

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS**  
**MECÂNICAS**

**CINÉTICA QUÍMICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DE ETANOL**  
**EM CATALISADOR DE NÍQUEL**

**GUILHERME PELLIZZARO BATALHA**

**JOINVILLE-SC**

**Junho de 2019**





**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**  
**CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS**  
**MECÂNICAS**

**GUILHERME PELLIZZARO BATALHA**

Dissertação de mestrado referente ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia e Ciências Mecânicas da  
Universidade Federal de Santa Catarina.  
Prof. Orientador: Rafael de Camargo  
Catapan, Dr. Eng.

**JOINVILLE-SC**

**Junho de 2019**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Batalha, Guilherme  
CINÉTICA QUÍMICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DE  
ETANOL EM CATALISADOR DE NÍQUEL / Guilherme Batalha  
; orientador, Rafael Catapan, coorientador, Thiago  
de Carvalho, 2019.  
135 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de  
Santa Catarina, Campus Joinville, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas,  
Joinville, 2019.

Inclui referências.

1. Engenharia e Ciências Mecânicas. 2. Cinética  
Química. 3. Catálise. 4. Oxidação Parcial. 5. Etanol.  
I. Catapan, Rafael. II. de Carvalho, Thiago. III.  
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas. IV.  
Titulo.



CINÉTICA QUÍMICA DA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DE ETANOL EM CATALISADOR DE NÍQUEL

por:

Guilherme Pellizzaro Batalha

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Mestre em Engenharia e Ciências Mecânicas, área de concentração de Fenômenos de Transporte, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências Mecânicas da Universidade Federal de Santa Catarina.

Joinville, 27 de Junho de 2019



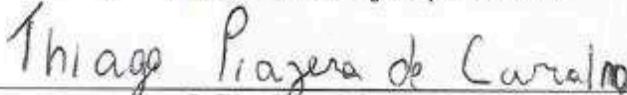
---

Prof. Dr. Régis Kovacs Scalice – Coordenador do Curso



---

Prof. Dr. Rafael de Camargo Catapan – Orientador



---

Dr. Thiago Páezera de Carvalho – Coorientador

Banca examinadora:



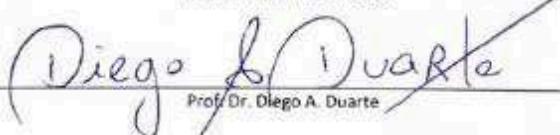
---

Prof. Dr. Luciano A. Koslowski



---

Prof. Dr. Leonel R. Cancino



---

Prof. Dr. Diego A. Duarte



*Este trabalho é dedicado a minha família e aos meus amigos.*



## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Sérgio e Cristiane por proporcionarem todas as condições necessárias para que eu atingisse este momento, sempre serão minha base, o local onde busco minhas forças e o motivo pelo o qual eu sigo em frente.

Agradeço à minha irmã Lais e ao meu irmão Alexandre, pelos laços de afeto, pelo carinho e por sustentarem a nossa família quando eu estive ausente.

Agradeço a toda minha família, avós, tias e tios, primos e primas pelos momentos de alegria, por emanarem positividade e confiança e principalmente pela união, que nos torna uma família única. Menção especial aos meus primos Matheus e Carolina que fazem tão intenso, feliz e positivo o pouco tempo que passamos juntos e pela força que me transmitem, e ao meu primo Vinícius, que me encoraja, me inspira e me faz uma pessoa melhor.

Aos meus amigos de LAC, em especial ao Gabriel Hamada, pela dedicação, vontade e prontidão na obtenção dos resultados deste trabalho. Agradeço ao Mauro, ao Jean, ao Gustavo e à Maíra pela gama de conhecimentos transmitidos sobre Engenharia Química, todos fundamentais para este trabalho, pelas orientações, aulas, pela paciência e pelas risadas. Agradeço ao Cezar pelo auxílio experimental e pelas sugestões.

Ao Thiago pela coorientação e dedicação nas diversas horas despendidas com as rotinas de Python.

Ao Rafael de Camargo Catapan pela orientação, pelos conselhos e pela confiança no meu trabalho.

Aos amigos de faculdade e aos de longa data, por estarem ao meu lado aconselhando, ajudando e me alegrando.

Ao suporte financeiro da BMW do Brasil através do Projeto 2016/0110.

Os mais sinceros e profundos agradecimentos,

Guilherme Pellizzaro Batalha.



## RESUMO

Alternativamente aos motores de combustão interna tradicionais, aplicações que utilizam fontes energéticas mais limpas e eficientes vêm ganhando espaço no âmbito mundial, dentre elas, destacam-se as células a combustível acopladas com reformadores capazes de produzir o gás hidrogênio ( $H_2$ ) como fonte de energia para a célula, todo o conjunto embarcado na própria aplicação. Neste trabalho, buscou-se de forma inédita, compreender a cinética da reação de oxidação parcial do etanol para produzir  $H_2$  utilizando níquel suportado em alumina sob fluxo de etanol e oxigênio arrastados por nitrogênio de 525-625 °C. O modelo de lei de potência se mostrou o mais realístico, retornando erro de 3,07% para razões etanol/oxigênio variável com  $E_A= 10,97$  kJ/mol, e para os testes de etanol/oxigênio constante, 4,47% de erro com  $E_A= 12,95$  kJ/mol. O acetaldeído foi o principal produto da reação. Quando o experimento seguiu a estequiometria, CO e  $H_2$  foram favorecidos. Um mecanismo de quatro etapas foi elaborado considerando etapas de adsorção e dessorção, porém nenhum passo apresentou erro menor que os modelos de lei de potência. O reator utilizado se mostrou diferencial e livre de efeitos difusivos.

**Palavras-chave:** Hidrogênio. Oxidação parcial. Etanol. Cinética. Parâmetros.



## ABSTRACT

As an alternative to traditional combustion engines, applications that use cleaner and more efficient energy sources are gaining space around the world, among them are the fuel cells coupled with reformers capable of producing the hydrogen gas ( $H_2$ ) as an energy source for the cell, with the entire set embedded in the application itself. In this work, the aim was to understand the kinetics of the partial oxidation reaction of ethanol to produce  $H_2$ . Catalytic tests using nickel supported in alumina under flow of ethanol and oxygen entrained by nitrogen of 525-625 ° C were performed. The power law model was more realistic, returning an error of 3.07% for variable ethanol/oxygen rate, with  $E_A = 10.97$  kJ / mol, and 4.47% error for constant ethanol/oxygen rate, with  $E_A = 12.95$  kJ / mol. Acetaldehyde was the main product of the reaction. When the experiment followed stoichiometry, CO and  $H_2$  were favored. A four-step mechanism was elaborated according to the adsorption and desorption steps, but power law model was still more realistic. The reactor used is differential and absent of diffusional effects.

**Keywords:** Hydrogen. Partial Oxidation. Ethanol. Kinetics. Parameters.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Rotas para acetaldeído. ....	16
Figura 2 - Mecanismo genérico de reforma do etanol. ....	19
Figura 3 - Adsorção do etanol. ....	20
Figura 4 - Dessorção do etanol. ....	20
Figura 5 - Dessorção do acetaldeído. ....	20
Figura 6 - Rota da POX do etanol em platina. ....	21
Figura 7 - Comparação entre o uso ou não de catalisadores na reação. ....	22
Figura 8 - Distribuição da ATR do etanol em diferentes óxidos. ....	24
Figura 9 - Caminhos do etanol em POX de platina. ....	29
Figura 10 - Diferencial de fluxo em reator contínuo. ....	37
Figura 11 - Ilustração dos passos da molécula na reação catalítica. ....	39
Figura 12 - Determinação gráfica de efeitos difusivos internos por Arrhenius. ....	40
Figura 13 - Esquema para o modelo de adsorção LWHW. ....	45
Figura 14 - Representação do modelo cinético de Eley-Rideal. ....	46
Figura 15 - Representação da bancada experimental. ....	50
Figura 16 – Representação do evaporador pelo o <i>software</i> SOLIDWORKS 2016®. ...	51
Figura 17 - Reator de quartzo. ....	52
Figura 18 - Conversão do etanol por nove tempos espaciais em cinco temperaturas. ...	60
Figura 19 - Frações majoritárias da alíquota analisada no cromatógrafo. ....	63
Figura 20 - Frações molares de acetaldeído. ....	64
Figura 21 - Frações molares de hidrogênio. ....	65
Figura 22 - Frações molares de monóxido de carbono. ....	66
Figura 23 – Gráfico de paridade para o modelo lei de potência. ....	69
Figura 24 - Comparação dos modelos de adsorção com a lei de potência. ....	73
Figura 25 - Comparação dos modelos de reação global com a lei de potência. ....	75
Figura 26 - Conversão do etanol seguindo a estequiometria. ....	77
Figura 27 - Sobreposição das curvas de conversão dos testes com razão etanol/oxigênio constante sobre os testes com razão variável. ....	78
Figura 28 - Comportamento do acetaldeído, etanol e oxigênio na estequiometria. ....	79
Figura 29 - Conversão do oxigênio se aproxima de 100%. ....	80
Figura 30 - Frações molares do acetaldeído. ....	81
Figura 31 - Frações molares de monóxido de carbono na estequiometria. ....	82
Figura 32 - Frações molares de hidrogênio favorecidas pela estequiometria. ....	82
Figura 33 – Diagrama de paridade para lei de potência da POX estequiométrica. ....	84
Figura 34 - Análise gráfica da difusão pelo decaimento da energia de ativação. ....	87



## LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Parâmetros cinéticos da lei de potência para cobre e cobalto.....	26
Quadro 2- Parâmetros cinéticos da regressão não-linear da equação 3.....	27
Quadro 3 - Parâmetros cinéticos do mecanismo com cinco passos.....	28
Quadro 4 - Constantes de equilíbrio calculadas pelo <i>software</i> Gaseq <sup>TM</sup> .....	30
Quadro 5 – Valores dos parâmetros de cada equação de taxa.....	31
Quadro 6 - Parâmetros cinéticos para SR do iso-octano.....	32
Quadro 7 - Parâmetros cinéticos do mecanismo escolhido para o iso-octano.....	33
Quadro 8 – Resumo dos trabalhos revisados para esta dissertação.....	34
Quadro 9 - Área superficial de catalisadores em estudos cinéticos.....	56
Quadro 10 - Parâmetros experimentais deste trabalho.....	57
Quadro 11 - Dados termodinâmicos da POX nas temperaturas utilizadas.....	66
Quadro 12 - Parâmetros cinéticos pela lei de potência.....	67
Quadro 13 – Valores reportados de energia de ativação.....	67
Quadro 14 - Parâmetros dos modelos de adsorção para o mecanismo elaborado.....	70
Quadro 15 - Dados termodinâmicos da POX do etanol em acetaldeído e água.....	72
Quadro 16 - Parâmetros dos modelos de adsorção para os modelos de reação global....	73
Quadro 17 - Comparativo entre os erros dos mecanismos propostos.....	75
Quadro 18 - Pontos do experimento com razão etanol/oxigênio constante.....	76
Quadro 19 - Pontos do experimento com razão etanol/oxigênio variável.....	77
Quadro 20 - Parâmetros cinéticos pela lei de potência estequiométrica.....	82
Quadro 21 – Dimensões do leito catalítico.....	84
Quadro 22 – Parâmetros de Weiz-Prater.....	87
Quadro 23 – Parâmetros de Mears.....	88
Quadro 24 – Parâmetros de difusão de calor interna.....	89
Quadro 25 – Parâmetros de difusão de calor externa.....	89



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Descrição dos passos da reação catalítica.....	39
Tabela 2 - Insumos e reagentes utilizados nesse trabalho.....	53
Tabela 3 - Comparação entre taxas com dados de entrada e saída.....	85



## LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Definição
$K_i$	Constante de adsorção para espécie $i$
$a, b \text{ e } n$	Ordens de reação
$T$	Temperatura
$P$	Pressão
$R$	Constante universal dos gases perfeitos
$E_A$	Energia de ativação
$k_0$	Fator pré-exponencial
$k_i$	Velocidade específica da reação
$C_A$	Concentração molar da espécie química $A$
$\theta$	Tempo espacial
$h$	Entalpia
$W_{cat}$	Massa de catalisador
$D_{eff}$	Difusividade mássica efetiva
$F_V$	Fluxo volumétrico total de gás
$X_A$	Conversão da espécie $A$
$C_{A0}$	Concentração molar inicial da espécie química $A$
$F_A$	Fluxo molar
$\lambda_{eff}$	Condutividade térmica efetiva
$F_{A0}$	Fluxo molar de entrada
$C_{wp}$	Critério de Weisz-Prater
$r$	Taxa da reação
$C_{As}$	Concentração da espécie $A$ na superfície do catalisador
$L^2$	Comprimento equivalente
$D_e$	Difusividade efetiva
$\rho$	Massa específica do fluido
$R_C$	Raio da partícula de catalisador
$\rho_b$	Massa específica do leito catalítico
$k_c$	Coefficiente de transferência de massa
$r_p$	Raio da partícula do catalisador
$\theta_A$	Sítios ativos ocupados pela molécula $A$
$n_A$	Número de moléculas adsorvidas
$n_m$	Número de moléculas de uma monocamada
$k_a$	Constante de adsorção
$k_d$	Constante de dessorção
$D_p$	Diâmetro da partícula catalítica
$L$	Altura do leito catalítico
$D$	Diâmetro interno do reator



## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
1.1 MOTIVAÇÃO .....	11
1.2 OBJETIVOS .....	12
1.3 REVISÃO DA LITERATURA .....	13
1.3.1 Características de reações básicas de reforma .....	13
1.3.2 Estudos da oxidação parcial .....	17
1.3.3 Catálise em reações de reforma .....	21
1.3.4 Viabilidade do Etanol .....	24
1.3.5 Modelagem cinética para cálculo de taxas em reações de reforma .....	25
<b>CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>35</b>
2.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS .....	35
2.1.1 Tempo espacial .....	35
2.1.2 Conversão .....	35
2.1.3 Taxa de reação .....	36
2.1.4 Reator diferencial .....	37
2.1.5 Etapas da reação catalítica .....	38
2.1.6 Avaliação para ocorrência de difusão interna.....	39
2.1.6.1 Avaliação experimental para ocorrência de difusão interna de massa .	40
2.1.7 Avaliação para ocorrência de difusão externa .....	41
2.2 REGRESSÃO NÃO LINEAR .....	42
2.3 MODELOS DE ADSORÇÃO .....	43
2.3.1 Adsorção simples.....	43
2.3.2 Adsorção dissociativa simétrica .....	44
2.3.3 Adsorção de n-moléculas.....	44
2.3.4 Modelos para reações heterogêneas .....	45
<b>CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA.....</b>	<b>48</b>
3.1 DETALHAMENTO EXPERIMENTAL.....	48
3.1.1 Seleção do Catalisador.....	48
3.1.1.1 Área B.E.T. ....	48
3.1.1.2 Área metálica .....	49
3.1.2 Bancada experimental.....	49
3.1.3 Preparação do catalisador .....	53

3.1.4	Método cromatográfico .....	54
3.2	CÁLCULO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS.....	55
3.2.1	Algoritmo para cálculo dos parâmetros.....	55
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>		<b>57</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	57
4.2	PARÂMETROS DE REACÇÃO.....	58
4.3	PARÂMETROS CINÉTICOS.....	59
4.3.1	Testes com razão Etanol/Oxigênio variável .....	59
4.3.2	Testes com razão Etanol/Oxigênio constante .....	76
4.4	CARACTERIZAÇÃO DO REATOR .....	84
4.4.1	Reator de fluxo pistonado.....	85
4.4.2	Reator diferencial .....	85
4.4.3	Cálculo de efeitos difusivos.....	87
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO .....</b>		<b>91</b>
5.1	CONCLUSÕES .....	91
5.1.1	Parâmetros cinéticos.....	91
5.1.2	Composição dos produtos.....	91
5.1.3	Caracterização do reator.....	92
<b>REFERÊNCIAS .....</b>		<b>93</b>
<b>APÊNDICE 1 – DADOS DO EXPERIMENTO COM ETANOL/OXIGÊNIO = 2; 1,8 E 1,6. (vazão de nitrogênio constante e igual à 0,045 mol/min).....</b>		<b>97</b>
<b>APÊNDICE 2 – TABELA DOS TESTES ETANOL/OXIGÊNIO VARIÁVEL ....</b>		<b>99</b>
<b>APÊNDICE 3 – DADOS DO EXPERIMENTO COM ETANOL/OXIGÊNIO ESTEQUIOMÉTRICA (vazão de nitrogênio variando de 0,028 à 0,055 mol/min) .....</b>		<b>101</b>
<b>APÊNDICE 4 – TABELA DOS TESTES ETANOL/OXIGÊNIO CONSTANTE</b>		<b>102</b>
<b>APÊNDICE 5 – GRÁFICOS DOS TESTES ETANOL/OXIGÊNIO VARIÁVEL .....</b>		<b>103</b>
<b>APÊNDICE 6 – GRÁFICOS DOS TESTES ETANOL/OXIGÊNIO CONSTANTE .....</b>		<b>108</b>
<b>APÊNDICE 7 – GRÁFICOS DE CONVERSÃO POR TEMPO ESPACIAL COM BARRA DE ERROS.....</b>		<b>113</b>
<b>APÊNDICE 8 – TESTE DE ESTABILIDADE DO ALGORITMO DE REGRESSÃO NÃO-LINEAR.....</b>		<b>116</b>
<b>ANEXO 1 – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO NÍQUEL UTILIZADO .....</b>		<b>119</b>





## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

### 1.1 MOTIVAÇÃO

A Organização Meteorológica Mundial divulgou que o nível de dióxido de carbono atmosférico atingiu 405 partes por milhão em 2017, valor nunca antes medido. Conforme publicado em outubro de 2018 pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas, a temperatura média da Terra poderá subir até 1,5 °C na próxima década (IPCC, 2019).

Segundo a *Energy Information Administration*, o consumo mundial de energia deve aumentar em até 59% entre o período de 2005 até 2025, e a maior parte corresponderá a energia proveniente dos combustíveis fósseis. Aproximadamente três quartos das emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) provocadas pelo homem são resultantes da queima de combustíveis fósseis (AKANDE *et al.*, 2006). Conforme recomendado pelo Protocolo de Kyoto em 1997, a emissão de gases com potencial efeito no aquecimento global deve ser controlado. Considerando este fato, fontes de energia alternativas, como o gás hidrogênio (H<sub>2</sub>), podem ser utilizadas a fim de amenizar as emissões de CO<sub>2</sub> (AKANDE *et al.*, 2006).

O gás hidrogênio é considerado como a fonte de energia limpa e transportável com grande potencial de exploração nos próximos anos, tendo a quantidade de energia por massa de 143 MJ/kg, quantidade até três vezes maior que combustíveis líquidos a base de hidrocarbonetos (HOU *et al.*, 2015). A pesquisa em torno das formas de aproveitamento do hidrogênio é em sua maioria, mas não exclusivamente, voltada às células combustíveis, que podem ser integradas em diversas aplicações estacionárias, como pequenos geradores de energia ou em combinação com painéis solares (QI *et al.*, 2006). Além do uso em células, o hidrogênio é também aplicável em indústrias de fertilizantes voltadas à produção de amônia, bem como em refinarias, participando de processos de hidrocrackeamento, hidrotreatamento, lubrificação e isomerização (ABBAS *et al.*, 2017).

Dentre os desafios para se projetar uma célula combustível, destaca-se toda a infraestrutura de geração, transporte e armazenamento do hidrogênio. O armazenamento embarcado de hidrogênio é desejado, porém, não há tecnologia suficientemente desenvolvida para que o potencial energético do combustível se torne competitivo em comparação a outras fontes energéticas, além de que o transporte, distribuição e abastecimento de hidrogênio são deficitários (HU *et al.*, 2008). Uma das alternativas é instalar uma unidade embarcada de conversão de combustíveis tais como hidrocarbonetos de alta densidade em hidrogênio. Tal

alternativa poderá acrescentar peso, volume e complexibilidade ao sistema, além de exigir uma maneira de processamento mais avançada da fonte motriz, encarecendo a aplicação (HU *et al.*, 2008).

Dentre os combustíveis já consolidados (gasolina, diesel, etanol e GNV) destaca-se o etanol, pois é facilmente obtido em grandes quantidades através de reações simples, por exemplo, fermentação de biomassa (matéria abundante no mundo), além de apresentar uma alta densidade energética, baixa toxicidade, ser de fácil transporte, armazenamento e distribuição (HEBBEN *et al.*, 2010). O êxito do desenvolvimento da reforma do etanol para geração de hidrogênio depende do desenvolvimento de catalisadores de alta performance. Um melhor entendimento do mecanismo da reação possibilita um reator otimizado, levando a redução da massa necessária na aplicação, ou até mesmo a substituição do catalisador por um de menor custo (HEBBEN *et al.*, 2010).

## 1.2 OBJETIVOS

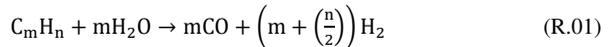
O objetivo deste trabalho é determinar os parâmetros cinéticos da reação de oxidação parcial do etanol utilizando um catalisador de níquel suportado em alumina. Os objetivos específicos são citados nos tópicos abaixo:

- Investigar a composição dos produtos da reação de oxidação parcial do etanol estequiométrica ou com razões de etanol/oxigênio variável;
- Desenvolver um mecanismo que represente a oxidação parcial do etanol baseado nos produtos da reação e elaborar expressões de taxas que englobam etapas de adsorção e dessorção baseado no mecanismo proposto;
- Avaliar o comportamento do modelo de lei de potência quando se utiliza razões de etanol/oxigênio variável ou estequiométrica e comparar com os modelos de taxas do mecanismo proposto, evidenciando qual expressão melhor representa a reação de oxidação parcial do etanol deste trabalho;
- Analisar se o comportamento do reator é de maneira diferencial, isotérmica e pelos critérios de Mears e Weiz-Prater, livre da influência de efeitos de difusão de massa e de calor.

### 1.3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 1.3.1 Características de reações básicas de reforma

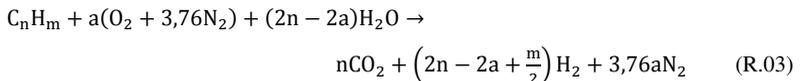
Dentre as diversas maneiras de converter hidrocarbonetos em hidrogênio, destacam-se as reações de reforma a vapor, autotérmica e oxidação parcial. Em geral, a reforma a vapor (*steam reforming* - SR) é a reação com melhor rendimento para produzir hidrogênio (a maior eficiência de conversão de hidrocarbonetos em hidrogênio). Entretanto, sua maior desvantagem está associada a reação fortemente endotérmica, consequentemente energia deve ser adicionada para altas conversões em temperaturas maiores que 800 °C, o que pode implicar num reator limitado por transferência de calor ao invés de cinética (SALGE *et al.*, 2005). Além disso, grande quantidade de água é necessária, e junto a isso elevada energia despendida para evaporação desta, o que dificulta a aplicação embarcada (HEBBEN *et al.*, 2010). Abaixo, reação de reforma a vapor para um hidrocarboneto qualquer:



A oxidação parcial do etanol (*partial oxidation* - POX) é levemente endotérmica, sendo que uma pequena quantidade de combustível pode ser direcionada para oxidação total, fornecendo  $\Delta H_{298K}^0 = -1278$  kJ/mol, não necessitando de uma fonte externa para manter a reação após o seu início (para hidrocarbonetos com mais de dois carbonos, a POX tende a ser exotérmica). Adiciona menos complexidade a um sistema embarcado. Trata-se de reagir o hidrocarboneto com o oxigênio, como segue:



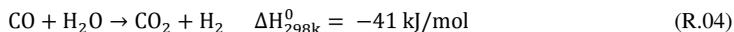
Na reforma autotérmica (*autothermic reforming*- ATR), tanto oxigênio quanto água reagem com o hidrocarboneto de forma exotérmica. A ATR apresenta melhor tolerância à desativação por presença de enxofre em relação a SR, e também permite velocidades espaciais maiores que a POX (KIM *et al.*, 2008). A reação geral da ATR é:



O coeficiente “a” é conhecido como a razão oxigênio/combustível. Diversos parâmetros podem ser influenciados variando-se a razão “a”. MOON *et al.* (2008), reportou que o calor da reação pode ser calculado pelo Método de minimização da Energia Livre de Gibbs, e que este pode ser controlado através da variação das razões molares O/C e H<sub>2</sub>O/C.

Além disso, assumindo-se equilíbrio termodinâmico, observou que a temperatura para se evitar a formação de coque decrescia utilizando razões unitárias, e que para  $O/C > 0,6$ , a reação global pode ser deslocada para a região exotérmica.

SALGE *et al.* (2005) sugerem que para uma maior produção de  $H_2$  pode-se operar juntamente com a SR (R.01) e a POX (R.02) a reação de *water-gas-shift* (WGS, R.04), já que a mesma utiliza um produto de cada reação, originando  $CO_2$  e  $H_2$ :

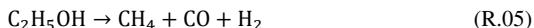


Além de consumir quantidade de  $CO$ , responsável pelo envenenamento de células combustível. Porém, necessita de temperaturas baixas para tender a formação de hidrogênio, o que a torna cineticamente limitada.

HOU *et al.* (2015) avaliam que a produção de hidrogênio é favorecida com temperaturas elevadas, extensos tempos de residência, e razões  $O_2$ /etanol e  $H_2O$ /etanol elevadas. Termodinamicamente, deve-se evitar que o equilíbrio favoreça a formação de metano, o qual consome átomos de hidrogênio. Baixos tempos espaciais favorecem a conversão do etanol em hidrogênio com o decréscimo de intermediários. A adição de água nos reagentes juntamente com o aumento de dióxido de carbono e redução do monóxido de carbono acelera a WGS, favorecendo a formação de  $H_2$ .

SRISIRIWAT *et al.* (2009) estudaram a reforma autotérmica do etanol em  $Ni/Al_2O_3$  com adição de  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$  e  $CeO_2-ZrO_2$ . As corridas catalíticas para os quatro catalisadores foram realizadas com 100mg de catalisador em  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , com razões  $H_2O$ /etanol de 3 e  $O_2$ /etanol de 0,26, a fim de investigar as seletividades dos produtos ao longo de 375 min com completa conversão de etanol e oxigênio. Os autores não detectaram presença de nenhum composto  $C_2$ , apenas  $CO$ ,  $CO_2$  e  $CH_4$  e  $H_2$ .  $Ni/Al_2O_3$  foi mais seletivo para  $CH_4$  e menos para  $CO_2$  e  $H_2$  em comparação após o enriquecimento com  $Ce$  ou  $Zr$ . Quando testaram o efeito da temperatura, observaram traços de acetaldeído para temperaturas menores que  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , sendo evidenciado que o aumento da temperatura favorece a conversão do etanol.

FATSIKOSTAS e VERYKIOS (2004) avaliaram o comportamento dos suportes  $Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$  e  $La_2O_3/Al_2O_3$  na reforma a vapor do etanol em 100 g de níquel. Em análises TPD (*Temperature-Programmed Desorption*), verificaram que a presença de  $Ni$  na  $La_2O_3$  corrobora na decomposição do etanol adsorvido em hidrogênio, metano e monóxido de carbono em temperaturas menores que  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ :

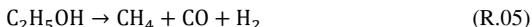


Em  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , surgem picos de hidrogênio e uma nova rota de reação, a desidrogenação:



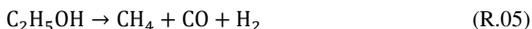
CO e CO<sub>2</sub> emergem em 300 °C e tem seus picos em 450 °C.

O espectro do TPD obtido para Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> acusa uma alta dessorção de etanol em 100 °C (devido a alta capacidade de adsorção da alumina) em competição com a desidratação do etanol e com o craqueamento:



O pico de desidratação aparece em 250 °C. Quantidades de CO surgem no intervalo de temperaturas 200-300 °C.

Para Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o TPD acusa três etapas competindo em temperaturas menores que 100 °C, dessorção do etanol (dominante), craqueamento e desidrogenação:



Em temperaturas entre 200-300 °C, o craqueamento e a desidrogenação são muito mais significativas que a dessorção do etanol, com pico de CO significativo devido a dessorção do mesmo, produzido em temperaturas menores. A reação WGS se torna importante em torno de 250 °C:

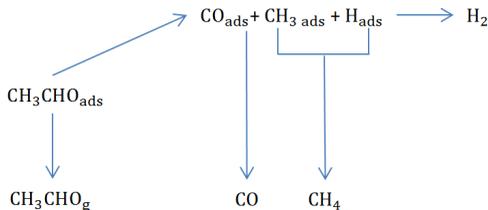


Os autores também investigaram o comportamento homogêneo, introduzindo o reator de quartzo vazio, testando em regime transiente, variando a temperatura de 25 °C até 700 °C com taxa de 15 K/min. O consumo de etanol inicia em 400 °C e se torna importante aos 500 °C. Os principais produtos foram CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> e acetaldeído, com traços de etileno detectados em fase gás. Os sinais de CO e CH<sub>4</sub> seguem o mesmo padrão, indicando que se originam da ruptura da ligação C-C do acetaldeído produzido pela desidrogenação homogênea do etanol.

As mesmas condições foram aplicadas com alumina no reator. Hidrogênio aparece em fase gasosa em 500 °C, indicando o início da desidrogenação sobre os sítios de fraca acidez da alumina, provavelmente acompanhado da formação de espécies etóxi que levam a formação de acetaldeído.

O metal níquel causa rompimento de ligações no etanol na seguinte ordem: O-H, -CH<sub>2</sub>-, C-C e -CH<sub>3</sub>, devido a isso, a desidrogenação do etanol em acetaldeído adsorvido se destaca como reação chave em temperaturas até 300 °C, conforme a Figura 1:

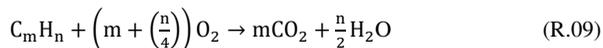
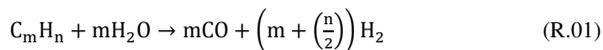
**Figura 1-** Rotas para acetaldeído.



**Fonte:** Adaptado de FATSIKOSTAS e VERYKIOS, (2004).

YOUN *et al.* (2010) na investigação da reforma autotérmica do etanol em Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sob vazão de N<sub>2</sub> de 30 mL/min e tempo espacial de 175 g<sub>cat</sub>.min/mol, observaram a diferença entre reagir o etanol e água apenas com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, notando uma troca de produtos majoritários de compostos C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> (CH<sub>3</sub>CHO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> e CH<sub>3</sub>COOH) para compostos C<sub>1</sub> (CO, CO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>) e H<sub>2</sub>.

HU *et al.* (2008) estudaram a ATR da gasolina para aplicações em célula combustível, e assumiram que no reator ocorrem três reações não-elementares: reforma a vapor (R.01), oxidação total (R.09) e *water-gas-shift* (R.04):



Os autores afirmaram que durante o início da ATR há dois objetivos principais, gerar calor suficiente para atingir a temperatura de operação desejada o mais rápido possível e conseguir uma concentração de CO suficientemente baixa. Para se alcançar o primeiro objetivo, a ATR deve iniciar com uma POX liberando energia, e para o segundo, vapor é adicionado aos reagentes para conduzir uma mudança no equilíbrio buscando uma maior conversão de CO em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, entretanto esse acréscimo provoca uma queda na temperatura, sendo assim necessário aumentar o fluxo de ar de modo que a temperatura não aumente a ponto de danificar a operação do catalisador. Nota-se que os fenômenos ocorrem em cadeia, provando que há um acoplamento entre as reações.

