

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NIÓBIO NA REAÇÃO DE
DESIDRATAÇÃO DE 1-BUTANOL**

CRISTINE MUNARI STEFFENS

Porto Alegre

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NIÓBIO NA REAÇÃO DE
DESIDRATAÇÃO DE 1-BUTANOL**

CRISTINE MUNARI STEFFENS

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores:

Prof. Dr. Marcio Schwaab

Profa. Dra. Elisa Barbosa Coutinho

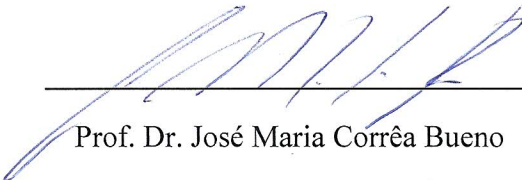
Porto Alegre

2018

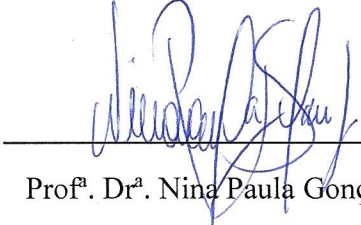
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação: *Avaliação de catalisadores de nióbio na reação de desidratação de 1-butanol*. Elaborada por Cristine Munari Steffens como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

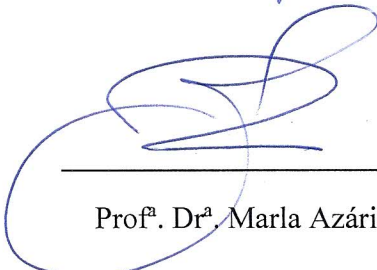
Comissão examinadora:



Prof. Dr. José Maria Corrêa Bueno



Prof.ª Dr.ª Nina Paula Gonçalves Salau



Prof.ª Dr.ª Marla Azário Lansarin

AGRADECIMENTOS

À Deus, por estar sempre comigo me iluminando.

Aos meus pais por me apoiarem, me ajudarem e estarem ao meu lado sempre. Por terem me proporcionado a melhor educação que eu poderia ter tido.

Aos meus orientadores, prof. Dr. Marcio Schwaab e prof^a. Dr^a. Elisa Barbosa Coutinho, pela ajuda incansável, amizade, ensinamentos e pela oportunidade concedida.

Ao Daniel Peter por estar comigo nas horas mais difíceis me apoiando e me incentivando a dar o meu melhor. Por estar sempre pronto a me ajudar e escutar os meus desabafos.

À Gabriella Pegoraro por ter me ajudado da melhor forma possível em Santa Maria, pelo acolhimento e amizade.

À prof^a. Dr^a. Nina Paula Gonçalves Salau pela ajuda e pela oportunidade de realização dos testes catalíticos em Santa Maria.

À colega Adriane Liz de Souza pela amizade contruída durante o Mestrado e pela ajuda nos momentos difíceis.

Ao PPGEQ da UFRGS pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Capes pelo apoio financeiro.

Aos técnicos da Central Analítica, Eduardo, Tatiana e Bruna por toda a ajuda na realização das análises.

Enfim, agradeço a todos, que estiveram ao meu lado nessa jornada e que de alguma forma contribuíram para que eu conseguisse atingir esse objetivo.

RESUMO

AVALIAÇÃO DE CATALISADORES DE NIÓBIO NA REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE 1-BUTANOL

AUTORA: Cristine Munari Steffens

ORIENTADORES: Marcio Schwaab; Elisa Barbosa Coutinho

Óxido e fosfato de nióbio, calcinados em diferentes temperaturas, foram usados como catalisadores na reação de desidratação de 1-butanol, onde o efeito da temperatura de reação, da massa de catalisador e da vazão de butanol sobre a conversão e seletividade a butenos foram avaliadas através de um plano experimental. Foram caracterizadas as propriedades cristalográficas dos catalisadores. A maioria dos catalisadores apresentaram uma estrutura amorfa, mas algumas amostras apresentaram uma estrutura cristalina quando calcinadas em maiores temperaturas, 500 e 850 °C para o NbO e NbP, respectivamente. Nos testes reacionais, observou-se que o aumento da temperatura de calcinação dos catalisadores reduziu a conversão de 1-butanol. O catalisador fosfato de nióbio apresentou maior atividade, já que foi obtida uma conversão similar à do óxido de nióbio com uma massa 5 vezes menor, indicando a presença de sítios ácidos mais ativos. Além disso, a variável reacional que teve maior efeito na conversão foi a vazão de alimentação de 1-butanol; e seu aumento causou um decréscimo nos valores de conversão. Este comportamento indicou que a ordem aparente da reação é menor que um, o que foi confirmado por um modelo cinético baseado em lei de potência, o qual ajustado aos dados experimentais resultou em uma ordem aparente em torno de zero. Equações fenomenológicas de velocidade de reação baseadas no modelo LHHW foram desenvolvidos. O teste estatístico F de Fisher foi utilizado para comparar os modelos fenomenológicos obtidos: para o óxido de nióbio calcinado em 400 °C o modelo heterogêneo que leva em conta apenas a adsorção de butanol foi considerado o mais adequado; para o fosfato de nióbio calcinado em 400 °C o modelo heterogêneo que leva em conta a adsorção de butanol e de água foi o mais adequado. Para ambos os catalisadores, com exceção do NbO calcinado em 500 °C, foi observada uma significativa isomerização de 1-buteno a 2-buteno, principalmente nas condições que foi obtida uma maior conversão de butanol. Este fato comprova a elevada força ácida destes catalisadores. A seletividade a 2-buteno foi maior ou igual a 1-buteno em todas as temperaturas e condições de reação com fosfato de nióbio. Para o óxido de nióbio, a seletividade a 2-buteno foi maior em poucas condições reacionais.

Palavras chave: Desidratação. Butanol. Nióbio. Modelagem cinética.

ABSTRACT**EVALUATION OF NIOBIUM CATALYSTS IN THE REACTION OF 1-BUTANOL DEHYDRATION**

AUTHOR: Cristine Munari Steffens

ADVISORS: Marcio Schwaab; Elisa Barbosa Coutinho

Niobium oxide and phosphate, calcined at different temperatures, were used as catalysts in the 1-butanol dehydration reaction, where the effect of reaction temperature, catalyst mass and butanol flow rate on conversion and selectivity to butenes were evaluated through an experimental design. The catalysts crystallographic properties were characterized. Most catalysts presented an amorphous structure, but some samples presented a crystalline structure when calcined at higher temperatures, 500 and 850 °C for NbO and NbP, respectively. In the reaction testes, it was observed that the increase in the catalysts calcination temperature decreased the 1-butanol conversion. The niobium phosphate catalyst presented higher activity, since it was obtained a similar conversion to that of niobium oxide with a mass 5 times lower, indicating the presence of more active acidic sites. Furthermore, the reaction variable that had the highest effect on the conversion was in the 1-butanol feeding flow rate; and its growth caused a decrease in the conversion values. This behavior indicated that the apparent reaction order is lower than one, which was confirmed through a kinetic model based on power law, which adjusted to the experimental data resulted in an apparent order around zero. Phenomenological equations of reaction rate based on the LHHW model were developed. The Fisher statistical test was used to compare the phenomenological models obtained: for the niobium oxide calcined at 400 °C the heterogeneous model that takes into account only the adsorption of butanol was considered the most adequate; for the niobium phosphate calcined at 400 °C the heterogeneous model that takes into account the adsorption of butanol and of water was the most adequate. For both catalysts, with the exception of NbO calcined at 500 °C, a significant isomerization of 1-butene to 2-butene was observed, mainly in the conditions that were obtained a higher conversion of butanol. This fact proves the elevated acid strength of these catalysts. The selectivity to 2-butene was higher or equal to 1-butene at all reaction temperature and conditions where niobium phosphate was employed. For the niobium oxide, the selectivity to 2-butene was higher in a few reaction conditions.

Keywords: Dehydration. Butanol. Niobium. Kinetic modelling.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 ÓXIDO DE NIÓBIO	4
2.2 FOSFATO DE NIÓBIO	12
2.3 PRODUÇÃO DE BUTENOS E A REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE BUTANOL	16
2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES ÓXIDO DE NIÓBIO E FOSFATO DE NIÓBIO	32
3.1.1 Planejamento experimental da etapa de calcinação	32
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	35
3.2.1 Estrutura dos catalisadores	35
3.2.2 Análise de TGA/DSC.....	35
3.3 REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE BUTANOL	36
3.3.1 Testes Catalíticos.....	36
3.3.2 Planejamento de Experimentos	37
3.3.3 Cálculo da conversão e seletividade.....	38
3.3.4 Teste de estabilidade	39
3.4 MODELAGEM E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS	39
3.4.1 Cálculo do equilíbrio químico.....	39
3.4.2 Modelo cinético de pseudo-ordem n	41
3.4.3 Modelo fenomenológico do reator	42
3.4.4 Modelo cinético de reação global elementar.....	44
3.4.5 Modelos cinéticos heterogêneos.....	44
3.4.6 Estimação de parâmetros.....	47
3.4.7 Cálculo do limite inferior e superior dos parâmetros	48
3.4.8 Teste F de Fisher	48
3.4.9 Cálculo dos erros da conversão e seletividade	49
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	51
4.1.1 Estrutura dos catalisadores	51
4.1.2 TGA/DSC.....	54

4.2 ERROS DA CONVERSÃO E SELETIVIDADE	56
4.3 REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DE BUTANOL	58
4.4 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-ORDEM N	73
4.5 MODELOS CINÉTICOS FENOMENOLÓGICOS.....	75
4.5.1 Fosfato de nióbio calcinado em 400 °C (NbP_400B).....	76
4.5.2 Óxido de nióbio calcinado em 400 °C (NbO_400B)	82
4.5.3 Demais catalisadores	88
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	92
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96
ANEXO A.....	103
ANEXO B.....	104
ANEXO C.....	107
ANEXO D.....	111
ANEXO E.....	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura cristalina do NbO: (•) nióbio, (°) oxigênio.....	5
Figura 2- Variação da acidez com a temperatura de pré-tratamento térmico.....	7
Figura 3- Perda de massa em função da temperatura para o ácido nióbico.....	8
Figura 4- Principais reações em que compostos de nióbio são aplicados.	9
Figura 5- Perfil típico de difração de raios - X para óxido de nióbio hidratado calcinado em 400 °C e 500 °C.....	10
Figura 6- Acidez superficial do ácido nióbico antes e depois do tratamento ácido. ○: antes do tratamento; Δ: tratamento com 0.5 mol.dm ⁻³ H ₂ SO ₄ ; □: tratamento com 0.5 mol.dm ⁻³ H ₃ PO ₄	13
Figura 7- Difrátogramas de raios- X típicos para fosfato de nióbio calcinado em 500, 700 e 1000 °C.....	15
Figura 8- Possíveis reações e seus respectivos produtos para a desidratação de 1-butanol.	18
Figura 9- Mecanismos de reação para a desidratação de 1-butanol catalisada pela H-ZSM-5.	23
Figura 10- Esquema de reação para a isomerização de 1-buteno.....	25
Figura 11- Rota molecular de isomerização de 1-buteno a isobuteno.....	26
Figura 12- Rota bimolecular de isomerização de 1-buteno a isobuteno.....	26
Figura 13- Rota pseudomolecular de isomerização de 1-buteno a isobuteno.	27
Figura 14- Caminhos de reação para desidratação de butanol e posterior isomerização.	28
Figura 15- Planejamento experimental da calcinação para óxido de nióbio (A) e fosfato de nióbio (B), com as variáveis tempo (t) e temperatura (T).	33
Figura 16- Esquema do sistema reacional utilizado nos testes catalíticos.	37
Figura 17- Difrátogramas de Raios-X das amostras NbO calcinadas em diferentes temperaturas pelo tempo de 4 horas.	52
Figura 18- Difrátogramas de Raios-X das amostras de óxido de nióbio calcinadas nas temperaturas de 300, 400 e 500 °C em três diferentes tempos.....	53
Figura 19- Difrátogramas de Raios-X das amostras NbP calcinadas em diferentes temperaturas pelo tempo de 4 horas.	53
Figura 20- Difrátogramas de Raios-X das amostras de fosfato de nióbio calcinadas nas temperaturas de 400, 550 e 700 °C em três diferentes tempos.....	54
Figura 21- Curva termogravimétrica (W) e de diferencial de temperatura (dT) para óxido de nióbio não calcinado.	55
Figura 22- Curvas termogravimétrica (W) e de diferencial de temperatura (dT) para fosfato de nióbio não calcinado.	55
Figura 23- Ajuste do modelo para a variância da média da conversão (σ_x^2) em função da média da conversão (X) para o óxido de nióbio.	57
Figura 24- Ajuste do modelo para a variância da média da conversão (σ_x^2) em função da média da conversão (X) para o fosfato de nióbio.	57
Figura 25- Seletividade (S) a 1-buteno (●), 2-buteno (■) e isobuteno (◆) para NbO calcinado em 200 °C, nas temperaturas de reação de 250 (azul), 275 (vermelho) e 300 °C (verde).	59
Figura 26- Seletividade (S) a 1-buteno (●), 2-buteno (■) e isobuteno (◆) para NbP calcinado em 250 °C, nas temperaturas de reação de 250 (azul), 275 (vermelho) e 300 °C (verde).	59

Figura 27- Conversão (X) de 1-butanol em função da temperatura de reação (T), para diferentes amostras de NbO na condição experimental C3.....	61
Figura 28- Conversão (X) de 1-butanol em função da temperatura de reação (T), para diferentes amostras de NbP na condição experimental C3.....	62
Figura 29- Conversão (X) de 1-butanol em função da temperatura de reação (T), para NbO calcinado a 400 °C em todas as condições de reação.....	63
Figura 30- Conversão (X) de 1-butanol em função da temperatura de reação (T), para NbP calcinado a 550 °C em todas as condições de reação.....	63
Figura 31- Seletividade a 1-buteno ($S_{1\text{-buteno}}$) em função da conversão de 1-butanol (X) para o fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.....	64
Figura 32- Seletividade a 1-buteno ($S_{1\text{-buteno}}$) em função da conversão de 1-butanol (X) para o óxido de nióbio calcinado em 200 °C.....	64
Figura 33- Seletividade a 2-buteno ($S_{2\text{-buteno}}$) em função da temperatura de reação (T) para óxido de nióbio calcinado em 200 °C em diferentes condições de reação.....	66
Figura 34- Seletividade a 2-buteno ($S_{2\text{-buteno}}$) em função da temperatura de reação (T) para fosfato de nióbio calcinado em 400 °C em diferentes condições de reação.....	66
Figura 35- Seletividade a 2-buteno ($S_{2\text{-buteno}}$) em função da temperatura de reação (T) para diferentes catalisadores de óxido de nióbio na condição experimental C2.....	67
Figura 36- Seletividade a 2-buteno ($S_{2\text{-buteno}}$) em função da temperatura de reação (T) para diferentes catalisadores de fosfato de nióbio na condição experimental C2.....	68
Figura 37- Conversão (X) em função da massa de catalisador (W) para os catalisadores óxido de nióbio calcinados em 200 (linha tracejada), 300 (linha pontilhada) e 400 °C (linha cheia) em diferentes concentrações de butanol na alimentação, isto é, vazões de butanol de 0,01 (linhas azuis) e 0,05 mL/min (linhas vermelhas).....	68
Figura 38- Conversão (X) em função da massa de catalisador (W) para os catalisadores fosfato de nióbio calcinados em 250 (linha tracejada), 400 (linha pontilhada), 550 (linha cheia) e 700 °C (linha com traço e ponto) em diferentes concentrações de butanol na alimentação, isto é, vazões de butanol de 0,01 (linhas azuis) e 0,05 mL/min (linhas vermelhas).....	69
Figura 39- Conversão (X) e seletividade a 2-buteno ($S_{2\text{-buteno}}$) versus temperatura de reação (T) para o óxido de nióbio (A) e fosfato de nióbio (B).....	70
Figura 40- Fração molar de butanol e dos produtos da reação em função da temperatura de reação (T).....	70
Figura 41- Gráfico da conversão (X) e seletividade a 2-buteno, $S_{2\text{-buteno}}$, versus tempo (t) para o teste de estabilidade dos catalisadores óxido de nióbio calcinados por 4 horas na temperatura de 400 °C.....	71
Figura 42- Gráfico da conversão (X) e seletividade a 2-buteno, $S_{2\text{-buteno}}$, versus tempo (t) para o teste de estabilidade dos catalisadores fosfato de nióbio calcinados por 4 horas na temperatura de 550 °C.....	72
Figura 43- Ordem de reação aparente (n) obtida pela estimação de parâmetros em função da temperatura de calcinação (T_{calc}), para os catalisadores NbO e NbP.....	73
Figura 44- Energia de ativação aparente (E_a) obtida pela estimação de parâmetros em função da temperatura de calcinação (T_{calc}), para os catalisadores NbO e NbP.....	73

Figura 45- Logaritmo natural da constante cinética de reação ($\ln k_{T_{ref}}$) obtido pela estimação de parâmetros em função da temperatura de calcinação (T_{calc}), para os catalisadores NbO e NbP.	74
Figura 46- Valores preditos versus observados da conversão para a estimação dos parâmetros n , E_a , $\ln(k_{T_{ref}})$ utilizando-se o óxido de nióbio calcinado em 400 °C.	75
Figura 47- Valores preditos versus observados da conversão para a estimação dos parâmetros n , E_a , $\ln(k_{T_{ref}})$ utilizando-se o fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.	75
Figura 48- Gráfico dos valores preditos pelo modelo <i>heterogêneo 2</i> versus observados para a variável de resposta conversão, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.	81
Figura 49- Gráfico dos valores preditos pelo modelo <i>heterogêneo 2</i> versus observados para a variável de resposta seletividade, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.	82
Figura 50- Gráfico dos valores preditos pelo modelo <i>heterogêneo 1</i> versus observados para a variável de resposta conversão, empregando-se óxido de nióbio calcinado em 400 °C.	88
Figura 51- Gráfico dos valores preditos pelo modelo <i>heterogêneo 1</i> versus observados para a variável de resposta seletividade empregando-se óxido de nióbio calcinado em 400 °C.	88
Figura 52- Valores preditos versus observados da conversão para o óxido de nióbio calcinado em 200 °C.	111
Figura 53- Valores preditos versus observados da conversão para o óxido de nióbio calcinado em 300 °C.	111
Figura 54- Valores preditos versus observados da conversão para o fosfato de nióbio calcinado em 250 °C.	112
Figura 55- Valores preditos versus observados da conversão para o fosfato de nióbio calcinado em 550 °C.	112
Figura 56- Valores preditos versus observados da conversão para o fosfato de nióbio calcinado em 700 °C.	112
Figura 57- Gráfico dos valores preditos pelo <i>modelo de reação global elementar</i> versus observados para a variável de resposta conversão, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.	113
Figura 58- Gráfico dos valores preditos pelo <i>modelo de reação global elementar</i> versus observados para a variável de resposta seletividade, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.	113
Figura 59- Gráfico dos valores preditos pelo modelo <i>heterogêneo 1</i> versus observados para a variável de resposta conversão, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.	114
Figura 60- Gráfico dos valores preditos pelo modelo <i>heterogêneo 1</i> versus observados para a variável de resposta seletividade, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C. ...	114
Figura 61- Gráfico dos valores preditos pelo modelo <i>heterogêneo 3</i> versus observados para a variável de resposta conversão, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.	114
Figura 62- Gráfico dos valores preditos pelo modelo <i>heterogêneo 3</i> versus observados para a variável de resposta seletividade, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C. ...	115
Figura 63- Gráfico dos valores preditos pelo modelo <i>heterogêneo 4</i> versus observados para a variável de resposta conversão, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.	115
Figura 64- Gráfico dos valores preditos pelo modelo <i>heterogêneo 4</i> versus observados para a variável de resposta seletividade, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C. ...	115

- Figura 65- Gráfico dos valores preditos pelo *modelo de reação global elementar* versus observados para a variável de resposta conversão, empregando-se óxido de nióbio calcinado em 400 °C..... 116
- Figura 66- Gráfico dos valores preditos pelo *modelo de reação global elementar* versus observados para a variável de resposta seletividade, empregando-se óxido de nióbio calcinado em 400 °C..... 116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores de área específica reportados na literatura nas referidas temperaturas de calcinação, na faixa de 100 a 400 °C.....	7
Tabela 2- Valores de área específica reportados na literatura nas referidas temperaturas de calcinação a partir de 500 °C.....	11
Tabela 3- Valores de área específica reportados na literatura nas referidas temperaturas de calcinação.	14
Tabela 4- Valores de área específica reportados na literatura empregando-se os referidos métodos de síntese.	16
Tabela 5- Principais produtos obtidos para diferentes catalisadores e condições reacionais empregados na reação de desidratação de butanol.	20
Tabela 6- Etapas do mecanismo reacional da desidratação de n-butanol.....	29
Tabela 7- Matriz experimental dos valores experimentais e normalizados das variáveis temperatura e tempo de calcinação para as amostras óxido de nióbio.	34
Tabela 8- Matriz experimental dos valores experimentais e normalizados das variáveis e tempo de calcinação para as amostras fosfato de nióbio.	34
Tabela 9- Matriz experimental com os valores reais (e normalizados) das variáveis usadas nas reações.	38
Tabela 10- Equações da velocidade das reações de desidratação de butanol e de isomerização do 1-butenol para os modelos <i>heterogêneos 3, 2 e 1</i>	46
Tabela 11- Erros experimentais para a conversão (X) calculados a partir das réplicas na condição central, para o óxido de nióbio.....	56
Tabela 12- Erros experimentais para a conversão (X) calculados a partir das réplicas na condição central, para o fosfato de nióbio.....	57
Tabela 13- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo <i>heterogêneo 4</i>	77
Tabela 14- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo <i>heterogêneo 3</i>	77
Tabela 15- Teste F de variâncias entre os modelos <i>heterogêneos 3 e 4</i>	78
Tabela 16- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo <i>heterogêneo 2</i>	78
Tabela 17- Teste F de variâncias entre os modelos <i>heterogêneos 3 e 2</i>	79
Tabela 18- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo <i>heterogêneo 1</i>	79
Tabela 19- Teste F de variâncias entre os modelos <i>heterogêneos 2 e 1</i>	80
Tabela 20- Resultado da estimação de parâmetros para o <i>modelo de reação global elementar</i>	80
Tabela 21- Teste F de variâncias entre os modelos <i>heterogêneos 1</i> e o <i>modelo de reação global elementar</i>	81
Tabela 22- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo <i>heterogêneo 4</i>	83
Tabela 23- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo <i>heterogêneo 3</i>	84
Tabela 24- Teste F de variâncias entre os modelos <i>heterogêneos 4 e 3</i>	84
Tabela 25- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo <i>heterogêneo 2</i>	85
Tabela 26- Teste F de variâncias entre os modelos <i>heterogêneos 3 e 2</i>	85
Tabela 27- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo <i>heterogêneo 1</i>	86
Tabela 28- Teste F de variâncias entre os modelos <i>heterogêneos 2 e 1</i>	86

