
UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAIBA
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Elcimar da Silva Nóbrega

**ESTUDO DE EFEITOS DE TRANSPORTE NA
SÍNTESE DO ÉTER ETIL TERC-BUTILICO EM
FASE LÍQUIDA**

Orientadores: Prof. Odelsia Leonor Sanches de Alsina (DEQ/UFPB)
Prof. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (DEQ/UFBA)

Março / 1998



N754e

Nobrega, Elcimar da Silva.

Estudo de efeitos de transporte na síntese do éter etil terc-butílico em fase líquida / Elcimar da Silva Nobrega. - Campina Grande, 1998.

79 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia.

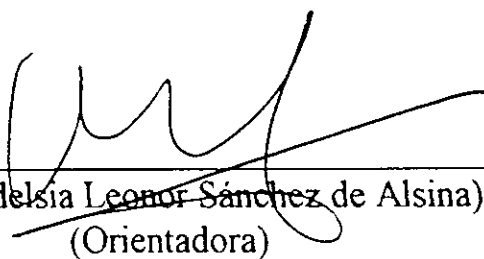
1. Etanol - Concentração e Reação. 2. Éter Etil Terc-butílico. 3. Dissertação. I. Alsina, Odelsia Leonor Sanchez de. Profa. II. Pacheco Filho, José Geraldo de Andrade. Prof. III. Universidade Federal da Paraíba - Campina Grande (PB). IV. Título

CDU 661.722(043)


ESTUDO DE EFEITOS DE TRANSPORTE NA SÍNTESE DO ÉTER ETIL TERC-BUTÍLICO EM FASE LÍQUIDA

Elcimar da Silva Nóbrega


DISSERTAÇÃO APROVADA EM 27 / de março / 1998



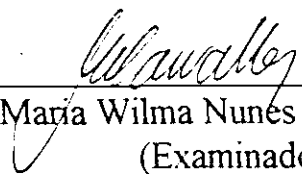
(D.Sc. Odelsia Leonor Sánchez de Alsina)
(Orientadora)



(D.Sc. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho)
(Orientador)



(D.Sc. Antônio Souza de Araújo)
(Examinador)



(D.Sc. Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho)
(Examinadora)

Campina Grande-PB, Março/1998

ÍNDICE

DEDICATÓRIA	iii
AGRADECIMENTOS	iv
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
SIMBOLOGIA	vii
1- INTRODUÇÃO	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 ADITIVOS NA GASOLINA COMERCIAL.....	5
2.2 EQUILÍBRIO	6
2.3 CINÉTICA DAS REAÇÕES DE ETÉRIFICAÇÃO.....	10
2.3.1 Mecanismo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson - LHHW..	11
2.3.2 Mecanismo Eley-Riedel	13
2.4 MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	16
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	17
3.1 Caracterização da Partícula.....	17
3.2 Procedimento Experimental.....	19
3.3 Metodologia de Análise Cromatográfica.....	21
4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	24
4.1- Difusão Molecular.....	24
4.2 Difusão com Reação Química em Sistemas Heterogêneos.....	25
4.3- Equações de Maxwell-Stefan (Taylor et alli, 1986).....	25
4.3.1. Equações de Maxwell-Stefan para Sistemas de Multicomponentes.	27
4.3.2 Difusão em fluido não Ideal	28

5- DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS MATEMÁTICOS.....	29
5.1 Modelo de Difusão Molecular em Fase Líquida.....	29
5.2- Estimação das Difusividades de Maxwell-Stefan	32
5.3 Coeficientes de Difusão	36
5.4- Modelo Macrocinético de Difusão intrapartícula para a Síntese do ETBE	39
5.5- Considerações para o Fator de Tortuosidade.....	43
5.6 Modelo cinético da Taxa de Reação Intrínseca	46
5.7- Métodos Numéricos	48
6- APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS.....	51
6.1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	51
6.1.1 Acidez do Catalisador Usado	51
6.1.2 Taxa de Formação Inicial dos Produtos.....	52
6.1.3 - Cálculo das Taxas de Velocidade Iniciais Experimentais.....	54
6.2 RESULTADOS DE SIMULAÇÃO	55
6.2.1 Perfis de Atividade.....	55
6.2.2- Fator de Efetividade.....	56
7 - DISCUSSÕES	62
8 - CONCLUSÕES.....	65
9. SUGESTÕES.....	67
APÊNDICE A	72

DEDICATÓRIA

A Riann, seu futuro começa aqui
Aos meus pais
Aos meus irmãos
Aos meus amigos

AGRADECIMENTOS

A Deus por nunca ter me deixado livre dos seus olhos;

A José Geraldo e Odelsia Leonor, pela valiosa orientação, compreensão nos momentos mais difíceis e que a amizade formada dure para sempre;

Ao Engo José Fernando Padilha COPENE pela sua amizade e valiosa contribuição como idealizador do projeto;

Ao Engo Emerentino Brasil Quadro COPENE pela sua contribuição na parte experimental e com os estudos preliminares de equilíbrio e cinética;

Ao colega de laboratório GETEC/COPENE João Luiz Rangel pela sua amizade e acompanhamento nos primeiros teste experimentais;

Aos colegas da GETEC/COPENE que me deram grande apoio na realização deste trabalho, em especial ao Engo João Capistrano;

A Coordenação de Pós-Graduação em Eng. Química da UFPB na pessoas do Prof. Kepler Borges França, Maria José e Maricé;

Ao Prof. Gallo Le Roux pela sua contribuição de forma indispensável na idealização do modelo computacional para este trabalho;

A Cristiano Fontes pelo acompanhamento durante os testes de modelagem do sistema;

Aos Colegas de mestrado, Ilza Maria, Baraquízio, Richard, Danielle, Weruska, Marcia Liana, Magnus, tenho saudades;

Aos colegas do Laboratório de Processos DEQ/UFPB, em especial a Lígia, Mérgia, Vera Lúcia e Oswaldo, vocês foram o começo;

A COPENE pelo apoio financeiro durante a etapa experimental.

Resumo

ESTUDO DE EFEITOS DE TRANSPORTE NA SÍNTESE DO ÉTER ETIL TERC-BUTILICO EM FASE LÍQUIDA

Éteres terciários podem ser utilizados como aditivo da gasolina comercial para melhorar o desempenho na combustão, em substituição aos compostos de chumbo. O éter Metil Terc-Butílico (MTBE), produzido do isobuteno e metanol, vem sendo amplamente utilizado com esta finalidade. Porém o éter Etil Terc-Butílico (ETBE) tem-se mostrado como um aditivo promissor, possuindo importantes vantagens comparado ao MTBE: menor pressão de vapor e menor toxidez. E ainda o ETBE é produzido a partir do etanol, um álcool renováveis, em processos catalíticos em fase líquida.

Este trabalho apresenta resultados de uma avaliação de efeitos de transportes de massa intrapartícula. O efeito da concentração de etanol e das taxas de reação foram estudados seguindo um modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. A relação molar etanol/isobuteno foi mantida abaixo de 1, que se aproxima das condições viáveis industrialmente.

Os experimentos foram conduzidos em um reator PARR de um (01) litro com agitação, a uma pressão em torno de 25 kgf/cm^2 para manter o sistema em fase líquida, operando em regime de batelada e temperatura constante de 60°C . Usou-se etanol absoluto e isobuteno proveniente da corrente C4 de uma unidade industrial contendo outros componentes inertes como butanos e butenos. O catalisador utilizado foi resina sulfônica Amberlyst 15-C da Rohm & Haas, previamente seca a 105°C por 48h. Todos os experimentos foram realizados afastados da condição de equilíbrio, e com agitação suficiente para minimizar a resistência de transporte de massa externa à partícula.

Os resultados mostraram que em certas faixa de condições de reação, com a diminuição da concentração de etanol ocorre um aumento da taxa de formação de ETBE. Esta região de concentração de etanol coincide com a formação do produto indesejado e a formação de um núcleo não reativo à reação principal, formação de ETBE. Os efeitos de transportes foram quantificados pelo cálculo do fator de efetividade que mostra a relação entre a velocidade efetiva de reação com a velocidade intrínseca isenta de efeitos de transportes. A taxa efetiva foi obtida pela integração de um perfil de velocidade gerado na partícula de catalisador.

Estes resultados podem ser usados em modelos de reatores catalíticos existentes para avaliar a viabilidade técnica e econômica da utilização de um reator industrial já existente de síntese de MTBE para realizar a síntese de ETBE.

Abstract**EVALUATION OF MASS TRANSFER EFFECTS IN LIQUID PHASE ETHYL TERC-BUTYL ETHER FORMATION**

Tertiary Ethers may be used as octane booster in gasoline in substitution of lead compounds. Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE), produced from isobutene and methanol has been used as octane booster for years in some countries. But the Ethyl Tertiary Butyl Ether (ETBE) has been considered a promising additive for gasoline due to important characteristics in comparison to MTBE: lower vapor pressure and toxicity. In addition, ETBE is produced from ethanol, a renewable raw material, in a liquid phase heterogeneous catalytic process.

In this work an evaluation of mass transfer in the particle of the catalyst used was carried out. The effects of ethanol concentration on the reaction rate were studied using a Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson kinetic model. The ethanol/isobutene molar ratio was kept below the unity to reproduce industrial operation conditions.

Experiments were carried in a batch stirred PARR reactor of one liter, designed for MTBE synthesis. To maintain the system in liquid phase, temperature was kept at 60 °C and pressure at 25 kgf/cm². A C4 industrial stream containing isobutene and other inert compounds like butanes and butenes, was used with pure ethanol to produce ETBE. Catalyst used was the sulphonic resin Amberlyst 15-C from Rohm & Haas. All the experiments were conducted far from equilibrium and sufficiently agitated to avoid mass film transport effects around catalyst particles.

Results showed that the reduction of ethanol concentration leads to an increase of the initial reaction rate of ETBE production. This behavior coincide with the formation of undesired diisobutene and a non reactive nucleus to the production of ETBE. Intraparticle mass transport was quantified using theoretical calculation of the effectiveness factor. This was done using the ratio between the effective rate and the intrinsic rate without transport effects. The effective rate was obtained from the integration of the rate of reaction profile in the particle of catalyst.

These results can be used to model an existing chemical reactor used for MTBE synthesis to assess the economic and technical feasibility of ETBE synthesis.

SÍMBOLOGIA USADA

- ϕ = fração de sítios ocupados por A_i
 γ - coeficiente de atividade do componente
 ρ - densidade do catalisador (g/cm^3)
 Λ - parâmetro de interação binária
 ν = coeficiente estequiométrico das espécies
 ε = esfericidade
 η = fator de efetividade
 δ = posição radial adimensional
 τ = tortuosidade
 η_j - Viscosidade do Solvente j (cp)
 Δx_i = gradiente de concentração da espécie i (força motriz)
 a_i = atividade do componente i na fase líquida no interior da partícula
 a_i^L = atividade do componente i na fase líquida na superfície da partícula
 c = concentração molar total da mistura (mol/m^3)
 c_i = concentração molar da espécie i [mol/m^3]
 D_{12} = Difusividade de Maxwell-Steffan para o par de espécie 12 [m^2/s]
 D_{ij} = Difusividade mássica da espécie i em relação à espécie j (m^2/s)
 D_{ij}^0 - Coeficiente de difusão do soluto i a uma concentração muito baixa no solvente j (cm^2/s)
 d_p = diâmetro da partícula de catalisador (m)
 ETBE – Etil terc-Butil Éter.
 ETOH - etanol
 IB - isobuteno

- J_i = fluxo de massa molecular de espécie i em relação a velocidade média da mistura (mol de i /s m^2)
- k - constante de velocidade da reação (mmol/s eq)
- k_+ = constante de velocidade no sentido direto da reação
- k_- = constante de velocidade no sentido indireto da reação
- K_a - Constante de equilíbrio
- $K_{s,i}$ = constante de equilíbrio de adsorção do componente A_i
- M_j - Peso molecular do solvente j (g/mol)
- N_i = fluxo molar de uma espécie i com relação a um sistemas de coordenadas fixo [mol/ m^2 s]
- q - capacidade específica de troca ionica - $q = 0,0048$ eq/g
- R = constante dos gases ideais
- r_{eff} = velocidade efetiva (mmol/eq.s)
- r_L = velocidade intrínseca (mmol/eq.s)
- S - percentagem de aumento de volume do catalisador pelo etanol -
- T = Temperatura
- u_i = Velocidade média de difusão da espécie i [m/s]
- V_i - Volume molar do soluto "i" a sua temperatura normal de bolha (cm^3 /mol)
- x - fração molar do componente
- x_i = fração molar da espécie i [adimensional]
- z_c = raio do núcleo não reagido (m)
- z_c^* = raio adimensional do núcleo não reagido

1- INTRODUÇÃO

Atualmente são usados aditivos oxigenados em substituição a compostos de chumbo para manter um adequado índice de octanagem, em torno de 95, e outras características desejáveis da gasolina, que resultem em reduzido impacto ambiental pela redução do monóxido de carbono e emissões reativas e evaporativas. De todos os oxigenados, os éteres terciários são preferidos pelos refinadores, dentre outras razões destacam-se suas baixas pressões de vapor, baixos calores latente de vaporização, além de apresentarem baixas emissões de orgânicos voláteis.

Os éteres mais viáveis para utilização como aditivo na gasolina são os obtidos da eterificação de olefinas, o que possibilita um bom aproveitamento das olefinas terciárias, geradas em processo de pirólise de nafta de plantas petroquímicas:

- Éter Metil Terc-Butílico (MTBE): obtido da reação do isobuteno com o Metanol. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{-OH} = (\text{CH}_3)_3\text{C-O-CH}_3$

- Éter Etil Terc-Butílico (ETBE): obtido da reação do isobuteno com o Etanol. $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} = (\text{CH}_3)_3\text{C-O-CH}_2\text{-CH}_3$

- Éter Metil Terc-Amílico (TAME): obtido da reação do isoamilênico com o Metanol. $(\text{CH}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_3 + \text{CH}_3\text{-OH} = \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-OCH}_3$

O MTBE tem bom desempenho para o aumento da octanagem da gasolina, mas atualmente, há crescentes pressões nos EUA para que se substitua este éter por ETBE, que é sintetizado a partir de matéria prima renovável, o etanol. O ETBE, como aditivo para gasolina, tem propriedades mais adequadas que o MTBE o efeito de octanagem é ligeiramente menor mas a pressão de vapor é bem menor (Fité et alli, 1996). Na síntese de ETBE, a olefina reativa também é o isobuteno, mas o álcool é o etanol e atualmente, o problema de viabilidade está relacionado com o custo do etanol, mais alto que o do metanol, o que torna o custo de produção do ETBE maior que o do MTBE.

As reações de síntese destes éteres são muito similares entre si quanto aos mecanismos cinéticos, mas há diferenças quanto ao equilíbrio e a reatividade dos compostos de partida. A síntese mais estudada, com dados disponíveis na literatura é a do MTBE. Para o ETBE e o TAME o número de trabalhos publicados é bem menor e os dados disponíveis não permitem a elaboração de modelos aceitáveis para simulação de reatores.

A síntese de MTBE é um processo catalítico já utilizada por algumas indústrias petroquímicas. O isobuteno é geralmente encontrado em uma corrente composta de uma mistura de butanos e butenos da qual é previamente extraído o butadieno, assim com a extração do isobuteno pela síntese do MTBE, permite-se a produção de buteno-1 de alta pureza. Neste caso, a síntese de MTBE funciona como um processo de purificação. Devido a possibilidade de que o mercado venha a dar preferência para o uso do ETBE ou TAME,

como aditivo para a gasolina, é necessário que se esteja capacitado para analisar e projetar modificações de unidades de MTBE para flexibilizando-as para a produção destes outros éteres. Caso a adaptação de plantas de MTBE para produção de ETBE venha a ser definida como conveniente, terá que se levar em conta que, neste caso, estaria se tratando da adaptação de uma planta já existente, para cumprir uma finalidade um pouco diferente daquela para a qual foi projetada. Haveria então uma preocupação em se aproveitar ao máximo os equipamentos existentes, tentando adaptar-se a planta pela modificação das condições de processo. Isto impõe mais limitações que o projeto de uma nova planta, onde o dimensionamento dos equipamentos obedeceria a uma outra orientação. O caso em questão exigiria principalmente análises do comportamento do reator, pois este, determina a especificação das correntes a serem processadas pelos equipamentos periféricos. A realização de testes em plantas piloto ou em planta comercial, geralmente apresenta um custo elevado. Os equipamentos periféricos do processo de síntese destes éteres podem ser simulados através de simuladores de processos comerciais, o que exige o conhecimento das correlações e propriedades termodinâmicas já tabuladas ou facilmente estimáveis. No entanto, a simulação do equipamento principal do processo, o reator, exige o conhecimento de correlações de efeitos de transporte, do modelo da reação e de seus parâmetros cinéticos, o que não é facilmente estimável, já que no caso da síntese destes éteres, a reação é catalítica e envolve parâmetros específicos do catalisador em questão.

No caso da síntese de MTBE, por ser um processo já muito utilizado comercialmente, existem vários modelos para a cinética intrínseca disponíveis na literatura, para vários catalisadores tipo resina sulfônica e raros trabalhos sobre efeitos de transporte, que permitam a elaboração de modelos para simulação do

reator. Embora para casos específicos a simulação leve a resultados apenas razoáveis, devido ao grau de precisão exigido, para a maioria das plantas os resultados seriam perfeitamente aceitáveis. No caso do ETBE, no entanto, por ser um processo ainda não implementado comercialmente, os dados disponíveis na literatura não são suficientes para a elaboração de modelos para simulação de reatores.

Para as condições de operação dos reatores industriais, as limitações dos efeitos de transporte de massa são particularmente importantes na síntese de éteres obtidos a partir de olefinas e álcoois em fase líquida sobre resinas sulfônicas. Sabe-se que a difusão do álcool no catalisador é uma etapa determinante da velocidade global de reação (Ancillotti et ali, 1977).

Neste trabalho será feito um estudo experimental dos efeitos de transporte de massa no catalisador tipo resina sulfônica para a reação de síntese do ETBE, resultando na aquisição de dados para o fator de efetividade. Os resultados poderão ser utilizados juntamente com o modelo de cinética intrínseca, na modelagem de reatores industriais para a síntese do ETBE. Desta forma, será viável o uso de simuladores para análise de sensibilidade e para otimização das condições de operação dos reatores de síntese de éteres, em especial do ETBE, visando principalmente, a adaptação de plantas de MTBE já existentes.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ADITIVOS NA GASOLINA COMERCIAL

Nos EUA, para reduzir a emissão de compostos orgânicos voláteis, a máxima pressão de vapor de mistura de todas as gasolinas utilizadas é fixado em 9,0 psi, sendo necessário o uso de aditivos no intuito de diminuir este índice. Na Europa, a gasolina sem chumbo tem sido introduzida aos poucos motivada pelos incentivos econômicos. Porém, sob a pressão dos ambientalistas, a Europa está condicionada a reformular toda sua gasolina produzida para o ano 2000. (Fité et alli, 1994).

A melhor alternativa na substituição ao chumbo tetraetila, corresponde aos compostos oxigenados como álcoois (álcool sec-butil , álcool terc-butil, etanol e isopropanol) e éteres alquílicos (Ancillotti et alli, 1978), no propósito de reduzir as emissões de monóxido de carbono e emissões evaporativas, além de proporcionar à gasolina um melhor desempenho pelo aumento de sua octanagem assim como a redução de sua pressão de vapor (Rabello et alli, 1996; Subramaniam et alli, 1987). Além de aumentar a octanagem da gasolina e reduzir o seu impacto ambiental, a substância a ser usada como aditivo, deve possuir também boa tolerância à água. Dentre os aditivos disponíveis, o MTBE vem sendo o mais usado nos EUA e Europa, chegando a participar com 15% em volume da gasolina comercial (Fité et alli, 1994; Rehfinger e Hoffmann, 1992; Subramaniam et alli, 1987). De todos os oxigenados, os éteres terciários são os preferidos pelos refinadores, dentre outras razões, por causa de suas

baixas pressões de vapor, menores calores latente de vaporização e sua completa fungibilidade na refinação de petróleo e sistemas distribuição (Fité et alii, 1994.).