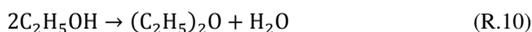
### 1.3.2 Estudos da oxidação parcial

A oxidação parcial possui ativação e tempos de resposta mais rápidos, além de não necessitar de reatores complexos, com suprimento constante de água e calor (HEBBEN *et al.*, 2010). HOU *et al.* (2015) ainda destacam que a POX forma menos *coke* devido a adição de oxigênio, além de operar com temperaturas mais baixas que a SR, possibilitando o uso de materiais mais baratos.

LING *et al.* (1996) investigaram o comportamento catalítico do  $\text{LaNiO}_3$  durante a oxidação do etanol, constatando que a produção de acetaldéido era máxima entre 200 °C e 300 °C e que nenhuma fração de etileno foi obtida entre 400 °C e 500 °C. Os autores reportaram que o mecanismo da reação pode variar de acordo com o comportamento ácido-base do catalisador, sendo um catalisador de caráter básico favorável à formação de acetaldéido. Da mesma forma, observaram que a desidrogenação para formação de acetaldéido ocorre mais facilmente que a desidratação para formar etileno, e que água e  $\text{CO}_2$  têm suas concentrações aumentadas conforme o aumento da temperatura da reação. Por fim, propuseram que a variação de concentração do oxigênio não interfere na oxidação do etanol, resultando na formulação de taxa:

$$r = k[\text{O}_2]^0[\text{etanol}]^1 \quad (\text{Eq.01})$$

HEBBEN *et al.* (2010) estudaram a POX do etanol sobre catalisador de Ródio suportado em alumina com foco na produção de produtos como etileno, éter dietílico e acetaldéido como função da razão C/O entre 0,67 e 1,33 sob fluxo de 2 ou 4 SLPM (*standard liters per minute*). Os autores reportaram que as principais reações responsáveis pela produção desses produtos são:



A oxidação do etanol sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tende a produzir compostos desidrogenados, estabelecendo-se como uma reação de superfície. O autor verificou que altas razões de C/O não favorecem a desidrogenação, e que a concentração de metano foi baixa em todo intervalo de variação.

SALGE *et al.* (2005) estudaram a POX do etanol sobre metais nobres (Rh, Pt e Pd) juntamente com a variação da razão C/O utilizando nitrogênio como gás de arraste sob fluxos

de 4, 6 e 8 SLPM. As análises foram voltadas aos efeitos de diferentes catalisadores, fluxos molares e adição de água. Os autores observaram que  $C_2H_4$ ,  $CH_3CHO$  e  $C_2H_6$  são produtos minoritários em todos os catalisadores testados e  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$  e  $CH_4$  são frações majoritárias dos produtos, sendo que  $CH_4$  apresenta alta seletividade até 500 °C, decaindo rapidamente e se tornando negligível acima de 800 °C.

Avaliando a composição dos produtos sob diferentes fluxos, SALGE *et al.* (2005) constataram que quanto menor o fluxo, maior a quantidade de  $H_2$ ,  $CO_2$  e  $CO$  formada e menor das moléculas de elevado peso molecular. Também observaram que adicionando água nos reagentes, a seletividade de  $H_2$  aumenta. Os autores verificaram que o etanol sofre cisão da ligação O-H nas reações de superfície, dissociando-se em espécies etóxido e posteriormente desidrogenadas para acetaldeído.

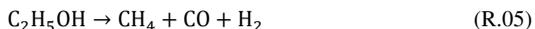
TSURUYA *et al.* (1985) investigaram a oxidação do etanol em catalisadores de cobre e cobalto entre 250 °C e 350 °C. O único produto majoritário notado foi o acetaldeído nos dois catalisadores e  $CO_2$  o único minoritário, não acusando concentrações de  $CO$  ou  $CH_4$ . O efeito do aumento da temperatura modificou sensivelmente o aumento da produtividade de acetaldeído.

HOU *et al.* (2015) sugerem um mecanismo genérico de reforma do etanol, mesmo sabendo da dependência de temperaturas, composição de entrada, tempo de residência, metais catalisadores e suportes:

Desidrogenação do etanol:



Decomposição do etanol em metano, monóxido de carbono e hidrogênio:



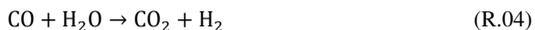
Decomposição do acetaldeído:



Reforma a vapor de metano:



WGS:



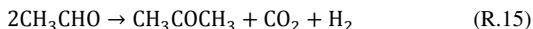
Desidratação do etanol em etileno:



Polimerização do etileno em *coke*:



Formação de acetona pela condensação de acetaldeído:



Craqueamento do metano:



Reação “boudouard”:

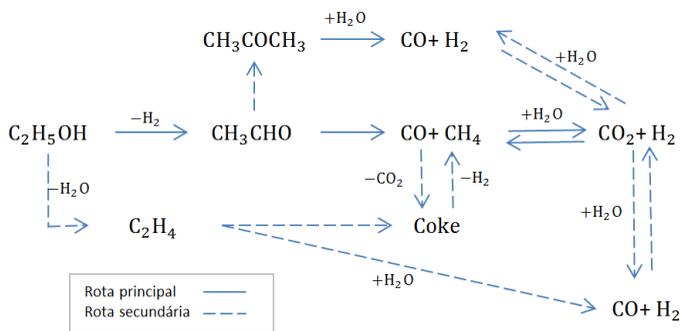


Gaseificação reversa do carbono:



As prováveis rotas são demonstradas na Figura 2:

**Figura 2** - Mecanismo genérico de reforma do etanol.



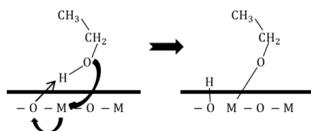
**Fonte:** Adaptado de HOU *et al.* (2015).

PENGPANICH *et al.* (2008) investigaram os efeitos dos suportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{MgO}$  na POX do etanol em níquel com reator de leito fixo entre 300-650 °C. 100 mg de níquel foram diluídos com 100 mg do suporte testado. Os reagentes gasosos provenientes de um saturador foram arrastados por argônio numa vazão total de 60 mL/min. Para todos os catalisadores, os autores encontraram  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  com traços de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  e acetona. As maiores proporções de acetaldeído foram encontradas em temperaturas menores que 450 °C, sugerindo que a desidrogenação dá lugar a produção de  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CO}$  em temperaturas mais altas, onde a oxidação parcial é dominante.

IDRISS, H. SEEBAUER, E. (1999) avaliaram o efeito de diferentes óxidos na POX do etanol. Para todos os suportes,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ , a principal tendência é a formação de acetaldeído, e em alguns óxidos leva ao aparecimento de acetona e acetato de etil. Utilizando 250 mg de suporte e fornecendo etanol/oxigênio através de saturador, o autor detalhou a produção do acetaldeído em dois passos:

1. Adsorção do etanol pelo rompimento da ligação O-H produzindo espécie etóxi e radical H:

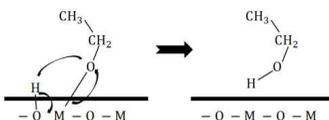
**Figura 3 - Adsorção do etanol.**



Fonte: Adaptado de IDRIS, H. SEEBAUER, E. (1999).

Caso a conversão do etanol seja menor que 100%, o processo reversível de desorção da espécie etóxi em etanol é ilustrado abaixo:

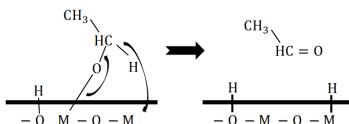
**Figura 4 - Dessorção do etanol.**



Fonte: Adaptado de IDRIS, H. SEEBAUER, E. (1999).

2. Os etóxis que permaneceram adsorvidos sofrem desidrogenação resultando no acetaldeído e dois H adsorvidos:

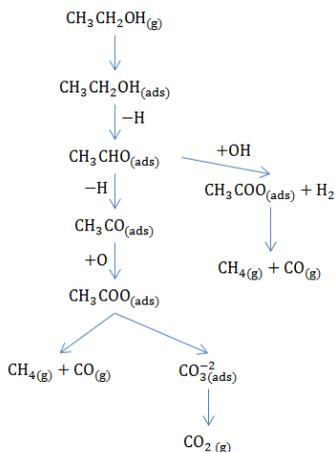
**Figura 5 - Dessorção do acetaldeído.**



Fonte: Adaptado de IDRIS, H. SEEBAUER, E. (1999).

O hidrogênio residual pode desorver em  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{H}_2$  dependendo da natureza do óxido. Água pode ser originada da recombinação do OH adsorvido e M-H ou por dois radicais OH. O hidrogênio desorve pela combinação entre duas espécies M-H.

SCHMAL *et al.* (2011) atuaram sobre a análise TPD da POX do etanol em  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Pt}/\text{ZrO}_2$ . Adotando 100 mg de catalisador em testes entre 200 °C-500 °C, os autores observaram que os principais compostos participantes foram metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, aldeído e ácido acético, de acordo com a rota da Figura 6 abaixo:

**Figura 6** - Rota da POX do etanol em platina.

**Fonte:** Adaptado de SCHMAL *et al.* (2011).

QUARANTA *et al.* (1994) estudaram a desidrogenação do etanol sobre  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  em reatores de fluxo contínuo operando entre 160 °C-230 °C. Os autores concluíram que em conversões menores que 15%, a velocidade espacial não influenciava na seletividade de acetaldeído. Já em conversões altas, para uma mesma temperatura, quanto menor a velocidade espacial maior a conversão e menor a seletividade para acetaldeído, devido ao fato de que o maior tempo de residência possibilita a readsorção do acetaldeído favorecendo a formação de compostos oxigenados.

### 1.3.3 Catálise em reações de reforma

O uso de catalisador possibilita à reação um caminho alternativo ao usual, mudando a taxa de reação, porém não interfere no processo (não é consumido). Para exemplificar, FOGLER (1999) cita o hidrogênio gasoso e oxigênio, que em condições ambiente são praticamente inertes, porém quando expostos à platina tornam-se reativos. A Figura 7 ilustra a variação de energia ao longo da coordenada da reação, nota-se que após a aproximação das moléculas de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  uma grande quantidade de energia ( $E_A$ ) é necessária para que a reação ultrapasse a barreira de ativação e resulte na formação da molécula  $\text{H}_2\text{O}$ .

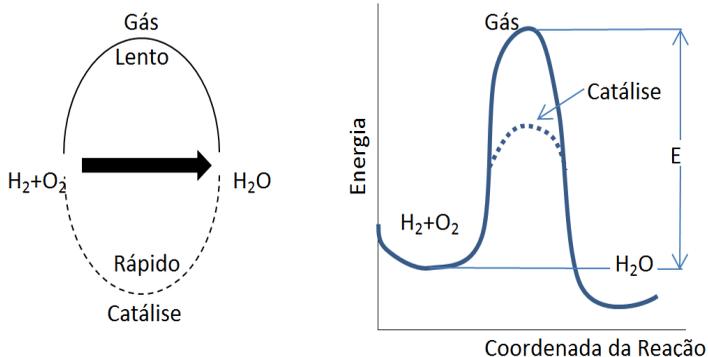
A globalização e a competitividade aceleraram a busca por processos alternativos e de melhor rendimento partindo de um mesmo reagente, e é nesse contexto que se destaca a

importância da pesquisa catalítica, que mostre alternativas para um que produto seja obtido por vias mais eficientes.

Segundo SCHMAL (2013), a maioria das reações heterogêneas ocorre na forma gás-sólido, onde dentro do reator há um catalisador sólido e reagentes gasosos.

Metais nobres como Rh, Ru, Pd e Pt são intensamente estudados para reforma de etanol pois são menos suscetíveis a desativação, em contrapartida Ni, Cu e Co, são mais economicamente interessantes (KOEHLE e MHADESHWAR, 2012). Outra distinção é a tendência na formação de diferentes compostos intermediários para determinadas condições de reação. Adição de Cu facilita a desidrogenação do etanol em acetaldeído. Cobalto é investigado por facilitar o rompimento das ligações C-C em temperaturas relativamente baixas, 350-450 °C (HOU *et al.*, 2015).

**Figura 7** - Comparação entre o uso ou não de catalisadores na reação.



**Fonte:** Adaptado de: FOGLER, Elements of Chemical Reaction Engineering (1999).

Diversos são os suportes estudados na reforma do etanol, como  $CeO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$  e  $ZrO_2$ . O suporte possui papel crítico na atividade e estabilidade, induzindo a diferentes caminhos da reação e oferecendo sítios ativos na catalise.

Inúmeras combinações entre metal de suporte e catalisador são aplicáveis na pesquisa de reações catalíticas heterogêneas, dependendo da propriedade a ser estudada. XIULAN CAI *et al.* (2006) reportaram que a adição de  $ZrO_2$  ao cério propicia uma melhor resistência térmica e a uma melhor atividade catalítica da ATR em baixas temperaturas.

QI *et al.* (2006) afirmam que o catalisador convencional de níquel suportado em  $Al_2O_3$  requer alguns componentes para que não seja desativado pela formação de coque ou contaminação de enxofre. ÇAGLAYAN *et al.* (2005) destacam o desenvolvimento de

catalisadores bi-metálicos de níquel com metal nobre, melhorando o desempenho do catalisador através da interação sinérgica entre os metais e compensando o custo da platina quando utilizada com níquel. Catalisadores bi-metálicos (Pt-Pd, Rh-Pd, Rh-Ni) revelaram resistência superior ao enxofre em comparação aos catalisadores de metais nobres (VILLEGAS *et al.*, 2005).

Catalisadores de metais nobres não-pirofóbicos como Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> e Pt/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são propícios para a reforma ATR de combustíveis à base de petróleo, pois possuem alta atividade catalítica, boa estabilidade térmica e tolerância ao enxofre operando em temperaturas relativamente altas. Entretanto, o alto custo dos metais e as reservas limitadas impedem o uso extensivo em pesquisa e aplicações comerciais, fazendo-se necessário o desenvolvimento de métodos para otimizar a distribuição do metal nobre no suporte, tornando o catalisador economicamente competitivo (QI *et al.*, 2006).

### 1.3.3.1 Viabilidade de Níquel

Para o desenvolvimento de pesquisas em torno de reações catalíticas, prefere-se o uso do metal níquel como catalisador. O níquel apresenta um custo de aquisição baixo em comparação aos metais nobres, como a platina e ródio, o que justifica o seu emprego, apesar de ser facilmente desativado pela formação de coque (KIM *et al.*, 2008).

YOUN *et al.* (2010) utilizam níquel como catalisador na investigação da reforma do etanol para produção de hidrogênio, ele afirma que metais nobres são muito mais ativos para essa classe de reforma, porém o níquel acaba sendo viável devido ao baixo custo e alta atividade catalítica intrínseca.

Além das vantagens econômicas, SRISIRIWAT *et al.* (2009) cita que o níquel tende a alta seletividade de hidrogênio e também a romper a ligação C-C.

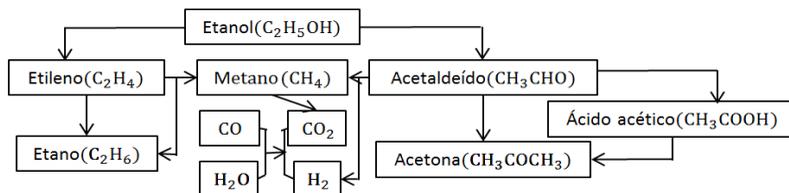
### 1.3.3.2 Viabilidade da alumina

A identidade do suporte tem efeito significativo na catalise. Por exemplo, em presença de água, o suporte promove a migração do grupo OH pelo metal catalisador em altas temperaturas, facilitando a reação catalítica. YOUN *et al.* (2010) afirmam que o caráter ácido-base do suporte é de suma importância para reações autotérmicas. Em seu estudo, compararam suportes de ZnO, MgO, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtendo, respectivamente, maiores conversões para as condições testadas (o que acompanha o caráter ácido dos suportes),

chegando a 99,8% de etanol convertido para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mesmo sem níquel, entretanto, conversão de 2,5% para água em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , justificando a importância do catalisador.

A Figura 8 ilustra a rota da reação autotérmica nas condições testadas pelos autores, onde suportes com fraco caráter ácido tendem a desidrogenação ( $\text{ZnO}$  e  $\text{MgO}$ ) e suportes com forte caráter ácido a desidratação.

**Figura 8** - Distribuição da ATR do etanol em diferentes óxidos.



**Fonte:** Adaptado de YOUN *et al.* (2010).

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é o suporte mais comum nas reações de reforma, pois apresenta alta estabilidade térmica e resistência mecânica. Como desvantagem, tende a produzir etileno, um dos principais responsáveis pela desativação por *coke*. Estratégias que reduzem o comportamento ácido da alumina são frequentemente utilizados, como a adição de Ca,  $\text{MgO}$ , entre outras (HOU *et al.*, 2015).

SRISIRIWAT *et al.* (2009) reportaram que a alumina tem elevada área superficial, sendo usada em processos industriais envolvendo reações com conversões de hidrocarbonetos.

PENGPANICH *et al.* (2008) quando comparam os efeitos dos suportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeZrO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{MgO}$  na POX do etanol em níquel, concluem que suportes de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{MgO}$  são mais favoráveis a desidrogenação. Quanto à deposição de carbono (formação de *coke*), em ordem decrescente, foi:  $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{MgO} > \text{CeZrO}_2$ .

### 1.3.4 Viabilidade do Etanol

HOU *et al.* (2015) sintetizam diferentes métodos e combustíveis utilizados na obtenção de hidrogênio, negligenciando-se os custos e impactos ambientais, a reforma a vapor de gás natural é ainda a mais utilizada, apesar de que o uso de combustíveis fósseis para produção secundária de energia não ser sustentável. Baseado na sustentabilidade cresce o

interesse da produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis, como o bioetanol, obtido pelo crescimento da biomassa (consome dióxido de carbono atmosférico).

O uso do bioetanol como fornecedor de hidrogênio para diversas aplicações, principalmente células combustíveis, tem grande potencial para contribuir nas metas energéticas em curto e médio prazo, proteção ambiental e desenvolvimento regional (FATSIKOSTAS e VERYKIOS, 2004).

Mesmo que o etanol seja considerando uma fonte de energia renovável, o seu uso de forma consciente é adequado por razões ecológicas e econômicas. Assim, se um melhor entendimento do mecanismo da POX for atingido, melhor será o desenvolvimento do reator catalítico (HEBBEN *et al.*, 2010). Além disso, a própria catálise será otimizada, como consequência, menores quantidades de metal na reação.

### 1.3.5 Modelagem cinética para cálculo de taxas em reações de reforma

HOU *et al.* (2015) reportaram que a maioria dos estudos sobre reforma de etanol estão voltados a otimização do catalisador e desmembramento do mecanismo. Em contrapartida, são escassos os estudos voltados à cinética, fundamental para o dimensionamento de reatores e catalisadores.

Em um mecanismo, a velocidade da reação é sempre controlada pela etapa mais lenta. Chama-se taxa da reação ( $r_i$ ) a relação entre a taxa de formação do componente (i) por unidade de área ou volume. É uma grandeza intensiva, e depende da temperatura, concentração e pressão dos reagentes e produtos.

TSURUYA *et al.* (1985) a fim de obter dados cinéticos, investigaram a dependência da pressão parcial do etanol ( $P_{ET}$ ) na taxa da reação, mantendo constante a pressão parcial de oxigênio (“ $P_{O_2}$ ”) em 18,44 kPa, variando as vazões de etanol e nitrogênio para resultar num tempo espacial constante de  $1,57 \times 10^3$  [g<sub>cat.</sub>.s/mol], fez-se o mesmo procedimento para avaliar a dependência da pressão parcial de oxigênio na taxa, com pressão parcial de etanol em 3,24 kPa e mesmo tempo espacial, resultando na Equação 2:

$$r = k \cdot P_{ET}^{-1} \cdot P_{O_2}^{0,5} \quad (\text{Eq.02})$$

Os autores determinaram as ordens da reação por meio do método gráfico, e posteriormente pelo gráfico de Arrhenius as velocidades específicas e energias de ativação para os dois metais, conforme o Quadro 1:

**Quadro 1-** Parâmetros cinéticos da lei de potência para cobre e cobalto.

Parâmetro	Cu(II)NaY-7	Co(II)NaY-21
$k_0$ [mol/g <sub>cat</sub> .s.kPa <sup>1/2</sup> ]	$3,186 \times 10^2$	70,7
$E_a$ [kJ/mol]	$9,69 \times 10^1$	64,7

Fonte: Adaptado de TSURUYA *et al.* (1985).

A ordem de meio para o oxigênio sugere que as moléculas de O<sub>2</sub> se adsorvem dissociativamente nos sítios ativos de cobre e cobalto.

GOMEZ *et al.* (1997) estudaram a cinética do etanol sobre catalisador de V/MgO. Os autores utilizaram reator de leito fixo operando em pressão atmosférica, alimentado por 50 mL/min de mistura etanol, oxigênio e hélio. Os valores de concentração de produtos lidos no cromatógrafo após algumas horas de reação foram utilizados na cinética. Realizou-se 74 testes, em tempos espaciais entre 50-200 [g<sub>cat</sub>.h/mol], temperaturas na faixa de 180-240 °C, variando as pressões parciais de etanol e oxigênio. O principal produto da reação foi acetaldeído, atingindo seletividades maiores que 90%. As espécies CO<sub>2</sub> (seletividade máxima de 6%) e etileno foram identificadas como produtos minoritários, CH<sub>4</sub> e CO não foram detectados. Os autores tomaram a desidrogenação do etanol para formular a seguinte expressão de taxa:

$$r = k_R \cdot k_O \cdot \frac{P_E \cdot P_O^{\frac{1}{2}}}{k_R \cdot P_E + k_O \cdot P_O^{\frac{1}{2}}} = k_R \cdot P_E \cdot P_O^{\frac{1}{2}} / (k \cdot P_E + P_O^{\frac{1}{2}}) \quad (\text{Eq.03})$$

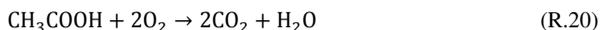
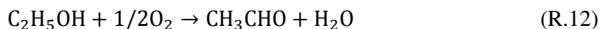
onde  $k_R$  mensura a redução do sítio oxidado pelo etanol,  $k_O$  mensura a oxidação do sítio reduzido pelo oxigênio, e no equilíbrio,  $k = k_R/k_O$ . O expoente  $\frac{1}{2}$  na pressão parcial do oxigênio indica adsorção dissociativa do O<sub>2</sub>. A cobertura na superfície de espécies intermediárias é desprezada. Utilizando o método integral, a regressão não-linear dos dados retornou os parâmetros ilustrados no Quadro 2 abaixo:

**Quadro 2-** Parâmetros cinéticos da regressão não-linear da Equação 3.

Parâmetro	Valor
$k_R$ [mol/g <sub>cat</sub> .h.atm]	$3,34 \times 10^6$
$k_O$ [mol/g <sub>cat</sub> .h.atm]	$3,985 \times 10^8$
$E_O$ [kcal/mol]	23,5
$E_R$ [kcal/mol]	16,2

Fonte: Adaptado de GOMEZ *et al.* (1997).

Através da oxidação parcial do etanol, TESSER *et al.* (2004) estudaram especificamente a cinética da desidrogenação para acetaldeído em  $V_2O_5/TiO_2-SiO_2$ . Os autores estudaram o comportamento cinético variando as concentrações de etanol e oxigênio, temperatura, tempo espacial e massa de vanádio. Baseado na evolução dos produtos ao longo do tempo sugeriu-se um mecanismo de cinco etapas elementares:



Onde a reação principal de etanol para acetaldeído e as outras oxidações são derivadas assumindo o mecanismo redox de quatro passos:

1. Adsorção do etanol no vanádio gerando um grupo etóxido e um radical OH;
2. Retirada do  $\alpha$ -hidrogênio do metal para formar acetaldeído e um radical hidrido;
3. Oxidação do radical hidrido;
4. Desidratação do vanádio para restaurar a forma inicial.

Usando um reator de aço inox, massa de catalisador de 0,3 g e evaporando o etanol em 170 °C, os autores fizeram dois tipos de teste sob fluxo de hélio constante de 22 cm<sup>3</sup>/min. O primeiro mantendo a razão de etanol/oxigênio constante, variando a temperatura entre 100-180 °C e o tempo espacial de 9-70 g<sub>cat</sub>.h/mol e o segundo variando a temperatura entre 140-160 °C, o tempo espacial entre 10-200 g<sub>cat</sub>.h/mol e também a razão entre etanol/oxigênio.

Com base nas reações elementares descritas anteriormente, os autores elaboraram taxas para cada etapa, nomeando 1 como etanol, 2 acetaldeído, 3 ácido acético, 4 acetal, 5 dióxido de carbono, 6 oxigênio, 7 água e 8 éter etílico:

$$r_1 = \frac{k_1 P_1}{1 + \frac{k_1 P_1}{k_{ox} P_{O_2}^{1/2}}} \quad (Eq.04)$$

$$r_2 = \frac{k_2 P_2}{1 + \frac{k_2 P_2}{k_{ox} P_{O_2}^{1/2}}} \quad (Eq.05)$$

$$r_1 = \frac{k_3 P_3}{1 + \frac{k_4 P_3}{k_{ox} P_{O_2}^{1/2}}} \quad (Eq.06)$$

$$r_4 = k_4 P_2 \quad (Eq.07)$$

$$r_5 = k_5 P_1^2 \quad (Eq.08)$$

Onde  $k_{ox}P_{O_2}^{1/2}$  é a taxa de oxidação do sítio ativo e a dependência da temperatura é dada como  $k_j = k_0 e^{(-E_a/RT)}$ . As taxas são calculadas pela integração da Equação  $r = \frac{dX}{dW/F}$ . Os dados regredidos estão representados no Quadro 3. Os autores concluem que o aspecto ácido-base tem mínima interferência nas temperaturas utilizadas.

**Quadro 3** - Parâmetros cinéticos do mecanismo com cinco passos.

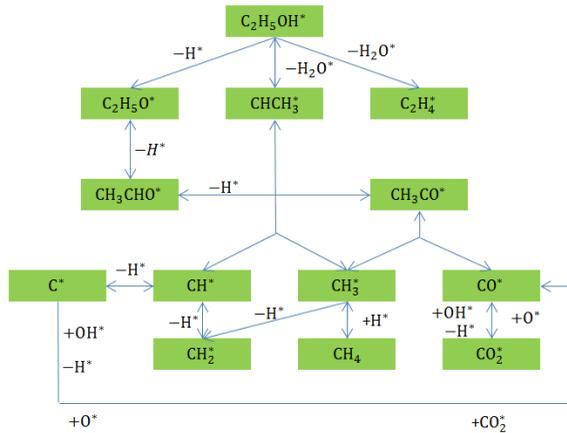
Reação	$\ln k_0$ [mol/g.h.atm]	$E_a$ [kcal/mol]
1	12,61	10,9
2	27,04	35,2
3	44,56	47,1
4	5,46	7,5
5	48,64	47,0

Fonte: Adaptado de TESSER *et al.* (2004).

KOEHLE e MHADESHWAR, (2012) estudaram a modelagem microcinética do mecanismo da POX de etanol em platina para elevadas temperaturas e curtos intervalos de contato. Foram consideradas 16 espécies, reações em fase gás e reações de superfície, para as quais se analisou diversas etapas de adsorção/dessorção, desidrogenação, desidrogenação assistida por oxigênio, desidrogenação assistida por OH, ruptura e formação de ligações C-C e C-O. A Figura 9 ilustra um esquema geral simplificado dos caminhos para o etanol. Os autores avaliaram 100 reações de superfície baseadas nos reagentes, produtos e intermediários. Para cada etapa elementar do mecanismo, três parâmetros foram associados: fator pré-exponencial, energia de ativação e um expoente de temperatura (vide Equação 29).

Monóxido de carbono, água, metano e hidrogênio foram os principais produtos em temperaturas entre 922-1135 °C, sendo o acetaldeído substituído por frações de monóxido de carbono com o aumento da temperatura. Os autores compararam taxas de reação, perfis de cobertura e frações molares para investigar as reações e espécies dominantes ao longo do comprimento do catalisador.

**Figura 9** - Caminhos do etanol em POX de platina.



**Fonte:** Retirado de KOEHLE e MHADESHWAR, (2012).

Através de análise de sensibilidade, os autores concluíram que o passo determinante da reação foi adsorção/dessorção do oxigênio, encontrando ordens de -2,8 para o etanol e 3,1 para o oxigênio, porém é importante notar que devido à presença de zonas de múltiplas reações e mudanças nas condições de operação, o passo determinante e as ordens da reação podem variar.

RABE *et al.* (2009) modelaram a cinética das suas reações à partir do mecanismo Langmuir-Hinshelwood (LH) para SR em hidrocarbonetos (Eq. 01), elegendo as reações (R.13), (R.04) e reforma seca do metano como as mais importantes para o cálculo da taxa, utilizando catalisador de ródio em alumina. Abaixo se encontram as equações das taxas para cada reação:

$$\Gamma_{\text{SRHC}} = \frac{k_{\text{SRHC}} P_{\text{HC}}}{\left[ 1 + K_1 P_{\text{HC}} \left( \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) + K_{\text{H}_2\text{O}} \left( \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right) \right]^2} \quad (\text{Eq. 09})$$

$$\Gamma_{\text{SRCH}_4} = \frac{\left( \frac{k_{\text{SRCH}_4}}{P_{\text{H}_2}^{2,5}} \right) \left( P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq},1}} \right)}{\left( 1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{HC}} P_{\text{HC}} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^2} \quad (\text{Eq. 10})$$

$$\Gamma_{\text{WGS}} = \frac{\left( \frac{k_{\text{WGS}}}{P_{\text{H}_2}} \right) \left( P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2}}{K_{\text{eq},2}} \right)}{\left( 1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{HC}} P_{\text{HC}} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^2} \quad (\text{Eq. 11})$$

$$\Gamma_{\text{METCO}_2} = \frac{\left(\frac{k_{\text{METCO}_2}}{P_{\text{H}_2}^{3,5}}\right) \left(P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2}^2 \frac{P_{\text{H}_2}^4 P_{\text{CO}_2}}{K_{\text{eq},3}}\right)}{\left(1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{HC}} P_{\text{HC}} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}\right)^2} \quad (\text{Eq. 12})$$

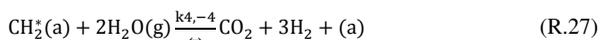
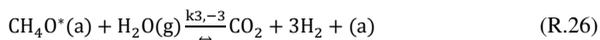
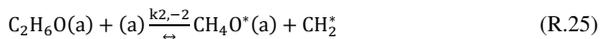
Através do *software* Gaseq™, os autores determinaram as constantes de equilíbrio  $K_{\text{eq},i}$  ( $i = 1, 2, 3$ ). As constantes de adsorção  $K_1$ ,  $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ,  $K_{\text{CO}}$ ,  $K_{\text{CH}_4}$ ,  $K_{\text{HC}}$  e  $K_{\text{H}_2}$  foram determinadas pela Equação de Hoff em 650 °C. O Quadro 4 mostra o valor dessas constantes. Nota-se que  $K_1$ ,  $K_{\text{HC}}$  e  $K_{\text{H}_2}$  apresentam cobertura irrelevante, ou reagem extremamente rápido. A água está presente em grande número na superfície do catalisador graças à alta pressão parcial e  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  diferente de zero.