Tabela 29 Resultado da estimação de parâmetros para o <i>modelo de reação global elementar</i>	86
Tabela 30- Teste F de variâncias entre os modelos <i>heterogêneo 1</i> e o <i>modelo de reação global elementar</i>	87
Tabela 31- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo final <i>heterogêneo 1</i> , para NbO calcinado em 200 °C.	89
Tabela 32- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo final <i>heterogêneo 1</i> , para NbO calcinado em 300 °C.	89
Tabela 33- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo final <i>heterogêneo 1</i> , para NbP calcinado em 250 °C.	90
Tabela 34- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo final <i>heterogêneo 1</i> , para NbP calcinado em 550 °C.	90
Tabela 35- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo final <i>heterogêneo 1</i> , para NbP calcinado em 700 °C.	91
Tabela 36- Constantes utilizadas para o cálculo das constantes de equilíbrio.	103
Tabela 37- Resultados de conversão e seletividade em todas as temperaturas e condições de reação para o óxido de nióbio calcinado em 200 °C.	107
Tabela 38- Resultados de conversão e seletividade em todas as temperaturas e condições de reação para o óxido de nióbio calcinado em 300 °C.	107
Tabela 39- Resultados de conversão e seletividade em todas as temperaturas e condições de reação para o óxido de nióbio calcinado em 400 °C.	108
Tabela 40- Resultados de conversão e seletividade em todas as temperaturas e condições de reação para o fosfato de nióbio calcinado em 250 °C.	108
Tabela 41- Resultados de conversão e seletividade em todas as temperaturas e condições de reação para o fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.	109
Tabela 42- Resultados de conversão e seletividade em todas as temperaturas e condições de reação para o fosfato de nióbio calcinado em 550 °C.	109
Tabela 43- Resultados de conversão e seletividade em todas as temperaturas e condições de reação para o fosfato de nióbio calcinado em 700 °C.	110

1 INTRODUÇÃO

Olefinas leves, eteno, propeno e butenos, são compostos extremamente importantes com muitas aplicações. Dentre elas, os isômeros de butenos podem ser empregados como aditivos ou monômeros na produção de polímeros, materiais plásticos, borracha sintética e, ainda, são usados para produzir o éter metil-terc-butilico, que, por sua vez, é adicionado à gasolina a fim de tornar sua combustão mais limpa (GUNST *et al.*, 2017; MARTÍN e GROSSMANN, 2014; ZHANG *et al.*, 2010). Além disso, os butenos podem ser oligomerizados, formando hidrocarbonetos de maior peso molecular, podendo produzir, então, combustíveis líquidos sem enxofre e aromáticos (GUNST *et al.*, 2017; CHAO *et al.*, 2017).

Os butenos não são encontrados naturalmente em altas quantidades na maioria dos petróleos (MOREIRA, 2008). Atualmente, estes compostos têm sido produzidos por craqueamento térmico de hidrocarbonetos fósseis, os quais são, usualmente, provenientes de matérias-primas pesadas, como nafta (RAHIMI e KARIMZADEH, 2011; USMAN *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2015; AL-JARALLAH *et al.*, 1992). Algumas desvantagens dessa rota são a alta temperatura de reação requerida (800-880 °C) e a alta quantidade de CO₂ produzida. Devido a estas limitações, o craqueamento catalítico de hidrocarbonetos tem sido considerado para a produção de butenos (RAHIMI e KARIMZADEH, 2011; LI *et al.*, 2018).

Contudo, devido ao rápido esgotamento das fontes fósseis e a preocupação global com a sustentabilidade do meio ambiente, a produção de olefinas oriundas de fontes renováveis denominadas por “olefinas verdes”, tem se tornado cada vez mais importante no cenário industrial. Já, há alguns anos a produção de eteno através da desidratação catalítica do etanol (ZOTOV *et al.*, 2011) tem sido realizada, sendo o etanol principalmente obtido através da fermentação da cana-de-açúcar (HUBER *et al.*, 2006). Em um processo similar, isômeros de butenos podem ser produzidos, por meio da desidratação catalítica, a partir de fontes renováveis, como o butanol, que, por sua vez, pode ser obtido através da fermentação de biomassa, ou alternativamente, a partir do etanol, por meio de uma reação catalítica heterogênea, a qual é denominada reação de Guerbet (NDABA *et al.*, 2015).

As olefinas produzidas a partir de biomassa renovável são utilizadas para a produção de polímeros, este processo leva a uma diminuição da emissão líquida de gases que causam o efeito estufa. O dióxido de carbono da atmosfera é convertido em celulose ou hemicelulose durante o crescimento das plantas e quando a biomassa é utilizada para produzir olefinas e,

subsequentemente, polímeros, a fixação do dióxido de carbono atmosférico é promovida por um longo período de tempo (HUBER *et al.*, 2006).

A reação catalítica de desidratação de butanol para a produção de butenos se baseia no mecanismo que envolve a perda de uma molécula de água com o surgimento de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Esta reação pode ocorrer na superfície de catalisadores heterogêneos com sítios ácidos em temperaturas moderadas, na faixa de 200 a 300 °C, sendo 1-buteno o produto primário da desidratação de 1-butanol (ZHANG *et al.*, 2010). Quando o catalisador possui sítios com acidez elevada e/ou em temperaturas mais altas, ocorre a isomerização do 1-buteno, podendo formar 2-buteno e isobuteno (KHAN *et al.*, 2015; MACHO *et al.*, 2001; ZHANG *et al.*, 2010). Dentre os catalisadores mais utilizados nesta reação estão as zeólitas e as aluminas (GUNST *et al.*, 2017; JOHN *et al.*, 2015; KHAN *et al.*, 2015).

Dentre os catalisadores ácidos, catalisadores de nióbio, tais como óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) e fosfato de nióbio (NbOPO_4) têm sido usados em uma variedade de reações, como por exemplo, isomerização de 1-buteno (LIZUKA *et al.*, 1983), esterificação de ácido acrílico (LIZUKA *et al.*, 1986), desidrogenação oxidativa de propano (ROSS *et al.*, 1993), desidratação de álcoois, em particular, butanol (LIZUKA *et al.*, 1983; MARTINS *et al.*, 1989; WEST *et al.*, 2009) e muitas outras reações (TANABE e OKAZAKI, 1995). Esses catalisadores são conhecidos por sua elevada acidez, em parte decorrente da presença de hidroxilas, sítios ácidos de Brønsted, na superfície do sólido (NOWAK e ZIOLEK, 1999), o que é importante em reações em que moléculas de água participam ou são liberadas (TANABE, 2003). É importante tornar claro que estes catalisadores possuem uma acidez de força intermediária quando comparados às zeólitas (maior acidez) e aluminas (menor acidez), possibilitando a formação dos produtos da reação de desidratação de butanol, sem que haja a formação de altas quantidades de subprodutos, os quais não são desejáveis para as reações. Eles possuem, ainda, grande estabilidade, característica que é desejável aos catalisadores (NOWAK e ZIOLEK, 1999). Aliado a isto, o fato de o Brasil ser o maior produtor de nióbio do mundo, isto é, contabiliza 60% da produção total (NOWAK e ZIOLEK, 1999) e, ainda, o fato de possuir 98% das reservas de nióbio (SUPERINTERESSANTE, 2018), possibilita o seu uso nas mais diversas áreas, incluindo na catálise, onde é usado na forma de óxido ou de sal. Além disso, catalisadores de nióbio têm características importantes para a reação de desidratação de butanol (LIZUKA *et al.*, 1983; MARTINS *et al.*, 1989; WEST *et al.*, 2009) e ainda apresentam um custo relativamente baixo para seu uso no Brasil, apesar de não serem usualmente considerados para tal finalidade.

Uma desvantagem dos catalisadores de óxido de nióbio está relacionada à temperatura de calcinação empregada no pré-tratamento do óxido de nióbio hidratado. O aumento da temperatura de calcinação do óxido de nióbio leva a um grande decréscimo da área específica e perda de grupos hidroxilas superficiais (PAULIS *et al.*, 1999; LIZUKA *et al.*, 1983; TANABE, 1987; OHUCHI *et al.*, 2007; CHAI *et al.*, 2007), o que conseqüentemente leva a uma perda de atividade catalítica e dificulta o seu uso em reações realizadas em temperaturas mais altas. Quando este material é submetido a temperaturas de calcinação maiores que 500 °C, sua estrutura torna-se cristalina (FLORENTINO *et al.*, 1992; CHAI *et al.*, 2007), resultando em uma grande perda de sua atividade catalítica (PAULIS *et al.*, 1999; CHAI *et al.*, 2007). De maneira a solucionar esta desvantagem, o tratamento do óxido de nióbio com diferentes ácidos como ácido fluorídrico, ácido sulfúrico e ácido fosfórico vem sendo estudado (OKAZAKI *et al.*, 1987; DA SILVA *et al.*, 1999; OKAZAKI e WADA, 1993). Dentre estes, o uso de H₃PO₄ se mostra o mais eficiente, já que os catalisadores obtidos mantêm uma elevada área específica com grande quantidade de sítios ácidos e, ainda, previne-se a cristalização destes materiais mesmo quando calcinados em temperaturas superiores a 600 °C (OKAZAKI *et al.*, 1987). Alguns autores têm reportado que a cristalização destes materiais ocorre somente a partir de 800 °C (MARTINS *et al.*, 1989; NOWAK e ZIOLEK, 1999). Ainda é importante ressaltar que o tratamento do óxido de nióbio com ácido fosfórico aumenta significativamente a força ácida do catalisador (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

Poucos trabalhos avaliaram os catalisadores óxido e fosfato de nióbio na reação de desidratação de butanol (LIZUKA *et al.*, 1983; MARTINS *et al.*, 1989; WEST *et al.*, 2009). Além disso, nenhum destes trabalhos citados realizou um planejamento experimental para a reação de desidratação e para a calcinação, de forma a determinar a condição experimental ótima. A cinética desta reação em condições sem excesso de água empregando estes catalisadores também não foi estudada.

Assim, neste trabalho serão avaliados os catalisadores de nióbio, Nb₂O₅·nH₂O e NbOPO₄, na reação de desidratação de 1-butanol, para a produção de butenos. Em particular, será avaliado o efeito das condições do tratamento térmico (calcinação) nas propriedades dos catalisadores, assim como, na atividade e seletividade da reação de desidratação de 1-butanol. Também foram realizadas corridas de reação com diferentes quantidades de catalisador, temperatura de reação e vazão de butanol e nitrogênio na alimentação, permitindo uma análise da cinética da desidratação catalítica de 1-butanol.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓXIDO DE NIÓBIO

O elemento químico Nióbio, que primeiramente foi denominado de Columbium, foi descoberto na Inglaterra em 1801 pelo químico Charles Hatchett. Inicialmente o nióbio era um subproduto da produção de tântalo a partir dos minérios columbita ou tantalita, ocasionando uma limitação ao uso do nióbio devido aos custos elevados de produção. Quando a produção de nióbio passou a ser primária, por volta da década de 1950, o uso deste metal passou a ser abundante (NOWAK e ZIOLEK, 1999; CBMM, 2018).

Este metal não é encontrado na sua forma livre na natureza, encontrando-se geralmente juntamente com tântalo no mineral $(\text{Fe},\text{Mn})\text{M}_2\text{O}_6$, onde $\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$, que, por sua vez, denomina-se columbita ou tantalita, dependendo do metal predominante na estrutura (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

A abundância do nióbio na crosta terrestre é cerca de 20 ppm, sendo que o Brasil possui 98% das reservas de nióbio (SUPERINTERESSANTE, 2018). Os seus principais produtores são o Brasil, o qual contabiliza cerca de 60% da produção total, seguido por Canadá, Nigéria e Zaire (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

O nióbio é um metal brilhante e prateado com uma estrutura metálica do tipo cúbico de corpo centrado, *bcc*. Quando encontrado em purezas elevadas possui alta ductilidade. É altamente resistente aos mais agressivos compostos e, conseqüentemente, à corrosão (NOWAK e ZIOLEK, 1999). Devido a sua supercondutividade, seu uso é de grande interesse na produção de ímãs de alta potência. Além disso, este elemento tem diversas outras aplicações como uso na tecnologia nuclear, na engenharia de materiais, onde é utilizado como elemento de liga conferindo maior resistência ao aço sem comprometer sua maleabilidade, na indústria eletrônica para a fabricação de capacitores, na indústria óptica, dentre outras (NOWAK e ZIOLEK, 1999; CBMM, 2018). Para aplicação em catálise é utilizado na forma de óxido ou sal, podendo ser empregado como suporte, ou ainda, com maior frequência, como promotor em diversos catalisadores. Como promotor, este material possui efeito de aumentar a atividade catalítica, assim como, prolongar a vida útil do catalisador, quando adicionado em pequenas quantidades (TANABE, 2003; TANABE e OKAZAKI, 1995).

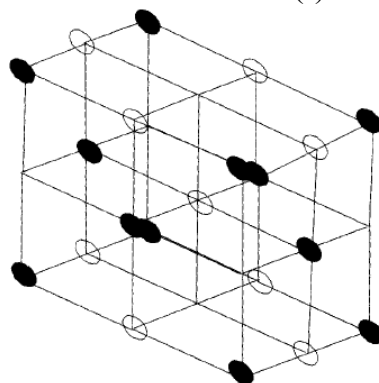
O óxido de nióbio, Nb_2O_5 , é um sólido branco e é geralmente caracterizado como material inerte, podendo ser, às vezes, considerado anfótero (NOWAK e ZIOLEK, 1999). É

obtido por meio da oxidação do metal nióbio ou, ainda, pela decomposição do hidróxido de nióbio ou de sais de nióbio (WIGHT e ENGLAND, 1981).

Uma das características principais do Nb_2O_5 é sua grande estabilidade, e, por isso, reduzi-lo ao composto NbO_2 é muito difícil, sendo necessário, para isto, tratamento térmico a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ em atmosfera de hidrogênio puro. Outro reflexo desta característica é a insolubilidade da maioria de seus compostos, sendo o oxalato de nióbio o único sal comumente disponível solúvel em água (WIGHT e ENGLAND, 1981).

Em altas temperaturas a estrutura cristalina do óxido de nióbio é uma variante da estrutura do sal NaCl , onde o nióbio, Nb, ocupa os oito cantos da célula unitária e o oxigênio, O, ocupa o seu centro como demonstrado na Figura 1.

Figura 1- Estrutura cristalina do NbO : (•) nióbio, (◦) oxigênio.



Fonte: NOWAK e ZIOLEK, 1999.

O óxido de nióbio hidratado, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, também denominado por ácido nióbico ou pentóxido de nióbio hidratado, é um precipitado branco com teor de água indeterminado, sendo produzido quando complexos do metal solúveis em água são hidrolisados ou quando uma solução de niobato é acidificada. Normalmente, é preparado por fusão do Nb_2O_5 anidro em piro-sulfato ou hidrogenossulfato de metal alcalino. O complexo de sulfato formado é então lixiviado com ácido sulfúrico ou com uma solução de outro agente complexante, como, por exemplo, ácido oxálico. O óxido de nióbio hidratado é precipitado por diluição e a solução é fervida em ácido sulfúrico, ou ainda, este material é precipitado por adição de amônia à solução de ácido oxálico (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

O precipitado do óxido de nióbio hidratado depois de ser seco em baixas temperaturas apresenta características bastante similares ao Nb_2O_5 amorfo, o qual é constituído por sítios de NbO_6 , NbO_7 e NbO_8 ligeiramente distorcidos. Além disso, $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ possui um pequeno número de sítios de NbO_6 altamente distorcidos (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

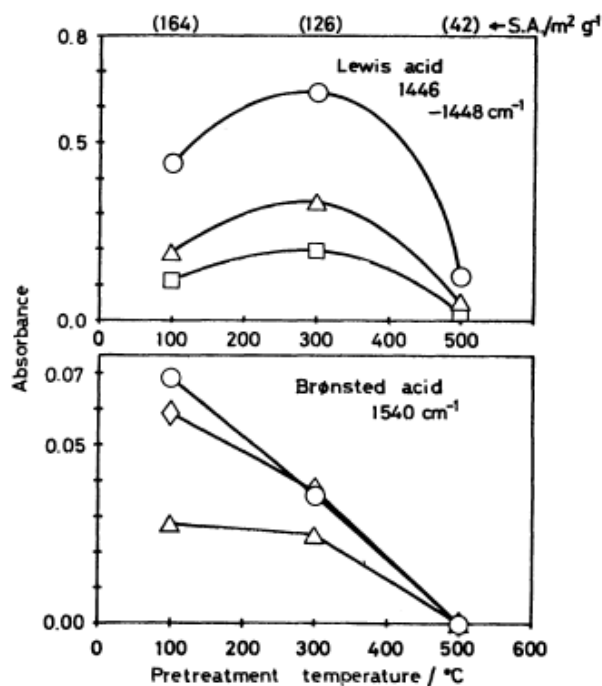
O pentóxido de nióbio hidratado apresenta amplo polimorfismo, o que está diretamente relacionado à atividade catalítica deste catalisador, uma vez que a fase estrutural, a qual este material se encontra, determina suas propriedades ácidas, morfológicas e texturais, importantes nos mecanismos reacionais (JEHNG e WACHS, 1991). Assim, a escolha ótima das condições de calcinação, tais como temperatura, tempo e taxa de aquecimento, é a chave do desempenho dos catalisadores à base de óxido de nióbio hidratado nas reações, já que determina a fase estrutural na qual o catalisador se encontrará.

$\text{Nb}_2\text{O}_5.n\text{H}_2\text{O}$ pré-tratado em temperaturas moderadas (100-300 °C) tem força ácida determinada pelo parâmetro de Hammet de $H_0 \leq -5,6$ (LIZUKA *et al.*, 1983). Okazaki *et al.* (1987) observaram a presença de sítios ácidos fortes ($-5,6 \geq H_0 > -8,2$) nas amostras de óxido de nióbio somente quando tratadas em baixas temperaturas, isto é, 200 e 300 °C. Já, sítios ácidos fracos ($1,5 \geq H_0 > -5,6$) foram reportados em todas as temperaturas de calcinação (200-600 °C), apresentando uma diminuição em sua quantidade da menor para a maior temperatura. Além disso, foi reportado na literatura que este material apresenta ambos os sítios ácidos de Brønsted e Lewis em sua superfície, sendo que até 500 °C os sítios ácidos de Brønsted apresentam um máximo na temperatura de calcinação de 100 °C, diminuindo o seu número em temperaturas superiores. Já os sítios de Lewis apresentaram um máximo em 300 °C, conforme representado na Figura 2 (LIZUKA *et al.*, 1983).

Assim como para os catalisadores de alumina, modificações nas propriedades texturais com o aumento da temperatura de calcinação são bem definidas para os catalisadores óxido de nióbio, isto é, a média do diâmetro dos poros tende a aumentar, ao passo que ambas as propriedades volume de poros e área específica tendem a diminuir (DA ROS, 2012; CHAI *et al.*, 2007).

Desta forma, a área específica dos catalisadores óxido de nióbio sofre um grande decréscimo com o aumento da temperatura de calcinação até 500 °C. Foi reportada na literatura uma significativa diminuição dos valores obtidos para a área específica, a qual variou de 164 m²/g em 100 °C até 126 m²/g em 300 °C (LIZUKA *et al.*, 1983). Outros autores observaram diferentes valores de área específica na faixa de temperaturas de 100 a 400 °C, conforme apresentados na Tabela 1. A diferença dos valores de área específica obtidos pelos autores na mesma temperatura pode estar relacionada às diferentes condições de tratamento térmico empregadas, tais como atmosfera e tempo de calcinação, ou ainda, ao método de síntese dos catalisadores utilizado.

Figura 2- Variação da acidez com a temperatura de pré-tratamento térmico.



Fonte: LIZUKA *et al.*, 1983.

Tabela 1- Valores de área específica reportados na literatura nas referidas temperaturas de calcinação, na faixa de 100 a 400 °C.