O MTBE vem sendo usado como aditivo da gasolina, desde a década de 70. Tanto as suas propriedades, quanto os meios de sua obtenção, foram bem estudados. Porém, devido o aumento no preço do metanol e a polêmica sobre os efeitos danosos a saúde, produzidos pelo MTBE, o uso de um substituto vem sendo cogitado como um novo aditivo à gasolina comercial. O ETBE tem-se mostrado como um aditivo promissor, possuindo importantes vantagens comparado ao MTBE, como: menor pressão de vapor, menor toxicidade. O uso do etanol como matéria prima corresponde a um álcool normalmente proveniente de fontes renováveis e obviamente menos tóxico que o metanol usado na produção do ETBE. (Fité et alii, 1994; Jayadeokar et alii, 1992; Lovisi et alii 1995).

2.2 EQUILÍBRIO

Sendo as reações de eterificações de olefinas com álcoois, exotérmicas e reversíveis, O aumento de temperatura facilita o processo do ponto de vista cinético, mas a reação é termodinamicamente menos favorável, provocando uma redução da constante de equilíbrio e conseqüente redução da conversão de equilíbrio. Isto foi comprovado experimentalmente por diversos autores (Anchilotti et alii, 1977; Randriamahefa et alii 1988; Vila et alii, 1992 e 1994). A Tabela 2.2.1 mostra os valores dos calores padrões de formação para as reações de formação do ETBE e MTBE.

Parâmetro	ETBE	MTBE
ΔH°	$- 36.000 \pm 600 \text{ j mol}^{-1}$	$- 38.000 \pm 1000 \text{ j mol}^{-1}$
ΔS°	$- 80.7 \pm 0,3 \text{ j mol}^{-1}$	$- 83.0 \pm 0,5 \text{ j mol}^{-1}$
ΔG°	$- 11.900 \pm 600 \text{ j mol}^{-1}$	$- 13.700 \pm 1000 \text{ j mol}^{-1}$

Tabela 2.2.1: Comparação dos parâmetros termodinâmicos obtidos para o ETBE e o MTBE (Randriamahefa et alli 1988)

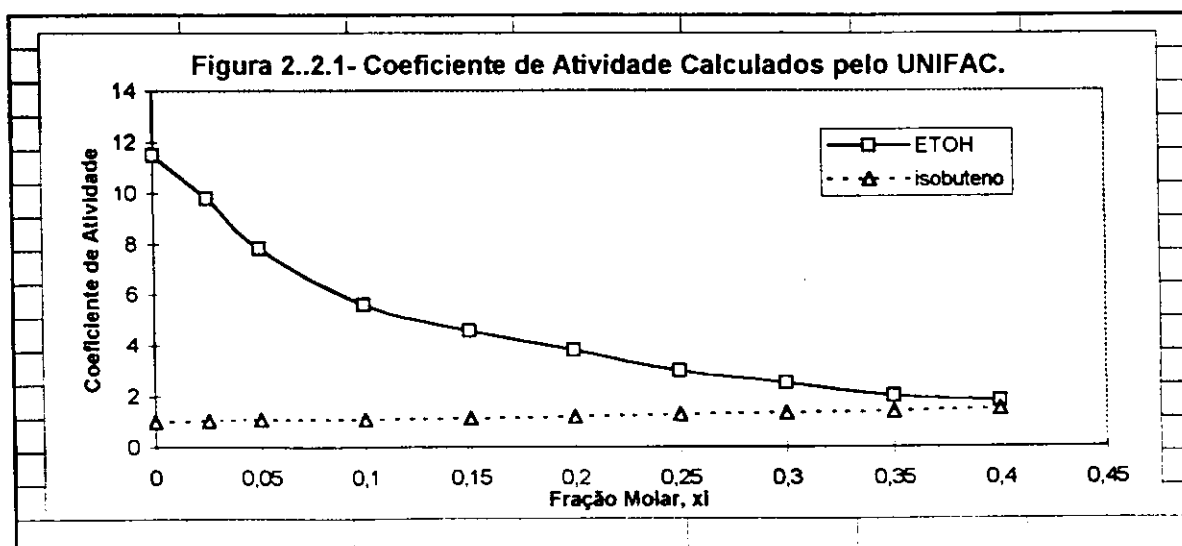
Devido à exotermicidade e à reversibilidade desta reação, as condições mais adequadas são temperaturas relativamente baixas (60-80°C), o que favorece termodinamicamente a reação. Nestas condições, os catalisadores mais convenientes são aqueles com altíssima concentração de sítios ácidos, aproximadamente 1 mol/g, para compensar as limitações cinéticas com a baixa temperatura. Dentre os catalisadores com estas características podem ser encontradas zeólitas ácidas com alto teores de alumínio (por exemplo H-Y) e resinas sulfônicas.

Li-Min Tau e Burtron Davis, 1989, mostraram que as resinas de troca iônica tem a vantagem de dar conversão de isobuteno igual ao das zeólitas ácidas, com a vantagem de que esta conversão para a resina pode ser atingida numa temperatura significativamente mais baixa, favorecendo o equilíbrio e o processo do ponto de vista energético.

Como os catalisadores utilizados nestas reações são resinas de troca iônica, que possuem alta concentração de sítios ácidos, pode se compensar as limitações cinéticas que ocorrem quando a reação se processa a baixas

temperaturas (Lin-Min Tau e Burtron Davis, 1989). É conhecido (Rehfinger e Hofmann, 1995) que a presença do álcool primário, nas soluções diluídas, provoca um grande desvio da idealidade podendo a atividade do álcool atingir valores cerca de 20 vezes a sua fração molar. É razoável supor que a presença da resina provoque um grande desvio da idealidade, devido à sua alta acidez, afetando a modelagem dos coeficientes de atividade dos componentes da mistura reacional. Os modelos normalmente utilizados para estimativa de parâmetros de coeficiente de atividade, como o UNIFAC (Prausnitz et alli, 1987), não são adequados para reatores industriais que trabalham em condições de alta concentração de catalisador e estes modelos não consideram a presença de resina. Dessa forma esses modelos não são adequados à simulação dos reatores de produção de MTBE, ETBE ou TAME (Fromment, 1975).

Mesmo com as limitações promovidas pela condição ácida do catalisador utilizado, Sundmacher e Hoffmann, 1995., usaram o modelo UNIFAC em seus estudos. A Figura 2.2.1 apresenta valores do coeficiente de atividade usados por estes pesquisadores para o etanol e isobuteno tendo como solvente o n-pentano.



Mais tarde, em vistas dessas dificuldades, Quadro e Rangel, 1996, avaliaram a influência da resina ácida a nas atividades dos reagentes e produtos da síntese do ETBE, verificando que um aumento da acidez do meio, provocado pelo aumento da concentração de resina, leva a um aumento significativo do parâmetro de interação do etanol sobre o ETBE. Para o calculo das atividades pode-se utilizar o modelo da equação de Wilson que é adequados para sistemas líquidos com desvios acentuados do comportamento ideal, desde que não haja separação de fases (Prausnitz et alli, 1988):

$$\ln \gamma_k = -\ln \left[\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{kj} \right] + 1 - \sum_{i=1}^m \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^m x_j \Lambda_{ij}}, \quad c_L = \frac{1 - \varepsilon}{1 + S} q \cdot \rho \quad (2.2.1)$$

Onde: γ - coeficiente de atividade do componente

Λ - parâmetro de interação binária

x - fração molar do componente

Os parâmetros da equação (Λ_{ij}) de Wilson, foram ajustados ao conjunto de dados correspondente a cada concentração de catalisador no meio reacional, utilizando-se o algoritmo de Marquart (Quadro et alli, 1995).

$\Lambda_{\text{etanol-etanol}} = 1$	$\Lambda_{\text{etanol-isobuteno}} = 0,1707$	$\Lambda_{\text{etanol-ETBE}} = 1,1489$
$\Lambda_{\text{isobuteno-etanol}} = 0,6551$	$\Lambda_{\text{isobuteno-isobuteno}} = 1$	$\Lambda_{\text{isobuteno-ETBE}} = 0,5$
$\Lambda_{\text{ETBE-etanol}} = 0,0683$	$\Lambda_{\text{ETBE-isobuteno}} = 1,8380$	$\Lambda_{\text{ETBE-ETBE}} = 1$

Tabela 2.2.2- Parâmetros de Interação do Modelo de Wilson para o Sistema

2.3 CINÉTICA DAS REAÇÕES DE ETÉRIFICAÇÃO

As reações entre álcoois lineares e olefinas terciárias, catalisadas por resinas ácidas de troca iônica, como é o caso do macropolímero estireno divinil benzeno tendo um grupo sulfônico (SO_3H), apresenta uma considerável transição na ordem de sua cinética com relação à razão entre os seus reagentes (olefina/álcool). Esta variação da ordem cinética pode ser evidenciada como uma mudança de mecanismo de reação (Ancilotti et alli, 1978).

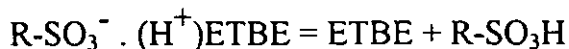
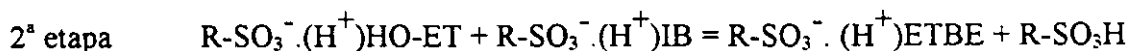
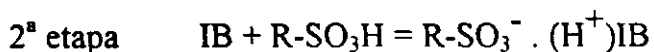
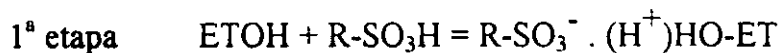
Comparando a reação de etérificação de olefina terciária em relação ao tipo de álcool linear usado, verifica-se uma seqüência de reatividade dos álcoois primários, seguindo a ordem n -butanol < n -propanol < etanol < metanol (Ancilotti et alli, 1977). Dessa forma, misturas equimolares de n -butanol e metanol na reação com isobuteno leva proporcionalmente uma seletiva formação de MTBE (Zhang et alli, 1995).

A concentração de grupos ácidos (SO_3H) na síntese de éteres terciários também apresenta uma dependência na taxa de formação inicial destes éteres, principalmente em misturas onde a concentração da olefina é bem maior que a do álcool (Ancilotti et alli, 1977). Da mesma forma, Subramanian e Bhatia, 1987, verificaram uma dependência de terceira ordem na taxa de formação inicial de MTBE com a concentração dos grupos ácidos, verificou também uma dependência de primeira ordem com o isobuteno.

2.3.1 Mecanismo Langumuir-Hinshelwood-Hougem-Watson - LHHW

A maioria dos pesquisadores em suas avaliações cinéticas da síntese de éteres a partir de álcoois primários com o isobuteno (MTBE e ETBE) consideram que a reação ocorre via um mecanismo tipo Langmir-Hanshelwood (Zhang et alli, 1995; Rehfinger et alli, 1992).

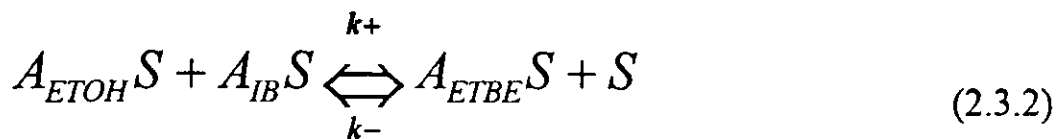
Rehfinger e Hofmann, 1992, usaram as isotermas de adsorsão de Langumuir para descrever o comportamento de adsorsão dos componentes da mistura reacional catalisada por resina de troca iônica, na síntese do MTBE seguindo o mecanismo Langumuir-Hinshelwood-Hougem-Watson onde a olefina reativa e o álcool são preferencialmente adsorvido na resina e a reação se dá na fase adsorvida:



Seguindo o mecanismo LHHW, as isotermas de adsorção de Langmuir descrevem o comportamento de adsorção dos componentes nos sítios ativos da resina, assim o equilíbrio das espécies A_i no sítio S e dado por



A etapa de controle da reação, reação química das moléculas adsorvidas, é formulada como sendo de primeira ordem para todas as espécies.



$$r = k_+ \theta_{ETOH} \theta_{IB} - k_- \theta_{ETBE} \theta_O \quad (2.3.3)$$

$$\theta_i = \frac{K_{s,i} a_i}{1 + \sum_{j=1}^n K_{s,j} a_j} \quad (2.3.4)$$

Onde: r = taxa de reação relativa ao número de sítios ácidos

k+ = constante de velocidade no sentido direto da reação

k- = constante de velocidade no sentido indireto da reação

K_{s,i} = constante de equilíbrio de adsorção do componente A_i

φ = fração de sítios ocupados por A_i

Hehfinger e Hofmann, 1992, fizeram considerações na simplificação usando as equações (2.3.3) e (2.3.4), acompanhando a justificativa de que o álcool, tanto o etanol como o metanol apresentam maior efeito de polarização que a olefina em questão, possuindo uma reação pseudo-homogênea em relação ao isobuteno, o modelo por eles definido toma a forma:

$$r_{ETBE} = k \left(\frac{a_{IB}}{a_{ETOH}} - \frac{1}{K_A} \frac{a_{ETBE}}{a_{ETOH}^2} \right) \quad (2.3.5)$$

onde: IB, ETOH e ETBE são isobuteno, etanol e ETBE respectivamente

a - atividade do componente

r - Taxa velocidade de reação (mmol/s eq)

Ka - Constante de equilíbrio

k - constante de velocidade da reação (mmol/s eq)

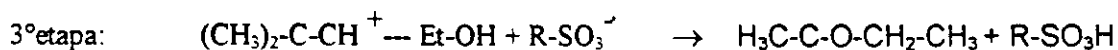
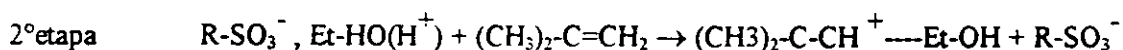
Preliminarmente, Ancilotti et alli, 1977, observaram uma transição de mecanismo quando a pressão de vapor ou a razão dos reagentes variam em determinadas faixas de concentração. Assim, para altos valores de MEOH / IB observou-se taxas iniciais de ordem zero com relação ao metanol. Por outro lado, para baixas concentrações de metanol a cinética da reação apresenta uma ordem negativa com relação ao álcool.

2.3.2 Mecanismo Eley-Riedel

A medida em que se aumenta a polaridade do meio, através do aumento da concentração de álcool, as pontes de hidrogênio da resina sulfônica vão sendo dissociadas. O álcool se insere nessa rede de ligações hidrogeniônicas quebrando o arranjo, dissociando e solvatando completamente o próton. A reação passa então a ser catalisada pelo próton solvatado, que tem menor atividade catalítica do que a rede sulfônica da resina. A etapa controladora da reação para esse caso é a protonação da olefina em fase líquida, tornando a reação lenta (Lovisi et alli, 1992).

Considerando que a adsorção do álcool sobre a resina e que a adsorção da olefina não tem sido considerada por este mecanismo, concordando com a

sua muito baixa constante de adsorção comparada ao álcool, alguns pesquisadores concluíram que a reação pode seguir o modelo Eley-Rideal cujo isobuteno da solução reage com o álcool adsorvido na resina (Fité et alli, 1995).



A melhor expressão de taxa seguindo este mecanismo é dada como se segue:

$$r_{ETBE} = \frac{k' \left(a_{IB} a_{ETOH} - \frac{a_{ETBE}}{K} \right)}{(a_{ETOH})^3}$$

Onde k' é a constante de velocidade da reação dada em mol/h.g

Outros autores defendem a idéia de que o etanol, sendo um álcool primário de baixo peso molecular, apresenta uma difícil adsorção. dando preferência a adsorção do isobuteno; todavia essas conclusões baseiam-se em experimentos conduzidos em fase gasosa, não podendo ser extrapoladas para a reação em fase líquida. (Matouq, et alli, 1993).

A síntese do MTBE e ETBE pode ser descrita em termos de um mecanismo modelo Eley-Rideal onde o isobuteno não é adsorvido no catalisador (Fité et alli, 1994), seria razoável justificar esta condição com o

comportamento da mistura de olefina-álcool quando o álcool está em excesso. Entretanto, é difícil explicar como em baixas concentrações de álcool a reação ocorre através de um mecanismo de etapas rápidas e sincronizadas (Anchilotti et alii, 1977) favorecendo reações indesejáveis, como, isomerização de isoamilenos e polimerização de mono e diolefinas, sem admitir que a adsorção do isobuteno esteja presente, mesmo que fracamente (Rehfinger e Hofmann, 1992). Portanto é razoável supor que em baixas concentrações de álcool, a reação ocorre via um mecanismo LHHW.

2.4 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Ancillotti et alli (1977 e 1976) foram um dos primeiros pesquisadores a estudaram a reação de eterificação de olefina a partir de álcoois e misturas de olefinas terciárias em fase líquida, usando para isso um autoclave com agitação contínua, imerso em um banho termostático para o controle de temperatura. A análise da reação ocorreu em batelada, tendo a pressão dentro do autoclave controlada por um sistema de injeção de nitrogênio.

O uso de controladores e de reatores de batelada com agitação contínua com camisa de aquecimento apareceu como modificação ao equipamento experimental usado por Ancillotti, porém a idéia primária permaneceu a mesma. Reffinger e Hoffmann (1990) fizeram uma inovação mantendo o sistema com alimentação contínua utilizando cilindros de armazenamento de reagentes (metanol e isobuteno e o buteno-1 como inerte) interligados e bombeados ao reator CSTR por meio de bombas de membrana. Dessa forma a operacionalidade do equipamento tornava-se melhor. Porém foi Fité et alli (1994) que deram a maior contribuição em termos de aparelhagem na eterificação de olefinas usando , ao invés de um reator CSTR, um reator tubular imerso em um banho termostato sendo alimentado a partir de bombas desadoras por uma mistura pré aquecida. A maior funcionalidade deste aparelho estava na linha de saída do reator que era diretamente ligada ao cromatógrafo.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Caracterização da Partícula

Durante todo o trabalho experimental foi utilizado um catalisador do tipo resina de troca iônica, que compreende do polímero macroporoso estireno divinilbenzeno (Amberlyst - 15 da Rohm & Haas) usando dois diâmetros médios encharcada com água de 0,89 e 0,55 mm que correspondem a faixas distintas de diâmetros de 0,777 a 1,0 mm (24 a 20 MESH - ABNT) e 0,5 a 0,6 mm (34 a 30 MESH - ABNT). As propriedades do catalisador são apresentados na Tabela 3.1.1.

Estrutura	Estireno-divinilbenzeno
Grupo ativo	sulfônico
Capacidade de troca iônica	4.8 meqH ⁺ /g cat.
Temp. máxima de operação	120°C
Área superficial específica	43 m ² /g
Porosidade	33 %
Diâmetro médio do poro	240 Å

Tabela 3.1.1 Característica da resina Amberlist-15C

De acordo com a literatura não há novidades quanto ao desenvolvimento de catalisadores para este processo. Ultimamente já se cogita o uso do Amberlyst - 15 agrupados em "pockets" formando redes para o uso em destilações reativas com a formação do MTBE.

Antes de realizar os testes experimentais, foi verificado primeiramente a acidez do catalisador, utilizando a seguinte metodologia definida:

1. Pesou-se 0,900 g de catalisador, seco previamente a uma temperatura de $105 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$
2. Colocou-se a massa pesada em um frasco contendo 150 ml de água destilada e 0,5 g de cloreto de sódio (NaCl) (P.A.) e contendo 2 gotas de fenofaleína.
3. Titulou-se com hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1 N, lentamente usando vigorosa agitação magnética.

A acidez será dada por:

$$\text{Acidez do Catalisador} = \frac{(\text{Volume NaOH titulado} \cdot \text{Normalidade do NaOH})}{\text{Massa do Catalisador usada}}$$

onde:

Ac. do Catalisador - [eq H^+ / g cat]
Volume NaOH titulado - [l]
Massa do Catalisador usada - [g]

Os valores de acidez estão mostrados no item 6.1.1 para vários diâmetros de catalisador.

