,94
1 % Li/X	0,25	2,39	2,64	0,10
5 % Na/X	0,06	0,84	0,90	0,07
5 % Mg/X	0,19	0,36	0,55	0,53
5 % K/X	0,13	0,83	0,96	0,16
5 % Ca/X	0,29	0,43	0,72	0,67
5 % Ca-P/X	0,29	0,43	0,72	0,67

Tabela 5.6. Basicidades fracas e médias e a razão entre elas, obtidas a partir da TPD – CO₂.



Figura 5.8. Densidades de sítios básicos das amostras estudadas, determinadas por

 $TPD - CO_2$.

A partir da Tabela 5.6 e da Figura 5.8, pode-se estabelecer uma escala de basicidade dos sólidos estudados, como segue: 1 % Li/X > X > 5 % K/X > 5 % Na/X > 5 % Ca/X = 5 % Ca-P/X > 5 % Mg/X, que é diferente da obtida ao considerar a basicidade total. Nota-se que o sólido contendo lítio, caracterizado por possuir a menor área superficial específica (125 m² g⁻¹) dentre os catalisadores estudados, é o de maior densidade básica.

Pelos dados obtidos a partir da dessorção a temperatura programada de CO₂ até 773 K (Tabela 5.6), observa-se que os catalisadores de cálcio apresentaram basicidades iguais, ou seja, a impregnação de fósforo em vez de cálcio não altera a basicidade desses materiais. Enquanto isso, o suporte, 5 % Na/X e 5 % K/X apresentaram basicidades semelhantes, entretanto a zeólita X possui predominantemente sítios básicos fracos, enquanto os outros dois possuem mais sítios básicos de força média. Lembrando que a força média dos sítios de 5 % K/X, 5 % Na/X e 1 % Li/X é um pouco menor que a força média dos sítios dos demais sólidos. Além disso, o sólido 5 % Na/X se destaca pela baixíssima densidade de sítios básicos fracos, o que reflete em uma baixa razão fracos/médios.

5.2. Testes Catalíticos

Uma vez determinadas as características texturais, de composição, estrutura cristalina, acidez e basicidade dos sólidos em estudo, os mesmos foram utilizados em vários testes reacionais. O objetivo é avaliar suas performances na reação de interesse, que é o acoplamento de metanol e etanol, com o auxílio dos resultados obtidos nas caracterizações.

5.2.1. Alimentação dos Reagentes

Foram utilizadas três condições de saturação dos reagentes, como descrito no Capítulo 4 (Tabela 4.2). Os valores obtidos de pressões parciais e razões molares estão apresentados na Tabela 5.7, assim como os valores teóricos fornecidos pela Equação de Antoine e pelos modelos estatísticos, os quais estão descritos no Apêndice D. Cabe ressaltar que em todos os testes a vazão volumétrica do gás de arraste (N₂) foi a mesma: 0,25 cm³ s⁻¹ em cada um dos sistemas de saturação.

	Resultados		Resultados Teóricos			
Condições	Experiment	ais	Modelos Estat	ísticos Equação de A		ntoine
Experimentais	Valores	Erro	Valores	Erro	Valores	Erro
	Obtidos	(%)	Obtidos	(%)	Obtidos	(%)
T_{E}^{sat} = 297,2 K	p _E (kPa) = 4,72	-	p_{E} (kPa) = 4,74	0,424	p _E (kPa) = 7,45	57,8
T _M ^{sat} = 307,2 K	р _М (kPa) = 24,2	-	р _М (kPa) = 25,7	6,20	р _М (kPa) = 22,5	-7,02
RME _{nominal} = 5	RME = 5,13	2,54	RME = 5,42	5,69	RME = 3,02	-41,1
T_{E}^{sat} = 289,2 K	p _E (kPa) = 2,52	-	p _E (kPa) = 2,79	10,7	p_{E} (kPa) = 4,60	82,5
T _M ^{sat} = 309,2 K	р _М (kPa) =27,5	-	р _М (kPa) = 29,3	6,55	р _М (kPa) = 24,8	-9,82
RME _{nominal} = 10	RME =10,9	9,00	RME = 10,5	-3,67	RME = 5,39	-50,5
T _E ^{sat} = 280,2 K	p_{E} (kPa) = 1,34	-	p _E (kPa) = 1,55	15,7	p _E (kPa) = 2,57	91,8
T _M ^{sat} = 309,2 K	р _М (kPa) = 28,2	-	р _М (kPa) = 27,0	-4,26	р _М (kPa) = 24,8	-12,1
RME _{nominal} = 20	RME = 21,0	5,00	RME = 17,4	-17,1	RME = 9,65	-54,0

Tabela 5.7. Condições de alimentação dos reagentes e valores experimentais e teóricos de pressões parciais e razões molares.

Os erros apresentados na Tabela 5.7 foram calculados comparando os valores de RME experimentais com os nominais e os valores teóricos com os experimentais. Observa-se que os valores preditos pelos modelos estatísticos se aproximam muito mais dos valores experimentais do que os preditos pela Equação de Antoine, o que já era esperado, como discutido no Apêndice D. De modo que as razões molares metanol/etanol estimadas pelos modelos estatísticos estão próximas aos valores nominais desejados. Isso nos permite concluir que os modelos estatísticos, obtidos para predizer condições de saturação dos reagentes para dadas vazões de gás de arraste e desejadas pressões parciais, se mostraram bem adequados e úteis para as condições experimentais deste trabalho.

As condições de saturação, que são as temperaturas dos condensadores e as vazões volumétricas do gás de arraste, foram tais que garantissem velocidades espaciais horárias de álcoois (GHSV) em torno de 33 m³ kg⁻¹_{cat} h⁻¹, cujos cálculos são feitos como mostra a Equação 4.8. Sendo assim, ao manter a velocidade espacial horária de álcoois igual para todas as reações estudadas garante-se que o tempo espacial, que está relacionado ao tempo de contato dos reagentes com o catalisador, seja o mesmo em todas as reações.

5.2.2. Conversão Térmica dos Reagentes

O teste com o reator carregado apenas com lã de quartzo foi realizado como descrito no item 4.3.3 do capítulo Materiais e Métodos. As conversões de etanol e metanol obtidas para cada uma das sete temperaturas avaliadas foram calculadas pela Equação 4.10 e estão apresentadas a seguir (Tabela 5.8).

Т (К)	X _E (%)	Х _М (%)
523	0,69	1,12
548	1,25	1,21
573	2,80	0,00
598	2,36	0,00
623	0,76	0,53
648	0,81	0,12
673	1,13	0,00

Tabela 5.8. Conversões térmicas de etanol e metanol em função da temperatura do reator.

Os valores da Tabela 5.8 mostram oscilações das vazões molares de etanol e metanol em torno dos valores de branco, que são as vazões molares alimentadas no reator. As conversões são baixas e não apresentam tendência, podendo ser atribuídas a erros experimentais inerentes ao sistema de alimentação e amostragem dos reagentes, ou a uma pequena formação de produtos de desidratação, detectados como traços de dimetiléter a partir de 598 K e traços de eteno a partir de 648 K. Portanto, conclui-se que praticamente não ocorre decomposição térmica de metanol e etanol em temperaturas abaixo de 673 K. De modo que os resultados obtidos nos testes catalíticos realizados até essa temperatura não podem ser atribuídos a conversões térmicas.

Tais resultados condizem com o apresentado por Guerrero (2015) ao avaliar a conversão térmica do etanol. A autora apresenta que, em temperaturas iguais ou inferiores a 773 K, a conversão térmica do etanol é menor que 1,65 %.

5.2.3. Influência da Natureza dos Metais Impregnados

A seguir são apresentados os resultados obtidos nos testes catalíticos da reação de acoplamento entre metanol e etanol com uso de catalisadores metálicos suportados em zeólita X. Como o objetivo do trabalho foi fazer o estudo cinético dos dados obtidos para o catalisador mais seletivo, as reações foram conduzidas em condições tais que garantissem baixos valores de conversão de etanol. Sendo assim, a alimentação dos reagentes foi fixada em razão molar metanol/etanol igual a 10, ou seja, temperatura de saturação do etanol de 289,2 K e do metanol de 309,2 K e a vazão de gás de arraste em cada sistema de saturação foi 0,25 cm³ s⁻¹. Foram utilizados 25 mg de catalisador em todos os testes, o que corresponde a uma GHSV de aproximadamente 33 m³ kg⁻¹_{cat} h⁻¹. Os catalisadores foram pré-tratados *in situ*, como descrito no capítulo anterior, e a reação foi conduzida a 623 K. Os valores de conversão de etanol e de taxa de reação em função do tempo, calculados respectivamente através das Equações 4.10 e 4.15, estão apresentados a seguir (Figuras 5.9 e 5.10).



Figura 5.9. Conversões de etanol ao longo do tempo para reações entre metanol e etanol (RME = 10) a 623 K, utilizando 25 mg de catalisador.



Figura 5.10. Taxas de reação ao longo do tempo para acoplamento entre metanol e etanol (RME = 10) a 623 K, utilizando 25 mg de catalisador.

Observa-se pelas Figuras 5.9 e 5.10 que, para todos os catalisadores testados, os resultados do primeiro ponto de amostragem, 10 minutos após o início da reação, distam da tendência assumida pelos dados a partir do segundo ponto, ou seja, cerca de 50 minutos após o início da reação. Sendo tal distância maior para os sólidos 5 % Na/X e 1 % Li/X. A partir de 50 min, a conversão de etanol e a taxa de reação assumem valores que variam menos com o passar do tempo, exceto para o catalisador de lítio, que apresenta uma desativação mais acentuada.

Dividindo as taxas de reação da Figura 5.10 pelas densidades totais de sítios ativos dos catalisadores, como mostra a Equação 4.16, têm-se as taxas de giro, cujos valores estão apresentados no Apêndice E (Tabela E.1). Como densidade total de sítios, foram considerados os sítios ácidos e básicos, tanto os fracos quanto os de força média, sendo tais valores mostrados na Tabela 5.9. Ademais, valores médios de taxas de giro podem ser obtidos considerando os dados de mais de 8 horas de reação, tempo a partir do qual os valores ficam mais estáveis e considera-se que os sistemas atingiram estados estacionários. Por fim, o inverso das taxas de giro médias $(1/\overline{v_t})$, cujos valores estão na Tabela 5.9, representa o tempo necessário para dar uma volta no ciclo catalítico, ou seja, o tempo que cada sítio ativo leva para converter uma molécula de etanol, o reagente limitante. Para o cálculo dessa média, não é adequado considerar os valores iniciais de taxa de giro, pois o tempo necessário para os sistemas entrarem em regime catalítico poderia ser subestimado. De modo que os valores de $1/\overline{v_t}$ aqui apresentados podem ser considerados os tempos máximos necessários para os sistemas entrarem em regime catalítico, antes dos quais as reações não foram consideradas catalíticas.

Tabela 5.9. Densidade total de sítios ativos e o inverso da taxa de giro média para todos os sólidos estudados.

Amostro	[L]	$1/\overline{v_t}$
Amostra	(µmol m⁻²)	(min)
Zeólita X	5,50	21,3
1 % Li/X	11,5	34,1
5 % Na/X	5,85	9,35
5 % Mg/X	4,11	15,9
5 % K/X	3,71	13,1
5 % Ca/X	4,13	15,0
5 % Ca-P/X	4,06	13,5

Observa-se que quase todos valores de $1/\overline{v_t}$ são maiores que 10 minutos, exceto para 5 % Na/X que não é maior, mas é bem próximo a esse tempo, que é o de coleta da primeira amostra das reações. Portanto, o primeiro ponto nas Figuras 5.9 e 5.10, para todos os catalisadores, está distante dos demais não só porque pode ter ocorrido desativação dos catalisadores entre 10 e 50 minutos de reação, mas também porque 10 minutos pode não ter sido suficiente para que ocorresse um contato efetivo dos reagentes com os sítios ativos do catalisador, ou seja, para que ocorresse um giro no ciclo catalítico. Cabe ressaltar, que os tempos $1/\overline{v_t}$ seriam menores para maiores temperaturas de reação. Além disso, a dificuldade em haver esse contato efetivo pode ter ocorrido devido à estrutura porosa de dimensões moleculares do suporte catalítico utilizado. Assim, conclui-se que em t = 10 min não se pode garantir um regime catalítico de reação, de maneira que tais dados não foram usados no estudo cinético.

Com base nas Figuras 5.9 e 5.10, nota-se que as maiores conversões e taxas de reações foram obtidas para o catalisador de sódio (5 % Na/X). O suporte catalítico, a zeólita X, também se mostrou ativo, apresentando valores consideráveis de conversão do reagente limitante. O catalisador 1 % Li/X, apesar de apresentar conversão de cerca de 10 % no início da reação (t = 1 h), é o que apresenta maior desativação ao longo do tempo, atingindo conversões em torno de 3 % após 9 horas, resultado que sugere um processo de obstrução dos poros do catalisador, já que ele é o que apresenta menores área superficial e volume de poros específicos. Os catalisadores de magnésio, potássio, cálcio e fósforo apresentaram atividades semelhantes e conversões de etanol um pouco menores que as obtidas para a zeólita X e para 5 % Na/X.

Os produtos de reação obtidos foram identificados e quantificados *online* por cromatografia gasosa. Observou-se a formação principalmente de 1-propanol, isobutanol e dimetiléter (DME). Também foram obtidos eteno, 1-butanol, 2-propanol, propeno, butenos, butadieno e pequenas quantidades de metano e propanal. Tais produtos sugerem que desidrogenação, condensação, desidratação e hidrogenação acontecem consecutivamente, como reportado por Ueda et al. (1990).

Além disso, houve formação de coque. Os catalisadores, que inicialmente eram claros, se mostravam escuros ao final das reações, como ilustra a Figura 5.11.



Figura 5.11. Zeólita X antes (a) e após (b) e 5 % Na/X antes (c) e após (d) a reação de acoplamento entre metanol e etanol (RME = 10) a 623 K, utilizando 25 mg de catalisador em cada uma delas.

Esse escurecimento é um indicativo, provavelmente, da principal causa de desativação dos catalisadores, sendo mais significativo para a zeólita X (Figura 5.11b).

Assim, para visualizar melhor os dados reacionais e avaliar os catalisadores estudados não só em função de suas atividades, foram determinadas as seletividades dos mesmos, como indicado pela Equação 4.11.

Nas Figuras 5.12 e 5.13 a seguir, as seletividades para cada catalisador utilizado são apresentadas em função das composições dos produtos obtidos no estudo do acoplamento entre metanol e etanol. Foram utilizados os valores de *S_i* obtidos após oito horas de reação, tempo em que considerou-se que os sistemas atingiram estado estacionário. Na Figura 5.12, a composição dos produtos é expressa em termos de seus grupos funcionais orgânicos. Enquanto que na Figura 5.13, tal composição é expressa em termos do número de átomos de carbonos presente em cada molécula dos produtos obtidos.



Figura 5.12. Seletividades em função dos catalisadores (25 mg) e dos grupos funcionais dos produtos obtidos, após 8 h de reação a 623 K, com RME = 10.



Figura 5.13. Seletividades em função dos catalisadores (25 mg) e do número de átomos de carbono presente nas moléculas dos produtos, após 8 h de reação a 623 K, com RME = 10.

Pela Figura 5.12, tem-se a distribuição dos produtos de reação entre álcoois, éteres, alcenos e pequenas quantidades de alcanos, alcadienos e aldeídos. Sendo os álcoois formados, principalmente, 1-propanol e isobutanol. A seletividade a éteres é praticamente igual à seletividade a DME, pois éter etílico foi obtido apenas em pequenas quantidades em alguns testes. E os alcenos são majoritariamente eteno.