Autores	Fonte dos catalisadores	Temperaturas (°C)	Área específica (m ² /g)
Paulis <i>et al.</i> (1999)	Sintetizado	400	144
Sun <i>et al.</i> (1996)	CBMM	350	110
Védrine <i>et al.</i> (1996)	Sintetizado	110, 200, 300, 400	140, 104, 86, 64
Ross <i>et al.</i> (1993)	Comercial	300	108,2
Chai <i>et al.</i> (2007)	CBMM	350, 400	115, 99
Pereira e Lachter (2004)	CBMM	200, 400	133,2; 121,3
Ohuchi <i>et al.</i> (2007)	CBMM	200, 400	125, 95
Moraes <i>et al.</i> (1996)	CBMM	150, 300	192,7; 185,7

CBMM: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

Em relação ao volume de poros o mesmo comportamento de decréscimo não é observado até 500 °C. Chai e colaboradores (2007) observaram valores similares para esta propriedade textural para catalisadores calcinados em diferentes temperaturas, isto é, 0,14; 0,13 e 0,11 cm³/g nas temperaturas de 350, 400 e 500 °C, respectivamente. Moraes e colaboradores (1996) reportaram também uma pequena variação nos valores obtidos para o

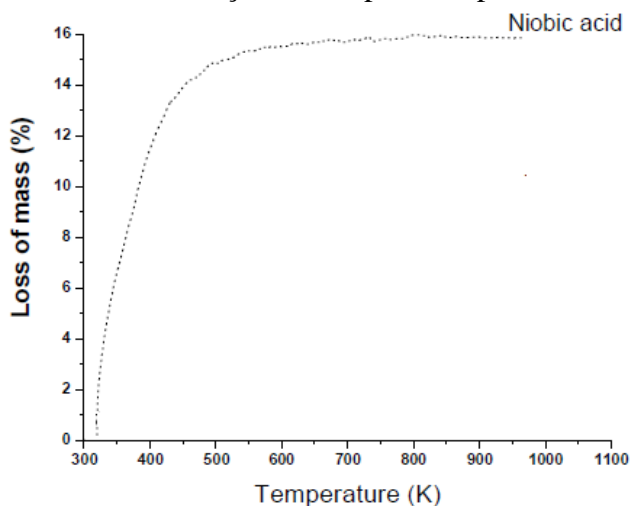
volume de poros nas temperaturas de 150 e 300 °C, isto é, 0,1879 e 0,1862 cm³/g, respectivamente. Já Pereira e Lachter (2004) observaram um aumento significativo de quase 100%, da temperatura de 200 a 400 °C, sendo o volume de poros igual a 0,15 e 0,29 cm³/g nessas temperaturas, respectivamente.

A perda de acidez com o aumento da temperatura de calcinação discutida anteriormente pode ser atribuída à transformação de sítios de Brønsted para sítios ácidos de Lewis, acompanhada pela perda de água e, conseqüente perda de área específica (NOWAK e ZIOLEK, 1999; FLORENTINO *et al.*, 1992).

Devido à remoção de água coordenada, esse processo de desidratação distorce ainda mais o já altamente distorcido octaedro NbO₆, o qual possui ligações Nb=O que são associadas aos sítios ácidos de Lewis, porém não perturba o octaedro NbO₆ ligeiramente distorcido. Este último, assim como os grupos NbO₇ e NbO₈ possuem apenas ligações Nb—O, as quais são associadas aos sítios ácidos de Brønsted (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

Os autores Pereira e Lachter (2004) reportaram uma perda de massa de aproximadamente 15% até 300-350 °C, conforme representado na Figura 3, o que corresponde à perda das moléculas de água coordenadas aos átomos de nióbio, devido ao processo de desidratação citado anteriormente.

Figura 3- Perda de massa em função da temperatura para o ácido nióbio.



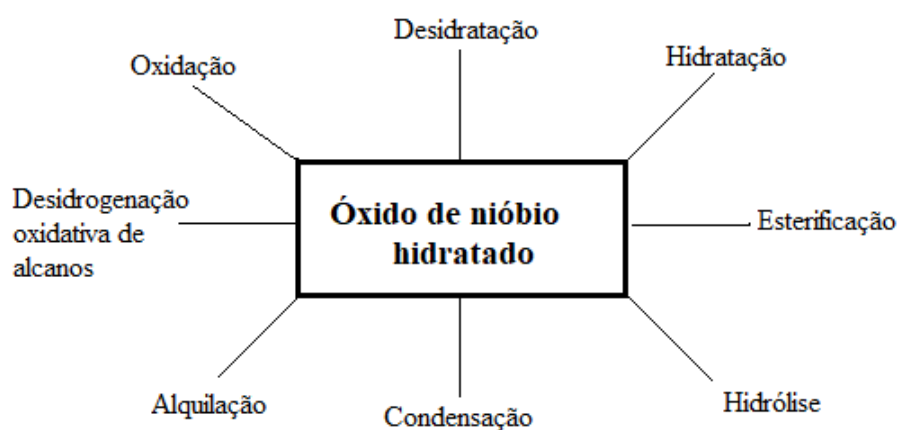
Fonte: PEREIRA e LACHTER, 2004.

Devido a sua principal característica de alta força ácida, o ácido nióbio é utilizado como catalisador ácido heterogêneo em diversas reações (TANABE e OKAZAKI, 1995). Em particular, este material contendo grande quantidade de água, exibe grande atividade em

reações ácido-catalisadas em que moléculas de água participam ou são liberadas (TANABE, 2003).

Desta forma, grande parte das aplicações do óxido de nióbio hidratado em reações ácido-catalisadas é encontrada com o uso destes materiais calcinados em temperaturas inferiores a 500 °C, uma vez que a partir desta temperatura há uma perda significativa das suas propriedades ácidas e de área específica, as quais são imprescindíveis para estas reações (CHAI *et al.*, 2007; LIZUKA *et al.*, 1983). A Figura 4 ilustra as principais reações em que os compostos de nióbio são aplicados.

Figura 4- Principais reações em que compostos de nióbio são aplicados.

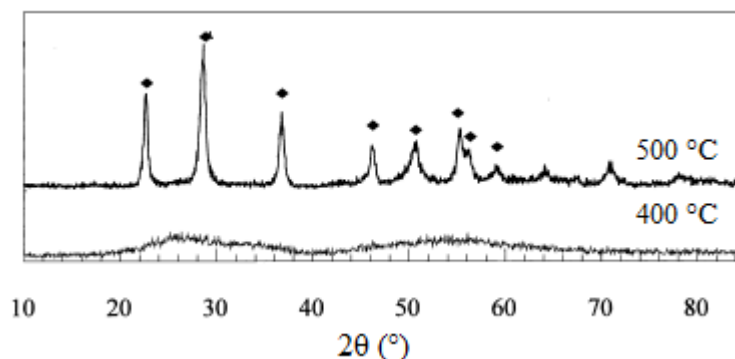


Fonte: Criado a partir de TANABE e OKAZAKI, 1995.

O óxido de nióbio hidratado apresenta estrutura amorfa em temperaturas menores que 500 °C, sendo que, aproximadamente, nesta temperatura, há a primeira transformação estrutural para a fase cristalina de transição **TT** (ROSS *et al.*, 1993). Essa fase possui uma célula unitária pseudo-hexagonal com um defeito constitucional de um átomo de oxigênio por célula unitária, além de bipirâmides tetragonais e pentagonais, as quais são constituídas por seis ou sete átomos de oxigênio coordenados ao átomo de Nb (JEHNG e WACHS, 1991; PAULIS *et al.*, 1999).

Na Figura 5, tem-se um perfil típico de difração de raios-X para óxido de nióbio hidratado calcinado em 500 °C, o qual apresenta estrutura cristalina, e para óxido de nióbio calcinado em 400 °C, cuja estrutura é amorfa.

Figura 5- Perfil típico de difração de raios - X para óxido de nióbio hidratado calcinado em 400 °C e 500 °C.



Fonte: Adaptado de PAULIS *et al.*, 1999.

Entretanto, alguns autores, tais como Lizuka e colaboradores (1983) observaram estrutura amorfa para óxido de nióbio calcinado em 500 °C. Essa divergência nos resultados encontrados pode ser devida, por exemplo, às condições de calcinação e/ou métodos de sínteses empregados, uma vez que estes autores não esclarecem tais informações em seus trabalhos.

Em temperaturas superiores a 500 °C, a cristalização ocorre mais rapidamente, sendo que em aproximadamente 700 °C há a transição para a fase cristalina **T** ou γ . Esta fase possui uma célula unitária ortorrômbica e formas distorcidas tetragonais ou bipirâmides pentagonais com seis ou sete átomos de oxigênio coordenados com o átomo de Nb (JEHNG e WACHS, 1991; PAULIS *et al.*, 1999; ROSS *et al.*, 1993).

Nowak e Ziolk (1999) ainda relatam a existência de uma fase **M** (temperatura média) ou β , em que a transição para esta fase ocorre em aproximadamente 830 °C.

Alguns autores mencionam diferentes temperaturas em que ocorrem as transições para as fases mencionadas. Por exemplo, Jehng e Wachs (1991) consideram que já em 300 °C pode haver a transição para a fase **TT**. Já Nowak e Ziolk (1999) consideram que a transição para a fase **T** ocorre em aproximadamente 500 °C. Logo, as temperaturas mencionadas neste trabalho são referentes aos autores citados, devendo-se salientar que diferentes temperaturas para estas transições podem ser relatadas na literatura.

A partir da transição para a fase **TT** a queda da área específica assim como do volume de poros é muito maior devido à cristalização da estrutura do óxido de nióbio hidratado. A Tabela 2 resume os valores encontrados na literatura para a propriedade área específica nas temperaturas de tratamento térmico a partir de 500 °C. Como pode ser visto nesta tabela, já na temperatura de calcinação de 700 °C o catalisador óxido de nióbio perde quase toda sua área

específica, o que impossibilita seu uso na maioria das reações catalíticas, quando tratado em temperaturas iguais ou superiores a essa. Ao contrário de outros catalisadores como, por exemplo, a alumina, a qual em 800 °C ainda possui uma área específica bastante elevada de aproximadamente 159 m²/g, possibilitando seu uso em temperaturas superiores ao óxido de nióbio (DA ROS, 2012).

Além da perda destas propriedades texturais, acima de 500 °C, os sítios ácidos de Lewis e Brønsted existem em quantidades muito pequenas (LIZUKA *et al.*, 1983; OKAZAKI *et al.*, 1987).

Tabela 2- Valores de área específica reportados na literatura nas referidas temperaturas de calcinação a partir de 500 °C.

Autores	Fonte dos catalisadores	Temperaturas (°C)	Área específica (m ² /g)
Lizuka <i>et al.</i> (1983)	CBMM	500	42
Paulis <i>et al.</i> (1999)	Sintetizado	500, 900	79, 4
Raba <i>et al.</i>	Sintetizado	500	39
Védrine <i>et al.</i> (1996)	Sintetizado	500	35
Ross <i>et al.</i> (1993)	Comercial	500, 570, 600, 650, 700, 750, 850	28,5; 18; 14,3; 9,9; 6,8; 3,7; 1,2
Chai <i>et al.</i> (2007)	CBMM	500, 600, 700	42, 12, 7
Pereira e Lachter (2004)	CBMM	600	13,4
Morikawa <i>et al.</i> (1996)	CBMM	750	50
Ohuchi <i>et al.</i> (2007)	CBMM	500, 600, 700, 800	48, 13, 6, 3

CBMM: Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração.

Acima de 1000 °C ocorre a transição para a fase **H** ou α , a qual é a mais estável termodinamicamente (JEHNG e WACHS, 1991).

Estas transições de fase ocorrem lentamente, em temperaturas que dependem das condições de aquecimento e são irreversíveis (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

O uso de catalisadores de óxido de nióbio calcinados acima de 1000 °C em reações ácido-catalisadas não é reportado na literatura, uma vez que as propriedades texturais como área específica e volume de poros, assim como, a força ácida deste catalisador já foram quase que totalmente perdidas.

2.2 FOSFATO DE NIÓBIO

Como o número de sítios ácidos na superfície do óxido de nióbio é relativamente pequeno e a acidez superficial, assim como a área específica, decrescem acentuadamente com o aumento da temperatura de calcinação, principalmente em temperaturas superiores a 500 °C devido a cristalização da estrutura amorfa, tratamentos com diferentes ácidos como, por exemplo, ácido fluorídrico, ácido sulfúrico e ácido fosfórico têm sido realizados, a fim de produzir um novo catalisador (NOWAK e ZIOLEK, 1999; CHAI *et al.*, 2007; LIZUKA *et al.*, 1983; OKAZAKI *et al.*, 1987). O uso de fosfato de nióbio se mostrou muito eficiente e apresenta uma acidez superior, isto é, $H_0 \leq -8,2$, com maior razão de sítios ácidos de Brønsted/Lewis, em relação ao óxido de nióbio. Assim, as propriedades ácidas, texturais e catalíticas deste catalisador são superiores às do óxido de nióbio (CARNITI *et al.*, 2006; NOWAK e ZIOLEK, 1999).

Segundo Okazaki e colaboradores (1987) o fosfato de nióbio cristaliza em temperaturas superiores a 600 °C, mantendo, assim, suas propriedades ácidas e texturais em altas temperaturas de tratamento térmico. Alguns autores têm reportado que a cristalização destes materiais ocorre somente a partir de 800 °C (MARTINS *et al.*, 1989; NOWAK e ZIOLEK, 1999). Estes motivos possibilitam seu uso em diversas reações ácido-catalisadas, apresentando ótima atividade catalítica. As reações em que este catalisador é e pode ser aplicado são as mesmas citadas para o óxido de nióbio no item anterior.

Os fosfatos metálicos têm a capacidade de catalisar uma inúmera variedade de reações, sendo que suas propriedades catalíticas e texturais estão diretamente ligadas a diversas variáveis tais como, métodos de síntese, proporção átomo de fósforo/metálico, condições de calcinação, dentre outros (MARTINS *et al.*, 1989).

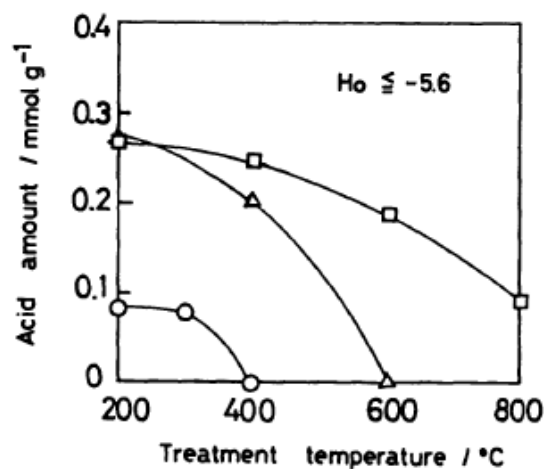
Em relação aos métodos de síntese do fosfato de nióbio, alguns autores têm empregado a técnica de imersão do ácido nióbico em solução de ácido fosfórico com concentração pré-determinada. A suspensão é então mantida em repouso por 48 h e seca em ar (OKAZAKI e WADA, 1993). Já, Pholjaroen e colaboradores (2013) fizeram uso da técnica de mistura do ácido nióbico com ácido fosfórico, sendo, então, a mistura agitada durante 52 h e após, envelhecida à temperatura ambiente durante 12 h. Cruz e colaboradores (2010) obtiveram fosfato de nióbio cristalino através da preparação de uma solução obtida pela mistura sob agitação de ácido nióbico comercial e ácido fluorídrico. Ácido fosfórico então foi adicionado a esta solução, que, por sua vez, foi envelhecida após a sua completa homogeneização, havendo a formação do precipitado de fosfato de nióbio. Em quase todas as

rotas de síntese há a etapa de lavagem para ajuste do pH da suspensão do catalisador e filtração para separar o precipitado obtido.

Okazaki e colaboradores (1987) compararam o uso de ácido fluorídrico, HF, sulfúrico, H_2SO_4 e fosfórico, H_3PO_4 , para o tratamento ácido do óxido de nióbio e consequente síntese de um novo catalisador. Quando o tratamento é realizado com o ácido fosfórico um novo catalisador denominado por fosfato de nióbio é formado. Assim, observaram que o uso de H_3PO_4 é o mais eficiente, uma vez que mantém uma elevada área específica com grande quantidade de sítios ácidos e, ainda, previne-se a cristalização destes materiais mesmo quando calcinados em temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$. O tratamento com solução de HF de até $0,5\text{ mmol/dm}^3$ aumentou a quantidade de sítios ácidos fracos, porém não alterou a quantidade de sítios ácidos fortes do catalisador. Estes últimos foram mantidos em temperaturas superiores a $400\text{ }^\circ\text{C}$ para os catalisadores tratados com HF, ao contrário dos catalisadores de óxido de nióbio não tratados, os quais perderam a quantidade destes sítios ácidos fortes já em $300\text{ }^\circ\text{C}$. O tratamento com HF de concentração superior a $0,5\text{ mmol/dm}^3$ causou um grande decréscimo dos sítios ácidos do catalisador. Já o tratamento com H_2SO_4 aumentou a acidez do catalisador, assim como, os sítios ácidos foram mantidos mesmo após tratamento térmico em $400\text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, a forte acidez diminuiu depois do aquecimento em $500\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 6, é possível ser analisada a influência do tratamento do óxido de nióbio com ácido fosfórico e ácido sulfúrico na capacidade de manter a quantidade de sítios ácidos fortes ($\text{H}_0 \leq 5,6$) com o aumento da temperatura de calcinação.

Figura 6- Acidez superficial do ácido nióbio antes e depois do tratamento ácido. \circ : antes do tratamento; Δ : tratamento com $0,5\text{ mol.dm}^{-3}\text{ H}_2\text{SO}_4$; \square : tratamento com $0,5\text{ mol.dm}^{-3}\text{ H}_3\text{PO}_4$.



Fonte: OKAZAKI *et al.*, 1987.

Okazaki e colaboradores (1987) reportaram, então, que o óxido de nióbio não tratado perde totalmente a quantidade de sítios ácidos fortes já em 400 °C, enquanto que o catalisador tratado com H₂SO₄ perde essa quantidade somente em 600 °C. Já o catalisador tratado com ácido fosfórico mantém uma relativa quantidade de sítios ácidos fortes em 800 °C.

As unidades estruturais básicas do fosfato de nióbio amorfo são octaedros distorcidos (NbO₆) e espécies de ortofosfato tetraédrico, semelhante aos presentes na fase cristalina do NbPO₅ (ARMAROLI *et al.*, 2000). Em particular, a estrutura do fosfato de nióbio hidratado, NbOPO₄.nH₂O, é constituída por camadas de NbO(H₂O)PO₄, onde octaedros distorcidos NbO₆ são conectados por tetraédros PO₄ através de átomos compartilhados (ZIOLEK, 2003).

Os centros ativos do fosfato de nióbio foram estudados através de técnicas espectroscópicas. Foi observado que no óxido e no fosfato de nióbio, o elemento químico nióbio é octaédrico. Entretanto, a impregnação do óxido de nióbio com ácido fosfórico converte o nióbio em uma espécie de coordenação mais alta. Todas as amostras contendo fosfato, bulk e impregnadas, indicam a presença dos grupos terminais POH e NbOH. Foi reportado que os primeiros são sítios ácidos de Brønsted mais fortes que os sítios NbOH nos catalisadores de fosfato de nióbio. Já os sítios ácidos de Lewis são cátions Nb⁺⁵ insaturados (ZIOLEK, 2003).

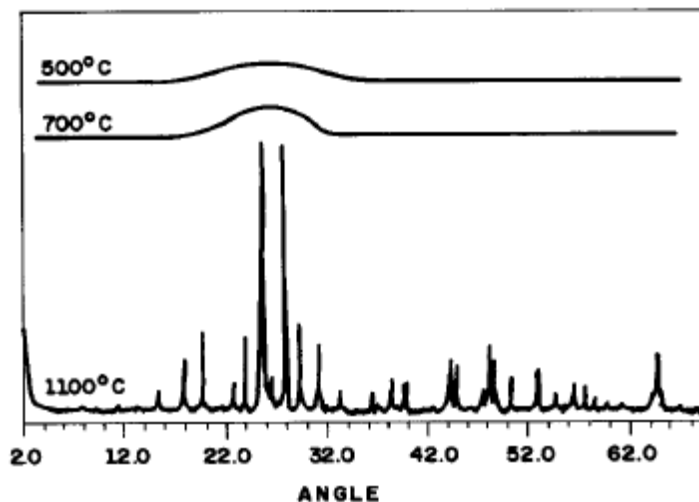
O mesmo decréscimo da área específica observado para os catalisadores de óxido de nióbio não foi observado para os catalisadores de fosfato de nióbio, como representado na Tabela 3. A perda da área específica é maior a partir da mudança da fase amorfa para a cristalina, o que, para alguns autores, ocorre a partir de 800 °C (MARTINS *et al.*, 1989).

Tabela 3- Valores de área específica reportados na literatura nas referidas temperaturas de calcinação.

Autores	Fonte dos catalisadores	Temperaturas (°C)	Área específica (m ² /g)
Pereira e Lachter (2004)	CBMM	200, 400, 600	117,8; 82,8; 88
Martins <i>et al.</i> (1989)	CBMM	150, 300, 500	277; 230, 182
Cruz <i>et al.</i> (2006)	CBMM	100, 500	246, 187

A Figura 7 apresenta os difratogramas de raios- X típicos para as amostras calcinadas em 500 e 700 °C, os quais apresentam estrutura amorfa, e calcinadas em 1100 °C, que, por sua vez, apresentam estrutura de material cristalino.

Figura 7- Difratoformas de raios- X típicos para fosfato de nióbio calcinado em 500, 700 e 1000 °C.



Fonte: MARTINS *et al.*, 1989.

Assim como para os catalisadores óxido de nióbio, não foi observada uma diminuição significativa nos valores reportados na literatura para o volume de poros dos catalisadores fosfato de nióbio calcinados até 500 °C. Martins e colaboradores (1989) observaram valores bastante próximos entre si do volume de poros para amostras de fosfato de nióbio calcinados em diferentes temperaturas, isto é, 0,352; 0,310 e 0,287 cm³/g nas temperaturas 150, 300 e 500 °C, respectivamente. Cruz *et al.* (2006) também reportaram o mesmo comportamento, isto é, 0,33 e 0,29 m²/g nas temperaturas 100 e 500 °C.

Alguns autores utilizaram em seus trabalhos catalisadores fosfato de nióbio obtidos por diferentes métodos de síntese e observaram significativas variações nos valores de suas propriedades texturais. A Tabela 4 apresenta os valores obtidos para a área específica empregando-se diferentes métodos de preparação dos catalisadores de fosfato de nióbio. É possível observar que os valores obtidos para essa propriedade textural são bastante dependentes do método de síntese dos catalisadores, uma vez que este último tem influência direta na estrutura dos catalisadores. Além disso, pode-se perceber que os materiais mesoporosos apresentam valores superiores de área específica.