**Quadro 4** - Constantes de adsorção calculadas pelo *software* Gaseq™

Constante	Valor (bar <sup>-1</sup> )
$K_{\text{CO}}$	0,098
$K_{\text{H}_2}$	0
$K_{\text{CH}_4}$	0,040
$K_{\text{HC}}$	0
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	-0,075
$K_1$	0

**Fonte:** Adaptado de: RABE, S. et al. Catalytic reforming of gasoline to hydrogen: Kinetic investigation of deactivation processes (2009)

AKANDE *et al.* (2006) modelaram de maneira detalhada a cinética do etanol que sofre reforma a vapor (R.23) sobre catalisador de níquel em alumina, adotando o mecanismo de Eley Rideal. Segundo os autores, o mecanismo é composto por quatro reações não elementares que ilustram a conversão do etanol até hidrogênio. A sequência inicia com a adsorção do etanol na superfície (R.24), seguido da dissociação do etanol em hidrocarbonetos não oxigenados e oxigenados (R.25), continuada pela reação superficial entre o hidrocarboneto oxigenado com vapor de água não adsorvido (R.26) e pela reação superficial do hidrocarboneto não-oxigenado com vapor de água não adsorvido (R.27).



Para as reações (R.24) até (R.27), AKANDE *et al.* (2006) determinaram a expressão para a taxa. Se (R.24) for assumida como passo determinante, a taxa fica (Eq. 13):

$$r_A = \frac{k_0 e^{\frac{-E}{RT}} [C_A - (C_C^2 C_D^6 / K_P C_B^3)]}{[1 + (K_F C_C C_D^3 / C_B) + (K_G C_C C_D^3 / C_B^2) + (K_E C_C^2 C_D^6 / C_B^3)]} \quad (\text{Eq.13})$$

Onde  $C_2H_6O = A$ ,  $CH_4O^* = A^*$ ,  $H_2O = B$ ,  $CH_2^* = S^*$ ,  $CO_2 = C$  e  $H_2 = D$ .

Para (R.25), (R.26) e (R.27) como passo determinante, as equações (Eq.14), (Eq.15) e (Eq.16) ilustram a expressão da taxa:

$$r_A = \frac{k_0 e^{\frac{-E}{RT}} [C_A - (C_C^2 C_D^6 / K_P C_B^3)]}{[1 + K_A C_A + (K_F C_C C_D^3 / C_B) + (K_G C_C C_D^3 / C_B^2)]} \quad (\text{Eq.14})$$

$$r_A = \frac{k_0 e^{\frac{-E}{RT}} [(C_A C_B^3 / C_C C_D^3) - (C_C C_D^3 / K_P)]}{[1 + K_A C_A + (K_Q C_A C_B^3 / C_C C_D^3) + (K_G C_C C_D^3 / C_B^2)]} \quad (\text{Eq.15})$$

$$r_A = \frac{k_0 e^{\frac{-E}{RT}} [(C_A C_B^3 / C_C C_D^3) - (C_C C_D^3 / K_P)]}{[1 + K_A C_A + (K_F C_C C_D^3 / C_B) + (K_H C_A C_B / C_C C_D^3)]} \quad (\text{Eq.16})$$

AKANDE *et al.* (2006) também utilizaram o modelo de potência para facilitar o ajuste dos dados experimentais. A Equação 17 traz a concentração de etanol elevada ao expoente “n” que é a ordem da reação. A lei de potência é aplicável devido ao excesso de  $H_2O$  comparado à concentração de etanol e a irreversibilidade da reação no intervalo de temperaturas adotado (593-793K). Os valores dos parâmetros regredidos estão no Quadro 5.

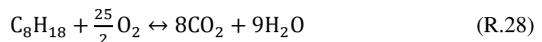
$$r_A = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} C_A^n \quad (\text{Eq.17})$$

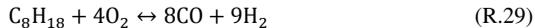
**Quadro 5** – Valores dos parâmetros de cada Equação de taxa.

Parâmetro	Equação 13	Equação 14	Equação 15	Equação 16	Equação 17
$k_0$ [mol/g <sub>cat</sub> .s.kPa]	$8,91 \times 10^2$	$2,08 \times 10^3$	$1,31 \times 10^{14}$	$2,75 \times 10^{-2}$	$3,12 \times 10^{-2}$
$E_A$ [kJ/mol]	$4,03 \times 10^3$	$4,43 \times 10^3$	$3,55 \times 10^3$	$7,56 \times 10^3$	$4,41 \times 10^3$
$K_A$ [kPa <sup>-1</sup> ]	-	$3,83 \times 10^7$	$1,00 \times 10^{20}$	$2,27 \times 10^{14}$	-
$K_E$ [kPa <sup>-1</sup> ]	0,0	-	-	-	-
$K_F$ [kPa <sup>-1</sup> ]	0,0	0,0	-	$1,00 \times 10^{20}$	-
$K_G$ [kPa <sup>-1</sup> ]	0,0	0,0	0,0	-	-
$K_H$ [kPa <sup>-1</sup> ]	-	-	-	0,0	-
$K_Q$ [kPa <sup>-1</sup> ]	-	-	$3,66 \times 10^{12}$	-	-
n	-	-	-	-	0,43
Erro [%]	20,6	6,0	10,6	58,5	4,5

**Fonte:** AKANDE, A. et al. Kinetic modeling of hydrogen production by catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a packed bed tubular reactor (2006).

PRAHASO *et al.* (2003) relatam o estudo cinético da reforma a vapor do iso-octano em catalisadores de Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, destacando as seguintes reações:





Os dados experimentais foram coletados variando-se as pressões parciais do iso-octano e do vapor d'água e a temperatura, para aplicá-los na lei de potência (Eq. 18) e obter os coeficientes “a”, “b”, energia de ativação “E<sub>A</sub>” e constante cinética “k<sub>0</sub>” por regressão não linear, citados no Quadro 6:

$$-r_{\text{SR}} = k_0 e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} P_{\text{C}_8\text{H}_{18}}^a P_{\text{H}_2\text{O}}^b \quad (\text{Eq. 18})$$

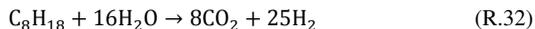
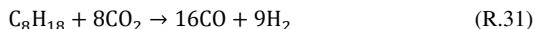
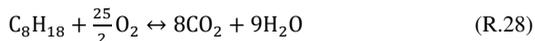
**Quadro 6** - Parâmetros cinéticos para SR do iso-octano.

Parâmetro	Unidade	Valor
k <sub>0</sub>	kmol/kg <sub>cat</sub> .s.kPa <sup>-0,71</sup>	0,0026 (±0,0001)
a	-	0,17 (±0,01)
b	-	0,54 (±0,03)
E	kJ/mol	44 (±2,2)

**Fonte:** PRAHARSO *et al.* Kinetic study of iso-octane steam reforming over a nickel-based catalyst (2004).

A energia de ativação do iso-octano é consistente com que relatam MA *et al.* (1995), TOTTRUP *et al.* (1982) e ROSTRUP-NIELSEN *et al.* (1984). A ordem da reação para o iso-octano demonstra uma forte adsorção.

PACHECO *et al.* (2003) utilizam CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e O<sub>2</sub> como agentes reformadores de iso-octano a fim de investigar a cinética envolvida na formação do espectro de hidrocarbonetos quando o combustível sofre fissuração térmica em catalisadores de níquel sob óxidos de alumina e magnésio. O esquema proposto pelo autor segue as seguintes reações:



Pelo modelo de adsorção de Langmuir, o autor adotou as respectivas equações para taxa de cada reação descrita acima:

$$r_1 = k_1 P_{\text{C}_8\text{H}_{18}} P_{\text{O}_2} \quad (\text{Eq.19})$$

$$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}^{2,5}} \left( \frac{P_{iC_8} P_{O_2} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1}}{\left( 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{iC_8} P_{iC_8} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2} \right) \quad (\text{Eq.20})$$

$$r_3 = k_3 P_{iC_8} P_{CO_2} \left( 1 - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{k_3 P_{iC_8} P_{CO_2}} \right) \quad (\text{Eq.21})$$

$$r_4 = \frac{k_4}{P_{H_2}^{3,5}} \left( \frac{P_{iC_8} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_4}}{\left( 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{iC_8} P_{iC_8} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2} \right) \quad (\text{Eq.22})$$

$$r_5 = \frac{k_5}{P_{H_2O}} \left( \frac{P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_5}}{\left( 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{iC_8} P_{iC_8} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O}}{P_{H_2}} \right)^2} \right) \quad (\text{Eq.23})$$

Onde  $P_i$  = pressões parciais da espécie  $i$ ;  $k_j$  = constante cinética para a reação  $j$ ;  $K_i$  = constantes de adsorção para a espécie  $i$ ;  $r_1, r_2, r_3, r_4$  = velocidades de reação ( $\text{kmol}_{\text{iso-octano}}/\text{kg}_{\text{cat}}\text{s}$ ) e  $r_5$  = velocidade de reação ( $\text{kmol}_{\text{CO}}/\text{kg}_{\text{cat}}\text{s}$ ). Os valores dos fatores pré-exponenciais e das energias de ativação regredidos estão no Quadro 7.

**Quadro 7** - Parâmetros cinéticos do mecanismo escolhido para o iso-octano.

Parâmetro	Fator pré-exponencial	Energia de ativação [kJ/mol]
$k_1$ ( $\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}\cdot\text{bar}^2$ )	$2,58 \times 10^8$	166,0
$k_2$ ( $\text{mol}\cdot\text{bar}^{0,5}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ )	$2,61 \times 10^9$	240,1
$k_3$ ( $\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}\cdot\text{bar}^2$ )	$2,78 \times 10^{-5}$	23,7
$k_4$ ( $\text{mol}\cdot\text{bar}^{0,5}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ )	$1,52 \times 10^7$	243,9
$k_5$ ( $\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}\cdot\text{bar}$ )	$1,55 \times 10^1$	67,1

**Fonte:** PACHECO *et al.* Reaction kinetics and reactor modeling for fuel processing of liquid hydrocarbons to produce hydrogen: isooctane reforming (2003).

TOTTRUP *et al.* (1982) utilizando catalisador de níquel suportado em óxido de magnésio, avaliaram os parâmetros cinéticos intrínsecos da reforma a vapor do n-heptano variando a pressão de 5-30 bar e a temperatura entre 450-550 °C, observando a dominância de efeitos difusivos internos. As reações adotadas pelo autor são:



Considerando um modelo pseudo-homogêneo, o autor adota para cálculo da taxa a seguinte Equação (Eq. 24):

$$r_{1,p} = 137 e^{\frac{-38,3 \cdot 10^3}{RT}} y_{C_n H_m}^{0,6} y_{H_2 O}^{-0,1} y_{H_2}^{0,2} p^{0,35} \quad (\text{Eq.24})$$

Sendo  $r_{1,p}$  = Velocidade de reação aparente ( $\text{kmol}_{\text{n-heptano}}/(\text{kg}_{\text{cat}}\text{h})$ ). Buscando uma adequação ao modelo, o autor propõe um modelo heterogêneo que leva em consideração gradientes intraparticulares e interfaciais, resultando na Equação 25:

$$r_{1,i} = 8 \cdot 10^5 \frac{e^{\left(\frac{-67,8 \cdot 10^3}{RT}\right)} p_{C_n H_m}}{\left(1 + 25,2 p_{C_n H_m} \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2 O}}\right) + 0,077 \left(\frac{p_{H_2 O}}{p_{H_2}}\right)\right)^2} \quad (\text{Eq.25})$$

Em que  $r_{1,i}$  = Velocidade de reação intrínseca ( $\text{kmol}_{\text{n-heptano}}/(\text{kg}_{\text{cat}}\text{h})$ ).

Concluindo a revisão bibliográfica deste trabalho, encerra-se esta seção com a evidência do ineditismo deste trabalho. Dentre os autores referenciados anteriormente e os demais pesquisados na literatura, não se encontram trabalhos desenvolvidos especificamente no que tange a oxidação parcial do etanol em catalisador de níquel suportado em alumina com foco em cinética, conforme o sumariza o Quadro 8:

**Quadro 8** – Resumo dos trabalhos revisados para esta dissertação.

Autor	Reação	Catalisador	Foco
SALGE <i>et al.</i> (2005)	POX	Rh, Pt e Pd	Produtos
SRISIRIWAT <i>et al.</i> (2009)	ATR	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Produtos
FATSIKOSTAS e VERYKIOS (2004)	SR	La/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mecanismo
YOUN <i>et al.</i> (2010)	ATR	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Produtos
LING <i>et al.</i> (1996)	POX	LaNiO <sub>3</sub>	Produtos
HEBBEN <i>et al.</i> (2010)	POX	Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Produtos
PENGPANICH <i>et al.</i> (2008)	POX	Níquel	Produtos
IDRISS, H. SEEBAUER, E. (1999)	POX	Vários óxidos	Produtos
SCHMAL <i>et al.</i> (2011)	POX	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Pt/ZrO <sub>2</sub>	Mecanismo
HOU <i>et al.</i> (2015)	Várias	Cobalto	Mecanismo
TSURUYA <i>et al.</i> (1985)	POX	Cu (II) e CO (II)	Cinética
GOMEZ <i>et al.</i> (1997)	POX	V/MgO	Cinética
KOEHLE e MHADESHWAR, (2012)	POX	Platina	Mecanismo
RABE <i>et al.</i> (2009)	SR	Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cinética
AKANDE <i>et al.</i> (2006)	SR	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cinética

Fonte: Autoria própria

A compreensão da cinética química em mecanismos ainda é deficitária, sendo necessária sua completa concepção a fim de formular modelos cinéticos confiáveis que irão auxiliar no projeto de reatores, otimização de processos e de catalisadores (KOEHLE e MHADESHWAR, 2012).

## CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Em sistemas contínuos, a variação da propriedade mensurada (concentração e pressão) pode variar com a posição no reator, tempo espacial e vazões de entrada. Esses e diversos outros conceitos básicos devem ser introduzidos para determinação da cinética da reação, bem como avaliar as características do reator empregado e se o mesmo é capaz de fornecer dados que não sofram influência de outros fenômenos além da reação química.

#### 2.1.1 Tempo espacial

Em sistemas contínuos, para dada quantidade de fluido entrando no reator, tem-se por tempo espacial (ou tempo de residência) o tempo que o fluido exige para ser processado em dado volume do reator. A maneira mais comum de representar o tempo espacial ( $\theta$  ou  $W/F$ ) é relacionando a massa de catalisador ( $w_{cat}$ ) com o fluxo mássico do reagente proposto ou com o fluxo volumétrico total ( $F_V$ ) de gás (Eq.26). Na análise cinética, alguns autores adotam apenas o principal reagente para o fluxo volumétrico gasoso, com o objetivo de evidenciar a contribuição no resultado ou quando os demais reagentes/fluxos de arraste são constantes para todos os testes.

$$\theta = \frac{w_{cat}}{F_V} \left[ \frac{mg_{cat}min}{mL_{gás}} \right] \quad (\text{Eq.26})$$

#### 2.1.2 Conversão

A conversão é definida pela razão entre a diferença da concentração inicial ( $C_{A0}$ ) e concentração final ( $C_A$ ) pela concentração inicial para sistemas a volume constante (Eq.27), e mede em um dado instante, o número de mols formados ou consumidos da espécie química. Para fins cinéticos, a conversão deve sempre ser definida para o reagente limitante da reação.

$$X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad (\text{Eq.27})$$

### 2.1.3 Taxa de reação

De acordo com SCHMAL (2013), a taxa de reação “r” quantifica a formação ou desaparecimento das espécies da reação, geralmente em mols por unidade de tempo e volume. A Equação 28 traz a forma da velocidade de uma reação genérica reversível (R. 34) em função das concentrações das espécies químicas, evidentemente, é influenciada pela pressão e temperatura dos reagentes e produtos.



$$r = kC_A^a C_B^b - k' C_R^r C_S^s \quad (\text{Eq.28})$$

Chama-se taxa direta a primeira parte da equação, proporcional à concentração dos reagentes e à velocidade específica de reação “k”, e taxa inversa, a segunda parte da expressão, proporcional à concentração dos produtos e à velocidade específica reversa da reação (k’). Caso a reação seja elementar, os coeficientes estequiométricos da reação 34 coincidem com os expoentes da Equação 28, denominados ordem da reação.

As ordens da reação definem a proporcionalidade que a taxa de desaparecimento ou formação de certo componente se comporta com a variação da concentração dos reagentes e produtos. Os valores das ordens podem ser positivos, zero ou negativos, inteiros ou fracionários.

FOGLER (1999) diz que as velocidades específicas (k e k’) são independentes das concentrações dos reagentes e produtos, todavia são fortemente dependentes da temperatura. Em reações líquidas, força iônica e até a escolha do solvente podem modificar o comportamento da velocidade específica da reação, porém com muito menos efeito que a temperatura, justificando a hipótese de apenas considerar a velocidade específica em função da temperatura.

A energia de ativação “E<sub>A</sub>” é a mínima energia necessária para a reação ocorrer, e da teoria cinética dos gases,  $e^{\frac{-E}{RT}}$  representa a fração de colisões entre as moléculas que unidas formam “E<sub>A</sub>”. Arrhenius correlacionou a velocidade específica da reação “k” com a fração de colisões, através do fator pré-exponencial “k<sub>0</sub>”, como mostra a Equação 29 (SCHMAL, 2013):

$$k(T) = k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (\text{Eq.29})$$

Com a relação de Arrhenius, é possível verificar diretamente os efeitos da temperatura na taxa da reação. Para uma reação genérica e irreversível, a substituição da velocidade específica pela Equação 29 leva a:

$$r = k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}} C_A^{a'} \cdot C_B^{b'} \quad (\text{Eq.30})$$

A Equação 30 é chamada de Lei de Potência e é frequentemente empregada nos estudos de cinética para avaliar os efeitos das concentrações dos reagentes e da temperatura na velocidade da reação.

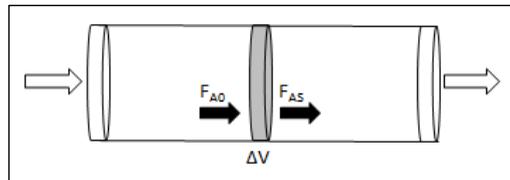
#### 2.1.4 Reator diferencial

Utilizam-se reatores diferenciais de fluxo contínuo para a determinação de taxas em reações heterogêneas como função da conversão. As conversões são da ordem de 5-20%, de modo que a alteração na concentração de reagentes ao longo do leito seja pequena, como consequência, gradientes de temperatura e efeitos difusivos são evitados, garantido que a cinética química seja dominante na reação.

Dado o pequeno volume do reator, grandes são as velocidades espaciais e pequenos os tempos espaciais, não havendo tempo suficiente para elevadas conversões, ou seja, a taxa da reação é praticamente constante:

$$(-r_A) = (-r_A)_0$$

**Figura 10** - Diferencial de fluxo em reator contínuo.



**Fonte:** Adaptado de SCHMAL, Cinética e Reatores (2013).

Experimentalmente, varia-se o tempo espacial (massa de catalisador ou vazão de dos reagentes) para obter diferentes conversões, como segue:

$$-r_A = \frac{dx_A}{d(W/F_{A0})} \quad (\text{Eq.31})$$

A conversão é função da concentração ou da pressão parcial. Essa abordagem pode ser visualizada nos trabalhos de AKANDE *et al.* (2006), AKPAN *et al.* (2007), TESSER *et al.* (2003) entre outros.

Em reatores diferenciais, a diluição do catalisador com material inerte leva a pequenas conversões que geram baixas trocas de calor por unidade de volume, fazendo com que o reator se comporte de maneira isotérmica. O critério geométrico abaixo é utilizado para garantir que o reator de fluxo contínuo opere sem gradientes de temperatura (isotérmico), sem fluxos reversos ou canalizações de fluidos:

$$\left(\frac{L}{D_p}\right) > 50 \text{ e } \left(\frac{D}{D_p}\right) > 10$$

Onde “L” é a altura do leito catalítico, “D<sub>p</sub>” é o diâmetro de partícula e “D” o diâmetro interno do reator. Experimentalmente, busca-se geometrias que se adequam às desigualdades das inequações.

### 2.1.5 Etapas da reação catalítica

Durante a difusão da molécula até a superfície do catalisador, forma-se uma camada limite mássica cuja espessura depende dentre outros fatores, da concentração das espécies envolvidas ao redor da partícula. Para que ocorra a reação, as partículas devem ultrapassar a camada até a superfície do catalisador. Caso a velocidade deste movimento seja muito inferior à velocidade da reação na superfície, diz-se que a velocidade da reação é dada pela própria reação química. Do mesmo modo, caso a velocidade do movimento seja equivalente ou superior à velocidade da reação na superfície, diz-se que a velocidade da reação será controlada por efeitos difusionais. Como dito anteriormente, para uma medição correta dos parâmetros cinéticos envolvidos na reação, deve-se evitar qualquer influência de difusão no sistema.

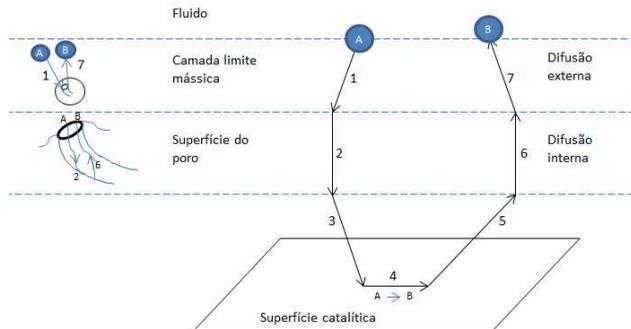
FOGLER (1999) descreve as etapas que a partícula percorre durante uma reação catalítica, conforme Tabela 1 e Figura 11. Quando a velocidade das etapas de transporte dos reagentes do fluido até a superfície do catalisador (1 e 2) e da superfície retornando até o fluido (6 e 7) é muito superior à velocidade dos fenômenos de adsorção, desorção e reação química (3, 4 e 5), as concentrações ao redor dos sítios ativos são similares às do fluido, portanto a reação química não é limitada por efeitos difusionais.

**Tabela 1** - Descrição das etapas de uma reação catalítica.

1	Transporte dos reagentes da fase fluida até a superfície do <i>pellet</i> do catalisador (difusão externa)
2	Transporte dos reagentes no interior dos poros do <i>pellet</i> do catalisador (difusão interna)
3	Adsorção dos reagentes em sítios ativos
4	Reação química envolvendo as espécies adsorvidas (reações na superfície do catalisador)
5	Dessorção dos produtos adsorvidos
6	Transporte dos produtos através dos poros até a superfície externa do <i>pellet</i> do catalisador
7	Transporte dos produtos da superfície externa do <i>pellet</i> do catalisador para a fase fluida

**Fonte:** Adaptado de FOGLER, Elements of Chemical Reaction Engineering (1999).

Já se a velocidade dos passos 3, 4 e 5 for equivalente ou superior à velocidade dos passos 1, 2, 6 e 7 a difusão interferirá na cinética da reação.

**Figura 11** - Ilustração dos passos da molécula na reação catalítica

**Fonte:** Adaptado de FOGLER, Elements of Chemical Reaction Engineering (1999).

### 2.1.6 Avaliação para ocorrência de difusão interna

De acordo com SCHMAL (2013), existem três tipos de difusão de massa que ocorrem no interior dos poros de catalisadores, difusão molecular (poros de diâmetros grandes), difusão de Knudsen (poros de diâmetro médio) e difusão configuracional (poros com o diâmetro da mesma ordem de grandeza do diâmetro das moléculas). Através do acompanhamento gráfico da energia de ativação pela temperatura, é possível verificar experimentalmente a faixa na qual efeitos difusivos mássicos não influenciam na taxa. Além do método gráfico, o critério de Weisz-Prater também qualifica a interferência da difusão mássica nas taxas obtidas. Em paralelo à massa, o calor trocado internamente também pode

interferir nos resultados. Prater quantificou a diferença de temperatura entre o centro e a superfície do poro, e quanto menor essa diferença, menor a influência da difusão interna de temperatura no experimento.

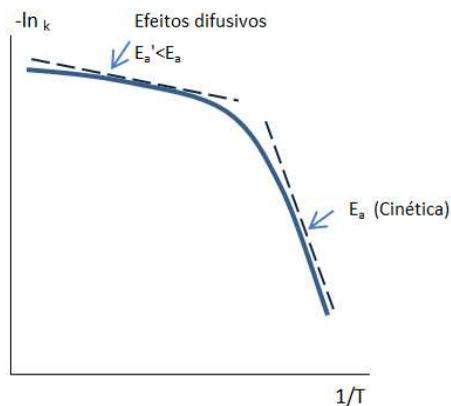
### 2.1.6.1 Avaliação experimental para ocorrência de difusão interna de massa

Quando há forte influência de efeitos difusivos, a energia de ativação observada (aparente) é  $E'_A = (E_D + E_A)/2$ , onde “ $E_D$ ” é a energia de ativação de difusão e “ $E_A$ ” é a energia de ativação da reação. Como “ $E_D$ ” é muito menor que “ $E_A$ ”, a energia de ativação observada passa a ser metade do valor verdadeiro (DAVIS, M. e DAVIS, R., 2003). Experimentalmente, determina-se a energia de ativação da reação a partir das constantes cinéticas a diferentes temperaturas (diagrama da Arrhenius  $\ln(k)$  versus  $1/T$ ):

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (\text{Eq.32})$$

Na Figura 12 observa-se que com o aumento da temperatura verifica-se um declínio na curva, promovendo uma energia de ativação menor quando comparada a energia de ativação determinada a temperaturas mais baixas, identificando a região de temperaturas onde o experimento está sob influência de efeitos difusivos.

**Figura 12** - Determinação gráfica de efeitos difusivos internos por Arrhenius.



**Fonte:** Adaptado de: SCHMAL, Cinética e Reatores (2013).

### 2.1.6.2 Critério para influência de efeitos difusivos mássicos internos

Além da verificação experimental, WEISZ e PRATER (1954) elaboraram um método matemático para verificar se a difusão interna é a etapa limitante da reação, denominado critério de Weisz-Prater ( $C_{wp}$ ) (Eq. 33) para uma espécie aleatória "A".

$$C_{wp} = \frac{r_{A'} \cdot \rho_c \cdot R_c^2}{D_{eff} \cdot C_{As}} \quad (\text{Eq.33})$$

$(r_{A'})$  = taxa de formação de "A".

$(R_c^2)$  = raio da partícula catalítica.

$(D_{eff})$  = difusividade efetiva.

$(C_{As})$  = concentração de "A" na superfície do catalisador.

$(\rho_c)$  = densidade da partícula catalítica.

Quando  $C_{wp} \ll 1$ , não existem limitações difusivas, e se  $C_{wp} \gg 1$  a difusão interna é etapa limitante na velocidade da reação.

### 2.1.6.3 Efeito da difusão de calor interna

Utilizando a análise de Prater, é possível avaliar o efeito da transferência de calor interna conforme a Equação 34:

$$\Delta T_{\text{max,partícula}} = \frac{D_{eff}(C_{As}-C_{Ac})(\Delta H)}{\lambda_{eff}} \quad (\text{Eq.34})$$

Onde "D<sub>eff</sub>" é a difusividade mássica efetiva, "C<sub>As</sub>" e "C<sub>Ac</sub>" são respectivamente, concentração na superfície e no centro da partícula, "ΔH" o calor da reação e "λ<sub>eff</sub>" é condutividade térmica efetiva. Quanto menor for o lado direito da equação, mais uniforme é a temperatura da partícula.

### 2.1.7 Avaliação para ocorrência de difusão externa

A taxa de reação também está condicionada a facilidade da molécula se destacar do fluxo principal até a superfície do poro. Para um melhor controle cinético, tanto difusão de massa quanto de calor devem interferir minimamente no experimento.

### 2.1.7.1 Critério para influência de efeitos difusivos mássicos externos

Assim como o critério de Weisz-Prater, MEARS (1971) condicionou o processo de difusão externa como sendo etapa controladora da velocidade quando:

$$\frac{r_{A'} \cdot \rho_b \cdot R_c \cdot n}{k_c \cdot C_A} < 0,15 \quad (\text{Eq.35})$$

(n) = ordem da reação.

( $R_c$ ) = raio da partícula do catalisador.

( $\rho_b$ ) = densidade do leito catalítico.

( $C_A$ ) = concentração do componente “a” na fase gasosa

( $k_c$ ) = coeficiente de transferência de massa.

Os efeitos da difusão externa podem ser descartados quando o lado esquerdo da Equação 35 for menor que 0,15.

### 2.1.7.2 Efeito da difusão de calor externa

O complemento da avaliação dos efeitos da difusão de calor na cinética do experimento é dado pela Equação 36, que avalia a limitação por transferência de calor através do filme envolto do catalisador, onde “L” é o comprimento característico, “ $\Delta H$ ” o calor da reação, “ $r_{A'}$ ” é a taxa da reação e “h” é o coeficiente de transferência de calor:

$$\Delta T_{\text{max,filme}} = \frac{L \cdot r_{A'} \cdot (\Delta H)}{h} \quad (\text{Eq.36})$$

Em ambas as equações de efeitos difusivos por calor, quanto menor o ( $\Delta T$ ) obtido, menor a influência da transferência de calor no experimento.

## 2.2 REGRESSÃO NÃO LINEAR

Regressão não linear é usualmente empregada para estimar parâmetros cinéticos que retornarão no melhor ajuste para a expressão de taxa. Essa aproximação tende a minimizar a soma das diferenças dos quadrados entre os valores medidos e os calculados para todos os pontos analisados. É necessária uma estimativa inicial para os parâmetros (ordens, energia de ativação e fator pré-exponencial) para inicializar o método. Então, inicia-se uma varredura em todos os valores que minimizam a soma das diferenças dos quadrados entre as taxas medidas “ $r_m$ ” e as taxas calculadas “ $r_c$ ”. O objetivo é encontrar o mínimo entre a diferença de  $(r_m - r_c)^2$ .

Se “n” experimentos foram realizados, a varredura vai retornar os parâmetros que minimizam a quantidade:

$$\sigma^2 = \frac{s^2}{n-k} = \sum_{i=1}^n \frac{(r_m - r_c)^2}{n-k} \quad (\text{Eq.37})$$

Onde  $s^2 = \sum_{i=1}^n (r_m - r_c)^2$ , “n” é o número de experimentos e “k” é o número de parâmetros a serem determinados. Existem inúmeros algoritmos disponíveis para realizar esses cálculos.

## 2.3 MODELOS DE ADSORÇÃO

A adsorção e a dessorção estão presentes nas reações catalisadas. A adsorção é um fenômeno exotérmico que permite que partículas do fluido ao interagir com as da superfície de um sistema condensado, sejam adsorvidas com menor força, estabilizando a energia superficial desbalanceada (graus de liberdade) e facilitando a reação química. Consequentemente, a energia de ativação da reação catalisada será menor, tornando-se fundamental determinar as taxas de adsorção num processo catalítico (SCHMAL, 2013).