Analisando a Figura 5.13, nota-se que a maioria dos produtos obtidos utilizando os catalisadores de lítio, sódio, potássio e cálcio possuem três carbonos, podendo ser atribuídos a reações de acoplamento dos reagentes. Para o catalisador 5 % Ca-P/X, a seletividade a produtos contendo dois carbonos é aproximadamente igual a soma das seletividades aos produtos com três e quatro carbonos. Já no caso das amostras zeólita X e 5 % Mg/X, a maioria dos produtos obtidos têm dois carbonos em suas composições, resultantes de outras reações que não as de acoplamento, principalmente reações de desidratação, as quais são catalisadas por sítios ácidos. As seletividades aos principais produtos obtidos, 1-propanol, isobutanol e DME, estão apresentadas, respectivamente, nas Figuras 5.14, 5.15 e 5.16 a seguir, em função do tempo de reação e do catalisador utilizado.



Figura 5.14. Seletividades a 1-propanol ao longo do tempo para a reação entre metanol e etanol (RME = 10) a 623 K, utilizando 25 mg de cada catalisador estudado.



Figura 5.15. Seletividades a isobutanol ao longo do tempo para a reação entre metanol e etanol (RME = 10) a 623 K, para 25 mg de catalisador.



Figura 5.16. Seletividades a dimetiléter ao longo do tempo para a reação entre metanol e etanol (RME = 10) a 623 K, utilizando 25 mg de cada catalisador estudado.

Pelos resultados de conversões de etanol, taxas de reação e seletividades apresentados, observa-se que o suporte catalítico, apesar de converter etanol (Figura 5.9), é seletivo apenas a alcenos e éteres (Figura 5.12), produtos contendo apenas dois átomos de carbono (Figura 5.13), sendo eles DME (Figura 5.16) e eteno. Ou seja, ocorrem apenas reações de desidratação, promovidas pelos sítios ácidos que desidratam o reagente em excesso (metanol) a DME e o etanol a eteno. Isso indica que a força de seus sítios básicos é insuficiente para promover a reação de acoplamento entre metanol e etanol. Resultado esse que condiz com o reportado na literatura por Gotoh et al. (2000). Analisando a acidez e a basicidade da zeólita X apresentadas, respectivamente, nas Tabelas 5.5 e 5.6, observa-se que em sua estrutura há predomínio de sítios ácidos de média força em relação aos ácidos fracos e predomínio de sítios básicos fracos em relação aos de média força, o que pode justificar o comportamento catalítico observado.

O catalisador 1 % Li/X apresentou altas seletividades a álcoois superiores em torno de 6 horas após o início da reação (Figuras 5.14 e 5.15), a partir desse tempo a desativação do catalisador acentuou (Figuras 5.9 e 5.10), aumentando a seletividade a DME (Figura 5.16). Isso sugere que os sítios ativos do sólido foram sendo obstruídos ao longo da reação, de forma que as razões dos sítios ácidos e básicos deixaram de favorecer as reações de acoplamento, prevalecendo após esse tempo de 6 horas os sítios ácidos. Sendo que sua alta densidade de sítios básicos de força média explica seu comportamento catalítico inicial no sentido de favorecer as reações de acoplamento.

A impregnação de metais alcalinos teve por objetivo adicionar sítios básicos ao suporte catalítico, sendo que o uso de sódio aumenta o teor desse elemento na estrutura do suporte catalítico. Visto que a zeólita X já possui sódio em sua estrutura, como íon de compensação, o que é mostrado nos dados de composição química da Tabela 4.4. Sendo 5 % Na/X o sólido que gerou melhores resultados: maiores conversões (Figura 5.9) e seletividades a álcoois superiores (Figuras 5.14 e 5.15); mesmo sua impregnação tendo reduzido drasticamente a área superficial específica da zeólita, que passou de 460 para 191 m² g⁻¹ (Tabela 4.2). Assim, pode-se afirmar que 5 % Na/X foi o catalisador mais adequado para a reação de acoplamento entre metanol e etanol, nas condições experimentais estudadas. Além de ser o mais ativo (Figura 5.10), esse catalisador também apresentou maiores seletividades a produtos com três e quatro carbonos (Figura 5.13), principalmente a 1-propanol (Figura 5.14), juntamente com menores seletividades a produtos com um e dois carbonos (Figura 5.13). Tal comportamento do sólido pode ser associado ao predomínio em sua estrutura de sítios básicos médios em relação aos básicos fracos e ao predomínio de sítios ácidos fracos em relação aos ácidos médios. Esse conjunto de fatores favorece as reações de desidrogenação, que são as etapas iniciais da sequência que leva aos produtos de acoplamento, como mostra a cadeia de reações proposta por Bravo-Suárez et al. (2013), apresentada na Figura 2.2. Tal resultado sugere a necessidade de um equilíbrio entre sítios ácidos e básicos para que a reação de acoplamento ocorra, o que condiz com as afirmações de Gotoh et al. (2000). Esses autores avaliaram essa reação utilizando vários catalisadores de sais alcalinos suportados e obtiveram maiores conversões e seletividades a álcoois superiores para acetato de sódio e carbonato de césio suportados em zeólita X, sendo o primeiro mais seletivo a 1-propanol e o segundo a isobutanol.

Já a impregnação de magnésio levou ao catalisador menos seletivo a álcoois superiores (Figura 5.12) e mais seletivo a DME (Figura 5.16), resultando em seletividades a DME um pouco maiores que as seletividades a álcoois superiores, além de significativas seletividades a eteno. Esse comportamento catalítico pode ser atribuído à sua baixa densidade de sítios básicos de força média, além de uma alta densidade de sítios ácidos de força média em relação à densidade de sítios ácidos fracos, favorecendo assim as reações de desidratação.

O catalisador de potássio foi o segundo com melhor desempenho dentre os sete sólidos avaliados, produzindo quantidades de isobutanol semelhantes às produzidas por 5 % Na/X (Figura 5.15) e quantidades de 1-propanol um pouco menores (Figura 5.14). O sólido 5 % Ca/X também apresentou bons resultados, produzindo um pouco menos de 1-propanol (Figura 5.14) e isobutanol (Figura 5.15) que as quantidades produzidas ao serem usados os catalisadores de sódio e de potássio. De maneira que os comportamentos de 5 % K/X e 5 % Ca/X podem ser relacionados às suas propriedades ácidas e básicas, como segue: predomínio de sítios básicos de força média em relação aos sítios básicos fracos, especialmente para o catalisador de potássio, e predomínio de sítios ácidos fracos em relação aos sítios ácidos de força média. Características essas que assemelham esses sólidos ao 5 % Na/X.

Pelos dados apresentados, observa-se que o catalisador contendo fósforo não apresentou bons resultados quando comparado aos demais sólidos, especialmente ao comparar seus resultados com os obtidos utilizando 5 % Ca/X, levando a concluir que o cálcio impregnado favorece mais a reação desejada do que o fósforo. O 5 % Ca-P/X apresentou atividade (Figura 5.10), mas não foi seletivo, produzindo tanto álcoois superiores, quanto DME e eteno. Ou seja, sua relação de sítios ácidos e básicos não favoreceu apenas um tipo de reação. Há um predomínio de sítios básicos médios em relação aos básicos fracos, entretanto a densidade de sítios ácidos de força média é significativa e praticamente igual a de sítios ácidos fracos.

A fim de expressar a relação entre os comportamentos catalíticos observados e as propriedades ácidas e básicas dos catalisadores, tais propriedades foram combinadas de diversas maneiras. Algumas dessas combinações foram adotadas como critérios para ordenar os sólidos estudados, como apresentado na Tabela 5.10 a seguir. Para isso, foram utilizados os dados de acidez e basicidade das Tabelas 5.5 e 5.6, a relação entre eles e as densidades totais de sítios ativos da Tabela 5.9, os quais estão compilados na Figura 5.17, que mostra como a impregnação no suporte de metais alcalinos, alcalino terrosos e fósforo altera as densidades de sítios ácidos e básicos e a relação entre elas.



Figura 5.17. Densidades de sítios ácidos e básicos, fracos e de força média, e a soma das relações entre densidades, determinadas por dessorção a temperatura programada de amônia e gás carbônico, para todos os sólidos estudados.

De acordo com o desempenho catalítico, considerando as seletividades a álcoois superiores para 8 % de conversão de etanol (ou seja, em tempos de reações em que a conversão é essa para todos os sólidos), tem-se o seguinte ordenamento dos catalisadores: 5 % Na/X > 5 % K/X > 1 % Li/X > 5 % Ca/X > 5 % Ca-P/X > 5 % Mg/X > zeólita X. Com a finalidade de visualizar melhor as sequências apresentadas na Tabela 5.10, foram atribuídos números aos sólidos, de modo que à sequência de seletividades apresentada equivale o número 1234567, o qual espera-se obter a partir de alguma das combinações das propriedades ácidas e básicas.

Tabela 5.10. Ordenamento dos catalisadores estudados de acordo com critérios baseados em propriedades ácidas e básicas.

Critério	Ordem		
	1 % Li/X > 5 % Na/X > zeólita X > 5 % Ca/X >		
Densidade de sítios ácidos fracos	5 % K/X > 5 % Ca-P/X > 5 % Mg/X		
	Sequência: 3174256		
Densidade de sítios ácidos médios	1 % Li/X > zeólita X > 5 % Mg/X > 5 % Na/X >		
	5 % Ca-P/X > 5 % Ca/X > 5 % K/X		
	Sequência: 3761542		
	1 % Li/X > 5 % Na/X > zeólita X > 5 % Mg/X >		
Densidade de sítios ácidos fracos e médios	5 % Ca/X > 5 % Ca-P/X > 5 % K/X		
	Sequência: 3176452		
	5 % K/X > 5 % Na/X > 5 % Ca/X > 5 % Ca-P/X >		
Relação ácidos fracos/médios	zeólita X > 1 % Li/X > 5 % Mg/X		
	Sequência: 2145736		
	zeólita X > 5 % Ca/X = 5 % Ca-P/X > 1 % Li/X >		
Densidade de sítios básicos fracos	5 % Mg/X > 5 % K/X > 5 % Na/X		
	Sequência: 7453621		
	1 % Li/X > 5 % Na/X > 5 % K/X > 5 % Ca/X =		
Densidade de sítios básicos médios	5 % Ca-P/X > zeólita X = 5 % Mg/X		
	Sequência: 3124576		
	1 % Li/X > zeólita X > 5 % K/X > 5 % Na/X >		
Densidade de sítios básicos fracos e médios	5 % Ca/X = 5 % Ca-P/X > 5 % Mg/X		
	Sequência: 3721456		
	5 % Na/X > 1 % Li/X > 5 % K/X > 5 % Mg/X >		
Relação básicos médios/fracos	5 % Ca/X = 5 % Ca-P/X > zeólita X		
	Sequência: 1326457		
Densidade de sítios ácidos e hásicos fracos e	1 % Li/X > 5 % Na/X > zeólita X > 5 % Ca/X >		
médios	5 % Mg/X > 5 % Ca-P/X > 5 % K/X		
	Sequência: 3174652		
Relação básicos fraços e médios/ácidos	5 % K/X > 1 % Li/X > zeólita X > 5 % Ca/X =		
fraços e médios	5 % Ca-P/X > 5 % Na/X > 5 % Mg/X		
	Sequência: 2374516		
Soma das relações ácidos fraços/médios e	5 % Na/X > 1 % Li/X > 5 % K/X > 5 % Ca/X >		
básicos médios/fracos	5 % Ca-P/X > 5 % Mg/X > zeólita X		
	Sequência: 1324567		

De todas as sequências apresentadas na Tabela 5.10, a mais próxima da obtida para o comportamento catalítico dos sólidos é dada ao considerar como critério a soma das razões ácidos fracos por médios e básicos médios por fracos, diferindo apenas a posição do catalisador de lítio. Tal diferença pode ser relevada, dado que sua posição na sequência de desempenho catalítico é questionável, devido a sua acentuada desativação (Figura 5.10). Portanto, conclui-se que o predomínio de sítios básicos de força média em relação aos sítios básicos fracos, juntamente com o predomínio de sítios ácidos fracos em relação aos ácidos de força média, são os fatores que determinam o melhor desempenho catalítico dos sólidos na reação de acoplamento entre metanol e etanol, nas condições experimentais aqui estudadas, explicando as altas atividades e seletividades a álcoois superiores do catalisador 5 % Na/X.

Essa conclusão já era esperada, considerando os resultados de Tsuchida et al. (2006) e Bravo-Suárez et al. (2013). Tsuchida e colaboradores, ao estudarem o acoplamento de etanol para produção de 1-butanol com uso de hidroxiapatitas, ressaltaram o papel importante que o par sítios ácidos e básicos desempenha na reação. E em 2013, Bravo-Suárez et al. afirmaram que uma população ótima de sítios pareados de ácido de Lewis fraco e base de Brønsted forte favorecem as reações de acoplamento C-C em CuMgAlO_x. Assim, os resultados aqui obtidos comprovam que o reportado por esses autores também é válido para metais alcalinos, alcalino terrosos e fósforo suportados em zeólita X. Ampliando o entendimento científico obtido por Gotoh et al. (2000) ao estudarem catalisadores semelhantes ao deste trabalho. Isso porque Gotoh e colaboradores, mesmo inferindo sobre a necessidade de basicidade suficiente para promover a reação, não chegaram a caracterizar a acidez e a basicidade dos sólidos.

5.2.4. Efeito da Razão Molar Metanol/Etanol

Considerando os melhores resultados catalíticos obtidos para 5 % Na/X ao comparar os diversos catalisadores estudados, mais testes foram feitos para esse sólido. Assim, mantendo a massa de catalisador de 25 mg e a temperatura de reação em 623 K, as condições de saturação foram alteradas, como descrito na Tabela 4.2, de modo a serem obtidas três diferentes composições molares dos reagentes, as quais estão apresentadas na Tabela 5.7. Tais condições foram alteradas de maneira a manter constante a velocidade espacial horária dos gases reagentes em aproximadamente 33 m³ kg⁻¹_{cat} h⁻¹. Ou seja, a soma das vazões volumétricas dos reagentes manteve-se constante, mesmo alterando a razão molar entre eles. Os valores de conversão de etanol obtidos, calculados pela Equação 4.10, estão apresentados na Figura 5.18. E, como os testes foram para massas iguais do mesmo catalisador, um gráfico de *r' versus t* seria similar à Figura 5.18.



Figura 5.18. Conversões de etanol para a reação de acoplamento entre metanol e etanol, utilizando 25 mg de 5 % Na/X a 623 K e variando a razão molar dos reagentes.

Observando a Figura 5.18, pode-se afirmar que a razão molar metanol/etanol igual a 5 é a que resulta em menores conversões e, portanto, menor atividade catalítica. Enquanto as outras duas razões molares, 10 e 20, resultam em atividades catalíticas semelhantes, sendo RME = 20 um pouco mais favorável. Isso porque, para a reação de acoplamento ocorrer, uma quantidade mínima de excesso de metanol é necessária, como pode ser visto nos trabalhos anteriores reportados na literatura. Logo, conclui-se que o excesso molar de 5 vezes não é o ótimo. Lembrando que Ueda et al. (1990) e Gotoh et al. (2000) utilizaram um excesso molar de metanol igual a 20, enquanto Bravo-Suárez et al. (2013) trabalharam com razão molar metanol/etanol igual a 4.

Menores razões molares metanol/etanol equivalem a maiores pressões parciais de etanol alimentando o reator (p_E^0), como ser visto pelos dados apresentados na Tabela 5.7. Assim, observa-se pela Figura 5.18, que o aumento na pressão parcial inicial de etanol, mantendo constantes a temperatura de reação, a vazão volumétrica total e a massa de catalisador, provoca uma diminuição na conversão de etanol. Considerando as Equações 4.15 e 4.17, nota-se que esse comportamento é um indicativo de que a ordem da reação (n) é menor que 1.

Para dizer qual das razões molares metanol/etanol é melhor, dentre 10 e 20, já que 5 resulta em menor atividade, as seletividades aos principais produtos foram calculadas pela Equação 4.11 e estão apresentadas a seguir (Figura 5.19).



