



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

SERGIO ANDRES VILLALBA MORALES

**ESTUDO CINÉTICO E MICRO-CINÉTICO DA OXIDAÇÃO
SELETIVA DO ETANOL EM CATALISADOR DE PRATA
SUPORTADA EM ALUMINA**

CAMPINAS

2016

SERGIO ANDRES VILLALBA MORALES

**ESTUDO CINÉTICO E MICRO-CINÉTICO DA OXIDAÇÃO
SELETIVA DO ETANOL EM CATALISADOR DE PRATA
SUPORTADA EM ALUMINA**

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

Orientador: Prof. Dr. GUSTAVO PAIM VALENÇA

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DE TESE DEFENDIDA PELO ALUNO
SERGIO ANDRES VILLALBA MORALES, E
ORIENTADA PELO PROF. DR. GUSTAVO PAIM
VALENÇA

CAMPINAS

2016

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 142738/2011-5; CAPES, 33003017034P8

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

M792e Morales, Sergio Andres Villalba, 1986-
Estudo cinético e micro-cinético da oxidação seletiva do etanol em catalisador de prata suportada em alumina / Sergio Andres Villalba Morales. – Campinas, SP : [s.n.], 2016.

Orientador: Gustavo Paim Valença.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Oxidação. 2. Etanol. 3. Cinética. 4. Catálise heterogênea. 5. Prata. I. Valença, Gustavo Paim, 1960-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Kinetics and microkinetic study of the selective oxidation of ethanol on an alumina-supported silver catalyst

Palavras-chave em inglês:

Oxidation

Ethanol

Kinetics

Heterogeneous catalysis

Silver

Área de concentração: Engenharia de Processos

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

Gustavo Paim Valença [Orientador]

Edson Tomaz

Antonio Pedro de Oliveira Filho

Jefferson Ferreira Pinto

Thaís Aparecida Maia

Data de defesa: 18-02-2016

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

TESE DE DOUTORADO DEFENDIDA PELO ALUNO SERGIO ANDRES VILLALBA MORALES EM 18 DE FEVEREIRO DE 2016, E APROVADA PELA BANCA EXAMINADORA CONSTITUIDA PELOS DOUTORES:

PROF. DR. GUSTAVO PAIM VALENÇA (ORIENTADOR)

PROF. DR. EDSON TOMAZ

DR. ANTONIO PEDRO DE OLIVEIRA FILHO

PROF. DR. JEFFERSON FERREIRA PINTO

PROF^a. DR^a. THAISA APARECIDA MAIA

A ATA DA DEFESA COM AS RESPECTIVAS ASSINATURAS DOS MEMBROS ENCONTRA-SE NO PROCESSO DE VIDA ACADÊMICA DO ALUNO.

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais Isaias & Ermidia e aos
meus irmãos Jesus Daniel & Maria Luisa*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Gustavo Paim Valença por ter me aceito como seu aluno no programa de doutorado, e pela sua constante orientação e confiança durante a execução deste e outros projetos.

Aos amigos do Laboratório para o Estudo de Processos de Adsorção e Catálise (LEPAC) pela colaboração e companheirismo nas diversas atividades.

Aos meus pais Isaias e Ermidia, e aos meus irmãos Jesus Daniel e Maria Luisa, por serem uma fonte infinita de apoio, sabedoria e inspiração.

À minha noiva Michelle pela motivação diária e confidencialidade ao longo desses anos, e aos meus amigos no Brasil e na Colômbia pelo constante apoio.

Aos funcionários da FEQ/UNICAMP, especialmente ao Alexandre, Emerson, Rosângela e Fabiane, pela ajuda na execução de diversos procedimentos do dia a dia na faculdade, e aos funcionários do laboratório de recursos analíticos e de calibração (LRAC) pela colaboração na realização de diversas análises.

Ao CNPQ, CAPES e CLARIANT S, A. pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

RESUMO

A cinética da oxidação seletiva do etanol a acetaldeído num catalisador 2,56%Ag/Al₂O₃ foi determinada experimentalmente em um reator de leito fixo a 150 e 170 °C, e um modelo micro-cinético foi desenvolvido baseado no formalismo UBI-QEP. Inicialmente, catalisadores Ag/Al₂O₃ com teores nominais de prata entre 0,5 e 10% m/m foram preparados mediante impregnação úmida com excesso de solvente; caracterizados por DRX, MEV/EDS, fisissorção de N₂, picnometria de hélio, ICP-OES, quimissorção de O₂ e TPR; e foram testados na reação de oxidação de etanol, em fase vapor, a temperaturas entre 150 e 250 °C, usando razões molares entre o etanol e o oxigênio de 0,6 e 0,2 e massas de catalisador entre 25 e 200 mg. A taxa de reação foi calculada utilizando o método do reator diferencial e a lei de velocidade de reação foi obtida mediante ajustes da taxa de reação a modelos de lei de potência e do tipo Langmuir-Hinshelwood. Por último, foi utilizada uma sequência de reações elementares para o desenvolvimento do estudo micro-cinético conforme o método UBI-QEP. Os catalisadores Ag/Al₂O₃ com teores nominais de prata acima de 2% m/m mostraram alta seletividade a acetaldeído e CO₂. A cinética da oxidação parcial do etanol a acetaldeído a 150 °C apresentou um comportamento do tipo Langmuir-Hinshelwood, enquanto a 170 °C apresentou um comportamento do tipo lei de potência, mostrando uma ordem de reação parcial de 0,41 com relação à pressão parcial do etanol e de -0,15 com relação à pressão parcial do oxigênio. A energia de ativação da reação foi de 50,5 kJ mol⁻¹. Cálculos da concentração de etanol na superfície do catalisador e do coeficiente de Weisz-Prater confirmaram que a taxa de reação não foi afetada por limitações de transferência de massa interna ou externa. Finalmente, um modelo micro-cinético foi desenvolvido e comparado com a cinética de reação obtida experimentalmente.

Palavras chave: Oxidação seletiva, etanol, cinética, catálise heterogênea, prata.

ABSTRACT

The rate law of the selective oxidation of ethanol to acetaldehyde on a 2.56%Ag/Al₂O₃ catalyst at 150 and 170 °C was determined using a packed bed reactor. Also, a micro-kinetic model was developed using an appropriate sequence of elementary reactions and the UBI-QEP method. Several Ag/Al₂O₃ catalysts with nominal silver load from 0.5 up to 10 wt% were prepared, characterized and tested in the catalytic oxidation of ethanol in vapor phase. The reaction rate was calculated using the differential reactor method and the rate law was obtained by fitting the reaction rate to power law and Langmuir-Hinshelwood models. The catalysts Ag/Al₂O₃ with nominal silver loads above 2 wt% showed high selectivity to acetaldehyde and CO₂. The kinetics of the partial oxidation of ethanol to acetaldehyde at 150 °C showed a behavior Langmuir-Hinshelwood type, whereas at 170 °C it showed a power law behavior type, with a partial reaction order of 0.41 in relation to the partial pressure of ethanol and -0.15 in relation to the partial pressure of oxygen. The activation energy was 50.5 kJ mol⁻¹. The reaction rate was not limited by internal or external mass transfer. Finally, a micro-kinetic model was developed and compared to the rate law obtained experimentally.

Keywords: Selective oxidation, ethanol, kinetics, heterogeneous catalysis, silver.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Estrutura molecular do etanol	22
Figura 2.2 - Oxidação de alcoóis a aldeídos em catalisadores de prata	40
Figura 3.1 - Fluxograma da instalação experimental.....	50
Figura 3.2 - Reator de borosilicato usado nos testes catalíticos	52
Figura 4.1 - Difrátogramas de raios X dos catalisadores Ag/Al ₂ O ₃	58
Figura 4.2 - Isotermas de adsorção-dessorção (A) e distribuição do diâmetro de poro (B) dos catalisadores Ag/Al ₂ O ₃ e da alumina	59
Figura 4.3 - Micrografias eletrônicas dos catalisadores Ag/Al ₂ O ₃ aumentadas 500, 2000 e 5000X (de esquerda a direita).	61
Figura 4.4 – Temperatura de redução dos catalisadores de prata	63
Figura 4.5 - Conversão do etanol em função do teor de prata e da temperatura de reação para a razão molar etanol/O ₂ de 0,6.....	64
Figura 4.6 - Conversão do oxigênio em função do teor de prata e da temperatura de reação para a razão molar etanol/O ₂ de 0,6.....	65
Figura 4.7 - Seletividade a acetaldeído, dietil éter, dióxido de carbono, etileno, metanol e ácido acético em função do teor de prata e da temperatura para a razão molar etanol/O ₂ de 0,6.....	66
Figura 4.8 - Conversão do etanol em função do teor de prata e da temperatura de reação para a razão molar etanol/O ₂ de 0,2.....	68
Figura 4.9 - Conversão do oxigênio em função do teor de prata e da temperatura de reação para a razão molar etanol/O ₂ de 0,2.....	69
Figura 4.10 - Seletividade a acetaldeído, dietil éter, dióxido de carbono, etileno, metanol e ácido acético em função do teor de prata e da temperatura para a razão molar etanol/O ₂ de 0,6	70
Figura 4.11 - Rendimento da produção de acetaldeído em função do teor de prata e da temperatura de reação com razão molar de etanol/O ₂ igual a 0,6	71

Figura 4.12 - Rendimento da produção de acetaldeído em função do teor de prata e da temperatura de reação com razão molar de etanol/O ₂ de 0,2.....	72
Figura 4.13 - Conversão do etanol e do oxigênio em função da massa de catalisador a 150 e 170 °C	74
Figura 4.14 - Conversão do etanol e do oxigênio a 150 °C em função da pressão parcial do etanol.....	75
Figura 4.15 - Conversão do etanol e do oxigênio a 150 °C em função da pressão parcial do oxigênio	76
Figura 4.16 - Conversão do etanol e do oxigênio a 170 °C em função da pressão parcial do etanol	77
Figura 4.17 - Conversão do etanol e do oxigênio a 170 °C em função da pressão parcial do oxigênio	78
Figura 4.18 - Conversão do etanol e do oxigênio em função da temperatura de reação.	82
Figura 4.19 - Linearização da equação de Arrhenius.	83
Figura B. 1- Pressões parciais de alimentação do etanol, em função da temperatura do condensador, calculadas pela equação de Antoine e pela curva de calibração do etanol.....	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Produtos da oxidação seletiva do etanol	24
Tabela 2.2. Energias de ativação para a oxidação do metanol e etanol sobre partículas de Cu e Ag	43
Tabela 3.1. Parâmetros da Equação de Antoine para o etanol	51
Tabela 3.2. Condições de reação utilizadas para avaliar o efeito do teor metálico, e dos parâmetros de reação na conversão do etanol.	54
Tabela 3.3. Condições de reação utilizadas para avaliar a influência da massa de catalisador na transferência de massa no leito catalítico e na taxa de reação.....	55
Tabela 4.1. Propriedades texturais do suporte γ -Al ₂ O ₃ e dos catalisadores Ag/Al ₂ O ₃	60
Tabela 4.2. Propriedades das partículas de prata nos catalisadores Ag/Al ₂ O ₃	62
Tabela 4.3. Avaliação da transferência de massa em 25 mg de catalisador 2,56%Ag/Al ₂ O ₃	73
Tabela 4.4. Avaliação da transferência de massa com o aumento de massa de catalisador 2,56%Ag/Al ₂ O ₃ e razão molar etanol/O ₂ igual a 0,6	73
Tabela 4.5. Taxa de reação e taxa de giro do etanol utilizando o catalisador 2,56%Ag/Al ₂ O ₃	79
Tabela 4.6. Ajuste das taxas de reação, obtidas a 150 °C, a diversos modelos cinéticos	80
Tabela 4.7. Ajuste das taxas de reação, obtidas a 170 °C, a diversos modelos cinéticos	81
Tabela 5.1. Sequência de etapas elementares	85
Tabela 5.2. Equações para o cálculo da energia de ativação da reação direta e inversa das etapas elementares.....	85
Tabela 5.3. Equações para o cálculo de entalpias de adsorção conforme o tipo de adsorção.....	86

Tabela 5.4. Parâmetros para o cálculo de energias de ativação mediante o método UBI-QEP.....	87
Tabela 5.5. Parâmetros micro-cinéticos de cada etapa elementar	87
Tabela 5.6. Concentração das espécies adsorvidas e do sítio ativo a 170 °C	88
Tabela 5.7. Calculo da taxa das reações diretas a 170 °C.....	89
Tabela A.1	106
Tabela A.2.....	106
Tabela A.3.....	108

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Sigla	Nome
Ag/Al ₂ O ₃	Prata suportada em alumina
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BOC-MP	Método de conservação da ordem de ligação e potencial de Morse
CG	Cromatografia gasosa
DFT	Teoria do funcional de densidade
DRX	Difração de raios X
FID	Detector de ionização de chama
ICP-OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente
MEV/EDS	Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva
TCD	Detector de condutividade térmica
TPD	Dessorção a temperatura programada
TPO	Oxidação a temperatura programada
TPR	Redução a temperatura programada
UBI-QEP	Unidade do índice de ligação-potencial quadrático exponencial

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Nome	Unidade
A	Fator pré-exponencial	-
A_{BET}	Área superficial BET	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
A_D	Fator pré-exponencial da reação direta	s^{-1}
a_m	Área superficial externa específica da partícula	$\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$
A_R	Fator pré-exponencial da reação inversa	s^{-1}
C_{Ab}	Concentração do etanol no seio do fluido	mol cm^{-3}
C_{As}	Concentração do etanol próximo à superfície do catalisador	mol cm^{-3}
C_{WP}	Coeficiente de Weisz-Prater	-
D_{AB}	Energia de dissociação da molécula AB	kJ mol^{-1}
D_e	Coeficiente de difusão efetivo	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
D_{RE}	Energia de dissociação da etapa elementar	kJ mol^{-1}
E_a	Energia de ativação	kJ mol^{-1}
E_D	Energia de ativação da reação direta	kJ mol^{-1}
E_R	Energia de ativação da reação inversa	kJ mol^{-1}
F_{EtOH}	Fluxo molar de etanol	mol s^{-1}
k	Constante da taxa	-
k_i	Constante de Arrhenius para a reação elementar	s^{-1}
k_m	Coeficiente de transferência de massa	cm s^{-1}
n	Número de coordenação	-
P_i	Pressão parcial do composto i	Pa
Q_0	Calor de adsorção do oxigênio da superfície da prata	kJ mol^{-1}
Q_A	Calor de adsorção da espécie A	kJ mol^{-1}
Q_{AB}	Calor de adsorção da molécula AB	kJ mol^{-1}
R^2	Coeficiente de ajuste	-
$-r_{EtOH}$	Taxa de reação do etanol	$\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$
r_p	Raio médio das partículas de catalisador	Cm
S_i	Seletividade global do produto i	%
TOR	Taxa de giro das moléculas de etanol	s^{-1}
W	Massa de catalisador	g
X_A	Conversão do reagente A	%
X_i	Ordem de ligação da espécie i	-
Y_i	Rendimento global do produto i	%
σ	Desvio padrão	-
ρ_p	Densidade das partículas de catalisador	g cm^{-3}
$\Delta_f H_{298}$	Entalpia de formação a 298 K	kJ mol^{-1}

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	18
1.1. Objetivo geral	21
1.2. Objetivos específicos.....	21
1.3. Justificativa	21
CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA	22
2.1. O Etanol e a alcoolquímica.....	22
2.2. Reações de oxidação seletiva do etanol	23
2.2.1. Oxidação parcial do etanol a acetaldeído.....	24
2.2.2. Oxidação parcial do etanol a compostos oxigenados de maior massa molar	27
2.2.3. Desidrogenação oxidativa do etanol	29
2.2.4. Oxidação total do etanol.....	30
2.3. Reações de desidratação do etanol	32
2.4. Reações de desidrogenação do etanol	33
2.5. Catalisadores suportados.....	33
2.5.1. Síntese de catalisadores metálicos suportados.....	34
2.5.1.1. Pré-tratamento do suporte	34
2.5.1.2. Adição do metal ao suporte	34
2.5.1.3. Calcinação e/ou redução.....	36
2.6. Atividade catalítica da prata em reações de oxidação	36
2.7. Efeito catalítico do material de suporte.....	41
2.8. Estudos cinéticos e micro-cinéticos.....	42
2.8.1. Estudos micro-cinéticos de reações de oxidação.....	43
2.8.1.1. Estudos micro-cinéticos utilizando o formalismo UBI-QEP	44
CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....	46

3.1.	Preparação de catalisadores de prata suportados em alumina.....	46
3.2.	Caracterização dos catalisadores.....	47
3.2.1.	Difratometria de raios X (DRX).....	47
3.2.2.	Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva MEV/EDS)	47
3.2.3.	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)	48
3.2.4.	Picnometria de hélio	48
3.2.5.	Fisissorção de nitrogênio.....	48
3.2.6.	Quimissorção de O ₂	49
3.2.7.	Redução a temperatura programada.....	49
3.3.	Testes catalíticos.....	49
3.3.1.	Instalação experimental	50
3.3.2.	Montagem e pré-tratamento do leito catalítico.....	52
3.3.3.	Identificação e quantificação dos reagentes e produtos	52
3.3.4.	Processamento dos resultados	52
3.3.5.	Testes catalíticos para determinação do efeito do teor de prata e das condições de operação na conversão do etanol	54
3.3.6.	Testes catalíticos para o estudo cinético	55
3.3.6.1.	Levantamento experimental da cinética da oxidação seletiva do etanol a acetaldeído a 150 °C e 170 °C.....	55
3.3.6.2.	Determinação da energia de ativação	56
CAPITULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO		57
4.1.	Propriedades estruturais e químicas dos catalisadores de prata suportada em alumina.....	57
4.2.	Efeito do teor de prata, das condições de reação e do material de suporte na oxidação do etanol	63

4.3.	Avaliação da transferência de massa no leito catalítico	72
4.4.	Estudo cinético da oxidação seletiva do etanol a acetaldeído a 150 °C e 170 °C	74
4.5.	Energia de ativação.....	81
CAPÍTULO 5: ESTUDO MICRO-CINÉTICO		84
5.1.	Modelagem micro-cinética da oxidação seletiva do etanol em catalisadores de prata utilizando o método UBI-QEP.....	84
5.2.	Análise micro-cinética da sequência de etapas elementares	87
CONCLUSÕES		91
SUGESTÕES		93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		94
APÊNDICE A. Metodologia para avaliação das limitações de transferência de massa externa e interna no leito catalítico		104
APÊNDICE B. Calibração do sistema reacional para alimentação do etanol em fase vapor.		110

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

As reações de oxidação seletiva de alcoóis são utilizadas em numerosos processos industriais para a produção de cetonas, ácidos orgânicos, aldeídos, ésteres e outros grupos orgânicos utilizados como insumos e matérias primas na indústria química. A produção de formaldeído a partir do metanol (Zhou *et al.*, 2005), acetaldeído a partir do etanol (Chimentão *et al.*, 2007), e acetona a partir do isopropanol (Romakh *et al.*, 2007), são exemplos de processos de oxidação seletiva dos três alcoóis de estrutura molecular mais simples. A oxidação de alcoóis também é aplicada em processos de controle ambiental para a redução de emissões de compostos orgânicos voláteis à atmosfera (Li *et al.*, 2009; Rintramee *et al.*, 2012) e, têm mostrado potencial de aplicação na produção de hidrogênio para uso em pilhas a combustível (Bichon *et al.*, 2008; Martono *et al.*, 2012). Atualmente, nestes processos é utilizado oxigênio molecular puro, ou obtido diretamente do ar, o qual representa uma redução de custos e de emissão de poluentes produzidos pelo uso de agentes oxidantes líquidos, geralmente tóxicos.

O etanol é o álcool de maior interesse industrial devido, principalmente, ao seu consumo direto como combustível ou como aditivo da gasolina. Na última década, a produção do etanol tem sido intensificada mundialmente, especialmente no Brasil e Estados Unidos, favorecendo também à indústria química, para a qual se tornou uma matéria-prima abundante e renovável para a produção de substâncias como o etileno, dietil éter, acetaldeído, acetato de etila, 1,3-butadieno, entre outras. Estas substâncias constituem a base para a produção de solventes, tintas e polímeros, etc., e são convencionalmente produzidas a partir de nafta e outros hidrocarbonetos derivados do refino do petróleo.

A ampla variedade de compostos orgânicos produzíveis a partir do etanol tem sido possível pelos avanços no desenvolvimento de catalisadores que permitem a sua conversão seletiva via reações de desidratação, desidrogenação, oxidação e condensação aldólica, principalmente. Um grande número de pesquisas relacionadas à síntese e aplicação de catalisadores metálicos (e.g. Pt, Pd, Ni, Co, Rh, Au, Ag, Cu), óxidos metálicos (e.g. CuO, NiO, Ta₂O₅), materiais cerâmicos (e.g. Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, MgO), óxidos mistos e estruturas meso e microporosas (e.g.

MCM-41, SAPO-34), etc., têm demonstrado a capacidade destes materiais de direcionar seletivamente a conversão do etanol para favorecer a produção de uma ou várias substâncias específicas (Idriss *et al.*, 2002). Adicionalmente, estudos sobre cinética e mecanismo de reação têm sido desenvolvidos, pois a seletividade e o rendimento dos diferentes produtos dependem de condições de reação tais como temperatura, pressão, tempo de contato entre os reagentes e o catalisador e, no caso de reações de oxidação, da razão entre o etanol e o agente oxidante.

A oxidação seletiva do etanol é utilizada especialmente para a obtenção de compostos orgânicos oxigenados, os quais são produzidos, geralmente, mediante o contato do etanol e o oxigênio molecular com a superfície de catalisadores metálicos suportados. Esses são formados por sítios ativos de natureza específica, que promovem convenientemente as etapas de adsorção, reação superficial e dessorção. A oxidação do etanol pode ser seletiva a produtos da oxidação parcial (H_2 , CO, acetaldeído, ácido acético, acetato de etila, acroleína, acetona, etc.) ou da oxidação total (H_2O e CO_2). Também, produtos da sua desidratação (etileno, dietil éter, aromáticos) e desidrogenação (H_2 , acetaldeído, ácido acético) podem ser formados como consequência de sítios ácidos e básicos, assim como substâncias de maior massa molar produzidas mediante reações de condensação aldólica. Esta variedade de mecanismos de reação e produtos faz com que a oxidação seletiva do etanol seja um importante objeto de estudo para as áreas de catálise heterogênea e engenharia de reações químicas.

Dentre os metais convencionalmente utilizados na síntese de catalisadores suportados, o ouro (Au), a prata (Ag) e o cobre (Cu) têm apresentado um alto potencial de aplicação em reações de oxidação parcial de alcoóis e alcenos. Nestes processos, a formação seletiva de aldeídos e cetonas a partir de alcoóis e de óxidos a partir de alcenos, em lugar de dióxido de carbono, tem sido atribuída, principalmente, à adsorção fraca do oxigênio na superfície das diferentes configurações eletrônicas desses metais (Liu *et al.*, 2008). Particularmente, catalisadores de prata suportada tem mostrado uma atividade catalítica altamente seletiva num grande número de processos de oxidação parciais e totais de alcoóis (Wen *et al.*, 2014), incluindo processos industriais como a oxidação de etilenoglicol a dioxal (Vodyankina *et al.*, 2000), metanol a formaldeído (Qian *et al.*, 2003) e etileno a

óxido de etileno (Van Santen *et al.*, 1986). Este comportamento seletivo é atribuído ao menor calor de adsorção do oxigênio na sua superfície (Ozbek *et al.*, 2011) em comparação a outros metais. No entanto, diferentes espécies de oxigênio adsorvido têm sido propostas para explicar o papel da prata nestas reações, sendo algumas delas consideradas responsáveis pela produção de compostos de oxidação parcial como os óxidos de etileno e propileno e outras espécies responsáveis pela formação do CO₂.

Em reações de oxidação seletiva de alcoóis em catalisadores suportados, a seletividade aos produtos também é influenciada pelo suporte. Existem materiais utilizados comumente como suporte de catalisadores metálicos que também são ativos em reações de desidratação e/ou desidrogenação de alcoóis. No caso do etanol, por exemplo, os sítios ácidos da γ -Al₂O₃ e SiO₂ promovem a sua desidratação a dietil éter e etileno, enquanto o MgO apresenta fortes sítios básicos, os quais são ativos na sua desidrogenação.

A oxidação do etanol em catalisadores do tipo Ag/Al₂O₃ pode ser altamente seletiva a acetaldeído, o qual representa uma importante rota da alcoolquímica já que o acetaldeído é o intermediário principal para a formação de outros produtos orgânicos oxigenados de maior massa molar tais como o ácido acético (Yoneda *et al.*, 2001), 1,3-butadieno (Ho-Jeong *et al.*, 2014), crotonaldeído (Madhavaram *et al.*, 2004), acetato de etila (De lima *et al.*, 2010), acroleína, etc. O principal desafio desta reação é depositar um teor adequado de prata na alumina e controlar as condições de reação, de forma a evitar a formação de CO₂ ou outros produtos. No entanto, cabe destacar que, a oxidação catalítica total do etanol também representa uma importante reação industrial já que tem demonstrado ser uma tecnologia eficiente para a redução de emissões de etanol residual à atmosfera.

Apesar de existirem muitas aplicações de catalisadores Ag/Al₂O₃ em reações de oxidação, ainda existem poucas informações sobre o seu comportamento catalítico na oxidação seletiva do etanol, e ainda menos sobre os parâmetros cinéticos e mecanismos de reação que regem a conversão do etanol na sua superfície. O presente trabalho tem por objetivo explorar o comportamento de catalisadores do tipo Ag/Al₂O₃ em várias condições de reação, a cinética de reação da oxidação do etanol em escala laboratorial e os parâmetros micro-cinéticos obtidos

teoricamente para complementar a compreensão do mecanismo de reação. A obtenção dessas informações contribui para o desenvolvimento, controle e otimização de processos catalíticos de conversão seletiva do etanol.

1.1. Objetivo geral

Determinar a cinética da reação de oxidação seletiva do etanol a acetaldeído, catalisada por partículas de prata suportadas em alumina, a escala laboratorial e mediante análise micro-cinética.

1.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito do teor de prata, da alumina e das condições de reação (temperatura de reação, razão molar etanol/O₂ e massa de catalisador) na conversão do etanol em catalisadores do tipo Ag/Al₂O₃.
- Determinar experimentalmente a cinética da oxidação do etanol a acetaldeído em escala laboratorial.
- Determinar o modelo micro-cinético da reação de oxidação parcial do etanol a acetaldeído utilizando o método da unidade do índice de ligação-potencial quadrático exponencial (UBI-QEP).

1.3. Justificativa

A pesquisa desenvolvida teve como principal justificativa o interesse econômico e ambiental no desenvolvimento, otimização e controle de processos catalíticos que conduzam à obtenção de compostos orgânicos oxigenados a partir do etanol, como alternativa sustentável e eficiente aos processos petroquímicos.

CAPÍTULO 2: REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo apresenta-se o estado da arte concernente ao etanol, os principais produtos obtidos mediante as reações de oxidação seletiva, desidratação e desidrogenação, assim como os catalisadores e condições de reação utilizadas nestas reações. Descrevem-se também as principais características dos catalisadores metálicos suportados, o papel catalítico da prata, de outros metais e do material do suporte na conversão catalítica do etanol. Por último, são apresentados estudos cinéticos e micro-cinéticos desenvolvidos para reações semelhantes, fazendo ênfase na aplicação do método UBI-QEP.

2.1. O etanol e a alcoolquímica

O etanol, ou álcool etílico (Figura 2.1), é em condições normais de pressão e temperatura um líquido volátil, inflamável, totalmente miscível em água, incolor e com odor característico. O etanol apresenta uma densidade de 789 kg m^{-3} (20°C), massa molar de $46,07 \text{ g mol}^{-1}$, temperatura de fusão de -114°C e temperatura de ebulição de $78,37^\circ\text{C}$. O maior consumo deste álcool pertence ao setor energético, onde é utilizado como combustível ou aditivo da gasolina. Também é utilizado como solvente industrial e matéria prima na produção de outros compostos orgânicos.

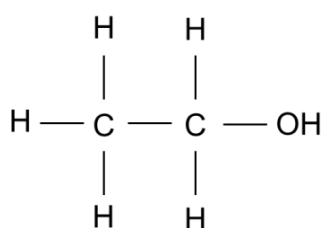


Figura 2.1- Estrutura molecular do etanol (Solomons, 1993)

Atualmente, a produção de etanol é realizada a partir da fermentação dos açúcares extraídos de diversas fontes de biomassa como a cana-de-açúcar, milho, arroz, soja, etc., sendo a cana-de-açúcar e o milho as espécies que têm apresentado os maiores rendimentos energéticos e econômicos para a produção de etanol no Brasil e nos Estados Unidos, respectivamente. Após a fermentação, o etanol produzido é destilado e pode ser enviado ao mercado de forma anidra (pureza maior

que 99,5%) ou hidratada (pureza maior que 96%). No setor energético, o etanol anidro é utilizado como aditivo da gasolina enquanto o hidratado pode ser utilizado diretamente em veículos a álcool ou com tecnologia flex.

Segundo o UNICA (2015), no Brasil foram produzidos 28394000 m³ de etanol a partir da safra 2014/2015, sendo o segundo maior produtor mundial de etanol, após os Estados Unidos, e responsável pelo 25% da produção mundial. Este cenário favorável da produção de álcool etílico tem lhe permitido ser um concorrente direto da gasolina no Brasil, existindo também quantidades disponíveis para serem utilizadas na obtenção de outros produtos de grande interesse industrial como o etileno, éter etílico, acetaldeído, etc. de uma maneira econômica, renovável e menos nociva ao ambiente em comparação com os processos derivados do refino do petróleo.