Tabela 4- Valores de área específica reportados na literatura empregando-se os referidos métodos de síntese.

Autores	Método de síntese	Área específica (m ² /g)
Reis <i>et al.</i> (2012)	Comercial (CBMM)	165
	Catalisador mesoporoso: uso de surfactante ¹ em autoclave	263
	Catalisador mesoporoso: uso de surfactante ¹ em sistema aberto	110
Cruz <i>et al.</i> (2010)	Comercial (CBMM)	187
	Comercial recristalizado	23
	Tratamento com HF	21
Sun <i>et al.</i> (2006)	Comercial	142
	Método de impregnação de ácido nióbbico à solução de H ₃ PO ₄	81
	Catalisador mesoporoso: uso de surfactante ²	394

1 Sodium dodecyl sulfate (SDS); 2 Hexadecilamina.

2.3 PRODUÇÃO DE BUTENOS E A REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE BUTANOL

Olefinas leves (eteno, propeno e butenos) são compostos extremamente importantes na indústria petroquímica, uma vez que são utilizados como matéria-prima para produção de compostos de maior valor agregado (LI *et al.*, 2018). Os butenos, em particular, são hidrocarbonetos que têm fórmula molecular C₄H₈, sendo o 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno e isobuteno os quatro isômeros existentes com esta fórmula.

Butenos podem ser convertidos em butadieno através da reação catalítica de desidrogenação oxidativa (YAN *et al.*, 2014). Estes últimos podem ser utilizados como monômeros para fabricação de diversos polímeros ou elastômeros, tais como a borracha butadieno-estireno (SBR), borracha de polibutadieno (PBR), policloropreno (Neoprene) e borracha nitrílica (NBR) (YAN *et al.*, 2014; AMERICAN CHEMISTRY, 2017).

Além disso, butenos podem ser usados diretamente como monômeros ou aditivos para produção de polímeros (GUNST *et al.*, 2017). Um exemplo de polímero de alta aplicação é o

polibuteno (PIB), produzido a partir da polimerização do isobuteno. Esse material apresenta estabilidade química, resistência à oxidação pela luz a temperaturas moderadas, além de ótimas propriedades dielétricas (BRASKEM, 2017). Desta forma, possui melhores propriedades em relação ao polietileno e polipropileno para certas aplicações, como em tanques, tubos e tubulações (DE TUESTA *et al.*, 2013). Os butenos podem, ainda, oligomerizar e formar hidrocarbonetos de maior peso molecular, produzindo combustíveis líquidos sustentáveis, sem enxofre e aromáticos (GUNST *et al.*, 2017; CHAO *et al.*, 2017).

Isobuteno é a base para a produção dos aditivos éter metil-terc-butílico (MTBE) e éter-etil-terc-butílico (ETBE), adicionados à gasolina a fim de tornar sua combustão mais limpa (MARTÍN e GROSSMANN, 2014; ZHANG *et al.*, 2010). Esses éteres são formados na reação em fase líquida de metanol ou etanol com isobuteno em meio ácido (JOHN *et al.*, 2017).

Atualmente, butenos têm sido produzidos através do craqueamento térmico de hidrocarbonetos, os quais são geralmente oriundos de frações pesadas do petróleo, tais como nafta e gasóleo (RAHIMI e KARIMZADEH, 2011; USMAN *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2015; AL-JARALLAH *et al.*, 1992). Algumas desvantagens dessa rota são a alta temperatura requerida (800-880 °C) e a alta quantidade de CO₂ produzida. Devido a estas desvantagens o craqueamento catalítico de hidrocarbonetos tem sido considerado para produção de butenos (RAHIMI e KARIMZADEH, 2011; LI *et al.*, 2018). Contudo, devido ao esgotamento das fontes de petróleo, à preocupação com a sustentabilidade do meio ambiente e às variações de preço de oferta do petróleo a produção de olefinas a partir de fontes renováveis, conhecidas por olefinas verdes, está ganhando maior visibilidade. Sendo assim, a desidratação de butanol torna-se uma rota alternativa viável para produção de butenos.

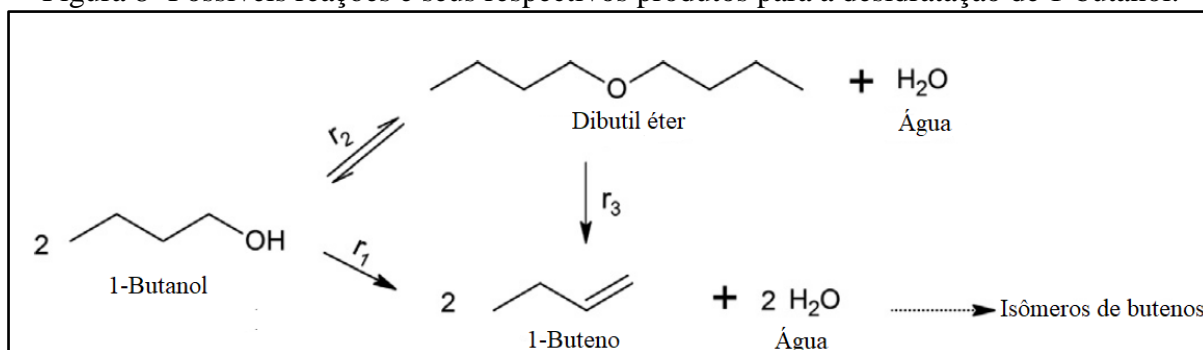
Muita atenção tem sido dada à produção de eteno através da desidratação catalítica do etanol (ZOTOV *et al.*, 2011), sendo, este último, obtido, principalmente, através da fermentação da cana-de-açúcar (HUBER *et al.*, 2006). Em um processo similar, isômeros de butenos podem ser produzidos por meio da reação de desidratação de butanol, sendo este último obtido a partir de fontes renováveis por meio de duas rotas. A primeira se baseia no método da fermentação por microorganismos, sendo a fermentação ABE (acetona-butanol-etanol) o principal meio de produção do bio-butanol. Esta última se baseia na conversão dos açúcares encontrados em fontes de biomassa em butanol por microorganismos do gênero *Clostridium* via fermentação anaeróbica. Algumas desvantagens estão relacionadas a esta rota, tais como a concomitante produção de acetona e etanol, à baixa concentração final e o baixo rendimento em butanol obtido, ao alto custo para a recuperação do butanol e das

matérias-primas, dificultando, assim, a produção de butanol por esta rota (NDABA *et al.*, 2015). A segunda rota faz o uso de um catalisador heterogêneo, e a esta estão associadas três reações consecutivas. A primeira reação em fase líquida é a desidrogenação de etanol para formar acetaldeído, seguida da condensação aldólica do acetaldeído e, por último, a hidrogenação para formação de n-butanol. Esta rota permite obter butanol com um maior rendimento e conversão, quando comparada com a fermentação (NDABA *et al.*, 2015).

A desidratação de álcoois, em particular o etanol, utilizando-se alumina como catalisador vem sendo estudada desde meados do século XX. Knözinger e Köhne (1966), já naquela época, se preocuparam em estudar a influência do tamanho da cadeia de carbonos do substrato (álcool) e observaram que as etapas de reação para os diferentes álcoois ocorriam pelo mesmo mecanismo de reação ainda desconhecido. Na década de 1990, os mecanismos cinéticos da reação de desidratação de n-butanol já eram estudados, bem como o uso dessa reação como método de caracterização ácido-base (WILLIAMS *et al.*, 1991; MAKAROVA *et al.*, 1994; BERTEAU *et al.*, 1991).

A reação catalítica de desidratação de n-butanol se baseia no mecanismo que envolve a perda de uma molécula de água com o surgimento de uma ligação dupla entre dois átomos de carbono. Essa reação requer a presença de sítios ácidos de Brønsted na superfície do catalisador (NOWAK e ZIOLEK, 1999), sendo 1-buteno, dibutil éter (DBE), água e isômeros de buteno, tais como, cis-2-buteno, trans-2-buteno e isobuteno os produtos principais dessa reação (KHAN *et al.*, 2015). O esquema da Figura 8 apresenta as possíveis reações e os seus respectivos produtos para a desidratação de 1-butanol. As reações de 1 e 3 são endotérmicas, sendo favorecidas com o aumento da temperatura de reação, ao contrário da reação 2, a qual exotérmica (KHAN *et al.*, 2015).

Figura 8- Possíveis reações e seus respectivos produtos para a desidratação de 1-butanol.



Fonte: Adaptado de KHAN *et al.*, 2015.

O composto 1-buteno é o produto primário desta reação, sendo que pode ser formado diretamente da desidratação de butanol ou ainda através do intermediário DBE. O isômero 2-buteno é obtido a partir da isomerização de ligação dupla do 1-buteno, sobre sítios ácidos livres. Já o isobuteno é formado por meio de uma isomerização esquelética, a qual exige uma modificação estrutural do grupo metila (-CH₃). Este processo requer alta acidez do catalisador e temperaturas de reação de 300 a 500 °C (GUNST *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2010).

O tipo de álcool utilizado na reação de desidratação apresenta um forte impacto no tipo de olefina formada. Sendo assim, o álcool 1-butanol favorece a produção de 1-buteno, enquanto que 2-butanol favorece o produto 2-buteno. Já isobuteno é o produto principal da reação quando isobutanol e tert-butanol são utilizados como reagente (MACHO *et al.*, 2001). Gunst e colaboradores (2017) testaram a conversão dos isômeros de butanol (1-butanol, 2-butanol e isobutanol) para butenos, sendo empregada a zeólita H-ZSM-5 como catalisador. Observaram, então, que, em condições de desidratação, o reagente 2-butanol foi o mais ativo e o intermediário éter somente foi formado quando o reagente 1-butanol foi utilizado. Já a formação direta de isobuteno somente ocorreu quando isobutanol foi utilizado como reagente (GUNST *et al.*, 2017).

A distribuição dos produtos da reação de desidratação de n-butanol depende das condições de reação, como, por exemplo, temperatura de reação e vazão da alimentação e, principalmente, do tipo de catalisador utilizado. Assim, de forma a avaliar esses fatores, a Tabela 5 foi criada, contendo os principais produtos e suas respectivas quantidades obtidas (quando citadas), dos testes catalíticos relatados na literatura, onde diferentes catalisadores e condições reacionais foram empregados para a reação de desidratação de n-butanol.

As propriedades ácido-base desempenham um papel importante nas reações de desidratação de álcoois. Por este motivo, Berteau e Delmon (1989) preocuparam-se em realizar pequenas modificações nas características ácido-base da γ -alumina, de forma a obter um catalisador adequado, com propriedades catalíticas ideais de atividade, seletividade e estabilidade na reação. Essas modificações foram realizadas por incorporação de aditivos iônicos, sendo que as aluminas modificadas com os íons Cl⁻ e PO₄⁻ apresentaram valores de atividade ótima, as quais foram diretamente relacionadas com a ótima acidez de força intermediária dos materiais. A conversão preferencial de DBE para 1-buteno foi observada quando o número de sítios ácidos de força intermediária foi aumentado.

Tabela 5- Principais produtos obtidos para diferentes catalisadores e condições reacionais empregados na reação de desidratação de butanol.

Autores	Catalisador utilizado	Condições de reação	Produtos
Khan <i>et al.</i> (2015)	γ -alumina	T > 390 °C P _{ButOH} < 13 kPa	1-buteno (S > 90%) DBE (S < 5%) Isômeros de butenos (S < 4%)
		T < 380 °C P _{ButOH} > 13 kPa	DBE (S > 10%) 1-buteno Isômeros de butenos
Berteau e Delmon (1989)	γ -alumina modificada (Na ⁺ , Cl ⁻ , F ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻)	20 < X < 60%	DBE é favorecido
		60 < X < 90%	1-buteno é favorecido
		X > 90%	Somente 1-buteno
		X < 20%	DBE (S = 80%) 1-buteno (S = 20%)
Ashour (2004)	γ -alumina (T _{calc} = 600 °C)	T = 200- 275 °C	1-buteno (56-74%) DBE (12-4%) 2-butenos (2-8%) Isobuteno (0-5%)
	γ -alumina (T _{calc} = 800 °C)	T = 200- 275 °C	1-buteno (30-44%) DBE (6-4%) 2-butenos (12-21%) Isobuteno (6-10%)
Makarova <i>et al.</i> (1990)	HNa-ZSM-5	T = 115-185 °C Vazão = 40 cm ³ /min 0,8 mol% butanol 0,7 mol% DBE	1-buteno DBE
Delsarte e Grange (2004)	AIPON	2-butanol T = 200 °C P _{ButOH} = 2,6 kPa WHSV = 1,3 h ⁻¹	1-buteno cis-2-buteno trans-2-buteno
	AIPON	1-butanol T = 275 °C P _{ButOH} = 2,6 kPa WHSV = 1,3 h ⁻¹	1-buteno DBE cis-2-buteno trans-2-buteno

X: Conversão de butanol; S: seletividade; P_{ButOH}: pressão parcial de butanol; T: temperatura da reação; WHSV: *weight hourly space velocity* (velocidade espacial mássica).

Além disso, os resultados de seletividade para os testes da alumina de referência na reação de desidratação de 1-butanol obtidos pelos autores Berteau e Delmon (1989) citados na Tabela 5, demonstram que diferentes produtos foram favorecidos de acordo com os valores de conversão obtidos. Para realizar tal investigação da distribuição de produtos em função da conversão os autores variaram os valores de pressão parcial de butanol de 0,9 a 13,3 kPa em 513 K. O produto 1-buteno foi obtido com 100% de seletividade em conversões superiores a 90% devido à baixa pressão parcial de butanol utilizada (<1,2 kPa). Isso ocorre pelo motivo de que, em baixas pressões de butanol, os sítios ativos ocupados são dispersos e como a concentração de 1-butanol é baixa no catalisador a formação do produto DBE torna-se difícil.

Além disso, para a formação de uma molécula DBE é necessário que duas moléculas de butanol sejam adsorvidas em dois sítios vizinhos. Ao contrário da formação de 1-buteno, a qual requer que apenas uma molécula de butanol seja adsorvida em um sítio ativo. Já na faixa de 20 a 90% de conversão, relacionada à faixa de pressão de butanol de 1,2 a 11 kPa, ocorre uma competição entre a formação de 1-buteno e DBE. De conversões altas a baixas, a seletividade de DBE aumenta e a de 1-buteno diminui. Esse comportamento foi explicado pelo aumento de moléculas disponíveis de butanol. Em conversões menores que 20% as seletividades permanecem constantes, o que está relacionado ao consumo constante de butanol e corresponde a uma completa saturação do catalisador com moléculas quimissorvidas de butanol.

Observando-se os resultados obtidos por Khan e colaboradores (2015) pode-se perceber que em altas temperaturas de reação e em pressões parciais de butanol menores que 13 kPa a rota de desidratação direta para 1-buteno é favorecida. Já, em temperaturas menores que 380 °C, o aumento da pressão parcial de butanol aumenta a concentração de espécies butoxi formadas por adsorção de 1-butanol nos sítios ativos, favorecendo a formação de DBE. Além disso, como as temperaturas são mais baixas, então, devido à termodinâmica, a possibilidade de formar DBE torna-se mais alta em comparação com o 1-buteno.

O mesmo comportamento de favorecimento da formação de 1-buteno com o aumento da temperatura de reação observado por Khan e colaboradores (2015) foi também noticiado por Ashour (2004) como pode ser visto na Tabela 5, para ambos catalisadores γ -alumina calcinados em diferentes temperaturas. Os valores entre parênteses indicam os rendimentos em peso dos produtos nas respectivas temperaturas de reação. É possível notar também que quanto maior a temperatura de calcinação da γ -alumina menores foram os rendimentos de 1-buteno e DBE e maiores foram os rendimentos de 2-butenos (cis+trans) e isobuteno. Essa mudança dos rendimentos com o aumento da temperatura de calcinação está relacionada com a quantidade de acidez dos catalisadores, que, por sua vez, diminuiu de 0,9 a 0,6 mmol/g de catalisador, nas temperaturas de 600 e 800 °C, respectivamente. Ashour (2004) relaciona essa diminuição de acidez com a decomposição dos sítios ácidos relativamente fracos.

Delsarte e Grange (2004) testaram os catalisadores AIPON na reação de desidratação de 2-butanol e 1-butanol, sendo que a formação de DBE somente foi observada com o uso de 1-butanol (Tabela 5). Esse fato torna claro que o tipo de álcool empregado tem grande influência na distribuição dos produtos. Além disso, observando-se os resultados obtidos por diferentes autores na Tabela 5 é possível perceber claramente que a distribuição dos produtos varia com o catalisador e também com as condições empregadas na reação.

Diversos mecanismos têm sido desenvolvidos para a reação de desidratação de n-butanol. Desidratação de n-butanol para olefinas são reações de eliminação e podem ocorrer via três mecanismos: E1 (eliminação monomolecular), E2 (eliminação bimolecular) e E1cb (eliminação monomolecular via base conjugada). No mecanismo E1 primeiramente o grupo OH é subtraído por um sítio ácido forte, havendo a formação de um carbocátion (etapa lenta). Após, o álcool ataca o β -próton, havendo a formação da ligação dupla (olefina). Neste mecanismo a formação de 2-olefinas é favorecida. Já no mecanismo E1cB ocorre primeiramente a remoção do próton por um sítio básico forte, formando o carbânion (etapa lenta) e, então, há a eliminação do grupo OH e consequente formação da olefina. Neste mecanismo a formação de 1-olefinas é favorecida. No mecanismo E2, as duas etapas acontecem simultaneamente, isto é, uma base forte ataca um hidrogênio (perda do próton) e há a remoção dos grupos hidroxila alcoólicos por um sítio ácido, havendo a formação da olefina (DELSARTE e GRANGE, 2004).

Diversos fatores determinam o tipo de mecanismo da reação de desidratação de butanol. As condições de reação, tais como, temperatura e vazão de alimentação, tipo de álcool e catalisador empregados são exemplos desses fatores. É possível avaliar qual mecanismo domina a desidratação intramolecular de 1-butanol para 1-buteno através das seguintes constatações (DELSARTE e GRANGE, 2004):

- 1-buteno é o produto principal quando catalisadores básicos catalisam a desidratação intramolecular por meio de um mecanismo E2 ou E1cB.
- Quando um ácido forte catalisa a desidratação intramolecular de 1-butanol através de um mecanismo E1, o 1-buteno isomeriza-se para 2-buteno (relação cis/trans perto de 1) e 2-buteno é o principal produto de reação.

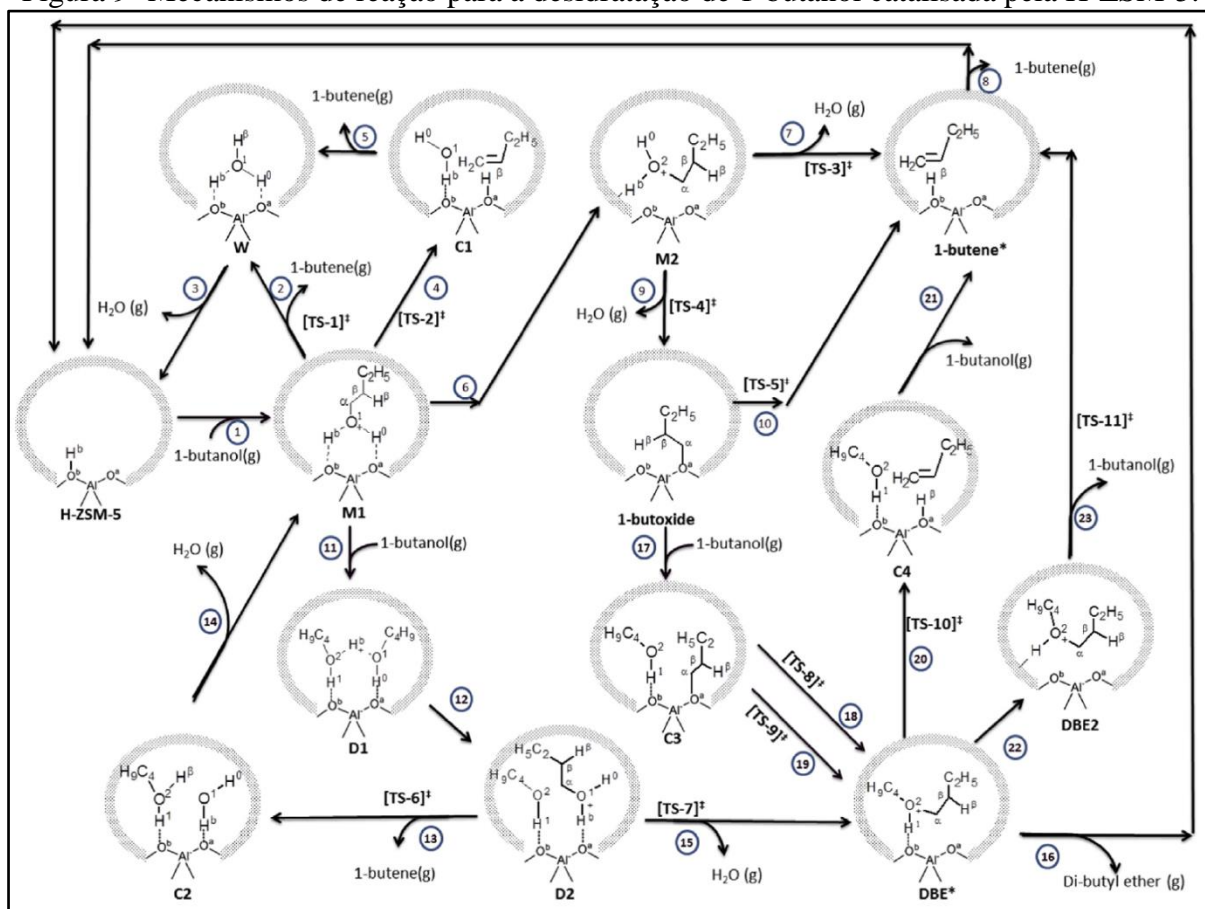
Assim, conhecendo-se a distribuição dos produtos (proporções de 1-buteno e 2-buteno, razão cis/trans) é possível deduzir os mecanismos que dominam a reação.