3.2 Procedimento Experimental

Os experimentos foram conduzidos em um reator de vaso tipo batelada PARR de um litro feito de aço, com agitação contínua em 550 rpm, velocidade necessária para manter o sistema isento de efeitos de transporte no filme externo à partícula de catalisador, operando em regime transiente. O catalisador utilizado foi o Amberlyst 15-C, previamente seco a 105°C por 48h. A massa de catalisador usada foi 0,1% da massa reacional que correspondeu em média a 0,6 g de catalisador. Usou-se etanol absoluto (P.A.-MERK) e isobuteno proveniente da corrente C4 da unidade de craqueamento da COPENE, que, além de isobuteno, contém outros butanos e butenos.

Os testes foram conduzidos a uma temperatura constante de 60°C a qual foi promovida por uma resistência elétrica externa ao reator controlada por um sistema de controle PID com variação de $\pm 1^\circ\text{C}$.

As corridas ocorreram em regime transiente e tiveram a duração de 185 minutos desde a injeção do catalisador até a última amostragem. Após as condições de operação terem sido estabilizadas (temperatura e agitação) e a concentração da carga ter sido determinada, o catalisador é injetado por um poço projetado para este fim e com o auxílio de uma presurização com nitrogênio, quando, então, tem início a corrida. A Figura. 3.2.1 mostra o esquema da unidade experimental.

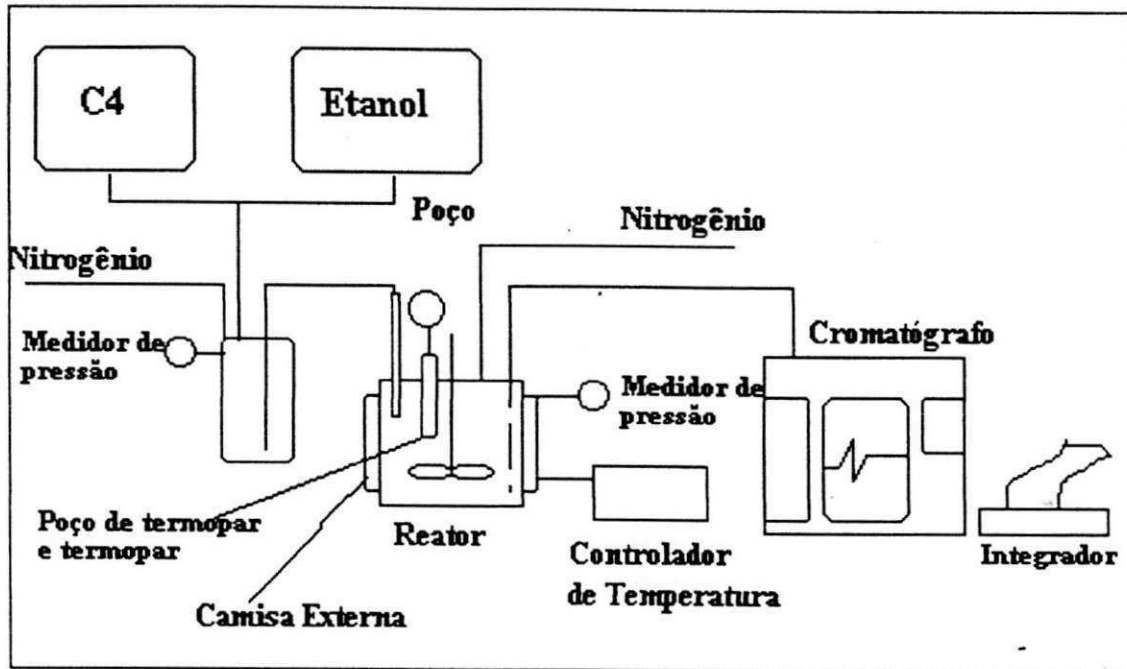


Figura 3.2.1 Esquema do Equipamento Experimental

3.3 Metodologia de Análise Cromatográfica

A determinação da composição do sistema reacional foi feita pela tomada de amostras líquidas em linha através de um tubo capilar. As análises foram feitas usando um cromatógrafo a gás HP- 5890-A, equipado com colunas PONA e Alumina/KCl com detectores de ionização de chama (FID) e condutividade térmica (TCD) respectivamente, As colunas apresentam as seguintes especificações:

Coluna 1 Alumina/KCl, capilar (0,32 mm), 50 m de comprimento (TCD)

Coluna 2 PONA, capilar (0,2 mm), 50 m de comprimento (FID)

Foram monitoradas as concentrações n-butano, isobutano, -isobuteno, buteno-1, cis-buteno-2, trans-buteno-2, etanol, álcool terc-butilico (TBA), álcool sec-butilico (SBA), dietil-eter (DEE), ETBE, di-isobuteno (DIB) e 2,2,3 trimetil pentano.

O cromatógrafo equipado com duas válvulas de injeção de líquido, com loop de 2 μ l cada, foi conectado ao reator por um tubo capilar que permite passar uma vazão de amostra pelas duas válvulas simultaneamente, as válvulas são colocadas em linha. Uma válvula colocada após as válvulas de injeção irá reter a vazão enquanto se injeta as amostras retidas pelas válvulas para os injetores.

Condições Experimentais

Coluna: Al₂O₃/KCl

Detetor: TCD

Painel de gases:

Gás de arraste:	3,0 ml/min
Pressão no painel de entrada:	4,0 Bar
Pressão no início da coluna:	1,5 Psi
Vazões do gás auxiliar:	25 ml/min
Vazão do gás de referência:	40 ml/min
Polaridade:	positivo

Coluna: PONA

Detetor: FID

Painel de gases:

Gás de arraste:	0,35 ml/min
Pressão no painel de entrada:	4,0 Bar
Pressão no início da coluna:	10,0 Psi
Vazão do gás auxiliar :	30 ml/min
Vazão de hidrogênio :	30 ml/min
Vazão do ar sintético:	400 ml/min
Polaridade:	positivo

Temperaturas (comuns para as duas colunas)

Injetor: 200 C

Detetor: 200 C

Forno: Início a 40°C durante 5 min seguido de uma rampa de 60 C/min até 100 C seguida de uma rampa de 4C/min até 140 C/min, ficando nesta temperatura por 1 min seguida de uma rampa de 60 C/min até 170 C, onde permanece por 2 min.

Calibração e Análise

A Calibração foi feita pela injeção de padrão com os componentes encontrados na amostra que se quer determinar em concentrações conhecidas para determinação do fator de resposta.

A PONA não consegue separar o isobuteno do buteno-1, indicando uma área correspondente à soma destes componentes. A injeção na coluna Alumina/KCl serve para resolver este pico, já que esta coluna separa o isobuteno do buteno-1.

Cálculos

Os cálculos dos picos foram feitos tomando-se as áreas dos componentes separados pela PONA, e dividindo-as pelos respectivos fatores de resposta para o respectivo detetor (FID). A área dos picos de isobuteno e buteno-1, que não são resolvidos pela PONA, é dividida entre esses dois componentes proporcionalmente às áreas correspondentes na Alumina/KCl multiplicadas pelo fator de resposta para o respectivo detetor (TCD). As áreas do FID são então normalizadas fornecendo a percentagem em peso.

4. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4.1- Difusão Molecular

A transferência de massa resulta do transporte de componentes da mistura de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração, onde esse gradiente de concentração pode ser denominada de força motriz. A transferência de massa ocorre por dois mecanismos: convecção, onde ocorre movimento global dos componentes e difusão molecular onde é caracterizado pelos choques entre as moléculas.

A equação fundamental da difusão molecular é conhecida como a lei de Fick, que define a difusividade de uma espécie em outra

$$J_i = -c D_{ij} \frac{\partial x_i}{\partial z} \quad (4.1.1)$$

onde: J_i = fluxo de massa molecular de espécie i em relação a velocidade média da mistura (mol de i/s m²)

c = concentração molar total da mistura (mol /m³)

D_{ij} = Difusividade mássica da espécie i em relação à espécie j (m²/s)

x_i = fração mássica da espécie i.

4.2 Difusão com Reação Química em Sistemas Heterogêneos.

Nos mecanismos de difusão com reação química em sistemas catalíticos heterogêneos deve-se levar em conta algumas etapas que podem oferecer resistência a reação.

1. Transportes dos reagentes para a superfície da partícula
2. Difusão dos reagentes nos poros da partícula de catalisador
3. Adsorção química na superfície do catalisador
4. Reação química na superfície do catalisador
5. Dessorção dos produtos formados
6. Difusão dos produtos formados nos poros do catalisador até a superfície
7. Transporte dos produtos da superfície de catalisador para o fluido.

Dependendo das características do sistema reacional cada uma dessas etapas podem ocorrer com maior ou menor importância. Porém, do ponto de vista catalítico, a reação química na superfície do catalisador apresenta-se como a etapa mais importante.

4.3- Equações de Maxwell-Stefan (Taylor et alli, 1986)

Em substituição à lei de Fick as equações generalizadas de Maxwell-Stefan representam uma excelente alternativa quando consideramos sistemas com grande afastamento da idealidade. A seguir apresentam-se as formulações de Maxwell-Stefan para sistemas difusionais não ideal.

As equações de Maxwell-Steffan para difusão binária das espécies difusivas (1 e 2) em uma mistura de gás ideal, são

$$\Delta x_1 = -\frac{x_1 x_2 (u_1 - u_2)}{D_{12}} \quad (4.3.1)$$

$$\Delta x_2 = -\frac{x_1 x_2 (u_2 - u_1)}{D_{21}} \quad (4.3.2)$$

Onde x_i = fração molar da espécie i [adimensional]

Δx_i = gradiente de concentração da espécie i (força motriz)

u_i = Velocidade média de difusão da espécie i [m/s]

D_{12} = Difusividade de Maxwell-Steffan para o par de espécie 12 [m²/s]

Para um sistema de multicomponentes como por exemplo uma mistura ternária, as espécies 1 colidem não apenas com as moléculas de espécie 2, mas também com moléculas de espécie 3. O resultado é que as espécies 1 transfere a quantidade de movimento para espécie 2 nas colisões 1-2 e para espécie 3 nas colisões 1-3.

$$d_1 = -\frac{x_1 x_2 (u_1 - u_2)}{D_{12}} - \frac{x_1 x_3 (u_1 - u_3)}{D_{13}} \quad (4.3.3)$$

$$d_2 = -\frac{x_2 x_1 (u_2 - u_1)}{D_{21}} - \frac{x_2 x_3 (u_2 - u_3)}{D_{23}} \quad (4.3.4)$$

$$d_3 = -\frac{x_3 x_1 (u_3 - u_1)}{D_{31}} - \frac{x_3 x_2 (u_3 - u_2)}{D_{32}} \quad (4.3.5)$$

4.3.1. Equações de Maxwell-Stefan para Sistemas de Multicomponentes

Para misturas contendo mais espécies, apenas é adicionado o termo similar para ambas as espécies adicionais, a equação generalizada pode ser apresentada nas seguintes formas:

$$d_i = - \sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j (u_i - u_j)}{D_{ij}} \quad (4.3.6)$$

Para tornar estas equações numa forma mais útil, eliminamos as velocidades pelo uso da definição de fluxo molar.

$$N_i = c_i \cdot u_i$$

onde: N_i = fluxo molar de uma espécie i com relação a um sistemas de coordenadas fixo [mol/m²s]

c_i = concentração molar da espécie i [mol/m³]

$$d_i = - \sum_{j=1}^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{c_i D_{ij}} \quad (4.3.7)$$

Podemos ainda rescrever as equações em termos de fluxo molar relativo

$$d_i = - \sum_{j=1}^n \frac{x_i J_j - x_j J_i}{c_i D_{ij}} \quad (4.3.8)$$

onde : $J_i = c_i(u_i - u)$

$$N_i = j_i + c_i \cdot u$$

J_i = fluxo molar de difusão do componente i com relação à velocidade média molar da mistura. [mol/m²s]

u = velocidade média molar da mistura [m/s]

4.3.2 Difusão em fluido não Ideal

A elevada densidade de líquidos significa que somente colisões binárias (duas moléculas) e ternárias (três moléculas) ocorrem e contribuem para a transferência de quantidade de movimento. Portanto, é difícil desenvolver uma análise de difusão em fase líquida. Contudo, a equação (4.3.7) pode ser aplicada a líquidos e gases densos, se os constituintes (i e j) estão em movimento relativo um com o outro e portanto se movendo em diferentes velocidades (u_1 e u_2).

Para líquidos não ideais, a equação da difusão de Maxwell-Stefan pode ser escrita em termos de potencial químico:

$$d_i \equiv \frac{x_i}{RT} \nabla \mu_i \Big|_{T,P} \quad (4.3.9)$$

onde: $\Delta\mu_i$ = representa o gradiente de potencial químico a T e P constante
R = constante dos gases ideais
T = Temperatura

A difusão de um líquido não ideal numa partícula porosa de raio z, fica da seguinte forma.

$$d_i \equiv \frac{x_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dz} \quad (4.3.10)$$

Igualando as equações (4.3.7) e (4.3.10)

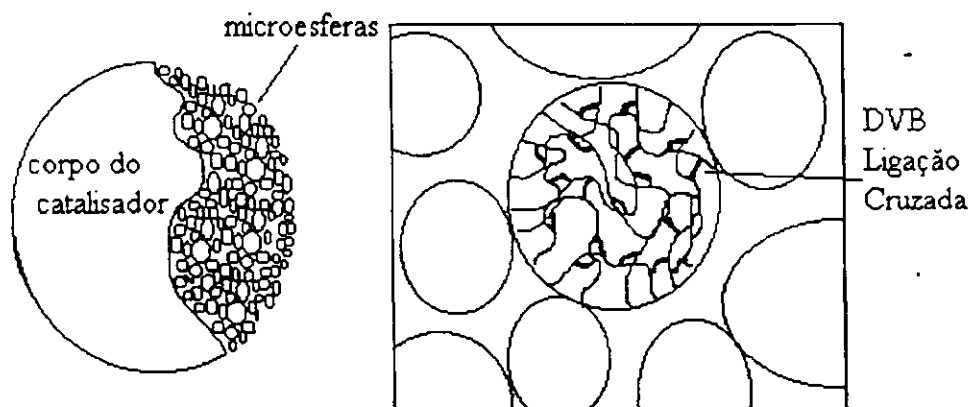
$$d_i = - \sum_{j=1}^n \frac{x_i N_j - x_j N_i}{c_i D_{ij}} = \frac{x_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dz} \quad i = 1, \dots, n-1 \quad (4.3.11)$$

5- DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS MATEMÁTICOS

5.1 Modelo de Difusão Molecular em Fase Líquida

Os mecanismos de maior contribuição no transporte de massa dentro do catalisador, para o sistema em estudo, síntese do ETBE, podem ser avaliados como (Sundmacher et alli, 1995):

- Transporte de massa dentro dos macroporos do catalisador
- Transporte de massa através dos microporos do catalisador



O transporte de massa de multicomponente na fase líquida nos macroporos do catalisador, etapa "a", pode ser descrito e representado através das equações generalizadas de Maxwell-Stefan. Estas equações tem melhor aplicabilidade em sistemas com grande afastamento da idealidade.

A etapa "b" de difusão nos microporos apresenta grandes dificuldades para ser representada e suas contribuições de transportes são agrupadas na forma do fator de tortuosidade.

Partindo da equação (4.3.11)

$$\frac{x_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dz} = \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{x_i N_j - x_j N_i}{c D_{ij}} \quad i = 1, \dots, (N-1) \quad (4.3.11)$$

sendo a relação $N_i = v_i N_j / v_j$ onde v corresponde ao coeficiente estequiométrico das espécies.

$$v_{\text{ETOH}} = -1$$

$$v_{\text{IB}} = -1$$

$$v_{\text{ETBE}} = 1$$

$$v_{\text{inertes}} = 0$$

rearranjando (4.3.11) temos:

$$c \frac{x_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dz} = \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{\frac{x_i v_j N_i}{v_i} - x_j N_i}{D_{ij}} \quad (5.1.1)$$

$$c \frac{x_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dz} = N_i \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{x_i v_j - x_j v_i}{v_i D_{ij}} \quad (5.1.2)$$

$$\frac{c}{RT} \frac{d\mu_i}{dz} = - \frac{N_i}{v_i x_i} \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{x_i v_j - x_j v_i}{D_{ij}} \quad (5.1.3)$$

$$n_i = - \frac{c}{RT} \frac{d\mu_i}{dz} \frac{v_i x_i}{\sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{x_j v_i - x_i v_j}{D_{ij}}} \quad (5.1.4a)$$

$$\text{sendo } D_i = \frac{v_i x_i}{\sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{x_j v_i - x_i v_j}{D_{ij}}} \quad (5.1.4b)$$

que equivale ao coeficiente de difusão individual do componente i na mistura

O fluxo molar efetivo do componente i é representado, considerando-se a tortuosidade e porosidade, assim

$$N_i = \frac{c}{RT} \frac{d\mu_i}{dz} D_i \quad \Rightarrow \quad N_{i,eff} = \frac{c}{RT} \frac{\varepsilon d\mu_i}{\tau dz} D_i \quad (5.1.5)$$

onde: ε = esfericidade

τ = tortuosidade

De acordo com Gibbs-Duhem as diferenciais dos potenciais químicos podem ser representadas na forma de atividade como se segue:

$$d\mu_i = RT \frac{da_i}{a_i} \quad \text{onde } a_i = \gamma_i x_i$$

dessa forma a equação (5.1.5) pode ser rescrita da forma

$$N_{i,eff} = - \frac{\varepsilon c}{\tau} \left(\frac{D_i}{x_i} \right) \frac{1}{\gamma_i} \frac{da_i}{dz} \quad (5.1.6)$$

5.2- Estimação das Difusividades de Maxwell-Stefan

Existem poucos métodos para calcular as Difusividades de Maxwell-Stefan em misturas de multicomponentes. Estes métodos tem sido sugeridos baseados em estender as técnicas propostas dos cálculos de Difusividades em sistemas binários. A equação de Vignes (Prausnitz et alli, 1987) por exemplo, pode ser generalizada, como se mostra:

$$D_{ij} = \prod_{k=1}^N (D_{ij, x_k \rightarrow 1})^{x_k} \quad (5.2.1)$$

Onde: $D_{ij, x_k \rightarrow 1}$ Difusividades do componente i onde os componentes $k = 1$ até n estão em excesso.

Esta equação pode ser reduzida à equação binária de Vignes quando $(x_i + x_j) \rightarrow 1$ e os demais componentes $x_k \rightarrow 0$ ($k = 1$ até n, $k \neq i, j$), os limites das Difusividade das espécies i,j podem ser identificados como Difusividades binárias a diluição infinita.

$$D_{ij, x_j \rightarrow 1} = D_{ij}^o \quad (5.2.2)$$

$$D_{ij, x_i \rightarrow 1} = D_{ji}^o \quad (5.2.3)$$

a equação (5.2.1) pode ser representada como

$$D_{ij} = \left(D_{ij}^o\right)^{x_j} \left(D_{ji}^o\right)^{x_i} \prod_{k=1, k \neq ij}^N \left(D_{ij}, x_k \rightarrow 1\right)^{x_k} \quad (5.2.4)$$

Onde

Wessilings e Krishana (1990) sugeriram uma tentativa de melhorar este modelo usando:

$$D_{ij, x_k \rightarrow 1} = \left(D_{ij}^o D_{ji}^o\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.2.5)$$

D_{ij}^o para o par binário ij é estimado com excelente aproximação para sistemas em fase líquida através da equação Wilke e Chang (Prausnitz et alli, 1987).

$$D_{ij}^o = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\phi M_j)^{\frac{1}{2}} T}{\eta_j V_i^{0,6}} \quad (5.2.6)$$

onde: D_{ij}^o - Coeficiente de difusão do soluto i a uma concentração muito baixa no solvente j (diluição infinita)

M_j - Peso molecular do solvente j

T - Temperatura absoluta

η_j - Viscosidade do Solvente j

V_i - Volume molar do soluto "i" a sua temperatura normal de bolha (a 1 atm)

ϕ - Fator de associação do solvente j ($\phi_{\text{etanol}} = 1,5$)

O apêndice “A” apresenta os valores de D_{ij}^o estimados pela equação de Wilke e Chang para o sistema estudado.