A reatividade do etanol é determinada pelo grupo hidroxila, participando assim de reações de oxidação, adição, desidrogenação, desidratação e esterificação, mediante as quais é convertido em outras substâncias orgânicas utilizadas na indústria química para a fabricação de solventes, tintas, anticoagulantes, fármacos, polímeros, alimentos, entre outros.

2.2. Reações de oxidação seletiva do etanol

As reações de oxidação seletiva do etanol utilizam as propriedades de acidez, basicidade e de adsorção de diversos catalisadores metálicos, óxidos metálicos, cerâmicos e mistos, para direcionar de maneira conveniente as rotas reacionais desenvolvidas entre as moléculas de etanol e oxigênio, de tal maneira que a formação de um produto específico seja favorecida. O rendimento alcançado para cada produto depende das propriedades do catalisador utilizado e das condições de reação, especialmente da temperatura e da razão etanol/oxigênio (Guan *et al.*, 2013).

Mediante oxidação parcial do etanol é possível produzir substâncias de menor massa molar tais como hidrogênio, monóxido de carbono, acetaldeído, dióxido de carbono e, também, compostos de maior massa molar como o ácido acético e acetona, evitando a formação dos produtos da oxidação total, termodinamicamente

mais favorecidos. Na Tabela 2.1 são listados alguns dos principais produtos obtidos mediante a oxidação parcial do etanol.

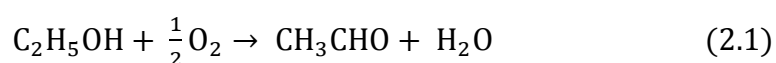
Tabela 2.1. Produtos da oxidação seletiva do etanol

Composto	Formula estrutural	Aplicações
Acetaldeído	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{O} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array} $	Produção de ácido acético Produção de acetato de etila Aromatizante em produtos alimentícios
Ácido acético	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{H} \end{array} $	Fabricação de fármacos e inseticidas Produção direta de acetato de celulose e acetato de etila
Acetato de etila	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} \\ \\ \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array} $	Fabricação de misturas para cromatografia líquida e extração Solvente polar para vernizes e lacas
Acroleína	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \quad \\ \text{C} = \text{C} - \text{C} - \text{H} \\ \diagup \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $	Produção de inseticidas Produção de resina de poliéster Produção de ácido acrílico

2.2.1. Oxidação parcial do etanol a acetaldeído

O acetaldeído é o principal produto da oxidação parcial do etanol. Este composto é utilizado na fabricação de alimentos e na produção de substâncias como o ácido acético (Yoneda *et al.*, 2001), 1,3-butadieno (Ho-Jeong *et al.*, 2014), crotonaldeído (Madhavaram *et al.*, 2004) e acetato de etila (De lima *et al.*, 2010). A rota de reação para a sua produção (Equação 2.1) tem sido amplamente estudada para catalisadores de Fe-Mo, utilizados em reatores de leito fixo (Guerra, 2001), sendo também favorecida por catalisadores metálicos do grupo 11 da tabela periódica (Au, Ag e Cu) (Magaeva *et al.*, 2006). Adicionalmente, formulações de

catalisadores baseados em paládio tais como PdO (Lin *et al.*, 2004), Pd/CeO₂ e Pd/Y₂O₃ (Costa *et al.*, 2008) e, em vanádio, tais como V₂O₅/TiO₂-SiO₂ (Tesser *et al.*, 2004), VO_x/MCM-41 e VO_x/TiO₂ com Na como promotor (Chimentão *et al.*, 2007) também têm apresentado atividade catalítica para a oxidação parcial do etanol a acetaldeído. Recentemente, o acetaldeído também tem sido produzido mediante processos de foto oxidação de etanol em catalisadores VO_x/TiO₂/ZSP (Sannino *et al.*, 2013) e de Pt/TiO₂, nos quais inclusive atinge 100% de seletividade a 60 °C (Murcia *et al.*, 2012).



A maior limitação para produção do acetaldeído via oxidação é sua conversão em ácido acético e/ou dióxido de carbono em partículas grandes de metal ou materiais de suporte ativos de alta área superficial. No entanto, no trabalho de Vodyankina *et al.*, (2013) foi alcançada uma seletividade de 95% de acetaldeído e conversão completa do etanol a 300 °C utilizando catalisadores do tipo Ag-Fe/Si₃N₄-Zr e Ag-Fe/Si₃N₄-Al. Os principais subprodutos da reação foram o CO₂, CO, etileno e ácido acético.

O ouro, a pesar de ser considerado durante muito tempo um material inativo em reações catalíticas, tem demonstrado alta atividade catalítica em reações de oxidação de compostos orgânicos quando depositado sob a forma de partículas menores que 5 nm (Aghaei *et al.*, 2013). Gong *et al.*, (2008) utilizaram análises de dessorção a temperatura programada (TPD) e espalhamento reativo de feixe molecular (MBRS) para estudar o mecanismo de conversão do etanol em acetaldeído sobre partículas de Au (111) com oxigênio atômico adsorvido na sua superfície. Os resultados confirmaram que o etanol inicialmente se converte em etóxido mediante a quebra da ligação O-H. Esta ruptura tem sido atribuída ao caráter básico de Brønsted apresentado pelo oxigênio atômico adsorvido nos metais do grupo 11 da tabela periódica e que tem sido também comprovada para a conversão catalítica de amônia, metanol, propanol e etileno na superfície destes metais. Em seguida, ocorre a liberação do átomo de hidrogênio α, devido ao rompimento da ligação C-H, produzindo acetaldeído e água. A formação de água foi explicada como produto da recombinação entre o grupo hidroxila, formado pela reação entre o

hidrogênio (da molécula de etanol) e o oxigênio atômico adsorvido na superfície do ouro, e o hidrogênio ácido extraído posteriormente do etóxido. Nestes experimentos não foram obtidos outros produtos como da oxidação do etanol. Adicionalmente, foi reportada uma mudança na distribuição dos produtos com o aumento de concentração do oxigênio, a qual favoreceu a formação de CO_2 devido à ativação das ligações $\beta\text{-C-H}$ e C-C . Este comportamento foi atribuído a uma mudança no estado químico do oxigênio, que passou de quimicamente adsorvido na superfície, em um baixo grau de cobertura, a uma fase oxidada em concentrações altas de oxigênio.

Sobolev et al., (2012) testaram a influência do teor de Au em catalisadores do tipo Au/TiO_2 na oxidação do etanol em fase gasosa a baixa temperatura e pressão atmosférica. O maior rendimento a acetaldeído foi de aproximadamente 68% e foi obtido a $125\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando o catalisador com 5% m/m de Au, cujo diâmetro médio de partícula foi de 3,7 nm.

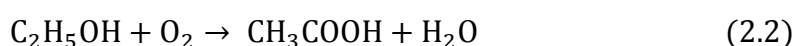
No trabalho de Guan *et al.*, (2013) várias formulações de catalisadores de Au-Ir/ SiO_2 preparados por impregnação simultânea mostraram atividade catalítica na produção do acetaldeído. Testes catalíticos com o catalisador Au(26)-Ir(74)/ SiO_2 mostraram que a adição do Ir ao catalisador de Au resultou num incremento notório na atividade catalítica, levando a conversão de etanol de 40 a aproximadamente 100% a $220\text{ }^\circ\text{C}$, porém, levou a uma diminuição da seletividade do acetaldeído. Seletividades de acetaldeído acima de 98% foram obtidas unicamente em catalisadores Au/ SiO_2 até $180\text{ }^\circ\text{C}$. Nesta temperatura a conversão de etanol foi de aproximadamente 15%.

No estudo realizado por Fujita *et al.*, (2001) foram utilizados catalisadores de Cu/ ZnO preparados a partir de diferentes precursores com o objetivo de estudar a influência da dispersão do metal na atividade do catalisador e na seletividade dos produtos. Estes autores observaram que a reação de desidrogenação conduzida à baixa conversão levou unicamente à formação de acetaldeído e água, enquanto que, a altas temperaturas e longos tempos de contato os principais produtos foram ácido acético, acetaldeído e água, sendo também detectadas pequenas quantidades de acetona e metil etil cetona. Adicionalmente, a seletividade a acetaldeído foi menor em comparação com a obtida mediante a desidrogenação de etanol catalisada com

Cu/SiO₂, indicando que o ZnO desempenharia um papel importante na conversão do acetaldeído a ácido acético.

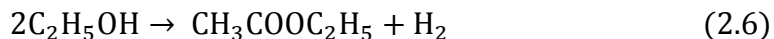
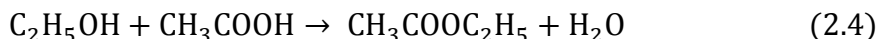
2.2.2. Oxidação parcial do etanol a compostos oxigenados de maior massa molar.

A produção de ácido acético (Equação 2.2) através da oxidação seletiva do etanol é considerada como produto da posterior oxidação do acetaldeído nos sítios ativos do catalisador (Equação 2.3).



Tembe *et al.*, (2009) estudaram a conversão em fase líquida do etanol em ácido acético a 150 °C utilizando oxigênio molecular como oxidante e catalisadores de Au (1%) suportado em Al₂O₃, TiO₂ e ZnO. Conversões de etanol maiores que 90 % e seletividades maiores que 95% para ácido acético foram alcançadas com as partículas de ouro suportadas em TiO₂ e ZnO, enquanto que o Au/Al₂O₃ apresentou o menor desempenho, o qual foi atribuído à baixa atividade inicial do catalisador causada por tamanhos de partícula de Au quatro vezes maiores que às apresentadas por este metal suportado em outros sólidos.

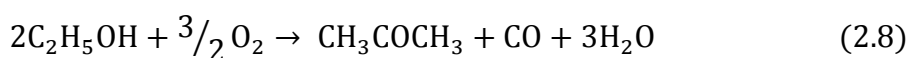
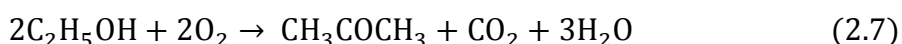
O etanol, assim como outros alcoóis primários, também pode ser oxidado a seu correspondente éster (Abad *et al.*, 2005). O acetato de etila é um importante solvente industrial usado como substituto de solventes baseados em substâncias aromáticas tóxicas tais como o tolueno. Sua produção a partir do etanol é realizada pela reação de esterificação entre o álcool e ácido acético catalisada por ácido sulfúrico (Equação 2.4) e, também, pela dimerização do etanol em presença (Equação 2.5) e ausência (Equação 2.6) de oxigênio, utilizando catalisadores de cobre e paládio (Gaspar *et al.*, 2010). A utilização de oxigênio durante a reação depende de fatores de segurança relacionados à mistura explosiva entre o etanol, em fase vapor, e o oxigênio e a importância da obtenção de hidrogênio como subproduto.



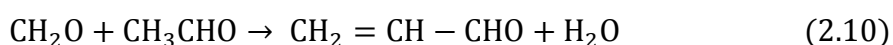
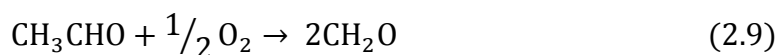
Inui *et al.*, (2002) utilizaram catalisadores de cobre para produção do acetato de etila a partir de etanol e avaliaram a influência do teor de cobre e dos suportes ZnO, ZrO₂ e Al₂O₃ na distribuição dos produtos. Diferentes formulações de Cu:Zn:Zr:Al foram utilizadas sendo que o rendimento de acetato foi proporcional à área superficial do cobre. Os catalisadores com alumina permitiram a maior conversão do reagente enquanto o maior rendimento de acetato de etila foi obtido para os catalisadores com maior teor de ZrO₂. O efeito sinérgico entre sólidos ZrO₂ e ZnO permitiu suprimir a formação de subprodutos como a metil etil cetona.

Jørgensen *et al.*, (2007) demonstraram que pequenas alterações na concentração do etanol, durante sua oxidação em fase líquida, catalisada por Au/TiO₂ e Au/MgAl₂O₄, produzem uma leve mudança na seletividade de ácido acético para acetato de etila.

Yu-Yao (1984) reportou a produção de acetona durante a oxidação parcial do etanol catalisada por Pd/ α -Al₂O₃. As possíveis reações para sua formação são apresentadas nas Equações 2.7 e 2.8.

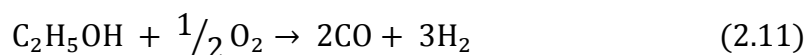


Weinschutz (1999) utilizou catalisadores de Fe-Mo para produzir formaldeído, acetaldeído e acroleína (2-propenal) pela oxidação do etanol a temperaturas entre 300 e 360 °C. O acetaldeído é produzido pela oxidação parcial do etanol e posteriormente oxidado a formaldeído (Equação 2.9). A produção da acroleína foi atribuída à reação de condensação aldólica entre o acetaldeído e o formaldeído (Equação 2.10).

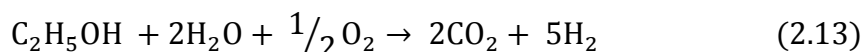
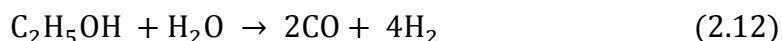


2.2.3. Desidrogenação oxidativa do etanol

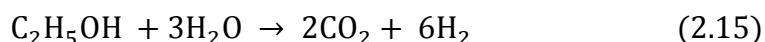
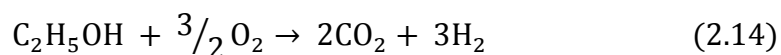
As reações de desidrogenação oxidativa do etanol são também classificadas como reações de oxidação parcial. Antigamente eram definidas como o processo pelo qual o hidrogênio reage exotermicamente com o oxigênio, sendo extraído da molécula do etanol em forma de água permitindo a formação de acetaldeído e ácido acético (Marcinkowsky *et al.*, 1980). Atualmente, a desidrogenação oxidativa do etanol visa à produção de hidrogênio com fins energéticos diminuindo a seletividade a subprodutos como o acetaldeído e ácido acético. Segundo o mecanismo apresentado por Hebben *et al.*, (2010) o etanol reage com o oxigênio para produzir CO e H₂ na presença de catalisadores de Rh/Al₂O₃ (Equação 2.11).



Outros processos utilizados para a extração do hidrogênio da molécula do etanol são a reforma a vapor (Equação 2.12) e a reforma a vapor oxidativa (Equação 2.13).



De Lima *et al.*, (2009) demonstraram que o uso de catalisadores Co/CeO₂ na oxidação do etanol (Equação 2.14) e na reforma a vapor de etanol (Equação 2.15) produz CO₂ em lugar de CO. A mudança da seletividade para CO₂ é atribuída ao grande poder oxidante do CeO₂.



Resini *et al.*, (2007) reportaram o mecanismo de reação apresentado pelo etanol na superfície de catalisadores de Ni/MgO. Foram observados produtos correspondentes tanto às reações de desidratação quanto às reações de desidrogenação. Desta maneira, as quantidades detectadas de CH₄ e CO foram

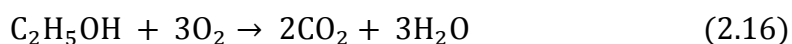
atribuídas à posterior decomposição do acetaldeído obtido pela desidrogenação do etanol, e o C_2H_4 e H_2O confirmaram o desenvolvimento da desidratação.

Vários pesquisadores têm utilizado catalisadores de Rh, obtendo altos rendimentos de hidrogênio (Resta *et al.*, 2008). No trabalho de Roh *et al.*, (2008), por exemplo, foram testados catalisadores de Rh suportado em Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, ZrO_2 , e ZrO_2-CeO_2 . Outros processos menos convencionais para a desidrogenação do etanol estão baseados no uso de reatores com membranas de paládio (Amandusson *et al.*, 1997; Lin *et al.*, 2004).

2.2.4. Oxidação total do etanol

As reações de oxidação total consistem na decomposição direta das moléculas orgânicas até a formação de CO_2 e água e são utilizadas, principalmente, na redução das emissões de compostos orgânicos voláteis (COVs) os quais são produzidos em motores de combustão e turbinas a gás, entre outros processos industriais, e são altamente poluentes à atmosfera (Bastos *et al.*, 2012). O etanol e metanol residuais dos processos de produção de solventes industriais e reações de combustão incompletas em fontes móveis são exemplos de COVs.

A oxidação total do etanol segue a reação descrita na Equação 2.16. Os catalisadores propostos para essa reação são as partículas de Pt ou Pd suportadas em alumina e os óxidos dos metais em transição da primeira fila da tabela periódica (Cu, Ni, Mn, Cr, Co e V). Estes últimos apresentam maior estabilidade térmica, alta eficiência, menores custos e são menos susceptíveis à desativação (Zhou *et al.*, 2009).



Yu-Yao (1984) estudou a conversão do etanol em baixa concentração (1%), a temperaturas entre 100 e 450 °C, catalisada pelos metais Pt, Pd, Rh, Ag e óxidos metálicos CuO , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5 e NiO , suportados em alumina gama e zircônia. O teor de metal foi inferior de 1% para todos os catalisadores metálicos, a exceção do catalisador de prata (6%). O teor dos óxidos metálicos nos suportes variou entre 4 e 11%. O catalisador de $CuO/\gamma-Al_2O_3$ foi o mais ativo durante a oxidação total a CO_2 . Teores de CuO de 11%, tanto na Al_2O_3 quanto na ZrO_2 ,

mostraram o maior rendimento de CO_2 , eliminando o CO e o C_2H_4 dos produtos. Os autores comprovaram que um teor de 1,8% de CuO é suficiente para bloquear os sítios ativos na desidratação do etanol na superfície da alumina. Os óxidos Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , V_2O_5 foram mais seletivos a CO_2 quando suportados em alumina do que em ZrO_2 , o qual foi explicado pela maior aglomeração dos óxidos metálicos na superfície da zircônia cuja área superficial é uma ordem de grandeza menor à da alumina. Na presença do catalisador $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a desidratação do etanol foi a reação predominante devido à alta solubilidade dos íons de níquel na gamma alumina. A ordem de atividade nos catalisadores metálicos para a formação de CO_2 foi $\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ag} > \text{Rh}$. Para o catalisador de $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a oxidação foi, aproximadamente, 100% seletiva a acetaldeído. A produção de acetona foi unicamente detectada para os catalisadores de paládio.

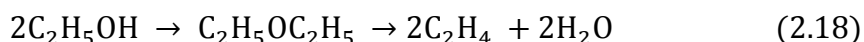
Avgouropoulos *et al.*, (2009) adicionaram promotores alcalinos (Na e K) a um catalisador de $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizado na oxidação parcial do etanol, para promover o avanço das reações até os produtos da oxidação completa. A adição dos promotores neutralizou os sítios ácidos da alumina evitando a formação de dietil éter e etileno. O catalisador também se tornou mais ativo na produção do CO_2 , diminuindo a seletividade a acetaldeído e eliminando por completo a produção do ácido acético. Os autores encontraram um rendimento ótimo na produção de CO_2 a 220 °C utilizando o catalisador sintetizado com razão atômica $\text{K}/\text{Al} = 0,10$.

Ludvíková *et al.*, (2012) estudaram a reação de oxidação total do etanol catalisada por combinações binárias e ternárias entre óxidos dos metais Cu, Co, Ni, Mn e Al, granulares ou suportadas em $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ anodizada. Dentre os catalisadores não suportados, aqueles com Mn se mostraram mais ativos do que aqueles com Al, sendo a maior atividade apresentada pelo catalisador de Cu-Ni-Mn sintetizado com razão molar de 1:1:1. Apesar dos catalisadores com Al na estrutura apresentaram maiores áreas superficiais, os catalisadores com Mn apresentaram os maiores tamanhos de poro, facilitando assim o transporte de reagentes no interior da partícula.

2.3. Reações de desidratação do etanol

A desidratação do etanol é um processo de grande interesse para a indústria petroquímica já que permite a produção do etileno e seus derivados de uma maneira menos contaminante e mais econômica, em comparação ao processo no qual é produzido pelo craqueamento térmico de diversas frações do petróleo. Durante a desidratação do etanol também são produzidos éter etílico, compostos aromáticos e outros hidrocarbonetos; sendo o etileno, o produto de maior interesse industrial por ser a matéria-prima para a produção de polietileno, óxido de etileno, etileno glicol estireno (Bedia *et al.*, 2011).

A desidratação do etanol ocorre na ausência de oxigênio e é catalisada por sólidos ácidos como zeólitas, sílicas e aluminas. Neste processo a distribuição dos produtos depende de duas reações paralelas (Equações 2.17 e 2.18) (Phillips *et al.*, 1997).



Kwak *et al.*, (2011) identificaram, na superfície da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, os sítios catalíticos ativos durante as reações de desidratação do metanol e etanol. Análises de dessorção a temperatura programada (TPD) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pré-calcinada entre 100 e 600 °C apresentaram diferentes temperaturas para a dessorção máxima do etileno. A taxa máxima para dessorção do etileno em sólidos calcinados abaixo de 200 °C foi encontrada a temperaturas entre 250 e 260 °C, enquanto a taxa de dessorção máxima para sólidos calcinados acima de 400 °C foi obtida a 225 °C.

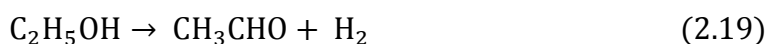
Takahara *et al.*, (2005) estudaram o efeito de vários zeólitos na produção do etileno a temperaturas entre 180 e 300 °C. Os autores observaram que as H-mordenitas JRC-Z-HM20 e JRC-Z-HM90 foram os catalisadores com maior atividade para a desidratação do etanol, apresentando maior rendimento a etileno com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 90 do que com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 20. A 453K os rendimentos de etileno alcançados superaram 99%, enquanto nas reações catalisadas por HZSM5-90 e HZSM5-25 os rendimentos máximos alcançados foram de 95,9 e 23,3 %, respectivamente.

No trabalho de Széchényi *et al.*, (2006), foi analisada a distribuição dos produtos em reações de desidratação de etanol catalisadas por Mo₂C, Mo₂C/SiO₂ e Mo₂C/ZSM-5, a diferentes temperaturas. Os catalisadores de Mo₂C e Mo₂C/SiO₂ levaram à produção de H₂, etileno, acetaldeído e pequenas quantidades de hidrocarbonetos, enquanto as reações que aconteceram na presença de ZSM-5 produziram maiores rendimentos em etileno e poucas quantidades de aromáticos. Além disso, a adição do Mo₂C à ZSM-5 permitiu uma posterior aromatização do etileno, obtendo-se um incremento na produção de benzeno e tolueno.

Varisli *et al.*, (2007) apresentaram o mecanismo da conversão do etanol e as seletividades de etileno e éter etílico utilizando catalisadores ácidos baseados em fósforo, tungstênio e molibdênio, alguns deles suportados em sílica. O catalisador que apresentou a maior atividade na desidratação do etanol foi aquele suportado em sílica, o qual foi atribuído à alta estabilidade térmica apresentada pela sílica acima dos 200 °C.

2.4. Reações de desidrogenação do etanol

A desidrogenação do etanol ocorre na ausência de oxigênio (Equação 2.19) catalisada por sólidos básicos como óxido de magnésio (Hemo *et al.*, 2010).



Através da desidrogenação do etanol também é possível produzir 1,3-butadieno, utilizando catalisadores MgO-SiO₂ (Makshina *et al.*, 2012), ou catalisadores de Cu, Zn e Co suportados em SiO₂ (Jones *et al.*, 2011). O acetaldeído é o principal intermediário na produção do 1,3-butadieno e sua produção é a etapa determinante da reação.

2.5. Catalisadores suportados

Os catalisadores suportados são formados por uma ou mais espécies metálicas depositadas na superfície de outro sólido, conhecido como suporte, o qual oferece propriedades morfológicas adequadas para a deposição do metal. Nestes catalisadores a fase catalítica principal corresponde ao estado de oxidação do metal. O material de suporte é geralmente inerte, e seu principal objetivo é permitir a formação de pequenas partículas metálicas, altamente dispersas, o qual

geralmente representa uma maior atividade catalítica. No entanto, para algumas aplicações o material de suporte também pode aportar sítios ativos ao sistema reacional.

2.5.1. Síntese de catalisadores metálicos suportados

O processo de síntese de um catalisador é responsável pelo seu desempenho durante a reação e afeta diretamente a seletividade aos diferentes produtos. No catalisador final o tamanho de partícula metálica e a dispersão do metal dependem do método de impregnação e das condições de tempo e temperatura nas etapas de oxidação e/ou redução. A dispersão dos átomos de metal no suporte depende também da distribuição do tamanho de partículas do suporte e da interação específica entre cada metal e suporte. Outro parâmetro importante é o teor de metal já que em alguns processos existe um teor de metal limite para o qual a atividade do catalisador é máxima (Dellamorte *et al.*, 2010).

Na síntese de catalisadores metálicos devem ser consideradas três etapas para obter um desempenho adequado do catalisador final. A primeira etapa é o pré-tratamento do suporte, a segunda etapa está relacionada com o método utilizado para adicionar o metal ao suporte e, a terceira, é o tratamento final do sólido, pelo qual o metal adquire sua forma catalítica.

2.5.1.1. Pré-tratamento do suporte

Previamente à adição do metal, o material de suporte pode ser modificado mediante uma série de procedimentos que lhe permitam um melhor desempenho durante a reação. Assim, o material de suporte é normalmente macerado e classificado numa faixa de tamanho e lavado com soluções de diferentes pH's para modificar as propriedades ácidas e básicas na sua superfície. O material de suporte também pode ser seco acima de 100 °C para a remoção da umidade adsorvida e, calcinado, em ambiente inerte ou oxidante, para lograr uma fase cristalina estável.

2.5.1.2. Adição do metal ao suporte

A metodologia de adição do metal ao suporte é responsável pela dispersão do metal e o tamanho de partícula. As três técnicas mais utilizadas para este fim são a

impregnação até umidade incipiente, impregnação úmida com excesso de solvente e a deposição homogênea por precipitação.

A impregnação até a umidade incipiente começa com a determinação do volume total de poros do suporte, ou volume de ponto úmido, o qual indica o volume máximo de água destilada (ou outro solvente), que um material poroso é capaz de absorver sem apresentar excesso de líquido. Assim, o volume total de poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) é calculado pela razão entre o volume de líquido absorvido pelo material e sua massa. A partir deste valor é preparada uma solução do sal precursor do metal com uma concentração que permita adicionar a quantidade de metal desejada, mediante a adição de um volume equivalente ao volume de poro multiplicado pela quantidade de amostra a ser impregnada. A solução do sal precursor é adicionada lentamente ao suporte para evitar gradientes de concentração.

Na Impregnação úmida com excesso de solvente utiliza-se um volume acima do volume do ponto úmido, formando uma lama, com o objetivo de diminuir a concentração do sal precursor no solvente e melhorar as condições de mistura entre o suporte e a solução, facilitando assim a formação de partículas de metal menores, em comparação com a técnica de impregnação até a umidade incipiente.

Na deposição homogênea por precipitação, uma quantidade em excesso da solução do precursor do metal é misturada homogeneamente com a solução do suporte formando também uma lama. Em seguida, o agente precipitante é adicionado e a temperatura da solução é aumentada. Isto produz mudanças no pH da solução, que provocam a precipitação das partículas dos metais e sua deposição na superfície do suporte. Os catalisadores sintetizados por este método apresentam um alto grau de dispersão nos poros do catalisador. A principal desvantagem desta técnica é a incerteza da quantidade de metal realmente impregnada, pois os sais precursores podem ser solúveis no agente precipitante, ou formar complexos com os mesmos, sendo extraídos durante a filtração.

Após a impregnação do metal mediante as técnicas descritas, o sólido úmido é geralmente seco em estufa a temperaturas que variam entre 80 e 120 °C, durante períodos de 12 a 48 horas.

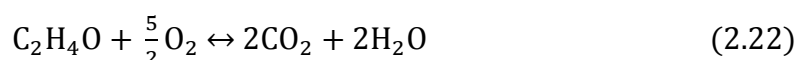
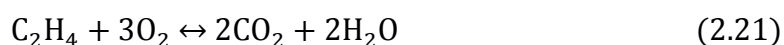
2.5.1.3. Calcinação e/ou redução

Após a secagem, o sólido impregnado com o sal precursor do metal sofre um processo térmico, que pode ser realizado em atmosfera inerte, oxidante e/ou redutora, conforme a fase ativa requerida no catalisador final. Nesta etapa deve se evitar o uso de tempos longos e temperaturas elevadas que possam produzir a sinterização entre o metal e o suporte, afetando a morfologia e propriedades adsorptivas do catalisador.

2.6. Atividade catalítica da prata em reações de oxidação

A prata, junto com o cobre e o ouro, pertence ao grupo 11 da tabela periódica. O tipo de adsorção do oxigênio na superfície dos metais deste grupo lhes concede características especiais para o desenvolvimento de reações de oxidação parcial em alcoóis e olefinas (Liu *et al.*, 2008). Os catalisadores de prata suportada têm um papel importante em processos industriais como a conversão do metanol em formaldeído (Qian *et al.*, 2003) e a epoxidação do etileno a óxido de etileno (Van Santen *et al.*, 1986). Esta última reação é responsável pela maioria de estudos e avanços relacionados ao efeito catalítico das partículas de prata suportada em diferentes materiais cerâmicos. Além disso, a prata suportada em diversos materiais cerâmicos têm mostrado alta atividade catalítica em processos como a oxidação de etilenoglicol a dioxal (Vodyankina *et al.*, 2000b), a oxidação de álcool benzílico a benzaldeído (Deng *et al.*, 2010), na síntese de glicolato de metila e etilenoglicol (Yin *et al.*, 2011) e na oxidação de formaldeído Chen *et al.*, (2013).