Figura 5.19. Seletividades aos principais produtos obtidos na reação entre metanol e etanol, utilizando 25 mg de 5 % Na/X a 623 K e variando a razão molar dos reagentes (RME).

Considerando os dados apresentados na Figura 5.19, observa-se que o aumento da razão molar metanol/etanol causou uma diminuição na seletividade a 1-propanol e um

aumento na seletividade a isobutanol. Esse comportamento ocorre porque o excesso de metanol favorece a formação de isobutanol, por meio da reação de Guerbet dupla, entre 1-propanol e metanol, como afirma Gotoh et al. (2000). Já as seletividades a álcoois superiores mantiveram-se semelhantes para todas as RME avaliadas, as quais são dadas pela soma das seletividades a 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol e isobutanol, sendo que 2-propanol e 1-butanol foram formados em pequenas quantidades, em todos os testes catalíticos. Observando os dados obtidos de seletividades a DME, nota-se que todas as razões molares fornecem baixos valores, sendo que o aumento da RME aumenta a produção de DME, como era esperado, já que DME é produto da desidratação de metanol.

A partir desses resultados, tem-se que, dentre as razões molares metanol/etanol estudadas, RME = 5 é que resulta em maiores seletividades a 1-propanol e menores seletividades a DME, totalizando seletividades a álcoois superiores semelhantes às obtidas para as demais RME. Entretanto, seus valores de conversões de etanol foram os menores. Sendo assim, a razão molar metanol/etanol igual a 10 atende bem aos objetivos deste trabalho, pois apresenta seletividades elevadas a 1-propanol e conversões de etanol praticamente iguais às maiores obtidas dentre as três condições avaliadas.

5.2.5. Efeito da Temperatura de Reação

O catalisador 5 % Na/X foi testado na reação de acoplamento entre metanol e etanol em diferentes temperaturas reacionais, entre 573 e 623 K, com intervalos de 10 K. A razão molar dos reagentes foi RME = 10, sendo as temperaturas de saturação do etanol igual a 289,2 K e do metanol igual a 309,2 K, com vazão de 0,25 cm³ s⁻¹ de gás de arraste (N₂) em cada um dos sistemas de saturação. A massa de catalisador utilizada em cada teste foi 25 mg, mantendo em todos os testes a velocidade espacial horária dos reagentes em aproximadamente 33 m³ kg⁻¹_{cat} h⁻¹.

Os resultados obtidos de conversões de etanol, calculadas pela Equação 4.10, e seletividades aos principais produtos, calculadas pela Equação 4.11, em função do tempo e da temperatura de reação, estão apresentados nas Figuras 5.20 e 5.21 a seguir.



Figura 5.20. Conversões de etanol ao longo do tempo em função da temperatura para reação entre metanol e etanol (RME = 10), utilizando 25 mg de 5 % Na/X.



Figura 5.21. Seletividades a álcoois superiores e a DME ao longo do tempo em função da temperatura, para reação entre metanol e etanol (RME = 10), utilizando 25 mg de 5 % Na/X.

Os dados apresentados na Figura 5.20 confirmam o que já era esperado (considerando válida a Equação de Arrhenius): o aumento da temperatura de reação provoca um aumento na agitação das moléculas dos reagentes, aumentando a probabilidade de ocorrer colisões que levem à reação e, consequentemente, a conversão de etanol aumenta, até atingir um máximo de aproximadamente 13,5 % a 623 K.

Das seletividades apresentadas na Figura 5.21, observa-se que elas se mantiveram aproximadamente constantes após 5 horas de reação. As seletividades a álcoois superiores foram praticamente iguais para as temperaturas entre 583 e 623 K, sendo maiores que as obtidas a 573 K. Assim, as temperaturas mais elevadas favoreceram a seletividade do catalisador a álcoois superiores, estabilizando em cerca de 80 % após 5 h de reação para temperaturas entre 603 e 623 K. As seletividades a 1-propanol obedeceram esse mesmo comportamento das seletividades a álcoois superiores, ficando após 5 h de reação em torno de 55 %, para temperaturas entre 583 e 623 K, e aproximadamente 50 % para 573 K. No caso das seletividades a DME, observa-se um comportamento inverso: elas diminuem com o aumento da temperatura, de forma que 573 K é a temperatura que mais favorece sua formação (S \approx 20 %, após 5 h de reação).

Portanto, a partir desses dados apresentados, pode-se concluir que a temperatura de reação influencia consideravelmente na composição dos produtos. Sendo que a maior temperatura dentre as testadas, no caso 623 K, é a que mais favorece a reação de acoplamento entre metanol e etanol com vistas à obtenção de álcoois superiores.

5.2.6. Avaliação dos Efeitos de Transferência de Massa

Segundo Fogler (2006), mesmo operando a altas velocidades de fluido e pequenos diâmetros de partículas (no caso deste trabalho, $\overline{d} \approx 150$ nm), é preciso garantir que a reação não está sendo limitada pela transferência de massa.

Nesse sentido, foram feitos testes com diferentes massas do catalisador 5 % Na/X, com o objetivo de avaliar a existência de limitações de transferência de massa, nas condições experimentais usadas neste trabalho. Além disso, os resultados serviram para avaliar a influência da massa do catalisador e, consequentemente, da velocidade espacial horária dos reagentes nas seletividades aos produtos de reação. As condições reacionais foram mantidas nos valores padrões, ou seja, temperatura de reação de 623 K, razão molar metanol/etanol igual a 10, o que equivale a temperaturas de saturação de 289,2 e 309,2 K para os sistemas de saturação do etanol e do metanol, respectivamente, com vazão de gás de arraste de 0,25 cm³ s⁻¹ em cada sistema de saturação.

A variação na quantidade de catalisador altera a velocidade espacial horária dos reagentes inversamente, como mostra a Equação 4.8. Ou seja, maiores quantidades de catalisador correspondem a menores valores de GHSV e, consequentemente, maiores tempos de contato dos reagentes com o leito catalítico. Foram feitos testes catalíticos com 12,5, 25,0, 50,0 e 100,0 mg de 5 % Na/X, sendo os valores de GHSV correspondentes iguais a 70, 33, 17 e 8,6 m³ kg⁻¹_{cat} h⁻¹, respectivamente.

As conversões de etanol (Equação 4.10) e as seletividades (Equação 4.11) a 1-propanol, isobutanol e DME obtidas estão apresentadas nas Figuras 5.22 e 5.23 a seguir.



Figura 5.22. Conversões de etanol ao longo do tempo, em função da velocidade espacial horária dos reagentes, para 5 % Na/X a 623 K, com RME = 10.



Figura 5.23. Seletividades a 1-propanol, isobutanol e DME ao longo do tempo, em função da velocidade espacial horária dos reagentes, para 5 % Na/X a 623 K, com RME = 10.

Pela Figura 5.22, observa-se que a conversão de etanol aumenta com o aumento da massa de catalisador, o que era esperado, já que mais massa de catalisador representa um aumento na disponibilidade de sítios ativos para promover a reação. Entretanto, tal relação não é linear. Observa-se que o aumento da atividade é mais significativo quando a massa de catalisador passa de 50,0 para 100,0 mg.

A Figura 5.23 apresenta as seletividades aos principais produtos de reação. Para todos os testes, as seletividades a 1-propanol foram muito semelhantes, ficando entre 50 e 57,5 % após 8 h de reação. Já as seletividades a isobutanol, após esse mesmo período de reação, variaram entre 15 e 35 %, sendo favorecidas pelo aumento da massa de catalisador e pela consequente diminuição da GHSV. A variação nas seletividades a DME foi no sentido contrário: menores quantidades de catalisador (equivalente a maiores GHSV) favoreceram a formação de DME. Sendo assim, pode-se afirmar que o aumento na atividade catalítica, obtido com maiores quantidades de catalisador, é no sentido de favorecer a reação de acoplamento entre metanol e etanol, com vistas à obter álcoois superiores. Isso ocorre porque o aumento de *W* corresponde a um aumento do tempo de contato dos reagentes com o

catalisador, favorecendo a ocorrência das reações que levam à formação de hidrocarbonetos de maior peso molecular, no caso, o isobutanol. Esse resultado se assemelha ao obtido por Tsuchida et al. (2006), indicando a ocorrência de reações de propagação sucessivas, as quais também foram mencionadas por Gotoh et al. (2000).

Os valores de conversões de etanol após 8 h de reação são aqui considerados conversões de estado estacionário, já que se alteram muito pouco com o passar do tempo e as alterações estão dentro de um limite aceitável de erro experimental. A relação entre a massa de catalisador e tais valores de X_E , obtidos nesses quatro testes catalíticos, está apresentada na Figura 5.24. Sabendo que ao dobrar a massa de catalisador, a conversão de etanol também dobra, caso não exista limitações ao transporte externo de massa, é possível avaliar a influência desse efeito nas condições experimentais aqui utilizadas.

A reta da Figura 5.24 representa os valores esperados de conversão de etanol, caso limitações ao transporte externo de massa não existissem. Sendo que esses valores foram obtidos partindo da conversão de etanol média obtida para 12,5 mg de catalisador.



Figura 5.24. Conversões médias de etanol após 8 h de reação obtidas experimentalmente e valores esperados em função da massa de 5 % Na/X, para reações a 623 K, com RME = 10.

Ao realizar ensaios com micro reatores para determinar a taxa da reação catalítica, é fundamental garantir que a taxa medida corresponde realmente à taxa de reação catalítica, sem englobar os processos de transporte de massa. Uma vez que a reação catalítica somente ocorre após a difusão das moléculas dos reagentes através do fluido até as partículas do catalisador (difusão externa) e, em seguida, através dos poros dessas partículas (difusão interna) (Boudart e Djéga-Mariadassou, 1984).

Pelos dados apresentados na Figura 5.24, constata-se experimentalmente que até 25,0 mg de catalisador 5 % Na/X não há limitações ao transporte externo de massa, pois o valor de X_E obtido para esse W se assemelha ao esperado. Entretanto, tais limitações passam a ser significativas quando se usa uma quantidade de catalisador superior a 25,0 mg. Isso porque, com o aumento da massa de catalisador e consequentemente do tempo espacial, os efeitos de transferência de massa são mais significativos. Assim, fica garantido que ao serem utilizadas 25,0 mg de catalisador nos testes realizados neste trabalho, trabalha-se em regime cinético.

As limitações ao transporte interno de massa não foram avaliadas, visto que tal fenômeno é inevitável quando se utiliza zeólitas, dado a microporosidade desses materiais.

5.2.7. Balanço de Carbono

O balanço de carbono foi feito comparando as quantidades de carbono alimentadas no reator com as detectadas na saída do mesmo. Para isso foram utilizados os números de mols de reagentes e produtos quantificados por cromatografia gasosa e suas respectivas quantidades de carbono, como mostra a Equação 4.12.

Na Tabela 5.11, os erros médios dos balanços de carbono, obtidos após oito horas de reação, são apresentados em função das condições experimentais e dos catalisadores utilizados.

Catalisador	Т (К)	RME (nominal)	E _{BC} (%)
Х			3,7
1 % Li/X			1,7
5 % Mg/X			2,1
5 % K/X	623		2,0
5 % Ca/X			3,2
5 % Ca-P/X		10	1,6
		10	2,7
	613		1,9
	603		1,5
	593		1,9
	583		0,80
5 % Na/X	573		1,5
	623	5	2,1
	020	20	3,5
	603	5	1,6
		20	1,3
	573	5	1,0
		20	1,7

Tabela 5.11. Erros dos balanços de carbono após oito horas da reação de acoplamento entre metanol e etanol.

Pela Tabela 5.11, observa-se que todos os erros dos balanços de carbono foram inferiores a 4 %, estando dentro de uma faixa aceitável de erro experimental. Além disso, houve um escurecimento dos catalisadores durante a reação, sugerindo a formação de coque, como mostrado na Figura 5.11. As mudanças de cor dos catalisadores zeólita X e 5 % Na/X apresentadas na Figura 5.11 equivalem respectivamente a 3,7 e 2,7 % de erro nos balanços de carbono, como apresentado na Tabela 5.11. Observa-se que os sólidos, inicialmente de cor clara, ficaram pretos em alguns casos, como o da zeólita X, que corresponde ao maior *E*_{BC} obtido. Portanto, é razoável atribuir essa diferença no balanço de carbono à

quantidade de coque formado, sendo esta considerada a causa principal da desativação dos catalisadores.

Cabe ressaltar que uma quantificação precisa do carbono depositado poderia ter sido feita através de análises termogravimétricas (TGA). Entretanto, os resultados obtidos por balanço de carbono foram suficientes para atender ao objetivo deste trabalho.

5.2.8. Sistema Reacional

Foram consideradas quatorze reações que provavelmente ocorrem no sistema, com base naquelas propostas por Bravo-Suárez et al. (2013), apresentadas na Figura 2.2, e nos produtos de reação identificados por cromatografia gasosa, as quais estão representadas pelas Equações 1.1 e 5.1 a 5.13.

$$CH_3OH + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2CH_2OH + H_2O$$

$$(1.1)$$

$$CH_3OH + CH_3CH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CH(CH_3)CH_2OH + H_2O$$
(5.1)

$$2CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O \tag{5.2}$$

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2CH_2 + H_2O \tag{5.3}$$

$$CH_3OH + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH(OH)CH_3 + H_2O$$
(5.4)

$$CH_3CH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CHCH_2 + H_2O \tag{5.5}$$

$$CH_3CH(OH)CH_3 \rightarrow CH_3CHCH_2 + H_2O \tag{5.6}$$

$$CH_3OH \to C + H_2O + H_2 \tag{5.7}$$

$$C + 2H_2 \to CH_4 \tag{5.8}$$

$$2 CH_3 CH_2 OH \rightarrow CH_3 CH_2 CH_2 CH_2 OH + H_2 O$$

$$(5.9)$$

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2CHCH_2 + H_2O$$
(5.10)

$$CH_3CH_2CHCH_2 \rightarrow CH_2CHCHCH_2 + H_2$$
 (5.11)

$$2 CH_3 CH_2 OH \rightarrow CH_3 CH(OH) CH_2 CH_3 + H_2 O$$

$$(5.12)$$

$$CH_3CH(OH)CH_2CH_3 \rightarrow CH_3CHCHCH_3 + H_2O$$
 (5.13)

Nas Equações 1.1 e 5.1 a 5.13 apresentadas, observam-se 17 espécies químicas e 3 átomos diferentes, que são C, H e O. Considerando a limitação apresentada por Denbigh (1981), podem ser escritas 14 reações estequiométricas independentes para descrever o

processo; como foi feito. Entretanto, água e hidrogênio molecular não foram quantificados e o coque foi apenas estimado por balanço de carbono, sendo necessário simplificar o sistema para 11 reações estequiométricas. Nesse sentido, as desidratações de 1-propanol e 2-propanol para formação de propeno, representadas respectivamente pelas Equações 5.5 e 5.6, passam a ser representadas pela Equação 5.14. A formação de coque (Equação 5.7) e seu consumo (Equação 5.8) são considerados na formação de metano (Equação 5.15). Como 2-butanol não foi identificado por GC, indicando que todo esse produto formado (Equação 5.12) desidratou a 2-buteno (Equação 5.13), as Equações 5.12 e 5.13 podem ser substituídas pela Equação 5.16.

$$CH_3CH_2CH_2OH + CH_3CH(OH)CH_3 \rightarrow 2CH_3CHCH_2 + 2H_2O$$
(5.14)

 $CH_3OH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \tag{5.15}$

$$2 CH_3 CH_2 OH \rightarrow CH_3 CHCHCH_3 + 2H_2 O \tag{5.16}$$

A cada uma dessas 11 reações (Equações 1.1, 5.1 a 5.4, 5.9 a 5.11, 5.14 a 5.16) foi atribuído um grau de avanço (ξ_j), com o objetivo de mensurar suas contribuições no sistema reacional. Assim, a partir dos balanços molares dos compostos identificados por cromatografia gasosa, dados pelas Equações 5.17 a 5.29, é possível determinar matematicamente os graus de avanço, rearranjando tais equações.

$$F_M = F_M^0 - \xi_1 - \xi_2 - 2\xi_3 - \xi_5 - \xi_{16}$$
(5.17)

$$F_E = F_E^0 - \xi_1 - \xi_4 - \xi_5 - 2\xi_{10} - 2\xi_{17}$$
(5.18)

$$F_{1-PROPANOL} = \xi_1 - \xi_2 - \xi_{15} \tag{5.19}$$

$$F_{i-BUTANOL} = \xi_2 \tag{5.20}$$

$$F_{DME} = \xi_3 \tag{5.21}$$

$$F_{ETENO} = \xi_4 \tag{5.22}$$

$$F_{2-PROPANOL} = \xi_5 - \xi_{15} \tag{5.23}$$

$$F_{PROPENO} = 2\xi_{15} \tag{5.24}$$

$$F_{METANO} = \xi_{16} \tag{5.25}$$

$$F_{1-BUTANOL} = \xi_{10} - \xi_{11} \tag{5.26}$$

$$F_{1-BUTENO} = \xi_{11} - \xi_{12} \tag{5.27}$$

$$F_{cis-BUTENO} = \xi_{17}$$
 (5.28)
 $F_{1,3-BUTADIENO} = \xi_{12}$ (5.29)

Determinados os graus de avanço das reações que ocorrem no sistema, através de tais balanços molares (Equações 5.17 a 5.29), conhece-se a contribuição de cada uma delas, permitindo calcular as taxas de reação individuais, através da Equação 4.20.