Quando as equações (5.2.4) e (5.2.5) são combinadas obtém-se uma forma melhor apresentada para estimar a Difusividade de Maxwell-Stefan para o par de componentes “i-j”.

$$\bar{D}_{ij} = \left(D_{ij}^o \right)^{\frac{(1+x_j-x_i)}{2}} \left(D_{ji}^o \right)^{\frac{(1+x_i-x_j)}{2}} \quad (5.2.7)$$

onde: D_{ij} = Difusividade de Maxwell-Stefan para o par de componentes “i-j” em sistema de multicomponentes

Com os Valores de D_{ij} , são calculados as difusividades individuais do etanol e do isobuteno pela equação (4.4.5b)

$$D_{ETOH} = \frac{v_{ETOH} x_{ETOH}}{\sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{v_{ETOH} x_j - v_j x_{ETOH}}{D_{ETOH j}}} \quad (5.2.8)$$

$$D_{IB} = \frac{v_{IB} x_{IB}}{\sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{v_{IB} x_j - v_j x_{IB}}{D_{IB j}}} \quad (5.2.9)$$

Foi usado os coeficientes de difusão a diluição infinita na solução da equação (5.2.7) para o cálculo dos seguintes pares binários:

	D°_{12}	D°_{13}	D°_{14}	D°_{15}	D°_{16}	D°_{17}
D°_{21}		D°_{23}	D°_{24}	D°_{25}	D°_{26}	D°_{27}
D°_{31}	D°_{32}					
D°_{41}	D°_{42}					
D°_{51}	D°_{52}					
D°_{61}	D°_{62}					
D°_{71}	D°_{72}					

onde:

$i(1) = \text{ETOH (etanol)}$

$i(2) = \text{IB (isobuteno)}$

$i(3) = \text{buteno-1}$

$i(4) = \text{cis-buteno}$

$i(5) = \text{trans-buteno}$

$i(6) = \text{n-buteno}$

$i(7) = \text{isobutano}$

O ETBE não foi incluído por tratar de uma modelagem no início da reação, onde a concentração desse componente é baixa.

5.3 Coeficientes de Difusão

Os valores calculados para o coeficiente de difusão binária obtidos pela equação (5.2.7) para a mistura de multicomponentes estudada neste trabalho, foram avaliados a partir dos coeficientes de difusão a diluição infinita. Seguindo a metodologia de Maxwell-Stefan, a partir dos dados encontrados para os coeficientes de difusão binária na mistura, foram calculados as difusividades individuais na mistura (D_i) para o etanol e o isobuteno.

As Tabelas e Figuras 5.3.1 e 5.3.2 mostram os resultados calculados dos coeficientes de difusão individuais na mistura (D_i) para uma variação da concentração de Etanol e valores constantes de concentração de Isobuteno de 4 mol/l e 2 mol /l.

Tabela 5.3.1: Valores de D_i calculados para uma concentração de IB de 4 mol/l

X_{ETOH}	$D_{\text{ETOH}}^* \cdot 10^5 \text{ [cm}^2/\text{s]}$	$D_{\text{IB}}^* \cdot 10^5 \text{ [cm}^2/\text{s]}$
0,265	1,714	2,632
0,204	1,712	8,742
0,159	1,225	8,529
0,116	0,831	11,37
0,075	0,522	15,08
0,064	0,434	12,46
0,022	0,145	9,833

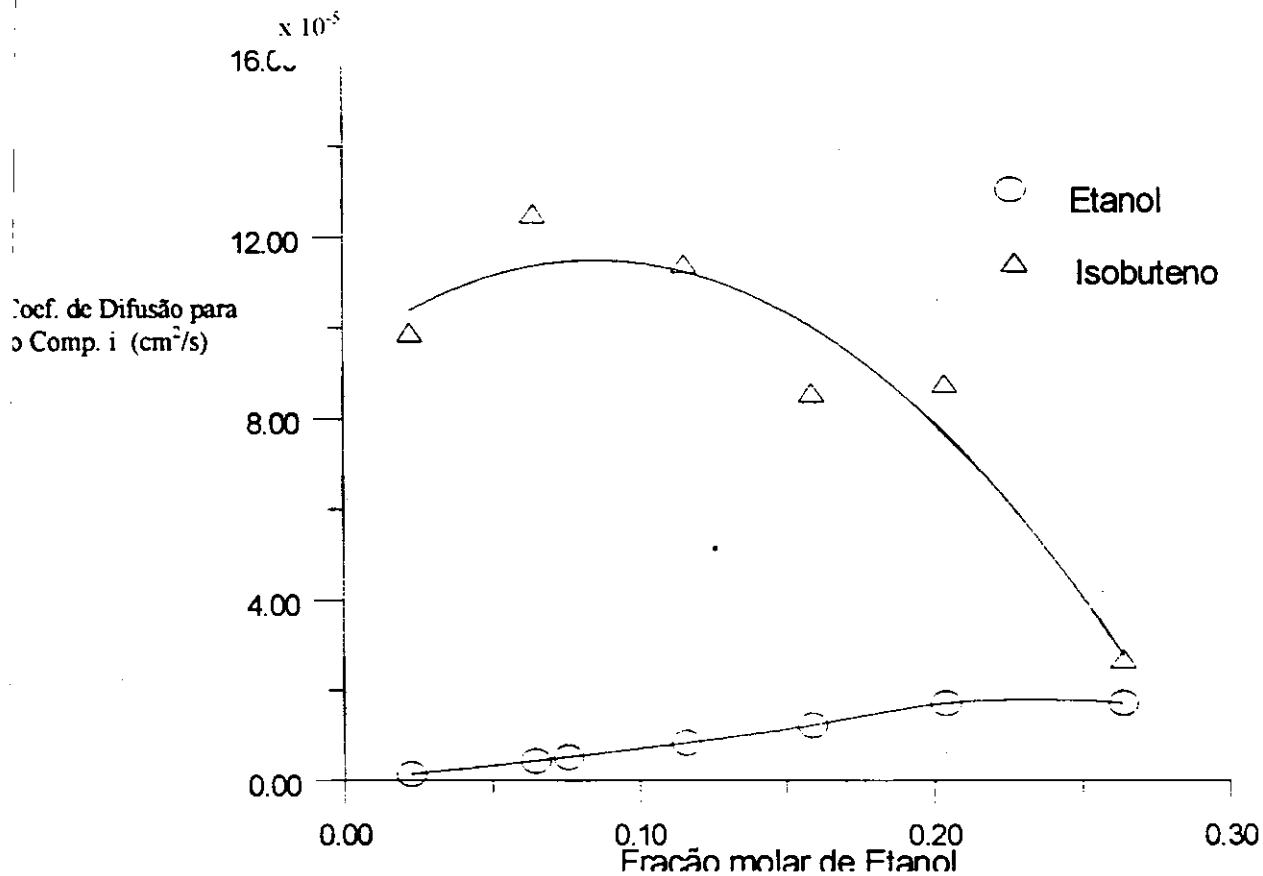


Gráfico 5.3.1: Variação dos coeficientes de difusão individual dos reagentes para um decréscimo da concentração de etanol mantendo a concentração de isobuteno em 4 mol/l

Tabela 5.3.2: Valores de D_i para uma concentração de IB de 2 mol/l

X_{EtOH}	$D_{EtOH} \times 10^5 [cm^2/s]$	$D_{IB} \times 10^5 [cm^2/s]$
0.261	2.705	9.153
0.161	1.280	9.376
0.109	0.792	10.47
0.094	0.670	10.33
0.065	0.417	26.50
0.029	0.193	10.97

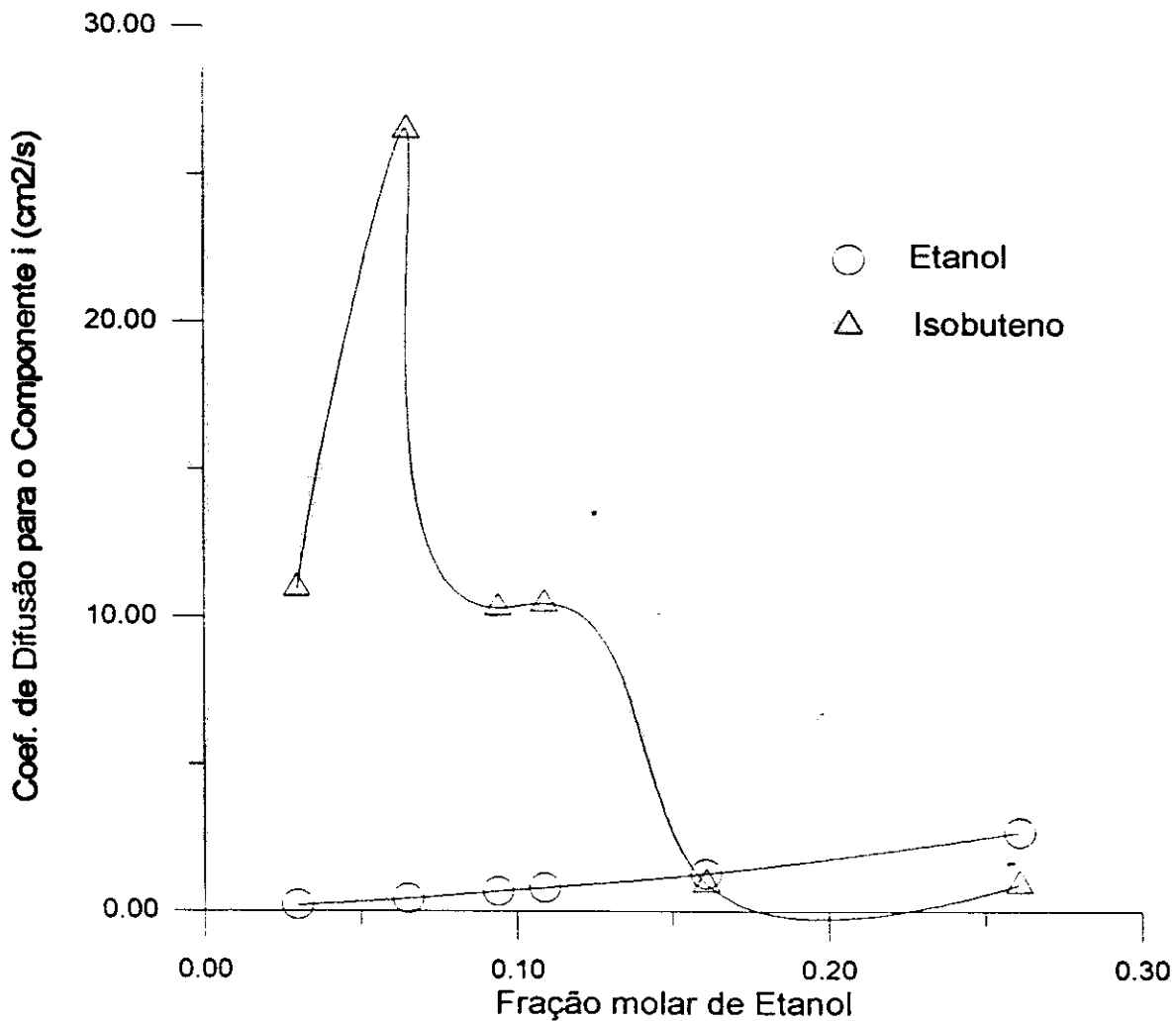


Gráfico 5.3.2: Variação dos coeficientes de difusão individual dos reagentes para um decréscimo da concentração de etanol mantendo a concentração de isobuteno em 2 mol/l

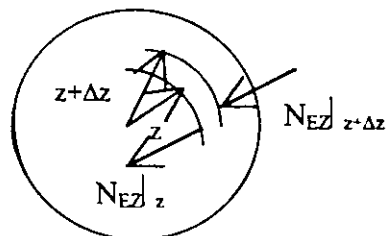
Pelas Figuras 6.4.1 e 6.4.2, os resultados mostram que existe uma real influência da concentração de etanol no coeficiente de difusão individual para a mistura (D_i). É verificado que com a diminuição da concentração do etanol o coeficiente de difusão individual para o etanol na mistura (D_{ETOH}) diminui consideravelmente. Comportamento inverso foi observado para o isobuteno que apresenta um máximo a baixas concentrações de etanol, sendo que o efeito para o isobuteno é mais pronunciado.

O excesso da concentração do isobuteno pode explicar esse comportamento, visto que matendo constante a sua concentração a razão IB/ETOH aumenta para um decrescimo na concentração de etanol, dessa forma existe mais moléculas de isobuteno difundindo na mistura reacional para uma diminuição da concentração de etanol.

É observado que existe um máximo nos valores das difusividades para o isobuteno, esse comportamento pode ser explicado devido a que em baixas concentrações de etanol ocorre a dimerização do isobuteno diminuindo a sua concentração e formando o diisobuteno.

5.4- Modelo Macrocínético de Difusão intrapartícula para a Síntese do ETBE

Aplicando um balanço de massa para o etanol em um volume de controle infinitesimal esférico de espessura Δz , temos:



$$\begin{aligned}
 & -N_{Ez}|_z \cdot 4\pi z^2 + N_{Ez}|_{z+\Delta z} \cdot 4\pi (z + \Delta z)^2 + r_v \cdot 4\pi z^2 \Delta z = 0 \quad (5.4.1) \\
 & \quad (1) \qquad \qquad (2) \qquad \qquad (3)
 \end{aligned}$$

- (1) Taxa de transporte de etanol por difusão que entra no volume de controle
- (2) Taxa de transporte de etanol por difusão que sai do volume de controle
- (3) Taxa de etanol consumida pela reação no volume de controle

$N_{az|z}$ = Fluxo molar do etanol na direção Z [moles A/s.m²]

r_v = Taxa de consumo de etanol / unidade de volume da partícula
[moles etanol/s.m³]

Dividindo a equação por $4\pi\Delta z$ é tomando o limite quando Δz tende a zero, temos,

$$\lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{(z^2 N_{Ez|z+\Delta z} - z^2 N_{Ez|z})}{\Delta z} = -z^2 r_v$$

$$\frac{d}{dz} (z^2 N_{Ez}) = -z^2 r_v \quad (5.4.2)$$

usando a expressão de fluxo molar efetivo

$$N_{i,eff} = -\frac{\varepsilon c}{\tau} \left(\frac{D_i}{x_i} \right) \frac{1}{\gamma_i} \frac{da_i}{dz} \quad (5.1.6)$$

e a expressão da taxa intrínseca (Sundmacher et alli, 1995)

$$r_i = c_L k \left(\frac{a_{IB}}{a_{ETOH}} - \frac{1}{K_A} \frac{a_{EIBE}}{a_{ETOH}^2} \right) \quad \text{onde} \quad c_L = \frac{1-\varepsilon}{1+S} q \cdot \rho \quad (5.4.3)$$

onde: q é a capacidade específica de troca iônica - $q = 0,0048$ eq/g

ρ é a densidade do catalisador - $\rho = 1,515$ g/cm³

S é a percentagem de aumento de volume do catalisador pelo etanol -

$S=53\%$

$$\frac{1}{z^2} \frac{d}{dz} \left(z^2 - \frac{\varepsilon}{\tau} c \left(\frac{D_{ETOH}}{x_{ETOH}} \right) \frac{1}{\gamma_{ETOH}} \frac{da_{ETOH}}{dz} \right) = -c_L k \left(\frac{a_{IB}}{a_{ETOH}} - \frac{1}{K_A} \frac{a_{ETBE}}{a_{ETOH}^2} \right) \quad (5.4.4)$$

contudo a relação D_i/x_i é praticamente independente da composição da mistura, e, conseqüentemente, da posição radial, podendo ser colocado fora da derivada:

$$\frac{1}{z^2} \frac{d}{dz} \left(z^2 \frac{1}{\gamma_{ETOH}} \frac{da_{ETOH}}{dz} \right) = \left(\frac{x_{ETOH}}{D_{ETOH}} \right) \frac{c_L k \tau}{\varepsilon c} \left(\frac{a_{IB}}{a_{ETOH}} - \frac{1}{K_A} \frac{a_{ETBE}}{a_{ETOH}^2} \right) \quad (5.4.5)$$

segundo a relação $N_i = v_i N_j / v_j$ a equação de transporte para o isobuteno toma a forma:

$$\frac{da_{IB}}{dz} = \left(\frac{D_{ETOH}/x_{ETOH}}{D_{IB}/x_{IB}} \right) \frac{\gamma_{IB}}{\gamma_{ETOH}} \frac{da_{ETOH}}{dz} \quad (5.4.6)$$

As equações 5.4.5 e 5.4.6 representam o modelo de difusão intrapartícula para a síntese do ETBE. Inicialmente são aplicadas as seguintes condições de contorno, no interior da partícula esférica de catalisador:

Condições de contorno 1: condições de simetria

$$z=0: \frac{da_i}{dz} = 0;$$

Condições de contorno 2: a atividade na superfície da partícula é igual a atividade na fase líquida no meio reacional

$$z=\frac{d_p}{2}: a_i = a_i^L$$

onde: d_p = diâmetro da partícula de catalisador [m]

a_i = atividade do componente i na fase líquida no interior da partícula

a_i^L = atividade do componente i na fase líquida na superfície da partícula

Contudo, a medida que diminui a concentração de etanol quando se aproxima do centro da partícula de catalisador, a síntese de ETBE atinge a situação de equilíbrio químico. Nessa região, a síntese de ETBE é paralisada e o isobuteno remanescente passa a reagir entre-se, formando o diisobuteno como reação dominante.

Forma-se, então, um núcleo não reagido numa posição do raio da partícula denominada “ z_c ”, conforme apresentado na literatura, Rehfinger e Hoffmann, 1992. Esta região foi denominada de ignição da reação de síntese de ETBE e as condições de contorno passam a ser as seguintes:

$$z=z_c: \frac{da_i}{dz} = 0; \quad z=\frac{d_p}{2}: a_i = a_i^L \quad (5.4.7)$$

5.5- Considerações para o Fator de Tortuosidade

Reffinger e Hoffmann (1995) encontraram valores de $\tau = 1,05$ para o mesmo sistema estudado.

Na tentativa de simplificar a resolução do sistema de transporte, equações (5.4.5) e (5.4.6) foi adotado o valor da unidade ($\tau = 1$) para o coeficiente de tortuosidade. Para utilizar esta hipótese simplificatória foram seguidos alguns critérios de avaliação:

- Como dito anteriormente as contribuições de transporte dos componentes no interior da microesfera são efeitos que não podem ser quantificados e são agrupados no fator de tortuosidade do catalisador.
- Como a reação segue um modelo de núcleo não reagido, formando no centro do catalisador uma região inativa a formação de ETBE, o fator de tortuosidade será minimizado com a diminuição da área ativa disponível para a reação principal.

A tabela 5.5.1 mostra um teste de consistência para o coeficiente de tortuosidade e apresenta valores de z_c (raio do núcleo não reagido) e η (fator de tortuosidade) para $\tau = 1$. Para as condições de menor concentração de etanol e maior de isobuteno, onde em tais condições os efeitos de transportes são mais acentuados para o etanol, foi verificado a variação do comportamento do fator de efetividade para um aumento de 10, 30 e 50% (1.1, 1.3 e 1.5 respectivamente) no valor do coeficiente de tortuosidade. Observando a tabela 5.5.1, que apresenta dos valores de z_c (raio do núcleo não reagido) e η (fator de tortuosidade) para $\tau = 1$, comparados com os valores obtidos para variações no

fator de tortuosidade e mostrando também os desvios percentuais do fator de efetividade em relação aos calculados para $\tau = 1$, os resultados mostraram que as variações nos valores do fator de tortuosidade não afetaram significativamente o cálculo do fator de efetividade, significando que o perfil de velocidade dentro da partícula se ajusta aos valores dos coeficientes de tortuosidade especificados que é confirmado visto que os valores de z_c não apresentaram grandes variações, na mesma tabela observamos que para uma fração molar de 0,279 de etanol o fator de efetividade apresenta um desvio de 3,88% para um aumento de 50% no fator de tortuosidade.