John e colaboradores (2015) propuseram um modelo microcinético para a desidratação de 1-butanol catalisada pela zeólita H-ZSM-5 com o auxílio da teoria funcional da densidade (DFT, *density functional theory*). O efeito das condições de reação no mecanismo também foi avaliado com o uso dessa teoria. Assim, em baixas pressões parciais de butanol (<0,01 kPa), para a desidratação direta de butanol para buteno, o mecanismo de eliminação E2 é dominante, o qual corresponde as etapas 1, 6, 7 e 8 representadas na Figura 9. A etapa 1 ocorre pela adsorção do 1-butanol no sítio ácido de Brønsted, formando o monômero protonado M1. Então este último sofre uma reorientação (etapa 6), formando o monômero

M2. Posteriormente há a quebra deste monômero com a liberação de uma molécula de água (etapa 7) e 1-buteno adsorvido no sítio. Por fim, 1-buteno é dessorvido do sítio (etapa 8).

Em pressões de butanol superiores (>1 kPa) o mecanismo dominante passa a ser a eliminação syn-periplanar, correspondente às etapas 1, 11, 12, 13 e 14. Nesse mecanismo há a adsorção de outra molécula de butanol no monômero protonado M1 (etapa 11), formando um dímero de butanol adsorvido D1, o qual sofre uma reorientação para formar D2 (etapa 12). Após, há a dessorção de 1-buteno (etapa 13) e subsequente dessorção de água (etapa 14).

Figura 9- Mecanismos de reação para a desidratação de 1-butanol catalisada pela H-ZSM-5.



Fonte: JOHN *et al.*, 2015.

Esses dois modelos acima comentados para a reação de desidratação de butanol diretamente para buteno foram dominantes de acordo com as condições de reação empregadas. As temperaturas baixas favoreceram o mecanismo de eliminação bimolecular syn periplanar, enquanto temperaturas altas favoreceram o mecanismo do tipo E2 (JOHN *et al.*, 2015).

A etapa de isomerização dos butenos normalmente não é discutida detalhadamente nos artigos de desidratação de n-butanol. Entretanto, a isomerização é determinante para a

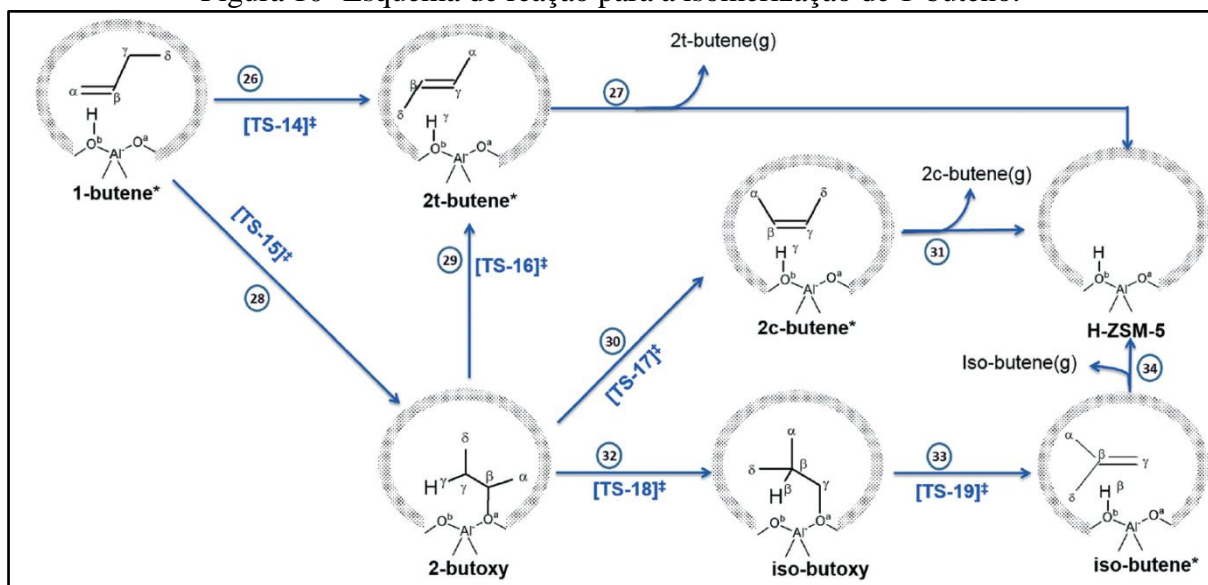
definição da seletividade dos isômeros obtidos. A isomerização de ligação dupla ocorre com catalisadores ácidos e requer determinadas condições de reação para ocorrer. Em particular a isomerização esquelética, para formação do isobuteno, requer força ácida e temperaturas elevadas (ZHANG *et al.*, 2010; GUNST *et al.*, 2017).

Ashour (2004) observou diferentes rendimentos dos produtos da reação (1-buteno, 2-buteno, isobuteno, DBE) de acordo com a temperatura de reação e acidez dos catalisadores, que, por sua vez, está diretamente relacionada com a temperatura de calcinação empregada. O rendimento a 2-buteno aumentou com a temperatura de reação, ao contrário do rendimento para isobuteno, o qual diminuiu com esse aumento. O catalisador calcinado na maior temperatura de 1073 K (com menor quantidade de acidez quimissorvida) apresentou maior rendimento aos produtos da isomerização (2-buteno, isobuteno). Como os sítios ácidos presentes na alumina apresentam diferentes forças ácidas, a readsorção pode acontecer nos sítios ácidos com maior força ácida, causando uma isomerização de ligação dupla, originando 2-buteno (cis+trans) ou uma isomerização esquelética, formando isobuteno.

John e colaboradores (2017) estudaram os mecanismos possivelmente existentes, representados na Figura 10, na reação de isomerização de 1-buteno catalisada pela zeólita H-ZSM-5, por meio de simulações moleculares. A conversão de 1-buteno adsorvido para trans-2-buteno adsorvido (etapa 26) acontece através da protonação da ligação dupla pelo próton H^+ da zeólita e, concomitantemente, a abstração do próton H_γ pelo oxigênio básico da zeólita. Ainda, a formação do trans-2 buteno pode ocorrer por meio da formação do intermediário 2-butóxi. Nessa etapa há a protonação da ligação dupla do 1-buteno pelo H^+ da zeólita e formação de ligação entre o C_β e o oxigênio da zeólita (etapa 28). Posteriormente, o oxigênio básico da zeólita abstrai H_γ do 2-butóxi e, simultaneamente, há a quebra da ligação $C_\beta-O$, levando a formação do trans-2-buteno fisissorvido (etapa 29).

O cis-2-buteno pode ser formado a partir do intermediário 2-butóxi através da desprotonação deste último (etapa 30). Quando há a ruptura da ligação $C_\beta-O$ e da ligação $C_\gamma-C_\alpha$ do 2-butóxi, além da formação das novas ligações $C_\beta-C_\gamma$ e $C_\gamma-C_\alpha$, há a formação do isobutóxi. Isobuteno fisissorvido é formado, então, pela abstração de H_β do isobutóxi pelo oxigênio básico da zeólita, e, quebra da ligação $C_\gamma-O_\alpha$ ao mesmo tempo (etapa 33).

Figura 10- Esquema de reação para a isomerização de 1-buteno.



Fonte: JOHN *et al.*, 2017.

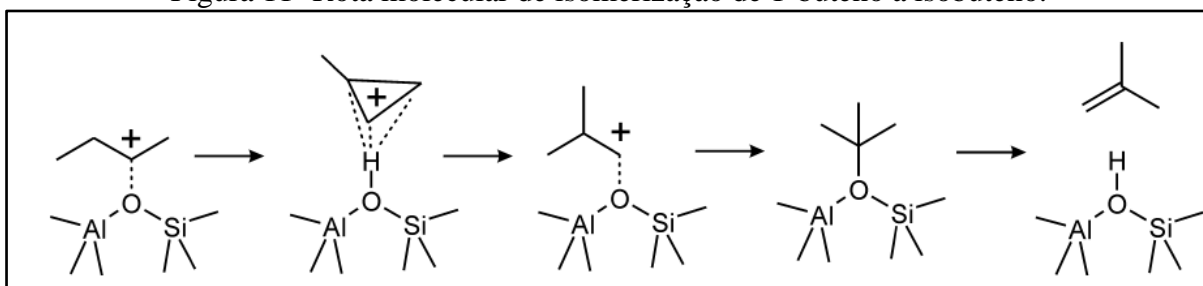
John e colaboradores (2017) perceberam a importância das condições de reação para determinação do mecanismo de reação dominante que, por sua vez, define a seletividade aos isômeros de butenos. Desta forma, foi reportado que em baixas conversões de butanol, 2-buteno é formado a partir do DBE. Já, um aumento na conversão ou temperatura de reação e um decréscimo na pressão parcial de butanol provoca um aumento da produção de 1-butanol, favorecendo as reações de isomerização e, conseqüentemente, aumentando a seletividade para 2-butenos.

Em contrapartida, a formação de isobuteno a partir do 1-butanol requer temperaturas mais altas devido a maior energia de ativação necessária para ocorrer a isomerização esquelética. Zhang e colaboradores (2010) observaram as reações de desidratação e isomerização do n-butanol para isobuteno em apenas uma etapa utilizando-se as zeólitas Theta-1, H-ZSM-5, H-ZSM-23 e ferrierita em temperaturas superiores a 300 °C, sendo que a conversão de butanol foi completa. O maior rendimento de isobuteno foi obtido utilizando-se a ferrierita como catalisador, porém esse rendimento diminuiu com o tempo, demonstrando pobre estabilidade do catalisador. Para o catalisador Theta-1, em menores temperaturas foram obtidos praticamente somente butenos lineares, sendo que isobuteno foi obtido próximo dos 5% de rendimento em massa. Esta quantidade aumentou em maiores temperaturas, atingindo o valor de 30% em 400 °C, uma vez que condições mais severas são necessárias para a modificação estrutural do grupo metila (isomerização esquelética). A partir deste ponto, o aumento da temperatura provocou um ligeiro decréscimo no rendimento de isobuteno e

correspondente aumento dos butenos lineares. Isso ocorreu, provavelmente, devido a limitações de equilíbrio, uma vez que o rendimento termodinâmico de isobuteno diminui com o aumento da temperatura. Utilizando-se a zeólita H-ZSM-5 como catalisador, foi observada uma alta atividade de isomerização, porém um baixo rendimento de isobuteno. Isto foi justificado pelas reações de cracking, aromatização e dimerização, as quais acontecem em temperaturas altas, produzindo outros compostos como propeno e alcanos (ZHANG *et al.*, 2010).

Dois mecanismos têm sido aceitos para a formação de isobuteno a partir do 1-buteno, os quais são a rota monomolecular e bimolecular. Na primeira há a isomerização de 1-buteno a isobuteno sobre sítios ácidos, sem a necessidade de um adicional hidrocarboneto, conforme pode ser visto na Figura 11.

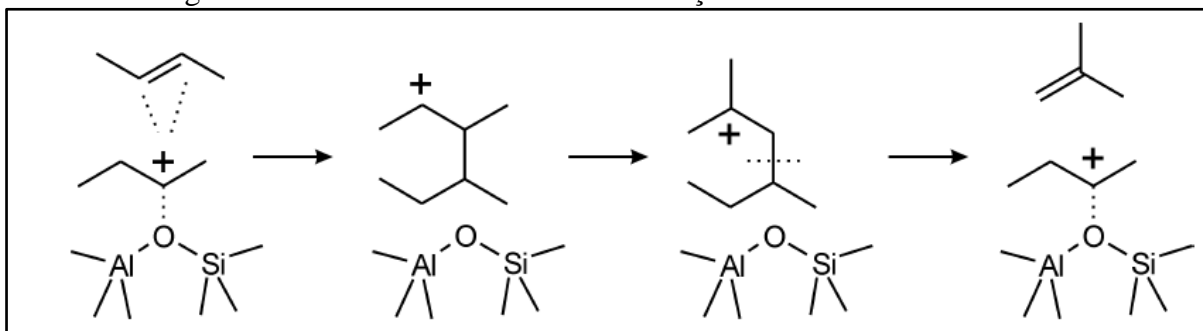
Figura 11- Rota molecular de isomerização de 1-buteno a isobuteno.



Fonte: DOMOKOS, 2000.

Já na rota bimolecular, representada na Figura 12, octeno é formado a partir de duas moléculas de buteno, e então é isomerizado nos poros, havendo, o craqueamento posterior e formação do isobuteno. Este mecanismo pode gerar diversos hidrocarbonetos diminuindo, assim, a seletividade a isobuteno.

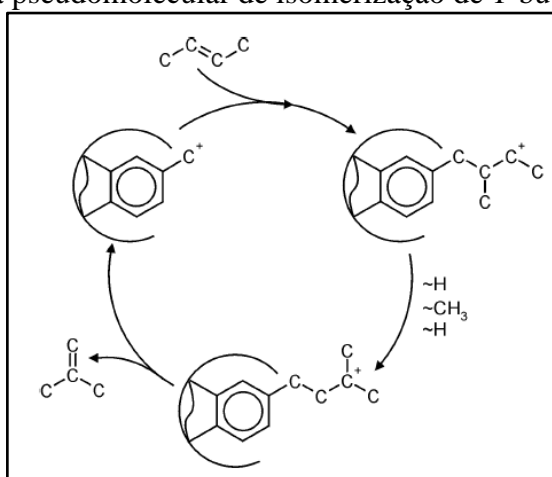
Figura 12- Rota bimolecular de isomerização de 1-buteno a isobuteno.



Fonte: DOMOKOS, 2000.

Um terceiro mecanismo, denominado pseudo-molecular, representado na Figura 13 foi desenvolvido por Guisnet e colaboradores (1998) para explicar o aumento do rendimento de isobuteno sobre o catalisador ferrierita com depósitos de coque. Estes últimos são sítios ativos para formação de isobuteno a partir de butenos lineares (DOMOKOS, 2000).

Figura 13- Rota pseudomolecular de isomerização de 1-buteno a isobuteno.



Fonte: DOMOKOS, 2000.

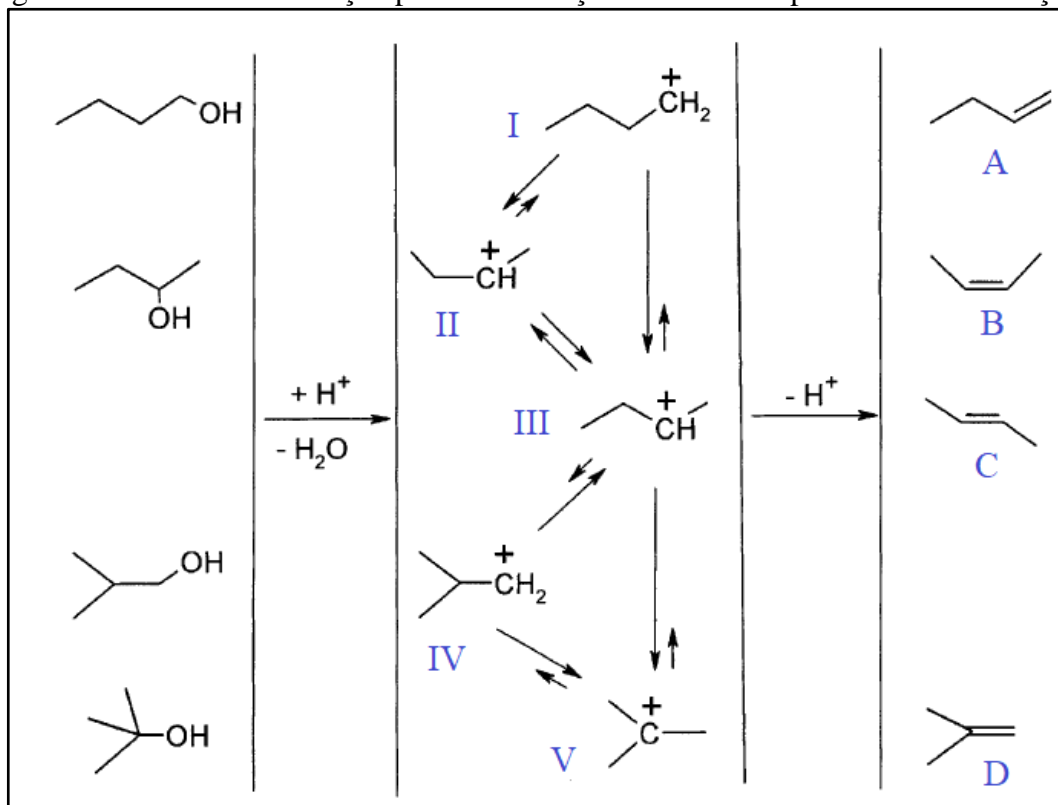
Macho e colaboradores (2001) propuseram um mecanismo para a desidratação de butanol (1-butanol, 2-butanol, tert-butanol e isobutanol), seguida pela isomerização dos carbocátions formados. Foram reportados os possíveis produtos e mecanismos de acordo com o álcool utilizado, conforme representado na Figura 14. Segundo este mecanismo, n-butanol forma o cátion carbênio primário (I) através da quebra do grupo hidroxila. Assim, este cátion primário é estabilizado na superfície do catalisador e pode ser transformado em 1-buteno por desorção do sítio catalítico protônico (A), ou o ponto de quimisorção pode ser deslocado formando cátions carbênio secundários mais estáveis (II e III). Devido aos impedimentos estéricos, o isômero *cis* (B) tem maior probabilidade de formação, porém o isômero *trans* (C) é mais estável termodinamicamente.

O produto *cis*-2-buteno é o primeiro produto gerado no caso da formação do cátion carbênio secundário (II) diretamente do 2-butanol. Enquanto que isobuteno é o produto principal a partir do isobutanol e ocorre através de uma rápida mudança da carga positiva do carbono primário (IV) para o terciário (V). Já o álcool tert-butanol produz diretamente o cátion terciário (III), o qual é convertido em isobuteno ou é convertido em outros carbocátions, formando outros isômeros (MACHO *et al.*, 2001).

A isomerização esquelética do carbocátion secundário foi proposta ser a partir do carbocátion *trans* (III), que pode possuir o metil-ciclopropil, sofrendo o posterior rearranjo ao

carbocátion tert-butílico (V) (mecanismo monomolecular). Ou ainda o carbocátion trans pode reagir com outra molécula de buteno, sofrer rearranjo e, posterior divisão (mecanismo bimolecular) (MACHO *et al.*, 2001).

Figura 14- Caminhos de reação para desidratação de butanol e posterior isomerização.



Fonte: Adaptado de MACHO *et al.*, 2001.

Poucos trabalhos avaliaram catalisadores de nióbio na reação de desidratação de butanol, tampouco estudaram a cinética deste mecanismo reacional. Lizuka e colaboradores (1983) testaram catalisadores de óxido de nióbio na reação de desidratação de 2-butanol. Foi reportado que a atividade destes catalisadores diminuiu gradualmente com o aumento da temperatura de calcinação, sendo que a mesma não mudou entre as temperaturas de 300 e 400 °C. Assim, a maior atividade foi observada nas temperaturas de evacuação de 150 e 200 °C. Em 500 °C a atividade obtida foi praticamente zero, uma vez que nesta temperatura há uma grande diminuição das propriedades ácidas do catalisador, assim como há a mudança de fase do material, a qual ocasiona uma redução significativa da área específica. Em relação aos produtos observados, a razão obtida dos isômeros cis e trans-2-buteno foi próxima a 1. Já a quantidade de 1-buteno foi menor que 20% do total de produtos em baixas temperaturas (150-300 °C), havendo um aumento dessa quantidade e um decréscimo de trans-2-buteno em

temperaturas superiores (400-500 °C) (LIZUKA *et al.*, 1983). Além disso, Lizuka e colaboradores (1983) observaram uma maior obtenção de 2-buteno em relação ao produto 1-buteno, estando de acordo com o comportamento esperado para catalisadores fortemente ácidos.

West e colaboradores (2009) utilizaram dois modelos de adsorção para entender a influência da vazão de gás inerte na taxa de desidratação dos sistemas envolvendo água com o uso dos catalisadores NbOPO₄ e SiAl.

O mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H) proposto por West e colaboradores (2009) envolve a reação superficial do butanol adsorvido com um sítio vazio para formar buteno adsorvido e água. Na Tabela 6 são apresentadas as quatro etapas desse mecanismo, em que as etapas (1), (3) e (4) se referem à adsorção-dessorção de butanol, buteno e água, respectivamente. Já a etapa (2) representa a reação superficial em que a desidratação ocorre.

Tabela 6- Etapas do mecanismo reacional da desidratação de n-butanol.

Etapas	Reações superficiais
1	$C_4H_9OH + * \leftrightarrow C_4H_9OH^*$
2	$C_4H_9OH^* + * \rightarrow C_4H_8^* + H_2O^*$
3	$C_4H_8 + * \leftrightarrow C_4H_8^*$
4	$H_2O + * \leftrightarrow H_2O^*$

Fonte: Adaptado de WEST *et al.*, 2009.