Na oxidação parcial do etileno a óxido de etileno (Equação 2.20), catalisada por partículas de prata suportadas em α -Al₂O₃, o oxigênio é incorporado à molécula de etileno evitando a decomposição total em CO₂ e água (Equações 2.21 e 2.22) (Sachtler *et al.*, 1981).



A produção do óxido de etileno ocorre de 180 a 300 °C e pode ser considerada como um processo de duas etapas, sendo a primeira a ativação do oxigênio molecular adsorvido na superfície da prata e, a segunda, a transferência do átomo de oxigênio à molécula de etileno (Jorgensen *et al.*, 1990). O rendimento na produção do óxido de etileno está diretamente relacionado à interação entre a prata e o oxigênio, que pode ser adsorvido pela prata em forma molecular ou atômica, dependendo de fatores como a temperatura, pressão, material de suporte e teor de metal (Khasin, 2008).

A influência do suporte neste processo é significativa para a reação secundária, na qual o óxido de etileno se decompõe em CO₂. Cada suporte óxido apresenta uma configuração específica do oxigênio na sua rede cristalina, capaz de afetar a eletronegatividade do oxigênio adsorvido, favorecendo a adsorção de átomos de oxigênio com caráter nucleofílico ou eletrofílico. Millar *et al.*, (1995) demonstraram mediante análises de microscopia Raman “*in situ*” que as espécies Ag=O eletrofílicas são responsáveis pela oxidação parcial do etileno enquanto as espécies nucleofílicas conduzem à combustão total do hidrocarboneto.

Syedmonir *et al.*, (1990) obtiveram seletividades de 10% em óxido de etileno utilizando catalisadores de prata suportada em TiO₂ e η -Al₂O₃; enquanto catalisadores de prata suportados em SiO₂ e α -Al₂O₃ permitiram a obtenção de seletividades de até 65%. Esta diferença foi atribuída à dispersão das partículas de prata sobre cada suporte e à influência dos mesmos no avanço da oxidação do óxido de etileno a CO₂. Outros materiais tais como nanoestruturas de carbono (Xu *et al.*, 2006) e de estruturas mesoporosas (Jung *et al.*, 2000) têm sido testados como suportes da prata para catalisar a oxidação parcial do etileno, porém, a seletividade a óxido de etileno não foi favorecida.

Zhang *et al.*, (2009) mostraram mediante testes catalíticos da reação de oxidação de NH₃ a N₂ que o pretratamento com hidrogênio dos catalisadores Ag/Al₂O₃ permite um incremento significativo na atividade dos catalisadores em comparação a catalisadores que não foram pretratados. O estado Ag⁰ foi proposto como o estado mais ativo da prata a temperaturas abaixo de 140 °C, embora o estado Ag⁺ possa ser responsável pela conversão do NH₃ acima de 140 °C. Também, o tamanho das partículas de prata tiveram grande influência na atividade

catalítica, sendo que maiores tamanhos de partícula favoreceram a seletividade a N_2 .

No trabalho de Sayah *et al.*, (2012) foi comprovado, mediante análises de UV-vis, que catalisadores de Ag/Al_2O_3 expostos ao etanol na ausência de oxigênio apresentam um estado de oxidação da Ag similar àqueles expostos ao H_2 (Ag^0). Assim, para a formação de acetaldeído a partir de etanol é necessário manter a alimentação de oxigênio, uma vez que a prata reduzida é inativa na conversão do etanol.

Silva (1996) avaliou, mediante planejamento de experimentos, diferentes condições de preparação, caracterização e reatividade de catalisadores $Ag/\gamma-Al_2O_3$ na reação de decomposição do peróxido de hidrogênio (H_2O_2). As variáveis de entrada foram o teor de metal, pH, granulometria da alumina, temperatura e tempo de secagem e, temperatura, tempo e fluxo de hidrogênio durante a redução. Os catalisadores foram preparados mediante o método de impregnação até a umidade incipiente. As variáveis de resposta foram a densidade real, área superficial específica, distribuição do tamanho de poro, área metálica, diâmetro médio de partículas metálicas, dispersão do metal, taxa de giro, tamanho médio de partícula, velocidade inicial e número de sítios ativos. O teor do metal teve a maior influência sobre todas as variáveis de resposta. A granulometria influenciou no número de sítios ativos, densidade real e taxa de giro. O tempo de redução afetou a área metálica, tamanho de partículas, número de sítios ativos e velocidade inicial. As outras variáveis não foram significativas para as variáveis resposta estudadas. Análises de XPS mostraram que as partículas do catalisador de Ag/Al_2O_3 com 1% do metal foram oxidadas a Ag_2O e não apresentaram atividade catalítica na decomposição do H_2O_2 , enquanto os catalisadores com 10 e 20% de prata, com tamanhos de partículas de 20 a 130 nm se mostraram ativos na reação.

Cordi *et al.*, (1997) demonstraram mediante análises de TPD de compostos orgânicos voláteis adsorvidos em catalisadores com 2,1% de prata suportada em Al_2O_3 que, na ausência de oxigênio, a prata é inativa para a decomposição do metanol, etanol, acetaldeído, ácido acético e ácido fórmico. No entanto, em análises de TPO, a prata se mostrou ativa durante a oxidação destas substâncias e produtos da desidratação também foram obtidos. Por tanto, a oxidação das moléculas

orgânicas em catalisadores de prata é o resultado da sua interação com os sítios de prata cobertos com oxigênio adsorvido, em forma atômica ou molecular; enquanto, a desidratação é produto de reações em paralelo ocorrendo nos sítios ácidos da alumina.

Conforme descrito no trabalho de Nagy *et al.*, (1999), os óxidos estequiométricos da prata AgO e Ag₂O são altamente instáveis. Suas temperaturas de decomposição são 100 e 230 °C, respectivamente, e por tanto, é impossível que estes óxidos participem de reações como o acoplamento oxidativo do metano e a síntese de formaldeído, que ocorrem a temperaturas maiores do que 600 °C.

Li *et al.*, (2009) estudaram o efeito da pressão na oxidação catalítica de etanol, 1-propanol e 2-propanol a 603 e 563 K sobre catalisadores com 4% de prata suportada em Al₂O₃, preparados pelo método de impregnação até a umidade incipiente. Utilizando pressões de vácuo a desidratação e desidrogenação dos alcoóis foram favorecidas enquanto o uso de pressão atmosférica favoreceu a oxidação dos alcoóis. O etanol (C₂H₄OH) foi o principal produto intermediário durante a oxidação do etanol, independentemente da pressão.

Yang *et al.*, (2005) reportaram análises teóricas comparativas entre a conversão do metanol e do etanol em catalisadores de prata e cobre em função da temperatura de reação. A prata mostrou ser muito mais ativa na conversão de etanol, com 90% de conversão a 250 °C, enquanto sobre o cobre a conversão foi 10% nas mesmas condições. A seletividade a acetaldeído em prata manteve-se próxima a 100% abaixo dos 300 °C utilizando uma razão etanol/O₂ igual a 2,0. Estes autores também propuseram que o mecanismo de oxidação de vários alcoóis primários em prata é ativado pela adsorção atômica do oxigênio, a qual ocorre após uma etapa rápida de adsorção molecular do mesmo (Figura 2.2).

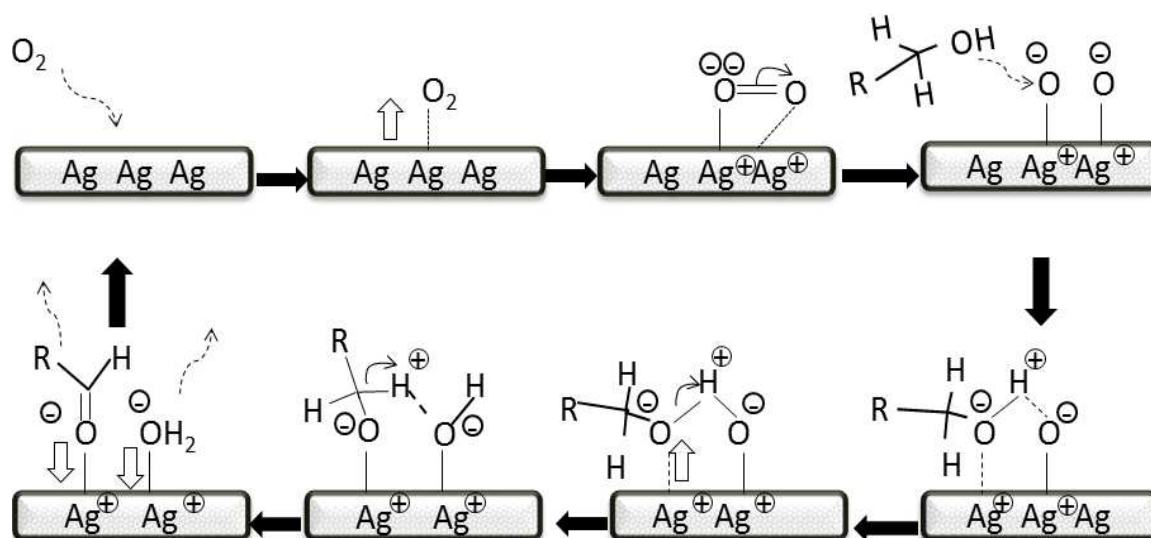
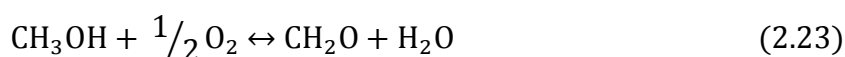
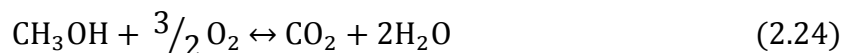


Figura 2.2 - Oxidação de alcoóis a aldeídos em catalisadores de prata (adaptado de Yang *et al.*, 2005).

Cabe destacar que a rota reacional de alcoóis em prata é diferente daquela apresentada em catalisadores de cobre, embora este metal seja um dos metais mais utilizados em catálise heterogênea para processos industriais de oxidação ou desidrogenação. Dentre suas aplicações mais importantes, relacionadas a alcoóis, se destacam a síntese de metanol a partir de gás de síntese (Meshkini *et al.*, 2010), a reforma a vapor de metanol para produzir hidrogênio para uso em células de combustível (Sá *et al.*, 2010), e junto a prata na síntese de glicoxal a partir de etilenoglicol (Vodyankina *et al.*, 2000) e produção de formaldeído mediante oxidação parcial do metanol (Zhou *et al.*, 2005). A atividade catalítica do cobre, assim como dos catalisadores de prata, depende em grande medida do seu estado de oxidação e do material de suporte. Bluhm *et al.*, (2004) demonstraram que a fase ativa dos catalisadores de cobre elementar, durante a oxidação parcial do metanol a formaldeído (Equação 1.23), são as partículas de cobre metálico que contém espécies de oxigênio presentes sob sua superfície, formando CuO ou Cu₂O. O cobre puro mostrou-se inativo para esta reação. Assim, a seletividade a formaldeído foi encontrada diretamente dependente das espécies de oxigênio adsorvidas. Pequenas quantidades de CO₂ também foram encontradas como consequência da oxidação total (Equação 2.24).





2.7. Efeito catalítico do material de suporte

Diversos estudos têm demonstrado que o tipo de material de suporte em catalisadores metálicos afeta significativamente a conversão do reagente e a seletividade dos produtos, conferindo também diferentes propriedades de desativação e estabilidade térmica ao catalisador (Fontana, 2009).

Batista *et al.*, (2003) demonstraram que diferentes formulações de catalisadores de cobalto suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 e MgO produziram mudanças significativas na seletividade dos produtos e na atividade do catalisador durante a reforma a vapor do etanol. Para todos os catalisadores o hidrogênio foi o produto principal, porém, diferentes subprodutos foram formados para cada suporte. Assim, o catalisador Co/MgO favoreceu a produção de CO e o catalisador Co/SiO_2 permitiu a maior produção de metano. Neste processo, o catalisador $\text{Co/Al}_2\text{O}_3$ apresentou a desativação mais significativa.

A alumina, ou óxido de alumínio (Al_2O_3), é um material sólido, cerâmico, utilizado como precursor na produção de alumínio, como isolante térmico e elétrico, e na síntese de catalisadores. A alumina gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) é uma das fases de transição apresentadas pelo óxido de alumínio, com área superficial de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, aproximadamente. Além de ser um excelente catalisador para produzir etileno na desidratação do etanol, este sólido também é um importante material usado como suporte para diferentes processos em catálise heterogênea. Um exemplo é a alta atividade e seletividade apresentada pelos catalisadores de $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$ na desidratação de glicerol a 1,2-Propanodiol e 1,3-Propanodiol, em comparação com catalisadores comerciais de cromito de cobre (Guo *et al.*, 2009). O catalisador suportado em alumina apresentou vantagens como maior eficiência no aproveitamento do cobre e não toxicidade.

A sílica, ou dióxido de silício (SiO_2), é um dos materiais cerâmicos mais utilizados em processos de catálise heterogênea devido à sua alta estabilidade térmica e moderada acidez. Luts *et al.*, (2012) estudaram o mecanismo de conversão do etanol em sílica entre 100 e 500 °C utilizando análises TPD e

espectrometria de massas. Os produtos obtidos foram etileno, acetaldeído e água. Dietil éter não foi produzido em nenhuma das temperaturas. O uso da sílica como suporte de partículas de cobre favorece a desidrogenação do etanol a ácido acético (Voss *et al.*, 2011).

O óxido de magnésio (MgO) é um sólido de alta basicidade superficial com importantes aplicações em catálise heterogênea. Sua superfície apresenta fortes íons de oxigênio (doadores de elétrons) e moderados cátions de magnésio (receptores de elétrons), que permitem catalisar reações como a desidrogenação de alcoóis, condensação aldólica, hidrogenação de olefinas e transesterificação de alquil ésteres para a produção de biodiesel (Brand *et al.*, 2009). Uma vantagem do uso de sólidos básicos, como o MgO, na conversão do etanol é a redução na formação de coque, o qual é produzido pela decomposição do etileno procedente da reação de desidratação (Ni *et al.*, 2007) .

2.8. Estudos cinéticos e micro-cinéticos

A lei de velocidade ou cinética de uma reação química é uma equação algébrica que permite relacionar a taxa de consumo de um reagente, ou de obtenção de um produto, com parâmetros da reação como a temperatura, pressão e composição (pressões parciais em fase gasosa), sendo uma informação necessária para o projeto de reatores químicos e a otimização de rendimentos de produtos desejados. Esta informação pode ser obtida de forma macroscópica, utilizando quantidades de reagentes e catalisador em escala laboratorial e complementada com informações em nível microscópico tais como calores de adsorção, entalpias de formação das diversas espécies e energias de ativação das reações elementares.

A determinação da cinética em escala laboratorial é realizada mediante o cálculo da taxa de reação para diversas condições de reação, as quais são estabelecidas conforme a metodologia escolhida. Em sistemas de reação heterogêneos desenvolvidos em reatores de leito fixo, com reagentes e produtos em fase gasosa, são utilizados comumente métodos como o diferencial e integral, amplamente conhecidos (Fogler, 2012) .

A análise micro-cinética de uma reação pode ser desenvolvida mediante várias técnicas experimentais como espectroscopia acoplada a reação a

temperatura programada (Wachs, 2003) e, também teóricas, como as baseadas em teorias de mecânica quântica, teoria cinética dos gases e informações fenomenológicas. As técnicas mais aplicadas para estudos micro-cinéticos são o método de Monte Carlo (Abramova *et al.*, 2004), cálculo *ab initio* (Sivaramakrishnan *et al.*, 2010), teoria do funcional de densidade (DFT) e unidade do índice de ligação-potencial quadrático exponencial (UBI-QEP).

2.8.1. Estudos micro-cinéticos de reações de oxidação

Liu *et al.*, (2008) reportaram as energias de ativação requeridas para a formação dos principais produtos da oxidação seletiva do metanol e etanol catalisada por partículas de prata e cobre (Tabela 2.2), estimadas mediante a teoria do funcional de densidade (DFT). Pode se observar que, na oxidação do metanol, a prata permite a produção do formato de metilo (HCOOCH_3), enquanto o dióxido de carbono e o formaldeído são produzidos usando partículas de prata ou cobre como catalisador. A oxidação do etanol produz acetaldeído tanto na presença de prata como de cobre, porém a prata tem se mostrado mais ativa nesta reação. Outro estudo de DFT foi realizado por Hibbits *et al.*, (2013) para analisar a influência do oxigênio e do pH na reação de oxidação seletiva do etanol em catalisadores de paládio.

Tabela 2.2. Energias de ativação para a oxidação do metanol e etanol sobre partículas de Cu e Ag (Liu *et al.*, 2008).

Produtos com Ag	$E/\text{kcal mol}^{-1}$	Produtos com Cu	$E/\text{kcal mol}^{-1}$
Metanol/Ag(110)		Metanol/Cu(110)	
HCOOCH_3	16,3	-	
H_2CO	17,6	H_2CO	22,4
CO_2	23,8	CO_2	29,0
Metanol/Ag(111)		Metanol/Cu(111)	
H_2CO	18,1	H_2CO	24,1
CO_2	22,0	CO_2	30,1
Etanol/Ag(110)		Etanol/Cu(110)	
CH_3CHO	16,0	CH_3CHO	18,7

Andreasen *et al.*, (2003) e Stegelmann *et al.*, (2004a) desenvolveram modelos micro-cinéticos para as reações de oxidação de metanol a formaldeído e oxidação de etileno a óxido de etileno em superfícies de prata com configuração Ag (111). Em ambos os trabalhos a fase ativa foi assumida como átomos de prata cobertos por oxigênio atômico, necessário para a posterior adsorção do metanol e etileno.

2.8.1.1. Estudos micro-cinéticos utilizando o formalismo UBI-QEP

O método da unidade do índice de ligação-potencial quadrático exponencial (UBI-QEP - *Unity bond index quadratic exponential potential method*), também conhecido como método de conservação da ordem de ligação e potencial de Morse (BOC-MP), foi desenvolvido por Shustorovich e colaboradores para determinação de calores de adsorção e energias de ativação com uma precisão estimada entre 1 e 3 kcal mol⁻¹ (Shustorovich *et al.*, 1998). O UBI-QEP é uma técnica útil em análise micro-cinética e predição de parâmetros cinéticos de reações catalisadas por superfícies metálicas e foi criado em base a informações obtidas experimentalmente e em estudos de mecânica quântica.

A aplicação do UBI-QEP está baseada na conservação da ordem de ligação após adsorção (Equação 2.25).

$$\sum_i X_i = 1 \quad (2.25)$$

Onde X_i é a ordem de ligação entre o átomo adsorvido diretamente na superfície e todos os átomos da superfície aos quais está ligado. Posteriormente, a entalpia de adsorção é calculada a partir desta ordem de ligação utilizando equações de potencial de Morse (Equação 2.26).

$$Q_A = Q_0(2X - X^2) \quad (2.26)$$

O cálculo das entalpias de adsorção das diversas espécies adsorvidas é realizado conforme a força da ligação. Estas entalpias são utilizadas no cálculo das energias de dissociação das moléculas e das energias de ativação das reações diretas e inversas. O equacionamento correspondente à aplicação deste método é apresentado no desenvolvimento do estudo micro-cinético mostrado no capítulo 5.

Diversos estudos tem reportado a aplicação satisfatória do UBI-QEP na modelagem micro-cinética de reações superficiais de moléculas poliatômicas. Dentre as aplicações mais recentes e relacionadas ao estudo desenvolvido neste trabalho encontram-se a implementação de um modelo micro-cinético para a redução catalítica seletiva de NOx com hidrocarbonetos em catalisadores de prata (Mhadeshwar *et al.*, 2009) e a modelagem micro-cinética das reações de oxidação parcial do etanol e de reforma em catalisadores de platina (Koehle *et al.*, 2012).

Anversa (2003) aplicou a metodologia UBI-QEP no projeto de catalisadores para a oxidação total do metano, determinando a energia de ativação das reações diretas e inversas em função de uma ampla faixa de calores de adsorção. Três sequências de reações elementares foram testadas, sendo comprovado numericamente que a sequência mais provável para a oxidação do metano em superfícies metálicas seria aquela envolvendo átomos de oxigênio atômico adsorvido na superfície e não aquelas resultantes de sítios metálicos vazios ou grupos hidroxila adsorvidos.

Azis *et al.*, (2013) utilizaram o método UBI-QEP para determinar energias de ativação em função do calor de adsorção em algumas reações elementares correspondentes à reação de oxidação de NO em catalisadores Ag/Al₂O₃ em presença e ausência de hidrogênio. Os valores obtidos foram utilizados para complementar informações obtidas mediante análises estatísticas e reportadas na literatura, obtidas em análises de dessorção a temperatura programada (TPD) de O₂.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento deste trabalho compreendeu três etapas experimentais necessárias para alcançar os objetivos propostos, sendo estas: a preparação dos catalisadores do tipo $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, a caracterização dos mesmos mediante diversas técnicas analíticas, e a realização de testes catalíticos tanto para o estudo do comportamento catalítico dos catalisadores como para a obtenção da cinética da oxidação parcial do etanol a acetaldeído.

3.1. Preparação dos catalisadores de prata suportados em alumina

A preparação dos catalisadores foi realizada em três etapas. Na primeira etapa foi realizado o pré-tratamento do material de suporte, para o qual a alumina Al3996R (Engelhard) em forma de pellets foi macerada e peneirada para obter partículas com uma granulometria entre 100 e 200 mesh, equivalente a tamanhos entre 149 e 74 μm . A alumina em pó foi seca em estufa durante 12 horas a 110 °C e calcinada a 500 °C em ar estático durante 3 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . A alumina pré-tratada foi denominada $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Na segunda etapa, a prata foi adicionada ao suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando o método de impregnação úmida com excesso de solvente. Para isso, soluções aquosas de nitrato de prata (Merck, 99,99%) foram adicionadas a 3 g da alumina calcinada para obter teores nominais de prata de 0,5, 1, 2, 3, 5, 7 e 10% m/m no catalisador. As soluções de nitrato de prata foram adicionadas à alumina a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) e sob agitação constante. Após 6 horas, a mistura foi aquecida a 80°C para remover o excesso de solvente. Os sólidos impregnados foram secos em estufa durante 18 h a 80 °C.

Após secagem, os sólidos foram calcinados a 400 °C por duas horas sob fluxo de 100 ml min^{-1} da mistura H_2/N_2 (5% v/v) para remoção do nitrato e redução da prata até o estado Ag^0 . Após redução, os catalisadores foram esfriados sob fluxo de N_2 até temperatura ambiente e passivados com fluxo de O_2/N_2 (5% v/v) durante 30 minutos. Os catalisadores foram armazenados em vials e mantidos em um dessecador para evitar a absorção de umidade e impurezas do ar. Os catalisadores

de prata suportados em alumina foram denominados da forma $X\%Ag/Al_2O_3$, sendo X o teor de prata nominal.

3.2. Caracterização dos catalisadores

As propriedades estruturais e químicas dos catalisadores e do material de suporte analisadas foram a fase cristalina, morfologia, área superficial, massa específica, teor de prata, tamanho de partícula metálica, dispersão e temperatura de redução. Estas propriedades foram analisadas mediante as técnicas de difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS) e picnometria de hélio, no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, e também, mediante análises de fisissorção de nitrogênio, quimissorção de oxigênio e redução a temperatura programada (TPR), realizadas no Laboratório para o Estudo de Processos de Adsorção e Catálise da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp.

3.2.1. Difratometria de raios X (DRX)

A aplicação da difração de raios X permite determinar arranjos e orientações cristalográficas, identificar e quantificar as fases presentes na estrutura dos catalisadores e, também, calcular tamanhos de partícula. As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Philips X'Pert, com radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda=1.54184$ Å). Os difratogramas foram obtidos para o intervalo $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, utilizando um passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 1 segundo por passo.

3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva (MEV/EDS)

A microscopia eletrônica de varredura permite caracterizar as propriedades morfológicas (tamanho e forma) das nanoestruturas, ajudando na identificação de aglomerações e mudanças morfológicas antes e depois da adição do metal e dos tratamentos térmicos. As análises MEV/EDS foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Leo 440i com Detector de Energia Dispersiva de Raios-X Oxford, modelo 6070. Para a obtenção das micrografias foi utilizada uma tensão de aceleração igual a 15 kV e uma corrente do feixe igual a 50 pA. Para a detecção

semi-quantitativa da prata a tensão de aceleração e corrente do feixe utilizadas foram de 20 kV e 600 pA.

3.2.3. Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A análise de ICP-OES foi aplicada ao catalisador 3%Ag/Al₂O₃ e foi realizada pela Bioagri Ambiental Ltda. Esta técnica analítica permite detectar e quantificar com alta exatidão os diferentes componentes metálicos presentes nos catalisadores, sendo de grande utilidade para o cálculo de parâmetros cinéticos e propriedades do catalisador que dependem do teor de metal.

3.2.4. Picnometria de Hélio

A técnica de picnometria de hélio permite determinar o volume de um material sólido mediante comparação da pressão exercida pelo gás hélio numa câmara que contém a amostra e numa câmara de referência. Esta técnica foi utilizada para determinar a densidade do material de suporte e do catalisador 3% Ag/Al₂O₃. Estas análises foram realizadas utilizando um picnômetro a gás He, modelo AccuPyc 1330 (MICROMERITICS). Foram realizadas 10 corridas, com 20 purgas e taxa de equilíbrio de 0,005 psig/min.Q.

3.2.5. Fisissorção de Nitrogênio

Mediante esta técnica é possível determinar a área superficial (m² g⁻¹) e o volume de poro (m³ g⁻¹) de materiais micro, meso e macroporosos. Os diferentes materiais de suporte e catalisadores utilizados neste trabalho foram caracterizados mediante esta técnica em um equipamento ASAP 2020 (Micromeritics). Previamente às análises, as amostras foram pré-tratadas em vácuo a 350°C, durante 12 horas. O cálculo da área superficial foi realizado conforme a Equação 3.1, proposta por Brunauer-Emmett-Teller (BET), aplicável para materiais mesoporosos (tamanho de poro entre 2 e 50 nm).

$$\frac{p}{n_a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(C - 1)}{n_m C} \times \frac{p}{p_0} \quad (3.1)$$

Onde p/p_0 é a pressão relativa, n_a é a quantidade adsorvida ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), n_m é a capacidade de adsorção da monocamada ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) e C é uma constante. A partir desta equação é calculado o n_m que é logo utilizado na determinação da área superficial, conforme a Equação 3.2.

$$A_{BET} = n_m \times L \times a_m \quad (3.2)$$

Onde L é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}$) e a_m é a área da seção transversal ocupada por cada molécula adsorvida em toda monocamada ($\text{m}^2 \text{ molécula}^{-1}$).

3.2.6. Quimissorção de oxigênio

Na quimissorção, ou adsorção química, os átomos e moléculas formam ligações químicas, cuja entalpia está na faixa entre 50 e 100 kcal/mol, com a superfície do adsorvente. No caso dos metais, a adsorção química de gases em sua superfície está relacionada ao número de átomos metálicos expostos e, portanto, à área superficial do metal. Neste trabalho, o tamanho das partículas metálicas e a sua dispersão no suporte foram estimados mediante quimissorção de O_2 a 170 °C em amostras previamente expostas a um fluxo de hidrogênio de 40 ml min^{-1} a 400 °C por 2 horas. Estas análises também foram realizadas no equipamento ASAP 2020 (Micromeritics).

3.2.7. Redução a temperatura programada (TPR)

As análises de TPR permitiram determinar a temperatura na qual as partículas de prata, presentes nos diferentes catalisadores, são completamente reduzidas. Estas análises foram realizadas em um equipamento Autochem 2920 (Micromeritics) utilizando a mistura H_2/N_2 (10% v/v).

3.3. Testes catalíticos

A atividade catalítica dos catalisadores $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na oxidação do etanol em fase vapor foi avaliada mediante dois grupos de testes reacionais. No primeiro grupo, várias condições de reação foram utilizadas nas reações de oxidação com o objetivo de avaliar a sua influência na conversão do etanol e na seletividade aos diversos produtos. A partir dos resultados obtidos nestes testes foram estabelecidas

as condições de reação e foi selecionado o catalisador utilizado no segundo grupo de reações, realizado para a determinação da cinética da oxidação seletiva do etanol a acetaldeído.

3.3.1. Instalação experimental

A Figura 3.1 apresenta um esquema da instalação experimental utilizada para a realização dos testes catalíticos. Fazem parte desta instalação 3 linhas de alimentação de gases, um sistema de saturação, um sistema reator-forno, um cromatógrafo a gás para a detecção e quantificação dos produtos e um computador para o processamento da informação.