Tabela 5.5.1: teste de consistência para o coeficiente de tortuosidade

X_{ETOH}	$Z_c(\tau=1)$	$\eta(\tau=1)$	$Z_c(\tau=1,1)$	Desvio $\eta(\tau=1,1)$	$\eta(\%)$	$Z_c(\tau=1,3)$	η $(\tau=1,3)$	Desvio $\eta(\%)$	$Z_c(\tau=1,5)$	η $(\tau=1,5)$	Desvio $\eta(\%)$
0,279	0,235	0,412	0,235	0,420	1,942	0,237	0,400	2,913	0,238	0,396	3,88:
0,135	0,243	0,573	0,245	0,563	1,745	0,248	0,545	4,887	0,250	0,516	9,93:
0,202	0,243	0,417	0,244	0,407	2,398	0,247	0,390	6,475	0,246	0,401	3,83:
0,114	0,256	0,707	0,255	0,691	2,263	0,258	0,680	3,819	0,261	0,674	4,66:
0,088	0,261	0,697	0,260	0,674	3,300	0,261	0,685	1,722	0,263	0,662	5,02:
0,068	0,266	0,572	0,263	0,594	3,846	0,264	0,546	4,545	0,264	0,581	1,57:
0,038	0,268	0,418	0,267	0,418	0,000	0,268	0,403	3,589	0,269	0,381	8,85:
0,022	0,268	0,158	0,258	0,153	3,165	0,269	0,151	4,430	0,269	0,148	6,51:

5.6 Modelo cinético da Taxa de Reação Intrínseca

O modelo cinético desenvolvido por Rehfinger e Hofmann,1992, e aplicado com sucesso por Sudmacher e Hofmann,1995, para dados experimentais obtidos por Francoise e Tryton,1991, no estudo cinético da síntese do ETBE.

$$r_i = c_L k \left(\frac{a_{IB}}{a_{ETOH}} - \frac{1}{K_A} \frac{a_{ETBE}}{a_{ETOH}^2} \right) \quad \text{onde} \quad c_L = \frac{1-\varepsilon}{1+S} q \cdot \rho \quad (5.3.6)$$

o valor da constante de velocidade k, obtido por Sundmacher e Hofmann,1995 para uma temperatura de 70°C foi igual a 0.052 mol/s.eq. Para os experimentos realizados, que seguiram a uma temperatura constante de 60°C, a equação de Arrhenius nos auxiliou para a avaliação da constante de atividade para esta temperatura, ou seja:

$$k(60^\circ C) = k(70^\circ C) \exp \left(-\frac{E}{R} \left(\frac{1}{333.15K} - \frac{1}{343.15K} \right) \right) \quad (5.6.1)$$

$$k(60^\circ C) = 0,04676 \text{ mol/s.eq}$$

*E = Energia de Ativação = 85,4 kJ/mol (Fité et alli, 1994).

R = Const. dos Gases = 8,314 J/mol.K

A solução das equações (5.4.5) e (5.4.6) resulta em um perfil de atividade cujos resultados de simulação são apresentados no capítulo a seguir e, como consequência um perfil de velocidade de reação dentro da partícula de catalisador.

O fator de efetividade (η) que mostra a relação entre a velocidade intrínseca (r_L) e a velocidade efetiva (r_{eff}) de reação e a é obtido pela integração do perfil formado de velocidade no interior da partícula de catalisador.

$$\eta = 3 \int_{z_c}^1 \left(\frac{r_{eff}}{r_L} \right) \delta^2 d\delta, \quad \delta \equiv \frac{z}{d_p/2}, \quad z_c^* \equiv \frac{z_c}{d_p/2} \quad (5.6.2)$$

onde: η = fator de efetividade

z_c = raio do núcleo não reagido [m]

z_c^* = raio adimensional do núcleo não reagido

δ = posição radial adimensional

r_{eff} = velocidade efetiva, obtida pela integração do perfil de atividade formado no interior da partícula de catalisador

r_L = velocidade intrínseca que é aquela que seria observado se não fosse diminuída pela difusão no poro

5.7- Métodos Numéricos

A avaliação dos efeitos de transporte de massa na síntese de ETBE teve como passo principal o cálculo do perfil de atividade dos reagentes (ETOH e IB) dentro da partícula de catalisador, a partir da solução das equações do modelo de difusão (5.4.5) e (5.4.6).

O software MATLAB apresentou-se como uma opção eficaz para a resolução do sistema, onde através de suas ferramentas matemáticas foi possível realizar os cálculos e estimativas das diversas etapas do trabalho. A princípio, para se determinar o perfil de atividade no interior da partícula usou-se a TOOLBOX do MATLAB “ode45” que refere-se ao método RUNGE-KUTTA 4º ordem para resoluções de sistemas de equações diferenciais ordinárias.

Para a resolução do sistema de equações do modelo em estudo (equação 5.3.5 e 5.3.6) pelo método RUNGE-KUTTA se fez necessário estabelecer as seguintes condições iniciais:

$$\begin{aligned} \text{Em } z = z_c &\rightarrow da_{\text{ETOH}} / dz = 0 \\ &\rightarrow a_{\text{ETOH}} = \text{valor arbitrário} \\ &\rightarrow a_{\text{IB}} = \text{valor arbitrário} \end{aligned}$$

O programa “ode45” resolve o sistema de equação gerando como saída um perfil de atividade do ETOH e do IB no interior da partícula.

Acoplado ao programa “ode45”, utiliza-se o “leastsq” que estima os valores arbitrários (z_c , a_{ETOH} , a_{IB}), comparando os valores de a_{ETOH} , a_{IB} calculados na superfície da partícula (em $z = dp/2$) com os valores experimentais destas atividades.

O programa “leastsq” utiliza o método Levenberg-Marquadt para minimização das funções objetivo de comparação das atividades descritas acima.

A Figura 5.7.1 descreve o fluxograma das etapas do programa em MATLAB estruturados em quatro arquivos distintos apresentados na forma de blocos para a resolução das equações apresentadas.

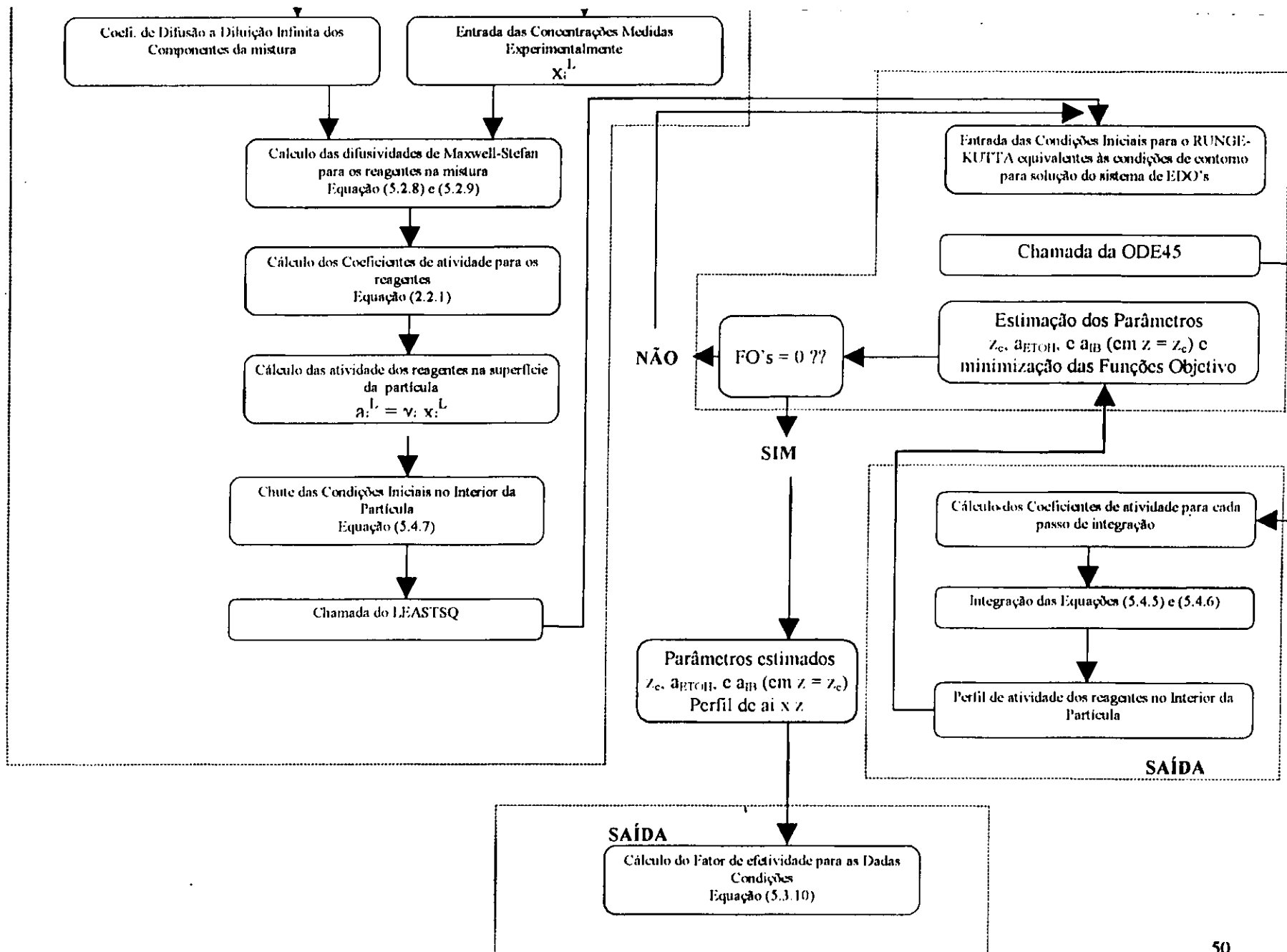


Figura 5.7.1 - FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DO PROGRAMA EM MATLAB PARA A RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA

6- APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

6.1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

6.1.1 Acidez do Catalisador Usado

As Tabelas 6.1.1- são apresentados os valores de acidez médios para diferentes diâmetros de partícula de catalisador. Os resultados mostram que não foi verificado variação acentuada na acidez em função do diâmetro das partículas. Dessa forma o catalisador tipo resina sulfônica da Rohm e Haas, em média apresenta $4,8 \cdot 10^{-3}$ eq H^+ /g cat. Como acidez de Brousted que corresponde ao valor apresentado pelo fabricante. (Kunin et alli, 1962).

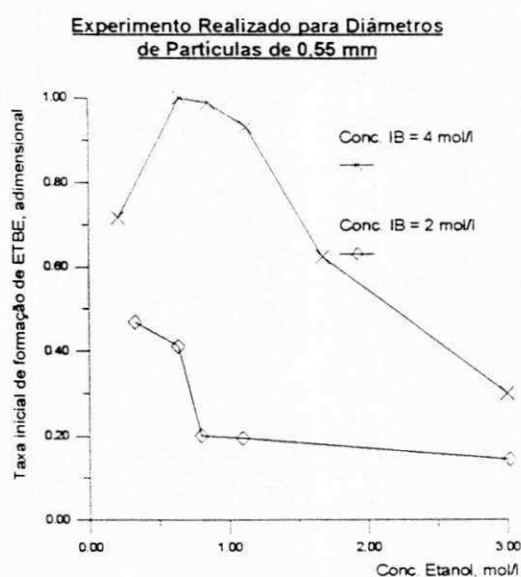
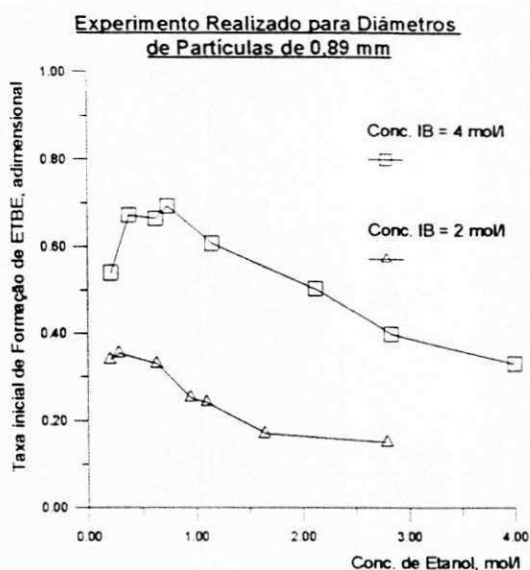
Diâmetro Médio (mm)	V_{NaOH} (ml)	$M_{cat.}$ (g)	Ac.(eq/g)
0.89	43.53	0.9106	$4.79 \cdot 10^{-3}$
0.77	44.40	0.9230	$4.81 \cdot 10^{-3}$
0.65	44.50	0.9160	$4.81 \cdot 10^{-3}$
Média			$4.80 \cdot 10^{-3}$

Tabela 6.1.1.-Acidez do catalisador para diâmetros médios de 0.89mm

6.1.2 Taxa de Formação Inicial dos Produtos.

As Figuras 6.1.2.1a e 6.1.2.1b apresentam os resultados experimentais da taxa inicial de formação de ETBE em função da concentração de etanol para duas concentrações distintas de isobuteno (2 e 4 mol/l), para partículas com diâmetro médio de 0,55 e 0,89 mm. Nestes gráficos observa-se uma região crítica de concentração de etanol onde ocorre um sensível aumento da taxa de reação com a diminuição da concentração do álcool. Esta região crítica é mais visível nas curvas de menor concentração de isobuteno (2 mol/l).

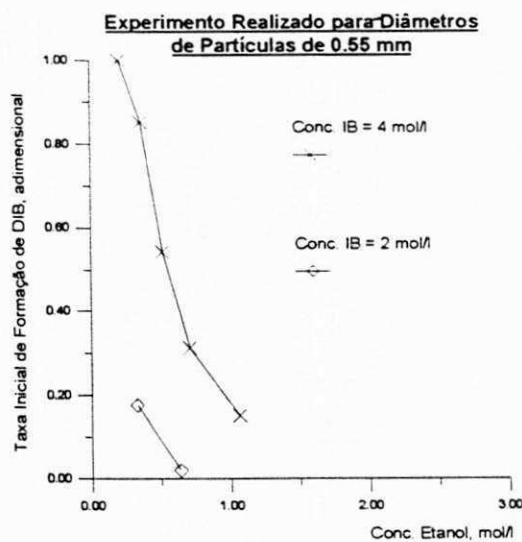
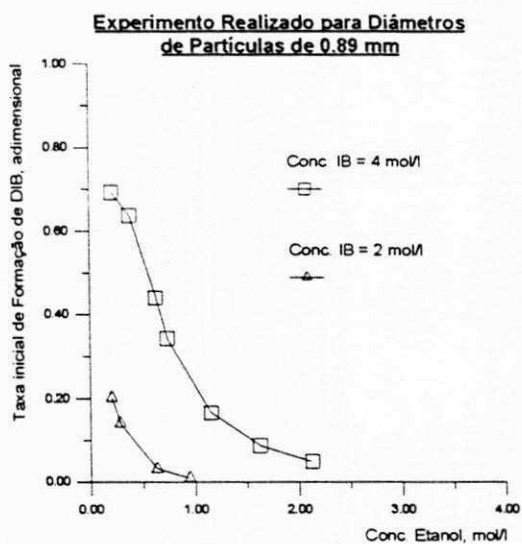
Nas condições avaliadas, principalmente em altas concentrações de isobuteno (4 mol/l) o diâmetro da partícula exerce efeito significativo na taxa de formação do ETBE, ou seja, nas partículas maiores (0,89mm) a taxa de reação do éter é menor, significando uma presença de efeitos de transporte de massa intrapartículas de catalisador. A partir das Figuras 6.1.2.1a e 6.1.2.1b , observa-se ainda que o aumento da concentração de isobuteno leva ao aumento da taxa de formação de ETBE.



(a)

(b)

Figura 6.1.2.1 - Efeito da concentração de etanol sobre a taxa inicial de formação de ETBE, para concentrações de isobuteno (IB) de 2 ou 4 mol/l e diâmetros de partículas de 0,89 ou 0,55 mm. $T = 60^{\circ}\text{C}$, $P = 25$ bar e 0,1% em massa de catalisador. Amberlyst 15 (Rohm & Haas)



(a)

(b)

Figura 6.1.2.2 - Efeito da concentração de etanol sobre a taxa inicial de formação de diisobuteno (DIB), para concentrações de isobuteno (IB) de 2 ou 4 mol/l e diâmetros de partículas de 0,89 ou 0,55 mm. $T = 60^{\circ}\text{C}$, $P = 25$ bar e 0,1% em massa de catalisador. Amberlyst 15 (Rohm & Haas)

Os Gráficos 6.1.2.2a e 6.1.2.2b apresentam a taxa inicial de formação de diisobuteno (DIB) em função da concentração de etanol para diferentes concentrações de isobuteno e diâmetro de partícula. Nestes gráficos observa-se que a formação de DIB aumenta com a diminuição da concentração de etanol. O início da formação de DIB coincide justamente com a região de concentração crítica de etanol descrita anteriormente.

6.1.3 - Cálculo das Taxas de Velocidade Iniciais Experimentais

Os valores das velocidades iniciais experimentais foram avaliadas para cada experimento realizado usando o ajuste dos pontos obtidos para a formação do ETBE. A título de ilustração, na Figura 6.1.3.1 é mostrado um dos testes experimentais realizado a 4 mol/l de isobuteno com catalisadores de 0.89 mm de diâmetro e concentração inicial de etanol de 1,15 mol/l e de acordo com o gráfico mostrado a medida que as concentrações de ISOBUTENO e ETOH diminui, aumenta a conc. de ETBE.

A inclinação da reta dos pontos experimentais para o ETBE resulta em valores da relação $\Delta x/\Delta t$ (variação da fração mássica de ETBE com o tempo).

A taxa de formação experimental é dada pela equação:

$$r_{\text{exp}} = \frac{\Delta x}{\Delta t} \frac{1000 \cdot g_t}{g_{\text{cat}} \cdot \text{eq} \cdot \text{PM} \cdot 100} \quad (6.3.1)$$

onde: r_{eff} = taxa de reação de ETBE [mmol/eq.s]

$\Delta x/\Delta t$ = variação da fração mássica de ETBE com o tempo [1/s]

g_t = massa reacional total [g]

g_{cat} = massa de catalisador usada no experimento [g]

eq = equivalente ácido do catalisador [eqH⁺/g]

PM = peso molecular do ETBE [g/mol]

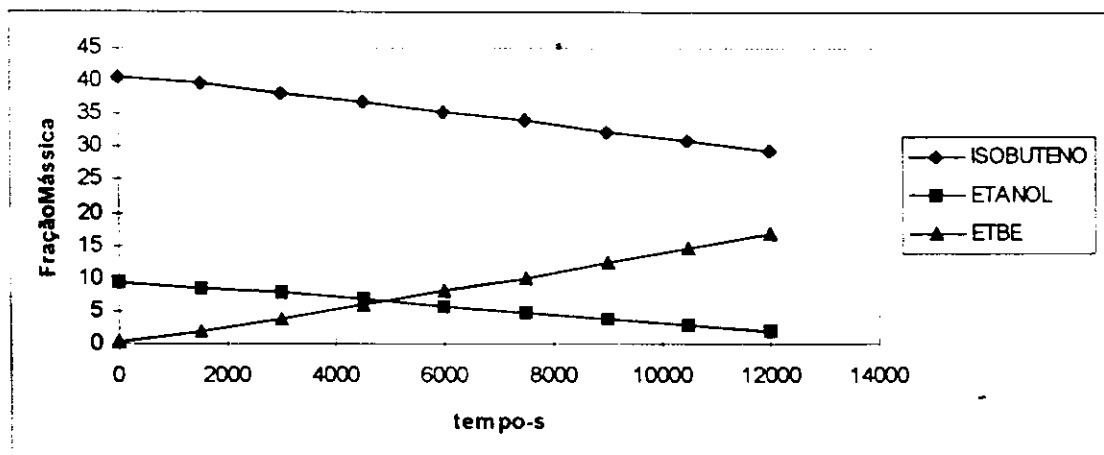


Figura 6.1.3.1- teste experimental realizado a 4 mol/l de isobuteno com catalisadores de 0.89 e concentração inicial de etanol de 1,15 mol/l.