A taxa de reação obtida por West e colaboradores (2009) é apresentada na Equação 1. Este mecanismo considera que a reação ocorre em dois sítios ativos e que a etapa limitante é a reação superficial de desidratação do butanol para buteno.

$$r = \frac{K_{ButOH} k_{f,surf.rxn} P_{ButOH} \left(1 - \frac{P_{buteno} P_{H_2O}}{P_{buteno} K_{eq}} \right)}{\left[1 + K_{ButOH} P_{ButOH} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{buteno} P_{buteno} \right]^2} \quad (1)$$

Um segundo mecanismo, representado na Equação 2, foi ainda proposto por West e colaboradores (2009), baseado na adsorção de água em múltiplas camadas no catalisador. Esse fenômeno foi baseado na isoterma de adsorção BET.

$$r = \frac{K_{ButOH} k_{f,surf.rxn} P_{ButOH} \left(1 - \frac{P_{buteno} P_{H_2O}}{P_{buteno} K_{eq}} \right)}{\left[1 + K_{ButOH} P_{ButOH} + \frac{K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{ButOH} P_{ButOH} K_{W2} P_{H_2O}}{(1-\alpha)} \right]} \quad (2)$$

onde K_{H_2O} é a constante de equilíbrio para a adsorção de água na superfície do catalisador e K_{W_2} é a constante de equilíbrio para a adsorção de água em duas moléculas de água já adsorvidas. A constante alfa é definida conforme a Equação 3, onde K_{W_1} corresponde à constante de equilíbrio para a liquefação da água e é o inverso da pressão de saturação da água na temperatura de reação.

$$\alpha = K_{W_1} P_{H_2O} \quad (3)$$

Outros modelos cinéticos têm sido propostos para a reação de desidratação de butanol. Khan e colaboradores (2015) desenvolveram a taxa, r_1 , representada na Equação 4 para formação de buteno. Essa taxa é baseada em dois sítios, sendo considerada como etapa limitante a reação superficial de formação de buteno a partir das espécies butóxi.

Foi reportada, ainda, na literatura uma taxa com estrutura diferente do usual para a reação de desidratação de butanol a 1-buteno e éter, conforme representada na Equação 5, onde r_0 é a taxa da reação de ordem zero, P_{ButOH} e P_{H_2O} são as pressões parciais do butanol e da água (KNÖZINGER *et al.*, 1968).

$$r_1 = k_1 \frac{K_1 C_{ButOH}}{1 + K_1 C_{ButOH} + \frac{K_1}{K_2} C_{H_2O}} \quad (4)$$

$$r = r_0 \frac{P_{ButOH}^{1/2}}{P_{ButOH}^{1/2} + b P_{H_2O}} \quad (5)$$

2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os catalisadores de nióbio, óxido de nióbio hidratado ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$) e fosfato de nióbio ($NbOPO_4$), possuem características interessantes para sua aplicação em reações ácido-catalisadas, tais como elevada acidez e grande estabilidade. Sendo assim, estes catalisadores têm sido usados em uma variedade de reações, como por exemplo, isomerização de 1-buteno (LIZUKA *et al.*, 1983), esterificação de ácido acrílico (LIZUKA *et al.*, 1986), desidrogenação oxidativa de propano (ROSS *et al.*, 1993), dentre outras.

Em particular, na reação de desidratação de butanol, os catalisadores óxido e fosfato de nióbio não foram amplamente avaliados. Lizuka e colaboradores (1983) testaram catalisadores comerciais de óxido de nióbio, calcinados em diferentes temperaturas, na reação

de desidratação de 2-butanol. Martins e colaboradores (1989) avaliaram o desempenho dos catalisadores comerciais de fosfato de nióbio calcinados em diferentes temperaturas na mesma reação. Já, West e colaboradores (2009) testaram diversos catalisadores, incluindo óxido e fosfato de nióbio, na reação de desidratação de 2-butanol em condições de excesso de água, a fim de compreender os efeitos das concentrações elevadas de água sobre a cinética de desidratação do álcool.

Nenhum dos trabalhos mencionados acima realizou um planejamento experimental para a reação de desidratação de butanol, de forma a avaliar diferentes variáveis de reação, tais como, vazão de butanol e massa de catalisador, a fim de ser encontrada a condição ótima experimental em que os catalisadores apresentarão melhor desempenho. Além disso, não foi estudada a cinética desta reação em condições sem excesso de água, incluindo os possíveis mecanismos reacionais envolvidos. Em relação ao efeito das condições de calcinação sobre a estrutura e, conseqüentemente, sobre o desempenho destes catalisadores na reação, estes trabalhos não realizaram um planejamento experimental a fim de encontrada a condição ótima de calcinação e, tampouco avaliaram a possível influência do tempo de calcinação.

Assim, é possível constatar que a desidratação de butanol utilizando-se os catalisadores óxido e fosfato de nióbio necessita, ainda, de muitos estudos, principalmente em relação à cinética da reação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 SÍNTESE DOS CATALISADORES ÓXIDO DE NIÓBIO E FOSFATO DE NIÓBIO

As amostras de óxido de nióbio hidratado e fosfato de nióbio utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). O tratamento térmico das amostras foi realizado sob diferentes condições de calcinação, as quais foram escolhidas de acordo com o planejamento experimental que será descrito no próximo tópico. As amostras foram calcinadas em mufla sob ar estático. A calcinação consistiu no aquecimento das amostras da temperatura ambiente até a temperatura final, a qual variou entre 200 e 600 °C para óxido de nióbio e entre 250 e 850 °C para fosfato de nióbio. A taxa de aquecimento utilizada nas calcinações foi 10 °C/min e o tempo de permanência das amostras na temperatura final variou entre 1 e 16 horas.

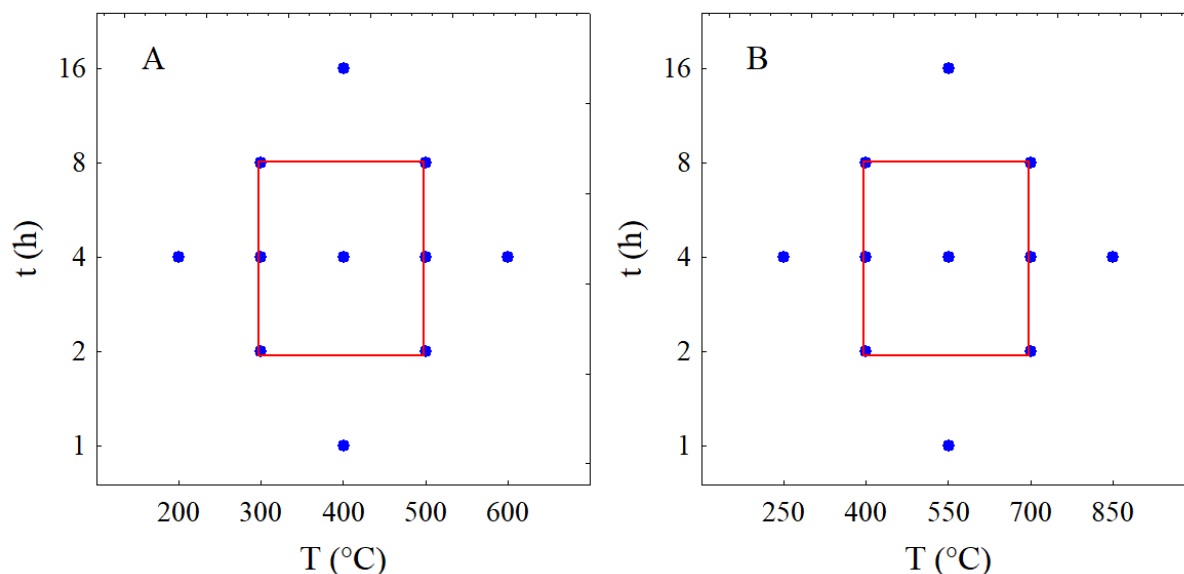
3.1.1 Planejamento experimental da etapa de calcinação

Foi investigado de forma qualitativa o efeito das variáveis temperatura de calcinação e tempo de permanência na temperatura final de calcinação sobre a estrutura dos catalisadores através de um planejamento de experimento composto central. As Figuras 15A e 15B representam o planejamento experimental para o óxido e fosfato de nióbio, respectivamente. Os vértices dos quadrados representados em ambas as figuras representam o plano fatorial completo a dois níveis para as duas variáveis, sendo que 6 pontos axiais foram adicionados a este plano. Réplicas no ponto central do plano experimental foram realizadas a fim de avaliar o erro experimental.

As variáveis experimentais, x_i , foram normalizadas dentro do intervalo (+2,-2), segundo a Equação 6, onde z_i representa os valores normalizados e x_i refere-se aos valores experimentais das variáveis temperatura, T , e do logaritmo na base 2 do tempo, $\log_2(t)$. Os subíndices max e min denotam os valores máximos e mínimos das variáveis experimentais do plano fatorial completo a dois níveis para as duas variáveis.

$$z_i = \frac{x_i - (x_{\max} + x_{\min})/2}{(x_{\max} - x_{\min})/2} \quad (6)$$

Figura 15- Planejamento experimental da calcinação para óxido de nióbio (A) e fosfato de nióbio (B), com as variáveis tempo (t) e temperatura (T).



As Tabelas 7 e 8 exibem a matriz experimental contendo os valores experimentais e os seus respectivos valores normalizados entre parênteses para os catalisadores óxido e fosfato de nióbio, respectivamente. A nomenclatura das amostras foi feita de acordo com a temperatura e tempo de calcinação, sendo este último representado pelas letras A, B e C, significando, respectivamente, o menor, intermediário e maior tempo para cada temperatura. As réplicas foram nomeadas por B1, B2 e B3.

Foram escolhidos valores de temperatura de calcinação maiores para os catalisadores fosfato de nióbio em comparação com os catalisadores óxido de nióbio, uma vez que a estrutura dos primeiros torna-se cristalina em temperatura superior a 800 °C (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

Os valores escolhidos para a variável temperatura variam linearmente de 100 em 100 °C para os catalisadores de óxido de nióbio e de 150 em 150 °C para os catalisadores de fosfato de nióbio. Já os valores escolhidos para a variável tempo de calcinação para ambos os catalisadores variam linearmente na escala logarítmica, isto é, variam de 2^0 a 2^4 horas.

O tempo de calcinação foi variado já que, assim como para a temperatura, uma mudança no seu valor pode acarretar em uma modificação na estrutura dos catalisadores, mesmo quando estes apresentam estrutura amorfa. Foram escolhidos estes tempos a fim de priorizar os menores tempos, os quais são geralmente utilizados nos trabalhos encontrados na literatura e, também observar o efeito de maiores tempos (8 e 16 horas).

Tabela 7- Matriz experimental dos valores experimentais e normalizados das variáveis temperatura e tempo de calcinação para as amostras óxido de nióbio.

Amostras	Nome das amostras	Temperatura (°C)	Tempo (h)
		$x_1 (z_1)$	$x_2 (z_2)$
1	NbO_200B	200 (-2)	4 (0)
2	NbO_300A	300 (-1)	2 (-1)
3	NbO_300B	300 (-1)	4 (0)
4	NbO_300C	300 (-1)	8 (+1)
5	NbO_400A	400 (0)	1 (-2)
6	NbO_400B1	400 (0)	4 (0)
7	NbO_400B2	400 (0)	4 (0)
8	NbO_400B3	400 (0)	4 (0)
9	NbO_400C	400 (0)	16 (+2)
10	NbO_500A	500 (+1)	2 (-1)
11	NbO_500B	500 (+1)	4 (0)
12	NbO_500C	500 (+1)	8 (+1)
13	NbO_600B	600 (+2)	4 (0)

Tabela 8- Matriz experimental dos valores experimentais e normalizados das variáveis e tempo de calcinação para as amostras fosfato de nióbio.

Amostras	Nome das amostras	Temperatura (°C)	Tempo (h)
		$x_1 (z_1)$	$x_2 (z_2)$
1	NbP_250B	250 (-2)	4 (0)
2	NbP_400A	400 (-1)	2 (-1)
3	NbP_400B	400 (-1)	4 (0)
4	NbP_400C	400 (-1)	8 (+1)
5	NbP_550A	550 (0)	1 (-2)
6	NbP_550B1	550 (0)	4 (0)
7	NbP_550B2	550 (0)	4 (0)
8	NbP_550B3	550 (0)	4 (0)
9	NbP_550C	550 (0)	16 (+2)
10	NbP_700A	700 (+1)	2 (-1)
11	NbP_700B	700 (+1)	4 (0)
12	NbP_700C	700 (+1)	8 (+1)
13	NbP_850B	850 (+2)	4 (0)

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.2.1 Estrutura dos catalisadores

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para analisar a estrutura cristalina dos catalisadores, assim como identificar os picos cristalinos quando existentes e, desta forma, poder analisar o grau de influência que as variáveis tempo e temperatura de calcinação tiveram sobre a estrutura dos catalisadores.

A análise de Difração de Raios-X (DRX) foi realizada em um difratômetro Philips X'Pert MPD equipado com monocromador curvado de grafite e ânodo fixo de cobre, operando a 40 kV e 40 mA e radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,54184 Å). As condições estabelecidas para as análises foram: varredura com passo angular de $0,05^\circ$ com tempo de 1 segundo, intervalo entre 10° e 80° para óxido de nióbio e entre 5° e 75° para fosfato de nióbio.

3.2.2 Análise de TGA/DSC

A análise térmica diferencial (DSC) e a análise termogravimétrica (TGA) foram realizadas simultaneamente no equipamento TA Instruments-Q600, o qual tem sensibilidade da balança e do DTA de $0,1 \mu\text{g}$ e $0,001^\circ\text{C}$, respectivamente. A análise TGA foi utilizada para observar a perda de massa da amostra ao longo todo tempo, enquanto a temperatura aumentava a uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em um ambiente de atmosfera controlada de ar sintético. Já a análise DSC foi utilizada para obter informação sobre mudanças de fase na estrutura do catalisador, independentemente da ocorrência ou não de variação de massa, através do monitoramento do fluxo de calor em função da temperatura.

Para o óxido e fosfato de nióbio a temperatura de análise foi da temperatura ambiente até 800°C e 1000°C , respectivamente. A temperatura final para o fosfato de nióbio foi maior uma vez que maior é a temperatura de mudança de fase deste catalisador. A massa utilizada para a análise simultânea foi de 10,2790 e 10,8410 mg para o óxido e o fosfato de nióbio, respectivamente.

3.3 REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO DE BUTANOL

3.3.1 Testes Catalíticos

A reação de desidratação catalítica de butanol foi realizada em um reator de leito fixo de quartzo com formato de “U” inserido em um forno (Sanchis), com controle de temperatura (NOVUS) e um termopar para a medição da temperatura do forno. O leito do catalisador consistiu de 100 a 300 mg de óxido de nióbio calcinado nas temperaturas de 200, 300, 400 e 500 °C pelo tempo de 4 horas ou de 20 a 40 mg de fosfato de nióbio calcinado nas temperaturas de 250, 400, 550 e 700 °C por 4 horas, conforme o plano experimental que será descrito no próximo item. Lã de quartzo foi utilizada para fixar as amostras dentro do reator.

O reator contendo a amostra foi inicialmente mantido sob fluxo de nitrogênio na vazão requerida da reação pelo tempo de 30 min, para retirada de impurezas do reator e das linhas (limpeza). Durante essa etapa, houve também o aquecimento do forno do reator na taxa de 5 °C/min, iniciando na temperatura ambiente até a primeira temperatura de reação, isto é, 250 °C.

Butanol líquido (Neon, 99,5%) foi alimentado através de uma bomba de HPLC (Shimadzu, LC-20AT) com vazão volumétrica de 0,01 a 0,05 mL/min, conforme o planejamento experimental. Nitrogênio (White Martins) foi alimentado para a diluição da alimentação, sendo sua vazão volumétrica controlada (Mass-Flow Controller, MKS) e ajustada em cada experimento de forma a manter a vazão volumétrica total constante em 47,55 mL/min a 200 °C em todos os experimentos. Assim, a variação da vazão de butanol está diretamente e exclusivamente relacionada com a variação da concentração (ou pressão parcial) de butanol na alimentação, sem acarretar mudança no tempo espacial, que era controlado exclusivamente pela massa de catalisador empregada. Assim, é importante ressaltar que os efeitos do tempo espacial e da concentração na conversão da reação são controlados de forma independente respectivamente pela massa de catalisador e vazão de butanol, já que a vazão volumétrica total da alimentação foi mantida constante.

Com relação às temperaturas de reação foram considerados os valores de 250, 275 e 300 °C, já que abaixo de 250 °C a conversão é muito baixa e acima de 300 °C é geralmente próxima a 100%.

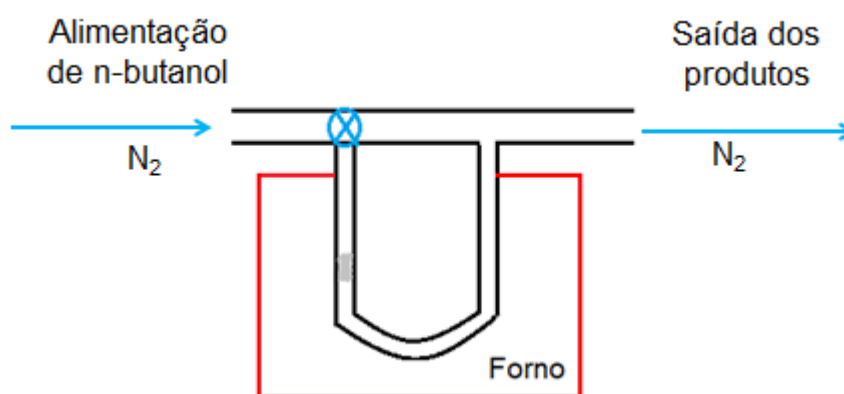
A temperatura da linha de alimentação foi mantida em 160 °C, para garantir a completa vaporização do butanol na alimentação e a temperatura da linha de saída foi mantida em 200 °C, para evitar a condensação dos produtos da reação.

As análises em linha dos produtos da corrente de reação foram feitas por cromatografia gasosa (Shimadzu, GC-2014) com detector de ionização em chama (FID), usando uma coluna capilar GS-Carbonplot (Agilent Technologies) com 30 m de comprimento e diâmetro interno de 0,32 mm.

A fim de ser verificada a presença ou não de produtos remanescentes na linha ou impurezas no reator, foi feita a injeção do branco antes de ser iniciada a reação. Esta etapa consistia somente em N_2 passando através da linha e do reator.

Antes de ser iniciada cada reação, a alimentação, isto é, butanol carregado pelo gás de arraste (N_2), era injetada no cromatógrafo com o reator em by-pass, com o propósito de ser analisada a existência ou não de impureza no reagente. A Figura 16 representa o esquema do sistema reacional utilizado nos testes catalíticos.

Figura 16- Esquema do sistema reacional utilizado nos testes catalíticos.



3.3.2 Planejamento de Experimentos

As variáveis de reação massa de catalisador e concentração de butanol foram investigadas usando um planejamento fatorial a dois níveis para estas duas variáveis com a adição de três réplicas centrais, as quais foram usadas para a avaliação do erro experimental. As variáveis de resposta foram definidas como conversão de butanol e seletividade a 1-buteno. A concentração de butanol foi alterada através da mudança da vazão de butanol líquido na alimentação, sendo a vazão de nitrogênio usada para manter a vazão total constante.

Os catalisadores selecionados para este plano experimental foram àqueles calcinados até 500 °C pelo tempo de 4 horas, no caso do óxido de nióbio e àqueles calcinados até 700 °C pelo tempo de 4 horas, no caso do fosfato de nióbio. Foi escolhido o valor central do plano

experimental da calcinação para a variável tempo (4 horas), visto que a variável tempo de permanência na temperatura final não teve notável efeito na estrutura dos catalisadores. Além disso, o tempo central abrange todas as temperaturas de calcinação. Não foram escolhidos os catalisadores que apresentaram estrutura cristalina para as reações, exceto o catalisador óxido de nióbio calcinado em 500 °C, pois é sabido que a fase ativa do óxido e fosfato de nióbio nesta reação é a amorfa (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

As variáveis experimentais, x_i , foram normalizadas conforme a Equação 6 já citada no item 3.1.1. A Tabela 9 exhibe a matriz experimental com os valores experimentais e normalizados das variáveis massa de catalisador e vazão de butanol empregados na reação. É importante ressaltar que os efeitos do tempo espacial e da concentração de butanol são independentes, uma vez que a vazão volumétrica da alimentação foi mantida constante.

Foram escolhidas as vazões de butanol de 0,01 a 0,05 mL/min uma vez que, com essas vazões, foi possível utilizar uma ampla faixa de pressão parcial de butanol nos experimentos, permitindo, assim, que altos e baixos valores de conversão de butanol pudessem ser obtidos, o que é importante para a avaliação dos perfis cinéticos. As vazões de butanol na fase gasosa foram: $4,24 \cdot 10^{-6}$ nas condições C2 e C4, $1,27 \cdot 10^{-5}$ na condição central e $2,12 \cdot 10^{-5}$ nas condições C1 e C3.

As frações molares de butanol equivalentes às vazões de butanol utilizadas nos experimentos foram: 0,09 nas condições C2 e C4, 0,264 na condição central CC e 0,442 nas condições C1 e C3.

Tabela 9- Matriz experimental com os valores reais (e normalizados) das variáveis usadas nas reações.

Condição de reação	m_{NbO}^a (mg)	m_{NbP}^a (mg)	V_{ButOH}^b (mL/min)
C1	300 (+1)	40 (+1)	0,05 (+1)
C2	300 (+1)	40 (+1)	0,01 (-1)
C3	100 (-1)	20 (-1)	0,05 (+1)
C4	100 (-1)	20 (-1)	0,01 (-1)
CC*	200 (0)	30 (0)	0,03 (0)

a: Testes foram realizados com óxido (NbO) ou com fosfato de nióbio (NbP); b: vazão do butanol líquido;

*CC: condição central.