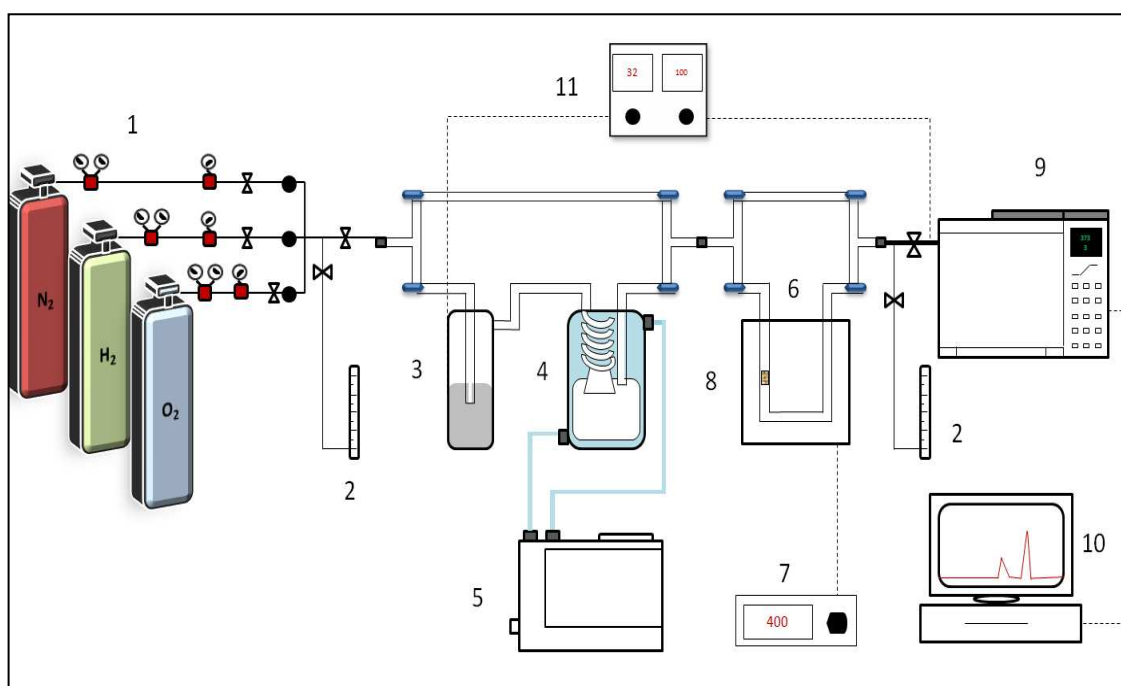


Figura 3.1-Fluxograma da instalação experimental. 1- Cilindros de Gases, 2- Medidores de vazão, 3- Borbulhador, 4- Condensador, 5- Banho termostático, 6- Sistema Reator- Forno, 7- Controlador da temperatura do forno, 8- leito de catalisador, 9- cromatógrafo a gás, 10- Microcomputador, 11- Controlador da temperatura do borbulhador e do aquecimento da linha de reação.

O sistema de alimentação de gases foi constituído por 3 cilindros de gases correspondentes ao hidrogênio, utilizado como gas redutor, oxigênio e nitrogênio, utilizado como gás de arraste, tubulações de cobre, reguladores de pressão, válvulas de esfera e válvulas micro volumétricas para a manipulação da vazão. Os

gases foram misturados segundo conveniência (O_2/N_2 ou H_2/N_2) e transportados mediante tubulação de cobre (1/8") através do sistema de saturação (O_2/N_2), para arrastar o etanol, ou diretamente até o reator (H_2/N_2), para o pré-tratamento do catalisador.

O sistema de saturação foi utilizado para introduzir o etanol no sistema reacional mediante o contato com um gás de arraste e o controle da sua pressão de vapor. Fazem parte deste sistema um borbulhador e um condensador construídos em boro silicato. A mistura O_2/N_2 fluiu através do borbulhador arrastando o etanol até o condensador, onde era saturado à pressão parcial desejada, calibrada previamente por cromatografia (Apêndice B) utilizando como valores de partida as pressões de vapor estimadas pela equação de *Antoine* (Equação 3.3). A temperatura do borbulhador foi ajustada mediante cabos resistivos acoplados a um sistema de controle eletrônico com leitura de termopar. A temperatura do condensador foi controlada mediante um banho termostatzado. O sistema de saturação possuía um by-pass que permitiu a alimentação direta do gás redutor ao reator.

$$\log_{10}(P(mm\ Hg)) = A - \left(\frac{B}{T(^{\circ}C) + C} \right) \quad (3.3)$$

Os valores dos parâmetros da equação de Antoine para o etanol são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Parâmetros da Equação de Antoine para o etanol (NIST)

Temperatura (K)	A	B	C
273-351,70	5,37229	1670,409	-40,191

O reator utilizado nos testes catalíticos foi construído em boro silicato, possuía 12 mm de diâmetro interno e um leito fixo de vidro poroso em sua base (Figura 3.2). No centro do reator um tubo de vidro era introduzido em cada teste para facilitar a entrada de um termopar até a altura do leito catalítico, e obter assim um valor de temperatura de reação mais exato e maior precisão no controle da temperatura do forno. O sistema de reação possui um *by-pass* que permite o transporte dos reagentes diretamente ao sistema de detecção analítico para as análises dos brancos.

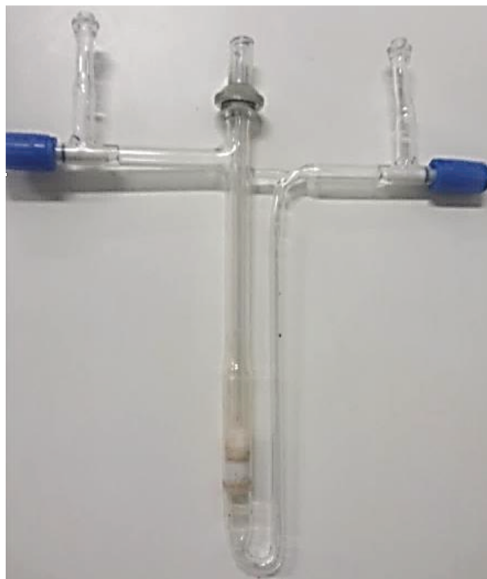


Figura 3.2 - Reator de borosilicato usado nos testes catalíticos.

3.3.2. Montagem e pré-tratamento do leito catalítico

Para o empacotamento do leito catalítico foi depositada lã de quartzo acima da camada de vidro poroso seguida pela quantidade de massa do catalisador a ser utilizada, e por mais uma camada de lã de quartzo. Antes dos testes catalíticos, os catalisadores foram pré-tratados a 300 °C, durante 1 hora, sob um fluxo de 30 ml min⁻¹ da mistura 5%H₂/N₂ para remover a umidade adsorvida e reduzir novamente as partículas de prata que possam ter sido oxidadas. O aquecimento até a temperatura de redução foi realizado sob fluxo de N₂ a 10 °C min⁻¹. Após a redução o fluxo de H₂ foi interrompido e o reator resfriado até a temperatura inicial da reação sob fluxo de N₂.

3.3.3. Identificação e quantificação dos reagentes e produtos

Os efluentes do reator foram analisados por cromatografia gasosa em um CG 7890 (Agilent Technologies) utilizando detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização de chama (FID), configurados em série.

3.3.4. Processamento dos resultados

Após a identificação dos produtos no CG/FID-TCD, as áreas dos picos foram convertidas em mols utilizando curvas de calibração obtidas mediante análise cromatográfica de amostras padrões, preparadas com diferentes concentrações. As

conversões do etanol e oxigênio foram calculadas segundo as Equações 3.4 e 3.5, respectivamente, e as seletividades e rendimentos de cada produto foram calculadas conforme as Equações 3.6 e 3.7.

$$X_A = \frac{n_{A0} - n_A}{n_{A0}} \times 100 \quad (3.4)$$

$$X_B = \frac{n_{B0} - n_B}{n_{B0}} \times 100 \quad (3.5)$$

$$S_i = \frac{n_i}{n_T} \times 100 \quad (3.6)$$

$$Y_i = \frac{n_i}{n_{A0}} \quad (3.7)$$

onde X_A e X_B são a conversão do etanol e do oxigênio, respectivamente, S_i e Y_i são a seletividade global e o rendimento do produto i , n_i é a quantidade de mols de carbono obtidas no produto i , n_T é a quantidade de mols de carbono produzidas, n_{A0} é o total de mols de carbono alimentado, n_A são os mols de carbono alimentado que não reagiu, n_{B0} é a quantidade de mols de oxigênio alimentado e n_B é a quantidade de mols de oxigênio que não reagiu.

A taxa de reação ($-r_A$) e a taxa de giro (TOR) do etanol foram calculadas conforme as Equações 3.8 e 3.9, respetivamente.

$$-r_A = \frac{F_{A0} \times X_A}{W} \quad (3.8)$$

$$TOR = \frac{-r_A \times M_{Ag}}{D \times \frac{\%Ag}{100}} \quad (3.9)$$

Onde X_A é a conversão do etanol, F_{A0} é o fluxo molar de etanol alimentado (mol s^{-1}), W é massa do catalisador (g), e M_{Ag} , D e $\%Ag$ são a massa molar (g mol^{-1}), dispersão e teor mássico de prata no catalisador.

3.3.5. Testes catalíticos para determinação do efeito do teor de prata e das condições de operação na conversão do etanol

Os primeiros testes catalíticos foram realizados para determinar a influência do teor de prata, temperatura de reação, massa de catalisador e razão etanol/O₂ na conversão do etanol e do oxigênio e a seletividade e rendimento dos produtos. Nestes testes a temperatura de reação foi aumentada até o seu próximo valor a uma taxa de 2°C min⁻¹. As condições operacionais utilizadas nestas reações são listadas na Tabela 3.2. Adicionalmente, foram realizados testes catalíticos no suporte puro, com e sem oxigênio, para avaliar a influência da alumina na oxidação do etanol, e usando o catalisador 3%Ag/Al₂O₃ sem oxigênio, para avaliar a atividade catalítica dos catalisadores de prata na ausência de oxigênio. A pressão total no sistema reacional foi considerada igual à pressão atmosférica.

Tabela 3.2. Condições de reação utilizadas para avaliar o efeito do teor metálico, e dos parâmetros de reação na conversão do etanol.

<i>Variável</i>	<i>Valor</i>
Pressão parcial do etanol (Pa)	5490
Razão molar etanol/O ₂	0,6 e 0,2
Massa de catalisador (mg)	25
Tempo de contato (g _{cat} h mol _{EtOH} ⁻¹)	4,97
Temperatura de reação (°C)	150-250

A informação obtida nestes testes foi usada também para avaliar a existência de limitações de transferência de massa externa ou interna no leito catalítico nas condições de reação utilizadas. Como critério de avaliação da transferência de massa externa calculou-se a diferença percentual entre a concentração do etanol no seio do fluido ($C_{A,b}$) e na superfície do catalisador ($C_{A,s}$), a qual foi calculada conforme a Equação 3.10. Para avaliação da transferência de massa interna calculou-se o coeficiente de Weisz–Prater (Equação 3.11), o qual deve ser menor que 1 em sistemas de reação heterogêneos sem limitações de transferência de massa interna (Fogler, 2012). Uma explicação mais detalhada deste cálculo é apresentada no Apêndice A.

$$C_{AS} = C_{Ab} - \frac{(-r_A)}{k_m a_m} \quad (3.10)$$

$$C_{WP} = r_p^2 \times \frac{\rho_p(-r_A)}{D_e C_{AS}} \quad (3.11)$$

Adicionalmente, uma série de testes catalíticos foi realizada em função da massa de catalisador para analisar a influência desta variável nas limitações de transferência de massa no leito catalítico nas temperaturas selecionadas para determinação da cinética da reação. Estes testes foram realizados durante 10 horas a temperatura constante para avaliar a atividade dos catalisadores ao longo do tempo (Tabela 3.3.).

Tabela 3.3. Condições de reação utilizadas para avaliar a influência da massa de catalisador na transferência de massa no leito catalítico e na taxa de reação.

<i>Variável</i>	<i>Valor</i>
Pressão parcial do etanol (Pa)	8000
Razão molar etanol/O ₂	0,6
Massa de catalisador (mg)	25; 50; 100 e 200
Tempo de contato, W/F _{EtOH} (g _{cat} h mol _{EtOH} ⁻¹)	3,31; 6,62; 13,24 e 26,48
Temperatura de reação (°C)	150 e 170

3.3.6 Testes catalíticos para o estudo cinético

3.3.6.1. Levantamento experimental da cinética da oxidação seletiva do etanol a acetaldeído a 150 °C e 170 °C

O levantamento da cinética experimental da reação de oxidação seletiva do etanol a acetaldeído foi realizado utilizando o método do reator diferencial para o catalisador 3%Ag/Al₂O₃ a 150 °C e 170 °C, modificando a pressão parcial de alimentação do etanol e do oxigênio. Para o cálculo da conversão do etanol, em cada condição de reação, foi utilizado o valor médio de mols não reagidas de etanol (n_A) obtido de 11 pontos tomados a partir das 4 horas de reação. Foram utilizados modelos de lei de potência e do tipo Langmuir-Hinshelwood para ajustar os valores

de taxa de reação calculados. Os ajustes foram realizados mediante regressões não lineares utilizando o software LAB Fit V 7.2.49.

3.3.6.2. Determinação da energia de ativação

Para a determinação da energia de ativação foram realizados testes catalíticos usando 25 mg do catalisador 3%Ag/Al₂O₃ e temperaturas entre os 120 °C aos 210 °C. A pressão parcial de etanol e a razão molar etanol/O₂ foram aproximadamente 7070 Pa e 0,6. Nestes testes o tempo de reação foi de 10 horas e a temperatura foi mantida constante. Novamente, o cálculo da conversão do etanol foi realizado com o valor médio de mols não reagidas de etanol (n_A) obtido de 11 pontos tomados a partir das 4 horas de reação. A taxa de reação foi calculada e utilizada na equação de Arrhenius (Equação 3.12), cuja linearização permite a estimativa da energia de ativação e do fator pré-exponencial.

$$k = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (3.12)$$

Onde k é a constante da taxa, A é o fator pré-exponencial, 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 de reação (K).

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentadas inicialmente as propriedades estruturais e químicas dos catalisadores estimadas mediante as caracterizações enunciadas no capítulo anterior. Em seguida, apresenta-se o comportamento catalítico dos catalisadores de prata suportada em alumina na oxidação seletiva do etanol a várias condições de reação e, por último, são apresentados os parâmetros cinéticos e a lei de velocidade de reação da oxidação parcial do etanol a acetaldeído a 150 e 170 °C.

4.1. Propriedades estruturais e químicas dos catalisadores de prata suportada em alumina

Conforme os difratogramas de raios X (Figura 4.1), os catalisadores 0,5%Ag/Al₂O₃, 1%Ag/Al₂O₃, 2%Ag/Al₂O₃ e 3%Ag/Al₂O₃ apresentaram unicamente os picos correspondentes à fase gamma da alumina (γ -Al₂O₃), sendo estes os correspondentes aos ângulos de difração 36,6°, 39,12°, 45,92° e 66,0° na escala 2 θ do ângulo de Bragg. Isto pode ser corroborado com o estandar do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*, ficha catalográfica 10-0425. As partículas de prata não foram detectadas em catalisadores com teor de prata abaixo de 5 % m/m devido possivelmente a sua alta dispersão e à quantidade de metal depositada no suporte encontrar-se abaixo do limite de detecção do equipamento. O catalisador 5%Ag/Al₂O₃ apresentou um pequeno pico em 2 θ igual a 38°, correspondente à fase metálica da prata. Os catalisadores 7%Ag/Al₂O₃ e 10%Ag/Al₂O₃ apresentaram este pico com maior intensidade e picos em 2 θ igual a 44°, 65° e 78°, correspondentes também à fase metálica da prata. Este resultado indica que a adição das diversas quantidades de prata ao suporte gamma alumina, assim como as condições utilizadas nas etapas de síntese, não influenciaram nas propriedades estruturais do suporte. Os picos em 2 θ igual a 38° e 44° também foram reportados para catalisadores 13,16%Ag/Al₂O₃, 14,9%Ag/Al₂O₃, 14,71%Ag/SiO₂ e 17,16%Ag/SrTiO₃ no trabalho de Chongterdtoonskul *et al.*, (2012). Não foram observados picos correspondentes ao óxido de prata (Ag₂O) em nenhuma das amostras.

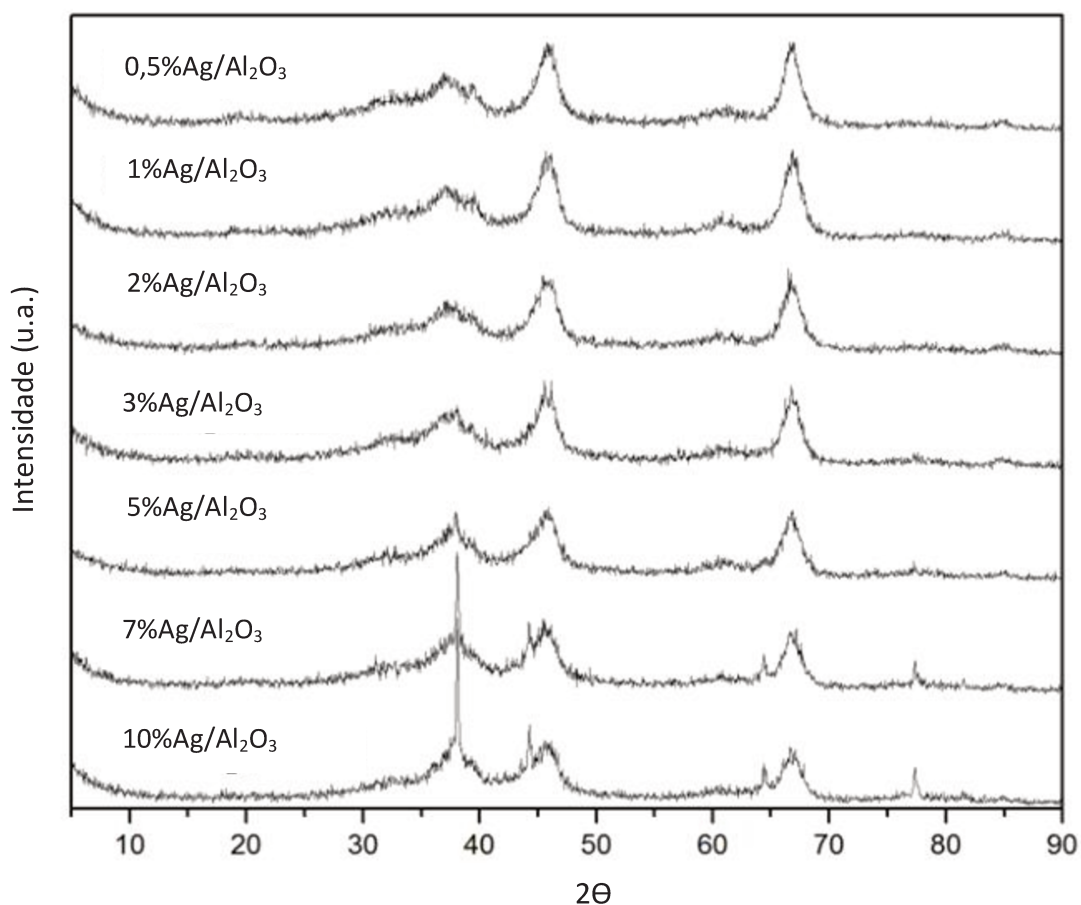


Figura 4.1- Difratomogramas de raios x dos catalisadores Ag/ Al_2O_3 .

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos catalisadores e do suporte mostraram um comportamento tipo IV (Figura 4.2A), característico de materiais mesoporosos (diâmetro de poro entre 2 e 50 nm). Os catalisadores apresentaram uma distribuição do diâmetro de poros estreita (Figura 4.2B), sendo seu valor máximo gradualmente deslocado de 11 a 9 nm, com o incremento no teor de prata depositado na alumina.

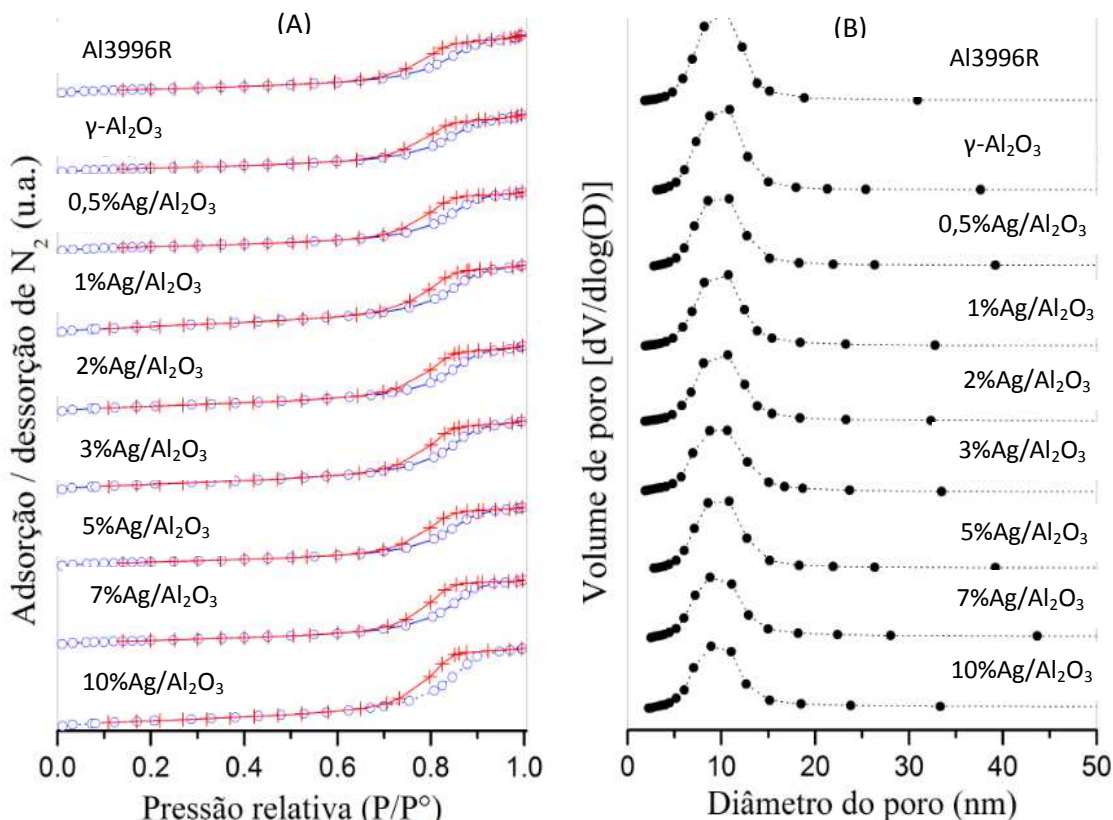


Figura 4.2- Isothermas de adsorção-dessorção (A) e distribuição do diâmetro de poro (B) dos catalisadores Ag/Al₂O₃ e da alumina.

As áreas superficiais dos catalisadores de prata e do material de suporte apresentaram valores próximos a 170 m² g⁻¹ (Tabela 4.1). A adição dos diversos teores de prata provocou uma redução inferior a 7% na área superficial do suporte. A área superficial da alumina aumentou 7,9% após o pré-tratamento. O volume total de poros em todas as amostras mostrou-se formado completamente por mesoporos, com diâmetros de 9 nm, aproximadamente.

Tabela 4.1. Propriedades texturais do suporte γ -Al₂O₃ e dos catalisadores Ag/Al₂O₃.

<i>Sólido</i>	<i>Área superficial BET (m² g⁻¹)</i>	<i>Volume de poros (cm³ g⁻¹)</i>	<i>Dp^a (nm)</i>
AL3996R	163	0,62	8,48
γ -Al ₂ O ₃	176	0,54	9,05
0,5%Ag/Al ₂ O ₃	178	0,48	9,15
1%Ag/Al ₂ O ₃	164	0,55	8,41
2%Ag/Al ₂ O ₃	175	0,48	9,22
3%Ag/Al ₂ O ₃	175	0,49	9,07
5%Ag/Al ₂ O ₃	169	0,49	9,04
7%Ag/Al ₂ O ₃	165	0,47	9,03
10%Ag/Al ₂ O ₃	169	0,47	8,99

^aDiâmetro médio do poro (dessorção método BJH)

As densidades do suporte e do catalisador 3%Ag/Al₂O₃ obtidas mediante picnometria de hélio foram de 3,2565 e 3,1484 g cm⁻³. Este último valor foi utilizado nos cálculos que permitiram avaliar a transferência de massa no leito catalítico.

A estrutura amorfa característica das aluminas foi observada em todos os catalisadores (Figura 4.3).

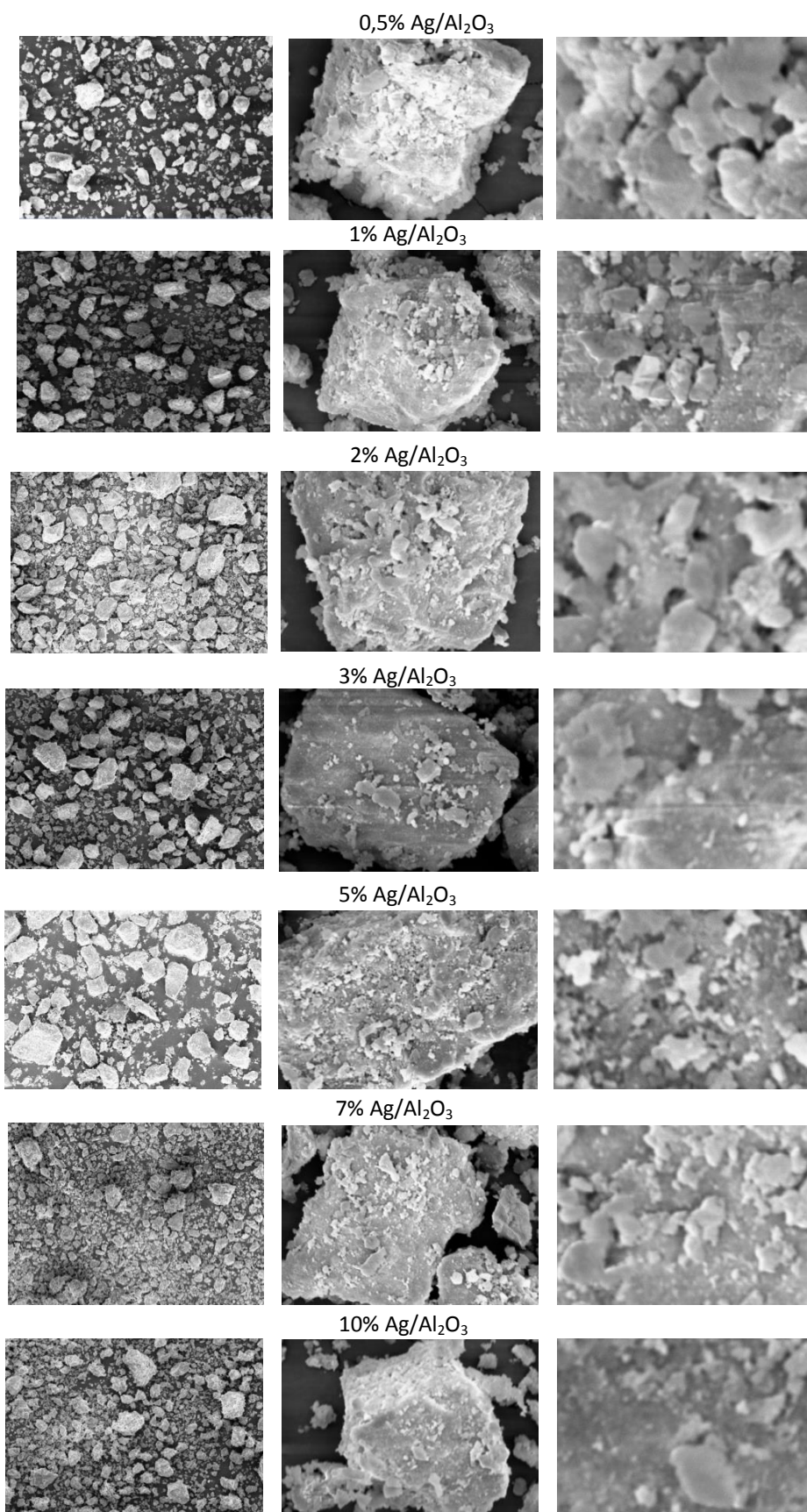


Figura 4.3 - Micrografias eletrônicas dos catalisadores Ag/Al₂O₃ aumentadas 500, 2000 e 5000X (da esquerda para a direita).

Os teores de prata estimados mediante as análises EDS confirmaram a correta impregnação das diversas quantidades de prata no material de suporte. (Tabela 4.2). A alumina permitiu a incorporação das diversas quantidades de prata na sua superfície mantendo o diâmetro das partículas depositadas entre 3,6 e 9,5 nm com dispersão entre 23 e 13%. Os tamanhos de partícula obtidos são menores que os reportados por Zhang *et al.*, (2009) para catalisadores Ag/Al₂O₃ preparados mediante impregnação por umidade incipiente e sol-gel (14 e 21 nm), o qual pode ser atribuído ao longo período de agitação e excesso de solvente utilizados neste trabalho. Esses resultados indicam que o método utilizado na síntese dos catalisadores favoreceu a distribuição homogênea das partículas de prata no suporte evitando a sua aglomeração e o entupimento dos poros.

Tabela 4.2. Propriedades das partículas de prata nos catalisadores Ag/Al₂O₃.

<i>Catalisador</i>	<i>Teor de prata SEM/EDS (% elementar)</i>	<i>Diâmetro de partícula metálica (nm)</i>	<i>Dispersão (%)</i>
0,5%Ag/Al ₂ O ₃	0,73	3,6	23
1%Ag/Al ₂ O ₃	1,23	4,4	22
2%Ag/Al ₂ O ₃	2,23	5,6	20
3%Ag/Al ₂ O ₃	3,15	6,0	19
5%Ag/Al ₂ O ₃	5,53	7,1	16
7%Ag/Al ₂ O ₃	6,78	8,3	14,2
10%Ag/Al ₂ O ₃	9,20	9,5	13,5

Mediante a análise ICP-OES foi estimado um teor metálico de 2,56% m/m para o catalisador 3%Ag/Al₂O₃. O teor de prata estimado mediante a técnica ICP-OES foi utilizado para o cálculo da taxa de giro (TOR).