Langmuir fez o primeiro modelo teórico de adsorção de gases em sólidos, que admitiu as hipóteses abaixo:

- i. Sólido com número de sítios ativos para adsorção fixo.
- ii. Apenas uma molécula será adsorvida por sítio.
- iii. Todos os sítios possuem a mesma entalpia de adsorção.
- iv. A adsorção independe do grau de cobertura.
- v. As taxas de adsorção e dessorção são equivalentes no equilíbrio.
- vi. A fração de sítios ocupados (ou cobertura) por uma molécula “A”, para dadas temperatura e pressão de equilíbrio, é dada pela Equação 38:

$$\theta_A = \frac{n_A}{n_m} \quad (\text{Eq. 38})$$

Onde “n<sub>A</sub>” é o número de moléculas adsorvidas e “n<sub>m</sub>” é o número de moléculas de uma monocamada.

- vii. A taxa de adsorção de uma molécula “A” depende da pressão parcial de “A”, (P<sub>A</sub>) e do número de sítios livres. Já a taxa de dessorção, depende do número de sítios ocupados.

### 2.3.1 Adsorção simples

Na adsorção simples, a taxa de adsorção da espécie “A” é calculada pela Equação 39. A constante na expressão é chamada de constante de adsorção, “k<sub>ads</sub>”. Ao mesmo tempo, a dessorção acontece no sentido reverso (Equação 40) onde “k<sub>des</sub>” é a constante de dessorção:

$$r_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} \cdot P_A \cdot (1 - \theta_A) \quad (\text{Eq.39})$$

$$r_{des} = k_{des} \cdot \theta_A \quad (\text{Eq.40})$$

Considerando equilíbrio, ( $r_{ads} = r_{des}$ ), e escrevendo em função da constante de equilíbrio, ( $K_A = k_{ads}/k_{des}$ ), tem-se a Equação 41:

$$\theta_A = \frac{K_A \cdot P_A}{1 + K_A \cdot P_A} \quad (\text{Eq.41})$$

### 2.3.2 Adsorção dissociativa simétrica

Nesse modelo, considera-se uma reação do tipo:  $A_2(g) + 2^*(s) \leftrightarrow 2A^*_{ads}$ , onde a cobertura resultante é dada pela Equação 42:

$$\theta_A = \frac{\sqrt{K_A \cdot P_A}}{1 + \sqrt{K_A \cdot P_A}} \quad (\text{Eq.42})$$

### 2.3.3 Adsorção de n-moléculas

Aplica-se esse modelo quando há simultaneamente, diversas moléculas envolvidas na adsorção-dessorção. Para uma reação do tipo  $A + B \rightarrow R$ , tem-se que a fração de sítios vagos “ $\theta_v$ ” disponíveis para adsorção é:

$$\theta_v = (1 - \theta_A - \theta_B - \theta_R) \quad (\text{Eq.43})$$

As taxas de adsorção e dessorção são iguais as das equações 39 e 40, dando as coberturas das equações 44, 45 e 46:

$$\theta_A = K_A \cdot P_A \cdot \theta_v \quad (\text{Eq.44})$$

$$\theta_B = K_B \cdot P_B \cdot \theta_v \quad (\text{Eq.45})$$

$$\theta_R = K_R \cdot P_R \cdot \theta_v \quad (\text{Eq.46})$$

Para um elemento qualquer “ $i$ ”:

$$\sum \theta_i = (\sum K_i \cdot P_i) \cdot \theta_v \quad (\text{Eq.47})$$

Ou:

$$\sum \theta_i = (\sum K_i \cdot P_i) \cdot (1 - \theta_i) \quad (\text{Eq.48})$$

Resultando na equação que mostra os sítios vagos do leito catalítico (Eq. 49):

$$\theta_v = \frac{1}{(1+\sum K_i.P_i)} \quad (\text{Eq.49})$$

Com as equações 44, 45 e 49, pode-se determinar coberturas de cada componente da reação, por exemplo, para a espécie “A”:

$$\theta_A = \frac{K_A.P_A}{1+K_A.P_A+K_B.P_B+K_R.P_R} \quad (\text{Eq.50})$$

Caso a alguma espécie sofra adsorção dissociativa simétrica, a raiz deve ser incorporada na expressão da cobertura, novamente, para a espécie “A”:

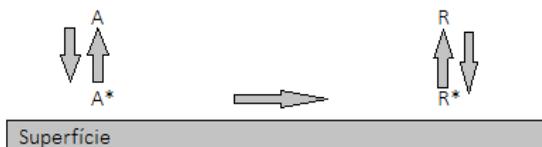
$$\theta_A = \frac{\sqrt{K_A.P_A}}{1+\sqrt{K_A.P_A}+K_B.P_B+K_R.P_R} \quad (\text{Eq.51})$$

Com as expressões das coberturas determinadas, basta substituí-las nas equações 39 e 40 para ter fórmulas das taxas de adsorção e dessorção para cada componente.

### 2.3.4 Modelos para reações heterogêneas

Existem dois modelos principais que são considerados na interpretação de mecanismos de catálise heterogênea. O primeiro modelo, Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), despreza os efeitos difusivos internos e externos, portanto, a reação química superficial será a etapa limitante da reação, assumindo que a adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos são etapas rápidas. A Figura 13 ilustra o processo para reações monomoleculares:

**Figura 13** - Esquema para o modelo de adsorção LHHW.



**Fonte:** Adaptado de: SCHMAL, Cinética e Reatores (2013).

Como a etapa de  $A^* \rightarrow R^*$  é limitante e irreversível, deve-se determinar a taxa da reação monomolecular, que é proporcional a cobertura de “A” e a velocidade específica da reação:

$$r = k \cdot \theta_A \quad (\text{Eq.52})$$

A cobertura da espécie “A” é similar à encontrada na Equação 50, resultando na taxa de decomposição de “A” conforme Equação 53:

$$(-r_A) = \frac{k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot K_A \cdot P_A}{(1 + K_A \cdot P_A + K_R \cdot P_R)} \quad (\text{Eq.53})$$

O mesmo procedimento é adotado em reações bimoleculares, onde a taxa pode ser modulada como:

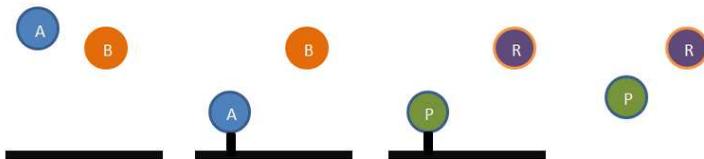
$$r = k \cdot \theta_A \cdot \theta_B \quad (\text{Eq.54})$$

As coberturas das espécies “A” e “B” decorreram da Equação 50, resultando na taxa:

$$(-r_A) = \frac{k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \cdot K_A \cdot K_B \cdot P_A \cdot P_B}{(1 + K_A \cdot P_A + K_B \cdot P_B + K_R \cdot P_R)^2} \quad (\text{Eq.55})$$

O segundo modelo, chamado de Eley-Rideal, assume que somente um dos reagentes sofre adsorção resultando num único produto adsorvido, enquanto o outro reagente permanece em fase gasosa, segundo a reação  $A(a) + B(g) \rightarrow P(a) + R(g)$  (Figura 14), onde (B) e (R) não adsorvem:

**Figura 14** - Representação do modelo cinético de Eley-Rideal.



**Fonte:** Adaptado de: SCHMAL, Cinética e Reatores (2013).

A taxa deriva da Equação 55, porém como “B” e “R” não adsorvem, logo  $K_B$  e  $K_R$  são nulos, resultando na Equação 56:

$$(-r_A) = \frac{k_0 e^{\frac{-E}{RT}} K_A P_A P_B}{(1 + K_A P_A + K_P P_P)} \quad (\text{Eq.56})$$

## **CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA**

### **3.1 DETALHAMENTO EXPERIMENTAL**

Um estudo catalítico experimental demanda conhecimento acerca das características do catalisador, insumos corretos para as análises, controle rígido das condições de bancada, bem como metodologias capazes de fornecer a leitura precisa dos resultados.

Com relação ao catalisador, neste trabalho serão apresentadas medições de área superficial, área metálica, dispersão e tamanho médio de partícula. Os componentes da bancada, insumos e metodologias das corridas catalíticas estão expostos nas seções a seguir.

#### **3.1.1 Seleção do Catalisador**

O catalisador comercial adotado foi o níquel suportado em alumina, de marca SIGMA-ALDRICH® e lote MKBS9159V com 62% do seu peso em massa (certificado de análise conforme Anexo 1). Para chegar-se a relação catalisador/inerte desejada, adicionou-se alumina da marca ALCOA®, tamanho de partícula de 44 µm (325 mesh) e pureza de 99,9%. Uma balança analítica de precisão adequada foi utilizada na pesagem dos materiais supracitados.

##### **3.1.1.1 Área B.E.T.**

A caracterização físico-química de catalisadores é fundamental para prever e embasar algumas das suas propriedades, como atividade, seletividade e estabilidade. O conhecimento da área específica tem importância para mensurar sua atividade, visto que essencialmente a catálise é um fenômeno de superfície (FIGUEIREDO, 2007).

O método Brunauer, Emmett e Teller (B.E.T.) é capaz de descrever quantitativamente a adsorção física de gases, incluindo a possibilidade de formação de multicamadas, permitindo obter a área superficial do catalisador. O modelo do equipamento utilizado para a medição é

ChemBET pulsar TPR/TPD, da Quantachrome. Abaixo a descrição das etapas de medição utilizando método de ponto único com mistura 30% N<sub>2</sub>/He:

1. Desgaseificação da amostra com massa conhecida depositada no interior da célula de análise em 300°C por 3 horas sob fluxo de N<sub>2</sub> 5.0, a fim de remover ligantes indesejáveis.
2. Estabilização da amostra na estação de análise sob fluxo de 30% N<sub>2</sub>/He.
3. Imersão da célula de análise em nitrogênio líquido para que o N<sub>2</sub> presente no gás de passagem fosse adsorvido sobre a amostra.
4. Após a saturação da superfície, fim do resfriamento em nitrogênio líquido e início do aumento rápido de temperatura para dar início ao processo de dessorção.
5. Cálculo de área superficial pelo método B.E.T. pelo software de análise.

### **3.1.1.2 Área metálica**

Técnicas de quimissorção permitem mensurar o tamanho médio das partículas do catalisador, área metálica e dispersão. A titulação de hidrogênio é usualmente empregada para caracterização de catalisadores de níquel (SCHMAL, 2016). A técnica consiste em mensurar a quantidade de hidrogênio adsorvida numa superfície previamente reduzida de metal. O mesmo ChemBET pulsar TPR/TPD da Quantachrome é capaz de fornecer esses valores, seguindo a metodologia:

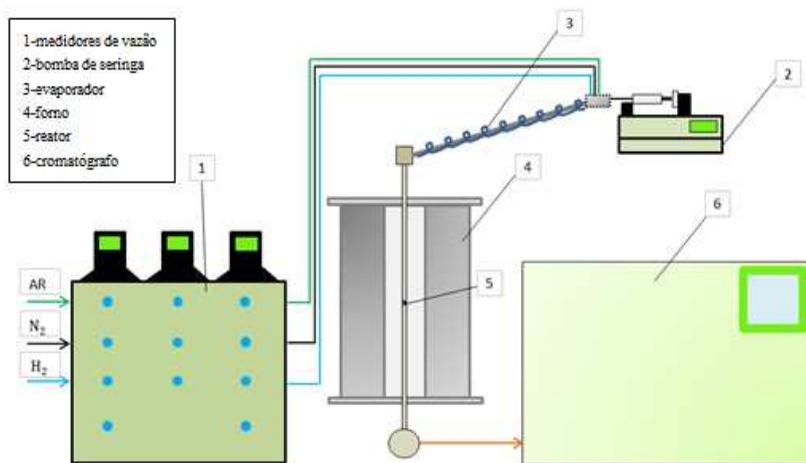
1. Redução do catalisador sob fluxo de 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> em 500°C por 1h.
2. Eliminação do H<sub>2</sub> residual através de fluxo de N<sub>2</sub> 5.0.
3. Em temperatura ambiente, realizar sucessivas injeções de H<sub>2</sub> 5.0 e observar os sucessivos picos. Picos de área nula representam adsorção total, picos de área média representam adsorção parcial e picos de área máxima representam adsorção zero.
4. Cálculo de área metálica, dispersão e tamanho médio de partícula pelo software de análise.

### **3.1.2 Bancada experimental**

O detalhamento da bancada experimental inicia-se com a descrição da caixa de controle de gases, representada pelo número “1” da Figura 15. A caixa é responsável pelo direcionamento do gás pela tubulação através do controle manual de abertura e fechamento de válvulas, ao mesmo tempo em que medidores e controladores de vazão ALICAT® de

capacidade volumétrica  $100 \pm 1$ SLPM,  $10 \pm 1$ SLPM e  $1 \pm 1$ SLPM informam e limitam a quantidade de gás enviada ao reator. Gás nitrogênio e gás hidrogênio são provenientes de cilindros enquanto o oxigênio é comprimido. Os cálculos de tempo espacial devem estar precisamente ajustados, e levam em consideração o fato do  $O_2$  ser proveniente do ar atmosférico, ou seja, possui elevada parcela de  $N_2$  em sua composição.

**Figura 15** - Representação da bancada experimental.



**Fonte:** Autoria própria.

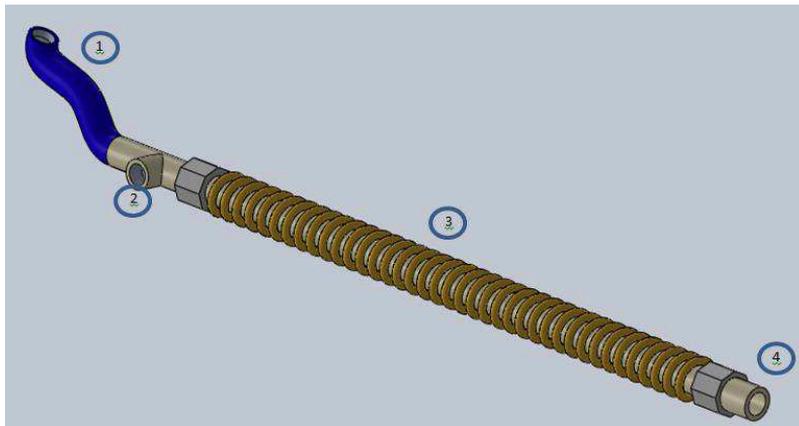
Enquanto os reagentes gasosos vêm da caixa de controle de gases, a alimentação do etanol é realizada pela bomba de seringa KD SCIENTIFIC® com precisão de 0,1 mL/h, representada pelo número “2” na Figura 15.

O evaporador (número “3” na Figura 15) é o componente anterior ao reator. Nele, etanol é evaporado e pré-misturado com o  $N_2$  da diluição e o  $O_2$  da reação. Sua construção é simples, composta por um tubo de inox envolto por resistência elétrica que opera em temperatura constante em todas as análises (medição através de termopar tipo K na junta da resistência com o tubo). O evaporador foi regulado para  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  (443K).

A alimentação dos gases é feita pelo canal (1), representado na Figura 16. No canal (2) construiu-se um septo, e através dele é realizada a alimentação do etanol pela bomba. O evaporador é instalado em  $30^\circ$  com a horizontal, de forma a facilitar o escoamento dos líquidos pelo tubo. A resistência (3) é a fonte de calor, responsável por aquecer o tubo e

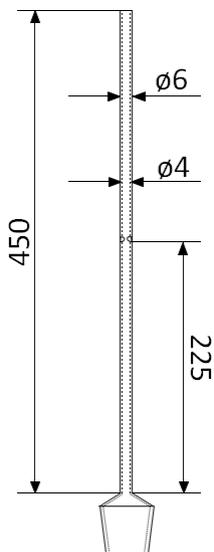
consequentemente evaporar os líquidos que por ele passam. A conexão Niple em (4) liga a saída do evaporador com a entrada do reator.

**Figura 16** – Representação do evaporador pelo o *software* SOLIDWORKS 2016®.



**Fonte:** Autoria própria.

Fabricado de quartzo, o reator (número “5” na Figura 15) possui forma cilíndrica e 4 mm de diâmetro interno (Figura 17). Uma constrição aproximadamente no meio do reator é responsável por suportar uma quantidade mínima de manta inerte de lã de vidro, que suportará o catalisador. O reator é instalado dentro do forno (número “4” na Figura 15) da marca Fortelab®, que fornecerá a energia térmica necessária para a reação. Na saída do reator, um pequeno balão é instalado a fim de antecipar que certa quantidade de vapor condense na tubulação de acesso ao cromatógrafo, alterando os resultados.

**Figura 17** - Reator de quartzo.

**Fonte:** Autoria própria.

O cromatógrafo gasoso PerkinElmer® modelo Clarus 580GC (número “6” na Figura 15) fornece a medição da concentração dos produtos da reação. Um volume de 2,0 mL é analisado em dois detectores, o de ionização de chama (FID), que analisa etanol, dióxido de carbono, acetaldeído, eteno, etano, metanol e acetona, e o detector de condutividade térmica (TCD) capta monóxido de carbono, metano, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio (LANÇAS, 1993), excluindo-se a água, que não é mensurada em nenhum dos detectores. NORTON e DRYER (1992) sugerem que o hidrogênio faltante no balanço da reação foi convertido em água. A Tabela 2 sintetiza todos os reagentes e insumos utilizados para calibração do cromatógrafo, preparação da bancada, redução do catalisador e reação química.

As análises cromatográficas utilizaram duas colunas de separação RESTEK®, Rt-U-Bond e Elite-GC, ambas com 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,53 mm.

**Tabela 2** - Insumos e reagentes utilizados nesse trabalho.

Insumo	Marca	Utilização
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 503 μmol/mol; C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 499 μmol/mol; CO 509 μmol/mol; CO <sub>2</sub> 507 μmol/mol; CH <sub>4</sub> 506 μmol/mol; H <sub>2</sub> 485 μmol/mol; N <sub>2</sub> Q.S.	Air Liquide	Calibração do cromatógrafo
Acetaldeído 1000 μmg/mL em água	Supelco	Calibração do cromatógrafo
Acetona 2000 μmg/mL em metanol e água (90:10)	Supelco	Calibração do cromatógrafo
Etanol (min. 99,3%)	Dinâmica	Corridas e calibração do cromatógrafo
5%-H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> Q.S.	White Martins	Redução do Catalisador
N <sub>2</sub>	White Martins	Corridas catalíticas
Ar sintético 5.0	White Martins	Uso interno pelo cromatógrafo
Argônio 5.0	White Martins	Uso interno pelo cromatógrafo
H <sub>2</sub> ONU 1049	White Martins	Uso interno pelo cromatógrafo

Fonte: BONA, J.C. Cinética química da reforma a vapor de etanol sobre catalisador de níquel (2019).

### 3.1.3 Preparação do catalisador

CAROTENUTO *et al.* (2013) recomenda reduzir o catalisador sob fluxo de 50 mL/min de mistura 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> durante uma hora em temperatura de 500 °C a fim de eliminar qualquer oxidação existente no leito catalítico. Após a redução, há possibilidade da presença residual de H<sub>2</sub> no leito, com o propósito de eliminá-lo, um novo fluxo de N<sub>2</sub> de vazão equivalente ao anterior é dirigido ao catalisador. Na etapa seguinte, com o sistema já na

temperatura da reação, a vazão de 350 mL/min de N<sub>2</sub> é direcionada ao leito catalítico com o intuito de uniformizar a temperatura do mesmo e inicia-se a reação (PEREGO *et al.*, 1999).

Após o término da reação, inicia-se o processo de regeneração do catalisador, eliminando-se resquícios de *coke* os quais desativam o catalisador com o decorrer das reações. Para isso, é direcionado ao leito catalítico um fluxo de 100 mL/min de ar atmosférico por 1 hora e 30 min em temperatura de 500 °C.

Recomenda-se realizar esse procedimento toda vez que um novo teste for realizado, apesar disso, a experiência demonstrou que medições nas mesmas condições de entrada (vazões de etanol, oxigênio e nitrogênio de arraste) apresentavam variação menor que 5% para conversão e concentração de produtos quando analisados no intervalo de 2 horas após o início da reação, o que é plausível, pois como pouca quantidade de eteno foi formada (fração molar menor que 2% em todos os testes realizados) e o mesmo é o principal responsável pela formação de *coke* em POX de etanol, conferindo num grau de estabilidade da reação. Não obstante, o balanço de carbono apresentou valor máximo de 8% considerando todos os testes analisados, corroborando com a veracidade das leituras realizadas.

Existem três locais onde uma reação de catálise pode ocorrer, no catalisador, no suporte ou em fase gás. A contribuição da fase gás é avaliada através de testes com o reator vazio. O máximo de conversão de etanol durante esses testes foi de 12%. A contribuição do suporte é avaliada pelo teste de branco, onde se utilizou apenas alumina no reator. O valor da conversão de etanol atingido foi de 28% nas condições extremas testadas, porém com elevado erro de balanço de carbono. Quando se adicionou níquel, o valor medido da conversão de etanol foi para 90,78% nas mesmas condições dos testes anteriores, assim pode-se afirmar que a reação está ocorrendo majoritariamente sobre o níquel.

### 3.1.4 Método cromatográfico

Pela leitura dos tempos de retenção dos gases padrão, foi elaborado o método cromatográfico de leitura dos produtos da POX do etanol. Para correta detecção dos produtos da reação, a calibração do equipamento foi realizada através da injeção de amostras padrão dos gases analisados.

As leituras no cromatógrafo serão realizadas em intervalos de tempo fixos para um correto acompanhamento da conversão.

BONA, J.C. (2019) relata detalhadamente o procedimento de calibração do cromatógrafo, seu funcionamento básico e o método de detecção dos produtos gasosos da reação deste trabalho.

### 3.2 CÁLCULO DOS PARÂMETROS CINÉTICOS

A análise cinética do mecanismo de reação pela construção das curvas cinéticas quando nenhum reagente é assumido em excesso torna-se trabalhosa. Como comentado anteriormente, existem alternativas computacionais que facilitam o processo, dentre elas, o uso de programas com cálculos de regressão. Neste trabalho, a linguagem de programação escolhida foi PYTHON.

#### 3.2.1 Algoritmo para cálculo dos parâmetros

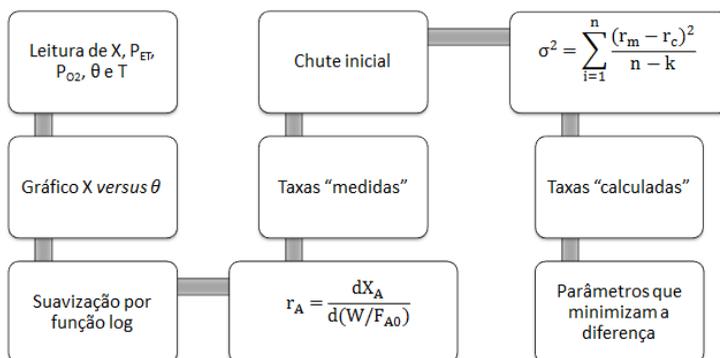
Para melhor compreensão de como se obtém os parâmetros cinéticos, abaixo se encontra o algoritmo aplicado nos dados experimentais da POX. AKANDE *et al.* (2006) serviu como base para a validação do *script*. O Fluxograma 1 ilustra os passos deste algoritmo. O código de minimização foi desenvolvido em CARVALHO, T.P.,CATAPAN, R.C. Report on Activity 3 – Formulations of chemical kinetics descriptions (2018).

1. Leitura das pressões parciais de entrada do etanol e do oxigênio, juntamente com os respectivos tempos espaciais, conversões e temperaturas.
2. Construção do gráfico “conversão *versus* tempo espacial”.
3. Suavização da curva anterior representando-a por uma função logarítmica.
4. Cálculo das taxas “medidas” de reação através de:

$$r_A = \frac{dx_A}{d(W/F_{A0})} \quad (\text{Eq.31})$$

5. Através da estimativa inicial, cálculo dos parâmetros cinéticos e das taxas “calculadas” da reação para cada ponto experimental. Na análise da lei de potência, procura-se as ordens, energia de ativação e fator pré-exponencial. Para os modelos específicos de adsorção, o procedimento é similar, contanto que se faça o ajuste do número de parâmetros investigados.
6. Retorno dos parâmetros cinéticos que minimizam a diferença entre a taxa medida e a taxa calculada.

**Fluxograma 1:** Passos do algoritmo de regressão não-linear para o modelo de lei de potência.



**Fonte:** Autoria própria.

No Apêndice 8 encontra-se o teste de estabilidade para o algoritmo de regressão não-linear. O erro de ajuste da para o passo 3 do algoritmo foi abaixo de 3,82%. Nos gráficos de conversão por tempo espacial, adotou-se uma média dos valores de conversão do etanol obtidos através de experimentos em duplicata (variação máxima de 5%). Estes gráficos encontram-se no Apêndice 7, onde pode-se observar os pontos experimentais e as barras de erros. Realça-se que todos os pontos estão limitados pelas temperaturas superior e inferior, bem como pelos tempos espaciais à direita e à esquerda dos pontos adjacentes, o que delimita o intervalo de conversão obtido, garantindo a assiduidade e a certidão dos valores de conversões utilizados.

## CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, reporta-se os resultados obtidos com o experimento de oxidação parcial de etanol sobre níquel. Primeiramente, caracteriza-se o catalisador utilizado nos testes. A seguir, apresenta-se os resultados dos parâmetros cinéticos de dois conjuntos de testes, assim como a interpretação dos produtos da reação e elaboração de taxas que representam o fenômeno de catálise heterogênea observado. Visto isto, deve-se caracterizar o reator utilizado, de modo a sustentar as hipóteses adotadas ao longo do trabalho.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

O Quadro 9 apresenta os resultados de área superficial, área metálica e tamanho de grão dos principais estudos cinéticos que são referência para esse trabalho. Pelas análises B.E.T. e Titulação de H<sub>2</sub> obteve-se os valores de 183,10 m<sup>2</sup>/g de área superficial e 119,10 m<sup>2</sup>/g de área metálica para o Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (62% wt), e 23,45 m<sup>2</sup>/g de área superficial e 1,60 m<sup>2</sup>/g de área metálica para o 5%-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diluído em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Quadro 9** - Área superficial de catalisadores em estudos cinéticos.

Autor	Catalisador	Área superficial [m <sup>2</sup> /g]	Área metálica [m <sup>2</sup> /g]	Tamanho médio de cristalito [μm]
MAS, V. (Llera)	Ni(II)-Al(III)	100,0	-	50
AKANDE, A.	15%-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81,0	-	298
PRAHARSO, A.	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> razão 1:9	11,02	0,51	337
TOTTRUP, P.	22%-Ni/MgO	24,0	3,2	230
GOMEZ, M	VMgO	8,8	-	-
TESSER, R.	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	243,0	-	-
Este trabalho	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (62% wt)	183,1	119,1	35
Este trabalho	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> do suporte	0,967	-	-

Fonte: Autoria própria.

A diluição de 5% de níquel comercial em alumina foi necessária, pois caso fosse utilizado níquel 62% diretamente no reator, provavelmente ocorreriam conversões próximas dos 100%, o que não é indicado para o estudo em cinética.

A comparação dos dados de área metálica, tamanho de grão e dispersão é dificultada, pois nem todos os autores apresentam os dados em seus trabalhos. Apenas PRAHARSO *et al.* (2004) relatam os dados de área metálica, tamanho médio de grão e dispersão juntamente com a área superficial. Numa comparação direta, já que ambos utilizam Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisador, o tamanho médio do grão é aproximadamente dez vezes maior que o grão deste trabalho, o que se opõe à dispersão de 0,3% para 4,81%, aproximadamente dez vezes menor. Os valores mais baixos de áreas superficial e metálica que os autores alcançaram podem ser relacionados com menores valores de conversão, no caso, de iso-octano, de até 20%, enquanto neste trabalho as conversões chegaram a valores de até 90%.

#### 4.2 PARÂMETROS DE REAÇÃO

O Quadro 10 apresenta as condições experimentais utilizadas nos testes deste trabalho. Os valores dos parâmetros derivaram do trabalho de LLERA *et al.* (2011), que para fins comparativos, também estão expostas abaixo.

**Quadro 10** - Parâmetros experimentais deste trabalho.

	LLERA <i>et al.</i> (2011)	Teste 1 – razão variável	Teste 2 – razão estequiométrica
Temperatura [ °C]	600-625-650	525-550-575-600- 625	525-550-575-600-625
Fluxo molar de arraste [L/min]	0,35	1,1	0,7-1,4
Frações molares de etanol e água	0,090 e 0,016	-	-
Razão Etanol/Oxigênio	-	2,0; 1,8 e 1,6	2,0
Razão inerte/catalisador	10%-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5%-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5%-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Massa de catalisador [mg]	2,0-11,0	1,0	1,0
Massa de níquel 62%/ Massa de alumina [mg]	-	1,613/17,387	1,613/17,387
Pressão considerada	101,325 kPa	101,325 kPa	101,325 kPa

**Fonte:** Autoria própria.

LLERA *et al.* (2011) mantêm constante em todos os testes a vazão de arraste e as concentrações de água e etanol, variando o tempo espacial exclusivamente através de diferentes massas de catalisador. Essa prática tornou-se inviável pela dificuldade de manipulação do reator de quartzo e pelo tempo de cura da vedação da câmara de mistura.

Assim, passou-se a variar o tempo espacial pelas diferentes concentrações de etanol e oxigênio e/ou pelas vazões de nitrogênio de arraste, mantendo-se sempre fixa a massa de catalisador a de 1 mg de níquel puro, numa nova concentração alumina/níquel de 5%Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Necessitou-se adotar temperaturas mais baixas para se alcançar menores conversões de etanol. Empregou-se neste trabalho temperaturas de 525 °C; 550 °C; 575 °C; 600 °C e 625 °C.

Conforme o Quadro 10, duas seções de testes foram realizadas de maneira distinta. A primeira seção foi feita variando a razão Etanol/Oxigênio = 2; 1,8 e 1,6, com vazão de gás de arraste sempre constante, a fim de verificar principalmente o comportamento das diferentes concentrações nas ordens da reação, por nove tempos espaciais diferentes. A segunda mantendo sempre fixa a razão Etanol/Oxigênio = 2, seguindo a estequiometria da oxidação parcial do etanol, porém variando a vazão de gás de arraste por oito tempos espaciais diferentes. As vazões de nitrogênio, etanol e oxigênio serão citadas nas seções correspondentes.

Os controladores de vazão ALICAT® fornecem o valor da pressão total durante o experimento, e para todos os casos, observou-se uma variação máxima de 3,0 kPa de pressão, permitindo considerar que a pressão total atuante foi, para todos os casos, 101,325 kPa ou 1 atm.

#### 4.3 PARÂMETROS CINÉTICOS

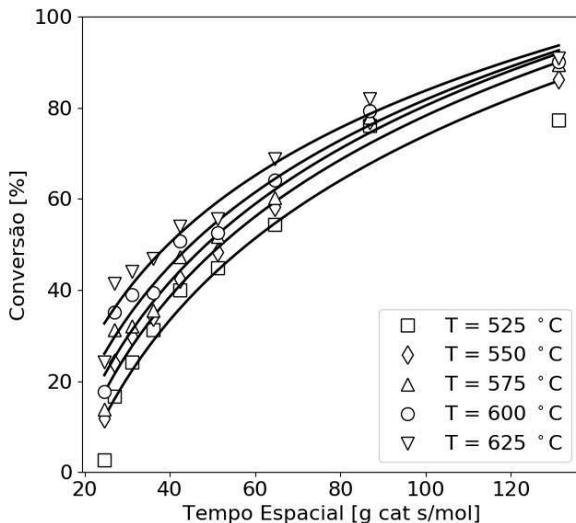
A presente seção é segmentada de acordo com os dois grupos de testes, razão etanol/oxigênio variável ou estequiométrica. Para cada tipo de teste, discute-se a composição dos produtos e os modelos cinéticos cabíveis.