3.3.3 Cálculo da conversão e seletividade

A conversão, X , foi calculada conforme a Equação 7, representada abaixo, onde $F_{\text{ButOH},0}$ e F_{ButOH} representam a vazão molar de butanol na alimentação e no final da reação, respectivamente. O numerador da Equação 7 representa a quantidade que reagiu de butanol.

$$X = \frac{F_{\text{ButOH},0} - F_{\text{ButOH}}}{F_{\text{ButOH},0}} \quad (7)$$

Já a seletividade a 1-buteno, $S_{1\text{-buteno}}$, e a seletividade a 2-buteno, $S_{2\text{-buteno}}$ foram calculadas de acordo com as Equações 8 e 9, respectivamente, sendo que $F_{1\text{-buteno}}$ e $F_{2\text{-buteno}}$ são as vazões molares de 1-buteno e 2-buteno, respectivamente.

$$S_{1\text{-buteno}} = \frac{F_{1\text{-buteno}}}{F_{\text{ButOH},0} - F_{\text{ButOH}}} \quad (8)$$

$$S_{2\text{-buteno}} = \frac{F_{2\text{-buteno}}}{F_{\text{ButOH},0} - F_{\text{ButOH}}} \quad (9)$$

3.3.4 Teste de estabilidade

Um teste catalítico de longa duração foi realizado de forma contínua pelo período de aproximadamente 26 horas, a fim de avaliar e comparar a estabilidade dos catalisadores óxido e fosfato de nióbio. Para a realização deste teste o ideal seria empregar os catalisadores que apresentaram maior formação de coque após as reações, isto é, àqueles que escureceram após os testes catalíticos. Como todos os catalisadores empregados nas reações praticamente não apresentaram a formação de coque, os catalisadores que foram selecionados para este teste foram àqueles calcinados na condição central do planejamento experimental da calcinação, isto é, NbO_400B e NbP_550_B. A condição de reação central (CC) do planejamento experimental das reações foi escolhida para a realização do teste. A análise dos produtos da reação era feita ao término de cada reação, a qual durava aproximadamente 35 min.

3.4 MODELAGEM E ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

3.4.1 Cálculo do equilíbrio químico

Para a estimação de parâmetros dos modelos cinéticos é necessário o cálculo do equilíbrio químico para as diferentes reações existentes nos testes catalíticos com óxido e

fosfato de nióbio. De acordo com os produtos observados as reações presentes nesse sistema reacional são: desidratação de 1-butanol a 1-buteno (R1); isomerização de 1-buteno a trans-2-buteno (R2) e isomerização deste último a cis-2-buteno (R3).



O cálculo das constantes de equilíbrio para cada reação i ($K_{eq,i}$) foi realizado através da Equação 10, em que ΔG_R° é a energia livre de Gibbs padrão de reação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura empregada nas reações. Já a energia livre de Gibbs padrão de reação foi calculada através da Equação 11 onde ΔH_R° e ΔS_R° são a entalpia e entropia padrão de reação, respectivamente. ΔH_R° e ΔS_R° são calculados por meio das Equações 12 e 13, respectivamente, sendo que são utilizados dados tabelados da entalpia na temperatura de referência ($\Delta H_{R,T_0}^\circ$) e a entropia ($\Delta S_{R,T_0}^\circ$) na temperatura de referência ($T_0 = 298,15$ K) é calculada conforme a Equação 14. A variação da capacidade calorífica, ΔC_p , encontrada nas Equações 12 e 13 é calculada através da Equação 15, onde ν_i é o coeficiente estequiométrico de cada espécie na reação. As capacidades caloríficas a pressão constante foram calculadas para cada composto conforme a Equação 16, onde as constantes a_0 , a_1 , a_2 , a_3 e a_4 são dados tabelados para cada composto.

$$K_{eq,i} = \exp\left(\frac{\Delta G_R^\circ}{RT}\right) \quad (10)$$

$$\Delta G_R^\circ = \Delta H_R^\circ - \Delta S_R^\circ T \quad (11)$$

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_{R,T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \quad (12)$$

$$\Delta S_R^\circ = \Delta S_{R,T_0}^\circ + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (13)$$

$$\Delta S_{R,T_0}^{\circ} = \frac{\Delta H_{R,T_0}^{\circ} - \Delta G_{R,T_0}^{\circ}}{T_0} \quad (14)$$

$$\Delta C_p = \sum_{i=1}^{NE} \nu_i C_{p,i} \quad (15)$$

$$C_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 \quad (16)$$

As equações acima foram retiradas da literatura (SMITH *et al.*, 2005). Todos os dados termodinâmicos empregados nessas equações são encontrados no Anexo A e foram obtidos de POLING *et al.* (2004). As equações de equilíbrio das reações R1, R2 e R3 também estão dispostas no Anexo A.

3.4.2 Modelo cinético de pseudo-ordem n

Um modelo cinético de pseudo-ordem n foi desenvolvido a fim de ser estudada de forma preliminar a cinética da reação de desidratação de 1-butanol. Assim, para o ajuste do modelo cinético aos dados experimentais, o modelo do reator de leito recheado, PBR (*Packed Bed Reactor*), considerando um fluxo empistonado, semelhante a um PFR (*Plug Flow Reactor*), foi utilizado, conforme a Equação 17. Foram consideradas as hipóteses de não existência de variação de concentração e vazão no eixo radial, além da temperatura ser constante em todo reator, uma vez que o tamanho deste era pequeno.

$$\frac{dF_{ButOH}}{dW} = R_{ButOH} \quad (17)$$

onde F_{ButOH} é a vazão molar de butanol, W é a massa de catalisador e R_{ButOH} é a taxa da reação.

A Equação 17 pode ser reescrita em termos da conversão de butanol, X , conforme a Equação 18.

$$\frac{dX}{dW} = \frac{-R_{ButOH}}{F_{ButOH,0}} \quad (18)$$

onde $F_{ButOH,0}$ é a vazão molar de butanol na alimentação. A taxa da reação foi desenvolvida utilizando-se uma equação de lei de potência, como apresentada na Equação 19, onde n é a

ordem aparente da reação, P_{ButOH} é a pressão parcial de 1-butanol e k e a constante cinética aparente.

$$-R_{ButOH} = kP_{ButOH}^n \quad (19)$$

A pressão parcial de 1-butanol pode ser definida como função da conversão conforme a Equação 20, onde $P_{ButOH,0}$ é a pressão parcial de 1-butanol na alimentação e ε_{ButOH} é o coeficiente de expansão definido na Equação 21. Nesta equação, $y_{ButOH,0}$ é a fração molar de 1-butanol na alimentação e δ é a variação total do número total de mols na reação por mol de 1-butanol reagido (igual a 1 na desidratação de n-butanol).

$$P_{ButOH} = P_{ButOH,0} \frac{(1-X)}{1 + \varepsilon_{ButOH} X} \quad (20)$$

$$\varepsilon_{ButOH} = y_{ButOH,0} \delta \quad (21)$$

3.4.3 Modelo fenomenológico do reator

O modelo do reator PBR foi mais uma vez considerado para representar o sistema reacional. As taxas de reação de cada componente da reação necessárias para o desenvolvimento dos modelos fenomenológicos estão representadas nas Equações 22, 23, 24, 25 e 26, respectivamente para o butanol, 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno e água. Todas essas taxas foram desenvolvidas com base nas reações reversíveis.

$$R_{ButOH} = -r_1 \quad (22)$$

$$R_{1-buteno} = r_1 - r_2 \quad (23)$$

$$R_{trans-2-buteno} = r_2 - r_3 \quad (24)$$

$$R_{cis-2-buteno} = r_3 \quad (25)$$

$$R_{H_2O} = r_1 \quad (26)$$

As Equações 27 a 31 representam o modelo do reator para cada componente, respectivamente para o butanol, 1-buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno e água, sendo que W_{cat} , F e η representam a massa de catalisador, vazão molar e tamanho adimensional do reator, respectivamente.

$$\frac{dF_{ButOH}}{d\eta} = -r_1 W_{cat} \quad (27)$$

$$\frac{dF_{1-buteno}}{d\eta} = (r_1 - r_2) W_{cat} \quad (28)$$

$$\frac{dF_{trans-2-buteno}}{d\eta} = (r_2 - r_3) W_{cat} \quad (29)$$

$$\frac{dF_{cis-2-buteno}}{d\eta} = (r_3) W_{cat} \quad (30)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{d\eta} = r_1 W_{cat} \quad (31)$$

Como não foi possível quantificar separadamente os produtos cis e trans-2-buteno, foi considerada a soma destes dois produtos como um produto único, 2-buteno, ao usar os dados experimentais de seletividade no software de estimação. Assim, foram somadas as Equações 29 e 30, conforme representado na Equação 32.

$$\frac{dF_{trans-2-buteno}}{d\eta} + \frac{dF_{cis-2-buteno}}{d\eta} = W_{cat} (r_2 - r_3 + r_3) \quad (32)$$

Simplificando-se a Equação 32, tem-se a Equação 33.

$$\frac{dF_{trans-2-buteno}}{d\eta} + \frac{dF_{cis-2-buteno}}{d\eta} = W_{cat} r_2 \quad (33)$$

Admitindo-se que os dois compostos cis e trans-2-buteno estão em equilíbrio, conforme a Equação 34, chega-se a Equação 35, onde K_{eqTC} representa a relação de equilíbrio da reação de isomerização de trans-2-buteno a cis-2-buteno (R3), encontrada no Anexo A. Simplificando-se a Equação 35, tem-se a Equação 36.

$$F_{cis-2-buteno} = F_{trans-2-buteno} K_{eqTC} \quad (34)$$

$$\frac{dF_{trans-2-buteno}}{d\eta} + K_{eqTC} \frac{dF_{trans-2-buteno}}{d\eta} = W_{cat} r_2 \quad (35)$$

$$\frac{dF_{trans-2-buteno}}{d\eta} = \frac{W_{cat} r_2}{(1 + K_{eqTC})} \quad (36)$$

Assim, usando-se as Equações 34 e 36 são obtidas as vazões molares dos dois isômeros do 2-buteno, os quais são somados para a comparação com o resultado experimental.

As Equações 27, 28, 31 e 36 foram integradas ao longo do tamanho adimensional do reator, η , com o uso da rotina DASSL (PETZOLD, 1990) (*Backward Differentiation Formula*).

3.4.4 Modelo cinético de reação global elementar

Dentre os modelos fenomenológicos, este é o mais simples, com menor quantidade de parâmetros a serem estimados. Neste modelo as etapas de adsorção dos produtos e reagentes na superfície do catalisador não são levadas em conta. O modelo cinético baseado em reações globais elementares para as reações de desidratação de 1-butanol a 1-buteno (R1) e isomerização de 1-buteno a trans-2-buteno (R2), resulta nas taxas de reação representadas nas Equações 37 e 38, onde K_{eq1} e K_{eq2} são as constantes de equilíbrio calculadas para as reações R1 e R2, respectivamente, dispostas no Anexo A.

$$r_1 = k_1 \left(P_{ButOH} - \frac{P_{1-buteno} P_{H_2O}}{K_{eq1}} \right) \quad (37)$$

$$r_2 = k_2 \left(P_{1-buteno} - \frac{P_{trans-2-buteno}}{K_{eq2}} \right) \quad (38)$$

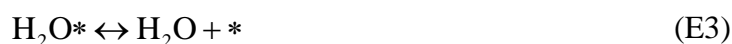
3.4.5 Modelos cinéticos heterogêneos

Modelos heterogêneos, os quais levam em conta as etapas de adsorção de reagentes na superfície do catalisador, reação superficial e dessorção dos produtos da superfície do catalisador, foram propostos para tentar representar as reações observadas nos testes catalíticos realizados neste trabalho. Esses modelos fenomenológicos foram obtidos a partir de mecanismos do tipo LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson).

O mecanismo proposto para ambos os catalisadores óxido e fosfato de nióbio envolvem as etapas reacionais E1 a E6. Na etapa E1 há a adsorção do butanol em um sítio,

que, por sua vez, forma o 1-buteno e água adsorvida em um sítio na etapa da reação superficial E2. Já na etapa E3 a água é dessorvida do sítio catalítico. Para a formação de trans-2-buteno, na etapa E4 o composto 1-buteno é adsorvido em um sítio, o qual produz trans-2-buteno adsorvido em um sítio na etapa da reação superficial E5. Por fim, na etapa E6 há a dessorção do composto trans-2-buteno do sítio catalítico. O mecanismo proposto neste trabalho não é usual, uma vez que na etapa de reação superficial o produto buteno é obtido dessorvido do sítio catalítico.

As etapas de reação superficial foram assumidas como limitantes para o desenvolvimento das equações cinéticas para os mecanismos reacionais. As demais etapas foram consideradas em equilíbrio.



A taxa final da reação de desidratação de butanol a 1-buteno, considerando a reação superficial, etapa E2, como limitante, é representada na Equação 39.

$$r_1 = \frac{k_1 K_{\text{ButOH}} \left(P_{\text{ButOH}} - \frac{P_{1\text{-but}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{eq1}}} \right)}{\left(1 + K_{\text{ButOH}} P_{\text{ButOH}} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} + K_{1\text{-but}} P_{1\text{-but}} + K_{\text{trans-2-but}} P_{\text{trans-2-but}} \right)} \quad (39)$$

Já para a isomerização de 1-buteno a trans-2-buteno a equação da final da taxa, considerando a etapa E5 como limitante, é representada na Equação 40.

$$r_2 = \frac{k_2 K_{1-but} \left(P_{1-but} - \frac{P_{trans-2-but}}{K_{eq2}} \right)}{\left(1 + K_{ButOH} P_{ButOH} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{1-but} P_{1-but} + K_{trans-2-but} P_{trans-2-but} \right)} \quad (40)$$

O desenvolvimento para a obtenção das Equações 39 e 40 encontram-se no Anexo B. A partir das taxas representadas nas Equações 39 e 40, foram retirados parâmetros de adsorção dos componentes, obtendo-se, assim, modelos simplificados. Desta forma, foi feito o ajuste destes diferentes modelos aos dados experimentais e, a cada retirada de parâmetro, foi realizado o teste de variâncias F de Fisher, a fim de ser verificado se o parâmetro é ou não significativo.

O modelo mais completo representado pelas Equações 39 e 40 foi chamado de *Heterogêneo 4*. Na Tabela 10 estão dispostas as taxas para as reações de desidratação do butanol e de isomerização do 1-butenol para os modelos *heterogêneo 3*, *2* e *1*, sendo que, para a obtenção desses modelos foram sendo retiradas sucessivamente as constantes de adsorção de trans-2-butenol, $K_{trans-2-butenol}$, de 1-butenol, $K_{1-butenol}$, e da água, K_{H_2O} , respectivamente para os modelos *heterogêneos 3*, *2* e *1*. O modelo em que não há a constante de adsorção de butanol e nem dos outros componentes é o *modelo de reação global elementar* representado nas Equações 37 e 38.

Tabela 10- Equações da velocidade das reações de desidratação de butanol e de isomerização do 1-butenol para os modelos *heterogêneos 3*, *2* e *1*.

Modelo	Velocidade da reação de desidratação do butanol	Velocidade da reação de isomerização do 1-butenol
<i>Heterogêneo 3</i>	$r_1 = \frac{k_1 K_{ButOH} \left(P_{ButOH} - \frac{P_{1-but} P_{H_2O}}{K_{eq1}} \right)}{\left(1 + K_{ButOH} P_{ButOH} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{1-but} P_{1-but} \right)}$	$r_{r2} = \frac{k_2 K_{1-but} \left(P_{1-but} - \frac{P_{trans-2-but}}{K_{eq2}} \right)}{\left(1 + K_{ButOH} P_{ButOH} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{1-but} P_{1-but} \right)}$
<i>Heterogêneo 2</i>	$r_1 = \frac{k_1 K_{ButOH} \left(P_{ButOH} - \frac{P_{1-but} P_{H_2O}}{K_{eq1}} \right)}{\left(1 + K_{ButOH} P_{ButOH} + K_{H_2O} P_{H_2O} \right)}$	$r_2 = \frac{k_2 \left(P_{1-but} - \frac{P_{trans-2-but}}{K_{eq2}} \right)}{\left(1 + K_{ButOH} P_{ButOH} + K_{H_2O} P_{H_2O} \right)}$
<i>Heterogêneo 1</i>	$r_1 = \frac{k_1 K_{ButOH} \left(P_{ButOH} - \frac{P_{1-but} P_{H_2O}}{K_{eq1}} \right)}{\left(1 + K_{ButOH} P_{ButOH} \right)}$	$r_2 = \frac{k_2 \left(P_{1-but} - \frac{P_{trans-2-but}}{K_{eq2}} \right)}{\left(1 + K_{ButOH} P_{ButOH} \right)}$

3.4.6 Estimação de parâmetros

Para o modelo de pseudo-ordem os parâmetros estimados foram a ordem aparente da reação, n , energia de ativação aparente, E_a , e o logaritmo natural da constante cinética de reação na temperatura de referência, $\ln(k_{T_{ref}})$. Estes dois últimos parâmetros estão presentes na Equação 41, a qual é uma forma reparametrizada da equação de Arrhenius e define a relação de dependência da constante cinética, k , com a temperatura. Essa equação foi utilizada a fim de minimizar a correlação entre os parâmetros e, assim, facilitar a estimação dos parâmetros (SCHWAAB e PINTO, 2007). Neste trabalho a temperatura de referência utilizada foi 275 °C.

$$k = \exp \left[\ln(k_{T_{ref}}) - \frac{E_a}{RT_{ref}} \left(\frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (41)$$

Para os modelos cinéticos de reação global elementar e heterogêneos foram estimados, além dos parâmetros $E_a/(RT_{ref})$ e $\ln(k_{T_{ref}})$ da Equação 41 para as ambas as reações de desidratação de butanol e isomerização de 1-buteno a 2-buteno, os parâmetros $\Delta H_c/(RT_{ref})$ e $\ln(K_c^{T_{ref}})$ da forma reparametrizada da equação de Vant'Hoff, representada na Equação 42, para cada composto adsorvido, conforme o modelo utilizado.

$$K_c = \exp \left[\ln(K_c^{T_{ref}}) - \frac{\Delta H_c}{RT_{ref}} \left(\frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (42)$$

onde $\ln(K_c^{T_{ref}})$ é o logaritmo da constante de adsorção do composto na temperatura de referência e ΔH_c é a entalpia de adsorção do composto.

A estimação dos parâmetros consistiu na minimização da função objetivo de mínimos quadrados, representada na Equação 43.

$$F_{OBJ} = \sum_{i=1}^N (y_i^e - y_i^m)^2 \quad (43)$$

onde y_i^e e y_i^m são as variáveis de resposta experimental e calculada pelo modelo, respectivamente, usadas para o ajuste, sendo consideradas as conversões de butanol e a seletividade ao 1-buteno. No caso do modelo de pseudo-ordem n , somente a conversão de butanol foi considerada.

A minimização da função objetivo foi realizada com o auxílio de um método híbrido (SCHWAAB *et al.*, 2008), o qual é iniciado com o método do enxame de partículas (PSO - *Particle Swarm Optimization*), seguido de um método de Gauss-Newton, que utiliza o melhor valor encontrado pelo PSO como estimativa inicial. O número de iterações utilizado pelo Enxame de partículas foi 300 com 50 partículas, sendo realizadas diversas minimizações para garantir que a melhor solução fosse realmente encontrada. Este pacote computacional para estimação de parâmetros integra o software ESTIMA&PLANEJA (SCHWAAB *et al.*, 2010).

3.4.7 Cálculo do limite inferior e superior dos parâmetros

Os limites inferior e superior do intervalo de confiança para os parâmetros estimados foram calculados conforme apresentados nas Equações 44 e 45, onde θ é o parâmetro, $\hat{\theta}$ indica o valor estimado do parâmetro, s_{θ} é o desvio-padrão do parâmetro, $t_{95\%,GL}$ é o valor tabelado da função estatística t de Student com 95% de confiança e número de graus de liberdade do modelo, GL , que, por sua vez, é a diferença entre o número de experimentos e o número de parâmetros do modelo. Este último para os modelos *heterogêneos 4, 3, 2, 1* e para o *modelo de reação global elementar* é igual a 12, 10, 8, 6 e 4 parâmetros, respectivamente.

$$\theta_{\text{inf}} = \hat{\theta} - s_{\theta} \cdot t_{95\%,GL} \quad (44)$$

$$\theta_{\text{sup}} = \hat{\theta} + s_{\theta} \cdot t_{95\%,GL} \quad (45)$$

3.4.8 Teste F de Fisher

O teste utilizado para comparar os modelos fenomenológicos aninhados a cada retirada dos parâmetros, isto é, comparar os modelos *heterogêneos 4, 3, 2, 1* e *modelo de reação global elementar*, é apresentado na Equação 46, onde N é o número de experimentos, NP_{k+p} é o número de parâmetros do modelo mais completo, NP_k é o número de parâmetros do modelo a ser reduzido, S_{k+p} e S_k são as funções objetivo do modelo mais completo e daquele a ser reduzido, respectivamente. O valor calculado de F, então, é comparado com o valor do F crítico calculado com 95% de confiança. Logo, para que o parâmetro possa ser retirado do modelo sem causar prejuízos para a estimação, o valor de F calculado deve ser menor do que o F crítico. O objetivo de realizar esse teste é verificar o impacto da retirada dos parâmetros

sobre a função objetivo, ou seja, sobre a qualidade do ajuste, permanecendo no modelo somente os parâmetros significativos.

$$F = \frac{N - NP_{k+p}}{NP_{k+p} - NP_k} \frac{S_k - S_{k+p}}{S_{k+p}} \quad (46)$$

3.4.9 Cálculo dos erros da conversão e seletividade

Os erros experimentais foram calculados a partir das réplicas, na condição central através da raiz quadrada da variância calculada com as réplicas. Para a extrapolação dos erros em outras condições foi utilizada a Equação 47, a qual foi referenciada em um trabalho sobre propagação de erros experimentais (ALBERTON *et al.*, 2009). A variância, σ_X^2 , é a soma de um erro puro de amostragem, σ_{XA} , com um termo que leva em conta a propagação de erros das variáveis independentes para uma reação de primeira ordem. Mesmo não sabendo a verdadeira ordem da reação estudada, a Equação 47 representa bem o comportamento da variância em função da conversão.

$$\sigma_X^2 = C[(1 - X)\ln(1 - X)]^2 + \sigma_{XA}^2 \quad (47)$$

A variância σ_{XA}^2 e a constante C foram estimadas a partir da Equação 47, utilizando-se as médias das conversões das réplicas como variável X e a variância calculada a partir das réplicas como variável σ_X^2 . Assim, com esses parâmetros estimados, a variância σ_X^2 pôde ser calculada para as conversões observadas em outras condições em que não foram realizadas réplicas, através da Equação 47. Para os ajustes foi comparada a estimação utilizando-se separadamente as réplicas para cada catalisador calcinado em uma temperatura específica e também se utilizando as réplicas para todos os catalisadores calcinados em diferentes temperaturas.