5.2.9. Estudo Cinético

A zeólita X impregnada com 5 % de sódio apresentou o melhor desempenho catalítico dentre os sólidos estudados. Os testes feitos utilizando esse material, variando a temperatura de reação e a razão molar dos reagentes, permitiram a obtenção de dados suficientes para determinar os parâmetros cinéticos da reação de acoplamento entre etanol e metanol com o uso do mesmo.

Com o catalisador 5 % Na/X, as três razões molares metanol/etanol (5, 10 e 20) foram testadas em três temperaturas reacionais: 573, 603 e 623 K. E a RME = 10 foi testada em mais três temperaturas: 583, 593 e 613 K. Para cada reação, 18 injeções cromatográficas foram feitas, permitindo quantificar as conversões de etanol ao longo do tempo. Ao todo, 216 dados experimentais foram obtidos, dos quais 162 foram após 1 hora de reação e apresentaram conversões de etanol inferiores a 10 %, sendo estes utilizados nos cálculos dos parâmetros cinéticos (A_0 , E_a , α_E e α_M). Isso porque X_E inferior a 10 % garante que o reator de leito fixo utilizado possa ser considerado diferencial, como demonstrado por Oliveira (2012).

A velocidade das reações catalíticas pode ser expressa pela combinação da equação empírica da Lei de Potências (Equação 4.17) com a Equação de Arrhenius (Equação 4.18), como mostra a Equação 5.30.

$$r' = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right) \cdot \overline{p_E}^{\alpha_E} \cdot \overline{p_M}^{\alpha_M}$$
(5.30)

Em cada ponto experimental, tem-se a temperatura reacional (T), as pressões parciais de etanol e metanol no leito catalítico ($\overline{p_i}$) e a taxa de reação global (r'). Essa última

variável calculada, como mostra a Equação 4.15, a partir da conversão de etanol, de sua vazão molar inicial, da massa e da área superficial específica do catalisador.

O ajuste dos dados de reação à equação da taxa (Equação 5.30) foi realizado com o auxílio do *software* Statistica 9.0. Os valores obtidos para os parâmetros cinéticos foram: $\alpha_E = 0,48$; $\alpha_M = 0,095$; $A_0 = 1,04$ mol m⁻² s⁻¹ (kPa)^{- $\alpha_E - \alpha_M$}; $E_a = 98,8$ kJ mol⁻¹. A ordem de reação em relação ao metanol (α_M) próxima a zero era o esperado, já que trata-se do reagente em excesso, cuja pressão parcial é aproximadamente constante ao longo da reação. Somando α_E e α_M , tem-se a ordem global da reação (n) igual a 0,58. Esse valor de *n* menor que 1 está em concordância com a variação observada na conversão de etanol devido à alteração da razão molar metanol/etanol (Figura 5.18), quando o aumento da pressão parcial inicial de etanol provocou uma diminuição em X_E .

Obteve-se um ajuste razoável dos dados, com coeficiente de determinação (R²) de 0,90. Sabe-se que tal coeficiente é uma medida da qualidade do modelo em relação à sua capacidade de estimar corretamente os valores da variável resposta, no caso a taxa de reação (r'). Sendo que quanto mais perto de 1 estiver o valor de R², melhor é o ajuste do modelo às respostas observadas (Barros Neto et al., 2010).

No entanto, a Lei de Potências é um ajuste que não permite afirmar nada sobre o mecanismo da reação. Isso porque a Equação 5.30 não considera a natureza físico-química do processo e se aplica somente às condições em que foi ajustada, não permitindo extrapolações. Desse modo, um mecanismo para a reação de acoplamento entre metanol e etanol foi proposto e a partir dele obteve-se uma equação da taxa.

Para determinar mecanismos catalíticos heterogêneos usa-se a abordagem de Langmuir-Hinshelwood. Nos modelos desse tipo, as reações ocorrem através de uma série de etapas de adsorção, reação na superfície e dessorção. Em seguida, as leis de velocidades são escritas para as etapas individuais assumindo que são reversíveis. Finalmente, uma etapa é suposta como determinante, enquanto as etapas que não são limitantes da velocidade são utilizadas para eliminar todos os termos dependentes do grau de cobertura da superfície. Essa técnica supõe que a superfície é essencialmente uniforme em relação às várias etapas da reação (Fogler, 2006). Assim, a partir do mecanismo proposto e da etapa suposta como determinante, obtém-se a equação da taxa, à qual são ajustados os dados reacionais obtidos experimentalmente. Caso seja obtido um bom coeficiente de determina-
ção (R²), determina-se o mecanismo da reação e os parâmetros da equação. Caso não seja obtido um bom ajuste, supõe-se outro mecanismo com outra etapa determinante, repetindo esse procedimento até que seja obtida uma equação que explique os dados experimentais.

Com base nessa abordagem e considerando a produção de 1-propanol, principal produto de reação, representada pela Equação 1.1, o mecanismo proposto para descrever os dados cinéticos obtidos para 5 % Na/X está apresentado nas Equações 5.31 a 5.46 a seguir. Trata-se de um detalhamento das reações dadas pelas Equações 2.2 a 2.4 e 2.6, apresentando-as em suas formas mais elementares. As etapas adicionais, que levam à formação de outros produtos observados, estão apresentadas no Apêndice F.

$CH_3OH + * \rightleftharpoons CH_3OH *$	(5.31)
--	--------

$$CH_3CH_2OH + * \rightleftharpoons CH_3CH_2OH *$$
(5.32)

 $CH_3OH * + * \rightleftharpoons CH_3O * + H * \tag{5.33}$

$$CH_3O * + * \rightleftharpoons CH_2O * + H * \tag{5.34}$$

$$CH_3CH_2OH * + * \rightleftharpoons CH_3CH_2O * + H * \tag{5.35}$$

$$CH_3CH_2O * + * \rightleftharpoons CH_3CHO * + H * \tag{5.36}$$

$$CH_2O * + CH_3CHO * \rightarrow OH CH_2CH_2CHO * + *$$
(5.37)

$$OH CH_2 CH_2 CHO * + * \rightleftharpoons CH_2 CH_2 CHO * + OH *$$
(5.38)

$$CH_2CH_2CHO * + * \rightleftharpoons CH_2CHCHO * + H *$$
 (5.39)

$$H^* + OH^* \rightleftharpoons H_2 O^* + * \tag{5.40}$$

$$CH_2CHCHO * + H * \rightleftharpoons CH_3CHCHO * + *$$
(5.41)

$$CH_3CHCHO * + H * \rightleftharpoons CH_3CH_2CHO * + *$$
(5.42)

$$CH_3CH_2CHO * + H * \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2O * + *$$
(5.43)

$$CH_3CH_2CH_2O * + H * \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2OH * + *$$
(5.44)

$$CH_3CH_2CH_2OH * \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2OH + *$$
 (5.45)

$$H_2 0 \ast \rightleftharpoons H_2 0 + \ast \tag{5.46}$$

Supondo que a reação de acoplamento entre formaldeído e acetaldeído na superfície (Equação 5.37) seja a etapa irreversível e determinante da taxa de reação, enquanto as outras etapas do mecanismo estão praticamente em equilíbrio, obtém-se a Equação 5.47. Tal etapa ocorre nos sítios ácidos do catalisador e foi escolhida como determinante por ser essencial na sequência de reações que levam à formação dos produtos de interesse, os álcoois superiores, tanto 1-propanol como isobutanol. A equação obtida expressa a taxa de giro da reação parcial entre metanol e etanol para formação de 1-propanol, representada pela Equação 1.1. Um detalhamento de como a Equação 5.47 foi obtida está no Apêndice F.

$$v_{t_{(1)}} = \frac{-r'_{E_{(1)}}}{[L]} = \frac{A' \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right) \cdot \overline{p_E} \cdot \overline{p_M}}{\left(C_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{R.T}\right) \cdot \overline{p_E} + C_2 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_2}{R.T}\right) \cdot \overline{p_M} + 1\right)^2}$$
(5.47)

Os valores da taxa de giro da reação de produção de 1-propanol foram obtidos a partir do grau de avanço dessa reação (ξ_1), calculado através do balanço molar dos compostos, rearranjando as Equações 5.17 a 5.29. Tal rearranjo fornece a Equação 5.48.

$$\xi_1 = F_{1-PROPANOL} + F_{ISOBUTANOL} + \frac{F_{PROPENO}}{2}$$
(5.48)

Com ξ_1 , calcula-se a taxa da reação parcial (-r'_{E(1)}) através da Equação 4.20. Pela Equação 4.16, dividindo a taxa da reação parcial pela densidade de sítios ativos do catalisador, [L], tem-se $v_{t_{(1)}}$, cujos valores estão apresentados no Apêndice E (Tabela E.2). No caso de 5 % Na/X, [L] é igual a 5,85 µmols m⁻², como mostra a Tabela 5.9.

Ajustando os dados da taxa de giro da reação de produção de 1-propanol ($v_{t_{(1)}}$) obtidos experimentalmente à Equação 5.47, obtém-se um bom ajuste, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,95. Os parâmetros determinados foram: A' = 2,01.10⁶ s⁻¹; C₁ = 14,9; C₂ = 1,19.10⁷; E_a = 125 kJ mol⁻¹; ΔH_1 = 18,9 kJ mol⁻¹; ΔH_2 = 109 kJ mol⁻¹.

Além disso, considerando que a pressão parcial de metanol é praticamente constante, por ser ele um reagente em excesso, a Equação 5.47 pode ser simplificada, obtendo a Equação 5.49 para a taxa de giro da reação parcial de formação de 1-propanol (Equação 1.1).

$$v_{t(1)} = \frac{-r'_{E(1)}}{[L]} = \frac{A'' \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot \overline{p_E}}{\left(C_3 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_3}{R \cdot T}\right) \cdot \overline{p_E} + 1\right)^2}$$
(5.49)

O ajuste dos dados experimentais à curva representada pela Equação 5.49 apresentou coeficiente de determinação (R^2) de 0,96 e os parâmetros cinéticos obtidos foram: $A'' = 4,07.10^5$ kPa s⁻¹; C₃ = 1,07; E_a = 101 kJ mol⁻¹; $\Delta H_3 = 4,81$ kJ mol⁻¹. Nesse caso, o valor obtido para energia de ativação se aproxima mais ao obtido com o ajuste dos dados à Lei de Potências (E_a = 98,8 kJ mol⁻¹), enquanto o coeficiente de determinação é praticamente igual ao obtido pelo ajuste à Equação 5.47. Dessa forma, a Equação 5.49 é considerada mais apropriada para descrever os dados experimentais que a Equação 5.47.

Portanto, pode-se inferir que o mecanismo proposto para a reação de acoplamento entre metanol e etanol levando à formação de 1-propanol (Equação 1.1), descrito pelas Equações 5.31 a 5.46, representa os dados experimentais obtidos. Entretanto, como alertado por Masel (1996), o fato de um mecanismo e uma etapa limitante se ajustarem aos dados cinéticos não implica que o mecanismo esteja correto. De modo que análises espectroscópicas seriam necessárias para confirmar de forma definitiva o mecanismo proposto.

Além disso, cabe ressaltar que os dados cinéticos utilizados foram obtidos após 1 hora de reação utilizando o catalisador de sódio suportado em zeólita X. Como houve desativação dos catalisadores com formação de coque, tais dados cinéticos são de fato para reação de acoplamento entre metanol e etanol com uso de 5 % Na/X com coque em sua superfície, não sendo relativos ao uso do catalisador limpo, ou seja, isento de coque.

6. CONCLUSÕES

Dentre todos os catalisadores testados na reação de acoplamento entre metanol e etanol para formação de álcoois superiores, o mais ativo e seletivo a 1-propanol foi 5 % Na/X. A zeólita X se mostrou ativa para reações de desidratação, assim como 5 % Mg/X. Os outros catalisadores, 5 % K/X, 1 % Li/X, 5 % Ca/X e 5 % Ca-P/X tiveram desempenhos catalíticos intermediários e semelhantes. Comparando os catalisadores de cálcio, conclui-se que a adição de fósforo em vez de cálcio não contribui para melhorar a seletividade do catalisador.

Os resultados de XRF permitiram determinar a fórmula química do suporte catalítico utilizado, bem como sua razão Si/Al, comprovando se tratar de uma zeólita X. Sendo que tais resultados comprovaram a eficiência do método de impregnação utilizado. Os dados obtidos a partir da fisissorção de nitrogênio mostram a predominância de microporos na estrutura dos materiais. Também observa-se uma redução na área superficial e no volume de poros específicos do suporte catalítico devido à adição de elementos em sua estrutura. Essa redução mais significativa para os sólidos em que foram impregnados metais alcalinos com menores massas molares, caso do lítio e do sódio. Além disso, o pequeno tamanho dos átomos de lítio pode ter facilitado o acesso dos mesmos ao interior dos poros do catalisador. Também para a amostra de 1 % Li/X, os picos adicionais observados no difratograma de raios X indicam que houve troca catiônica de uma parte do metal adicionado com o sódio da estrutura da zeólita. Por difração de raios X observa-se que a impregnação de metais alcalinos, alcalino terrosos e fósforo tiveram pouca influência na fase faujasita do suporte catalítico, mesmo os sólidos exibindo atividades catalíticas bem diferentes.

O sólido 5 % Na/X possui predomínio de sítios básicos de média força em relação aos básicos fracos e predomínio de sítios ácidos fracos em relação aos ácidos de média força, propriedades às quais foram atribuídas o ótimo desempenho catalítico do material. De modo que os resultados deste trabalho permitem afirmar que uma densidade ótima de sítios ácidos fracos e básicos de força média pareados favorece a reação de acoplamento entre metanol e etanol para obtenção de 1-propanol. Nesse sentido, ao somar as razões sítios ácidos fracos/médios e sítios básicos médios/fracos, obtêm-se valores para os catalisadores na seguinte ordem crescente: X < 5 % Mg/X < 5 % Ca-P/X < 5 % Ca/X < 5 % K/X < 1 % Li/X < 5 % Na/X. Tal ordem condiz com a ordem de seletividades a álcoois superiores dos sólidos e, portanto, pode explicar os resultados aqui obtidos. Essa conclusão é uma das contribuições científicas deste trabalho, pois amplia o conhecimento tido até então sobre a reação de Guerbet entre metanol e etanol com uso de catalisadores semelhantes aos aqui descritos, conforme estudo apresentado por Gotoh et al. (2000), o qual não reporta a caracterização dos sólidos quanto a acidez e basicidade, mesmo tendo afirmado sobre a necessidade de basicidade suficiente para promover a reação.