##### 4.3.1 Testes com razão Etanol/Oxigênio variável

Após o preparo do catalisador, realizou-se as leituras dos produtos da reação, medindo-se a conversão de etanol para cada temperatura e tempo espacial, e calculou-se a taxa da reação através da Equação 31. Considerou-se apenas a vazão de etanol no cálculo do tempo espacial, conforme AKANDE *et al.* (2006) e AKPAN *et al.* (2007). O Apêndice 1 relaciona as pressões parciais de entrada com as conversões obtidas em cada tempo espacial para todas as temperaturas, originando a Figura 18. No Apêndice 1 também estão os valores

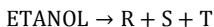
das taxas para cada ponto experimental, de acordo com a Equação 31. No Quadro 10 da Seção 4.2 estão listados os parâmetros de reação desta seção de testes. Os parâmetros de entrada utilizados nas corridas catalíticas encontram-se detalhadamente apresentados no Apêndice 2. As curvas de conversão por tempo espacial com barras de erros estão no Apêndice 7.

**Figura 18** - Conversão do etanol por nove tempos espaciais em cinco temperaturas.



Fonte: Autoria própria.

Pela análise da Figura 18 e do Apêndice 1, percebe-se que a conversão de etanol aumenta conforme aumenta o tempo espacial e a temperatura. Em contrapartida, a taxa da reação diminui conforme diminui a pressão parcial de etanol numa mesma temperatura. Analisando-se apenas o comportamento do etanol, pode-se elaborar uma construção matemática aproximada que represente esse comportamento. Inicia-se adotando uma reação genérica irreversível do etanol em produtos quaisquer “R” “S” e “T”:



$$(-r_{\text{ETANOL}}) = k \cdot C_{\text{ETANOL}}^a \cdot C_{\text{OXIGÊNIO}}^b \quad (\text{Eq.57})$$

A Equação 57 representa a taxa dessa reação genérica. A concentração de etanol pode ser reescrita em função da conversão e da concentração inicial:

$$X_{\text{ETANOL}} = \frac{C_{\text{ETANOL},0} - C_{\text{ETANOL}}}{C_{\text{ETANOL},0}} \quad (\text{Eq.58})$$

$$C_{\text{ETANOL}} = C_{\text{ETANOL},0}(1 - X_{\text{ETANOL}}) \quad (\text{Eq.59})$$

Igualando a Equação 57 com a Equação 59:

$$(-r_{\text{ETANOL}}) = k \cdot (C_{\text{ETANOL},0}(1 - X_{\text{ETANOL}}))^a \cdot C_{\text{OXIGÊNIO}}^b \quad (\text{Eq.60})$$

A Equação 60 mostra o decaimento da taxa de desaparecimento do etanol conforme aumenta a conversão deste em produtos, fato que foi verificado experimentalmente, para uma mesma temperatura de acordo com as colunas “6” e “7” do Apêndice 1. Pode-se averiguar a influência da temperatura na taxa da reação quando se insere a correlação de Arrhenius, Equação 29, na Equação 57:

$$(-r_{\text{ETANOL}}) = k_0 e^{\frac{-E_A}{RT}} \cdot C_{\text{ETANOL}}^a \cdot C_{\text{OXIGÊNIO}}^b \quad (\text{Eq.61})$$

Sendo que com “ $k_0$ ”, “ $E_A$ ” e “ $C_{\text{ETANOL}}$ ” constantes, o aumento da temperatura provoca um aumento da taxa de desaparecimento do etanol, o que também foi atestado experimentalmente, vide Apêndice 1.

Conforme anteriormente mencionado, observando-se a curva de conversão pelo tempo espacial, nota-se que no experimento a conversão aumenta para diferentes temperaturas num mesmo tempo espacial (progressão vertical de conversão), e também aumenta para maiores tempos espaciais numa mesma temperatura (progressão horizontal de conversão). Matematicamente, pode-se igualar a Equação 62 com a Equação 60 considerando excesso de oxigênio (b igual à zero) e reação de primeira ordem em relação ao etanol (a igual a um):

$$(-r_{\text{ETANOL}}) = \frac{dX_{\text{ETANOL}}}{d\theta} \quad (\text{Eq.62})$$

Resultando:

$$\frac{dX_{\text{ETANOL}}}{d\theta} = k \cdot C_{\text{ETANOL},0}(1 - X_{\text{ETANOL}}) \quad (\text{Eq.63})$$

A Equação 63 pode ser integrada, sucedendo em:

$$X = 1 - e^{-\theta \cdot k \cdot C_{\text{ETANOL},0}} \quad (\text{Eq.64})$$

Essa equação representa a descrição feita no parágrafo anterior cujo valor da conversão aumenta com o aumento do tempo espacial e da temperatura. De fato, pois conforme a temperatura aumenta maior é a velocidade específica “ $k$ ” e maior é a conversão, assim como quanto maior o tempo espacial “ $\theta$ ” maiores são as conversões, pois é maior o tempo que a molécula de etanol permanece dentro do leito catalítico, permitindo que as ligações do etanol reajam com os sítios ativos do catalisador, convertendo o reagente em diferentes produtos.

Com o fim dessa modelagem, conclui-se que os resultados desse experimento apresentados no Apêndice 1 estão de acordo com a fundamentação matemática prevista na

literatura. A Seção 4.3.1.2 justifica esta modelagem através dos valores obtidos para o modelo de lei de potência.

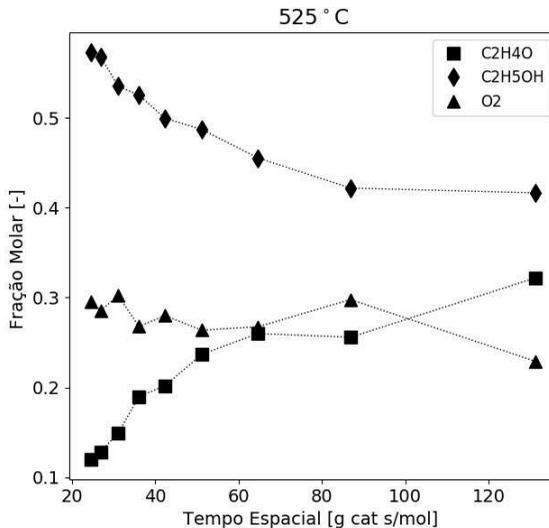
#### 4.3.1.1 Composição dos produtos

Pela reação estequiométrica, a POX do etanol produziria apenas monóxido de carbono e hidrogênio, porém diversos fatores desequilibram a reação e provocam o aparecimento de novos compostos não previstos.

A Figura 19 traz a composição, em fração molar, do acetaldeído e dos reagentes não convertidos (etanol e o oxigênio) para todos os tempos espaciais, na temperatura de 525 °C. Conforme aumenta o tempo espacial, aumenta a conversão dos reagentes, e consequentemente, do acetaldeído. O Apêndice 5 traz todos os gráficos dos produtos separados por temperatura. Importante salientar que a fração molar de nitrogênio, maior que 95% da alíquota capturada pelo cromatógrafo, não é considerada na análise. Contudo, a possível formação de água que é considerada na seção seguinte, também não é inclusa nos gráficos, pois não se trata de uma quantidade medida de fato, e sim obtida pelo balanço molar de hidrogênio, que pode incorporar erros por não contabilizar espécies hydrogenadas não detectáveis no método de análise do cromatógrafo.

O acetaldeído é, para todos os tempos espaciais e temperaturas, a maior fração produzida pela reação, conforme Figura 20, fato que também é observado em GOMEZ *et al.* (1997). Nota-se que a fração produzida atinge 62% da alíquota para o maior tempo espacial na temperatura de 625 °C

**Figura 19** - Frações majoritárias da alíquota analisada no cromatógrafo.

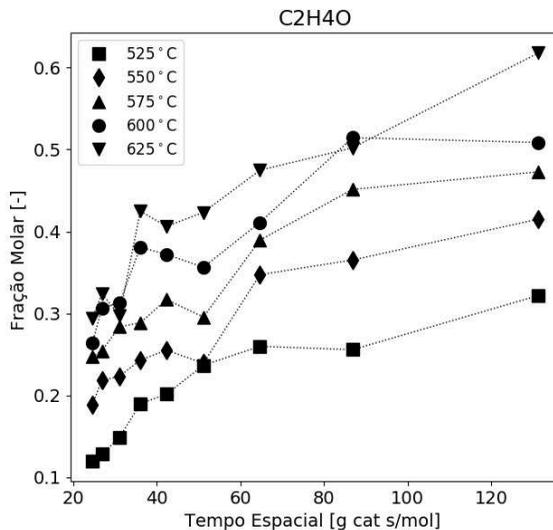


Fonte: Autoria própria.

Os estudos feitos por FATSIKOSTAS e VERYKIOS, (2004), LING *et al.* (1996) e SCHMAL *et al.* (2011) apontam que para temperaturas entre 150-300 °C, ocorre o pico máximo de acetaldeído, e para maiores temperaturas, ele se decompõe em espécies com menos carbono na molécula, como metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Entretanto, as análises são feitas em tempos espaciais muito altos, favorecendo a quebra de ligações O-H, C-O e principalmente C-C, resultando na rápida decomposição do acetaldeído. Assim, uma das justificativas que sustentam o aparecimento do acetaldeído é o pouco tempo de permanência das espécies no leito, não sendo suficiente para a quebra das ligações C-C da molécula (QUARANTA *et al.*, 1994). SRISIRIWAT *et al.* (2009) provam este fato testando a POX por longos tempos espaciais, não obtendo compostos C<sub>2</sub>.

A segunda justificativa é embasada em IDRISSE, H. SEEBAUER, E. (1999), que mostra pelas Figuras 3 até Figura 5 o comportamento do catalisador metálico na forma de óxido. Há maior probabilidade de produção de acetaldeído quando o metal catalisador se encontra oxidado, pois o etanol perde um hidrogênio para o oxigênio do óxido, formando O-H e outro hidrogênio para o metal, completando a desidrogenação.

**Figura 20** - Frações molares de acetaldeído.



**Fonte:** Autoria própria.

Em nenhuma das condições experimentais obteve-se total conversão de oxigênio, possibilitando que o mesmo oxide o níquel durante a reação, aumentando a produção de acetaldeído.

A terceira justificativa para aparecimento de acetaldeído está no suporte do catalisador, a alumina tende a produzir compostos desidrogenados (HEBBEN *et al.*, 2010). Conforme estuda YOUN *et al.* (2010), suportes de forte caráter ácido, dentre eles a alumina, favorecem a desidrogenação do etanol. Como 95% do catalisador é alumina, a produção de acetaldeído também pode ser justificada pela composição do catalisador.

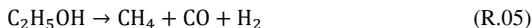
As possíveis rotas de aparecimento do acetaldeído estão ilustradas nas reações abaixo.



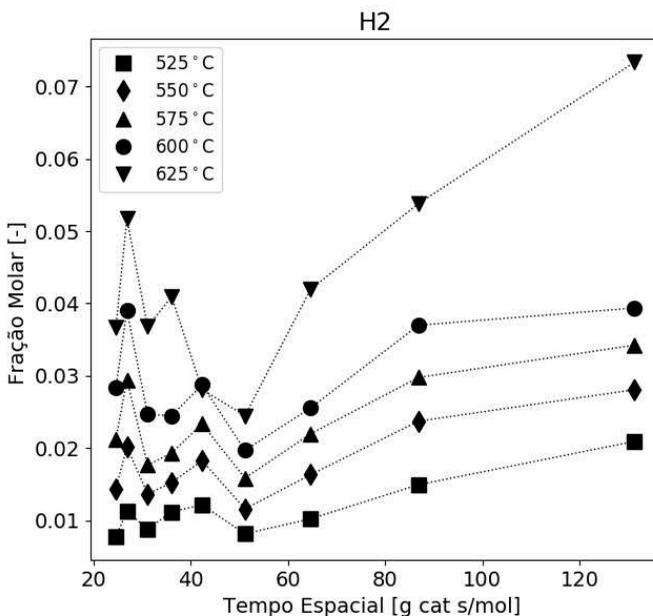
O segundo principal produto da reação para todas as condições testadas nesse experimento foi o hidrogênio. A Figura 21 mostra o perfil das frações molares ao longo dos tempos espaciais. Percebe-se que o aumento da temperatura favorece a produção de hidrogênio. As oscilações em tempos espaciais mais baixos podem ser explicadas pela

variação da razão C/O da alimentação, porém conforme aumenta o tempo espacial, o perfil normaliza (SALGE *et al.*, 2005). O pico de hidrogênio apresentou-se na temperatura de 625 °C para o tempo espacial de 131,2 [g<sub>cat</sub>.s/mol], atingindo 7,35% dos produtos analisados.

A principal rota de formação de hidrogênio é a partir da desidrogenação, acompanhado pela alta produção de acetaldeído. Além dela, o seguinte mecanismo pode justificar a produção do hidrogênio:



**Figura 21** - Frações molares de hidrogênio.



Fonte: Autoria própria.

A primeira reação mostra a quebra da ligação C-C do etanol em duas espécies carbônicas menores e hidrogênio (FATSIKOSTAS e VERYKIOS, 2004). Dentre as frações dos produtos minoritários, a fração molar de metano atingiu um máximo de 0,3%, sugerindo que essa espécie reage rapidamente em outros produtos, ou é pouco formado, pois as moléculas de acetaldeído não sofre cisão de C-C (SALGE *et al.*, 2005). O mecanismo acima ilustra que a quantidade de metano formada pela reação um, ou por qualquer outra rota, é

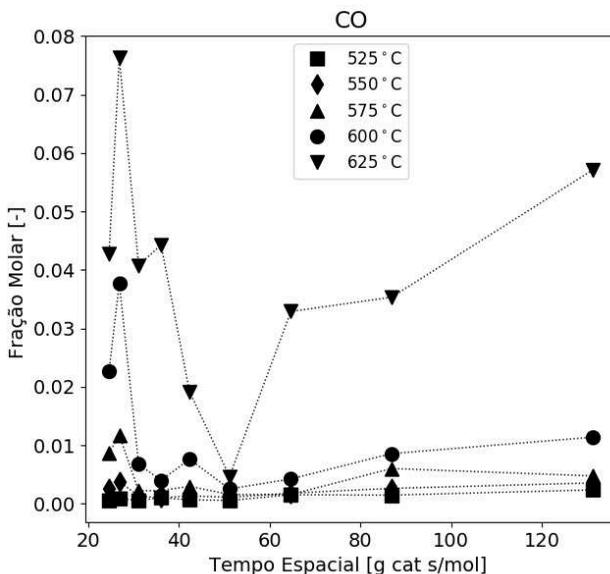
decomposta principalmente em hidrogênio, justificando a sua baixa produção. Outra rota para produção de H<sub>2</sub> é a reação de WGS (HOU *et al.*, 2015):



Essa rota é clara quando se analisa o gráfico de produtos minoritários em 575 °C (vide Apêndice 5), onde se percebe a partir de 86,84 [g<sub>cat.</sub>s/mol] o decaimento de CO em confronto com o aumento de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

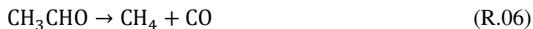
O valor da fração molar de monóxido de carbono aumentou significativamente para a temperatura de 625 °C, quando atingiu 5,7% dos produtos em 131,2 [g<sub>cat.</sub>s/mol] sugerindo que a POX passa a ser dominante em maiores temperaturas (PENGPANICH *et al.*, 2010). Na Figura 22, torna-se mais evidente a oscilação causada pelas diferentes razões C/O, refletindo num pico de 7,6% para o CO (SALGE *et al.*, 2005).

**Figura 22** - Frações molares de monóxido de carbono.



**Fonte:** Autoria própria.

A formação de monóxido de carbono é favorecida pela reforma a vapor do metano, pela quebra do etanol em CO, CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub> e também pela Reação 6, que provavelmente ocorreu durante os menores tempos espaciais, devido às oscilações das frações molares de acetaldeído:



A quantidade formada de dióxido de carbono apresentou pico máximo de 2,2% em 600 °C, não obtendo destaque dentre os produtos. A produção de eteno deve ser evitada em reações de reforma, pois induz a formação de coque, desativando o catalisador (QI *et al.*, 2006). O máximo atingido pelo C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> foi 1,1%, sendo que na maioria dos pontos permaneceu abaixo de 0,5% dos produtos, corroborando com o baixo erro no balanço de carbono obtido nos experimentos (menor que 8%).

#### 4.3.1.2 Lei de potência e modelos de adsorção

Uma rotina de programação foi implementada em Python para analisar os dados do Apêndice 1 e retornar os parâmetros cinéticos para lei de potência e modelos de adsorção. O conceito do algoritmo, os dados necessários para a rotina e as informações sobre a validação estão citados na Seção 3.2. A Equação 65 mostra o modelo de lei de potência adotado:

$$r = k_0 e^{\left(\frac{-E_A}{RT}\right)} P_{\text{ET}}^a P_{\text{O}_2}^b \quad (\text{Eq.65})$$

Onde “k<sub>0</sub>” é o fator pré-exponencial, “E<sub>A</sub>” é a energia de ativação, “a” é a ordem em relação a etanol e “b” a ordem da reação para o oxigênio. Utilizando o *software* Gaseq™, as constantes de equilíbrio “K<sub>p</sub>” da oxidação parcial do etanol foram calculadas para cada temperatura, considerando os reagentes e produtos da POX estequiométrica do etanol e considerando análise de equilíbrio sob pressão total constante, obtendo o Quadro 11:

**Quadro 11** - Dados termodinâmicos da POX nas temperaturas utilizadas.

T (°C)	T (K)	K <sub>p</sub> [atm <sup>3,5</sup> ]
525	798,15	4,816E+14
550	823,15	4,963E+14
575	848,15	5,094E+14
600	873,15	5,207E+14
625	898,15	5,304E+14

**Fonte:** Autoria própria.

A importância do cálculo de “K<sub>p</sub>” está na justificativa da irreversibilidade da reação. Devido ao elevado valor de “K<sub>p</sub>”, a reação pode ser tratada como irreversível, e a lei de potência assume a forma apresentada na Equação 65. O Quadro 12 mostra os valores obtidos na regressão dos parâmetros cinéticos:

**Quadro 12** - Parâmetros cinéticos pela lei de potência.

Parâmetro	Este trabalho
$k_0$ [mol/g <sub>cat</sub> .s.kPa <sup>0,968</sup> ]	0,0174
$E_A$ [kJ/mol]	10,977
A	0,833
B	0,134

Fonte: Autoria própria.

O elevado valor de “a” em relação a “b” significa que as variações de pressão parcial do etanol interferem em maior grau nas taxas do modelo de lei de potência que variações de pressão parcial do oxigênio. A qualificação da energia de ativação e do fator pré-exponencial é dificultada devido ao pouco material disponível sobre oxidação parcial de etanol em níquel. O Quadro 13 mostra os valores de “ $E_A$ ” que os autores TSURUYA *et al.* (1985), TESSER *et al.*(2004) e GOMEZ *et al.* (1997) encontraram, todos na faixa de 30-197 kJ/mol, porém operando em temperaturas de até 300 °C.

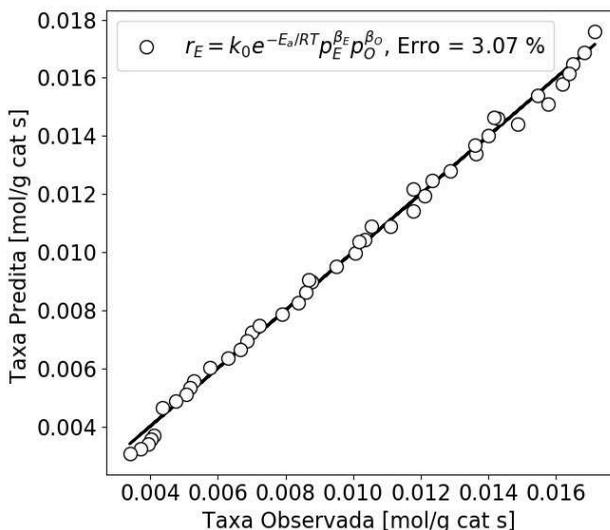
**Quadro 13** – Valores reportados de energia de ativação.

Autor	$E_A$ [kJ/mol]
TSURUYA <i>et al.</i> (1985)	96,9 e 64,7
TESSER <i>et al.</i> (2004)	31,38 até 196,6
GOMEZ <i>et al.</i> (1997)	98,3 e 67,8
Este trabalho	10,977

Fonte: Autoria própria.

Faz-se a comparação entre as taxas obtidas no experimento e as calculadas ponto a ponto durante a execução do algoritmo de regressão. A Figura 23 ilustra essa pelo diagrama de paridade, onde se verifica o quão realístico o modelo abordado representa os pontos experimentais. O desvio médio absoluto de 3,07% indica como o modelo de lei de potência é extremamente aceitável para representação das taxas no conjunto de dados testados. Fisicamente, o baixo erro do modelo atesta que a superfície do leito catalítico é praticamente livre de espécies adsorvidas.

**Figura 23** – Gráfico de paridade para o modelo lei de potência.



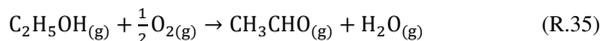
Fonte: Autoria própria.

Apesar da boa representatividade do experimento pela lei de potência apresentado anteriormente, numa reação química de catálise heterogênea existem fenômenos físico-químicos de adsorção e dessorção atuando entre reagentes, produtos e catalisador (SCHMAL, 2013). É por esse motivo que se deve elaborar explicitamente formulações de taxas que englobam termos de adsorção e dessorção das principais etapas do mecanismo de oxidação parcial do etanol, consistindo numa tentativa de encontrar expressões de taxas com erros menores que o modelo de lei de potência e que englobem produtos na análise.

Pela estequiometria da POX do etanol, observa-se nos produtos a presença de monóxido de carbono e hidrogênio, porém, nas condições do experimento a principal espécie foi o acetaldeído, por essa razão, deve ser referência na elaboração das etapas do mecanismo e para obtenção de um modelo de taxa mais realístico que a POX estequiométrica.

A água é um possível produto da rota de reações da POX do etanol, e apesar de não ser detectável pelo cromatógrafo, deve ser investigada. Pode-se estimar a quantidade de água formada pelo balanço molar entre os átomos de hidrogênio que foram alimentados (presentes só no etanol) e os que foram produzidos (presentes no etanol não convertido, acetaldeído, metano, eteno e hidrogênio). O balanço resultou em frações molares de água na mesma ordem de grandeza (porém sempre inferior) das frações do oxigênio não convertido, indicando que

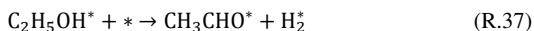
acetaldeído e água são produtos majoritários, resultando na reação global mais realística do experimento (Reação 35) (TESSER *et al.*, 2004):



A Reação 35 pode ser fragmentada em etapas que explicitam os possíveis passos das espécies envolvidas no mecanismo. O primeiro passo do mecanismo é a adsorção do etanol no sítio ativo vago do catalisador, representado por (\*):



O símbolo (\*) significa que a espécie está adsorvida. A etapa seguinte é a reação de superfície entre o etanol e o sítio ativo livre adjacente, ou desidrogenação do etanol em acetaldeído e hidrogênio, conforme Reação 37:



O terceiro passo do mecanismo proposto é a reação entre o hidrogênio adsorvido no leito com o oxigênio em fase gasosa, originando água que desorverá liberando o sítio, segundo a Reação 38:



A última etapa do mecanismo proposto é a dessorção do acetaldeído liberando um sítio ativo (Reação 39), justificando a espécie como produto majoritário:



Nesse mecanismo proposto de quatro etapas, o oxigênio permanece sempre em fase gasosa e a dessorção das espécies hidrogênio, metano, eteno, monóxido de carbono e dióxido de carbono não são representativas (produtos minoritários). O balanço dos quatro passos resulta na reação global proposta em Reação 35. As etapas consideradas são similares às adotadas por AKANDE *et al.* (2006) e AKPAN *et al.* (2007).

Baseado nas etapas anteriores pode-se elaborar taxas de reação para cada passo, considerando cada uma como controladora da velocidade do mecanismo (passo determinante ou etapa lenta). Considerando a Seção 2.3, percebe-se que a primeira etapa do mecanismo pode ser traduzida em adsorção simples do etanol, e através da Seção 2.3.3, a taxa de reação assumindo essa etapa como passo determinante fica:

$$r_{\text{ads}} = \frac{k_a \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \cdot P_{\text{ET}}}{(1 + K_{\text{ET}} \cdot P_{\text{ET}})} \quad (\text{Eq.66})$$

A taxa da reação de superfície da desidrogenação do etanol pode ser representada pelo modelo de LWHW, e aplicando a Equação 53, resulta-se em:

$$\Gamma_{LWHW} = \frac{k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \cdot K_{ET} \cdot P_{ET}}{(1 + K_{ET} \cdot P_{ET} + K_{ACE} \cdot P_{ACE} + K_{H_2} \cdot P_{H_2})} \quad (\text{Eq.67})$$

O modelo de Eley-Rideal é aplicável para a terceira etapa do mecanismo, pois nela o hidrogênio adsorvido reage com oxigênio em fase gasosa, porém considerando que o produto (água) ainda está adsorvido no catalisador, da Equação 56 tem-se:

$$\Gamma_{ER} = \frac{k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \cdot K_{H_2} \cdot P_{H_2} \cdot P_{O_2}}{(1 + K_{H_2} \cdot P_{H_2} + K_{H_2O} \cdot P_{H_2O})} \quad (\text{Eq.68})$$

Por fim, da Seção 2.3.3 elabora-se para a quarta reação do mecanismo a fórmula da taxa de dessorção do acetaldeído, vagando um sítio ativo:

$$\Gamma_{des} = \frac{k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \cdot P_{ACE}}{(1 + K_{ACE} \cdot P_{ACE})} \quad (\text{Eq.69})$$

Para todas as taxas, os parâmetros “ $K_i$ ” representam as constantes de equilíbrio adsorção-dessorção para a espécie “ $i$ ”, “ $P_i$ ” são as pressões parciais da espécie “ $i$ ”, “ $k_0$ ” é o fator pré-exponencial, “ $E_A$ ” é a energia de ativação e a temperatura “ $T$ ” está em Kelvin.

Através da regressão não linear, é possível determinar os parâmetros envolvidos e também avaliar qual dos modelos de taxas é o mais realístico. O Quadro 14 mostra os valores dos parâmetros encontrados.

**Quadro 14** - Parâmetros dos modelos de adsorção para o mecanismo elaborado.

Parâmetro	Adsorção	LWHW	ER	Dessorção	L-P
$k_0$ [mol/g <sub>cat</sub> .s.kPa]	0,1579	0,2913	0,7039	0,01052	0,01746
$E_A$ [kJ/mol]	18,0258	18,0256	31,222	1,17E-11	10,977
$K_{ET}$ [kPa <sup>-1</sup> ]	0,54214	0,54216	-	-	-
$K_{O_2}$ [kPa <sup>-1</sup> ]	-	-	-	-	-
$K_{ACE}$ [kPa <sup>-1</sup> ]	-	2,43E-15	-	0,2825	-
$K_{H_2}$ [kPa <sup>-1</sup> ]	-	3,94E-15	211,761	-	-
$K_{H_2O}$ [kPa <sup>-1</sup> ]	-	-	5,46E-13	-	-
Erro [%]	14,6	14,6	15,9	24,6	3,07

Fonte: Autoria própria.

Segundo SCHMAL (2013), o valor de “ $K_i$ ” é um indicativo da afinidade da espécie gasosa com a superfície do catalisador, quanto maior “ $K_i$ ”, maior essa afinidade. Pela análise do Quadro 14, pode-se avaliar comparativamente modelo a modelo, indicando qual melhor representa o experimento.

O passo dois representa o modelo de LWHW, juntamente com a primeira etapa, apresentando erro de 14,6%. A dessorção dos produtos principais do experimento está representada pelos respectivos parâmetros de equilíbrio. Como “ $K_{H_2}$ ” e “ $K_{ACE}$ ” são muito

baixos, os mesmo devem dessorver em grande quantidade, refletindo nas frações molares dos produtos de ambos os elementos. Os “ $K_{ET}$ ” e as energias de ativação são praticamente as mesmas nesse modelo e no modelo do passo “1”. A sensível diferença no fator pré-exponencial entre os dois modelos indica que ao analisar isoladamente a Equação de Arrhenius, a taxa de reação será levemente maior que no modelo anterior, levando a adotar o passo um como passo determinante (mais lento).

Simplificando o modelo de LWHW para os parâmetros encontrados, verifica-se que a fórmula da taxa só se diferencia pela multiplicação do termo “ $P_{ET}$ ” no numerador, visto que “ $K_{H_2}$ ” e “ $K_{ACE}$ ” podem zerar seus respectivos termos, conforme Equação 70:

$$r_{LWHW} = \frac{k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \cdot K_{ET} \cdot P_{ET}}{(1 + K_{ET} \cdot P_{ET})} \quad (\text{Eq.70})$$

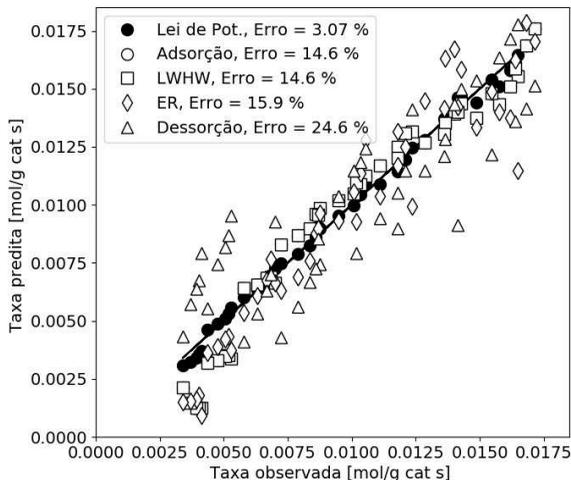
Como “ $P_{ET}$ ” é sempre maior que “1” para os dados experimentais, conclui-se novamente que a etapa determinante da reação é a adsorção do etanol.

A etapa três do mecanismo correspondente ao modelo de Eley-Rideal (ER) acusou um erro um tanto maior que os anteriores. Pelos parâmetros da regressão, percebe-se uma baixa afinidade da água com a superfície, corroborando em assumir que a mesma adsorva é incorreto, levando a crer que água permanece gasosa. A energia de ativação é praticamente o dobro da energia das etapas anteriores, dificultando a ocorrência da reação. Pelo erro e pela energia de ativação, descarta-se esse modelo.

O modelo de dessorção, correspondente a etapa quatro do mecanismo, pode ser prontamente descartado somente pela análise do erro de 24,6%, além disso, apresentou energia de ativação praticamente zero.

Comparando os modelos das etapas de adsorção do etanol e de LWHW com a lei de potência, percebe-se a grande diferença dos erros encontrados. A Figura 24 aponta o diagrama de paridade entre os modelos de adsorção juntamente com o de lei de potência.

**Figura 24** - Comparação dos modelos de adsorção com a lei de potência.



**Fonte:** Autoria própria.

Essa diferença sustenta em adotar a lei de potência como modelo mais realístico e representativo do experimento, concluindo que a taxa da reação é fortemente influenciada pelas pressões parciais dos reagentes e que a superfície do leito catalítico é praticamente livre de espécies adsorvidas.