Os catalisadores com teor nominal de prata inferior a 2% m/m não apresentaram nenhum pico nas análises de redução a temperatura programada (Figura 4.4), indicando a ausência de óxidos de prata nesses catalisadores. O catalisador 2% Ag/Al₂O₃ apresentou um pequeno pico a 180 °C. A concentração de H₂ consumindo aumentou nos catalisadores 3%Ag/Al₂O₃ e 5%Ag/Al₂O₃, apresentando seu ponto máximo a 155 e 160 °C, respectivamente. Os catalisadores 7%Ag/Al₂O₃ e 10%Ag/Al₂O₃ apresentaram dois picos, correspondentes à redução de

dois óxidos de prata diferentes, sendo a menor temperatura correspondente à redução do óxido AgO, e a maior temperatura à redução do óxido Ag₂O (Nagy *et al*, 1999). As temperaturas de redução foram a 140 e 170 °C para o catalisador 7%Ag/Al₂O₃, e 130 e 175 °C para o catalisador 10%Ag/Al₂O₃. Observa-se então que o pico de redução ocorre em uma temperatura cada vez menor a medida que o teor de prata no catalisador aumenta (assim como o diâmetro médio das partículas). Isso sugere que a prata tem uma interação maior com a alumina gama quanto menor o tamanho das suas partículas. A presença dos óxidos de prata comprova a necessidade do pré-tratamento dos catalisadores em ambiente redutor para a obtenção de partículas de prata no estado de oxidação Ag⁰ antes da realização dos testes catalíticos.

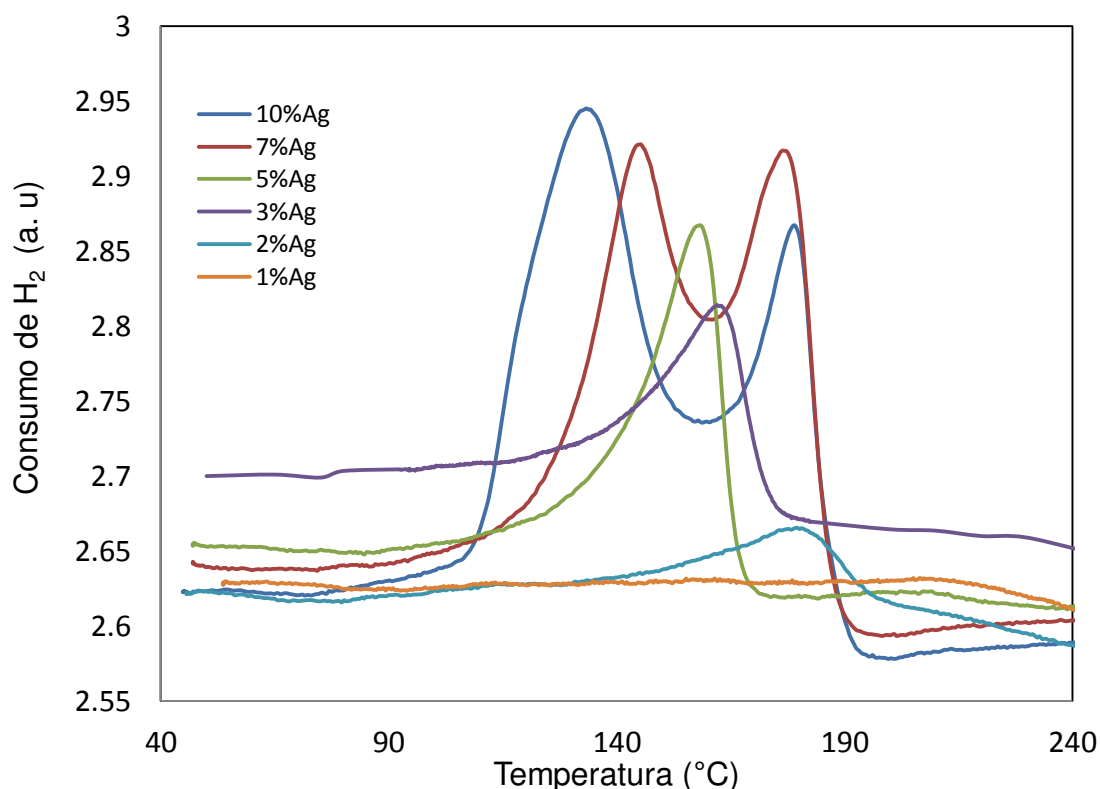


Figura 4.4- Temperatura de redução dos catalisadores de prata.

4.2. Efeito do teor de prata, das condições de reação e do material de suporte na oxidação do etanol.

Os principais produtos da oxidação do etanol nos catalisadores Ag/Al₂O₃ foram o acetaldeído e o dióxido de carbono. Dietil éter, etileno, metanol e ácido

acético também foram produzidos. Outros produtos convencionais da oxidação do etanol tais como o monóxido de carbono e o hidrogênio não foram produzidos nas condições de reação utilizadas neste trabalho.

Nos testes catalíticos a conversão de etanol aumentou significativamente com o aumento da temperatura de reação e do teor de prata nos catalisadores, conforme mostrado na Figura 4.5. Para os catalisadores com teor de prata superior a 2% m/m, este aumento de conversão foi mais notório a temperaturas acima dos 170 °C, possivelmente devido a maior presença de sítios básicos originados pela adsorção do oxigênio na prata.

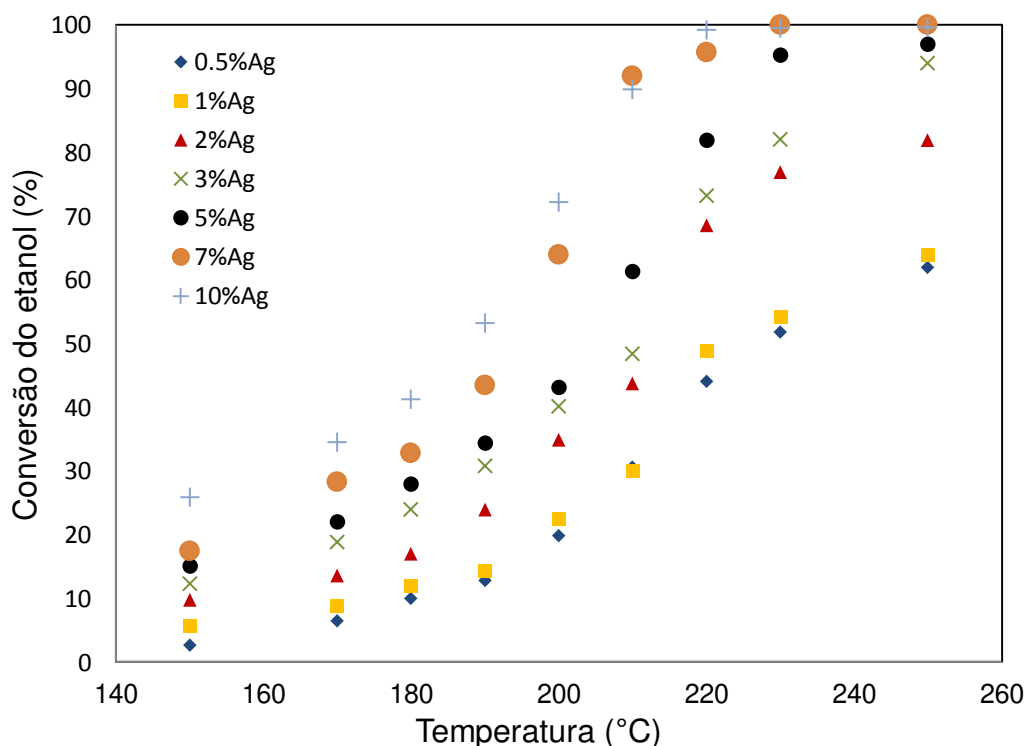


Figura 4.5 - Conversão do etanol em função do teor de prata e da temperatura de reação para a razão molar etanol/O₂ de 0,6.

A conversão do oxigênio utilizando o catalisador 0,5%Ag/Al₂O₃ teve um aumento moderado com o aumento da temperatura de reação, enquanto para os catalisadores com teor de prata acima de 2% m/m mostrou um maior incremento acima dos 170°C conforme apresentado na Figura 4.6. O oxigênio atingiu aproximadamente o 100% de conversão nos catalisadores 7%Ag/Al₂O₃ e 10%Ag/Al₂O₃ a partir dos 210 °C

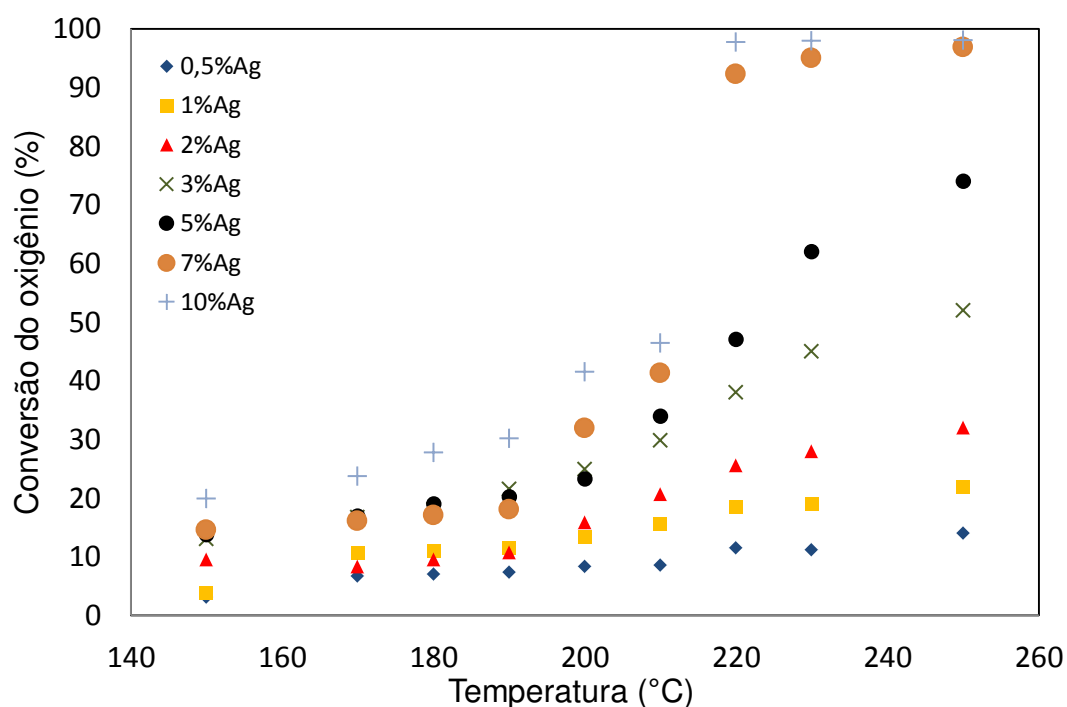


Figura 4.6 - Conversão do oxigênio em função do teor de prata e da temperatura de reação para a razão molar etanol/O₂ de 0,6.

A seletividade dos produtos na oxidação do etanol nos catalisadores Ag/Al₂O₃ foi altamente influenciada pelo teor de prata e pela temperatura de reação, conforme mostrado na Figura 4.7. Para temperaturas de reação entre 150 e 200 °C a seletividade a acetaldeído apresentou valores acima de 95% utilizando catalisadores com teor de prata acima de 2% m/m. Observou-se também a produção de CO₂ a partir dos 200 °C utilizando os catalisadores 7 %Ag/Al₂O₃ e 10%Ag/Al₂O₃, 210 °C utilizando os catalisadores 2%Ag/Al₂O₃, 3%Ag/Al₂O₃ e 5%Ag/Al₂O₃, e 220 °C utilizando o catalisador 1%Ag/Al₂O₃. Este resultado indica que para maiores teores de prata no catalisador, menores temperaturas de reação são necessárias para o desenvolvimento da oxidação total do etanol. O etileno não foi produzido utilizando catalisadores com teores de prata a partir do 2% m/m.

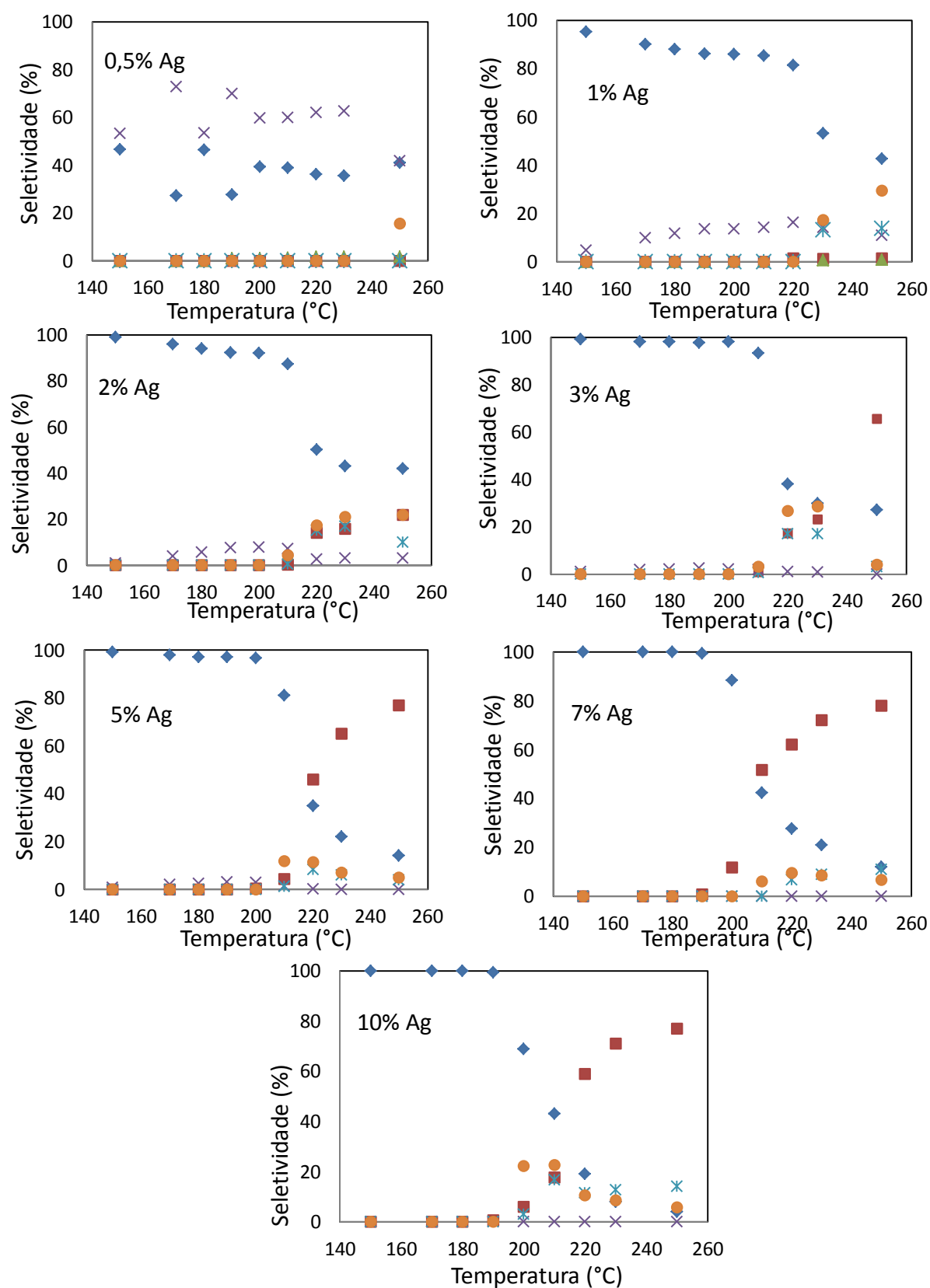


Figura 4.7 - Seletividade a acetaldeído (◆), dietil éter (×), dióxido de carbono (■), etileno (▲), metanol (✱) e ácido acético (●) em função do teor de prata e da temperatura para a razão molar etanol/O₂ de 0,6.

No entanto, em toda a faixa de temperatura, foi produzido dietil éter com seletividades entre 52 e 72% utilizando o catalisador 0,5%Ag/Al₂O₃ e entre 5 e 17% utilizando o catalisador 1%Ag/Al₂O₃. Também, uma baixa seletividade a etileno ($\approx 1\%$) foi observada para os catalisadores 0,5%Ag/Al₂O₃ e 1%Ag/Al₂O₃ acima dos 210 °C, como resultado da mudança de seletividade de dietil éter a etileno na reação de desidratação de etanol catalisada em sítios ácidos [Varisly *et al.*, 2007]. A produção de dietil éter nestes catalisadores é atribuída ao baixo teor de prata e ao efeito catalítico da alumina. Por último, também foram produzidos metanol e ácido acético com seletividades entre 5 e 25% dependendo do teor de prata e da temperatura. Estes produtos foram obtidos a partir dos 200 °C utilizando os catalisadores com teor de prata de 2 a 10% m/m, a partir dos 220 °C utilizando o catalisador 1%Ag/Al₂O₃ e a partir dos 230°C utilizando o catalisador 0,5%Ag/Al₂O₃.

Com a diminuição da razão molar etanol/O₂ de 0,6 para 0,2 obteve-se um aumento significativo na conversão de etanol nos catalisadores com teor de prata acima de 2% m/m (Figura 4.8). Inclusive, nesta temperatura obteve-se um aumento de até 50% na conversão do etanol utilizando o catalisador 10%Ag/Al₂O₃. A maior concentração de oxigênio no meio reacional permitiu que o etanol fosse completamente convertido a 200, 220 e 230 °C utilizando os catalisadores 10%Ag/Al₂O₃, 7%Ag/Al₂O₃ e 5%Ag/Al₂O₃. No entanto, o valor máximo de conversão de etanol utilizando os catalisadores 0,5%Ag/Al₂O₃ e 1%Ag/Al₂O₃ foi novamente de 65%, indicando que a maior alimentação de oxigênio na reação não influenciou a conversão de etanol em catalisadores com baixos teores de prata, em cuja superfície que não são formados os sítios básicos suficientes para direcionar as reações de oxidação.

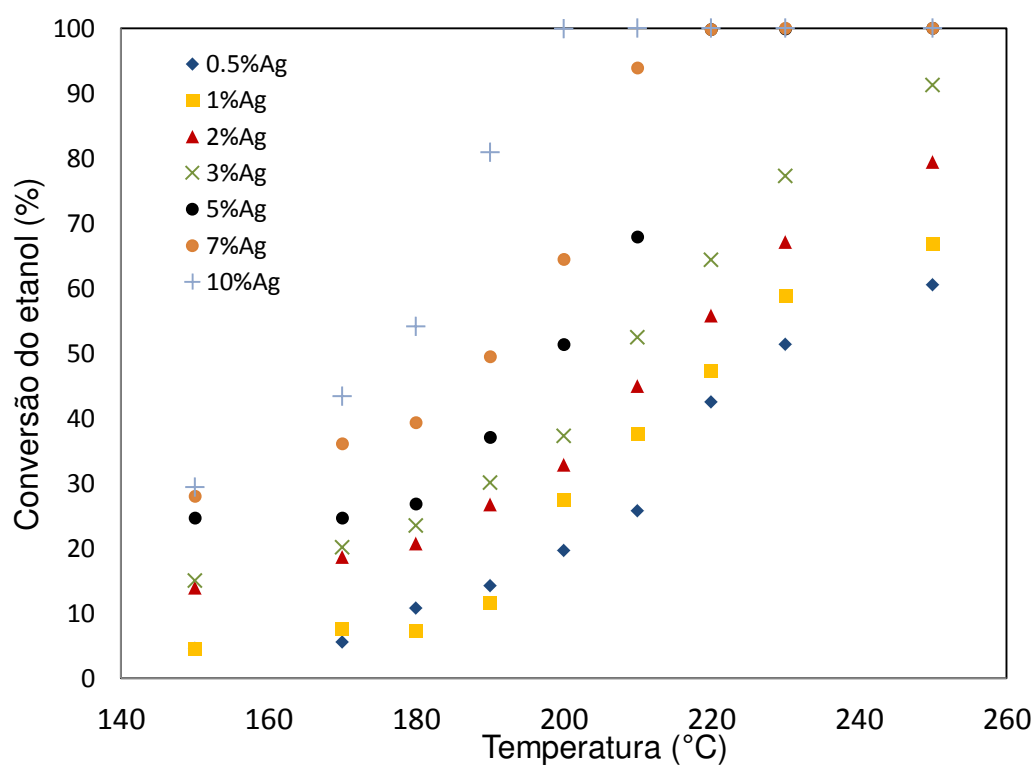


Figura 4.8 - Conversão do etanol em função do teor de prata e da temperatura de reação para a razão molar etanol/O₂ de 0,2.

A conversão do oxigênio atingiu um valor máximo de 70% a partir dos 220 °C utilizando o catalisador 10%Ag/Al₂O₃, devido a sua alimentação em excesso com relação à sua oxidação total a CO₂ (Figura 4.9).

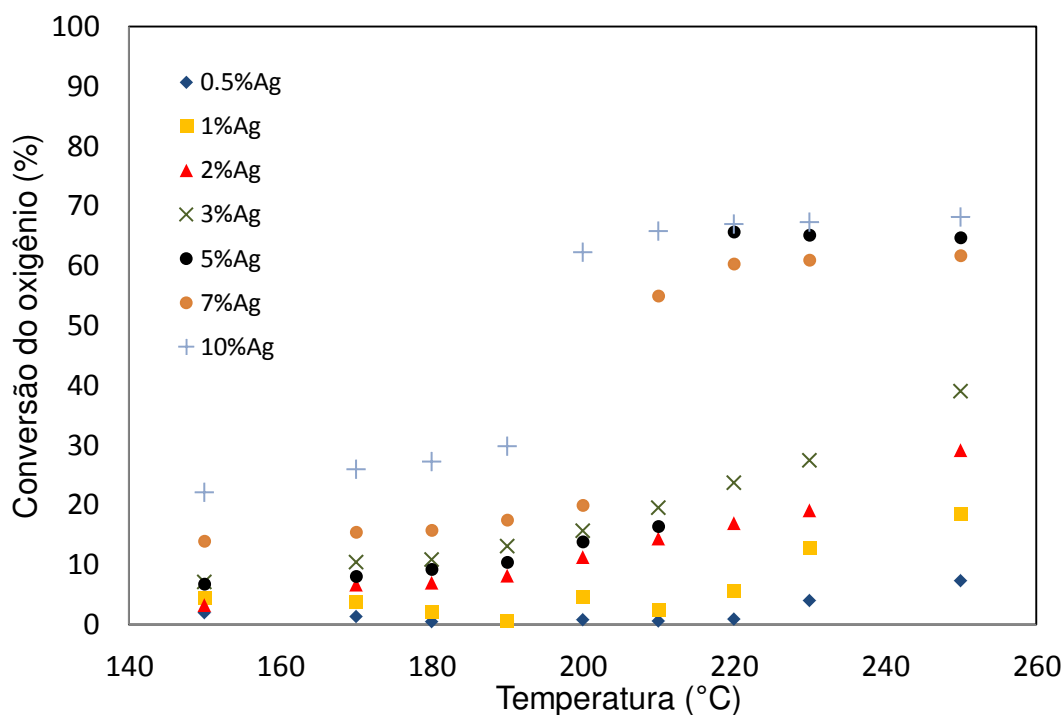


Figura 4.9 - Conversão do oxigênio em função do teor de prata e da temperatura de reação para a razão molar etanol/O₂ de 0,2.

A diminuição da razão molar etanol/O₂ favoreceu a formação de CO₂ nos catalisadores com teor de prata acima de 2% m/m (Figura 4.10). A produção de ácido acético e metanol foi eliminada acima dos 210 °C utilizando os catalisadores 5%Ag/Al₂O₃, 7%Ag/Al₂O₃ e 10%Ag/Al₂O₃. Utilizando os catalisadores 2%Ag/Al₂O₃ e 3%Ag/Al₂O₃ obteve-se uma mudança gradual na seletividade de acetaldeído a ácido acético e CO₂ a partir dos 210 °C. A seletividade a acetaldeído utilizando o catalisador 3%Ag/Al₂O₃ manteve-se acima dos 95% até os 200 °C, enquanto que utilizando o catalisador 2%Ag/Al₂O₃ a seletividade a acetaldeído foi de 92,5% a 200 °C. A seletividade aos diversos produtos não foi afetada pela mudança na razão molar etanol/O₂ utilizando os catalisadores 0,5%Ag/Al₂O₃ e 1%Ag/Al₂O₃.

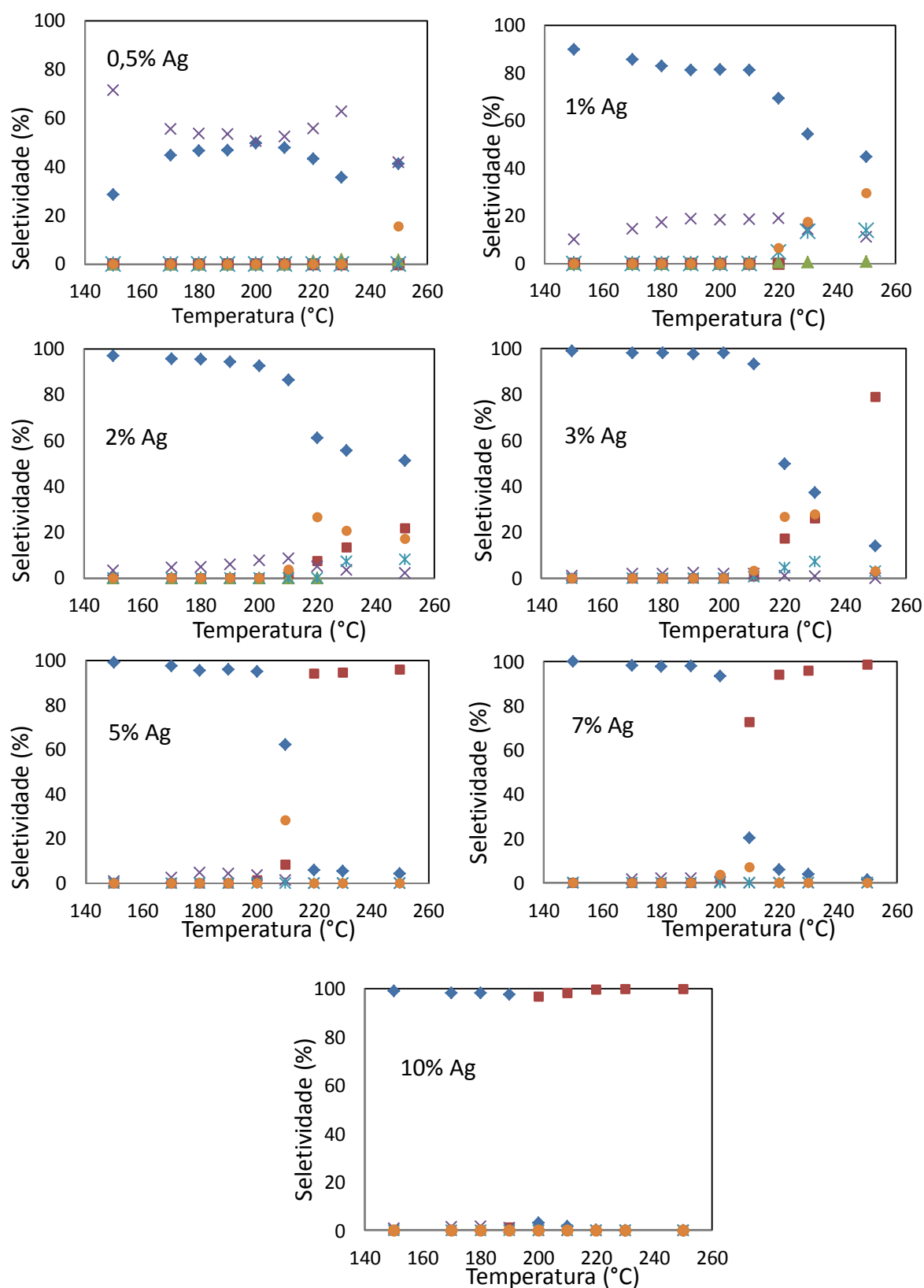


Figura 4.10 – Seletividade a acetaldeído (◆), dietil éter (×), dióxido de carbono (■), etileno (▲), metanol (✱) e ácido acético (●) em função do teor de prata e da temperatura para a razão molar etanol/O₂ de 0,2.

O maior rendimento a acetaldeído, calculado em base aos mols de etanol alimentados, foi de 79% e foi obtido a 190 °C utilizando o catalisador 10%Ag/Al₂O₃ e razão molar etanol/O₂ igual a 0,2. Este rendimento foi favorecido pelo aumento da temperatura de reação, do teor de prata no catalisador e da concentração de oxigênio no leito catalítico (Figuras 4.11 e 4.12). O rendimento do acetaldeído atinge um valor máximo a 190, 200 e 210 °C utilizando os catalisadores 10%Ag/Al₂O₃, 7%Ag/Al₂O₃ e 5%Ag/Al₂O₃ para ambas razões molares de etanol/O₂ devido à aparição de reações em série e paralelo que conduzem à formação de dióxido de carbono e ácido acético. Esses resultados indicam que teores de prata superiores a 2% m/m em catalisadores Ag/Al₂O₃ favorecem a produção do acetaldeído até uma temperatura limite, a qual diminui com o aumento do teor de prata. Também, é possível observar que existe uma quantidade ótima de oxigênio em excesso que permite aumentar o rendimento do acetaldeído.