Mais reações com uso de 5 % Na/X, variando a razão molar metanol/etanol e a temperatura de reação, permitiram avaliar a influência dessas variáveis na atividade e na seletividade do catalisador. Dentre as condições testadas, RME igual a 10 e temperatura de 623 K são as condições operacionais que mais favorecem a reação de acoplamento entre metanol e etanol com vistas à obtenção de 1-propanol.

A principal contribuição científica do trabalho foi o estudo cinético, sendo que a taxa da reação química global para o catalisador de sódio suportado em zeólita X apresentou ordem de 0,58: 0,10 em relação ao metanol, o reagente em excesso, e 0,48 em relação ao etanol. A energia de ativação aparente da reação é 98,8 kJ/mol. E o mecanismo da reação parcial entre metanol e etanol para formação de 1-propanol, que descreve os resultados experimentais obtidos, é dado pela condensação de formaldeído e acetaldeído adsorvidos em sítios catalíticos vizinhos como sendo a etapa limitante e determinante da taxa.

Portanto, os resultados aqui obtidos atenderam ao objetivo do trabalho de pesquisa, permitindo estudar a reação proposta e determinar os parâmetros cinéticos para o catalisador que apresentou o melhor desempenho.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As análises de dessorção a temperatura programada de amônia e gás carbônico permitiram quantificar as densidades de sítios ácidos e básicos, tanto fracos quanto médios, dos catalisadores aqui estudados. Porém, caracterizações mais detalhadas de acidez e basicidade são importantes para ampliar o entendimento da relação existente entre tais propriedades e o desempenho catalítico dos sólidos na reação de acoplamento entre metanol e etanol. Nesse sentido, para quantificar os sítios ácidos e básicos fortes, pode-se separar os terceiros picos que apareceram nos perfis de dessorção a temperatura programada, tanto de amônia quanto de gás carbônico, em duas partes: uma referente à dessorção da molécula prova e outra referente à perda estrutural e à dessorção de precursores e de substâncias previamente adsorvidas. Isso pode ser feito complementando as análises com outro teste, utilizando novas amostras calcinadas para fazer dessorção a temperatura programa de hélio, um gás inerte. Ou seja, monitorando o sinal de TCD enquanto as amostras são aquecidas até 1073 K, sem terem sido adsorvidas moléculas prova de amônia ou gás carbônico. De modo que os sinais de TCD obtidos serão referentes à perda dos precursores e das substâncias previamente adsorvidas. Descontando tais resultados dos perfis obtidos para TPD – NH₃ e TPD – CO₂, tem-se a parte dos terceiros picos que é referente à dessorção das moléculas provas e, portanto, referente aos sítios ácidos e básicos fortes, respectivamente.

Sugere-se também que sejam feitas mais caracterizações dos sólidos, a fim de classificar os sítios ácidos e básicos quanto à sua natureza: Lewis ou Brønsted. Para isso, podem ser utilizadas várias técnicas, alguns exemplos são: espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear e microcalorimetria.

Além disso, seria interessante caracterizar e testar na reação catalisadores de sódio suportado em zeólita X contendo menor teor mássico do metal, por exemplo 3 %, e sintetizados com uso de carbonato ou acetato como sais precursores do metal alcalino, em vez de nitrato. Pelos resultados obtidos por TGA, observou-se que há dificuldade em retirar nitrato da estrutura do suporte catalítico, enquanto que o carbonato provavelmente será retirado na calcinação a 873 K, favorecendo o aproveitamento da área superficial da zeólita X como suporte e o desempenho catalítico do sólido, o que foi observado por Gotoh et al. (2000) ao sintetizar sódio suportado em zeólita X com uso de diferentes sais precursores.

Ademais, o uso de outros metais alcalinos ou alcalino terrosos impregnados na zeólita X, como por exemplo o césio, pode levar a bons catalisadores para a reação de acoplamento entre metanol e etanol.

A partir dos dados cinéticos obtidos nesta pesquisa, sugere-se que sejam feitos no futuro estudos baseados em simulação computacional, utilizando por exemplo os métodos de Monte Carlo ou de dinâmica molecular, com o objetivo de projetar estruturas para os catalisadores a serem utilizados em reações de acoplamento de álcoois inferiores, tornando sistemática a escolha dos mesmos.

O estudo cinético também pode ser melhorado testando os catalisadores em um sistema reacional que possua infravermelho *in situ*. Tal técnica permitirá determinar as espécies adsorvidas na superfície dos catalisadores ao longo da reação e, consequentemente, permitirá ampliar o conhecimento sobre o mecanismo através do qual ela ocorre.

Outra sugestão é ampliar o estudo para condições reacionais em que maiores conversões do reagente limitante sejam obtidas, avaliando como ficam as seletividades dos catalisadores a álcoois superiores nessas condições.

Por fim, sugere-se ampliar a escala, a princípio utilizando uma planta piloto, e estudar a viabilidade técnica, econômica e ambiental da produção de 1-propanol a partir da reação de Guerbet entre metanol e etanol, como sendo uma rota alternativa para fornecimento de propeno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABEND, P. G.; LEENDERS, P. Method for the production of Guerbet alcohols utilizing insoluble lead catalysts. United States Patent 4,011,273, 1977.
- ANJOS, W. L. Síntese e caracterização de peneiras moleculares para conversão catalítica de etanol em olefinas leves. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 150 f., 2015.
- ARAMENDÍA, M. A.; BORAU, V.; JIMÉNEZ, C.; MARINAS, A.; MARINAS, J. M.; RUIZ, J. R.; URBANO, F. J. Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: base characterization by carbon dioxide TPD-MS and test reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 218, n. 1, p. 81-90, 2004.
- AZIZI, S. N.; GHASEMI, S.; KAVIAN, S. Synthesis and characterization of NaX nanozeolite using stem sweep as silica source and application of Ag-modified nanozeolitein electrocatalytic reduction of H₂O₂. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 62, p. 1-7, 2014.
- BALL, P. *Designing the Molecular World: Chemistry at the Frontier*. New Jersey: Princeton University Press, 376 p., 1994.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria. 4ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 414 p., 2010.
- BEKKUM, H. van; FLANIGEN, E. M.; JANSEN, J. C. Introduction to zeolite science and practice. Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, v. 58, p. 1-12, 1991.
- BOUDART, M. Kinetics of Chemical Processes. New Jersey: Prentice-Hall Inc., 246 p., 1968.
- BOUDART, M.; DJÉGA-MARIADASSOU, G. *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*. New Jersey: Princeton University Press, 222 p., 1984.
- BRAVO-SUÁREZ, J. J.; SUBRAMANIAM, B.; CHAUDHARI, R. V. Vapor-phase methanol and ethanol coupling reactions on CuMgAl mixed metal oxides. *Applied Catalysis A: General*, v. 455, p. 234-246, 2013.
- BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. New York: John Wiley& Sons, 771 p., 1974.

- BROUWER, P. N. *Theory of XRF Getting acquinted with the principles.* 3rd ed. Almelo: PANalytical B. V., 61 p., 2010.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Chemical Society, v. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.
- BUDGE, J. R.; COMPTON, S. V. *Oxygenate condensation catalyst*. United States Patent 4,681,868, 1987.
- BURGOYNE, E. E. Condensation of alcohols in the presence of calcium hydroxide. United States Patent 2,645,667, 1953.
- CALDEIRA, V. P. S. Avaliação da síntese e caracterização de zeólita ZSM-5 ausente de direcionador orgânico estrutural. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 88 f., 2011.
- CEPAGRI. Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura. Disponível em: http://www.cepagri.unicamp.br. Acesso em 22 de fevereiro de 2016.
- CLARK, R. T. Vapor-phase conversion of methanol and ethanol to higher linear primary alcohols by heterogeneous catalysis. United States Patent 3,972,952, 1976.
- CORMA, A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chemical Reviews*, v. 95, p. 559-614, 1995.
- DANIEL, B. J.; GRACEY, B. P.; SUNLEY, J. G. *Process for the conversion of alcohol(s) into alcohol(s) with increased carbon-chain.* United States Patent US 2010/0317900 A1, 2010.
- DELANNAY, F. *Characterization of Heterogeneous Catalysis. Chemical Industries.* New York: Marcel Dekker Inc., v. 15, 409 p., 1984.
- DENBIGH, K. G. *The Principles of Chemical Equilibrium: with Applications in Chemistry and Chemical Engineering.* 4th ed. London: Cambridge University Press, p. 169-172, 1981.
- FARRAR, M. W. Alcohol manufacture. United States Patent 2,971,033, 1961.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 352 p., 1989.
- FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 4th ed. New Jersey: Prentice Hall PTR, 1080 p., 2006.
- FUCHS, O.; QUERFURTH, W. Process for the production of higher alcohols, particularly butyl alcohol, from ethyl alcohol. United States Patent 1,992,480, 1935.
- GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; LI, K. *Mesoporous zeolites: preparation, characterization and applications*. Germany: Wiley-VCH, 354 p., 2015.

- GOTOH, K.; NAKAMURA, S.; MORI, T.; MORIKAWA, Y. Supported alkali salt catalysts active for the Guerbet reaction between methanol and ethanol. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 130, p. 2669-2674, 2000.
- GREGG, S. J.; SING, K. S. W. *Adsorption, surface area and porosity*. 2nd ed. London: Academic Press Inc., 303 p., 1982.
- GUERBET, M. Action des alcools éthylique, isobutylique, isoamylique sur leurs dérivés sodés. Des Comptes Rendus des Séances de L'Académie des Sciences, v.128, p. 1002-1004, 1899.
- GUERRERO, J. K. R. Síntese de hidrocarbonetos de alto peso molecular a partir de etanol sobre catalisadores apatitas. Tese (Doutorado), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 144 f., 2015.
- HARKINS, W. D.; JURA, G. Surfaces of solids. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid. *Journal of the American Chemical Society*, v. 66, n. 8, p. 1366-1373, 1944.
- IZA. The International Zeolite Association Database of zeolite structures. Disponível em: http://www.iza-structure.org/databases/. Acesso em 10 de março de 2016.
- JENNER, G.; ANDRIANARY, P. Reductive carbonylation of ethanol (homologation of ethanol) using homogeneous cobalt-ruthenium catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 103, p. 37-45, 1987.
- JOSHI, U. D.; JOSHI, P. N.; TAMHANKAR, S. S.; JOSHI, V. V.; RODE, C. V.; SHIRALKAR, V. P. Effect of nonframework cations and crystallinity on the basicity of NaX zeolites. *Applied Catalysis A: General*, v. 239, p. 209-220, 2003.
- KLEPEL, O.; HUNGER, B. Temperature-programmed desorption (TPD) of carbon dioxide on alkali-metal cation-exchanged faujasite type zeolites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 80, p. 201-206, 2005.
- KOZLOWSKI, J. T.; DAVIS, R. J. Heterogeneous catalysts for the Guerbet coupling of alcohols. *American Chemical Society Catalysis*, v. 3, p. 1588-1600, 2013.
- KUBALA-KUKUŚ, A.; BANAŚ, D.; BRAZIEWICZ, J.; DZIADOWICZ, M.; KOPEĆ, E.; MAJEWSKA, U.;
 MAZUREK, M.; PAJEK, M.; SOBISZ, M.; STABRAWA, I.; WUDARCZYK-MOĆKO, J.; GÓŹDŹ,
 S. X-ray spectrometry and X-ray microtomography techniques for soil and geological

samples analysis. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v. 364, p. 85-92, 2015.

- KUMAR, B. R.; SARAVANAN, S. Use of higher alcohol biofuels in diesel engines: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 60, p. 84-115, 2016.
- LA SALVIA, N. Síntese e caracterização de MCM-41 impregnada com bário e cromo e suas propriedades catalíticas para reações de conversão de etanol. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 126 f., 2010.
- LIPPENS, B. C.; LINSEN, B. G.; DE BOER, J. H. Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation. *Journal of Catalysis*, v. 3, n. 1, p. 32-37, 1964.
- LOK, B. M.; MARCUS, B. K.; ANGELL, C. L. Characterization of zeolite acidity. II. Measurement of zeolite acidity by ammonia temperature programmed desorption and FTi.r. spectroscopy techniques. *Zeolites*, v. 6, p. 185-194, 1986.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.
- MASEL, R. I. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. New York: John Wiley & Sons Inc., p. 506, 1996.
- MATSUDA, M.; HORIO, M. *Process for preparation of Guerbet alcohols*. United States Patent 4,518,810, 1985.
- MILLER, R. E.; BENNETT, G. E. *Manufacture of alcohols by Guerbet condensation*. United States Patent 2,762,847, 1956.
- OLIVEIRA, N. M. B. Reação de deslocamento de gás d'água sobre catalisadores de cobre e níquel suportados em alumina e nanofibra de carbono. Dissertação (Mestrado), Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 96 f., 2012.
- PAPA, A. J. Propanols. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, v. 30, p. 243-254, 2011.
- PATTERSON, A. L. The Scherrer formula for X-ray particle size determination. *Physical Review*, v. 56, p. 978-982, 1939.

- PAULILLO, L. F.; VIAN, C. E. F.; SHIKIDA, P. F. A.; MELLO, F. T. Álcool combustível e biodiesel no Brasil: quo vadis?. Revista de Economia e Sociologia Rural, v. 45, n. 3, p. 531-565, 2007.
- PEÑA, R.; ROMERO, R.; MARTÍNEZ, S. L.; NATIVIDAD, R.; RAMÍREZ, A. Characterization of KNO₃/NaX catalyst for sunflower oil transesterification. *Fuel*, v. 110, p. 63-69, 2013.
- PENNA, E. M. Estudo do aumento da produção de propeno em uma unidade de FCC. Dissertação (Mestrado), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 178 f., 2012.
- PEREIRA, R. A. Análise dos principais processos críticos para produção de insumos petroquímicos e sua evolução tecnológica. Dissertação (Mestrado), Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 146 f., 2010.
- PREGAGLIA, G.; GREGORIO, G. Process for the dimerization of primary and secondary alcohols. United States Patent 3,514,493, 1970.
- SATTERFIELD, C. N. *Heterogeneous Catalysis in Practice. Chemical Engineering Series.* Boston: McGraw-Hill, 416 p., 1980.
- SCHMAL, M. Catálise Heterogênea. Rio de Janeiro: Synergia Editora, 358 p., 2011.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems. *Pure & Applied Chemistry*, v. 57, p. 603-619, 1985.
- SMITH, J. M.; NESS, H. C. van; ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. Traduzido por QUEIROZ, E. M. e PESSOA, F. L. P. 7^a ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, p. 510, 2007.
- TRABUCO, E. Reações de etanol com CO/H₂, na presença do sistema catalítico Ru(ACAC)₃/I⁻. *Química Nova*, v. 20, n. 3, p. 233-237, 1997.
- TSUCHIDA, T.; SAKUMA, S.; TAKEGUCHI, T.; UEDA, W. Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, p. 8634-8642, 2006.
- UEDA, W.; KUWABARA, T.; OHSHIDA, T.; MORIKAWA, Y. A low-pressure Guerbet reaction over magnesium oxide catalyst. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, p. 1558-1559, 1990.
- WALTHER, T.; FRANÇOIS, J. M. Microbial production of propanol. *Biotechnology Advances*, v. 34, p. 984-996, 2016.

- WIBAUT, J. P. *Process for the manufacture of butyl alcohol*. United States Patent 1,910,582, 1933.
- WU, H.; GONG, Q.; OLSON, D. H.; LI, J. Commensurate adsorption of hydrocarbons and alcohols in microporous metal organic frameworks. *Chemical Reviews*, v. 112, p. 836-868, 2012.
- XU, M.; LUNSFORD, J. H.; GOODMAN, D. W.; BHATTACHARYYA, A. Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 149, p. 289-301, 1997.
- YAGI, F.; TSUJI, H.; HATTORI, H. IR and TPD (temperature-programmed desorption) studies of carbon dioxide on basic site active for 1-butene isomerization on alkali-added zeolite X. *Microporous Materials*, v. 9, p. 237-245, 1997.
- ZHANG, G.; HATTORI, H.; TANABE, K. Aldol addition of acetone, catalyzed by solid base catalysts: magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, lanthanum (III) oxide and zirconium oxide. *Applied Catalysis*, v. 36, p. 189-197, 1988.