Toda a avaliação do mecanismo proposto é baseada na hipótese de irreversibilidade das quatro etapas, bem como da própria reação global. O Quadro 15 designa os valores das constantes de equilíbrio termodinâmicas ( $K_p$ ) da POX do etanol em acetaldeído e água (Reação 35) para cada temperatura testada.

**Quadro 15** - Dados termodinâmicos da POX do etanol em acetaldeído e água.

T (°C)	T (K)	$K_p$ [atm <sup>3,5</sup> ]
525	798,15	1,138E+14
550	823,15	5,095E+13
575	848,15	2,389E+13
600	873,15	1,169E+13
625	898,15	5,947E+12

**Fonte:** Autoria própria.

Como os valores de " $K_p$ " são elevados, a reação global (R.35) pode ser tratada como irreversível. Em cima disso, duas novas propostas de modelo foram elaboradas adotando o

experimento como etapa única. Na primeira, considera-se que o etanol e o oxigênio adsorvem, reagindo na superfície e originando dois produtos adsorvidos, acetaldeído e água, conforme Reação 12:



O modelo de LWHW<sub>G</sub> se adequa a reação global proposta. A adsorção dissociativa (Seção 2.3.2) é comum em moléculas de moléculas de O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, e deve ser considerada nesse caso, já que o O<sub>2</sub> adsorve no catalisador (diferentemente da Reação 38, onde o H<sub>2</sub> é produto de reação e já está adsorvido, e o O<sub>2</sub> permanece em fase gasosa), gerando um termo com raiz quadrada na taxa (Eq. 51), conforme Equação 71:

$$r_{\text{LWHW}_G} = \frac{k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \cdot K_{\text{ET}} \cdot P_{\text{ET}} \cdot \sqrt{K_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2}}}{(1 + K_{\text{ET}} \cdot P_{\text{ET}} + \sqrt{K_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2}} + K_{\text{ACE}} \cdot P_{\text{ACE}} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (\text{Eq.71})$$

A segunda hipótese considera que o etanol adsorve na superfície e reage com o oxigênio e fase gasosa, originando acetaldeído adsorvido e água em fase gás (Reação 40):



Essa hipótese se encaixa com o modelo de ER<sub>G</sub>, originando a Equação de taxa 72:

$$r_{\text{ER}_G} = \frac{k_0 \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \cdot K_{\text{ET}} \cdot P_{\text{ET}} \cdot P_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{ET}} \cdot P_{\text{ET}} + K_{\text{ACE}} \cdot P_{\text{ACE}} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}})} \quad (\text{Eq.72})$$

Os parâmetros encontrados estão expostos no Quadro 16, novamente foram obtidos através de regressão não linear. No quadro estão os dois modelos para reação de etapa única e o modelo de lei de potência:

**Quadro 16** - Parâmetros dos modelos de adsorção para os modelos de reação global.

Parâmetro	LWHW <sub>G</sub>	ER <sub>G</sub>	L-P
k <sub>0</sub> [mol/g <sub>cat</sub> ·s·kPa]	0,00602	1,0091	0,01746
E <sub>A</sub> [kJ/mol]	24,380	34,053	10,977
K <sub>ET</sub> [kPa <sup>-1</sup> ]	104,448	212679,194	-
K <sub>O2</sub> [kPa <sup>-1</sup> ]	5383,436	-	-
K <sub>ACE</sub> [kPa <sup>-1</sup> ]	1,14E-31	5,30E-28	-
K <sub>H2O</sub> [kPa <sup>-1</sup> ]	3,22E-31	2,02E-27	-
Erro %	13,1	15,3	3,07

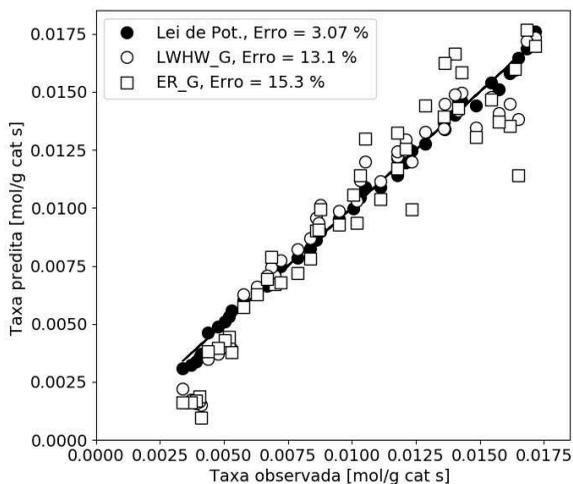
Fonte: Autoria própria.

O modelo de ER<sub>G</sub> apresentou erro pouco maior que os modelos 1 e 2 do mecanismo anterior, podendo ser descartado de antemão.

Percebe-se pelos parâmetros do quadro que o modelo de LWHW<sub>G</sub> para reação em passo único apresentou menor erro que todos os outros modelos de adsorção testados. A sua

interpretação permite assumir a fraca afinidade da água e do acetaldeído com a superfície de reação, sendo rapidamente desorvidos, ao contrário do etanol, que segundo o modelo, adsorve fortemente na superfície. Já “ $K_{O_2}$ ” indica uma fortíssima adsorção de oxigênio na superfície, explicando a produção de água pelas reações com hidrogênio e também sustentando a possibilidade de oxidação do níquel, visto como alternativa de produção de acetaldeído. Entretanto, a Figura 25 mostra que o erro do modelo ainda é bem superior ao erro da lei de potência.

**Figura 25** - Comparação dos modelos de reação global com a lei de potência.



**Fonte:** Autoria própria.

Por fim, o Quadro 17 sumariza os erros dos modelos do mecanismo elaborado de quatro etapas, juntamente com os dois modelos para reação global da POX do etanol em acetaldeído e água, e também com o modelo de lei de potência. A análise dos erros permite apontar a ótima representatividade da lei de potência nesse experimento.

**Quadro 17** – Comparativo entre os erros dos mecanismos propostos.

<b>Modelo</b>	<b>Erro [%]</b>
Adsorção	14,6
LWHW	14,6
ER	15,9
Dessorção	24,6
LWHW <sup>2</sup>	13,1
ER <sup>2</sup>	15,3
<b>L-P</b>	<b>3,07</b>

Fonte: Autoria própria.

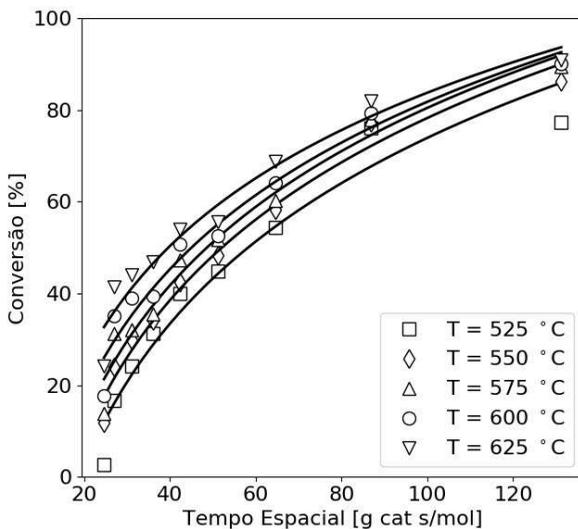
#### 4.3.2 Testes com razão Etanol/Oxigênio constante

A grande motivação para essa seção de testes é investigar como o experimento se comporta mantendo aplicada a mesma proporção entre etanol/oxigênio é aplicada, ou seja, o que a estequiometria da POX do etanol afeta na distribuição dos produtos e nos parâmetros da lei de potência quando o fluxo de nitrogênio é variado significativamente do primeiro ao último tempo espacial analisado. O Quadro 10 sumariza os parâmetros do experimento. Aplicou-se nessa seção a mesma metodologia de bancada experimental, massa de catalisador, fórmula de taxa e algoritmo de regressão do teste anterior. O Apêndice 3 mostra os pontos experimentais já com as conversões e com as taxas calculadas pela Equação 57 e o Apêndice 4 mostra os parâmetros do experimento.

Como fundamentado anteriormente (Seção 4.3.1), o comportamento do experimento foi matematicamente adequando, já que o valor das taxas aumenta conforme aumenta a temperatura, e diminui quanto menor é a pressão parcial de etanol. Já quando a porcentagem da conversão cresce, as taxas de decomposição do etanol diminuem para uma mesma temperatura. Pode-se observar também que as conversões aumentam quanto maior for a temperatura e os tempos espaciais.

Algumas considerações são necessárias para uma comparação mais exata ao experimento anterior. Percebe-se que todo o experimento dessa seção está contido no seguinte intervalo: do quinto (42,38 g<sub>cat</sub>.s/mol) até o sétimo tempo espacial (64,69 g<sub>cat</sub>.s/mol) do experimento anterior. A Figura 27 permite observar a presente análise, gerada quando se sobrepõe os gráficos de conversão de etanol das Figuras 18 e 26.

**Figura 26** - Conversão do etanol seguindo a estequiometria.



Fonte: Autoria própria.

O efeito da diluição dos reagentes pode ser verificado comparando os dois experimentos. Para isso, pontos de teste do quinto tempo espacial do experimento anterior foram retirados da Apêndice 1 e expostos no Quadro 18 e comparados com os pontos de teste do segundo tempo espacial desse experimento, retirados da Apêndice 3 e expostos no Quadro 19.

**Quadro 18** - Pontos do experimento com razão etanol/oxigênio constante.

Testes	Temperatura [K]	$P_{ET}$ [kPa]	$P_{O_2}$ [kPa]	$\Theta$ [g <sub>cat</sub> -s/mol]	X [%]	$N_{ET}$ [mol/min]	$N_{N_2}$ [mol/min]
5	798	3,04	1,69	42,38	39,91	0,00142	0,04499
14	823	3,04	1,69	42,38	42,41	0,00142	0,04499
23	848	3,04	1,69	42,38	47,34	0,00142	0,04499
32	873	3,04	1,69	42,38	50,79	0,00142	0,04499
41	898	3,04	1,69	42,38	53,97	0,00142	0,04499

Fonte: Autoria própria.

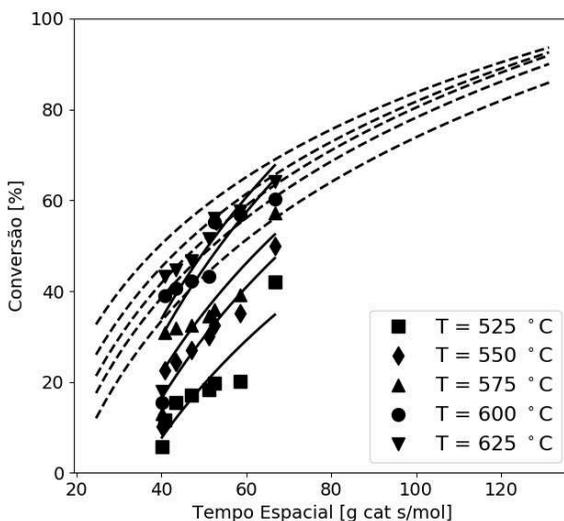
**Quadro 19** - Pontos do experimento com razão etanol/oxigênio variável.

Testes	Temperatura [K]	$P_{ET}$ [kPa]	$P_{O_2}$ [kPa]	$\Theta$ [g <sub>cat</sub> -s/mol]	X [%]	$N_{ET}$ [mol/min]	$N_{N_2}$ [mol/min]
2	798	3,03	1,51	40,89	11,6	0,00147	0,05317
10	823	3,03	1,51	40,89	22,6	0,00147	0,05317
18	848	3,03	1,51	40,89	30,9	0,00147	0,05317
26	873	3,03	1,51	40,89	38,9	0,00147	0,05317
34	898	3,03	1,51	40,89	43,2	0,00147	0,05317

Fonte: Autoria própria.

Nos quadros estão representadas as temperaturas, as pressões parciais de etanol e oxigênio, tempo espacial analisado, conversão de etanol e fluxos molares de etanol e nitrogênio ( $N_{ET}$  e  $N_{N_2}$ , respectivamente). Nota-se que condições de entrada (frações e pressões parciais e vazão molar de etanol) similares foram utilizadas quando se compara os dois quadros, distingue-se apenas os parâmetros de entrada de fluxo molar de nitrogênio. Essa analogia favorece a visualização do efeito do gás de arraste (diluição) na conversão de etanol. O aumento de 0,04499 mol/min para 0,05317 mol/min no fluxo molar de nitrogênio resultou num decaimento de todas as conversões, quando comparadas na mesma temperatura.

**Figura 27** - Sobreposição das curvas de conversão dos testes com razão etanol/oxigênio constante sobre os testes com razão variável.

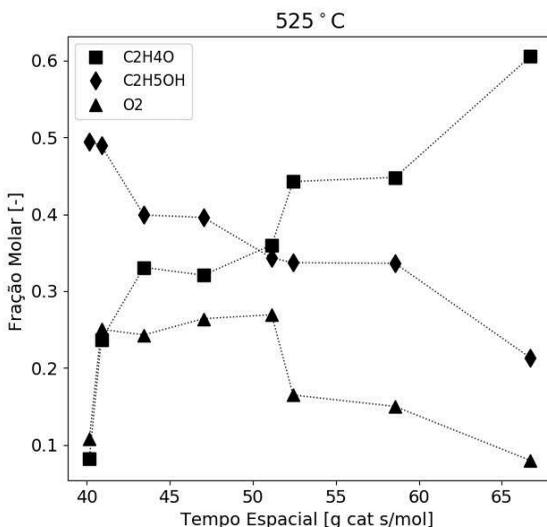


Fonte: Autoria própria.

### 4.3.2.1 Composição dos produtos

O Apêndice 6 mostra todos os gráficos do experimento com razão constante entre etanol e oxigênio, conforme a estequiometria da oxidação parcial. Na Figura 28 percebe-se que as frações molares de acetaldeído já superavam as de etanol e oxigênio para os tempos espaciais de 47,07 [g<sub>cat</sub>·s/mol] em diante, o que só ocorreu no experimento com razão de etanol/oxigênio variável em 550 °C.

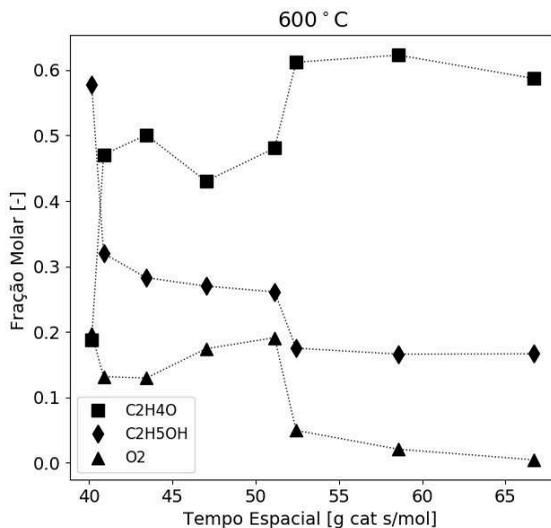
**Figura 28** - Comportamento do acetaldeído, etanol e oxigênio na estequiometria.



**Fonte:** Autoria própria.

Outro importante ponto de comparação é o comportamento da curva de conversão do oxigênio, que atinge aproximadamente 100% já em 575 °C para 66,72 [g<sub>cat</sub>·s/mol], fato que não ocorreu em nenhum ponto do experimento anterior. A Figura 29 exemplifica o perfil do oxigênio, que tende a conversão 100% em 52,15 [g<sub>cat</sub>·s/mol] e se aproxima ainda mais da conversão máxima na temperatura de 625 °C.

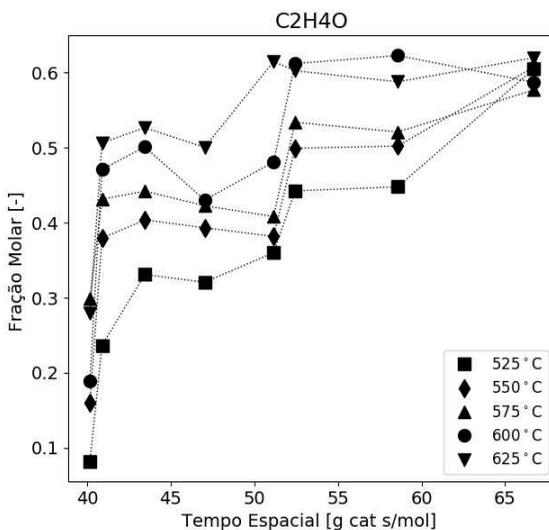
**Figura 29** - Conversão do oxigênio se aproxima de 100%.



Fonte: Autoria própria.

A Figura 30 mostra que as frações de acetaldeído tendem a permanecer constantes quando ultrapassado 52,15[g<sub>cat</sub>.s/mol]. Para 600 °C e 625 °C, a fração da espécie se aproxima de 60%, valor que só é atingido na condição de máxima conversão do experimento anterior. As justificativas para o aparecimento dos produtos e suas respectivas rotas, são as mesmas já apresentadas na Seção 4.3.1.1.

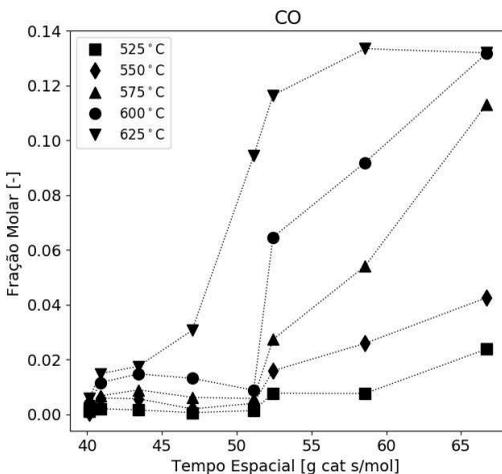
**Figura 30 - Frações molares do acetaldeído.**



**Fonte:** Autoria própria.

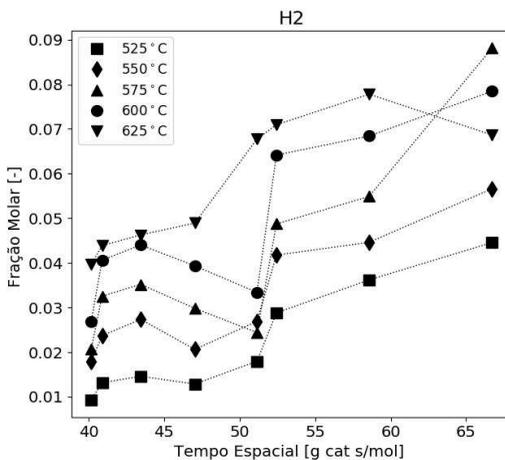
Em geral, percebe-se um aumento significativo de conversão do etanol a partir de 52,15[g<sub>cat</sub>.s/mol]. Esse comportamento é refletido nos picos observados das curvas de acetaldeído, CO e H<sub>2</sub> para todas as temperaturas. A condição de estequiometria favoreceu a formação desses produtos, que tiveram as frações molares máximas maiores que o experimento anterior.

Na Figura 31, percebe-se que a fração molar de CO atingiu 13,4% dos produtos, tornando-se o principal produto da reação nas condições de maiores conversões de etanol, superando os 5,7% do experimento com razão variável.

**Figura 31** - Frações molares de monóxido de carbono na estequiometria.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 32 ilustra que para o hidrogênio, as frações molares foram aproximadamente o dobro para a condição estequiométrica, com exceção da temperatura de 625 °C. O valor máximo atingido foi de 8,8%.

**Figura 32** - Frações molares de hidrogênio favorecidas pela estequiometria.

Fonte: Autoria própria.

As frações molares de metano, dióxido de carbono e eteno ficaram abaixo de 2% em todos os pontos experimentais analisados (exceção do CO<sub>2</sub> em 550 °C), concluindo que a estequiometria favoreceu apenas o aparecimento de CO e H<sub>2</sub>.

#### 4.3.2.2 Lei de potência

A mesma rotina de programação em Python foi empregada para analisar os dados do Apêndice 3 aplicando o modelo de lei de potência, e retornando os parâmetros cinéticos do Quadro 20:

**Quadro 20** - Parâmetros cinéticos pela lei de potência estequiométrica.

Parâmetro	Valor	Exp. anterior
$k_0$ [mol/g <sub>cat</sub> .s.kPa <sup>2,567</sup> ]	0,0129	0,0174
$E_A$ [kJ/mol]	12,958	10,977
a	1,242	0,833
b	1,325	0,134

**Fonte:** Autoria própria.

O valor da constante de equilíbrio anterior ( $K_p$ ) é válido para essa seção, visto que as mesmas temperaturas são aplicadas em ambos os experimentos, justificando a irreversibilidade da POX do etanol e a forma da lei de potência. Em relação ao experimento anterior, nota-se um aumento na energia de ativação que é compensado por um fator pré-exponencial menor. A razão etanol/oxigênio constante mostrou o aumento da sensibilidade do modelo de lei de potência às concentrações dos reagentes, refletindo numa ordem global de reação maior que 2,5. Para este caso, a taxa se mostrou mais sensível a variações nas pressões parciais de oxigênio do que de etanol.

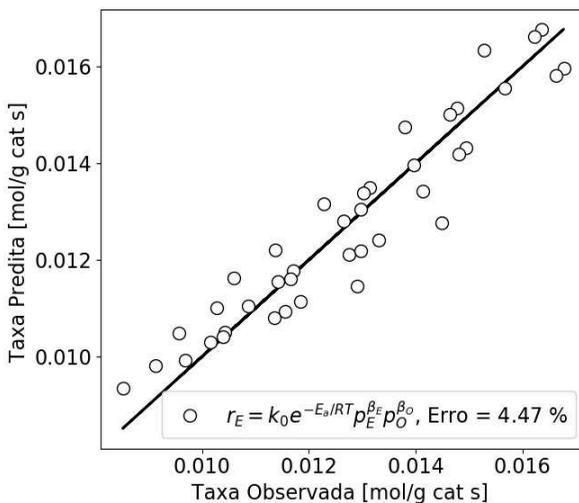
Apesar de ambos os experimentos serem a mesma reação quando analisado globalmente, oxidação parcial do etanol, a variação da razão etanol/oxigênio implica em diferentes caminhos que os reagentes podem tomar, ou seja, um mecanismo com reações elementares dissimilantes, o que pode ser verificado quando se compara as variações entre as frações molares dos produtos dos dois experimentos (seções 4.3.1.1 e 4.3.2.1). Diferença entre frações molares produzidas acarreta em taxas de reações distintas desses produtos, o que altera a cinética entre os experimentos, conseqüentemente, os parâmetros da lei de potência.

Observando-se o afastamento entre os pontos experimentais e as linhas de tendência da Figura 26, percebe-se que o experimento se mostrou mais instável que o experimento da seção anterior. A Figura 33 também pode ilustrar essa instabilidade na forma de diagrama de

paridade, trazendo a comparação entre as taxas obtidas no experimento e as calculadas ponto a ponto durante a execução do algoritmo de regressão. Novamente percebe-se o afastamento entre pontos experimentais e a linha de tendência. Como a única diferença significativa nos dados de entrada desta seção em relação a anterior foi a fração molar de oxigênio sempre metade da fração molar de etanol, toda a instabilidade experimental pode ser creditada a esse novo comportamento das frações molares de oxigênio, refletindo no coeficiente “b” da lei de potência, que teve um aumento de dez vezes em relação ao experimento anterior.

Apesar da instabilidade experimental, o modelo de lei de potência também se mostrou realístico, com um maior desvio médio absoluto de 4,47%. O Apêndice 7 ilustra os dois diagramas de paridade para o modelo de lei de potência sobrepostos, evidenciando o distanciamento entre os pontos de taxa calculados pelo algoritmo e da reta das taxas observadas nos dois experimentos.

**Figura 33** – Diagrama de paridade para lei de potência da POX estequiométrica.



Fonte: Autoria própria.

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO DO REATOR

Para a consolidação dos resultados apresentados nas seções anteriores deste capítulo, necessita-se da validação do reator empregado nos testes, a fim de que o mesmo apresente

características que conferem exclusividade da dominância da cinética química na reação adotada.

#### 4.4.1 Reator de fluxo pistonado

Quando se opera com reatores diferenciais, precauções devem ser tomadas a fim de evitar a “canalização” ou o *bypass* dos gases através do leito catalítico. Para garantir que o reator opere em fluxo contínuo, sem gradientes de temperatura (isotérmico) e sem fluxos reversos e canalizações, os cálculos abaixo foram realizados, onde “L” é a altura do leito catalítico, “D<sub>p</sub>” é o diâmetro de partícula e “D” o diâmetro interno do reator, conforme Quadro 21:

**Quadro 21** – Dimensões do leito catalítico.

Parâmetro	Valor
L [mm]	3
D <sub>p</sub> [μm]	44
D [mm]	4

Fonte: Autoria própria.

Aplicando os dados do quadro anterior nas inequações desta hipótese, tem-se:

$$\left(\frac{L}{D_p}\right) > 50, \text{ resultando em } 68,18 > 50$$

$$\left(\frac{D}{D_p}\right) > 10, \text{ resultando em } 90,90 > 10$$

Concluindo que o reator de leito fixo pode ser tratado como de fluxo contínuo pistonado, ausente de gradientes de temperaturas e não apresenta canalizações e fluxos reversos.

#### 4.4.2 Reator diferencial

Referências como AKANDE *et al.* (2006), AKPAN *et al.* (2007), LLERA *et al.* (2011) e GOMEZ *et al.* (1997) não limitam a conversão do reagente principal em até 20%, adotando apenas o reator isotérmico. Esses autores analisam a cinética da reação baseados nos dados dos reagentes já considerando a sua conversão nos produtos formados, resumizando para este trabalho, usam as concentrações do etanol e oxigênio detectados no cromatógrafo. Essa prática dificulta a aplicação da regressão não linear, pois o controle dos produtos da reação

deve ser minuciosamente ajustado e ordenado, o que experimentalmente é árduo de se conseguir.

Em contrapartida, PRAHARSO *et al.* (2004) outros autores adotam reatores diferenciais, os quais permitem a utilização de dados dos reagentes antes da reação, desde que limitados pela baixa conversão, ou seja, neste estudo seriam as concentrações de etanol e oxigênio na entrada do reator.

Com o propósito de qualificar o reator utilizado neste trabalho, comparou-se as taxas de reação dos testes com razão etanol/oxigênio variável (expostas no Apêndice 1), que são obtidas utilizando pressões parciais dos reagentes de entrada, com as taxas do mesmo experimento, porém considerando no cálculo da Equação 57 as pressões parciais de saída do etanol (quantidade de etanol de entrada menos a quantidade convertida).

**Tabela 3** - Comparação entre taxas com dados de entrada e saída.

exp	$r_e$ [mol/g <sub>cat</sub> s]	$r_s$ [mol/g <sub>cat</sub> s]	erro %	exp	$r_e$ [mol/g <sub>cat</sub> s]	$r_s$ [mol/g <sub>cat</sub> s]	erro %
1	0,0037026	0,0031837	14,01	24	0,0114228	0,0120297	5,31
2	0,0055618	0,0049999	10,10	25	0,0133968	0,0128969	3,73
3	0,0072451	0,0074565	2,92	26	0,0150969	0,0142341	5,72
4	0,0089929	0,0098056	9,04	27	0,0161358	0,0165846	2,78
5	0,0108831	0,0107726	1,02	28	0,0032383	0,0029164	9,94
6	0,0124572	0,0129716	4,13	29	0,0048644	0,0043798	9,96
7	0,0146100	0,0137199	6,09	30	0,0063366	0,0068113	7,49
8	0,0164640	0,0156598	4,88	31	0,0078653	0,0085220	8,35
9	0,0175969	0,0181318	3,04	32	0,0095185	0,0097349	2,27
10	0,0035499	0,0028801	18,87	33	0,0108951	0,0112671	3,41
11	0,0053325	0,0048977	8,15	34	0,0127780	0,0121448	4,96
12	0,0069464	0,0073176	5,34	35	0,0143996	0,0138060	4,12
13	0,0086221	0,0094893	10,06	36	0,0153904	0,0154688	0,51
14	0,0104344	0,0104388	0,04	37	0,0030796	0,0034759	12,87
15	0,0119436	0,0125945	5,45	38	0,0046260	0,0041134	11,08
16	0,0140076	0,0132273	5,57	39	0,0060260	0,0065467	8,64
17	0,0157853	0,0150423	4,71	40	0,0074797	0,0080698	7,89
18	0,0168715	0,0174482	3,42	41	0,0090519	0,0090750	0,26
19	0,0033952	0,0027679	18,48	42	0,0103611	0,0105798	2,11
20	0,0051000	0,0046873	8,09	43	0,0121517	0,0115926	4,60
21	0,0066435	0,0071790	8,06	44	0,0136938	0,0131034	4,31
22	0,0082462	0,0089005	7,94	45	0,0146361	0,0148766	1,64
23	0,0099794	0,0100228	0,43			erro médio	6,26

Fonte: Autoria própria.

Pela interpretação da Tabela 3, onde “ $r_e$ ” corresponde às taxas utilizando dados de entrada e “ $r_s$ ” corresponde às taxas utilizando dados de saída, percebe-se o baixo erro relativo entre às taxas dos 45 pontos de experimentais. Pela definição do reator diferencial, tem-se:

$$(-r_A) = (-r_A)_0 \text{ ou } (-r_e) = (-r_s)$$

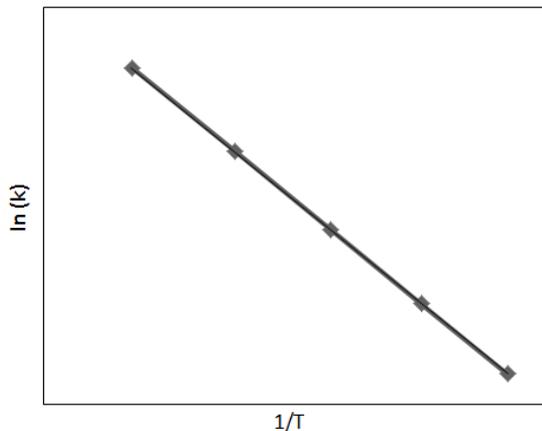
Como a igualdade apresenta erro médio de 6,26%, pode-se concluir que o reator se comporta de forma diferencial, e para a análise cinética tanto dados de entrada quanto saída podem ser utilizados, independentemente da conversão.

#### 4.4.3 Cálculo de efeitos difusivos

Com os parâmetros fator pré-exponencial e energia de ativação demonstrados no Quadro 12, pode-se através da Equação 32 pode-se obter diferentes velocidades específicas “ $k$ ” para cada temperatura “ $T$ ”. Dos valores de “ $k$ ” e “ $T$ ”, constrói-se o gráfico de Arrhenius, o qual permite acompanhar a o comportamento da energia de ativação ao longo da variação de temperatura, e assim determinar a faixa em que os efeitos de difusão interna são relevantes, vide Seção 2.1.6.1. A Figura 34 mostra o gráfico de Arrhenius obtido.

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E_A}{RT} \quad (\text{Eq.32})$$

**Figura 34** - Análise gráfica da difusão pelo decaimento da energia de ativação.



**Fonte:** Autoria própria.

Pela análise da Figura 34, não se verificou decréscimo na inclinação da curva, sugerindo que nas temperaturas do experimento não ocorre interferência dos efeitos de difusão na energia de ativação da reação..