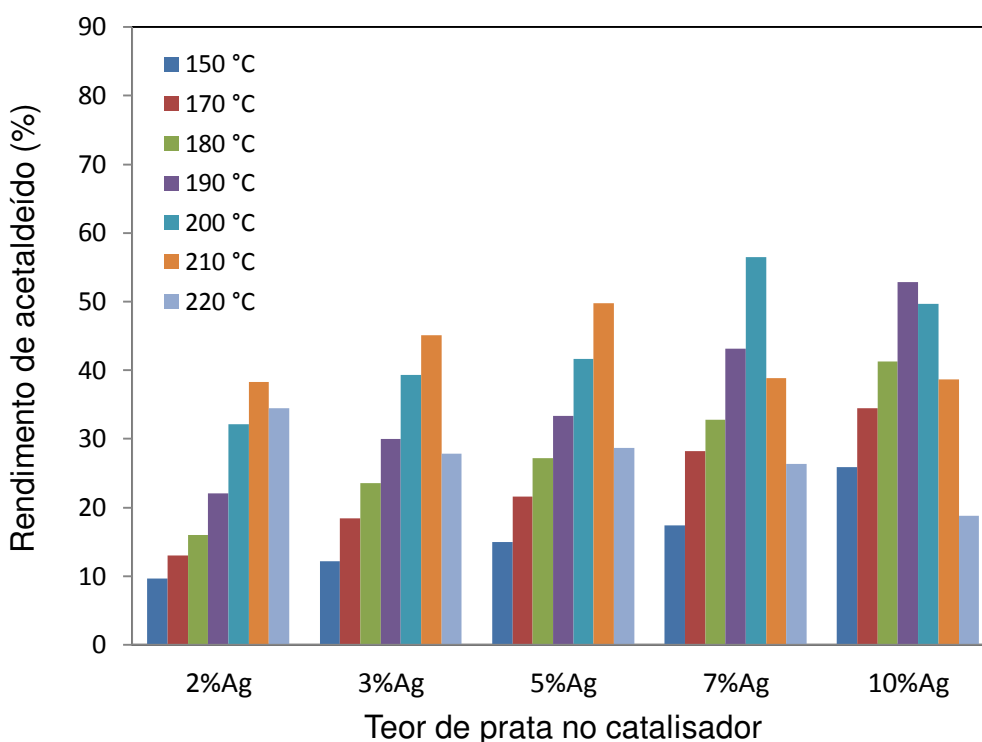


Figura 4.11 - Rendimento da produção de acetaldeído em função do teor de prata e da temperatura de reação com razão molar de etanol/O₂ igual a 0,6.

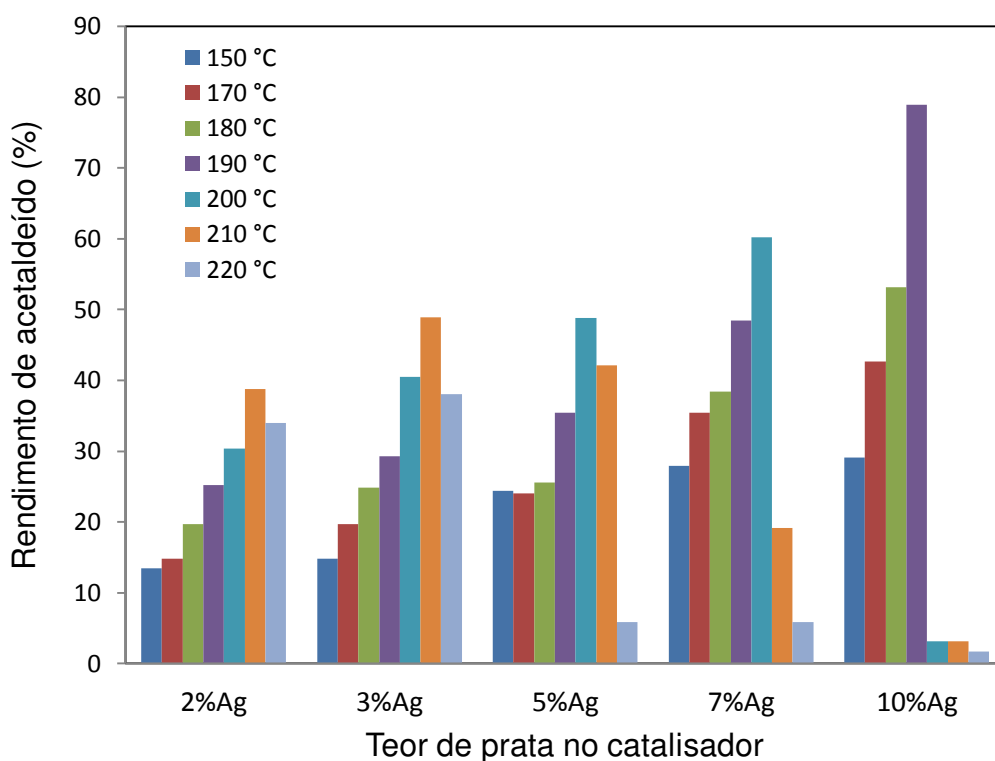


Figura 4.12 - Rendimento da produção de acetaldeído em função do teor de prata e da temperatura de reação com razão molar de etanol/O₂ de 0,2.

A conversão do etanol na ausência de oxigênio utilizando o catalisador 3%Ag/Al₂O₃ teve valores similares aos obtidos nos testes catalíticos utilizando o suporte γ -Al₂O₃, com e sem oxigênio. Nestas reações não foram obtidos produtos da oxidação parcial ou total do etanol. Abaixo de 200 °C o único produto foi o dietil-éter. Acima dessa temperatura observou-se um aumento na seletividade de etileno. Estes resultados indicaram que, na ausência do oxigênio, a prata não é ativa para a oxidação seletiva do etanol, devido possivelmente ao efeito redutor do etanol que impede a formação de óxidos superficiais nas partículas de prata e mantém o seu estado metálico reduzido.

4.3. Avaliação da transferência de massa no leito catalítico

Os valores de taxa de reação obtidos nos primeiros testes catalíticos permitiram avaliar a concentração de etanol na superfície do catalisador e o coeficiente e Weisz-Prater. Os resultados destas avaliações mostraram que, nas condições de reação utilizadas, não houve limitações de transferência de massa externa ou interna utilizando o catalisador 2,56%Ag/Al₂O₃ (Tabela 4.3).

Tabela 4.3. Avaliação da transferência de massa em 25 mg de catalisador 2,56%Ag/Al₂O₃.

Razão Etanol/O ₂	Temperatura (°C)	$-r_{EtOH}$ (mol s ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	C_{As} (mol cm ⁻³)	$C_{Ab}-C_{As}$ (%)	C_{WP}
0.6	150	2,66E-06	2,39E-06	1,32E-02	0,050
	170	4,08E-06	2,28E-06	1,95E-02	0,077
	180	5,20E-06	2,23E-06	2,44E-02	0,100
	190	6,67E-06	2,18E-06	3,08E-02	0,129
	200	8,70E-06	2,13E-06	3,95E-02	0,170
0.2	150	1,84E-06	1,14E-06	1,92E-02	0,072
	170	2,47E-06	1,09E-06	2,48E-02	0,098
	180	3,12E-06	1,06E-06	3,08E-02	0,126
	190	3,68E-06	1,04E-06	3,57E-02	0,150
	200	5,07E-06	1,02E-06	4,83E-02	0,208

Similarmente, os cálculos da concentração de etanol na superfície e do coeficiente de Weisz-Prater indicaram que não existiram limitações de transferência de massa externa ou interna no leito catalítico, em função do aumento da massa de catalisador (Tabela 4.4).

Tabela 4.4. Avaliação da transferência de massa com o aumento de massa de catalisador 2,56%Ag/Al₂O₃ e razão molar etanol/O₂ igual a 0,6.

Temperatura (°C)	W/F_{EtOH} (g _{cat} h mol ⁻¹)	$-r_{EtOH}$ (mol s ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)	C_{As} (mol cm ⁻³)	$C_{Ab}-C_{As}$ (%)	C_{WP}
150	3,215	6,94E-06	2,39E-06	1,32E-02	0,050
	6,399	5,39E-06	2,28E-06	1,95E-02	0,077
	12,799	3,78E-06	2,23E-06	2,44E-02	0,100
	24,894	2,17E-06	2,18E-06	3,08E-02	0,129
170	3,385	1,18E-05	2,13E-06	3,95E-02	0,170
	6,957	9,90E-06	1,14E-06	1,92E-02	0,072
	13,112	5,66E-06	1,09E-06	2,48E-02	0,098
	26,223	3,18E-06	1,06E-06	3,08E-02	0,126

No entanto, observou-se que a conversão do etanol não aumentou proporcionalmente com o aumento da massa de catalisador utilizado (Figura 4.13), o qual indica que acima de 25 mg de catalisador o cálculo da taxa de reação não obedece à equação do reator diferencial. Devido a isto, unicamente a massa de 25

mg de catalisador será utilizada para o levantamento experimental da cinética da reação oxidação parcial do etanol a acetaldeído.

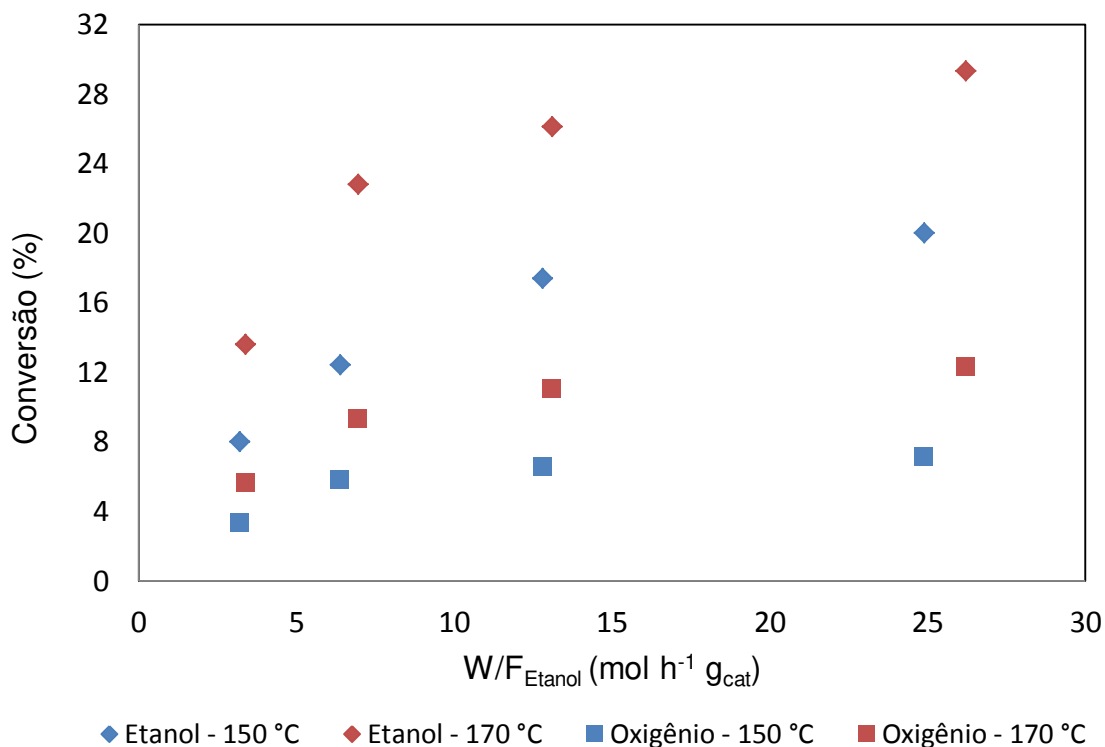


Figura 4.13 - Conversão do etanol e do oxigênio no catalisador 2,56%Ag/Al₂O₃ a 150 e 170 °C e razão molar Etanol/O₂ igual a 0,6 em função da massa de catalisador.

4.4. Estudo cinético da oxidação seletiva do etanol a acetaldeído a 150 °C e 170 °C

Os testes catalíticos realizados para os vários teores de prata e condições de reação indicaram que a oxidação do etanol é altamente seletiva a acetaldeído em catalisadores Ag/Al₂O₃ com teor nominal de prata a partir de 2% Ag m/m e até temperaturas abaixo dos 200°C. Consequentemente, para determinação da cinética experimental foi utilizado o catalisador 2,56%Ag/Al₂O₃ por possuir o teor de prata mínimo para alcançar seletividades de acetaldeído acima de 95 %. Para a análise cinética foram escolhidas a temperatura de quimisorção do oxigênio atômico na prata (170 °C) e uma temperatura menor que esta, visando manter a conversão do

etanol abaixo de 25% para todas as razões molares etanol/O₂ utilizadas e tempo espacial utilizado.

A conversão do etanol a 150 °C diminuiu com o aumento da sua pressão parcial (Figura 4.14), enquanto a conversão do oxigênio apresentou um valor máximo de aproximadamente 8% ao utilizar uma pressão parcial de etanol igual a 4141,7 Pa.

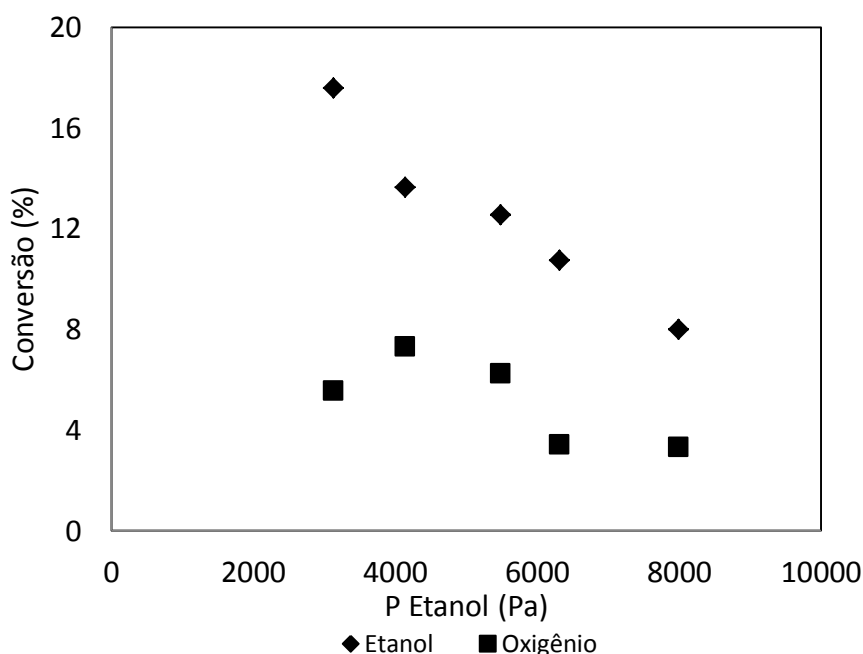


Figura 4.14 - Conversão do etanol e do oxigênio a 150 °C em função da pressão parcial do etanol.

No entanto, em função da pressão parcial do oxigênio, a conversão do etanol atingiu seus máximos valores a pressões de oxigênio entre 3500 e 5900 Pa (Figura 4.15), nas quais a razão molar etanol/O₂ apresenta valores entre 2,1 e 0,8, que são próximas ou inferiores à razão molar estequiométrica esta reação (etanol/O₂ = 2). A conversão do oxigênio em função da sua pressão parcial diminui a partir dos 3000 Pa e atingiu um valor mínimo a partir dos 5900 Pa. Esses resultados indicam que apesar da baixa concentração de oxigênio do meio reacional, é possível produzir acetaldeído nos catalisadores Ag/Al₂O₃; porém, isso ocorre possivelmente mediante a rota de desidrogenação, para a qual seria unicamente necessário alimentar oxigênio suficiente para manter a superfície da prata oxidada. Sendo assim, esta quantidade mínima de oxigênio dependeria da quantidade de sítios expostos de

prata no catalisador que a sua vez dependem do teor de prata e sua dispersão no suporte.

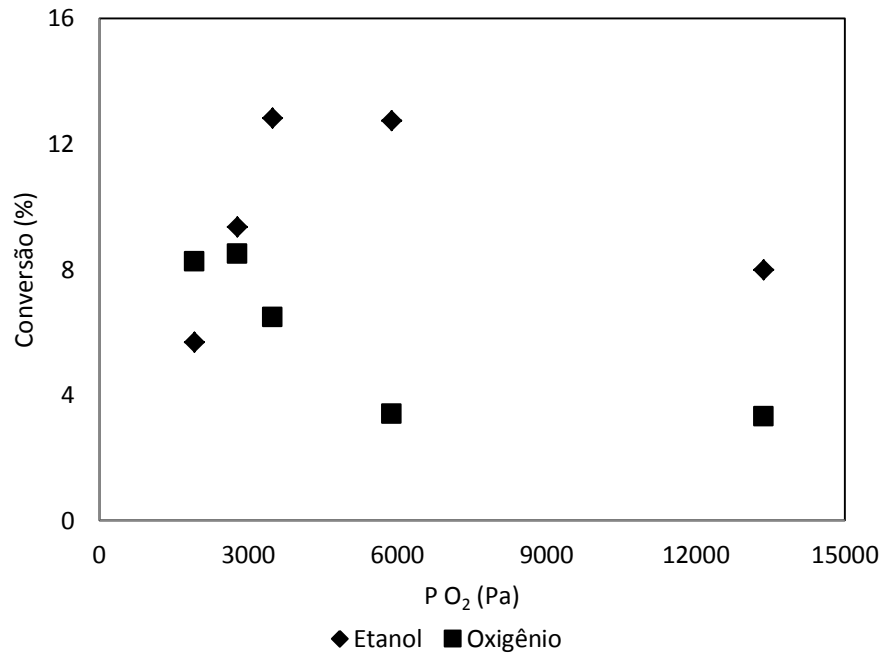


Figura 4.15 - Conversão do etanol e do oxigênio a 150 °C em função da pressão parcial do oxigênio.

Assim como a 150 °C, a conversão do etanol a 170 °C em excesso de oxigênio também diminuiu com o aumento da sua pressão parcial enquanto a conversão de oxigênio manteve-se constante (Figura 4.16).

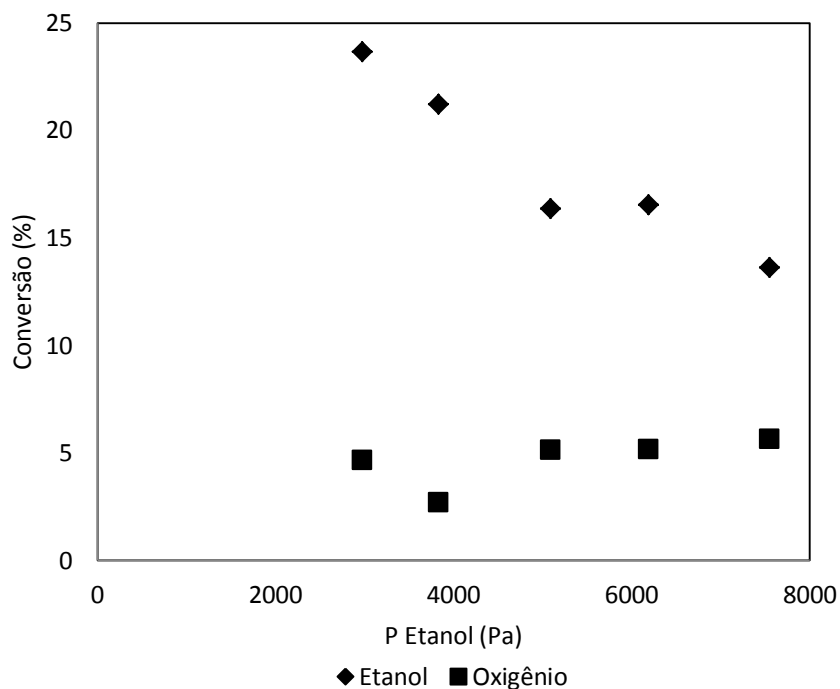


Figura 4.16 - Conversão do etanol e d oxigênio a 170 °C em função da pressão parcial do etanol.

A conversão de etanol a 170 °C em função da pressão de oxigênio manteve um valor aproximado de 20% até que a pressão parcial de oxigênio superou os 5900 Pa (Figura 4.17), assim como ocorrido a 150 °C (Figura 4.15). A conversão do oxigênio diminuiu de forma não linear ao longo do intervalo de pressões parciais. Esses resultados indicam que a temperatura de reação produz uma diferença entre a conversão de etanol e oxigênio em função da pressão parcial do oxigênio, existindo portanto leis de velocidade de reação características para cada temperatura.

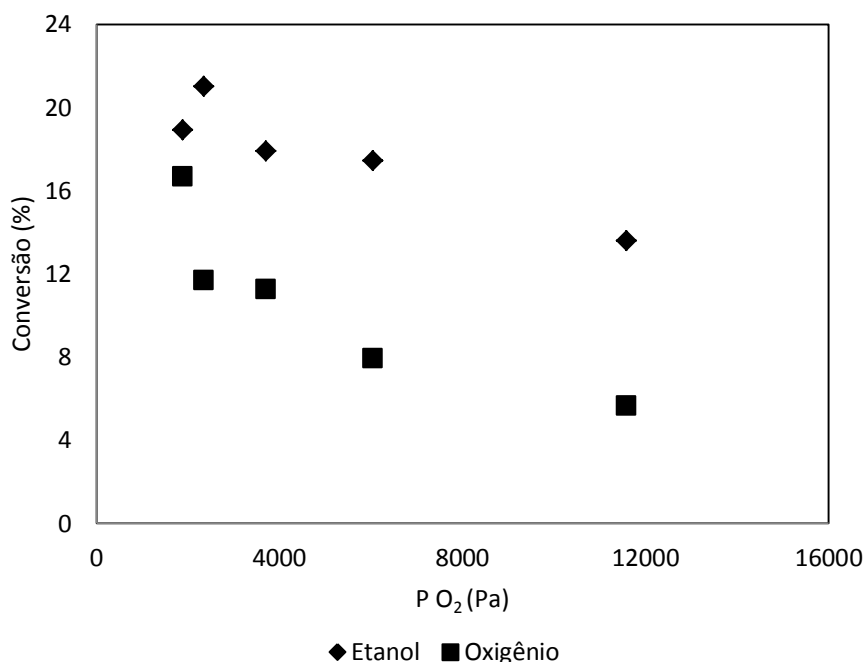


Figura 4.17 - Conversão do etanol e do oxigênio a 170 °C em função da pressão parcial do oxigênio.

A taxa de reação e taxa de giro são apresentadas na Tabela 4.5. Foram observados comportamentos diferentes para as duas temperaturas. A 150 °C observou-se que a taxa de reação atinge um valor máximo de $7.44146\text{E-}06 \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a 5490 Pa de etanol, enquanto a 170 °C a taxa de reação continuou aumentando com o aumento da pressão parcial de etanol. Estes resultados indicam que a 170 °C a taxa de reação do etanol em função da sua pressão parcial apresenta um comportamento característico de uma lei de potencia. Também, a taxa de reação apresentou comportamentos diferentes em função da pressão parcial do oxigênio para cada temperatura. A 150 °C obteve-se um valor máximo da taxa de reação ($1.01870\text{E-}05$) quando a pressão parcial de oxigênio foi igual a 3494,8 Pa. No entanto, a 170 °C o valor máximo da taxa de reação ($1,42114\text{E-}05$) foi obtido numa pressão parcial de etanol muito inferior (1891,8 Pa). Estes resultados sugerem que a taxa de reação do etanol se torna inversamente proporcional à pressão parcial de oxigênio quando esta apresenta valores elevados.

Tabela 4.5. Taxa de reação e taxa de giro do etanol utilizando o catalisador 2,56%Ag/Al₂O₃.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>P_{EtOH} (Pa)</i>	<i>P_{O₂}(Pa)</i>	<i>Razão molar Etanol/O₂</i>	<i>-r_{EtOH} (mol g_{cat}⁻¹ s⁻¹)</i>	<i>TOR (s⁻¹)</i>
150	3135,9	13177,9	0,24	5,99768E-06	0,1149
	4141,7	14691,7	0,28	6,10257E-06	0,1169
	5490,3	14192,0	0,39	7,44146E-06	0,1425
	6318,8	12139,8	0,52	7,37731E-06	0,1413
	8000,8	13384,4	0,60	6,90314E-06	0,1322
	7352,4	1926,4	3,82	4,51091E-06	0,0864
	7058,1	2784,2	2,54	7,15116E-06	0,1370
	7314,5	3494,8	2,09	1,01870E-05	0,1951
	7246,8	5889,2	1,23	9,99998E-06	0,1915
170	2980,3	12372,1	0,24	7,63333E-06	0,1462
	3834,8	11865,1	0,32	8,80661E-06	0,1687
	5091,8	11824,5	0,43	8,99038E-06	0,1722
	6078,5	11229,0	0,54	1,11081E-05	0,2127
	7548,6	11594,0	0,65	1,11646E-05	0,2138
	6960,3	1891,8	3,68	1,42114E-05	0,2722
	6139,7	2356,4	2,61	1,39675E-05	0,2675
	6078,5	3713,5	1,64	1,17487E-05	0,2250
	6642,8	6055,2	1,10	1,25202E-05	0,2398

Os ajustes das taxas de reação obtidas a 150 °C a modelos de lei de potência e do tipo Langmuir-Hinshelwood estão listados na Tabela 4.6. Pode ser observado que a cinética da oxidação parcial do etanol a esta temperatura não corresponde a uma lei de potência. Vários modelos do tipo Langmuir-Hinshelwood foram ajustados corretamente. Porém, em todos eles o desvio do valor da constante k foi maior do que seu próprio valor, indicando que este parâmetro adquire valores negativos em alguns pontos, o qual não seria fisicamente possível.

Tabela 4.6. Ajuste das taxas de reação, obtidas a 150 °C, a diversos modelos cinéticos.

Modelo cinético	Parâmetros	σ	R^2
$-r_{EtOH} = kP_{EtOH}^a P_{O_2}^b$	$k = 0,117529E-05$ $a = 0,3224$ $b = -0,1034$	$0,5298E-05$ $0,4436$ $0,1207$	0,3947
$-r_{EtOH} = k \frac{P_{EtOH}^a P_{O_2}^b}{1 + cP_{EtOH} + dP_{O_2}}$	$k = 0,1981E-05$ $a = 0,5554$ $b = 0,5634$ $c = 0,2883$ $d = 0,3941$	$0,6490E-01$ $4,2343$ $5,4121$ $9,4537E+3$ $1,2921E+4$	0,4890
$-r_{EtOH} = k \frac{P_{EtOH}^a P_{O_2}^b}{e + cP_{EtOH} + dP_{O_2}}$	$k = 0,1205E-13$ $a = 0,8854$ $b = 0,5704$ $c = 0,8267E-07$ $d = 0,4852E-07$ $e = 0,347E-03$	$0,5856E-12$ $7,3681$ $3,9999$ $0,1145E-05$ $0,1716E-08$ $0,5196E-02$	0,51
$-r_{EtOH} = k \frac{P_{EtOH}^a P_{O_2}^b}{1 + cP_{EtOH}^d + eP_{O_2}^f}$	$k = 0,2712E-10$ $a = 0,1123$ $b = 2,5966$ $c = 0,825E+13$ $d = -2,3981$ $e = -0,486E-07$ $f = 3,1594$	$0,11E-09$ $0,3597$ $1,1607$ $0,5399E+15$ $6,9653$ $0,8085E-10$ $0,9168$	0,9536
$-r_{EtOH} = k \frac{P_{EtOH}^a P_{O_2}^b}{g + cP_{EtOH}^d + eP_{O_2}^f}$	$k = 0,5571E-11$ $a = 0,1694$ $b = 3,531$ $c = -0,2485E+03$ $d = 1,259$ $e = -0,4978E-07$ $f = 3,978$ $g = 0,1995E+08$	$0,3041E-10$ $0,5119$ $2,0414$ $0,3534E+06$ $1,742E+02$ $0,4885E-14$ $1,8423$ $0,2055E+10$	0,9679
$-r_{EtOH} = k \frac{P_{EtOH}^{0,17} P_{O_2}^b}{1 + cP_{EtOH}^d + eP_{O_2}^f}$	$k = 0,10983E-10$ $b = 2,7511$ $c = 0,785E+13$ $d = -2,3047$ $e = -0,4741E-07$ $f = 3,2742$	$0,22E-10$ $0,9460$ $0,374E+15$ $5,068$ $0,166E-09$ $0,7818$	0,9521

Os ajustes das taxas de reação obtidas a 170 °C a modelos de lei de potência e do tipo Langmuir-Hinshelwood estão listados na Tabela 4.7. Pode ser observado que a cinética da oxidação parcial do etanol a esta temperatura pode ser bem ajustada a uma lei de potência, com ordem de reação de 0,41 com relação ao etanol e -0,15 para o oxigênio. A ordem de reação negativa com relação ao oxigênio indica

que a taxa de consumo do etanol é favorecida ao trabalhar com quantidades mínimas de oxigênio da alimentação.

Tabela 4.7. Ajuste das taxas de reação, obtidas a 170 °C, a diversos modelos cinéticos.