6.2 RESULTADOS DE SIMULAÇÃO

6.2.1 Perfis de Atividade

As Figuras apresentadas no Apêndice B, mostram os perfis simulados de atividade dentro da partícula de catalisador para as condições de concentração de isobuteno de 2 mol/l e diâmetro de partícula de 0,89 mm. Para todas as condições é observado que ao longo do raio da partícula atividade do isobuteno não apresenta grandes variações, dois fatores contribuem para esse

comportamento: o fato da concentração de isobuteno se apresentar em excesso e haver pouca contribuição dos efeitos difusivos para este componente.

Com relação ao etanol, é observado uma considerável aumento da atividade ao longo do raio da partícula onde apresenta a formação de um mínimo de atividade na posição de fronteira do núcleo não reagido (z_c), nessa posição encontramos que $da/dz = 0$.

6.2.2- Fator de Efetividade

As tabelas 6.2.2.1 a 6.2.2.4 mostram os resultados das simulações para o cálculo da taxa inicial efetiva de reação, taxa intrínseca, fator de efetividade, raio crítico e taxa efetiva experimental em função da concentração de etanol para diferentes condições concentrações de IB e de diâmetro de partícula.

As Figuras 6.2.2.1 a 6.2.2.4 mostram a comparação das velocidades iniciais de formação de ETBE medidas experimentalmente (r_{exp}) com as velocidades iniciais calculadas a partir do modelo de difusão intrapartícula, Os resultados das Tabelas e das Figuras mostram uma boa concordância entre os dados experimentais e os calculados para a taxa inicial de formação de ETBE em todas as condições estudadas.

Observa-se que o fator de efetividade sofre uma sensível influência da variação da concentração de etanol. O raio do núcleo não reagido aumenta com a diminuição da concentração do etanol.

Exp a	X_{EtOH} (mol/mol)	r_{eff} (mmol/l)	r_L (mmol/l)	η	Z_c (mm)	r_{exp} (mmol/l)
1	0.3417	14.80	13.96	1.060	0.3507	14.01
2	0.2661	16.82	20.43	0.823	0.4021	16.89
3	0.1910	19.27	24.14	0.670	0.4018	21.34
4	0.1051	24.18	45.97	0.526	0.4245	25.73
5	0.0758	28.95	57.75	0.501	0.4312	29.33
6	0.0500	28.17	63.02	0.447	0.4333	28.15
7	0.0265	25.90	76.11	0.3403	0.4390	28.44

Tabela 6.2.2.1 - Resultados das simulações para o cálculo da taxa efetiva de síntese do ETBE (r_{eff}), taxa intrínseca (r_L) fator de efetividade (η), raio crítico (z_c) e a taxa efetiva experimental (r_{exp}) em função da fração molar de etanol para 4 mol/l de isobuteno com catalisadores de 0.89 mm de diâmetro, T = 60°C, P = 25 bar

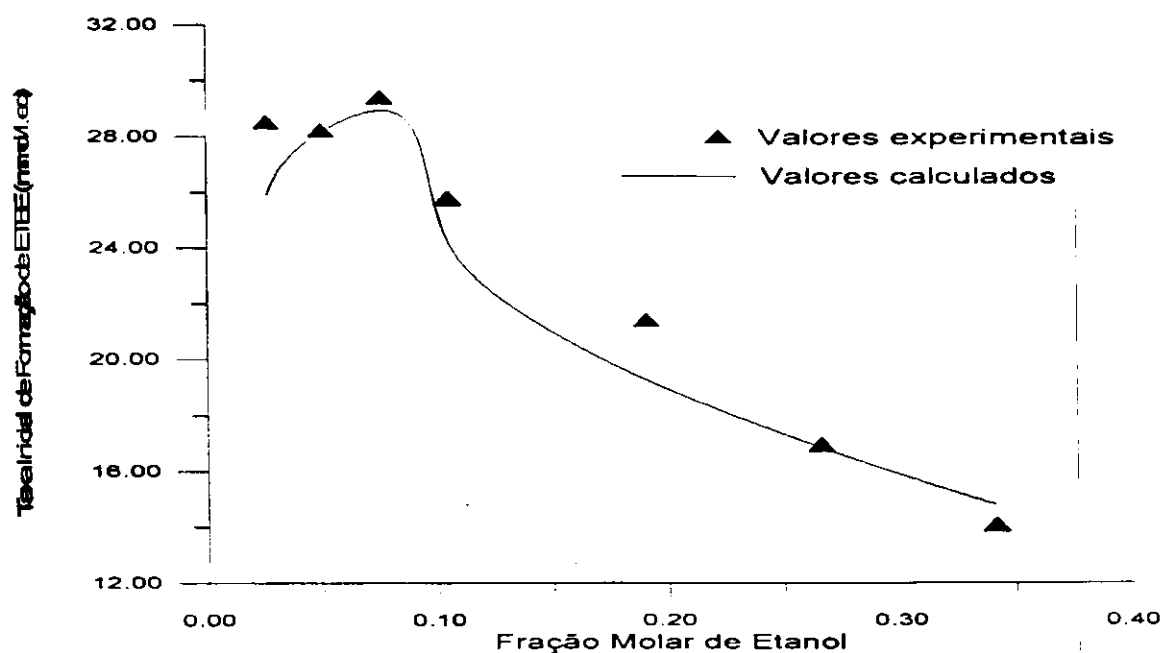


Figura 6.2.2.1: Velocidade inicial de síntese de ETBE calculada pelo modelo deste trabalho e medida experimentalmente para 4 mol/l de isobuteno com catalisadores de 0.89 mm de diâmetro, T = 60°C, P = 25 bar.

Exp b	X_{EtOH} (mol/mol)	r_{eff} (mmol/l)	r_L (mmol/l)	η	Z_c (mm)	r_{exp} (mmol/l)
1	0.261	6.67	21.66	0.308	0.1036	6.41
2	0.109	9.95	29.25	0.3404	0.4140	10.26
3	0.095	11.88	29.92	0.397	0.4172	10.71
4	0.065	13.98	31.12	0.450	0.4240	13.94
5	0.0298	14.34	38.30	0.374	0.4339	14.99

Tabela 6.2.2.2 - Resultados das simulações para o cálculo da taxa efetiva de síntese do ETBE (r_{eff}), taxa intrínseca (r_L) fator de efetividade (η), raio crítico (z_c) e a taxa efetiva experimental (r_{exp}) em função da fração molar de etanol para 2 mol/l de isobuteno com catalisadores de 0.89 mm de diâmetro, $T = 60^\circ\text{C}$, $P = 25$ bar

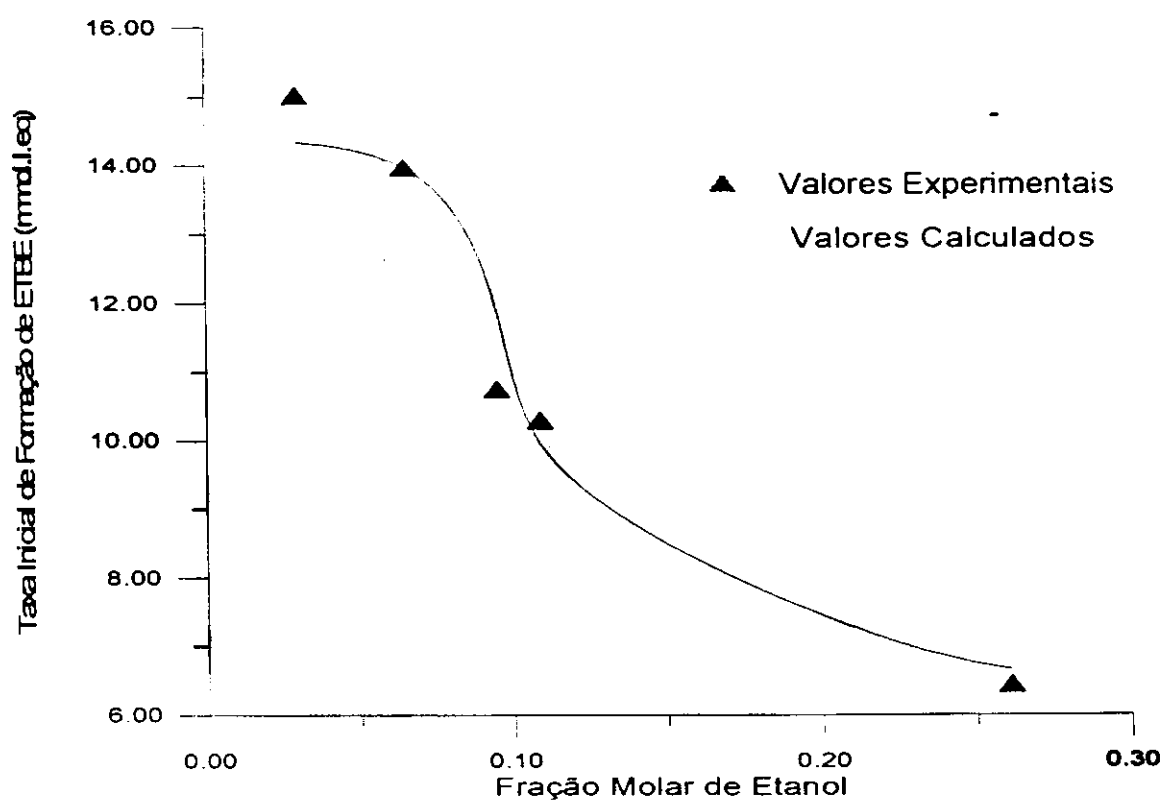


Figura 6.2.2.2: Velocidade inicial de síntese de ETBE calculada pelo modelo deste trabalho e medida experimentalmente para 2 mol/l de isobuteno com catalisadores de 0.89 mm de diâmetro, $T = 60^\circ\text{C}$, $P = 25$ bar..

Exp c	X_{EtOH} (mol/mol)	r_{eff} (mmol/l)	r_L (mmol/l)	η	Z_c (mm)	r_{exp} (mmol/l)
1	0.279	11.09	26.901	0.412	0.2348	11.26
2	0.202	16.75	40.71	0.417	0.2430	17.08
3	0.135	23.32	40.711	0.573	0.2434	23.03
4	0.114	33.2	46.91	0.707	0.2562	34.99
5	0.088	36.65	53.03	0.691	0.2605	37.13
6	0.068	37.70	65.93	0.572	0.2660	37.56
7	0.038	41.26	98.53	0.418	0.2675	42.40
8	0.022	27.20	171.8	0.158	0.2680	26.93

Tabela 6.2.2.3 - Resultados das simulações para o cálculo da taxa efetiva de síntese do ETBE (r_{eff}), taxa intrínseca (r_L), fator de efetividade (η), raio crítico (z_c) e a taxa efetiva experimental (r_{exp}) em função da fração molar de etanol para 4 mol/l de isobuteno com catalisadores de 0.55 mm de diâmetro, T = 60°C, P = 25 bar

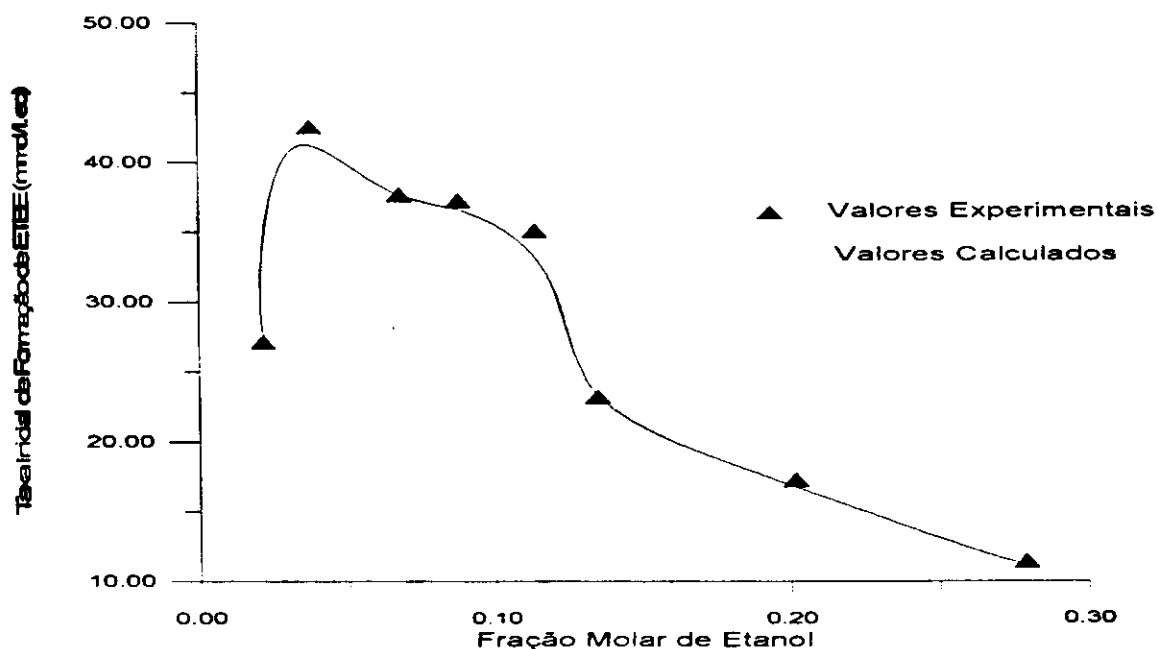


Figura 6.2.2.3: Velocidade inicial de síntese de ETBE calculada pelo modelo deste trabalho e medida experimentalmente para 4 mol/l de isobuteno com catalisadores de 0.55 mm de diâmetro, T = 60°C, P = 25 bar.

Exp d	X_{EtOH} (mol/mol)	r_{eff} (mmol/l)	r_L (mmol/l)	η	Z_c (mm)	r_{exp} (mmol/l)
1	0.243	6.26	15.84	0.39	0.2336	6.10
2	0.110	8.25	30.13	0.274	0.2491	8.27
3	0.082	8.56	31.09	0.275	0.2492	8.52
4	0.066	17.26	30.2	0.571	0.2492	17.43
5	0.034	19.91	35.9	0.554	0.2515	19.86

Tabela 6.2.2.4 - Resultados das simulações para o cálculo da taxa efetiva de síntese do ETBE (r_{eff}), taxa intrínseca (r_L) fator de efetividade (η), raio crítico (z_c) e a taxa efetiva experimental (r_{exp}) em função da fração molar de etanol para 2 mol/l de isobuteno com catalisadores de 0.55 mm de diâmetro, $T = 60^\circ\text{C}$, $P = 25$ bar

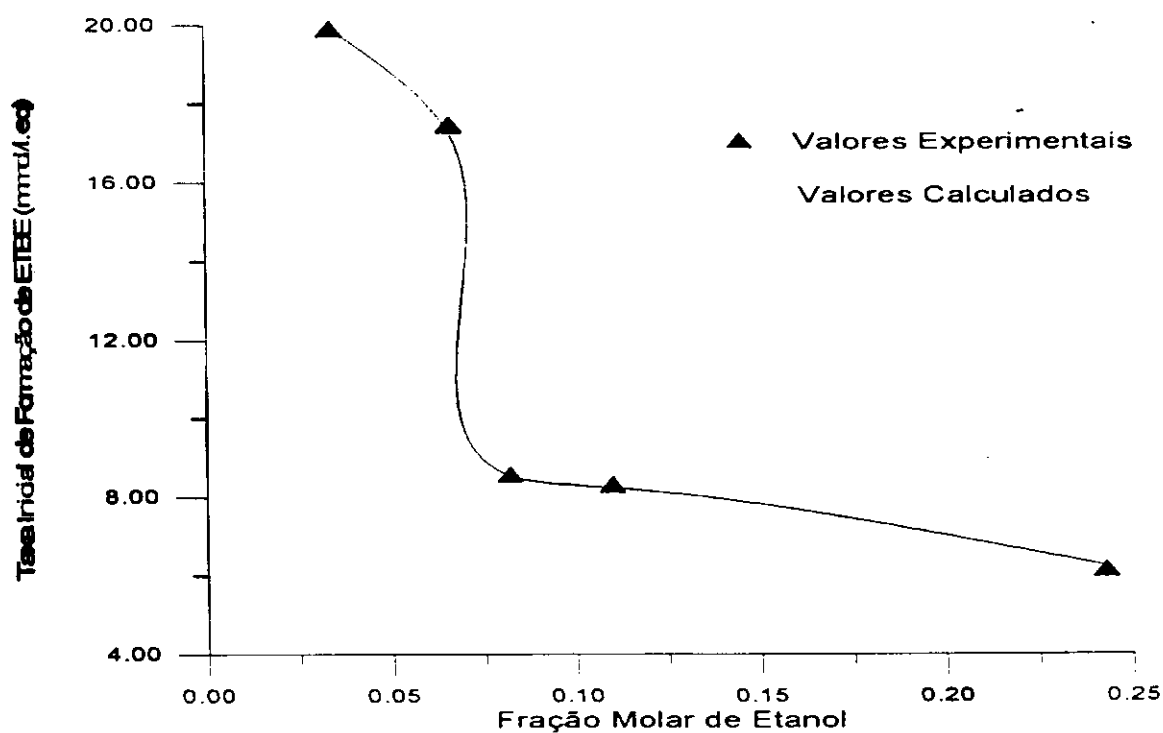


Figura 6.2.2.4: Velocidade inicial de síntese de ETBE calculada pelo modelo deste trabalho e medida experimentalmente para 2 mol/l de isobuteno com catalisadores de 0.55 mm de diâmetro, $T = 60^\circ\text{C}$, $P = 25$ bar..

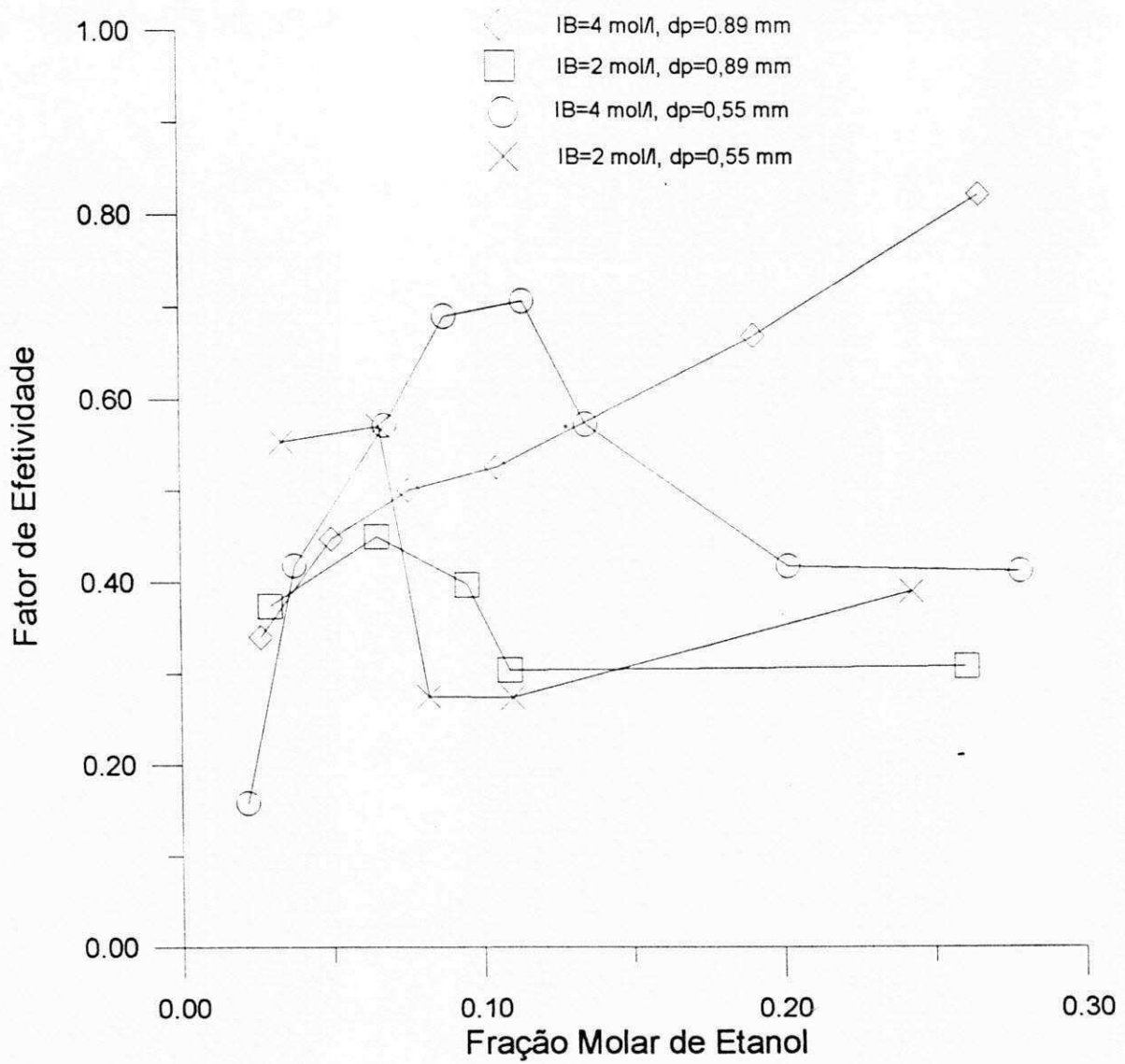


Figura 6.2.2.5 Resultados calculados para o fator de efetividade em função da fração molar de etanol

7 - DISCUSSÕES

Como visto no capítulo 2, Rehfinger e Hoffmann (1992), usaram as isotermas de adsorção de Langmuir para descrever o comportamento de adsorção dos componentes da mistura reacional catalisada por resina de troca iônica, na síntese do MTBE segundo o mecanismo Langmuir-Hinshelwood-Hougem-Watson (LHHW), onde o álcool e o isobuteno são adsorvidos na resina em sítios diferentes, formando o éter adsorvido. Estudando a mesma reação, Ancillotti (1976) propôs um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougem-Watson-Eley Riedel (LHHW-ER), no qual o álcool é adsorvido preferencialmente nos sítios ativos devido à sua elevada polaridade, reagindo com o isobuteno em fase líquida. Sabe-se que este mecanismo é mais lento do que o anterior.