Outra maneira de verificação de efeitos de difusão interna é o critério de Weisz-Prater. Nesse método, o lado esquerdo da Equação 33 deve ser muito menor que um para desconsideração da influência de efeitos difusivos nos poros do catalisador.

$$\frac{r_{A'} \cdot \rho_c \cdot R_c^2}{D_{\text{eff}} \cdot C_{A_s}} \ll 1 \quad (\text{Eq.33})$$

A difusividade efetiva foi calculada pela relação:

$$D_{\text{eff}} = D_{AB} \cdot \varepsilon / \tau \quad (\text{Eq.73})$$

Onde  $D_{AB}$  é a difusividade entre etanol e ar, encontrada para a temperatura máxima de teste (898K),  $\varepsilon$  é a fração de espaços vazios e  $\tau$  é a tortuosidade. Empregou-se os parâmetros obtidos nos testes com razão etanol/oxigênio variável da Seção 4.3.1.2. Os demais parâmetros estão citados no Quadro 22, onde a taxa e a concentração foram escolhidas na condição experimental mais crítica possível:

**Quadro 22** – Parâmetros de Weisz-Prater.

Parâmetro	Valor	Referência
$D_{AB}$	$1,10 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$	MARTÍNEZ, acessado em 2019
$\varepsilon$	0,5	MISCHKE, A. e SMITH, J., 1962
$\tau$	0,8	AKPAN <i>et al.</i> , 2007
$R_c$	$22 \times 10^{-6} \mu\text{m}$	
$C_{A_s}$	$0,001633 \text{ kmol}/\text{m}^3$	
$r_{A'}$	$0,014636 \text{ kmol}/\text{kg}_{\text{cat.}} \cdot \text{s}$	
$\rho_c$	$1,238 \text{ kg}/\text{m}^3$	MISCHKE, A. e SMITH, J., 1962

**Fonte:** Autoria própria

Substituindo os valores, obtém-se que o lado esquerdo da Equação 33 é 0,00781. O valor citado é muito menor que “1”, indicando a proximidade de concentrações entre a superfície do catalisador e o interior do poro, qualificando o experimento como ausente de limitações internas por difusão de massa.

O critério de Mears complementa a qualificação do experimento avaliando a influência dos efeitos de difusão de massa externas ao poro pela Equação 35:

$$\frac{r_{A'} \cdot \rho_b \cdot R_c \cdot n}{k_c \cdot C_A} < 0,15 \quad (\text{Eq.35})$$

Empregou-se os parâmetros obtidos nos testes com razão etanol/oxigênio variável juntamente com os parâmetros expostos no Quadro 23 em conjunto com as equações 74, 75, 76:

**Quadro 23** – Parâmetros de Mears.

Parâmetro	Valor
n	0,833
R <sub>C</sub>	22x10 <sup>-6</sup> µm
C <sub>A</sub>	0,001633 kmol/m <sup>3</sup>
(ρ <sub>b</sub> ) = (ρ <sub>c</sub> ). (1 - ε)	0,619 kg/m <sup>3</sup>
r <sub>A</sub> '	0,014636 kmol/kg <sub>cat.</sub> .s
(k <sub>c</sub> ) = Sh. D <sub>eff</sub> /2. R <sub>c</sub>	0,5467m/s

**Fonte:** Autoria própria

$$\text{Sh} = 2 + (0,6. \text{Re}^{0,5}. \text{Sc}^{1/3}) \quad (\text{Eq.74})$$

$$\text{Re} = \frac{d_{\text{reator}} \cdot \rho_{\text{gás}} \cdot \text{Vel}}{\mu} \quad (\text{Eq.75})$$

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{D_{\text{eff}} \cdot \rho_{\text{gás}}} \quad (\text{Eq.76})$$

Após a substituição dos valores, encontrou-se o valor de “1,8x10<sup>-4</sup>” para o lado direito da Equação 35, que é muito menor que “0,15”, qualificando o experimento como livre de efeitos de difusão de massa no filme do catalisador.

A resistência por transferência de calor interna aos poros pode ser avaliada pela Equação 34, onde:

$$\Delta T_{\text{max,partícula}} = \frac{D_{\text{eff}}(C_{\text{As}} - C_{\text{Ac}})(\Delta H)}{\lambda_{\text{eff}}} \quad (\text{Eq.34})$$

A avaliação dos valores do Quadro 24 na Equação 34 retorna  $\Delta T_{\text{max,partícula}} = 0,016\text{K}$ , indicando que a partícula catalítica tem aproximadamente a mesma temperatura entre o centro e a superfície, podendo assim considerar o experimento como livre de efeitos difusivos por transferência de calor interno ao poro.

**Quadro 24** – Parâmetros de difusão de calor interna.

Parâmetro	Valor
$\Delta H$	30.583 J
$D_{\text{eff}}$	$1,1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
$C_{As}$	$0,001633 \text{ kmol}/\text{m}^3$
$C_{Ac}$	0
$\Lambda$	$8,57 \times 10^{-5} \text{ kJ}/\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{K}$
$(\lambda_{\text{eff}}) = \lambda \cdot (5,5 + 0,05 \cdot \text{Re})$	0,00211508

Fonte: Autoria própria

Já a resistência de calor entre a superfície do catalisador e o filme que o envolve pode ser avaliado por:

$$\Delta T_{\text{max,filme}} = \frac{L \cdot r_{A'} \cdot (\Delta H)}{h} \quad (\text{Eq.36})$$

**Quadro 25** – Parâmetros de difusão de calor externa.

Parâmetro	Valor
$\Delta H$	30.583 J
$r_{A'}$	$0,014636 \text{ kmol}/\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}$
L	$3,0 \times 10^{-3} \text{ m}$

Fonte: Autoria própria

$$h = J_D \cdot C_p \cdot \text{Vel} \cdot \rho / \text{Pr}^{2/3} \quad (\text{Eq.77})$$

$$\text{Pr} = C_p \cdot \mu / \lambda \quad (\text{Eq.78})$$

$$J_D = (0,4548/\varepsilon) \cdot \text{Re}^{-0,4069} \quad (\text{Eq.79})$$

$$\text{Re} = \rho \cdot \text{Vel} \cdot D_p / \mu \cdot (1 - \varepsilon) \quad (\text{Eq.80})$$

Após a substituição dos valores do Quadro 25 juntamente com o auxílio das equações 77, 78, 79 e 80 encontrou-se  $\Delta T_{\text{max,filme}} = 0,0106\text{K}$ , confirmando a ausência de limitações por transferência de calor externa. Concluindo, observado os dois  $\Delta T_{\text{max}}$ , podemos tratar o reator do experimento como isotérmico.

## **CAPÍTULO 5 – CONCLUSÃO**

### **5.1 CONCLUSÕES**

Foram realizadas duas seções de testes da reação de oxidação parcial do etanol sobre catalisador de níquel. O catalisador comercial foi caracterizado pelas técnicas de B.E.T. e Titulação de Hidrogênio. A cinética da reação foi estudada através dos modelos de lei de potência e dos modelos de adsorção baseados nas composições dos produtos observados. O reator dos testes foi caracterizado como diferencial, de fluxo pistonado e livre da influência de efeitos difusivos mássicos e térmicos.

#### **5.1.1 Parâmetros cinéticos**

Parâmetros cinéticos obtidos para os experimentos que variaram a estequiometria se mostraram menos sensíveis às variações de pressões parciais dos reagentes, ao contrário dos experimentos que seguiram a estequiometria. O modelo de lei de potência apresentou erros menores que 4,5%, mostrando ser um ótimo representativo das reações estudadas.

O estudo das possíveis rotas percorridas pelas reações baseado nos produtos se resumiu num mecanismo de quatro etapas, que traz consigo parâmetros de adsorção e dessorção. Obteve-se para todos os modelos elaborados erros maiores que o erro do modelo de lei de potência, provando que para a oxidação parcial do etanol, este modelo foi o mais realístico.

#### **5.1.2 Composição dos produtos**

O produto majoritário do experimento foi o acetaldeído, evidenciando que para as condições testadas, a reação de maior significância foi a desidrogenação do etanol. As frações molares dos produtos da POX do etanol foram favorecidas quando apenas a estequiometria foi aplicada na proporção entre os reagentes.

### **5.1.3 Caracterização do reator**

O reator utilizado nas corridas catalíticas se comportou como fluxo pistonado. Efeitos difusivos por transferência de calor e de massa podem ser desconsiderados, garantindo que nos experimentos apenas a cinética controla a velocidade da reação. Pela comparação entre taxas obtidas por meio dos dados de entrada e de saída, provou-se que o reator pode ser considerado diferencial.

## REFERÊNCIAS

ABBAS, S. Z.; DUPONT, V.; MAHMUD, T. Kinetics study and modelling of steam methane reforming process over a NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in an adiabatic packed bed reactor. **international journal of hydrogen energy**, v. 42, n. 5, p. 2889-2903, 2017.

AKANDE, Abayomi John. **Production of hydrogen by reforming of crude ethanol**. 2005. Tese de Doutorado.

AKANDE, A.; ABOUDHEIR, A.; IDEM, R.; DALAI, A. Kinetic modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of crude ethanol over a co-precipitated Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a packed bed tubular reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, 31(12), 1707-1715, 2006.

AKPAN, Enefiok et al. Experimental, kinetic and 2-D reactor modeling for simulation of the production of hydrogen by the catalytic reforming of concentrated crude ethanol (CRCCE) over a Ni-based commercial catalyst in a packed-bed tubular reactor. **Chemical engineering science**, v. 62, n. 12, p. 3112-3126, 2007.

BONA, Jean Carlo. **Cinética química da reforma a vapor de etanol sobre catalisador de níquel**. 2019. Dissertação de Mestrado.

ÇAĞLAYAN, Burcu Selen et al. Production of hydrogen over bimetallic Pt-Ni/δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: I. Indirect partial oxidation of propane. **Applied Catalysis A: General**, v. 280, n. 2, p. 181-188, 2005.

CAI, Xiulan; DONG, Xinfu; LIN, Weiming. Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported on CuO-ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 122-126, 2006.

CAROTENUTO, G.; KUMAR, A.; MILLER, J.; MUKASYAN, A.; SANTACESARIA, E.; WOLF, E. E. Hydrogen production by ethanol decomposition and partial oxidation over copper/copper-chromite based catalysts prepared by combustion synthesis. **Catalysis Today**, 203:163-175, 2013.

CARVALHO, T.P.,CATAPAN, R.C. **Report on Activity 3 – Formulations of chemical kinetics descriptions**, 2018.

DAVIS, Mark E.; DAVIS, Robert J. **Fundamentals of chemical reaction engineering**. Courier Corporation, 2012.

FATSIKOSTAS, Athanasios N.; VERYKIOS, Xenophon E. Reaction network of steam reforming of ethanol over Ni-based catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 225, n. 2, p. 439-452, 2004.

FIGUEIREDO, J.L.. Ph.D. Thesis, University of London, London, 1975.

FOGLER, H. S. Elements of Chemical Reaction Engineering. 3. Ed. Englewood Cliffs: **Prentice-Hall**, 1999.

GOMEZ, Manuel F.; ARRUA, Luis A.; ABELLO, Maria C. Kinetic study of partial oxidation of ethanol over VMgO catalyst. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 36, n. 9, p. 3468-3472, 1997.

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, n. 1-2, p. 225-231, 2010.

HOU, Tengfei et al. Hydrogen production from ethanol reforming: catalysts and reaction mechanism. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 132-148, 2015.

HU, Y.; CHMIELEWSKI, D.; PAPADIAS, D. Autothermal reforming of gasoline for fuel cell applications: Controller design and analysis. **Journal of Power Sources**, 182(1), 298-306, 2008.

IDRISS, H.; SEEBAUER, E. G. Reactions of ethanol over metal oxides. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 152, n. 1-2, p. 201-212, 2000.

IPCC. **The Intergovernmental Panel on Climate Change**. Disponível em <https://www.ipcc.ch/>. Acesso em: 23 fev, 2019.

KIM, D. et al. Production of synthesis gas by autothermal reforming of iso-octane and toluene over metal modified Ni-based catalyst. **Catalysis Today**, 136(3-4), 266-272, 2008.

KOEHLE, Maura; MHADESHWAR, Ashish. 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.

LANÇAS, Fernando M. **Cromatografia em fase gasosa**. Acta, 1993

LING, Tzong-Rong; CHEN, Zhi-Bang; LEE, Min-Dar. Catalytic behavior and electrical conductivity of LaNiO<sub>3</sub> in ethanol oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 136, n. 2, p. 191-203, 1996.

LLERA, I.; MAS, V.; BERGAMINI, M.L.; LABORDE, M.; AMADEO, N. Bio-ethanol steam reforming on Ni based catalyst. Kinetic study. **Chemical Engineering Science**, vol. 71, p. 356-366, 2012.

MA, L. Ph.D. Thesis. University of New South Wales, 1995.

MARTINEZ, I. Mass and thermal diffusivity data. Disponível em: <http://webserver.dmt.upm.es/~isidoro/dati/Solubility%20data.pdf>. Data do acesso: 20 fev, 2019.

MEARS, D. E. Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors. **Ind. Eng. Chem. Process Des.** vol 10 (4), p 541-547, 1971.

MISCHKE, R. A.; SMITH, J. M. Thermal conductivity of alumina catalyst pellets. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 1, n. 4, p. 288-292, 1962.

- MOON, D. J. et al. Ni-based catalyst for partial oxidation reforming of iso-octane. **Applied Catalysis A: General**, v. 272, n. 1–2, p. 53–60, set. 2008.
- NORTON, T., DRYER, F.. Experimental and modeling study of ethanol oxidation kinetics in an atmospheric pressure flow reactor. **International Journal of Chemical Kinetics**, 24(4):319–344, 1992.
- PACHECO, M.; SIRA, J.; KOPASZ, J. Reaction kinetics and reactor modeling for fuel processing of liquid hydrocarbons to produce hydrogen: isooctane reforming. **Applied Catalysis A: General**, v. 250, n. 1, p. 161–175, set. 2003.
- PENGPANICH, Sitthiphong; MEEYOO, Vissanu; RIRKSOMBOON, Thirasak. Partial oxidation of ethanol over supported Ni catalysts: Effect of support. In: **The 2008 Annual Meeting**. 2008.
- PEREGO, C.. Experimental methods in catalytic kinetics. **Catalysis Today**, 52(2-3): 133–145, 1999.
- PRAHARSO et al. Kinetic study of iso-octane steam reforming over a nickel-based catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 99, n. 2, p. 131–136, 15 jun. 2004.
- QI, A.; WANG, S.; NI, C.; WU, D. Autothermal reforming of gasoline on Rh-based monolithic catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, 32(8), 981-991, 2007
- QUARANTA, N. E. et al. Selective dehydrogenation of ethanol over vanadium oxide catalyst. In: **Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier, 1994. p. 811-818.
- RABE, S. et al. Catalytic reforming of gasoline to hydrogen: Kinetic investigation of deactivation processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 19, p. 8023–8033, out. 2009.
- ROSTRUP-NIELSEN. Catalytic steam reforming, in: John Anderson, Michel Boudart (Ed.), **Catalysis Science and Technology**, Springer, 1984.
- SALGE, J. R.; DELUGA, G. A.; SCHMIDT, L. D. Catalytic partial oxidation of ethanol over noble metal catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 235, n. 1, p. 69-78, 2005.
- SCHMAL, Martin et al. Drifts and TPD analyses of ethanol on Pt catalysts over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>—partial oxidation of ethanol. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 89, n. 5, p. 1166-1175, 2011.
- SCHMAL, Martin. Cinética e Reatores. Aplicação na Engenharia Química. Teoria e Exercícios. **Synergia Editora**, 2 ed, 2013.
- SCHMAL, Martin. Heterogeneous catalysis and industrial applications. **Springer**. 2016.
- SRISIRIWAT, Nawadee; THERDTHIANWONG, Supaporn; THERDTHIANWONG, Apichai. Oxidative steam reforming of ethanol over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts promoted by CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 5, p. 2224-2234, 2009.

TESSER, R. et al. Kinetics of the Oxidative Dehydrogenation of Ethanol to Acetaldehyde on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>- SiO<sub>2</sub> Catalysts Prepared by Grafting. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 43, n. 7, p. 1623-1633, 2004.

TØTTRUP, P. B. Evaluation of intrinsic steam reforming kinetic parameters from rate measurements on full particle size. **Applied Catalysis**, v. 4, n. 4, p. 377-389, dez. 1982.

TSURUYA, Shigeru et al. Ethanol oxidation over Y-type zeolite ion-exchanged with copper (II) and cobalt (II) ions. **Journal of Catalysis**, v. 93, n. 2, p. 303-311, 1985.

VILLEGAS, L.; GUILHAUME, N.; PROVENDIER, H. A combined thermodynamic/experimental study for the optimisation of hydrogen production by catalytic reforming of isooctane. **Applied Catalysis**, p.75-83, 2005,

WEISZ, P. B. & PRATER, C.D. Interpretation of measurements in experimental catalysis. **Adv. Catal.** 6, 143-196, 1954.

YOUN, Min Hye et al. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalysts supported on Ce-modified mesoporous zirconia: Effect of Ce/Zr molar ratio. **International journal of hydrogen energy**, v. 33, n. 19, p. 5052-5059, 2008.

YOUN, Min Hye et al. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over nickel catalysts supported on metal oxides: effect of support acidity. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 98, n. 1-2, p. 57-64, 2010.

**APÊNDICE 1 – EXPERIMENTO COM ETANOL/OXIGÊNIO VARIÁVEL**

Testes	Temperatura [K]	P <sub>ET</sub> [kPa]	P <sub>O<sub>2</sub></sub> [kPa]	Θ [g <sub>cat</sub> -s/mol]	X	r [mol/g <sub>cat</sub> -s]
1	798	5,07	2,53	24,67	2,72	1,464E-02
2	798	4,66	2,59	26,92	16,72	1,369E-02
3	798	4,05	2,53	31,18	24,30	1,215E-02
4	798	3,55	1,77	36,11	31,24	1,036E-02
5	798	3,04	1,69	42,38	39,91	9,052E-03
6	798	2,53	1,54	51,18	44,81	7,480E-03
7	798	2,03	1,01	64,69	54,46	6,026E-03
8	798	1,52	0,84	86,84	76,02	4,626E-03
9	798	1,01	0,63	131,21	77,34	3,080E-03
10	823	5,07	2,53	24,67	11,95	1,539E-02
11	823	4,66	2,59	26,92	24,00	1,440E-02
12	823	4,05	2,53	31,18	29,82	1,278E-02
13	823	3,55	1,77	36,11	34,06	1,090E-02
14	823	3,04	1,69	42,38	42,41	9,518E-03
15	823	2,53	1,54	51,18	48,28	7,865E-03
16	823	2,03	1,01	64,69	58,26	6,337E-03
17	823	1,52	0,84	86,84	77,27	4,864E-03
18	823	1,01	0,63	131,21	86,25	3,238E-03
19	848	5,07	2,53	24,67	13,88	1,614E-02
20	848	4,66	2,59	26,92	31,28	1,510E-02
21	848	4,05	2,53	31,18	32,15	1,340E-02
22	848	3,55	1,77	36,11	35,60	1,142E-02
23	848	3,04	1,69	42,38	47,34	9,979E-03
24	848	2,53	1,54	51,18	51,85	8,246E-03
25	848	2,03	1,01	64,69	60,37	6,644E-03
26	848	1,52	0,84	86,84	77,87	5,100E-03
27	848	1,01	0,63	131,21	89,36	3,395E-03
28	873	5,07	2,53	24,67	17,68	1,687E-02
29	873	4,66	2,59	26,92	35,06	1,579E-02
30	873	4,05	2,53	31,18	38,94	1,401E-02
31	873	3,55	1,77	36,11	39,34	1,194E-02
32	873	3,04	1,69	42,38	50,79	1,043E-02
33	873	2,53	1,54	51,18	52,48	8,622E-03
34	873	2,03	1,01	64,69	64,08	6,946E-03
35	873	1,52	0,84	86,84	79,37	5,332E-03
36	873	1,01	0,63	131,21	90,02	3,550E-03
37	898	5,07	2,53	24,67	24,30	1,760E-02
38	898	4,66	2,59	26,92	41,45	1,646E-02
39	898	4,05	2,53	31,18	44,14	1,461E-02
40	898	3,55	1,77	36,11	46,95	1,246E-02
41	898	3,04	1,69	42,38	53,97	1,088E-02

**Continuação Apêndice 1** - Dados do experimento com três razões etanol/oxigênio diferentes.

Testes	Temperatura [K]	P <sub>ET</sub> [kPa]	P <sub>O<sub>2</sub></sub> [kPa]	Θ [g <sub>cat</sub> .s/mol]	X	r [mol/g <sub>cat</sub> .s]
42	898	2,53	1,54	51,18	55,70	8,993E-03
43	898	2,03	1,01	64,69	68,80	7,245E-03
44	898	1,52	0,84	86,84	82,01	5,562E-03
45	898	1,01	0,63	131,21	90,78	3,703E-03

**Fonte:** Autoria própria.

**APÊNDICE 2 – TABELA DOS TESTES ETANOL/OXIGÊNIO VARIÁVEL**

Testes	Temperatura [ °C]	$Y_{et}$	$Y_{O_2}$	$N_{Et}$ [mol/min]	$N_{O_2}$ [mol/min]	$N_{N_2}$ [mol/min]
1	525	0,05	0,0250	0,002431707	0,005789779	0,044986584
2	525	0,046	0,0256	0,002228871	0,005896484	0,044986584
3	525	0,04	0,0250	0,00192456	0,005727856	0,044986584
4	525	0,035	0,0175	0,001661774	0,003956604	0,044986584
5	525	0,03	0,0167	0,001415662	0,003745137	0,044986584
6	525	0,025	0,0152	0,001172289	0,003488955	0,044986584
7	525	0,02	0,0100	0,000927558	0,002208472	0,044986584
8	525	0,015	0,0083	0,00069092	0,001827831	0,044986584
9	525	0,01	0,0063	0,000457297	0,001361003	0,044986584
10	550	0,05	0,0250	0,002431707	0,005789779	0,044986584
11	550	0,046	0,0256	0,002228871	0,005896484	0,044986584
12	550	0,04	0,0250	0,00192456	0,005727856	0,044986584
13	550	0,035	0,0175	0,001661774	0,003956604	0,044986584
14	550	0,03	0,0167	0,001415662	0,003745137	0,044986584
15	550	0,025	0,0152	0,001172289	0,003488955	0,044986584
16	550	0,02	0,0100	0,000927558	0,002208472	0,044986584
17	550	0,015	0,0083	0,00069092	0,001827831	0,044986584
18	550	0,01	0,0063	0,000457297	0,001361003	0,044986584
19	575	0,05	0,0250	0,002431707	0,005789779	0,044986584
20	575	0,046	0,0256	0,002228871	0,005896484	0,044986584
21	575	0,04	0,0250	0,00192456	0,005727856	0,044986584
22	575	0,035	0,0175	0,001661774	0,003956604	0,044986584
23	575	0,03	0,0167	0,001415662	0,003745137	0,044986584
24	575	0,025	0,0152	0,001172289	0,003488955	0,044986584
25	575	0,02	0,0100	0,000927558	0,002208472	0,044986584
26	575	0,015	0,0083	0,00069092	0,001827831	0,044986584
27	575	0,01	0,0063	0,000457297	0,001361003	0,044986584
28	600	0,05	0,0250	0,002431707	0,005789779	0,044986584
29	600	0,046	0,0256	0,002228871	0,005896484	0,044986584
30	600	0,04	0,0250	0,00192456	0,005727856	0,044986584
31	600	0,035	0,0175	0,001661774	0,003956604	0,044986584
32	600	0,03	0,0167	0,001415662	0,003745137	0,044986584
33	600	0,025	0,0152	0,001172289	0,003488955	0,044986584
34	600	0,02	0,0100	0,000927558	0,002208472	0,044986584
35	600	0,015	0,0083	0,00069092	0,001827831	0,044986584
36	600	0,01	0,0063	0,000457297	0,001361003	0,044986584
37	625	0,05	0,0250	0,002431707	0,005789779	0,044986584
38	625	0,046	0,0256	0,002228871	0,005896484	0,044986584
39	625	0,04	0,0250	0,00192456	0,005727856	0,044986584

**Continuação Apêndice 2** – Tabela dos testes etanol/oxigênio variável.

Testes	Temperatura [ °C]	Y <sub>et</sub>	Y <sub>O<sub>2</sub></sub>	N <sub>ET</sub> [mol/min]	N <sub>O<sub>2</sub></sub> [mol/min]	N <sub>N<sub>2</sub></sub> * [mol/min]
40	625	0,035	0,0175	0,001661774	0,003956604	0,044986584
41	625	0,03	0,0167	0,001415662	0,003745137	0,044986584
42	625	0,025	0,0152	0,001172289	0,003488955	0,044986584
43	625	0,02	0,0100	0,000927558	0,002208472	0,044986584
44	625	0,015	0,0083	0,00069092	0,001827831	0,044986584
45	625	0,01	0,0063	0,000457297	0,001361003	0,044986584

\*Fluxo molar de N<sub>2</sub> teórico. A vazão real já considera o N<sub>2</sub> do ar atmosférico usado na alimentação de O<sub>2</sub>.

**Fonte:** Autoria própria.

**APÊNDICE 3 – DADOS DO EXPERIMENTO COM ETANOL/OXIGÊNIO ESTEQUIOMÉTRICA** (vazão de nitrogênio variando de 0,028 à 0,055 mol/min)

Testes	Temperatura [K]	P <sub>ET</sub> [kPa]	P <sub>O<sub>2</sub></sub> [kPa]	Θ [g <sub>cat</sub> .s/mol]	X	r [mol/g <sub>cat</sub> .s]
1	798	3,04	1,52	40,17	5,79	1,350E-02
2	798	3,03	1,51	40,89	11,65	1,338E-02
3	798	3,01	1,50	43,45	15,45	1,315E-02
4	798	2,79	1,39	47,03	17,10	1,079E-02
5	798	2,76	1,38	51,15	18,32	1,049E-02
6	798	2,74	1,37	52,44	19,70	1,030E-02
7	798	2,69	1,34	58,58	20,06	9,814E-03
8	798	2,63	1,32	66,72	42,05	9,346E-03
9	823	3,04	1,52	40,17	10,24	1,432E-02
10	823	3,03	1,51	40,89	22,60	1,420E-02
11	823	3,01	1,50	43,45	24,35	1,396E-02
12	823	2,79	1,39	47,03	27,07	1,145E-02
13	823	2,76	1,38	51,15	30,18	1,114E-02
14	823	2,74	1,37	52,44	32,55	1,093E-02
15	823	2,69	1,34	58,58	35,22	1,041E-02
16	823	2,63	1,32	66,72	50,03	9,917E-03
17	848	3,04	1,52	40,17	13,10	1,514E-02
18	848	3,03	1,51	40,89	30,97	1,501E-02
19	848	3,01	1,50	43,45	31,91	1,476E-02
20	848	2,79	1,39	47,03	32,56	1,211E-02
21	848	2,76	1,38	51,15	34,53	1,177E-02
22	848	2,74	1,37	52,44	36,05	1,155E-02
23	848	2,69	1,34	58,58	39,14	1,101E-02
24	848	2,63	1,32	66,72	57,32	1,049E-02
25	873	3,04	1,52	40,17	15,54	1,596E-02
26	873	3,03	1,51	40,89	38,93	1,582E-02
27	873	3,01	1,50	43,45	40,71	1,555E-02
28	873	2,79	1,39	47,03	42,22	1,277E-02
29	873	2,76	1,38	51,15	43,23	1,241E-02
30	873	2,74	1,37	52,44	55,24	1,218E-02
31	873	2,69	1,34	58,58	56,74	1,161E-02
32	873	2,63	1,32	66,72	60,27	1,105E-02
33	898	3,04	1,52	40,17	17,93	1,677E-02
34	898	3,03	1,51	40,89	43,28	1,663E-02
35	898	3,01	1,50	43,45	44,62	1,635E-02
36	898	2,79	1,39	47,03	46,69	1,342E-02
37	898	2,76	1,38	51,15	51,46	1,304E-02
38	898	2,74	1,37	52,44	55,99	1,280E-02
39	898	2,69	1,34	58,58	57,62	1,220E-02
40	898	2,63	1,32	66,72	64,12	1,162E-02

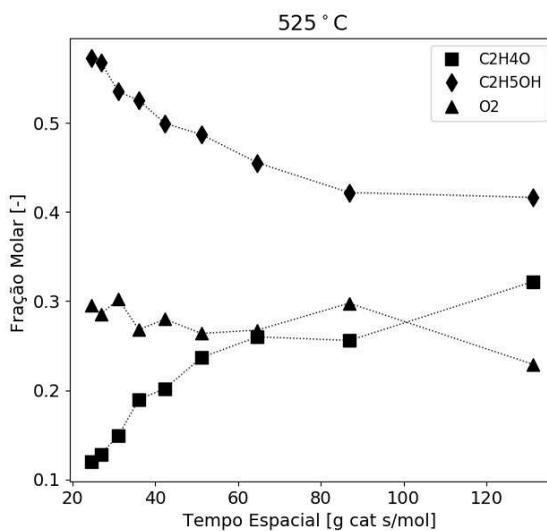
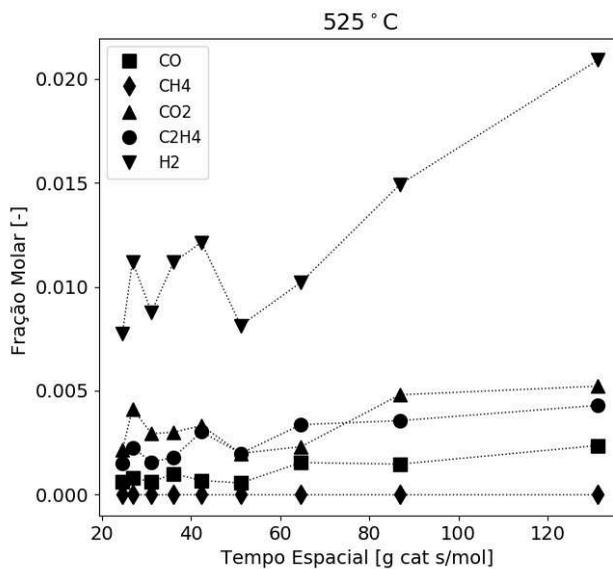
Fonte: Autoria própria.