Modelo cinético	Parâmetros	σ	R^2
$-r_{EtOH} = kP_{EtOH}^a P_{O_2}^b$	$k = 0,1139E-05$	0,9693E-06	0,9498
	$a = 0,4172$	0,0847	
	$b = -0,1517$	0,0255	
$-r_{EtOH} = k \frac{P_{EtOH}^a}{1 + bP_{O_2}^c}$	$k = 0,5086E-06$	0,6046E-06	0,9509
	$a = 0,4118$	0,0935	
	$b = 0,0129$	0,1272	
	$c = 0,4368$	0,8155	
$-r_{EtOH} = k \frac{P_{EtOH}^{0,41}}{1 + aP_{O_2}^b}$	$k = 0,5155E-06$	0,4503E-06	0,9509
	$a = 0,0125$	0,1104	
	$b = 0,4398$	0,7322	
$-r_{EtOH} = k \frac{P_{EtOH}^a P_{O_2}^b}{1 + cP_{O_2}}$	$k = 0,8652E-04$	3,437	0,9498
	$a = 0,4171$	0,093	
	$b = 0,8482$	0,1236	
	$c = 75,939$	0,3017E+07	
$-r_{EtOH} = k \frac{P_{EtOH}^a P_{O_2}^b}{1 + cP_{EtOH}^d + eP_{O_2}^f}$	$k = 0,5784E-03$	1,1667	0,9520
	$a = 0,4576$	2,0280	
	$b = 0,4371$	32,3191	
	$c = 0,474E-07$	0,1434E-03	
	$d = 2,874$	181,97	
	$e = 554,4$	0,1123E+07	
	$f = 0,6147$	32,3744	

4.5. Energia de ativação

Os testes catalíticos para determinação da energia de ativação mostraram um aumento exponencial da conversão do etanol com a temperatura (Figura 4.18).

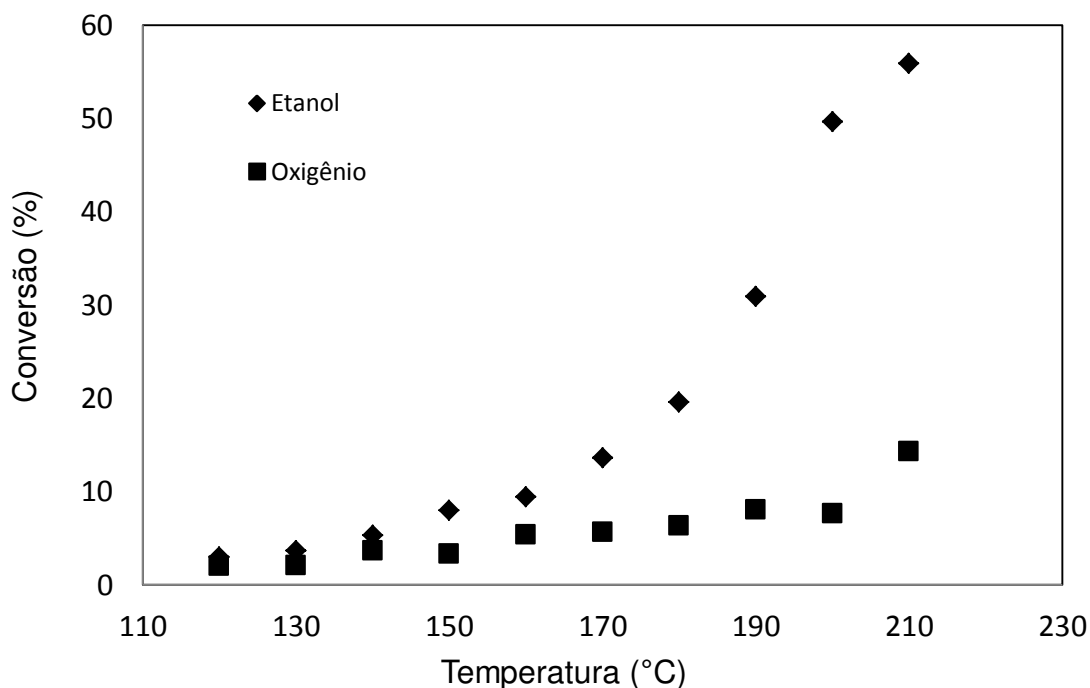


Figura 4.18 - Conversão do etanol e do oxigênio em função da temperatura de reação.

Conforme a linearização da equação de Arrhenius (Figura 4.19), a energia de ativação da oxidação seletiva do etanol a acetaldeído em catalisador 2,56%Ag/Al₂O₃ foi de 50,5 kJ mol⁻¹, sendo um valor inferior aos estimados por Liu et al., (2008) para superfícies de Ag(110) (67 kJ mol⁻¹). A alta linearidade dos pontos neste gráfico indica também que as análises foram feitas no regime cinético, enquanto o regime difusional começa a ser predominante a partir dos 200 °C.

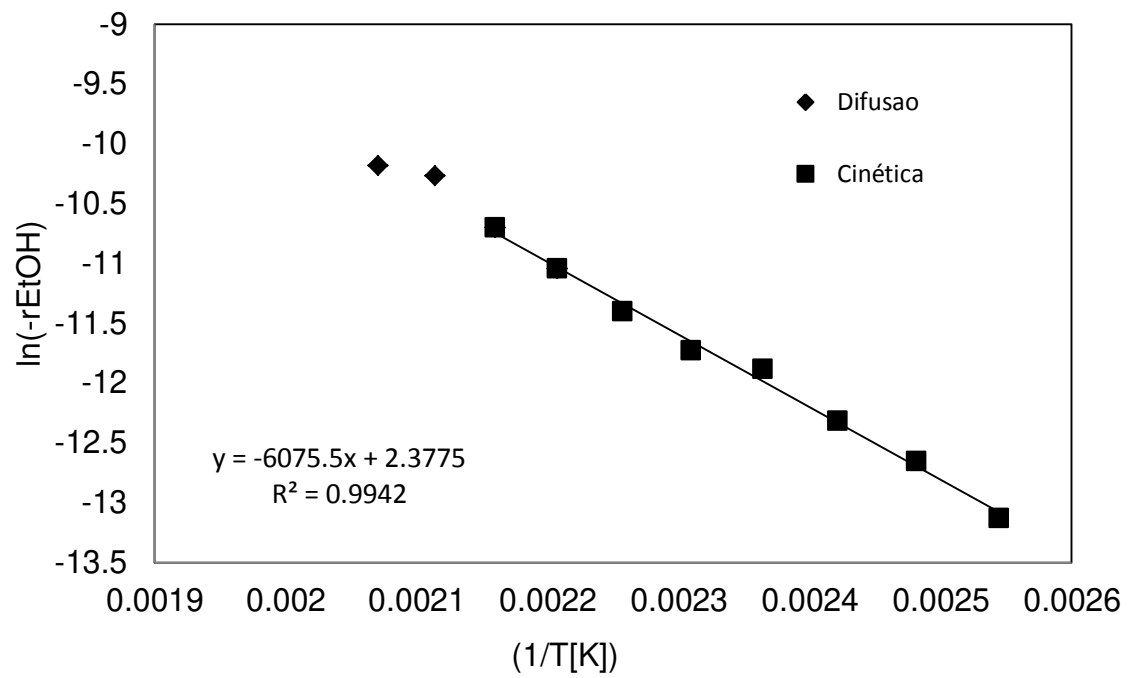


Figura 4.19 - Linearização da equação de Arrhenius.

CAPÍTULO 5: ESTUDO MICRO-CINÉTICO

Conforme a metodologia estabelecida pelo formalismo UBI-QEP, descrita no capítulo 2, o estudo micro-cinético começou com a identificação do sítio ou sítios ativos na oxidação parcial do etanol a acetaldeído em catalisadores de prata, seguido pela seleção da sequência de etapas elementares, assim como os intermediários e seu tipo de adsorção no sítio ativo.

5.1. Análise micro-cinética da oxidação seletiva do etanol a acetaldeído em catalisadores de prata utilizando o método UBI-QEP.

Em reações catalisadas por superfícies sólidas, os sítios ativos podem ser átomos de metal em estado reduzido ou oxidado, espécies atômicas ou poliatômicas adsorvidas, ou várias destas espécies simultaneamente. As espécies adsorvidas podem ser moléculas ou átomos de reagentes, intermediários ou produtos. Conforme a literatura, os sítios ativos na oxidação de alcoóis em catalisadores de prata são os átomos de prata em estado reduzido (Ag^0) (Stegelmann *et al.*, 2004^a). A oxidação seletiva do etanol neste sítio sugere um número bastante alto de possíveis intermediários devido aos diversos estados de adsorção do oxigênio na prata. Especificamente, existe a possibilidade de se formarem espécies de oxigênio molecular adsorvido em um ou dois átomos de prata adjacentes, devido à sua adsorção não dissociativa, ou pelo oxigênio atômico adsorvido em um ou dois átomos de prata adjacentes. Neste trabalho foi escolhida uma sequência de reações elementares consequente da adsorção atômica do oxigênio em dois átomos de prata, devido a que as temperaturas de reação utilizadas na análise experimental foram iguais ou inferiores a temperatura na qual ocorre a quimissorção atômica do oxigênio em prata reduzida (170 °C). A sequência de etapas elementares analisada é apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Sequência de etapas elementares

<i>Etapas</i>	<i>Reação Elementar</i>
1	$O_{2(g)} + 2 * \leftrightarrow 2O *$
2	$2 \times (C_2H_5OH_{(g)} + * \leftrightarrow C_2H_5OH *)$
3	$2 \times (C_2H_5OH * + O * \leftrightarrow CH_3CHO * + H_2O *)$
4	$2 \times (CH_3CHO * \leftrightarrow CH_3CHO_{(g)} + *)$
5	$2 \times (H_2O * \leftrightarrow H_2O_{(g)} + *)$

As energias de ativação das etapas elementares foram calculadas em função da sua energia de dissociação (D_{RE}) e dos calores de adsorção das espécies envolvidas (Q), conforme ao fenômeno superficial ocorrido em cada uma delas (Tabela 5.2).

Tabela 5.2. Equações para o cálculo da energia de ativação da reação direta e inversa das etapas elementares.

<i>Tipo de etapa elementar</i>	<i>Equação</i>
Adsorção dissociativa de espécies gasosas	$E_{g \rightarrow s} = \frac{1}{2} \left(D_{RE} - Q_{AB} - Q_C + Q_A + Q_{BC} + \frac{Q_{AB}Q_C}{Q_{AB} + Q_C} \right)$
Recombinação de espécies adsorvidas	$E_{s \rightarrow s} = \frac{1}{2} (D_{RE} - Q_{A_2} - Q_A)$
Dissociação de espécies adsorvidas	$E_{A_2 \rightarrow s} = (1 - c)^2 D_{O_2} - \frac{(1 - c)(3 + c)}{2} Q_0$

As entalpias de adsorção (Q) foram calculadas utilizando as equações listadas na Tabela 5.3. Os diversos tipos de equações existentes são devidos à correção feita para o estado de máxima energia estabelecido pelo potencial de Lennard-Jones. O oxigênio atômico foi assumido como a espécie química adsorvida diretamente na superfície metálica. Apesar de que a entalpia de adsorção do átomo de carbono na prata é maior do que a do oxigênio, vários estudos de dessorção a temperatura programada de alcoóis e alcenos têm rejeitado a existência da adsorção direta do carbono na superfície de prata metálica, uma vez que na ausência de oxigênio a prata mostra-se inerte para reações de oxidação. O valor da energia

máxima de ligação entre o oxigênio atômico e a prata reduzida (Q_{0A}) foi de 200 kJ mol⁻¹ e o número de coordenação n foi assumido igual a 3 (Shustorovich *et al.*, 1998).

Tabela 5.3. Equações para o cálculo de entalpias de adsorção conforme o tipo de adsorção.

Tipo de adsorção	Equação
Átomo-metal: A-M _n	$Q_{0A} = \frac{Q_A}{2 - 1/n}$
Fraca: B-A-M _n	$Q_{AB,n} = \frac{Q_{0A}^2}{Q_{0A}/n + D_{AB}}$
Forte:	$Q_{AB,n} = \frac{Q_A^2}{Q_A + D_{AB}}$
Intermediária tipo I:	$Q_{AB} = \frac{1}{2} \left[\frac{Q_{0A}^2}{Q_{0A}/n + D_{AB}} + \frac{Q_A^2}{Q_{0A} + D_{AB}} \right]$
Intermediária tipo II:	$Q_{AB} = \frac{ab(a+b) + D_{AB}(a-b)^2}{ab + D_{AB}(a+b)}$ $a = Q_{0A}^2 \frac{(Q_{0A} + 2Q_{0B})}{(Q_{0A} + Q_{0B})^2}$ $b = Q_{0B}^2 \frac{(Q_{0B} + 2Q_{0A})}{(Q_{0A} + Q_{0B})^2}$
Simétrica:	$Q_{AB} = \frac{\frac{9}{2} Q_{0A}^2}{3Q_{0A} + 8D_{AB}}$

Na Tabela 5.4 são listadas as entalpias de formação das espécies químicas utilizadas no cálculo da energia de dissociação e sua classificação conforme a estrutura e configuração eletrônica, necessária para o cálculo das entalpias de adsorção.

Tabela 5.4. Parâmetros de entrada para o cálculo de energias de ativação mediante o método UBI-QEP.

<i>Componente</i>	$\Delta_f H_{298} / \text{kJ mol}^{-1}$	$D_{AB} / \text{kJ mol}^{-1}$	<i>Tipo de adsorção</i>	$Q_{AB} \text{ kJ mol}^{-1}$
O	249,18	0	Forte	200
O ₂	0	498,36	Fraca	26,7479
H ₂ O	-241,83	927,002	Fraca	14,89139
CH ₃ CHO	-166,19	2720,722	Fraca	5,216027
CH ₃ CH ₂ OH	-234,8	3225,328	Fraca	4,40997

Os fatores pré-exponenciais para este tipo de reações são comumente determinados pela teoria do estado de transição e foram tomados da literatura [Khoele *et al.*, 2012].

5.2. Análise micro-cinética da sequência de etapas elementares

Os valores de energia de dissociação (D_{RE}) e de energia de ativação das reações diretas e inversas, estimadas mediante o formalismo UBI-QEP são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Parâmetros micro-cinéticos de cada etapa elementar

<i>Etapas</i>	D_{RE} (kJ mol^{-1})	E_D (kJ mol^{-1})	E_R (kJ mol^{-1})	A_D (s^{-1})	A_R (s^{-1})
1	498,36	85,81	0	10^{14}	10^{12}
2	0	0	4,41	10^{-2}	10^{12}
3	422,4	121,2	0	10^{12}	10^{10}
4	0	5,22	0	10^{13}	10^{-2}
5	0	14,89	0	$5,9 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{-2}$

As constantes da taxa das reações elementares diretas e inversas foram calculados conforme a equação de Arrhenius. (Eq. 3.11)

Os graus de cobertura do sítio ativo e das espécies intermediárias adsorvidas foram calculados mediante a teoria do estado pseudo estacionário, a qual estabelece que a taxa líquida de produção dos intermediários ativos é nula. A partir do balanço dos 4 intermediários (O *, C₂H₅OH *, CH₃CHO * e H₂O *) foram obtidas 4 equações não lineares com 5 incógnitas. Para solucionar o sistema de equações

não lineares foi utilizado o balanço total de sítios (Equação 5.1), completando assim um sistema de 5 equações não lineares com 5 incógnitas. Este sistema de equações foi resolvido utilizando o software wxMAXIMA. A densidade total de sítios $[L]$ foi de $6,9\text{E}+14$ sítios cm^{-2} (Stegelmann et al., 2004b).

$$[L] = [*] + [O *] + [C_2H_5OH *] + [CH_3CHO *] + [H_2O *] \quad (5.1)$$

As pressões parciais do etanol, oxigênio, água e acetaldeído, utilizadas no balanço dos intermediários ativos foram $8,56455\text{E}+17$, $4,28228\text{E}+17$, $8,56455\text{E}+16$ e $4,28228\text{E}+16$ moléculas cm^{-3} .

Os resultados da solução do sistema de equações são mostrados da Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Concentração das espécies adsorvidas e do sítio ativo a 170°C .

<i>Espécie</i>	<i>Concentração [Sítios cm^{-2}]</i>
$[*]$	$8,535303276 \cdot 10^9$
$[O *]$	$6,16862645168909 \cdot 10^{14}$
$[C_2H_5OH *]$	$7,3101053073555 \cdot 10^{13}$
$[CH_3CHO *]$	8322674
$[H_2O *]$	$2,7758131584 \cdot 10^{10}$

Utilizando estes valores no cálculo da taxa de reação direta das reações elementares obteve-se o menor valor da taxa para a dessorção do acetaldeído (etapa 4), indicando que esta etapa é a etapa determinante da reação (Tabela 5.7). A equação da taxa de reação direta desta etapa foi portanto utilizada para determinação da equação da taxa.

Tabela 5.7. Calculo da taxa das reações diretas a 170 °C.

<i>Etapa (i)</i>	k_i	<i>Equação da taxa da reação direta</i>	$-r_i [s^{-1}]$
1	7623,33	$-r_1 = k_1 \frac{P_{O_2}[*]^2}{[L]}$	3,45E+26
2	0,01	$-r_2 = k_2 \frac{P_{Etanol}[*]}{[L]}$	1,06E+11
3	0,051	$-r_3 = k_3 \frac{[C_2H_5OH*][O*]}{[L]}$	3,34E+12
4	2,43E+12	$-r_4 = k_4 \frac{[CH_3CHO*]}{[L]}$	2,93E+04
5	1,03E+09	$-r_5 = k_5 \frac{[H_2O*]}{[L]}$	4,16E+04

Considerando as relações de equilíbrio das etapas 1,2, 3 e 5 (K_1 , K_2 , K_3 e K_5) e que a superfície do catalisador se encontra coberto em sua maioria pelas espécies O^* e $C_2H_5OH^*$ e H_2O^* , a expressão da taxa de reação global estará dada pela Equação 5.2.

$$-r_{EtOH} = k_4 K_C \frac{P_{EtOH} P_{O_2}^{1/2} [L]}{P_{H_2O} (1 + K_1^{1/2} P_{O_2}^{1/2} + K_2 P_{EtOH} + \frac{P_{H_2O}}{K_5})} \quad (5.2)$$

Onde:

$$K_C = K_1^{1/2} K_2 K_3 K_5 \quad (5.3) \quad K_1 = \frac{[O^*]^2}{P_{O_2}[*]^2} \quad (5.4) \quad K_2 = \frac{[C_2H_5OH*]}{P_{EtOH}[*]} \quad (5.5)$$

$$K_3 = \frac{[CH_3CHO*][H_2O*]}{[C_2H_5OH*][O*]} \quad (5.6) \quad K_5 = \frac{P_{H_2O}[*]}{[H_2O*]} \quad (5.7)$$

Nas pressões parciais utilizadas para determinação da concentração dos intermediários, este modelo pode ser reduzido à equação 5.8 devido ao alto valor do K_5 , sendo esta equação o modelo micro-cinético proposto neste trabalho para a oxidação do etanol a acetaldeído em catalisadores de prata.

$$-r_{EtOH} = k \frac{P_{EtOH} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O} (K_1^{1/2} P_{O_2}^{1/2} + K_2 P_{EtOH})} \quad (5.8)$$

Onde:

$$k = k_4 K_C [L] \quad (5.9)$$

De acordo com o modelo micro-cinético obtido a taxa de reação do etanol é inversamente proporcional à produção de água gerada durante a reação. Este modelo sugere realizar testes catalíticos introduzindo água no reator para observar o efeito da sua pressão parcial na taxa de reação a escala laboratorial e realizar mediante ajustes não lineares a determinação dos parâmetros k , K_1 e K_2 .

O método UBI-QEP foi implementado satisfatoriamente para o desenvolvimento da análise micro-cinética da oxidação parcial do etanol a acetaldeído, permitindo estimar a concentração dos intermediários durante a reação e os parâmetros micro-cinéticos necessários para o cálculo das taxas das reações diretas e inversas da sequência de reações elementares proposta. No entanto, mais análises devem ser realizadas visando corroborar os resultados obtidos com parâmetros cinéticos experimentais e teóricos reportados na literatura para este tipo de reação. A maior ênfase para o desenvolvimento de um modelo micro-cinético mais robusto deve ser a determinação dos parâmetros pré-exponenciais mediante a teoria do estado de transição ou metodologias experimentais, uma vez que o amplo intervalo na ordem de grandeza destes parâmetros, de 10^{-2} s^{-1} até 10^{15} s^{-1} , direciona a solução do sistema de equações não lineares.

CONCLUSÕES

Os testes catalíticos desenvolvidos neste trabalho mostraram que a reação de oxidação catalítica do etanol é altamente seletiva a acetaldeído em catalisadores Ag/Al₂O₃ com teor de prata igual ou superior a 2% m/m, e em temperaturas de reação entre 150 e 190 °C. Maiores temperaturas de reação conduzem à formação de outros produtos como CO₂, metanol e ácido acético devido à influência do suporte e às altas conversões de etanol e oxigênio.

Os catalisadores com teores de prata inferiores a 2% m/m favorecem a alta seletividade a dietil éter, o qual é produzido pela reação de desidratação do etanol catalisada nos sítios ácidos da alumina.

A seletividade e o rendimento do acetaldeído mostraram-se proporcionais ao teor de prata e à temperatura de reação. O maior rendimento a acetaldeído (79%) foi obtido a 190 °C usando o catalisador 10%Ag/Al₂O₃ e uma razão molar de etanol/O₂ igual a 0,6. Para este catalisador uma mudança brusca na seletividade de acetaldeído a CO₂ ocorre acima de 190 °C, possivelmente devido à alta liberação de calor na reação de oxidação do etanol, que pode gerar altos gradientes de temperatura no leito catalítico. O mesmo comportamento ocorreu em temperaturas específicas para todos os catalisadores com teor de prata acima de 2% m/m.

A cinética de reação da oxidação seletiva do etanol a acetaldeído mostrou comportamentos diferentes a cada temperatura de reação. A 150°C a taxa de reação apresenta um comportamento do tipo Langmuir–Hinshelwood, enquanto a 170°C se ajustou a uma lei de potência, mostrando uma ordem de reação parcial de 0,41 com relação à pressão parcial do etanol e de -0,15 com relação à pressão parcial do oxigênio. A energia de ativação da reação foi de 50,5 kJ mol⁻¹. As taxas de reação foram calculadas no regime cinético.

A aplicação do formalismo UBI-QEP permitiu a obtenção de parâmetros cinéticos das etapas elementares e de um modelo micro-cinético com potencial de aplicação na modelagem da oxidação seletiva do etanol a acetaldeído. A etapa determinante da reação foi a dessorção do acetaldeído. A taxa de reação do etanol mostrou-se inversamente proporcional à pressão de água.

Finalmente, a informação reportada neste trabalho contribui para a compreensão das reações de oxidação seletiva de etanol em catalisadores de prata suportada e à otimização da produção de acetaldeído.

SUGESTÕES

Desenvolver testes catalíticos no catalisador 10%Ag/Al₂O₃ utilizando planejamento de experimentos, visando otimizar o rendimento de acetaldeído em função de parâmetros como o tempo espacial, temperatura de reação e razão etanol/O₂.

Sintetizar catalisadores de prata suportados em diversos suportes com alta área superficial e baixa atividade catalítica visando incrementar o rendimento de acetaldeído ou novas rotas reacionais para produção de compostos oxigenados de maior massa molar.

Realizar testes catalíticos com alimentação de água e acetaldeído visando um aprimoramento do modelo cinético experimental em função da pressão parcial desde compostos.

Utilizar a teoria do estado de transição para calcular os fatores pré-exponenciais das reações elementares diretas e inversas, e estender o modelo micro-cinético até a produção de CO₂.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABAD, A; CONCEPCIÓN, P; CORMA, A; GARCIA, H. A Collaborative Effect between Gold and a Support Induces the Selective Oxidation of Alcohols *Angew. Chem. Int. v. 44*, p. 4066-4069, 2005.
- ABRAMOVA, L. A; ZEIGARNIK, A. V; BARANOV, S. P; SHUSTOROVICH, E. A kinetic Monte Carlo/UBI-QEP model of O₂ adsorption on fcc (111) metal surfaces. *Surface Science*, v. 565, p. 45–56, 2004.
- AGHAEI, P. BERGER, R. J. Reaction kinetics investigation of the selective oxidation of aqueous ethanol solutions with air over a Au/TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 132– 133, p. 195– 203, 2013.
- AMANDUSSON, H; EKEDAH, L. G; DANNETUN, H. Isotopic Study of Ethanol Dehydrogenation over a Palladium Membrane. *Journal of Catalysis*, v. 195, p. 376– 382, 2000.
- ANDREASEN, A; LYNNGAARD, H; STEGELMANN, C; STOLTZE, P. A microkinetic model of the methanol oxidation over silver. *Surface Science*, v. 544, p. 5–23, 2003.
- ANVERSA, Daniele Cristine. Projeto de catalisadores para oxidação total do metano. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2003.
- AVGOUROPOULOS, G; OIKONOMOPOULOS, E; KANISTRAS, D; IOANNIDES, T. Complete oxidation of ethanol over alkali-promoted Pt/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 65, p. 62–69, 2006.
- AZIS, M. M; HÄRELIND, H; CREASER, D. Microkinetic modeling of H₂-assisted NO oxidation over Ag–Al₂O₃. *Chemical Engineering Journal*, v. 221, p.382–397, 2013.
- BASTOS, S. S. T; CARABINEIRO, S. A. C; ÓRFÃO, J. J. M; PEREIRA, M. F. R; DELGADO, J. J; FIGUEIREDO, J. L. Total oxidation of ethyl acetate, ethanol and toluene catalyzed by exotemplated manganese and cerium oxides loaded with gold. *Catalysis Today*, v. 180, p. 148– 154, 2012.
- BATISTA, M. S; SANTOS, R. K. S; ASSAF, E. M; ASSAF, J. M; TICIANELLI, E. A. Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol. *J. Power Sources*, v. 124, n. 1, p. 99, 2003.

BEDIA, J; BARRIONUEVO, R; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J; CORDERO, T. Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 103, p. 302–310, 2011.

BICHON, P; HAUGOM, G; VENVIK, H. J; HOLMEN, A; BLEKKAN, E. A. Steam Reforming of Ethanol Over Supported Co and Ni Catalysts. *Top Catal*, v. 49, p.38–45, 2008.

BLUHM, H; HÄVECKER, M; KNOP-GERICKE, A; KLEIMENOV, E; SCHLÖGL, R; TESCHNER, D; BUKHTIYAROV, V. I; D. OGLETREE, F; SALMERON, M. Methanol Oxidation on a Copper Catalyst Investigated Using in Situ X-ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, p. 14340-14347, 2004.

CHEN, D; QU, Z; SUN, Y; GAO, K; WANG, Y. Identification of reaction intermediates and mechanism responsible for highly active HCHO oxidation on Ag/MCM-41 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 142– 143, p. 838– 848, 2013.

CHIMENTÃO, R. J; HERRERA, J. E; KWAK, J. H; MEDINA, F; WANG, Y.; PEDEN, C. H. F. Oxidation of ethanol to acetaldehyde over Na-promoted vanadium oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 332, p. 263–272, 2007.

CHONGTERDTONSKUL, A; SCHWANK, J. W; CHAVADEJ, S. Effects of oxide supports on ethylene epoxidation activity over Ag-based catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* , v.358, p. 58– 66, 2012.

CORDI, E. M; FALCONER, J. L. Oxidation of volatile organic compounds on a Ag/Al₂O₃ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 151, p. 179-191, 1997.,

COSTA, L. O. O; SILVA, A. M; BORGES, L. E. P; MATOS, L. V. NORONHA, F.B. Partial oxidation of ethanol over Pd/CeO₂ and Pd/Y₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, v. 138, p. 147–151, 2008.

CREMASCO, M. A. Fundamentos de transferência de massa. Editora Unicamp, segunda edição revista, p. 45-115, 2009.

DE LIMA, A. F. F; COLMAN, R. C; ZOTIN, F. M. Z; APPEL, L. G. Acetaldehyde behavior over platinum based catalyst in hydrogen stream generated by ethanol reforming. *International journal of hydrogen energy*, v. 35, p. 13200-13205, 2010.

DE LIMA, S. M; DA SILVA, A. M; DA COSTA, L. O. O; GRAHAM, U. M; JACOBS, G; DAVIS, B. H; MATTOS, L. V; NORONHA, F. B. Study of catalyst deactivation and

reaction mechanism of steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Co/CeO₂ catalyst. *Journal of Catalysis*, v. 268, p. 268–281, 2009.

DELLAMORTE, J. C; LAUTERBACH, J; BARTEAU, M. A. Effect of Preparation Conditions on Ag Catalysts for Ethylene Epoxidation. *Topics of Catalysis*, v. 53, p. 13–18, 2010.

DENG, M; ZHAO, G; XUE, Q; CHEN, L; LU, Y. Microfibrous-structured silver catalyst for low-temperature gas-phase selective oxidation of benzyl alcohol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, p. 222–228, 2010.

FOGLER, H. S. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Prentice Hall, fourth edition, p. 839-841, 2012.

FONTANA, Juliane. Avaliação da influência do suporte na hidrogenação do adipato de dimetila por catalisadores RuSn. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 2009.

FUJITA, S; IWASA, N; TANI, H; NOMURA, W; ARAI, M; TAKEZAWA, N. Dehydrogenation of Ethanol over Cu/ZnO Catalysts Prepared from Various Coprecipitated Precursors. *React. Kinet. Catal. Lett.*, v. 73, No. 2, p. 367-372, 2001.

GASPAR, A. B; BARBOSA, F. G; LETICHEVSKY, S; APPEL, L. G. The one-pot ethyl acetate syntheses: The role of the support in the oxidative and the dehydrogenative routes. *Applied Catalysis A: General*, v. 380, p. 113–117, 2010.

GONG, J; MULLIN C. B. Selective oxidation of ethanol to acetaldehyde on gold. *J Am Chem Soc*, v. 130, n. 49, p.16458-9, 2008.

GUAN, Y; HENSEN, E. J. M. Selective oxidation of ethanol to acetaldehyde by Au-Ir catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 305, p. 135–145, 2013.