APÊNDICE A

Análises Termogravimétricas

Com o objetivo de determinar a temperatura de calcinação ideal para os sólidos estudados, as análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da FEQ/Unicamp, utilizando um analisador termogravimétrico modelo TGA-50M, marca Shimadzu, e uma balança microanalítica modelo MX5, marca Mettler Toledo. Foram utilizadas aproximadamente 10 mg de amostra em cada análise, a temperatura variou de 298 a 1073 K, com taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹, e o fluxo de ar sintético foi de 0,83 cm³ s⁻¹. As perdas mássicas observadas nos perfis de TGA das amostras sem calcinar estão reportadas na Tabela A.1, enquanto tais perfis estão apresentados na Figura A.1. Na Figura A.1, visualiza-se em cada perfil como a massa da amostra relativa à massa inicial varia com a temperatura, e as curvas em azul mostram o comportamento das derivadas das massas relativas em relação a temperatura *versus* temperatura.

Amostra	Perda de Massa (%)						
/	298 a 623 K	623 a 1073 K	Total				
Zeólita X	17,6	0,1	17,7				
1 % Li/X	16,6	4,1	20,7				
5 % Na/X	9,4	9,7	19,1				
5 % Mg/X	10,0	16,3	26,3				
5 % K/X	17,7	1,0	18,7				
5 % Ca/X	12,3	8,8	21,1				
5 % Ca-P/X	12,7	4,7	17,3				

Tabela A.1. Perdas de massa observadas nas análises termogravimétricas das amostras sem calcinar, de acordo com as faixas de temperaturas em que elas ocorrem.



Figura A.1. Perfis de TGA obtidos para amostras sem calcinar de zeólita X (a), 1 % Li/X (b), 5 % Na/X (c), 5 % Mg/X (d), 5 % K/X (e), 5 % Ca/X (f) e 5 % Ca-P/X (g).

Nas Tabela A.1 e Figura A.1, foram observadas perdas de massa em duas etapas. A primeira delas, de 298 a 623 K, é atribuída à dessorção física de água ocluída no interior dos poros das peneiras moleculares, como reportado por Anjos (2015) ao estudar peneiras moleculares do tipo SAPO. O segundo estágio, acima de 623 K, foi associado à decomposição dos precursores nitratos de lítio, sódio, magnésio e cálcio. Sendo que quanto mais elevadas as temperaturas do segundo pico da derivada, mais internos eram os canais e as cavidades da zeólita X em que estavam ocluídos tais precursores. Para a amostra contendo potássio (Figura A.1e), cujo precursor foi carbonato, observa-se que ele foi dessorvido ainda no primeiro estágio, juntamente com a água. No caso do sólido 5 % Ca-P/X (Figura A.1g), a perda mássica no segundo estágio foi pequena, talvez porque o precursor de fósforo, hidrogeno fosfato de amônia, dessorveu no primeiro estágio, enquanto o nitrato precursor de cálcio dessorveu em temperaturas acima de 623 K. Portanto, conclui-se que os nitratos foram mais difíceis de retirar da estrutura da zeólita X que os outros dois precursores utilizados.

Pelos dados da Tabela A.1, tem-se que a perda total de massa foi semelhante para as amostras, com exceção do sólido 5 % Mg/X que perdeu maior quantidade de massa, especialmente no segundo estágio, porém em temperaturas um pouco menores que as das demais amostras.

Pelos resultados de TGA apresentados (Tabela A.1 e Figura A.1), pode-se afirmar que 673 K é suficiente para calcinar o suporte catalítico e a amostra 5 % K/X, dessorvendo toda a água presente em suas estruturas e o carbonato, precursor de potássio utilizado. Os demais sólidos deveriam ser calcinados em temperaturas iguais ou superiores a 973 K para garantir a limpeza de suas estruturas. Entretanto, faz-se necessário aprofundar nessa investigação, para avaliar se os sólidos mantêm a fase faujasita do suporte catalítico após serem submetidos a tais temperaturas. Assim, foi feita uma avaliação da temperatura de calcinação para amostras de 5 % Na/X, calcinando-as, com taxa de aquecimento de 1 K min⁻¹, a 723 K na mufla e a 873, 923 e 973 K sob fluxo de ar sintético (0,5 cm³ s⁻¹), permanecendo 5 horas no patamar. Posteriormente, essas amostras calcinadas foram caracterizadas por termogravimetria e por difração de raios X, e os resultados obtidos estão apresentados, respectivamente, nas Figuras A.2 e A.3. A metodologia utilizada para caracterização por difração de raios X foi como descrita no Capítulo 4, item 4.2.1, e também foi feita no LRAC/FEQ/Unicamp.



Figura A.2. Perfis de TGA obtidos para amostras de 5 % Na/X sem calcinar e calcinadas a 873,

923 e 973 K.



Figura A.3. Difratogramas de raios X do padrão referente à fase faujasita (a), da zeólita X calcinada a 723 K (b) e das amostras de 5 % Na/X calcinadas a 723 K (c), 873 K (d), 923 K (e) e

Pela Figura A.2, observa-se que a perda mássica das amostras de 5 % Na/X vai diminuindo à medida que a temperatura de calcinação aumenta, sendo que após calcinação a 973 K a amostra está completamente limpa, como era esperado, dado o perfil de TGA da amostra sem calcinar, também apresentado na Figura A.1c.

Na Figura A.3, observa-se que as amostras de 5 % Na/X calcinadas a 723 e 873 K apresentam perfis de XRD semelhantes entre si, os quais se assemelham ao do suporte catalítico calcinado a 723 K e do padrão característico da fase faujasita (PDF número 00-038-0240). Os perfis de 5 % Na/X calcinados a 723 e 873 K não apresentam picos adicionais referentes ao nitrato precursor de sódio que não foi dessorvido de suas estruturas na calcinação, indicando que o mesmo encontra-se nas cavidades do suporte. Já as amostras de 5 % Na/X calcinadas a 923 e 973 K perdem picos característicos da fase faujasita, em 2 θ igual a 6,2 e 15,6°, têm as intensidades de outros picos característicos reduzidas, como em 20 igual a 23,5, 26,8 e 31,3 °, e surgem outros picos em 21,2, 29,7 e 34,8 °. A partir desses resultados, conclui-se que temperaturas de calcinação superiores a 873 K comprometem a estrutura da zeólita X, levando à perda da fase faujasita. Ou seja, há um colapso da estrutura porosa do suporte catalítico. Assim, será necessário trabalhar com sólidos calcinados a 873 K, sendo que a maioria deles permanecerão com parte de seus precursores de síntese impregnados em suas estruturas. De modo que optou-se por calcinar o suporte catalítico a 723 K e os sólidos com metais alcalinos, alcalino terrosos e fósforo impregnados foram calcinados a 873 K. Assim, pode-se afirmar que a zeólita X e o catalisador 5 % K/X foram completamente limpos na calcinação. Enquanto os demais, 1 % Li/X, 5 % Na/X, 5 % Mg/X, 5 % Ca/X e 5 % Ca-P/X foram utilizados, nas caracterizações e nos testes catalíticos, contendo em suas estruturas moléculas de nitratos, os precursores de Li, Na, Mg e Ca.

Além disso, os resultados obtidos sugerem que a perda da fase faujasita do suporte catalítico, que ocorreu nas amostras contendo sódio calcinadas a 923 e 973 K (Figura A.3), não implica em perda mássica, por exemplo de água estrutural, pois quando a zeólita X sem calcinar é submetida a tais temperaturas não há perda de massa (Figura A.1a). Portanto, provavelmente, a perda da fase característica ocorre devido a um rearranjo dos átomos na estrutura da zeólita X, e não devido a uma desidroxilação da rede cristalina com eliminação de H₂O.

APÊNDICE B

Calibração da Detecção de Dimetiléter por Ionização de Chama

O dimetiléter (DME) foi calibrado a partir de uma desidratação de metanol (Equação B.1) com uso de alumina, que é seletiva para formação desse produto, tomando como base o trabalho de Xu et al. (1997). Assim, dado o fator de correção do reagente (FC_M), obtido a partir da calibração com uso de padrão externo, pode-se determinar com precisão a quantidade de DME produzida. E, sendo ele o único produto dessa reação, pode-se calibrar seu sinal correspondente emitido pelo detector por ionização de chama (FID).

$$2 CH_3 OH \rightarrow CH_3 OCH_3 + H_2 O \tag{B.1}$$

A alumina (Al₂O₃) utilizada foi em pó, do tipo pseudoboemita (DAVICAT[®] AL2215, 99,2 %wt de pureza), fornecida pela Grace Davison. Segundo o fabricante, a área superficial específica dessa alumina é 312 m² g⁻¹ e o volume de poros específico é 0,9 cm³ g⁻¹. O sólido foi calcinado a 823 K em mufla, com taxa de aquecimento de 1 K min⁻¹, permanecendo na temperatura final por 4 horas.

A reação foi conduzida na mesma unidade experimental (Figuras 4.3 e 4.4) utilizada para os testes da reação de acoplamento entre metanol e etanol. Os gases e o metanol utilizados também foram os mesmos, mesmo fabricante e mesma composição, dos descritos no Capítulo 4.

No reator de quartzo, com formato em "U" e 6 mm de diâmetro interno, foram inseridas 51,7 mg de catalisador suportadas entre lãs de quartzo. Após uma purga da linha com nitrogênio (0,5 cm³ s⁻¹) a 383 K por 30 minutos, o catalisador foi pré-tratado *in situ* a 773 K, com taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹, sob fluxo de 0,5 cm³ s⁻¹ de ar sintético e, em seguida, de N₂, ambos durante 30 minutos. Após esse tratamento, o reator foi resfriado a 373 K, a primeira temperatura de reação, tendo sido testadas 11 temperaturas, de 373 a 473 K, com intervalos de 10 K entre elas. Enquanto a temperatura do reator abaixava, foram feitos testes em branco para quantificar a concentração inicial do reagente, os quais foram repetidos ao final da reação para certificar a composição da corrente de alimentação.

A condição de alimentação do reagente foi vazão de gás de arraste (N_2) de 0,5 cm³ s⁻¹, pressão atmosférica local e temperatura de saturação de 281,2 K, o que equivaleu a uma pressão parcial inicial de metanol de 6,9 kPa.

Tais parâmetros de reação foram definidos com base no trabalho de Xu et al. (1997), de maneira que as quantidades de DME obtidas fossem da mesma ordem de grandeza das que seriam obtidas na reação de acoplamento entre metanol e etanol.

Após estabilizada a temperatura inicial do reator, iniciava-se a reação propriamente dita. Foram feitas quatro análises cromatográficas (com duração de 20 min cada) dos efluentes do reator para cada temperatura, para obter valores médios de conversão de metanol (X_M) e, consequentemente, de quantidade de DME produzida. A coluna cromatográfica utilizada, assim como o método de análise, são os mesmos descritos no Capítulo 4.

Para cada cromatograma obtido, tem-se a quantidade de metanol consumida. Pela Equação B.1, sabe-se que a quantidade de DME detectada por FID é igual à metade da quantidade de metanol consumida. De maneira que a relação entre o conhecido número de mols de DME injetados por *loop* da válvula e a área cromatográfica obtida pela integração do sinal do FID, com pico no seu tempo de retenção característico, fornece o fator de correção equivalente (FC_{DME}), cujos resultados estão apresentados na Figura B.1. Sendo que o ajuste linear dos dados forneceu um ótimo coeficiente de determinação (R²) de 0,99. Assim, nas condições cromatográficas utilizadas, o tempo de retenção do DME é 12,5 min e seu fator de correção obtido é 1,2035.10⁻⁵ µmol por unidade arbitrária de área do sinal do FID.



Figura B.1. Curva de calibração obtida para quantificação do dimetiléter a partir da área sob a curva gerada por sua detecção no ionizador de chama (FID).

Apêndice C

Teste de Coleta dos Reagentes

Para avaliar a calibração dos reagentes, foram feitos testes de coleta tanto do etanol quanto do metanol. Os testes consistiram em passar cada um dos reagentes continuamente pela linha reacional (aquecida a 373 K), desviando do reator e amostrando no cromatógrafo a cada 45 minutos. Na saída do cromatógrafo, foi instalado um sistema de *trap*, que consiste em um frasco de coleta imerso em gelo e isolado do ambiente, para garantir a condensação dos reagentes sem nenhuma perda de massa. Esse sistema foi pesado antes e depois de cada teste, permitindo quantificar a massa coletada. Tal quantidade foi comparada com a quantidade nominal estimada por cromatografia, a partir dos fatores de correção previamente determinados, permitindo assim avaliar a calibração feita dos sinais emitidos pelo FID ao detectar os reagentes.

Para o etanol, as condições de alimentação foram: vazão de gás de arraste (N₂) de 0,12 cm³ s⁻¹, pressão atmosférica local e temperatura de saturação de 284,4 K, o que equivale a uma pressão parcial de 3,3 kPa. O teste foi realizado por um período de 7,5 h, tendo sido feitas 10 injeções cromatográficas. A massa teórica estimada, dado FC_E = 1,0374.10⁻⁵ µmol por unidade arbitrária de área cromatográfica, foi de 0,1558 g e a massa coletada no *trap* e pesada na balança analítica foi de 0,1524 g. Isso equivale a um erro de 2,26 % no valor estimado pela curva de calibração.

Para o metanol, as condições de alimentação foram: vazão de gás de arraste (N_2) de 0,83 cm³ s⁻¹, pressão atmosférica local e temperatura de saturação de 315,9 K, equivalendo a uma pressão parcial de 43,0 kPa. O teste foi realizado por um período de 7 h, tendo sido feitas 9 injeções cromatográficas. A massa teórica estimada, dado FC_M = 2,1610.10⁻⁵ µmol u.a.⁻¹, foi de 16,8243 g e a massa coletada no *trap* e pesada na balança analítica foi de 16,6419 g, o que equivale a um erro de 1,10 %.

Observa-se, pelos resultados apresentados, que os dados estimados a partir das curvas de calibração dos sinais FID dos reagentes são bem próximos aos quantificados experimentalmente, comprovando assim a precisão das calibrações feitas com uso de padrões externos de composições conhecidas.

APÊNDICE D

Estimativa das Condições de Saturação

Um planejamento estatístico de experimentos foi feito para determinar o efeito de quatro fatores (vazão de gás de arraste e temperatura de saturação dos dois sistemas de saturação) sobre duas variáveis respostas de interesse, que são as pressões parciais dos reagentes. A partir desse planejamento, foi obtido um modelo estatístico capaz de descrever as respostas a partir dos fatores. Para tal estudo, usou-se como bibliografia básica o livro de Barros Neto et al. (2010).

O planejamento estatístico de quatro fatores foi do tipo estrela com duas repetições no ponto central, totalizando 26 experimentos, que foram realizados de maneira aleatória. A lista das combinações desses fatores é apresentada a seguir (Tabela D.1), juntamente com as pressões parciais obtidas nos experimentos. Os números dos experimentos apresentados na Tabela D.1 correspondem à ordem em que eles foram realizados.

Experimento	v ^E _{N2} (cm ³ min ⁻¹)	T ^{sat} (°C)	v ^M _{N2} (cm ³ min ⁻¹)	T ^{sat} (°C)	p _E (kPa)	р _м (kPa)
6	13,6	11,5	15,9	30,0	1,93	22,94
10	13,6	11,5	15,9	40,0	1,62	40,54
8	13,6	11,5	32,2	30,0	1,09	27,99
13	13,6	11,5	32,2	40,0	0,91	48,78
17	13,6	20,5	15,9	30,0	3,53	22,26
24	13,6	20,5	15,9	40,0	2,86	45,97
19	13,6	20,5	32,2	30,0	2,20	29,08
26	13,6	20,5	32,2	40,0	1,52	58,81
9	24,9	11,5	15,9	30,0	2,84	17,01
12	24,9	11,5	15,9	40,0	2,53	31,72
7	24,9	11,5	32,2	30,0	1,83	23,32

Tabela D.1. Matriz de planejamento experimental e resultados obtidos.