Os resultados apresentados, mostraram um aumento significativo da taxa de reação com a diminuição da concentração de etanol. Estes resultados podem ser explicados por uma mudança de mecanismo. Nas concentrações mais elevadas de etanol, este composto se adsorve preferencialmente sobre os sítios ativos, indicando um provável mecanismo do tipo Eley-Riedel, com o isobuteno reagindo em fase líquida, tornando a taxa de reação lenta.

Em baixas concentrações do álcool, ele não ocupa todos os sítios ativos, permitindo a adsorção do isobuteno e indicando um provável mecanismo do

tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, com taxa de reação mais rápida. Este mecanismo está de acordo com os resultados obtidos por Sundmacher(1995), para síntese de ETBE com efeitos difusivos intrapartícula.

A formação de diisobuteno mostrada nos gráficos 6.1.2.2a e 6.1.2.2b indica uma baixa concentração de etanol no interior da partícula de catalisador. Na condição anterior, todo o isobuteno reagia com o etanol. Nesta nova situação, com excesso de isobuteno, há formação simultânea de diisobuteno e de ETBE.

A partir dos Gráficos 6.1.2.1a e 6.1.2.1b, foi observado que as partículas maiores apresentam menor taxa global de reação devido à resistência a transferência de massa dos reagentes e produtos no interior da partícula. Estudando os efeitos difusivos na síntese de MTBE, Rehfinger e Hoffmann (1992b) observaram resultados semelhantes.

Os resultados apresentados nas tabelas e figuras 6.2.2.1 a 6.2.2.4 mostram uma concordância entre a taxa efetiva calculada e a taxa experimental. Estes resultados estão de acordo com o modelo proposto por Sundmacher et alli, 1995, para a síntese de ETBE. A taxa intrínseca de reação, sem efeitos difusivos, aumenta continuamente com a diminuição da concentração de etanol. Já a taxa efetiva, sujeita a efeitos difusivos, sofre a influência de dois efeitos opostos: De um lado a diminuição da concentração de ETOH contribui para o aumento dos efeitos difusivos, a maior dificuldade de difusão do ETOH para baixas concentrações pode ser observada através das figuras 5.3.2 e 5.3.3 que é

verificado que com a diminuição da concentração de etanol o coeficiente de difusão individual na mistura para o etanol (D_{ETOH}) diminui consideravelmente. Por outro lado, na medida que diminui a concentração do etanol, o núcleo não-reativo aumenta, diminuindo a espessura da casca e por tanto diminuindo também a trajetória de difusão dos reagentes, tornando assim menos importante os efeitos difusivos e favorecendo os efeitos cinéticos.

Nas tabelas 6.2.2.1 a 6.2.2.4 e na Figura 6.2.2.5 observa-se como essas duas contribuições opostas afetam de maneira diferente o fator de efetividade conforme condições utilizadas. Na Tabela 6.2.2.1, que corresponde a curva para 4 mol/l de isobuteno com catalisadores de 0,89 mm de diâmetro na Figura 6.2.2.5, o fator de efetividade decresce consideravelmente com a diminuição da concentração de etanol ocorrendo a predominância dos efeitos difusivos.

Nas demais Tabelas, para altas concentrações de ETOH os dois efeitos se compensam verificando que com a diminuição da concentração de ETOH ocorre uma pequena variação no fator de efetividade que ocorre devido a compensação dos dois efeitos opostos. Observando ainda a Figura 6.2.2.5 para as outras curvas do fator de efetividade cujos valores são apresentados nas tabelas 6.2.2.2, 6.2.2.3 e 6.2.2.4, a partir de uma região de concentração de etanol, o fator de efetividade passa por um máximo devido ao predomínio do efeito do aumento do núcleo não reativo. Essa região coincide com a região a qual ocorre um aumento da velocidade de reação observada nas figuras 6.2.1a e 6.2.1b que indica uma provável mudança de mecanismo de reação tornando a

reação mais rápida evidenciando que os efeitos cinéticos para esta região são mais significativos que os efeitos de transporte.

8 - CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados os efeitos de transportes de massa na síntese do ETBE catalisado por resina sulfônica ácida, onde foi avaliado a influência das concentrações dos reagentes e do diâmetro da partícula de catalisador sobre a taxa de reação efetiva..

Para certas faixa de concentração de etanol ocorreu um aumento significativo da taxa de formação inicial de ETBE. Este aumento da taxa de reação pode ser justificado por uma provável mudança de mecanismo do tipo Eley-Riedel para Langmuir-Hinshelwood-Hougem-Watson, onde há adsorção simultânea de etanol e isobuteno.

O aparecimento de uma reação secundária em baixas concentrações de etanol, que corresponde a formação de diisobuteno, além de nos confirmar a real adsorção do isobuteno mostra que existe uma região central no catalisador que é inativa a formação do ETBE.

Os valores encontrados de taxa efetiva de reação mostram que existe uma forte contribuição dos efeitos de transporte de massa na reação de síntese de ETBE, visto que as velocidades de reação efetiva encontradas (r_{eff}) são

menores que as velocidades intrínsecas, ambas calculadas pelo modelo cinético.

O cálculo do perfil de atividade dentro da partícula mostra que a reação segue um modelo de núcleo não reagido, ou seja, inativo para a formação de ETBE e que a diminuição da concentração de etanol aumenta este núcleo identificando a presença de efeitos de transportes à este componente.

A metodologia desenvolvida para este trabalho apresenta-se como uma excelente alternativa para o desenvolvimento de modelos de difusão intrapartícula que poderão ser coligados com modelos cinéticos e usados com grande eficiência para simulação de reatores industriais de eterificação catalisados por catalisadores macroporosos.

9. SUGESTÕES

No processo industrial de eterificação de olefinas partindo de reatores heterogêneos, a reação se processa em regime contínuo. Apesar deste trabalho resultar em dados com uma excelente reprodução experimental, sugerimos usar, no lugar de um reator tipo batelada, um reator tubular contínuo para a verificação e comparação dos valores obtidos.

Estudar o cálculo do fator de efetividade em diferentes condições operacionais, como é o caso de diferentes concentrações de isobuteno e o estudo de uma faixa maior para os diâmetros de partículas, podendo utilizar a metodologia aqui desenvolvida.

Modelar sob forma de uma equação empírica, os valores dos fatores de efetividade, usando para isso a ajuda dos mais diversos métodos numéricos como é o caso do próprio “Métodos dos Mínimos Quadrados” que foi usado com sucesso neste trabalho.

Utilizar um modelo mais arrojado que contemple em um modelo não isotérmico para a cinética e a mudança de mecanismo da reação a baixas concentrações de etanol.

Poderá ser usado um modelo matemático na forma de uma equação empírica do fator de efetividade poderá ser usado juntamente com um modelo cinético para a simulação de reatores industriais, visto que, os mais modernos simuladores não dispõem de modelos de transporte de massa para a simulação de reatores heterogêneos usando catalisadores macroporosos em fase líquida.

10 -REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANCILLOTTI, F., ET ALLI. Ion Exchange Resin Catalyzed Addition of Alcohols to Olefins, *Journal of Catalysis*, 46 (1977) 49-57
- ANCILLOTTI, F., ET ALLI. Mechanisms in the Reaction Between Olefins and Alcohols Catalyzed by Ion Exchange Resin, *Journal of Molecular Catalysis*, 4 (1978) 37-48
- FITÉ, C., VILLA, M., IBORRA, M., TEJERO, J., IZQUIERDO, J. F. e CUNIL, F., Kinetics of Liquid-Phase Sintesis of Etbe, *Ind. Chem. Eng. Research*, 33 (1994)581-591.
- FRANÇOISSE, O. E THYRION, F. C. Kinetics and Mechanism of Ethyl tert-Butyl Ether Liquid-phase Synthesis, *Chem. Eng. Processes*, 30 (1991) 141-149.
- FROMENT, G. T.- Model Discrimination and Parameters Estimation in Heterogeneous Catalysis, *AIChE Journal*, 21(6), 1041-57, 1975
- JAYADEOKAR, S. e SHARMA, M. M. Absortion of Isobutylene on Aqueous Ethanol ond Mixed Alcohols: Cation Exchange Resinas Catalyst, *Chemical Engineering Science*, 47 (1992) 3777-3784.
- KUNIN, R., MEITZNER, E. F., OLINE, J. A., FISHER, S. A. E FRISCH, N. Characterization of Amberlyst 15, *I&EC Product Research and Development*, 2 (1962)140-144.
- LIN-MIN TAU e DAVIS, B. Acid Catalized Formation of Ethyl Tertiary Butyl Ether, *Applied Catlysis*, 53, (1989) 263-271,
- LOVISI, H.; PICCOLI, R.; Influência Iônica do Catalisador no Cálculo dos Coeficientes de Atividade do Metanol: Eterificação de Isoamilenos em Resina Sulfônica, *Congresso Ibero Americano de Catálise*, 1995.

- MATOUQ, L. M. e GOTO, S., Kinetics of Liquid Phase Synthesis Of Methyl Tert-Butyl Ether From Tert-Buthylalcohol And Metanol Catalyzed By Ion Exchange Resin, *International Journal Of Chemical Kinetics*, 25 (1993) 825-831,.
- QUADRO, E. B., COSTA, J. L. R., PADILHA, J. F. e RANGEL, M. DO C., Estudo do Equilíbrio na Síntese do Metil Terc-Butil Éter. Congresso Ibero Americano de Catálise, 1996.
- QUADRO, E. B., L. R., PADILHA, J. F. e RANGEL, M. DO C., Influência da Razão Isobuteno/Etanol Sobre a Taxa de Reação de ETBE em Fase Líquida. Congresso Ibero Americano de Catálise, 1996.
- RABELO, C. R.K.; MONTEIRO, J. L. F. E BISCAIA, E. C. Jr. "Cinética e Modelagem do Reator da Reação de Síntese de MTBE". 8º Congresso Brasileiro de Catálise (1996) 763-768
- RANDRIAMAHEFA, S.; GALLO, R.; RAOULT, G.; e MULARD, P. Synthese de L'ether Methyl Ter-Amylique (Tame) em Catalyse Acide: Cinetiques Et Equilibres de la Methoxylation Du Methyl-2 Butene-2, *Journal of Molecular Catalysis*, 49 (1988)85-102.
- REHFINGER, H. e HOFFMANN U., Kinetics of Methyl Tertiary Butyl Ether Liquid Phase Synthesis Catalyzed by Ion Exchange Resin I-Intrinsic Rate Expression in Liquid Phase Activities, *Chemical Engineering Science*, 45 (1992a).1605-1617.
- REHFINGER, H. e HOFFMANN U., Kinetics of Methyl Tertiary Butyl Ether Liquid Phase Synthesis Catalyzed by Ion Exchange Resin II-Macropore Diffusion of Methanol as Rate-Control Step, *Chemical Engineering Science* 45 (1992b) 1619-1626.
- REHFINGER, H. e HOFFMANN U., Formation of Di-isobutene, Main By-Product of Methyl Tertiary Butyl Ether Synthesis Catalyzed by Ion Exchange Resin, *Chemical Engineering Technol* 13 (1990) 150-156.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. POLING, B. E.- "The Properties of Gases And Liquids", 4th Edition, Mcgraw Hill, New York, 1987.

SUBRAMANIAN, C. E BHATIA, S. "Liquid Phase Synthesis of Methyl tert-Butyl Ether Catalyzed by Ion Exchange Resin". The Canadian Journal of Chemical Engineering, 65 (1987) 613-620.

SUNDMACHER, K. e HOFFMANN U. Mass Transfer Effects on Kinetics of Nonideal Liquid Phase Ethyl Tert-Butyl Ether Formation. Chemical Eng. Technol 18, 269-277, 1995.

SUNDMACHER, K. e HOFFMANN U. Importance of Irreversible Thermodynamics for Liquid Phase Ion Exchange Catalysis: Experimental Verification for MTBE-Synthesis. Chemical Eng. Science 47, 2733-2738, 1992.

VILLA, M., IBORRA, M., TEJERO, J., IZQUIERDO, J. F. e CUNIL, F., Equilibrium Constants for Mtbe Liquid-Phase Synthesis, Journal of Chemical Engineering Data, 37, 339-343, 1992

VILLA, M., IBORRA, M., TEJERO, J., IZQUIERDO, J. F. e CUNIL, F., Equilibrium Constants for Mtbe and Etbeliquid-Phase Synthesis Using C4 Olefinic Cut, Ind. Chem. Eng. Research, 33 (1994)2830-2835.

ZHANG, T. E DATTA, R., "Ether from Ethanol. 4 Kinetics of the Liquid-Phase Synthesis of Two tert-Hexyl Ethyl Ethers". Ind. Eng. Chem. Res, 34 (1995) 2247-2257.

APÊNDICE A

CÁLCULO DOS COEFICIENTES DE DIFUSÃO BINÁRIA A DILUIÇÃO INFINITA PARA LÍQUIDOS

$$D_{ij}^o = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{(\phi M_j)^{\frac{1}{2}} T}{\eta_j V_i^{0.6}}$$

equação Wilke e Chang (Prausnitz et alli, 1987).

onde: D_{AB}^o - Coeficiente de difusão do soluto i a uma concentração muito baixa no solvente j (diluição infinita)

M_B - Peso molecular do solvente j

T - Temperatura absoluta

η_B - Viscosidade do Solvente j

V_A - Volume molar do soluto "i" a sua temperatura normal de bolha (a 1 atm)

ϕ - Fator de associação do solvente j ($\phi_{\text{etanol}} = 1,5$)

AB	ϕ	M_B	η_B	V_A (cm ³ /gmol)	$D_{AB}^o \cdot 10^4$ (cm ² /s)
ETOH-BUTENO 1	1	56.108	0.1207	60.848	1,1299
ETOH-CIS BUTENO	1	56.108	0.1192	60.848	1,3163
ETOH- TRAN BUTENO	1	56.108	0.1225	60.848	1.2808
ETOH-ISOBUTENO	1	56.108	0.1542	60.848	1.0175
ETOH-N BUTENO	1	58.124	0.1376	60.848	1.1606
ETOH-ISOBUTANO	1	58.124	0.1352	60.848	1.1812
ETOH - ETBE	1	102	0.1897	60.848	1.1152
BUTENO 1 - ETOH	1.5	46.069	0.6023	88.983	0.23016
BUTENO 1- CIS BUTENO	1	56.108	0.1192	88.983	1.048
BUTENO 1-TRAN BUTENO	1	56.108	0.1225	88.983	1.0196
BUTENO 1-ISOBUTENO	1	56.108	0.1542	88.983	0.81006
BUTENO 1-N BUTENO	1	58.124	0.1376	88.983	0.92395
BUTENO 1-ISOBUTANO	1	58.124	0.1352	88.983	0.94035
BUTENO 1 - ETBE	1	102	0.1897	88.983	0.88781
CIS-BUTENO-ETOH	1.5	46.069	0.6023	86.65	0.23067

CIS B-BUTENO1	1	56.108	0.1207	86.65	1.037
CIS B-TRANS -B	1	56.108	0.1225	86.65	1.021
CIS B - ISOBUTENO	1	56.108	0.1542	86.65	0.8118
CIS B N BUTANO	1	56.124	0.1376	86.65	0.91
CIS B - ISOBUTANO	1	58.124	0.1352	86.65	0.9424
CIS B - ETBE	1	102	0.1897	86.65	0.90208
TRANS B - ETOH	1.5	46.069	0.6023	88.205	0.23137
TRANS B - BUTENO 1	1	56.108	0.1207	88.205	1.04
TRANS B - CIS-B	1	56.108	0.1192	88.205	1.0534
TRANS B - ISOBUTENO	1	56.108	0.1542	88.205	0.8143
TRANS B - N- BUTANO	1	58.124	0.1376	88.205	0.9288
TRANS B - ISOBUTANO	1	58.124	0.1352	88.205	0.9453
TRANS B - ETBE	1	102	0.1897	88.205	0.89251
ISOBUTENO - ETOH	1.5	46.069	0.6023	88.594	0.23076
ISOBUTENO - BUTENO 1	1	56.108	0.1207	88.594	0.10376
ISOBUTENO - CIS - B	1	56.108	0.1192	88.594	1.0506
ISOBUTENO - TRANS	1	56.108	0.1225	88.594	1.0223
ISOBUTENO - N - BUTANO	1	58.124	0.1376	88.594	0.92638
ISOBUTENO - ISOBUTANO	1	58.124	0.1352	88.594	0.9428
ISOBUTENO - ETBE	1	102	0.1352	88.594	0.89015
N-BUTANO - ETOH	1.5	46.069	0.6023	94.819	0.2215
N-BUTANO - BUTANO 1	1	56.108	0.1207	94.819	0.9962
N-BUTANO - CIS -B	1	56.108	0.1192	94.819	1.008
N-BUTANO - TRANS B	1	56.108	0.1225	94.819	0.981
N-BUTANO - ISOBUTENO	1	56.108	0.1542	94.819	0.7797
N-BUTANO - ISOBUTANO	1	58.124	0.1352	94.819	0.9059
N-BUTANO - ETBE	1	102	0.1897	94.819	0.85461
ISOBUTANO - ETDA		46.069	0.6023	97.939	0.2173
ISOBUTANO - BUTENO 1	1	56.108	0.1207	97.939	0.97702
ISOBUTANO - CIS B	1	56.108	0.1192	97.939	0.9893
ISOBUTANO - TRANS B	1	56.108	0.1225	97.939	0.96267
ISOBUTANO - ISOBUTENO	1	56.108	0.1542	97.939	0.7647
ISOBUTANO - N BUTENO	1	58.124	0.1376	97.939	0.87229
ISOBUTANO - ETBE	1	102	0.1897	97.939	0.83817
ETBE - ETOH	1.5	46.069	0.6023	136.82	0.1777
ETBE - BUTENO 1	1	56.108	0.1207	136.82	0.7994
ETBE - CIS B	1	56.108	0.1192	136.82	0.8095
ETBE - TRANS B	1	56.108	0.1225	136.82	0.7877
ETBE - ISOBUTENO	1	56.108	0.1542	136.82	0.62576
ETBE - N BUTANO	1	56.124	0.1376	136.82	0.70136
ETBE - ISOBUTANO	1	58.124	0.1352	136.82	0.72642