GUERRA, Carlos Alexandre Lourenço. Controle avançado de um reator químico de leito fixo: aplicação para oxidação do etanol a acetaldeído. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.

GUO, L; ZHOU, J; MAO, J; GUO, X; ZHANG, S. Supported Cu catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to Propanediols. *Applied Catalysis A: General*, v. 367, p. 93–98, 2009.

HEBBEN, N; DIEHM, C; DEUTSCHMANN, O. Catalytic partial oxidation of ethanol on alumina-supported rhodium catalysts: An experimental study. *Applied Catalysis A: General*, v. 388, p. 225–231, 2010.

HIBBITS, D. D; NEUROCK, M. Influence of oxygen and pH on the selective oxidation of ethanol on Pd catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 299, p. 261–271, 2013.

HO-JEONG, C; TAE-WAN, K; YOUNG-KYUN, M; HAN-KYU, K; KWANG-EUN, J; CHUL-UNG, Kim; SOON-YONG, J. Butadiene production from bioethanol and acetaldehyde over tantalum oxide-supported ordered mesoporous silica catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 150–151, p. 596–604, 2014.

IDRISS, H; SEEBAUER, E. G. Reactions of ethanol over metal oxides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 152, p. 201–212, 2002.

INUI, K; KURABAYASHI, T; SATO, S. Direct synthesis of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 237, p. 53–61, 2002.

JONES, M. D; KEIR, C. G; DI IULIO, C; ROBERTSON, R. A. M. Investigations into the conversion of ethanol into 1,3-butadiene. *Catal. Sci. Technol.*, v. 1, p. 267-272, 2011.

JØRGENSEN, B; CHRISTIANSEN, S. E; THOMSEN, M. L. D; CHRISTENSEN, C. H. Aerobic oxidation of aqueous ethanol using heterogeneous gold catalysts: Efficient routes to acetic acid and ethyl acetate. *Journal of Catalysis*, v. 251, p. 332–337, 2007.

JORGENSEN, K. A; HOFFMANN, R. Oxygen Transfer to Ethylene Catalyzed by the Ag(110) Surface: Possible Adsorption Sites for Molecular and Atomic Oxygen and a Model for the Oxygen-Transfer Step. *Journal of Physical Chemistry*, v. 94, p. 3046-3054, 1990.

JUNG, K. H; CHUNG, K. H; KIM, J. H; SEO, G. Partial Oxidation of Ethylene over Silver Catalysts Supported on Mesoporous Materials. *React. Kinet. Catal. Lett.*, v. 69, No. 1, p. 55-61, 2000.

KHASIN, A. V. An Interpretation of the Kinetics of Ethylene Oxidation over Silver Based on Separate Studies of Kinetics of the Reaction Steps. *React. Kinet. Catal. Lett.*, v. 95, No. 2, p. 345-353, 2008.

KOEHLE, M; MHADESHWAR, A. Microkinetic modeling and analysis of ethanol partial oxidation and reforming reaction pathways on platinum at short contact times. *Chemical Engineering Science*, v. 78, p. 209–225, 2012.

KWAK, J. H; MEI, D; PEDEN, C. H. F; ROUSSEAU, R; SZANYI, J. (100) facets of γ - Al_2O_3 : The Active Surfaces for Alcohol Dehydration Reactions. *Catal Lett*, v. 141, p. 649–655, 2011.

LI, Y; ZHANG, X, HE, H; YU, Y; YUAN, T; TIAN, Z; WANG, J; LI, Y. Effect of the pressure on the catalytic oxidation of volatile organic compounds over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 89, p. 659–664, 2009.

LIN, W. H; CHANG, H. F. A Study of Ethanol Dehydrogenation Reaction in a Palladium Membrane Reactor. *Catalysis Today*, v. 97, p. 181–188, 2004.

LIU, X; MADIX, R. J; FRIEND, C. M. Unraveling molecular transformations on surfaces: a critical comparison of oxidation reactions on coinage metals. *Chem. Soc. Rev.*, v. 37, p. 2243–2261, 2008.

LUDVÍKOVÁ, J; JIRÁTOVÁ, K; KOVANDA, F. Mixed oxides of transition metals as catalysts for total ethanol oxidation. *Chemical Papers*, v. 66, n. 6, p. 589–597, 2012.

LUTS, T; KATZ, A. Chemisorption and Dehydration of Ethanol on Silica: Effect of Temperature on Selectivity. *Top Catal*, v. 55, p. 84–92, 2012.

MADHAVARAM, H; IDRIS, H. Acetaldehyde reactions over the uranium oxide system. *Journal of Catalysis*, v. 224, p. 358–369, 2004.

MAGAEVA, A. A; SHMOTIN, V. S; VODYANKINA, O. V; KNYAZEVA, A. S; SALANOV, A. N; CHESALOV, Y. A; STOYANOV, E. S; ODEGOVA, G. V; KURINA, L. N. Active Surface Formation on a Promoted Copper Catalyst of the Partial Oxidation of Ethanol. *Russian Journal of Physical Chemistry*, v. 80, n. 5, p. 706–713, 2006.

MAKSHINA, E. V; JANSSENS, W; SELS, B. F; JACOBS, P. A. Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene. *Catalysis Today*, 2012.

MARCINKOWSKY, A. E; HENRY, J. P. Catalytic Dehydrogenation of Ethanol for the Production of Acetaldehyde and Acetic Acid. US Patent 4220803, Assigned to Union Carbide Corporation, September 2, 1980.

MARTONO, E; VOHS, J. M. Support effects in cobalt-based ethanol steam reforming catalysts: Reaction of ethanol on Co/CeO₂/YSZ(100) model catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 291, p. 79–86, 2012.

MESHKINI, F; TAGHIZADEH, M; BAHMAN, M. Investigating the effect of metal oxide additives on the properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in methanol synthesis from syngas using factorial experimental design. *Fuel*, v. 89. P. 170–175, 2010.

MHADESHWAR, A. B; WINKLER, B. H; EITENEER, B; HANCU, D. Microkinetic modeling for hydrocarbon (HC)-based selective catalytic reduction (SCR) of NO_x on a silver-based catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 89, p. 229–238, 2009.

MILLAR, G. J; METSON, J. B; BOWMAKER, G. A; COONEY, R. P. In situ Raman Studies of the Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde and Ethene to Ethylene Oxide on a Polycrystalline Silver Catalyst. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 91, p. 4149-4159, 1995.

MURCIA, J. J; HIDALGO, M. C; NAVÍO, J. A; VAIANO, V; CIAMBELLI, P; SANNINO, D. Ethanol partial photooxidation on Pt/TiO₂ catalysts as green route for acetaldehyde synthesis. *Catalysis Today*, v. 196, p. 101– 109, 2012.

NAGY, A; MESTL, G. High temperature partial oxidation reactions over silver catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 188, p. 337–353, 1999.

NI, M; LEUNG, D. Y. C; LEUNG, M. K. H. A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 32, p. 3238 – 3247, 2007.

OZBEK, M. O; ONAL, I; VAN SANTEN, R. A. Why silver is the unique catalyst for ethylene epoxidation. *Journal of Catalysis*, v. 284, p.230–235, 2011.

PHILLIPS, C. B.; RAVINDRA, D. Production of Ethylene from Hydrous Ethanol on H-ZSM-5 under Mild Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 36, p. 4466 - 4475, 1997.

QIAN, M.; LIAUW, M. A.; EMIG, G. Formaldehyde synthesis from methanol over silver catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 238, p. 211–222, 2003.

RESINI, C; CAVALLARO, S; FRUSTERI, F; FRENI, S; BUSCA, G. Initial Steps in the Production of H₂ from Ethanol: a FT-IR Study of Adsorbed Species on Ni/MgO Catalyst Surface. *React. Kinet. Catal. Lett.*, v. 90, No. 1, p. 117-126, 2007.

RESTA, A; GUSTAFSON, J; WESTERSTRÖN, R; MIKKELSEN, A.; LUNDGREN, E; ANDERSEN, J. N; YANG, M. M. Y; MA, X. F; BAO, X. F; LI, W. X. Step Enhanced Dehydrogenation of Ethanol on Rh. *Surface Science*, v. 602, p. 3057-3063, 2008.

RINTRAMEE, K; FÖTTINGER, K; RUPPRECHTER, G; WITTAYAKUN, J. Ethanol adsorption and oxidation on bimetallic catalysts containing platinum and base metal oxide supported on MCM-41. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 115– 116, p. 225– 235, 2012.

ROH, H. S; WANG, Y; KING, D. L. Selective Production of H₂ from Ethanol at Low Temperatures over Rh/ZrO₂–CeO₂ Catalysts. *Top Catal*, v. 49, p. 32-37, 2008.

ROMAKH, V.B; KOZLOV, Y. N; SÜSS-FINK, G; SHULPIN, G. B. The kinetics and mechanism of oxidation of isopropanol with the hydrogen peroxide-vanadate ion-pyrazine-2-carboxylic acid system. *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry*, v. 81, n. 8, p. 1221-1229, 2007.

SÁ, S; SILVA, H; BRANDÃO, L; SOUSA, J. M; MENDES, A. Catalysts for methanol steam reforming—A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 99, p. 43–57, 2010.

SACHTLER, W. M. H; BACKX, C; VAN SANTEN, R. A. On the Mechanism of Ethylene Epoxidation. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v. 23 (1 & 2), P.127-149, 1981.

SANNINO, D; VAIANO, V; CIAMBELLI, P. Innovative structured VO_x/TiO₂ photocatalysts supported on phosphors for the selective photocatalytic oxidation of ethanol to acetaldehyde. *Catalysis Today*, v. 205, p. 159– 167, 2013.

SAYAH, E; LA FONTAINE, C; BRIOIS, V; BROURI, D; MASSIANI, P. Silver species reduction upon exposure of Ag/Al₂O₃ catalyst to gaseous ethanol: an in situ Quick-XANES study. *Catalysis Today*, v. 189, p. 55-59, 2012.

SEYEDMONIR, S. R.; PLISCHKE, J. K.; VANNICE, M. A.; YOUNG H. W. Ethylene Oxidation over Small Silver Crystallites. *Journal of Catalysis*, v. 123, p. 534-549, 1990.

SHUSTOROVICH, E; SELLERS, H. The UBI-QEP method: a practical theoretical approach to understanding chemistry on transition metal surfaces. *Surface Science Reports*, v. 31, p. 1-119, 1998.

SILVA, Messias Borges. Estudo das condições de preparação, caracterização e reatividade de catalisadores de prata suportada sobre alumina gamma. Tese de doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 1996.

SIVARAMAKRISHNAN, R; SU, M.-C; MICHAEL, J. V; KLIPPENSTEIN, S. J; HARDING, L. B; RUSCIC, B. Rate Constants for the Thermal Decomposition of Ethanol and Its Bimolecular Reactions with OH and D: Reflected Shock Tube and Theoretical Studies. *J. Phys. Chem. A*, v.114, p. 9425–9439, 2010.

SOBOLEV, V. I; KOLTUNOV, K. Y; SIMAKOVA, O. A; LEINO, A. R; MURZIN, D. Y. Low temperature gas-phase oxidation of ethanol over Au/TiO₂. *Applied Catalysis A: General*, v. 433–434, p. 88–95, 2012.

SOLOMONS, T. W. G. *Fundamentals of Organic Chemistry* 4th Edition. Wiley, 4 edition, 1993.

STEGELMANN, C; SCHIØDT, N. C; CAMPBELL, C. T; STOLTZE, P. Microkinetic modeling of ethylene oxidation over silver. *Journal of Catalysis*, v. 221, p. 630–649, 2004.

STEGELMANN, C; STOLTZE, P. Microkinetic analysis of the oxygen–silver system. *Surface Science*, v. 552, p. 260–272, 2004.

SZÉCHÉNYI, A; BARTHOS, R; SOLYMOSI, F. Aromatization of Ethanol on Mo₂C/ZSM catalysts. *Catalysis Letters*, v, 110, Nos. 1–2, p. 85-89, 2006.

TAKAHARA, I; SAITO, M; INABA, M; MURATA, K. Dehydration of Ethanol into Ethylene over Solid Acid Catalysts. *Catalysis Letters*, v. 105, Nos. 3–4, p. 249-252, 2005.

TEMBE, S. M; PATRICK, G; SCURRELL, M. S. Acetic acid production by selective oxidation of ethanol using Au catalysts supported on various metal oxide. *Gold Bulletin*, v. 42 n. 4, 2009.

TESSER, R; MARADEI, V; DI SERIO, M; SANTACESARIA, E. Kinetics of the Oxidative Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde on V₂O₅/TiO₂-SiO₂ Catalysts Prepared by Grafting. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 43, p. 1623-1633, 2004.

UNICA (União da Indústria de Cana-de-Açúcar). Disponível em <<http://www.unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?>>>. Acesso em: 06 de dezembro 2015.

VAN SANTEN, R. A; DE GROOT, C. P. M. The Mechanism of Ethylene Epoxidation. *Journal of Catalysis*, v. 98, p. 530-539, 1986.

VARISLI, D; DOGU, T; DOGU, G. Ethylene and Diethyl-ether Production by Dehydration Reaction of Ethanol over Different Heteropolyacid Catalysts. *Chemical Engineering Science*, v. 62, p. 5349 – 5352, 2007.

VODYANKINA, O. V; BLOKHINA, A. S; KURZINA I. A; SOBOLEV, V. I; KOLTUNOV, K. Y; CHUKHLOMINA, L. N; DVILIS, L. N. Selective oxidation of alcohols over Ag-containing Si_3N_4 catalysts. *Catalysis Today*, v. 203, p. 127– 132, 2013.

VODYANKINA, O. V; KOSCHEEV, S. V; YAKUSHKO, V. T; SALANOV, A. N; BORONIN, A. I; KURINA, L. N. Physicochemical investigation of the copper and silver catalysts of the ethylene glycol oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 158, p. 381–387, 2000.

VODYANKINA, O. V; KURINA, L. N; BORONIN, A. I; SALANOV A. N. Glyoxal Synthesis by Vapour- Phase Ethylene Glycol Oxidation on a Silver and Copper Catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 130, p. 1775-1780, 2000.

VOSS, B; SCHJØDT, N. C; GRUNWALDT, J. D; ANDERSEN, S. I; WOODLEY, J. M. Kinetics of acetic acid synthesis from ethanol over a Cu/SiO₂ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 402, p. 69– 79, 2011.

WACHS, I. E. Extending surface science studies to industrial reaction conditions: mechanism and kinetics of methanol oxidation over silver surfaces. *Surface Science*, v. 544, p. 1–4, 2003.

WEINSCHUTZ, Regina. Oxidação parcial do etanol sobre catalisadores de Fe-Mo para obtenção de aldeídos e compostos de condensação aldólica. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual de Campinas, 1999.

XU, X; RODRIGUEZ, N. M; BAKER, R. T. K. Ethylene Oxidation over Ag Supported on Novel Carbon Nano-Structured Supports. *React. Kinet. Catal. Lett.*, v. 87, No. 2, p. 305-312, 2006.

YANG, Z; LI, J; YANG, X; XIE, X; WU, Y. Gas-phase oxidation of alcohols over silver: The extension of catalytic cycles of oxidation of alcohols in liquid-phase. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 241, p. 15-22, 2005.

YONEDA, N; KUSANO, S; YASUI, M; PUJADO, P; WILCHER, S. Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid. *Applied Catalysis A: General*, v. 221, n. 1, p. 253-265, 2001.

YIN, A; WEN, C; DAI, W. L; FAN, K. Ag/MCM-41 as a highly efficient mesostructured catalyst for the chemoselective synthesis of methyl glycolate and ethylene glycol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 108– 109, p. 90– 99, 2011.

YU-YAO Y. F. Catalytic Oxidation of Ethanol at Low Concentrations. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* v. 23, p. 60-67, 1984.

ZHANG, L; ZHANG, C; HE, H. The role of silver species on Ag/Al₂O₃ catalysts for the selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen. *Journal of Catalysis*, v. 261, p.101–109, 2009.

ZHOU, J. C; WU, D. F; JIANG, W; LI, Y. D. Catalytic combustion of toluene over a copper-manganese-silver mixed oxide catalyst supported on a washcoated ceramic monolith. *Chemical Engineering and Technology*, v. 32, 1520–1526, 2009.

ZHOU, L; GÜNTHER, S; MOSZYNSKI, D; IMBIHL, R. Reactivity of oxidized copper surfaces in methanol oxidation. *Journal of Catalysis*, v. 235, n. 2, p. 359-367, 2005.

APÊNDICE A. Metodologia para avaliação das limitações de transferência de massa externa e interna no leito catalítico.

Para o cálculo da concentração de etanol na superfície do catalisador ($C_{A,S}$), conforme a equação 3.9, foi necessário calcular o coeficiente de transferência de massa (k_m) e a área superficial externa da partícula de catalisador (a_m) utilizando as equações A.1 e A.2 e, obter a concentração do etanol no fluido ($C_{A,b}$) e a taxa de reação ($-r_A$) do etanol experimentalmente.

$$C_{A,S} = C_{A,b} - \frac{(-r_A)}{k_m a_m} \quad (3.9)$$

$$k_m = \frac{J_D \times U_\infty}{Sc^{\frac{2}{3}}} \quad (A.1)$$

$$a_m = \frac{4\pi r_p^2}{\rho_p \times \frac{4}{3}\pi r_p^3} \quad (A.2)$$

Onde ρ_p é a densidade catalisador ($3,1484 \text{ g cm}^{-3}$) determinada mediante picnometria de He e r_p é o tamanho meio do raio das partículas de catalisador conforme a classificação de tamanho feita na sua preparação ($0,01115 \text{ cm}$). O coeficiente J_D é calculado conforme a equação A.3 e U_∞ é a velocidade linear do gás através do leito catalítico.

$$J_D = \frac{Sh}{Sc^{\frac{1}{3}} Re_p} \quad (A.3)$$

Os números de Reynolds (Re_p), Sherwood (Sh) e Schmidt (Sc) são calculados conforme as equações A.4, A.5 e A.6.

$$Re_p = \frac{dp \times U_\infty \times \rho}{\mu_{\text{EtOH-O}_2/\text{N}_2}} \quad (A.4)$$

$$Sh = 2 + 0,6 \cdot Re_p^{\frac{1}{2}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad (A.5)$$

$$Sc = \left(\frac{\mu_m}{\rho \bar{D}_{AB}} \right) \quad (A.6)$$

Onde o $\bar{D}_{AB}$ é o coeficiente de difusão do etanol (A) na mistura O_2/N_2 (B). A viscosidade da mistura (μ_m) é calculada conforme a equação A.7.

$$\mu_m = \frac{y_{EtOH} \mu_{EtOH}}{y_{EtOH} + y_{O_2} \Phi_{EtOH-O_2} + y_{N_2} \Phi_{EtOH-N_2}} + \frac{y_{O_2} \mu_{O_2}}{y_{O_2} + y_{EtOH} \Phi_{O_2-EtOH} + y_{N_2} \Phi_{O_2-N_2}} + \frac{y_{N_2} \mu_{N_2}}{y_{N_2} + y_{O_2} \Phi_{N_2-O_2} + y_{EtOH} \Phi_{N_2-EtOH}} \quad (A.7)$$

Onde y_{EtOH} , y_{N_2} e y_{O_2} são as frações molares de etanol, oxigênio e nitrogênio alimentados ao reator e, os coeficientes Φ_{EtOH-N_2} , Φ_{EtOH-O_2} e $\Phi_{N_2-O_2}$ são calculados conforme as equações A.8, A.9 e A.10.

$$\Phi_{EtOH-N_2} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_{EtOH}}{\mu_{N_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_{N_2}}{M_{EtOH}} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_{EtOH}}{M_{N_2}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (A.8)$$

$$\Phi_{O_2-N_2} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_{O_2}}{\mu_{N_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_{N_2}}{M_{O_2}} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_{O_2}}{M_{N_2}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (A.9)$$

$$\Phi_{EtOH-O_2} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_{EtOH}}{\mu_{O_2}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_{O_2}}{M_{EtOH}} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_{EtOH}}{M_{O_2}} \right) \right]^{\frac{1}{2}}} \quad (A.10)$$

A viscosidade dinâmica de cada componente (μ) foi calculada conforme a equação A.11 utilizando as respectivas massas molares (M) e temperaturas de reação (T).

$$\mu = \frac{(26,69)(MT)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_v} \quad (\text{A.11})$$

Onde σ é o diâmetro de colisão de cada substância e Ω_v é a integral de colisão e pode ser calculada pela equação A.12 utilizando os valores da Tabela A.1.

Tabela A.1. Coeficientes para o cálculo da integral de colisão

Coeficiente	Valor
A	1,16145
B	0,14874
C	0,52487
D	0,7732
E	2,16178
F	2,43787

$$\Omega_v = [A(T^*)^{-B}] + C[\exp(-DT^*)] + E[\exp(-FT^*)] \quad (\text{A.12})$$

Onde T^* é a temperatura reduzida e é calculada pela equação A.13. Os valores de massa molar, diâmetro de colisão e do parâmetro ε/k dos utilizados são listados na Tabela A.2.

$$T^* = \frac{k \cdot T}{\varepsilon} \quad (\text{A.13})$$

Tabela A.2. Parâmetros de Lennard-Jones para determinação da viscosidade

Substância	M [g/mol]	σ [Å]	ε/k [K]
Etanol	46,069	4,530	362,6
O ₂	31,9988	3,467	106,7
N ₂	28,013	3,798	71,4

O coeficiente de difusão binário (D_{AB}) foi calculado conforme a equação A.14 (Cremasco, 2009) considerando a difusão do etanol na mistura O₂/N₂.

$$D_{\text{EtOH-O}_2/\text{N}_2} = \frac{\left[2,17 - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{M_{\text{O}_2/\text{N}}} + \frac{1}{M_{\text{EtOH}}} \right)^{1/2} \right] \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{1}{M_{\text{O}_2/\text{N}}} + \frac{1}{M_{\text{EtOH}}} \right)^{1/2} \times 10^{-3}}{P \sigma_{\text{EtOH-O}_2/\text{N}_2}^2 \Omega_D} \quad (\text{A.14})$$

O diâmetro médio de colisão $\sigma_{\text{EtOH-O}_2/\text{N}_2}$ foi calculado conforme a equação A.15.

$$\sigma_{\text{EtOH-O}_2/\text{N}_2} = \frac{\sigma_{\text{EtOH}} + \sigma_{\text{O}_2/\text{N}_2}}{2} \quad (\text{A.15})$$

O diâmetro de colisão do etanol foi calculado conforme a equação A.16

$$\sigma_{\text{EtOH}} = \left[\frac{1,585 V_{\text{bEtOH}}}{(1 + 1,3 \delta_{\text{EtOH}}^2)} \right]^{1/3} \quad (\text{A.16})$$

Onde δ_{EtOH} é o parâmetro de polaridade de Brokaw, o qual foi calculado conforme a equação A.17, na qual o V_b é o volume molar do etanol ($60,8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) na temperatura normal de ebulição ($T_b = 351,5 \text{ K}$).

$$\delta_{\text{EtOH}} = \frac{1,94 \times 10^3 \mu_{\text{pEtOH}}^2}{V_b T_b} \quad (\text{A.17})$$

A integral de colisão foi calculado conforme a equação A.18, cujos parâmetros são apresentados na Tabela 3.

$$\Omega_D = \frac{A}{T^{*B}} + \frac{C}{e^{(T^*D)}} + \frac{E}{e^{(T^*F)}} + \frac{G}{e^{(T^*H)}} \quad (\text{A.18})$$

Tabela A.3. Coeficientes utilizados no cálculo da integral de colisão.

Parâmetro	Valor
A	1,06036
B	0,1561
C	0,193
D	0,47635
E	1,03587
F	1,52996
G	1,76474
H	3,89411

A temperatura reduzida T^* foi calculada conforme a equação A.19.

$$T^* = \frac{k \cdot T}{\varepsilon_{\text{EtOH-O}_2/\text{N}_2}} \quad (\text{A.19})$$

Finalmente o parâmetro $k/\varepsilon_{\text{EtOH-O}_2/\text{N}_2}$ foi calculado conforme as equações A.20 a A.22.

Os parâmetros ε_{AB} representam a energia máxima de atração entre duas moléculas.

$$\frac{\varepsilon_{\text{EtOH-O}_2/\text{N}_2}}{k} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{\text{EtOH}}}{k} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{O}_2/\text{N}_2}}{k} \right)} \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{\varepsilon_{\text{EtOH}}}{k} = 1,18 \left(1 + 1,3 \delta_{\text{EtOH}}^2 \right) T_b \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{\varepsilon_{\text{EtOH-O}_2/\text{N}_2}}{k} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{\text{EtOH}}}{k} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{O}_2/\text{N}_2}}{k} \right)} \quad (\text{A.22})$$

Para o cálculo do coeficiente de Weisz-Prater, conforme a equação 3.10, foi necessário calcular o coeficiente de difusão efetivo (D_e) conformes equações A. 23 a A.25.

$$C_{WP} = r_p^2 \times \frac{\rho_p(-r_A)}{D_e C_{A,S}} \quad (\text{3.10})$$

$$D_e = \frac{\varepsilon_p D}{\tau} \quad (\text{A.23})$$

$$D = \frac{1}{\frac{1 - \left(1 + \frac{N_{EtOH}}{N_p}\right)^{y_{EtOH}}}{D_{EtOH-O_2-N_2}} + \frac{1}{D_{k,EtOH}}} \quad (A.24)$$

$$D_{k,EtOH} = 9,70 \cdot 10^3 \cdot a \left(\frac{T}{M_{EtOH}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (A.25)$$

Onde τ é a tortuosidade do sólido, assumida igual a 3,5 e ε_p é a porosidade, a qual foi calculada a partir da relação entre o volume total de poros (V_p) e o volume do sólido (V_s), conforme a equação A. 26

$$\varepsilon_p = \frac{V_p}{V_s} \quad (A.26)$$

APÊNDICE B. Calibração do sistema reacional para alimentação do etanol em fase vapor.

A Figura B.1 apresenta o desvio existente no cálculo da pressão parcial do etanol alimentado ao reator calculada pela equação de Antoine e pela curva de calibração obtida no cromatografo a gás a partir de concentrações conhecidas do etanol. A temperatura do condensador foi variada de 14 a 44 °C. A vazão volumétrica total do gás de arraste (O_2/N_2) manteve-se em 35 ml min^{-1} . Para a análise cinética foram utilizadas as pressões parciais de etanol calculadas pela curva de calibração.

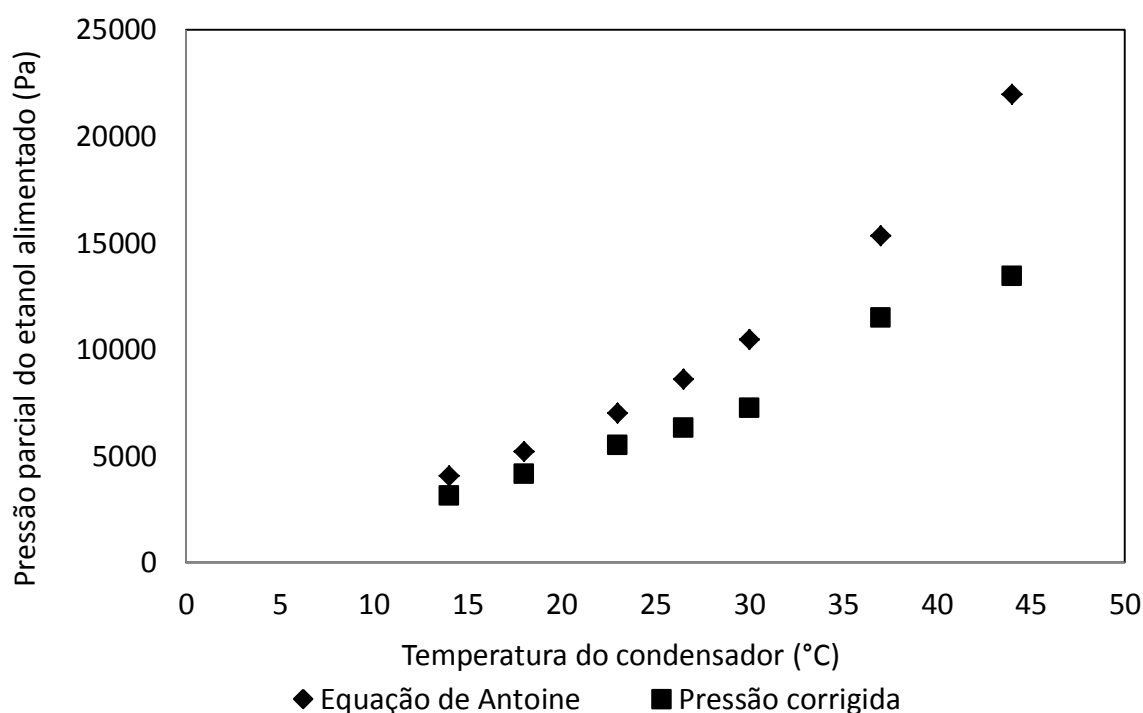


Figura B. 1- Pressões parciais de alimentação do etanol, em função da temperatura do condensador, calculadas pela equação de Antoine e pela curva de calibração do etanol.

As pressões parciais de etanol na alimentação até 8000 Pa foram calculadas mediante a equação B.1, correspondente ao ajuste linear dos 5 pontos obtidos entre os 14 e 30 °C, cujo coeficiente de ajuste R^2 é igual a 0.9997. Nesta equação TC é a temperatura do condensador.

$$P_{EtOH}(Pa) = 265,95 \times TC (^{\circ}C) - 463,27 \quad (B.1)$$