Experimento	v ^E _{N2} (cm ³ min ⁻¹)	T ^{sat} (°C)	v ^M _{N2} (cm ³ min ⁻¹)	T _M ^{sat} (°C)	p _e (kPa)	p _M (kPa)
11	24,9	11,5	32,2	40,0	1,57	41,88
20	24,9	20,5	15,9	30,0	5,31	17,21
23	24,9	20,5	15,9	40,0	4,52	34,87
18	24,9	20,5	32,2	30,0	3,44	23,13
25	24,9	20,5	32,2	40,0	2,59	48,89
2	7,9	16,0	24,2	35,0	1,07	38,94
5	30,2	16,0	24,2	35,0	3,35	25,62
14	19,3	7,0	24,2	35,0	1,24	30,36
16	19,3	25,0	24,2	35,0	4,39	29,83
4	19,3	16,0	8,0	35,0	4,69	16,58
3	19,3	16,0	40,1	35,0	1,59	36,06
21	19,3	16,0	24,2	25,0	2,73	24,94
22	19,3	16,0	24,2	45,0	1,70	63,25
1	19,3	16,0	24,2	35,0	2,29	30,27
15	19,3	16,0	24,2	35,0	2,44	31,14

Tabela D.1. (continuação) Matriz de planejamento experimental e resultados obtidos.

Os resultados obtidos a partir do planejamento de experimentos foram analisados em um *software* estatístico comercial, o Statistica 9.0. O principal objetivo foi predizer os valores de pressão parcial dos reagentes a partir das variáveis independentes: vazões do gás de arraste e temperaturas de saturação. Permitindo assim definir as condições experimentais a serem utilizadas para garantir a alimentação dos reagentes nas proporções molares desejadas. Isso porque as predições feitas a partir da equação de Antoine (Equação D.1), comumente usada, se distanciaram muito dos resultados experimentais obtidos, como poderá ser visto mais adiante na Tabela D.4.

$$\ln p_i = A - \frac{B}{T+C} \tag{D.1}$$

Na Equação D.1, a temperatura é calculada em °C e a pressão de saturação (p_i), dada em kPa, é a pressão parcial do metanol ou etanol na mistura de gases. *A*, *B* e *C* são parâmetros ajustáveis e característicos de cada substância, cujos valores para metanol e etanol estão apresentados na Tabela D.2, juntamente com as faixas de temperatura em que tais valores são válidos.

Tabela D.2. Parâmetros da equação de Antoine para metanol e etanol (Fonte: Smith et al., 2007).

Substância	Validade da Equação	Α	В	С
Metanol	-11 a 83 °C	16,5785	3683,27	239,500
Etanol	3 a 96 °C	16, 8958	3795,17	230,918

Considerando que as variáveis apresentam diferentes ordens de grandeza, no planejamento experimental elas foram codificadas através das Equações D.2, D.3, D.4 e D.5. Sendo x_1 o valor codificado da variável vazão do gás de arraste no sistema de saturação do etanol, x_2 o valor codificado da temperatura de saturação do etanol, x_3 o valor codificado da temperatura de saturação do metanol e x_4 o valor codificado da temperatura de saturação do metanol e saturação do temperatura de saturação do metanol.

$$x_1 = \frac{v_{N_2}^E - 19}{5.5} \tag{D.2}$$

$$x_2 = \frac{T_E^{sat} - 16}{4.5} \tag{D.3}$$

$$x_3 = \frac{v_{N_2}^M - 24}{8.0} \tag{D.4}$$

$$x_4 = \frac{T_M^{sat} - 35}{5,0} \tag{D.5}$$

A partir das Equações D.2 a D.5, do planejamento experimental e dos resultados apresentados na Tabela D.1, os modelos estatísticos foram obtidos, considerando o nível de

confiança de 95 %. Os fatores significativos foram $v_{N_2}^E$, T_E^{sat} e $v_{N_2}^M$ para a pressão de saturação do etanol e $v_{N_2}^E$, $v_{N_2}^M$, T_M^{sat} e $(T_M^{sat})^2$ para a pressão de saturação do metanol. Entretanto, foi utilizado o modelo completo, ou seja, foram considerados todos os termos lineares e quadráticos para predizer as variáveis respostas. Obteve-se então a Equação D.6, apresentada a seguir, para calcular as pressões parciais dos reagentes. Trata-se de um modelo quadrático, com interação de dois fatores, sendo b_i e b_{ij} os parâmetros dos modelos, os quais são apresentados na Tabela D.3.

$$p_{i} = b_{0} + b_{1} \cdot x_{1} + b_{2} \cdot x_{2} + b_{3} \cdot x_{3} + b_{4} \cdot x_{4} + b_{12} \cdot x_{1} \cdot x_{2} + b_{13} \cdot x_{1} \cdot x_{3} + b_{14} \cdot x_{1} \cdot x_{4} + b_{23} \cdot x_{2} \cdot x_{3} + b_{24} \cdot x_{2} \cdot x_{4} + b_{34} \cdot x_{3} \cdot x_{4} + b_{11} \cdot x_{1}^{2} + b_{22} \cdot x_{2}^{2} + b_{33} \cdot x_{3}^{2} + b_{44} \cdot x_{4}^{2}$$
(D.6)

Tabela D.3. Parâmetros dos modelos estatísticos (Equação D.6) para predição das pressões parciais de metanol e etanol.

Substância	Validade da Equação	Parâmetros					
	v _{N2} ^M	b ₀	b 1	b 2	b 3	b 4	
	(cm³ min⁻¹)	30,7025	-3,5402	1,0403	4,5136	10,2134	
Metanol	8,0 a 30,0	b ₁₂	b ₁₃	b 14	b ₂₃	b ₂₄	
	T ^{sat} (°C)	-0,3562	0,2154	-0,9476	0,6142	1,5745	
	7.0 a 25.0	b ₃₄	b 11	b ₂₂	b ₃₃	b 44	
		1,3223	0,4279	-0,1179	-1,0621	3,3827	
	v ^E _{N2}	b ₀	b 1	b 2	b 3	b 4	
	(cm³ min⁻¹)	2,3669	0,5637	0,7482	-0,6752	-0,2545	
Etanol	8,0 a 40,0	b ₁₂	b ₁₃	b ₁₄	b ₂₃	b ₂₄	
	T ^{sat} (°C)	0,1589	-0,0967	-0,0244	-0,1854	-0,1211	
	25,0 a 45,0	b ₃₄	b 11	b ₂₂	b ₃₃	b 44	
	-,,-	0,0080	-0,0520	0,0993	0,1812	-0,0507	

Os resultados obtidos experimentalmente, pelos modelos estatísticos (Equação D.6 e Tabela D.3) e pela equação de Antoine (Equação D.1 e Tabela D.2) são apresentados na

Tabela D.4 e na Figura D.1. Na Tabela D.4 também são apresentados os erros relativos dos valores teóricos em relação aos experimentais.

Tabela D.4.	. Comparação	dos resultados	obtidos	experimen	talmente,	pelos	modelos	estatís-
ticos e pela	equação de A	ntoine.						

	Experi	Experimental Modelo Estatístico Equação de Anto			Modelo Estatístico			e Antoir	ne	
Experimento	pE	рм	pε	Erro	рм	Erro	pE	Erro	р _М	Erro
	(kPa)	(kPa)	(kPa)	(%)	(kPa)	(%)	(kPa)	(%)	(kPa)	(%)
6	1,93	22,94	1,92	-0,52	23,41	2,05	3,46	79,27	18,38	-19,88
10	1,62	40,54	1,69	4,32	39,88	-1,63	3,46	113,58	29,98	-26,05
8	1,09	27,99	1,11	1,83	28,19	0,71	3,46	217,43	18,38	-34,33
13	0,91	48,78	0,91	0,00	50,04	2,58	3,46	280,22	29,98	-38,54
17	3,53	22,26	3,73	5,67	21,80	-2,07	6,05	71,39	18,38	-17,43
24	2,86	45,97	3,01	5,24	44,56	-3,07	6,05	111,54	29,98	-34,78
19	2,20	29,08	2,16	-1,82	29,08	0,00	6,05	175,00	18,38	-36,80
26	1,52	58,81	1,47	-3,29	57,23	-2,69	6,05	298,03	29,98	-49,02
9	2,84	17,01	2,99	5,28	18,47	8,58	3,46	21,83	18,38	8,05
12	2,53	31,72	2,66	5,14	31,05	-2,11	3,46	36,76	29,98	-5,49
7	1,83	23,32	1,77	-3,28	24,15	3,56	3,46	89,07	18,38	-21,18
11	1,57	41,88	1,47	-6,37	42,11	0,55	3,46	120,38	29,98	-28,41
20	5,31	17,21	5,44	2,45	15,40	-10,52	6,05	13,94	18,38	6,80
23	4,52	34,87	4,62	2,21	34,28	-1,69	6,05	33,85	29,98	-14,02
18	3,44	23,13	3,47	0,87	23,58	1,95	6,05	75,87	18,38	-20,54
25	2,59	48,89	2,68	3,47	47,84	-2,15	6,05	133,59	29,98	-38,68
2	1,07	38,94	1,01	-5,61	39,69	1,93	4,60	329,91	23,58	-39,45
5	3,35	25,62	3,27	-2,39	25,41	-0,82	4,60	37,31	23,58	-7,96
14	1,24	30,36	1,27	2,42	28,12	-7,38	2,57	107,26	23,58	-22,33
16	4,39	29,83	4,27	-2,73	32,28	8,21	7,89	79,73	23,58	-20,95
4	4,69	16,58	4,47	-4,69	17,28	4,22	4,60	-1,92	23,58	42,22
3	1,59	36,06	1,76	10,69	35,34	-2,00	4,60	189,31	23,58	-34,61
21	2,73	24,94	2,68	-1,83	23,79	-4,61	4,60	68,50	14,20	-43,06
22	1,70	63,25	1,66	-2,35	64,62	2,17	4,60	170,59	37,79	-40,25
1	2,29	30,27	2,37	3,49	30,67	1,32	4,60	100,87	23,58	-22,10
15	2,44	31,14	2,37	-2,87	30,67	-1,51	4,60	88,52	23,58	-24,28



Figura D.1. Valores preditos pela equação de Antoine e pelo modelo estatístico, comparados aos valores observados experimentalmente, de pressão de saturação de etanol (a) e metanol (b).

Nota-se pelos valores da Tabela D.4 que os modelos estatísticos são mais precisos que a equação de Antoine para descrever os valores das pressões parciais dos reagentes. Enquanto os erros obtidos a partir das respostas dos modelos são de no máximo 10 %, os erros dos valores fornecidos pela equação de Antoine são superiores a 100 %, especialmente no caso das pressões parciais de etanol. Isso pode ser explicado pela limitação da equação de Antoine, que considera a influência de apenas uma variável (temperatura de saturação) para cada resposta, diferente do modelo estatístico que considera a influência de quatro variáveis.

Ao comparar os valores preditos com os observados através dos gráficos de resíduos (Figura D.1), também é possível comprovar a adequação dos modelos estatísticos e inadequação da equação de Antoine para as condições experimentais utilizadas neste trabalho. Enquanto os valores preditos pelos modelos estatísticos são muito semelhantes aos observados e se ajustam linearmente, os valores preditos pela equação de Antoine são, em sua maioria, superiores aos observados para pressões parciais de etanol e inferiores para pressões parciais de metanol. Também foram avaliadas as significâncias estatísticas dos modelos através do cálculo de parâmetros que indicam se os modelos obtidos são capazes de descrever bem os dados experimentais. Isso foi feito a partir da avaliação dos resíduos deixados pelos modelos. Foi utilizado o método ANOVA (*analysis of variance*) para avaliar numericamente a qualidade dos ajustes. Tal método se baseia em dividir a variância total da resposta (soma quadrática total, SQ_T) em duas partes: a primeira devida ao modelo de regressão (SQ_R) e a segunda devida aos resíduos (SQ_r) deixados pelo modelo. Dividindo as somas quadráticas pelos seus respectivos números de graus de liberdade, têm-se as médias quadráticas (MQ). Os resultados obtidos estão apresentados a seguir (Tabela D.5).

Eonte de	Pressâ	io Parcial de	Etanol	Pressão Parcial de Metanol		
Variação	Soma	Graus de	Média	Soma	Graus de	Média
Vanaşao	Quadrática	Liberdade	Quadrática	Quadrática	Liberdade	Quadrática
Regressão	36,25	14	2,59	3776,04	14	269,72
Resíduos	0,22	11	0,020	29,78	11	2,71
Total	36,47	25	-	3805,82	25	-
R ²		99,4 %			99,2 %	
Teste F	$MQ_R/MQ_r = 12$	29,5 >> F _{14,11}	(95 %) = 2,73	$MQ_R/MQ_r = 9$	9,53 >> F _{14,11}	(95 %) = 2,73

Tabela D.5. Avaliação dos resíduos deixados pelos modelos pelo método ANOVA.

Observando os valores de R^2 apresentados na Tabela D.5, dados pela razão SQ_R/SQ_T , confirma-se o bom ajuste dos modelos estatísticos aos dados experimentais, visto que estão muito próximos de 100 %, ou seja, quase 100 % das variações são explicadas pelos modelos.

Admitindo que os erros dos modelos seguem uma distribuição normal, pode-se dar às médias quadráticas um interpretação estatística, submetendo-as ao teste F. O teste F consiste em comparar o valor de MQ_R/MQ_r com o valor tabelado de F_{v_R,v_r} no nível de confiança desejado (95 %). Como MQ_R/MQ_r > F_{v_R,v_r} (95 %), pode-se dizer que os modelos são estatisticamente significativos.

APÊNDICE E

Taxas de Giro

Os valores de taxas de giro da reação global (v_t) em função do tempo, calculados através das Equações 4.15 e 4.16, estão apresentados a seguir (Tabela E.1). Sendo as densidades totais de sítios ativos dos catalisadores utilizadas para esse cálculo as apresentadas na Tabela 5.9.

Tabela E.1. Taxas de giro da reação global entre metanol e etanol (RME = 10) a 623 K, utilizando 25 mg dos catalisadores.

t (h)	$v_t (10^{-3} s^{-1})$							
c (11)	Zeólita X	1 % Li/X	5 % Na/X	5 % Mg/X	5 % K/X	5 % Ca/X	5 % Ca-P/X	
0,17	1,49	2,89	5,53	3,21	3,45	3,10	2,31	
0,88	0,980	1,70	2,21	1,81	2,13	1,87	1,87	
1,60	1,02	1,61	2,52	1,64	1,98	1,55	1,52	
2,32	1,11	1,59	2,53	1,49	1,74	1,64	1,54	
3,03	1,01	1,48	2,46	1,36	1,63	1,31	1,31	
3,75	0,978	1,31	2,43	1,11	1,59	1,30	1,38	
4,47	0,913	1,26	1,90	1,49	1,75	1,39	1,37	
5,18	0,902	1,23	2,37	1,09	1,67	1,14	1,52	
5 <i>,</i> 90	0,869	1,13	2,33	1,24	1,72	1,11	1,29	
6,62	0,893	0,980	2,12	1,14	1,52	1,27	1,28	
7,33	0,886	1,01	1,97	0,941	1,49	1,31	1,15	
8,05	0,868	0,877	1,64	1,18	1,48	1,11	1,17	
8,77	0,745	0,643	2,14	1,09	1,38	1,15	1,18	
9,48	0,716	0,600	1,78	0,978	1,46	1,07	1,41	
10,20	0,765	0,407	1,69	0,931	1,33	1,37	1,39	
10,92	0,780	0,416	2,03	1,16	1,18	0,923	1,29	
11,63	0,847	0,390	1,59	0,993	1,06	1,09	1,28	
12,35	0,788	0,396	1,75	1,05	1,15	1,16	1,04	

Já os valores de taxas de giro da reação parcial de formação de 1-propanol a partir de metanol e etanol (Equação 1.1), $v_{t_{(1)}}$, calculados através das Equações 4.16 e 4.20, para o catalisador 5 % Na/X estão apresentados na Tabela E.2. Sendo a densidade total de sítios ativos do sólido igual a 5,85 µmol m⁻². Tais dados estão apresentados juntamente com as temperaturas reacionais e as pressões parciais dos reagentes no leito catalítico, para cada ponto experimental utilizado no cálculo dos parâmetros cinéticos.