APÊNDICE B

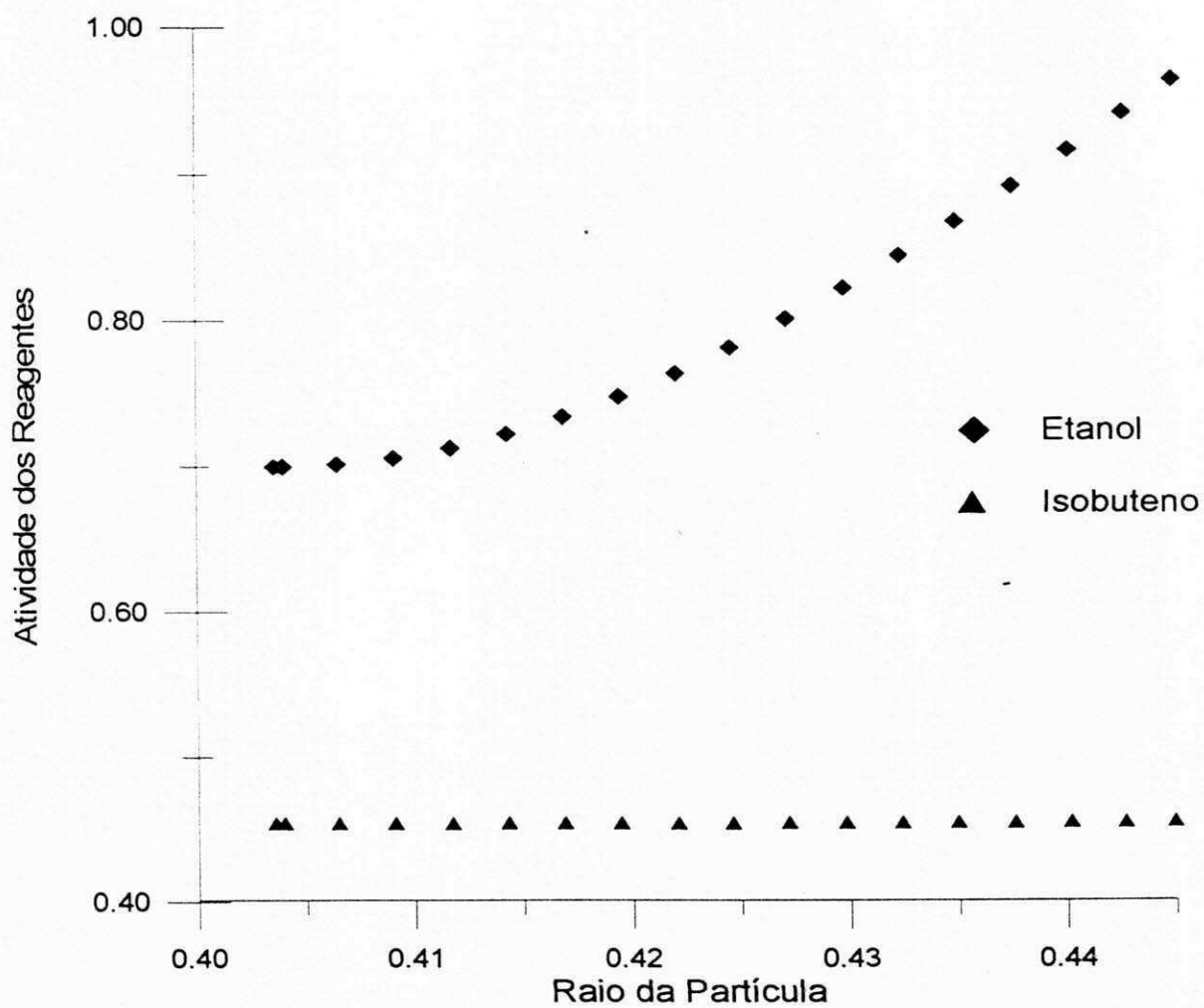


Figura B-1: Perfil de atividade no interior da partícula de catalisador de diâmetros de 0.89 mm para $X_{\text{ETOH}}^L=0,261$ e concentração constante de 2 mol/l de Isobuteno

APÊNDICE B

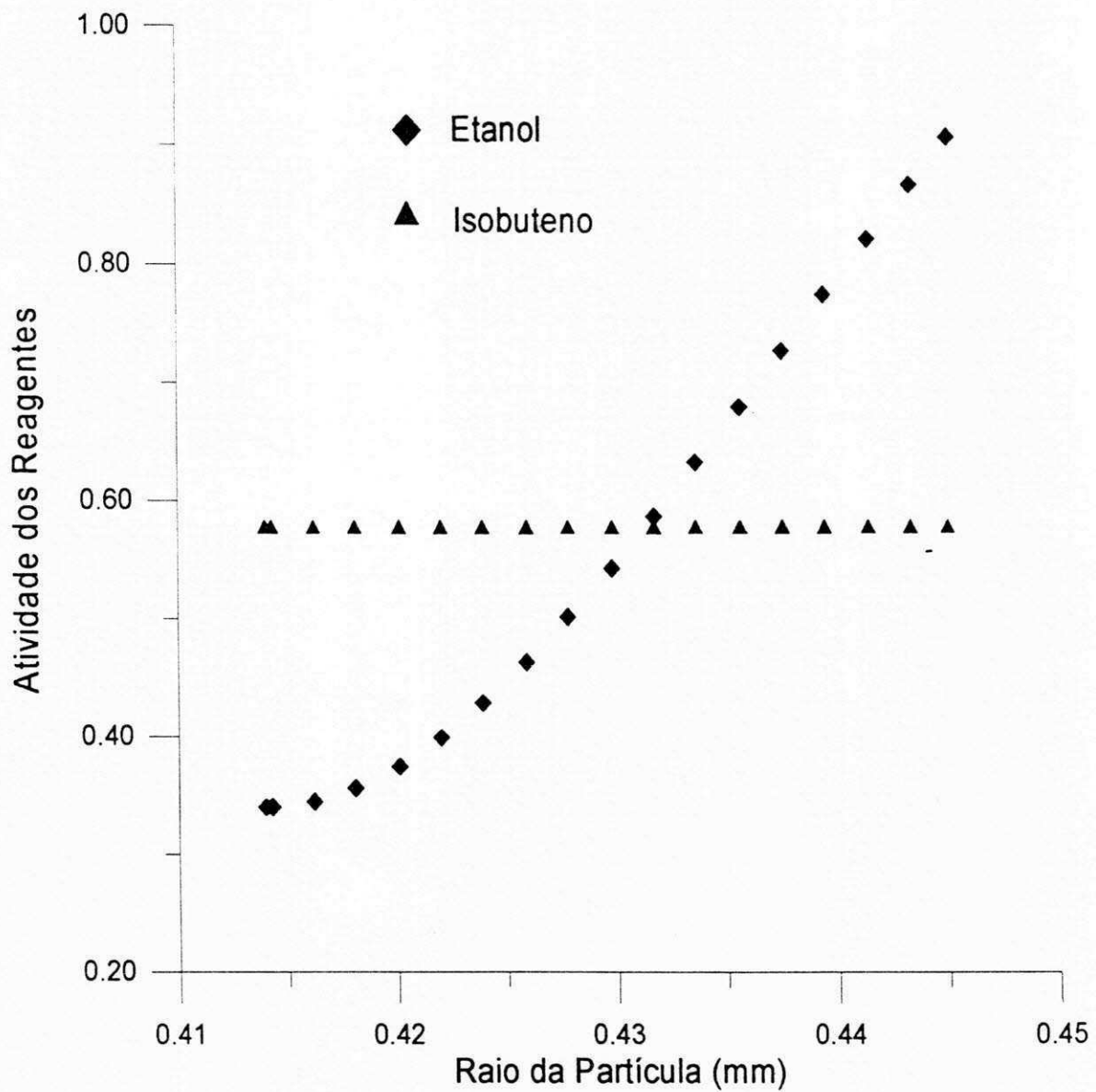


Figura B-2: Perfil de atividade no interior da partícula de catalisador de diâmetros de 0.89 mm para $X_{\text{ETOH}}^L = 0.109$ e concentração constante de 2 mol/l de Isobuteno

APÊNDICE B

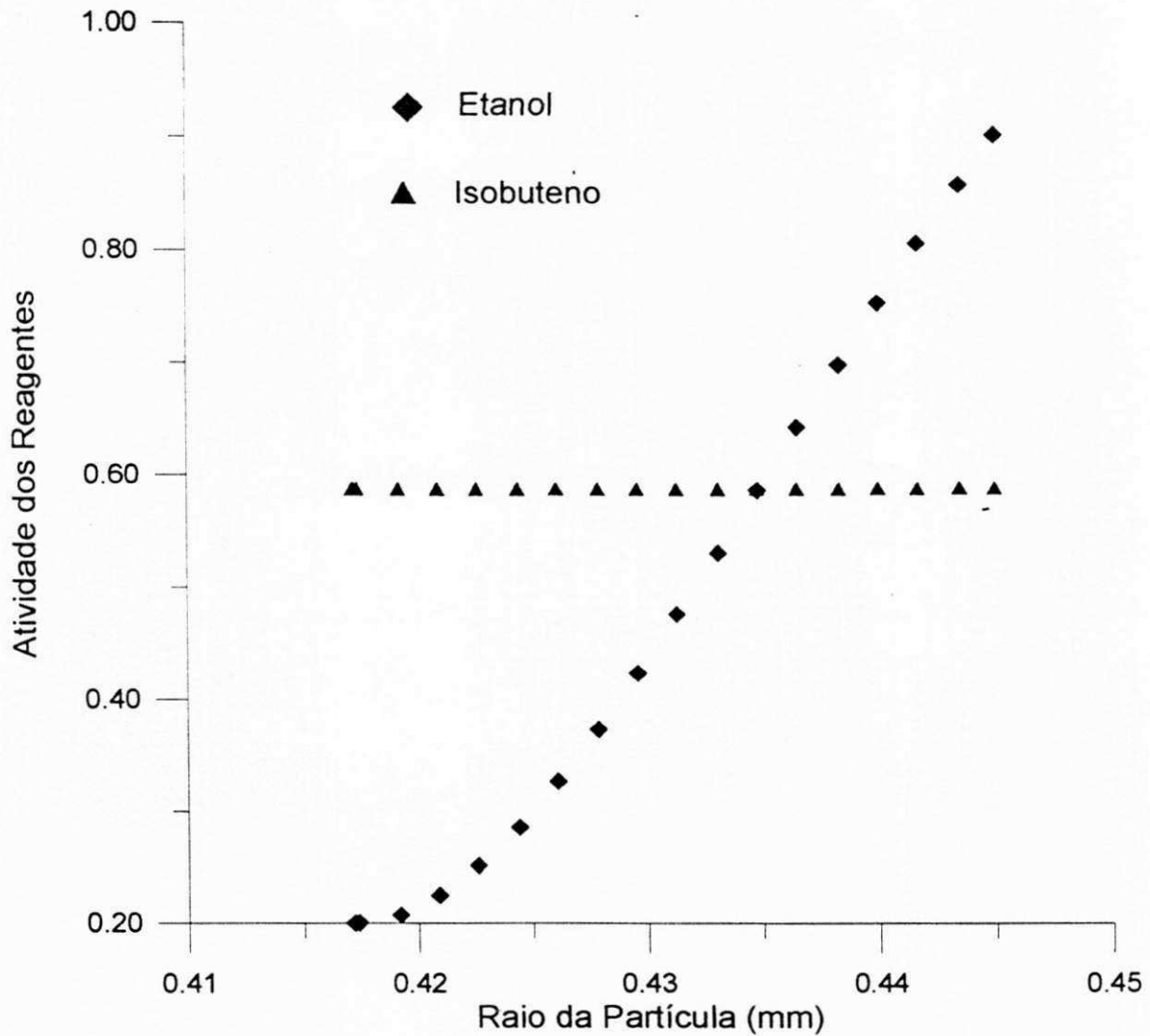


Figura B-3: Perfil de atividade no interior da partícula de catalisador de diâmetros de 0.89 mm para $X_{\text{ETOH}}^L = 0.095$ e concentração constante de 2 mol/l de Isobuteno

APÊNDICE B

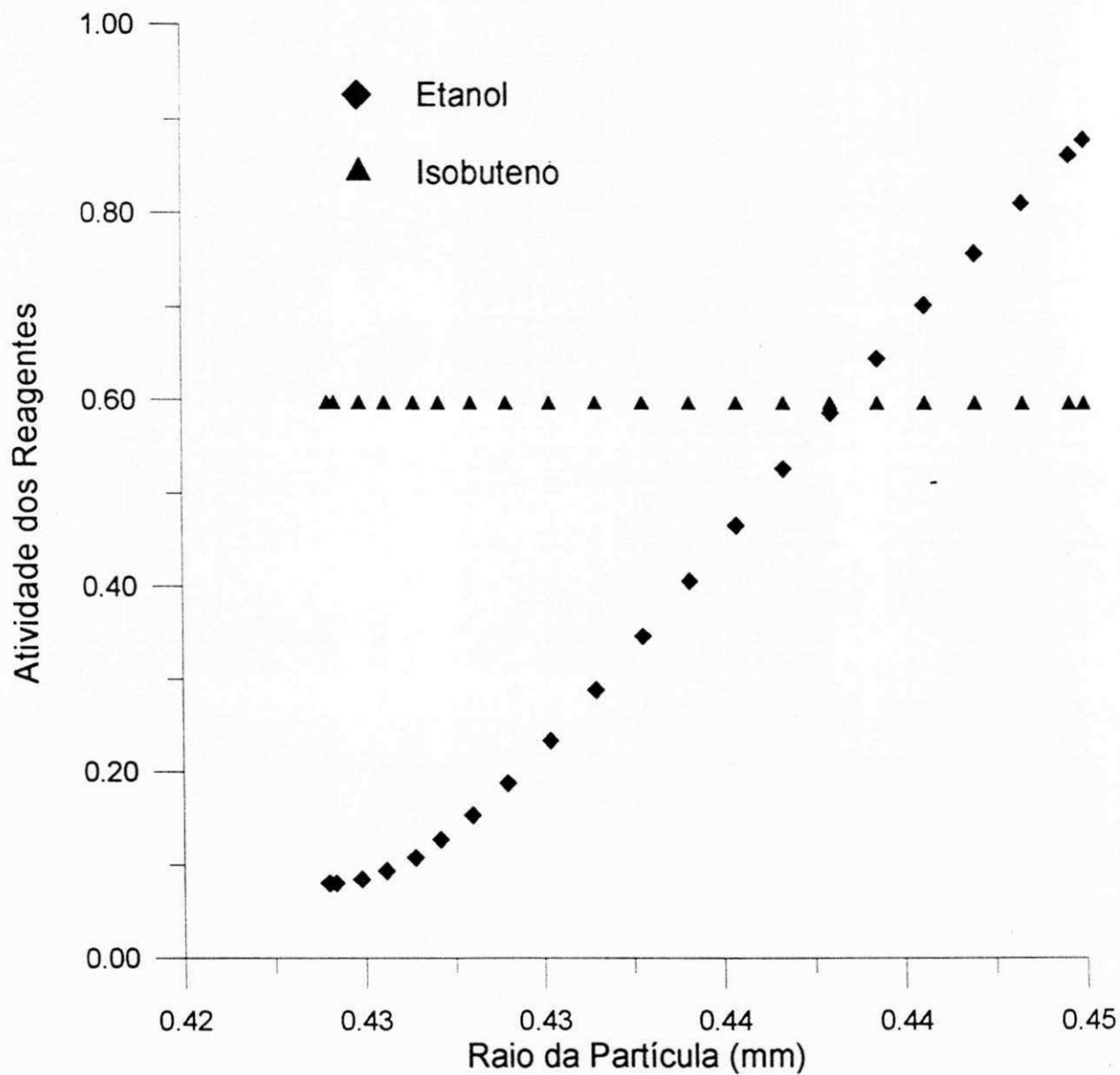


Figura B-4: Perfil de atividade no interior da partícula de catalisador de diâmetros de 0.89 mm para $X_{\text{ETOH}}^L = 0.065$ e concentração constante de 2 mol/l de Isobuteno

APÊNDICE B

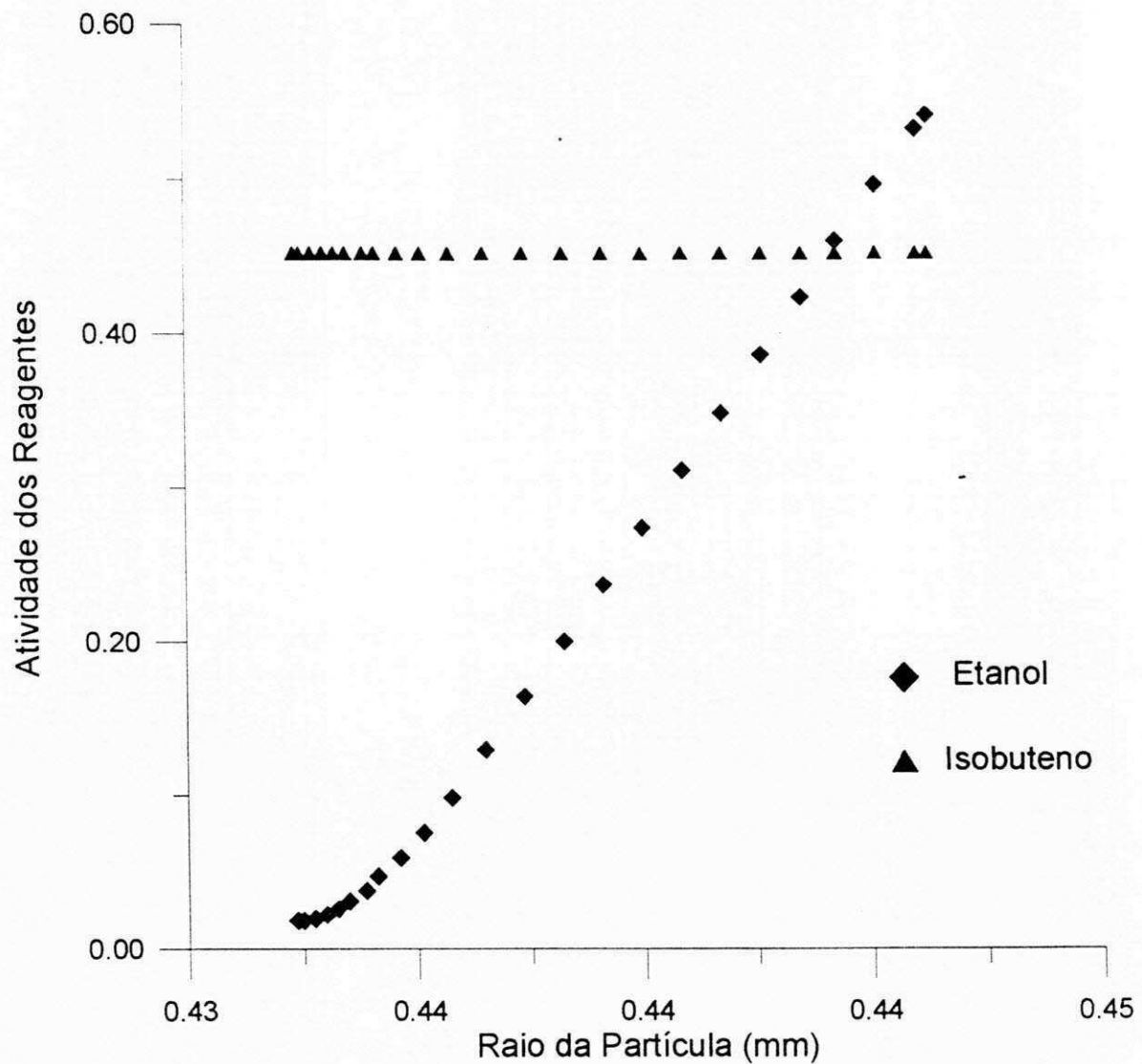


Figura B-5: Perfil de atividade no interior da partícula de catalisador de diâmetros de 0.89 mm para $X_{\text{ETOH}}^L = 0.0298$ e concentração constante de 2 mol/l de Isobuteno

APÊNDICE C – Cromatograma típico da análise da mistura reacional