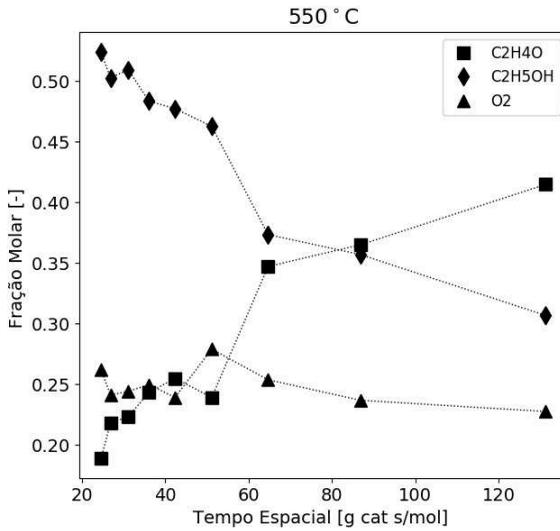
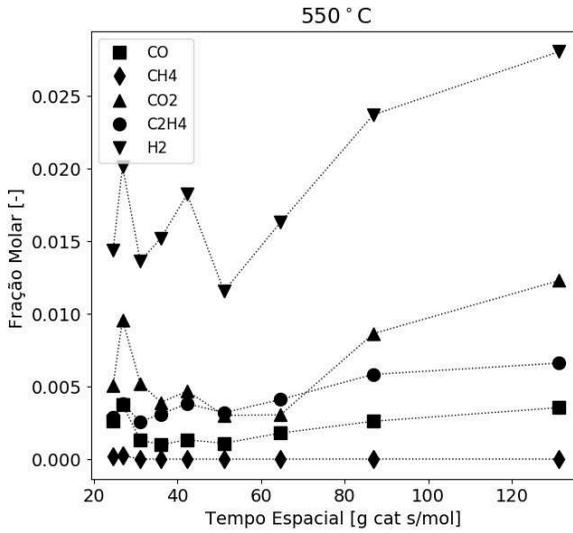
#### APÊNDICE 4 – TABELA DOS TESTES ETANOL/OXIGÊNIO CONSTANTE

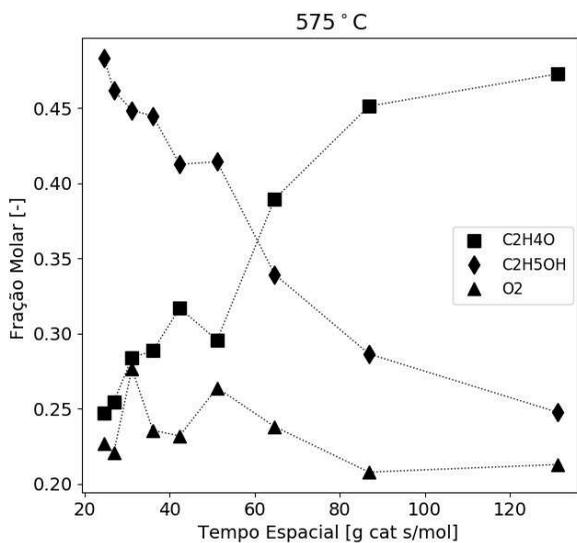
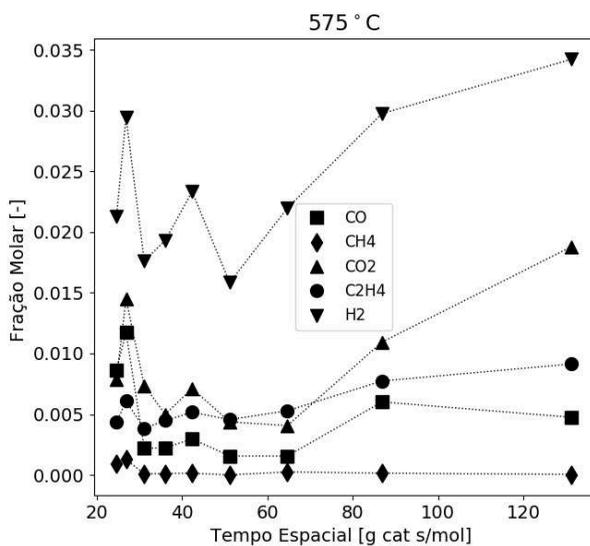
Testes	Temperatura [ °C]	Y <sub>et</sub>	Y <sub>o2</sub>	N <sub>ET</sub> [mol/min]	N <sub>O2</sub> [mol/min]	N <sub>N2</sub> [mol/min]
1	525	0,0300	0,01500	0,001493737	0,003556516	0,055210807
2	525	0,0299	0,01495	0,00146722	0,003493381	0,053165962
3	525	0,0297	0,01485	0,001380989	0,00328807	0,049076273
4	525	0,0275	0,01375	0,001275683	0,00303734	0,044986584
5	525	0,0272	0,01360	0,001173053	0,002792983	0,040896894
6	525	0,0270	0,01350	0,001144146	0,002724156	0,036807205
7	525	0,0265	0,01325	0,001024189	0,002438544	0,032717515
8	525	0,0260	0,01300	0,000899303	0,002141199	0,028627826
9	550	0,0300	0,01500	0,001493737	0,003556516	0,055210807
10	550	0,0299	0,01495	0,00146722	0,003493381	0,053165962
11	550	0,0297	0,01485	0,001380989	0,00328807	0,049076273
12	550	0,0275	0,01375	0,001275683	0,00303734	0,044986584
13	550	0,0272	0,01360	0,001173053	0,002792983	0,040896894
14	550	0,0270	0,01350	0,001144146	0,002724156	0,036807205
15	550	0,0265	0,01325	0,001024189	0,002438544	0,032717515
16	550	0,0260	0,01300	0,000899303	0,002141199	0,028627826
17	575	0,0300	0,01500	0,001493737	0,003556516	0,055210807
18	575	0,0299	0,01495	0,00146722	0,003493381	0,053165962
19	575	0,0297	0,01485	0,001380989	0,00328807	0,049076273
20	575	0,0275	0,01375	0,001275683	0,00303734	0,044986584
21	575	0,0272	0,01360	0,001173053	0,002724156	0,040896894
22	575	0,0270	0,01350	0,001144146	0,002724156	0,036807205
23	575	0,0265	0,01325	0,001024189	0,002438544	0,032717515
24	575	0,0260	0,01300	0,000899303	0,002141199	0,028627826
25	600	0,0300	0,01500	0,001493737	0,003556516	0,055210807
26	600	0,0299	0,01495	0,00146722	0,003493381	0,053165962
27	600	0,0297	0,01485	0,001380989	0,00328807	0,049076273
28	600	0,0275	0,01375	0,001275683	0,00303734	0,044986584
29	600	0,0272	0,01360	0,001173053	0,002792983	0,040896894
30	600	0,0270	0,01350	0,001144146	0,002724156	0,036807205
31	600	0,0265	0,01325	0,001024189	0,002438544	0,032717515
32	600	0,0260	0,01300	0,000899303	0,002141199	0,028627826
33	625	0,0300	0,01500	0,001493737	0,003556516	0,055210807
34	625	0,0299	0,01495	0,00146722	0,003493381	0,053165962
35	625	0,0297	0,01485	0,001380989	0,00328807	0,049076273
36	625	0,0275	0,01375	0,001275683	0,00303734	0,044986584
37	625	0,0272	0,01360	0,001173053	0,002792983	0,040896894
38	625	0,0270	0,01350	0,001144146	0,002724156	0,036807205
39	625	0,0265	0,01325	0,001024189	0,002438544	0,032717515
40	625	0,026	0,01300	0,000899303	0,002141199	0,028627826

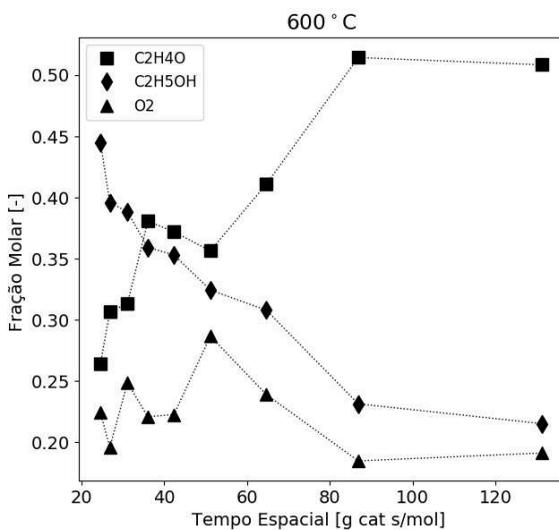
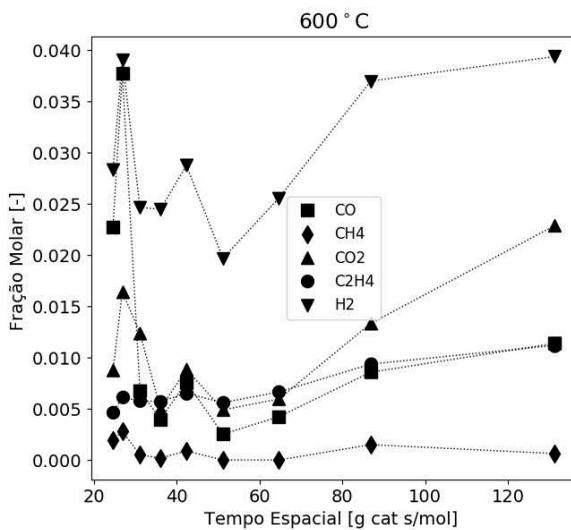
Fonte: Autoria própria.

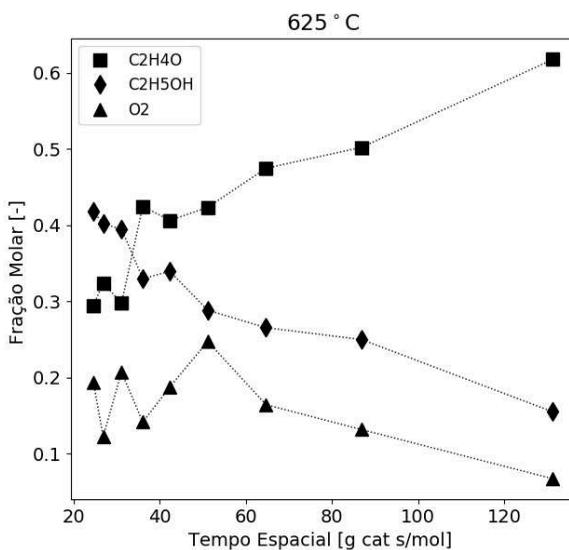
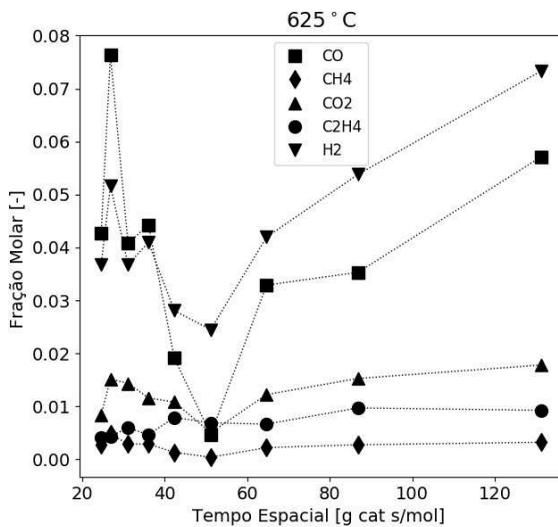
## APÊNDICE 5 – GRÁFICOS DOS TESTES ETANOL/OXIGÊNIO VARIÁVEL



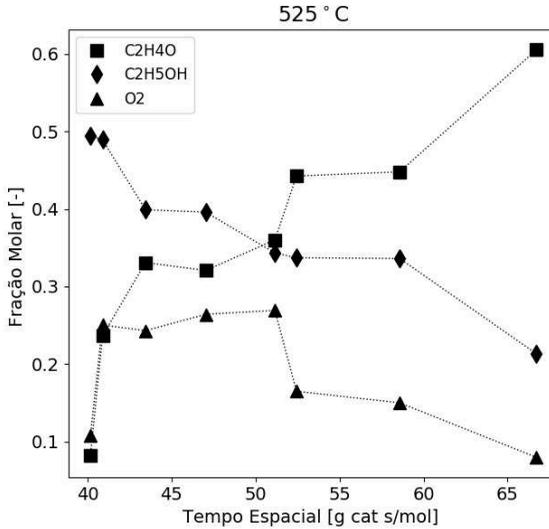
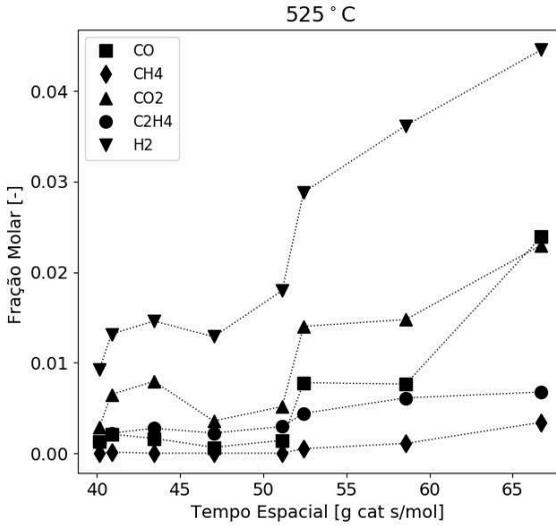


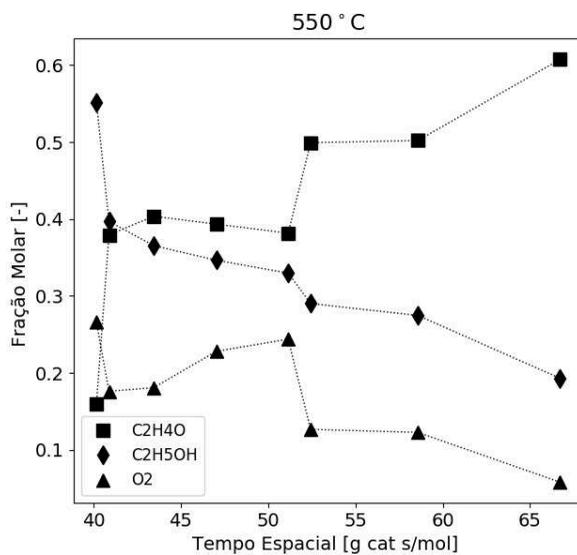
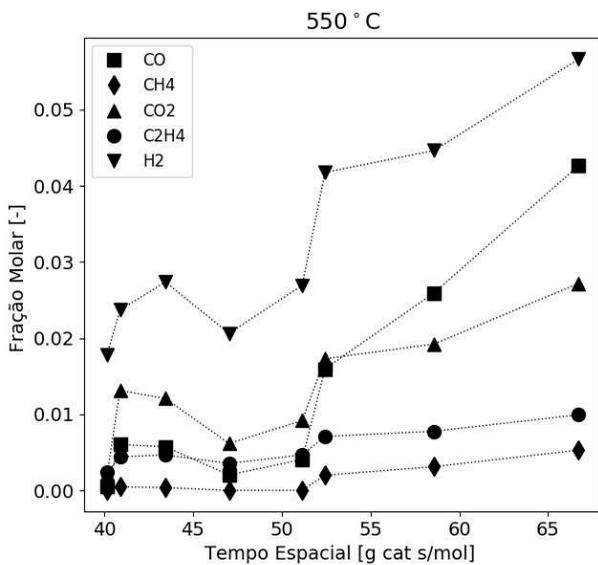


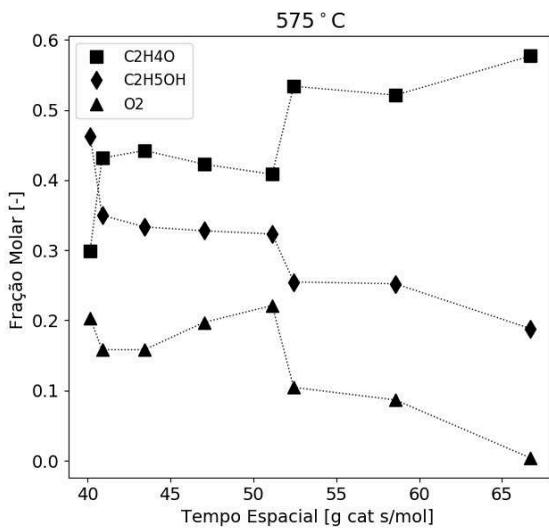
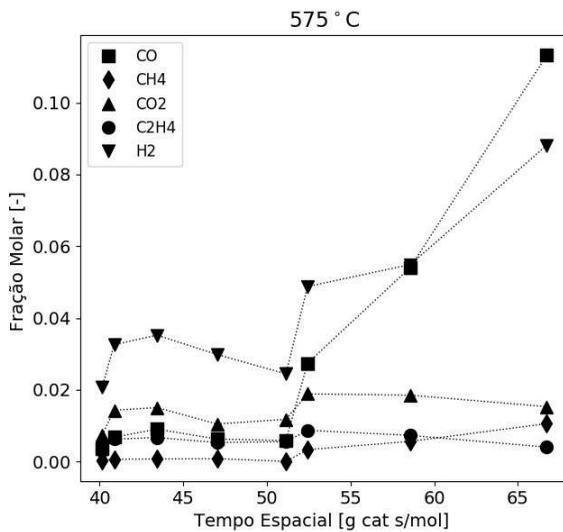


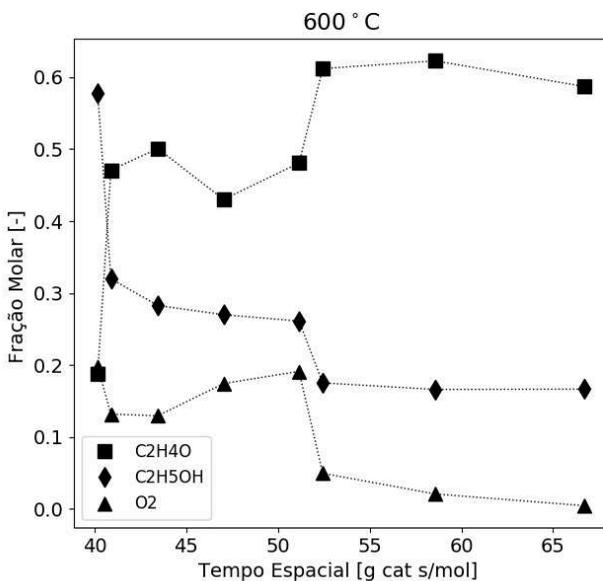
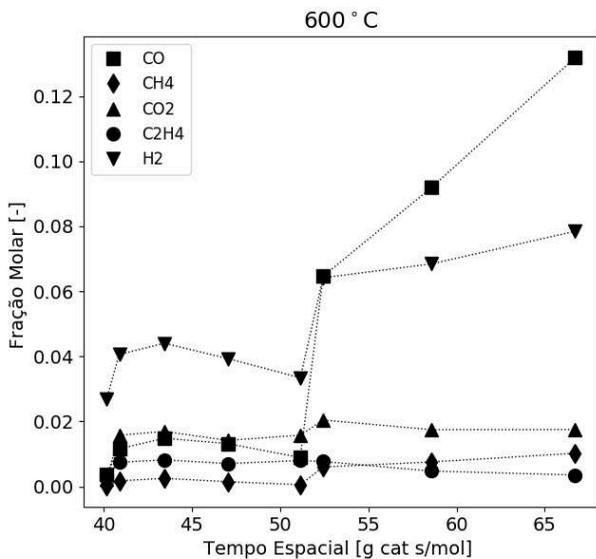


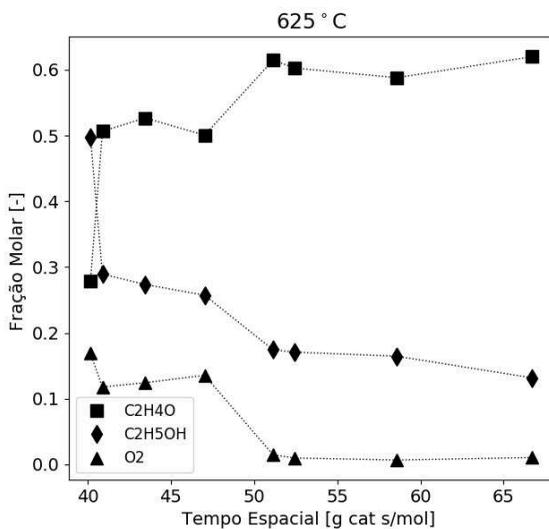
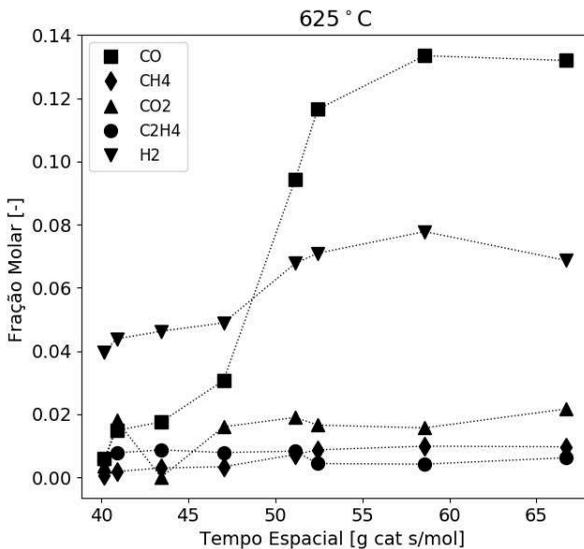
APÊNDICE 6 – GRÁFICOS DOS TESTES ETANOL/OXIGÊNIO CONSTANTE

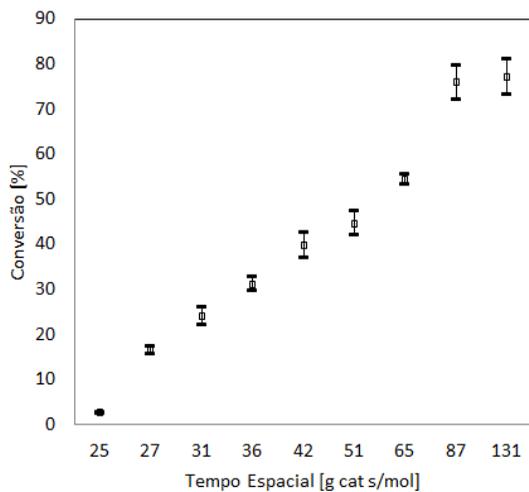
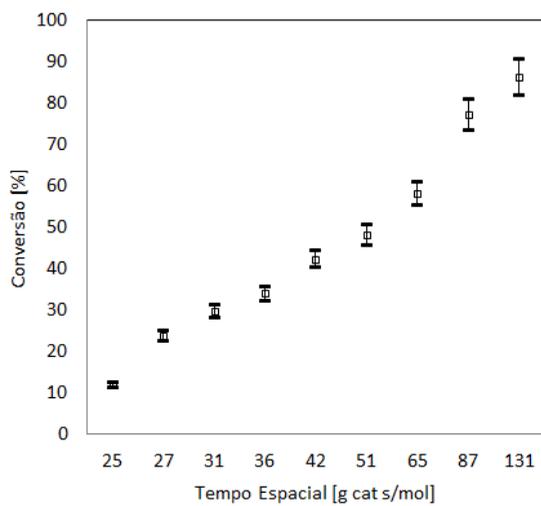


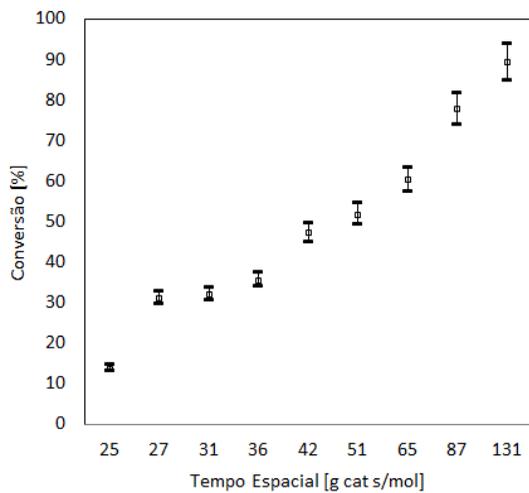
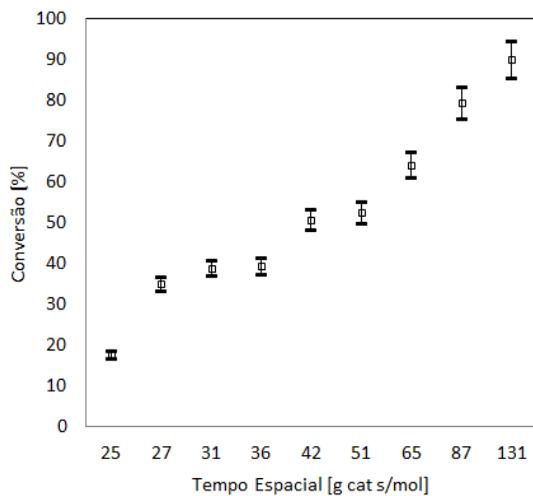


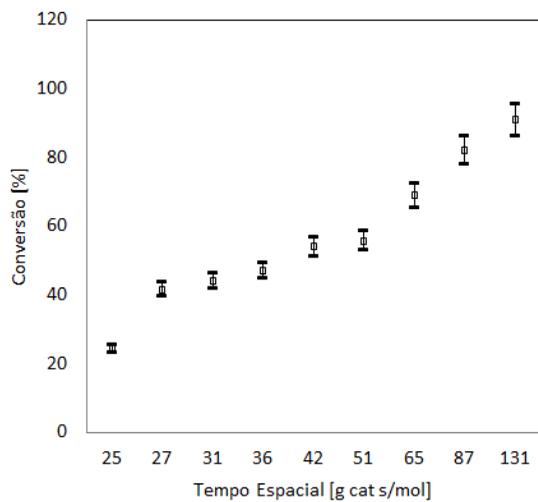






**APÊNDICE 7 – GRÁFICOS DE CONVERSÃO POR TEMPO ESPACIAL COM BARRA DE ERROS****Conversão x Tempo espacial em 525 °C****Conversão x Tempo espacial em 550 °C**

**Conversão x Tempo espacial em 575 °C****Conversão x Tempo espacial em 600 °C**

**Conversão x Tempo espacial em 625 °C**

## APÊNDICE 8 – TESTE DE ESTABILIDADE DO ALGORITMO DE REGRESSÃO NÃO-LINEAR

Realizou-se o teste de estabilidade do algoritmo de regressão não-linear a fim de analisar o intervalo de convergência dos resultados possíveis obtidos através do código de minimização.

- Intervalos das variáveis:

O intervalo das variáveis testadas foi embasado nos valores encontrados na literatura, revisados na Seção 1.3 deste trabalho. O Quadro 26 mostra o intervalo para os parâmetros fator pré-exponencial, energia de ativação e ordens da reação:

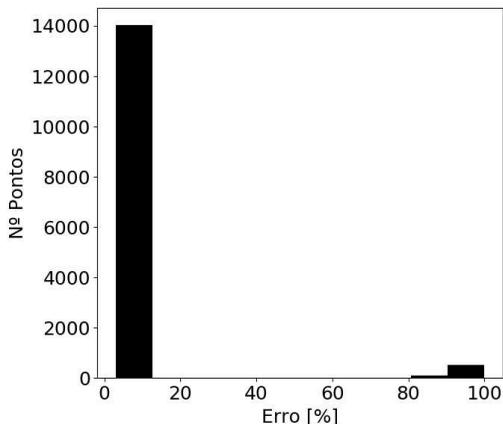
**Quadro 26-** Intervalo testado dos parâmetros da regressão não-linear para o teste de estabilidade do modelo de lei de potência.

Parâmetro	Intervalo
$k_0$ [mol/g <sub>cat</sub> .s.kPa <sup>0,968</sup> ]	0 a 10
$E_A$ [kJ/mol]	0 a 100
a	-5 a 5
b	-5 a 5

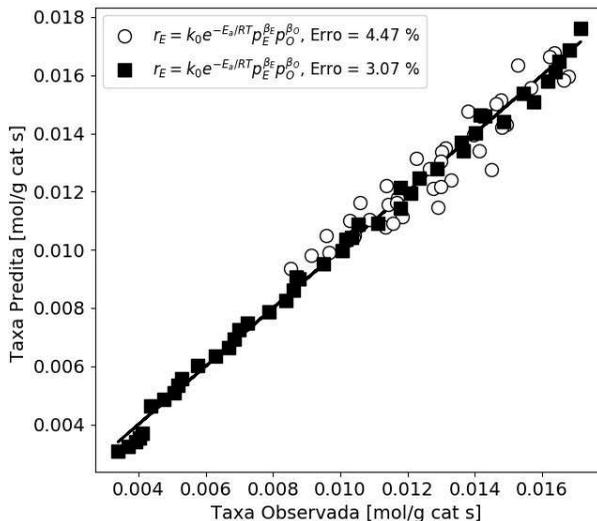
Fonte: Autoria própria.

- Teste de estabilidade:

Testou-se 14.641 resultados possíveis entre o intervalo adotado dos parâmetros, variando-se  $k_0$ , a e b em uma unidade por vez, e  $E_A$  em 10 unidades por vez, totalizando  $11^4$  possibilidades. Utilizando-se as condições experimentais dos testes com razões de etanol/oxigênio variável, obteve-se o histograma abaixo, que representa a distribuição dos erros obtidos pela diferença da taxa medida e taxa calculada. Encontrou-se 14.015 resultados com erros abaixo de 10%, 107 resultados com erros entre 80 e 90% e 519 resultados com erros entre 90 e 100%. Os 623 resultados com erros maiores que 80% foram analisados individualmente. Constatou-se uma discrepância entre os valores das taxas medidas (taxas experimentais, obtidas através dos testes) e as taxas calculadas, podendo-se então descartar todos os pontos com erros maiores que 80%, visto que os mesmos não representam o experimento, o que pode ser visualizado nos valores das taxas calculadas reportados neste trabalho, onde não se observa nenhum ponto experimental com tal discrepância.



A figura abaixo mostra o diagrama de paridade para todos os pontos experimentais desse trabalho, caso fosse obtido pontos com discrepâncias entre as taxas maiores que 80%, esses pontos estariam representados por uma grande distância vertical entre o ponto e a reta de erros.



Fez-se a média dos 14.015 pontos restantes (erros abaixo de 10%), a fim de se obter a média dos valores de cada parâmetro juntamente com os desvios padrão. Pelo Quadro 27, percebe-se o quão próximo são as médias dos 14.015 pontos possíveis com os valores dos

parâmetros reportados neste trabalho. Os desvios padrão estão na ordem de  $10^{-5}$  até  $10^{-8}$  corroborando com a representatividade dos parâmetros cinéticos adotados.

**Quadro 27-** Intervalo dos erros para o teste de estabilidade.

Parâmetro	Valores reportados	Média dos valores	Desvio Padrão
$k_0$ [mol/g <sub>cat</sub> .s.kPa <sup>-0,968</sup> ]	0,0174	0,017462	6,799e-8
$E_A$ [kJ/mol]	10,977	10,97704	2,7948e-5
a	0,833	0,83365	5,7570e-7
b	0,134	0,13484	8,8454e-7
Erro [%]	3,07	3,07185	2,239e-6

**Fonte:** Autoria própria,

## ANEXO 1 – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO NÍQUEL UTILIZADO

**SIGMA-ALDRICH®***sigma-aldrich.com*

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)Email USA: [techserv@sial.com](mailto:techserv@sial.com)Outside USA: [eurtechserv@sial.com](mailto:eurtechserv@sial.com)**Certificate of Analysis**

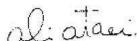
Product Name:

Nickel on silica/alumina - extent of labeling: ~65 wt. % loading, powder

**Product Number:** 208779  
**Batch Number:** MKBS9159V  
 Brand: ALDRICH  
 MDL Number: MFCD00011137  
 Quality Release Date: 06 OCT 2014

**Ni**

Test	Specification	Result
Appearance (Color)	Black	Black
Appearance (Form)	Powder	Powder
Gravimetric Analysis % Ni, With Dimethylglyoxime	61 - 69 %	62 %



Ali Ataei, Manager  
 Quality Control  
 Milwaukee, WI US

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.