Т (К)	p _e (kPa)	р _м (kPa)	$v_{t_{(1)}}$ (10 ⁻⁴ s ⁻¹)
623,15	4,504	23,82	7,888
623,15	4,503	23,96	8,414
623,15	4,508	23,90	8,530
623,15	4,520	23,91	8,466
623,15	4,511	23,94	7,556
623,15	4,534	23,95	7,556
623,15	4,533	23,95	7,459
623,15	4,526	24,03	7,895
623,15	4,544	23,88	7,645
623,15	4,555	23,90	7,983
623,15	4,525	24,02	7,937
623,15	4,546	23,91	7,461
623,15	4,549	23,99	7,283
623,15	4,548	24,04	7,488
623,15	4,570	23,97	7,476
623,15	4,557	23,95	8,093
623,15	2,393	27,06	7,868
623,15	2,388	27,04	7,952
623,15	2,411	27,00	8,503
623,15	2,401	27,00	7,929
623,15	2,407	27,14	7,921
623,15	2,414	26,94	8,884
623,15	2,403	27,01	6,769
623,15	1,274	27,68	7,138
623,15	1,276	27,56	5,132
603,15	4,639	24,21	4,882

Tabela E.2. Taxas de giro da reação parcial entre metanol e etanol para formação de 1-propanol, para o catalisador 5 % Na/X.

etanol e etanol	para forr
v _{t(1)} (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	ı
4,442	•
4,537	
4,487	
4,985	
4,748	

Tabela E.2. (continuação) Taxas de giro da reação parcial entre metanol e etanol para formação de 1-propanol, para o catalisador 5 % Na/X.

Т (К)	p _e (kPa)	р _м (kPa)	v _{t(1)} (10 ⁻⁴ s ⁻¹)
603,15	4,670	24,05	4,442
603,15	4,672	24,14	4,537
603,15	4,684	24,08	4,487
603,15	4,674	24,13	4,985
603,15	4,674	24,07	4,748
603,15	4,670	24,16	4,745
603,15	4,644	24,28	4,332
603,15	4,662	24,17	4,438
603,15	4,680	24,16	4,636
603,15	4,679	24,17	4,775
603,15	4,669	24,16	4,534
603,15	4,681	24,17	4,910
603,15	4,677	24,18	4,484
603,15	4,679	24,25	4,449
603,15	4,690	24,25	4,898
603,15	2,639	27,22	4,680
603,15	2,649	27,19	4,585
603,15	2,639	27,34	4,467
603,15	2,653	27,26	4,674
603,15	2,639	27,33	4,571
603,15	2,641	27,35	4,549
603,15	2,657	27,24	4,885
603,15	2,635	27,43	5,117
603,15	2,633	27,34	4,562
603,15	2,653	27,29	4,437
603,15	2,647	27,36	4,424
603,15	2,655	27,35	4,715
603,15	2,641	27,37	4,619
603,15	2,656	27,27	4,915
603,15	2,660	27,26	4,469
603,15	2,654	27,28	5,434
603,15	1,362	27,65	5,028
603,15	1,362	27,59	5,603
603,15	1,363	27,62	5,423
603,15	1,362	27,65	5,446

Т (К)	p _E (kPa)	p _M (kPa)	v _{t(1)} (10 ⁻⁴ s ⁻¹)
603,15	1,359	27,66	5,771
603,15	1,366	27,56	5,555
603,15	1,363	27,58	5,556
603,15	1,367	27,40	5,068
603,15	1,368	27,55	2,391
573,15	4,727	24,27	1,730
573,15	4,742	24,26	1,544
573,15	4,777	24,26	1,467
573,15	4,756	24,19	1,373
573,15	4,768	24,32	1,492
573,15	4,772	24,16	1,470
573,15	4,774	24,19	1,451
573,15	4,756	24,38	1,476
573,15	4,765	24,27	1,546
573,15	4,765	24,25	1,282
573,15	4,764	24,40	1,254
573,15	4,788	24,17	1,446
573,15	4,761	24,31	1,510
573,15	4,796	24,20	1,367
573,15	4,784	24,27	1,311
573,15	4,796	24,22	2,554
573,15	2,615	27,29	1,580
573,15	2,635	27,36	1,568
573,15	2,654	27,38	1,240
573,15	2,673	27,34	1,345
573,15	2,655	27,34	1,327
573,15	2,645	27,53	1,150
573,15	2,667	27,38	1,352
573,15	2,653	27,36	1,239
573,15	2,665	27,44	1,257
573,15	2,660	27,44	1,309
573,15	2,671	27,37	1,251
573,15	2,672	27,42	1,180
573,15	2,667	27,35	1,221
573,15	2,670	27,35	1,281

Tabela E.2. (continuação) Taxas de giro da reação parcial entre metanol e etanol para formação de 1-propanol, para o catalisador 5 % Na/X.

Т (К)	p _e (kPa)	<u>р</u> (kРа)	v _{t(1)} (10 ⁻⁴ s ⁻¹)
573,15	2,664	27,30	1,413
573,15	2,651	27,51	3,312
573,15	1,414	27,84	2,454
573,15	1,426	27,86	1,806
573,15	1,429	27,89	1,379
573,15	1,447	27,78	1,407
573,15	1,431	27,89	1,494
573,15	1,442	27,85	1,321
573,15	1,438	27,85	1,438
573,15	1,441	27,94	1,545
573,15	1,426	28,02	1,312
573,15	1,437	28,02	1,355
573,15	1,435	27,97	1,174
573,15	1,438	27,96	1,376
573,15	1,434	27,92	1,229
573,15	1,445	27,88	1,337
573,15	1,439	27,97	1,315
573,15	1,446	27,93	7,052
613,15	2,579	27,20	6,092
613,15	2,615	27,04	7,213
613,15	2,581	27,14	6,466
613,15	2,596	27,18	6,197
613,15	2,603	27,14	6,186
613,15	2,623	27,13	6,756
613,15	2,602	27,02	6,063
613,15	2,622	27,17	6,521
613,15	2,604	27,18	6,707
613,15	2,574	27,38	6,002
613,15	2,618	27,18	6,897
613,15	2,591	27,27	6,514
613,15	2,614	27,18	5,909
613,15	2,615	27,27	6,583
613,15	2,608	27,22	6,511
613,15	2,615	27,26	3,981
593,15	2,633	27,25	3,300

Tabela E.2. (continuação) Taxas de giro da reação parcial entre metanol e etanol para formação de 1-propanol, para o catalisador 5 % Na/X.

Т (К)	р _Е (kРа)	р _м (kPa)	v _{t(1)} (10 ⁻⁴ s ⁻¹)
593,15	2,626	27,33	3,169
593,15	2,637	27,32	3,505
593,15	2,639	27,26	2,954
593,15	2,654	27,31	3,413
593,15	2,640	27,17	3,257
593,15	2,648	27,27	3,059
593,15	2,650	27,28	3,520
593,15	2,643	27,22	3,415
593,15	2,656	27,19	2,970
593,15	2,644	27,24	3,046
593,15	2,652	27,32	3,320
593,15	2,642	27,30	3,095
593,15	2,665	27,14	2,797
593,15	2,655	27,29	3,119
593,15	2,669	27,32	2,358
583,15	2,625	27,35	2,252
583,15	2,635	27,37	2,094
583,15	2,636	27,32	1,994
583,15	2,644	27,36	2,132
583,15	2,630	27,41	2,290
583,15	2,642	27,26	2,218
583,15	2,635	27,34	2,158
583,15	2,627	27,38	1,868
583,15	2,632	27,37	2,280
583,15	2,641	27,27	2,126
583,15	2,642	27,28	2,199
583,15	2,637	27,39	1,901
583,15	2,644	27,19	2,071
583,15	2,645	27,41	2,121
583,15	2,650	27,36	2,356
583,15	2,641	27,30	4,049

Tabela E.2. (continuação) Taxas de giro da reação parcial entre metanol e etanol para formação de 1-propanol, para o catalisador 5 % Na/X.

APÊNDICE F

Obtenção da Equação da Taxa de Reação

A equação da taxa de reação (Equação 5.47), apresentada no Capítulo 5, foi obtida a partir do mecanismo da reação de formação de 1-propanol proposto pelas Equações 5.31 a 5.46. Além dessas etapas, estão aqui apresentadas as que levam à formação de outros produtos também encontrados em quantidades consideráveis, que são: isobutanol, DME, eteno e 2-propanol; as quais estão representadas pelas Equações F.1 a F.22 a seguir.

$$6 \times (CH_3OH + * \rightleftharpoons CH_3OH *) \tag{5.31}$$

$$4 \times (CH_3CH_2OH + * \rightleftharpoons CH_3CH_2OH *)$$
(5.32)

$$4 \times (CH_3 OH * + * \rightleftharpoons CH_3 O * + H *)$$
(5.33)

$$4 \times (CH_3 O * + * \rightleftharpoons CH_2 O * + H *)$$
(5.34)

$$3 \times (CH_3CH_2OH * + * \rightleftharpoons CH_3CH_2O * + H *)$$
 (5.35)

$$3 \times (CH_3CH_2O * + * \rightleftharpoons CH_3CHO * + H *)$$
(5.36)

$$2 \times (CH_2O \ast + CH_3CHO \ast \rightarrow OH CH_2CH_2CHO \ast + \ast)$$
(5.37)

$$2 \times (OH CH_2 CH_2 CHO * + * \rightleftharpoons CH_2 CH_2 CHO * + OH *)$$
(5.38)

$$2 \times (CH_2CH_2CHO * + * \rightleftharpoons CH_2CHCHO * + H *)$$
(5.39)

$$2 \times (CH_2 CHCHO * + H * \rightleftharpoons CH_3 CHCHO * + *)$$
(5.41)

$$2 \times CH_3 CHCHO \ast + H \ast \rightleftharpoons CH_3 CH_2 CHO \ast + \ast)$$
(5.42)

$$CH_3CH_2CHO * + H * \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2O * + *$$
(5.43)

$$CH_3CH_2CH_2O * + H * \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2OH * + *$$
(5.44)

$$CH_3CH_2CH_2OH * \rightleftharpoons CH_3CH_2CH_2OH + *$$
 (5.45)

$$CH_3CH_2CHO * + CH_2O * \rightleftharpoons OHCH_2CH(CH_3)CHO * + *$$
(F.1)

$$OHCH_2CH(CH_3)CHO * + * \rightleftharpoons CH_2CH(CH_3)CHO * + OH *$$
 (F.2)

$$CH_2CH(CH_3)CHO * + * \rightleftharpoons CH_2C(CH_3)CHO * + H *$$
 (F.3)

$$CH_2C(CH_3)CHO * + H * \rightleftharpoons CH_2CH(CH_3)CHO * + *$$
 (F.4)

Com o objetivo de simplificar os cálculos, foram somadas as Equações 5.31 e 5.32, 5.33 e 5.34, 5.35 e 5.36, e as Equações F.23, F.24 e F.25 são, respectivamente, as novas obtidas.

$$CH_3OH + CH_3CH_2OH + 2 * \rightleftharpoons CH_3OH * + CH_3CH_2OH *$$
(F.23)

 $CH_3OH * + 2 * \rightleftharpoons CH_2O * + 2H *$ (F.24)

 $CH_3CH_2OH * + 2 * \rightleftharpoons CH_3CHO * + 2H *$ (F.25)
Na reação dada pela Equação F.23, para ocorrer depois a reação de acoplamento entre formaldeído e acetaldeído adsorvidos na superfície, os sítios vazios precisam ser vizinhos. Já no caso das reações representadas pelas Equações F.24 e F.25, os sítios vazios não precisam ser necessariamente vizinhos, visto que a desidrogenação pode ocorrer com a formação de hidrogênio molecular em vez de atômico.

Considerando que a condensação aldólica para formação de 3-hidroxipropanal (Equação 5.37) é a etapa irreversível e determinante da taxa de reação, obtém-se a Equação F.26.

$$r'_{(1)} = -r'_{E_{(1)}} = k_7 [CH_2 O *] [CH_3 CHO *]$$
(F.26)

O balanço de sítios ativos do catalisador (Equação F.27) contabiliza tanto os sítios ocupados por moléculas quanto os vazios. Nesse balanço, considerou-se que os sítios ocupados o são por metanol e etanol adsorvidos. Isso porque esses são os intermediários de reação mais abundantes, sendo os que interessam no balanço de sítios. Sendo [L] a densidade total de sítios ativos presentes no catalisador.

$$[L] = [*] + [CH_3OH *] + [CH_3CH_2OH *]$$
(F.27)

Considerando que as reações de adsorção dos reagentes na superfície (Equações 5.31, 5.32 e F.23) e de desidrogenação (Equações F.24 e F.25) não são limitantes e estão praticamente em equilíbrio, obtém-se as relações dadas pelas Equações F.28 a F.32.

$$[CH_3OH *] = K_{31} \cdot p_M \cdot [*]$$
(F.28)

$$[CH_3CH_2OH *] = K_{32} \cdot p_E \cdot [*]$$
(F.29)

$$[CH_3OH *]. [CH_3CH_2OH *] = K_{23}. p_M. p_E. \frac{[*]^2}{[L]}$$
(F.30)

$$[CH_2O*] = \frac{K_{24} \cdot [CH_3OH*] \cdot [*]^2}{[H*]^2}$$
(F.31)

$$[CH_3CHO *] = \frac{K_{25} [CH_3CH_2OH *] [*]^2}{[H *]^2}$$
(F.32)

Substituindo as Equações F.28 e F.29 no balanço de sítios, dado pela Equação F.27, tem-se a Equação F.33.

$$\frac{[L]}{[*]} = 1 + K_{31} \cdot p_M + K_{32} \cdot p_E \tag{F.33}$$

Substituindo as Equações F.30 a F.32 na taxa de reação, dada pela Equação F.26, e considerando que os sítios vazios a princípio são logo ocupados por hidrogênio atômico, ou seja, $[*] \approx [H *]$, obtém-se a Equação F.34. Sendo $k' = k_7$. K_{23} . K_{24} . K_{25} .

$$r'_{(1)} = k' \cdot p_M \cdot p_E \cdot \frac{[*]^2}{[L]}$$
(F.34)

Substituindo a Equação F.33 na Equação F.34, tem-se a equação da taxa de giro da reação parcial, dada pela Equação F.35.

$$v_{t(1)} = \frac{r'_{(1)}}{[L]} = \frac{k' \cdot p_M \cdot p_E}{(1 + K_{31} \cdot p_M + K_{32} \cdot p_E)^2}$$
(F.35)

A dependência das constantes de equilíbrio, *K*₃₁ e *K*₃₂, com a temperatura é dada por um rearranjo da Equação de Van't Hoff, apresentada por Boudart e Djéga-Mariadassou (1984) e Fogler (2006), como mostra a Equação F.36.

$$K_j(T) = C_j \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_j}{R.T}\right)$$
(F.36)

Na Equação F.35, substituindo as constantes k' pela Equação de Arrhenius (Equação 4.18) e K_{31} e K_{32} pela Equação de Van't Hoff (Equação F.36), e substituindo as pressões parciais pelos seus valores médios que representam as pressões parciais no leito catalítico, obtém-se a taxa de giro da reação parcial como representada pela Equação 5.47.