O intervalo de confiança para a média da conversão foi calculado conforme a Equação 48, sendo $z_{97,5\%}$ aproximadamente igual a 2 e como foram utilizadas 4 réplicas para o cálculo da média, N é igual a 4. Foi admitida que a variância calculada a partir do modelo da Equação 47 é a variância real, já que são usados vários dados para o seu cálculo. Sendo assim, a Equação 48 pode ser aproximada pela Equação 49. Assim, o erro da conversão foi calculado pela soma e subtração do desvio padrão calculado.

$$\bar{X} \pm \frac{z_{97,5\%} \sigma_{\bar{X}}}{\sqrt{N}} \quad (48)$$

$$\bar{X} \pm \sigma_{\bar{X}} \quad (49)$$

O erro da seletividade foi calculado através da raiz quadrada do valor médio observado para as variâncias das seletividades calculadas a partir das réplicas.

As variâncias da conversão e seletividade, calculadas conforme descrito anteriormente, foram testadas nos ajustes dos modelos cinéticos. Porém, o fato de as variâncias da seletividade serem muito baixas em relação às variâncias da conversão prejudicou os ajustes. Logo essas variâncias foram utilizadas somente para colocar as barras de erros nos gráficos, sendo que, para o ajuste dos modelos foram consideradas variâncias iguais para todas as medidas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

As amostras comerciais de óxido de nióbio (NbO) e fosfato de nióbio (NbP) fornecidas pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) foram calcinadas em diferentes temperaturas e tempo de permanência na temperatura final, conforme o plano experimental descrito no item 3.1.1. A partir deste pré-tratamento, foram feitas análises a fim de caracterizar fisicamente os materiais.

A técnica de difração de raios-X foi utilizada para confirmar a estrutura cristalina dos materiais. Enquanto que a análise simultânea TGA/DSC permitiu observar a perda de massa das amostras em função da temperatura e tempo, assim como, os eventos térmicos, relacionados ou não com a perda de massa, podendo então serem obtidas informações sobre a temperatura em que existe a mudança de fase dos materiais. Por último, as propriedades texturais dos catalisadores foram obtidas através de experimentos de fisissorção estática de N₂ a -196 °C.

4.1.1 Estrutura dos catalisadores

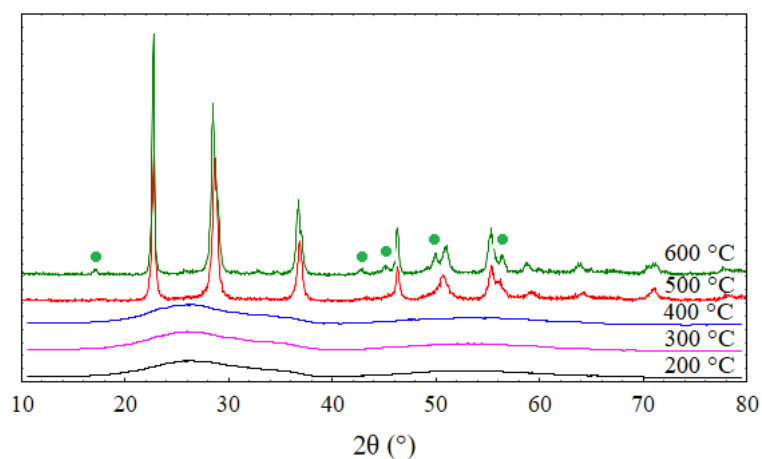
Na Figura 17 é apresentado o difratograma de raios-X para as amostras dos catalisadores NbO calcinadas por 4 horas em diferentes temperaturas.

As amostras que foram calcinadas até 400 °C apresentaram estrutura amorfa, estando de acordo com os perfis de difração encontrados na literatura (LIZUKA *et al.*, 1983; OHUCHI *et al.*, 2007; PAULIS *et al.*, 1999). Já o difratograma da amostra calcinada a 500 °C apresenta característica de material cristalino, o que está de acordo com resultados de Paulis *et al.* (1999) e Ohuchi *et al.* (2007), porém é diferente daquele encontrado por Lizuka e colaboradores (1983), os quais obtiveram estrutura amorfa para os catalisadores calcinados em 500 °C. Deve-se observar que o trabalho de Lizuka e colaboradores (1983) não torna claras as condições em que foram feitos estes experimentos, como tempo e atmosfera de calcinação. Os picos observados na amostra calcinada a 600 °C e que não estão presentes na amostra de 500 °C, marcados por círculos na Figura 17, indicam um avanço no aumento da cristalinidade do material.

Além disso, é importante notar que alguns picos cristalinos observados apenas em 700 °C por Ohuchi *et al.* (2007), foram observados já em 600 °C neste trabalho. Okazaki *et al.* (1987) também obtiveram uma estrutura menos cristalina nesta temperatura. Essa diferença pode ser devido às condições experimentais em que foram realizadas as calcinações, conforme citado no parágrafo anterior.

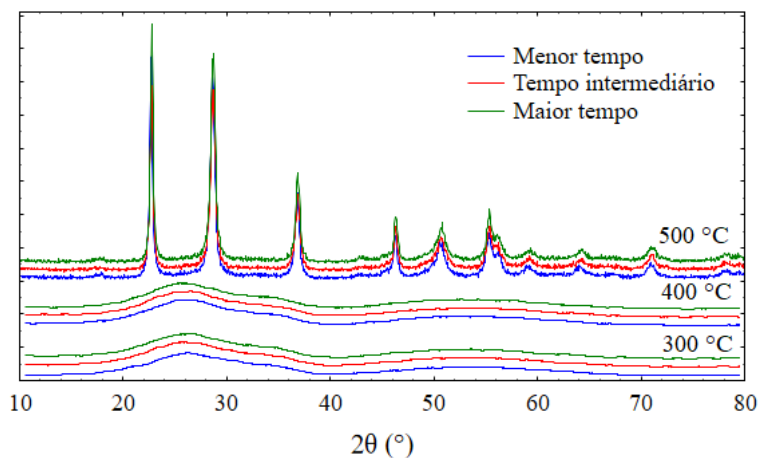
Assim, para o óxido de nióbio a temperatura de calcinação não teve grande efeito nas amostras com estrutura amorfa, porém foi notável o seu efeito no aumento da temperatura de 400 °C em diante.

Figura 17- Difratomogramas de Raios-X das amostras NbO calcinadas em diferentes temperaturas pelo tempo de 4 horas.



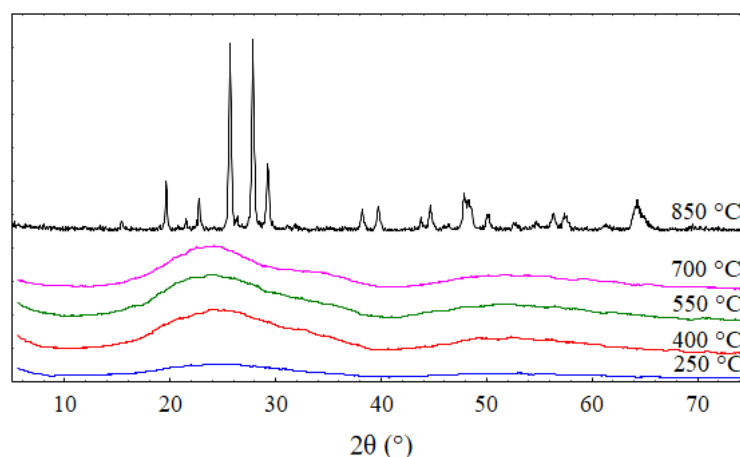
O efeito do tempo de permanência na temperatura final para o óxido de nióbio foi analisado através da Figura 18, a qual apresenta os difratogramas nas 3 temperaturas fixas, sendo variado o tempo de permanência na temperatura final. Assim, em cada temperatura de calcinação são apresentados 3 perfis de difração relativos aos 3 tempos analisados. Para o catalisador calcinado em 400 °C o menor e o maior tempo diferem dos demais catalisadores, sendo 1 e 16 horas, respectivamente (ver item 3.1.1). Foi observado que o tempo não teve influência significativa na estrutura das amostras em nenhuma das temperaturas de calcinação, visto que os perfis de difração obtidos são bastante similares.

Figura 18- Difratomogramas de Raios-X das amostras de óxido de nióbio calcinadas nas temperaturas de 300, 400 e 500 °C em três diferentes tempos conforme Tabela 7.



A Figura 19 apresenta os difratogramas das amostras de fosfato de nióbio calcinadas pelo tempo de 4 horas.

Figura 19- Difratomogramas de Raios-X das amostras NbP calcinadas em diferentes temperaturas pelo tempo de 4 horas.



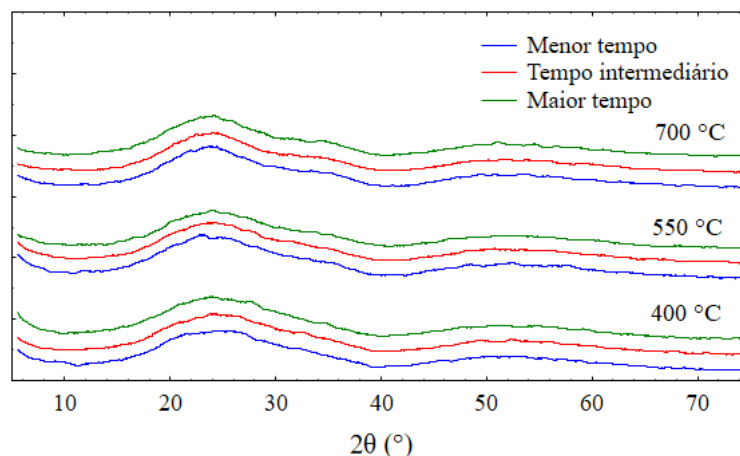
Perfis de difração amorfo foram observados para todas as amostras de fosfato de nióbio, exceto para a calcinada a 850 °C, o que está de acordo com os trabalhos reportados na literatura (CRUZ *et al.*, 2006; MARTINS *et al.*, 1989; PEREIRA e LACHTER, 2004; SUN *et al.*, 2006). Portanto, a amostra calcinada em 850 °C apresentou difratograma de material cristalino, o que já era esperado, visto que os catalisadores de fosfato de nióbio tornam-se cristalinos em temperaturas superiores a 800 °C (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

Desta forma, novamente, a temperatura de calcinação não teve grande efeito nos catalisadores com estrutura amorfa. No entanto, é nítido o efeito que esta variável causa na

estrutura das amostras, quando é aumentada de 700 para 850 °C, visto que a estrutura torna-se cristalina.

O efeito da variável tempo de permanência na temperatura final de calcinação para o fosfato de nióbio pode ser analisado através da Figura 20, a qual apresenta os difratogramas nas três temperaturas fixas, sendo variado o tempo de calcinação Para o catalisador calcinado em 550 °C o menor e o maior tempo foram de 1 e 16 horas, respectivamente (ver item 3.1.1), diferindo dos demais catalisadores, que foram 2 e 8 horas. Da mesma forma que para o óxido de nióbio, o tempo de permanência na temperatura final não teve efeito significativo na estrutura dos catalisadores NbP, já que novamente os difratogramas em diferentes tempos em cada temperatura foram obtidos muito semelhantes.

Figura 20- Difratogramas de Raios-X das amostras de fosfato de nióbio calcinadas nas temperaturas de 400, 550 e 700 °C em três diferentes tempos conforme Tabela 8.

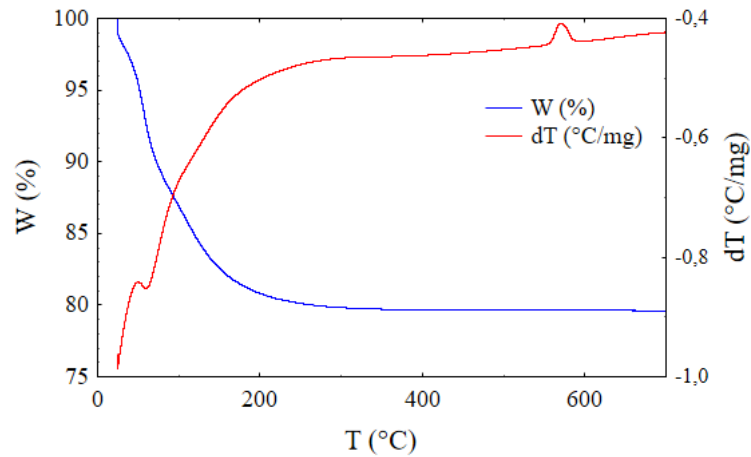


4.1.2 TGA/DSC

O resultado da análise de TGA/DSC para a amostra de óxido de nióbio não calcinada é apresentado na Figura 21. Pode-se notar que a mudança de fase do óxido de nióbio acontece em 550 °C, já que, nesta temperatura, há a ocorrência de um evento térmico sem estar acompanhado de perda de massa. Entretanto, o difratograma da amostra calcinada em 500 °C já apresenta estrutura cristalina, indicando a ocorrência de mudança de fase do material, que, por sua vez, apresenta estrutura amorfa em temperaturas inferiores a esta. Essa diferença pode estar relacionada ao fato de que, no procedimento de calcinação, o aquecimento ocorre a uma taxa de 10 °C/min até a temperatura final, permanecendo nesta durante um determinado tempo conforme o plano experimental. Já a análise de DSC é contínua, isto é, a temperatura

está sempre aumentando a uma taxa de 10 °C/min, fazendo com que o pico saia a uma temperatura maior em comparação àquela observada na calcinação.

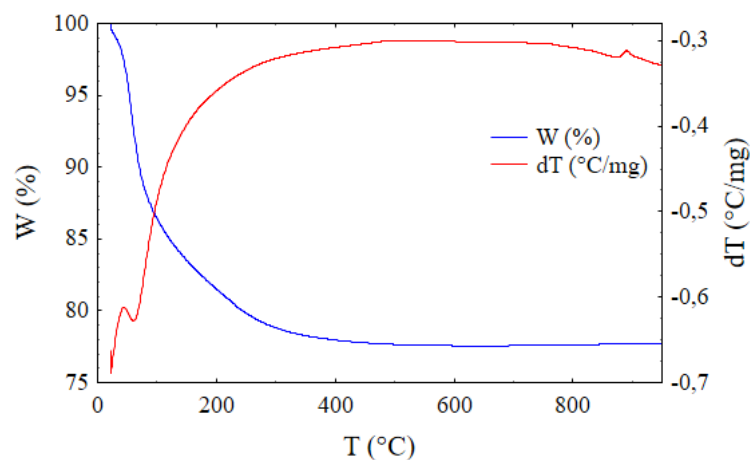
Figura 21- Curva termogravimétrica (W) e de diferencial de temperatura (dT) para óxido de nióbio não calcinado.



A Figura 22 apresenta o resultado da análise de TGA/DSC para a amostra de fosfato de nióbio não calcinada, em que a temperatura máxima de análise é 1000 °C, uma vez que este material sofre a mudança de fase em temperaturas superiores a 800 °C.

Um comportamento similar ao do óxido de nióbio é observado para o fosfato de nióbio, em que a temperatura de mudança de fase é próxima a 900 °C. Porém, o difratograma de Raios-X da amostra calcinada em 850 °C já é característico de material cristalino.

Figura 22- Curvas termogravimétrica (W) e de diferencial de temperatura (dT) para fosfato de nióbio não calcinado.



4.2 ERROS DA CONVERSÃO E SELETIVIDADE

Os erros experimentais calculados a partir das réplicas na condição central para o óxido e fosfato de nióbio encontram-se nas Tabelas 11 e 12 respectivamente. Esses erros então foram extrapolados para outras condições de reação, em que réplicas não foram realizadas, utilizando-se o modelo de propagação de erros descrito nos Materiais e Métodos. O resultado do ajuste do modelo para o óxido de nióbio é demonstrado na Figura 23. Como pode ser observado, o modelo encontrado, representado na Equação 50, representou razoavelmente bem o comportamento da variância da conversão, σ_X^2 , em função da conversão, X. Para ambos óxido e fosfato de nióbio foram utilizadas as variâncias dos catalisadores calcinados em diferentes temperaturas para o ajuste, porém diferentemente do óxido, para o fosfato, o modelo da Equação 51, demonstrado na Figura 24, não representou muito bem os dados. Mesmo assim, optou-se por utilizar este modelo, uma vez que ele prediz uma faixa mais razoável para as variâncias. Além disso, observando-se os erros das réplicas obtidos para o fosfato, pode-se notar que, em alguns casos, eles foram muito baixos. Assim, considerar o erro predito pelo modelo é mais apropriado.

$$\sigma_X^2 = 134,052((1-X)\ln(1-X))^2 + (1,446)^2 \quad (50)$$

$$\sigma_X^2 = 208,707((1-X)\ln(1-X))^2 + (1,860)^2 \quad (51)$$

Tabela 11- Erros experimentais para a conversão (X) calculados a partir das réplicas na condição central, para o óxido de nióbio.

NbO_200B	T(°C)	Erro (%)	NbO_400B	T(°C)	Erro (%)
	250	2,2		250	0,8
	275	4,4		275	3,0
	300	0,7		300	3,7

NbO_300B	T(°C)	Erro (%)
	250	1,6
	275	5,8
	300	3,0

Tabela 12- Erros experimentais para a conversão (X) calculados a partir das réplicas na condição central, para o fosfato de nióbio.

NbP_250B	T(°C)	Erro (%)	NbO_550B	T(°C)	Erro (%)
	250	1,0		250	1,5
	275	2,6		275	5,0
	300	2,5		300	6,0

NbO_400B	T(°C)	Erro (%)	NbO_700B	T(°C)	Erro (%)
	250	7,4		250	0,5
	275	0,2		275	1,7
	300	0,6		300	5,6

O valor médio obtido para as variâncias das seletividades calculadas a partir das réplicas para o óxido de nióbio foi 5,450 e para o fosfato de nióbio foi 4,804.

Figura 23- Ajuste do modelo para a variância da média da conversão (σ_x^2) em função da média da conversão (X) para o óxido de nióbio.

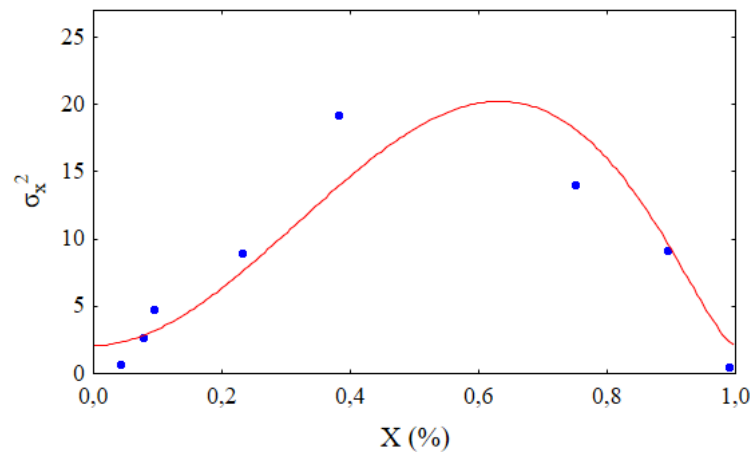
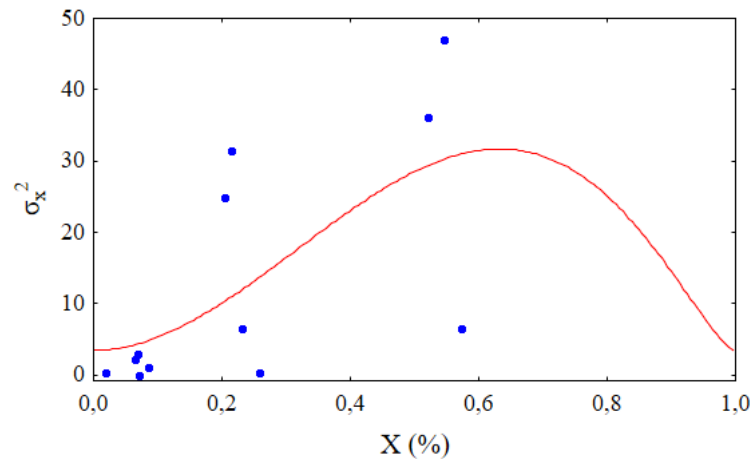


Figura 24- Ajuste do modelo para a variância da média da conversão (σ_x^2) em função da média da conversão (X) para o fosfato de nióbio



4.3 REAÇÃO DE DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DE BUTANOL

Os catalisadores óxido e fosfato de nióbio foram avaliados na reação de desidratação de butanol, sendo que as condições de reação foram definidas conforme o planejamento experimental para as reações descrito nos Materiais e Métodos. Foram observadas conversões de 0 a 100% para ambos catalisadores, possibilitando a avaliação de uma ampla faixa experimental. Os resultados de conversão e seletividade para os catalisadores óxido de nióbio calcinados nas temperaturas de 200, 300 e 400 °C estão dispostos nas Tabelas 37, 38 e 39 do Anexo C, respectivamente. Para os catalisadores fosfato de nióbio calcinados nas temperaturas de 250, 400, 550 e 700 °C, os resultados encontram-se nas Tabelas 40, 41, 42 e 43 do Anexo C, respectivamente. Não foram apresentados os resultados do óxido de nióbio calcinado em 500 °C, pois, nessa temperatura de calcinação, este catalisador já perdeu praticamente toda a sua atividade catalítica.

As Figuras 25 e 26 representam as seletividades aos produtos 1-buteno, 2-buteno e isobuteno nas temperaturas de reação de 250, 275 e 300 °C e em todas as condições experimentais para o óxido e fosfato de nióbio calcinados em 200 e 250 °C, respectivamente. Como não foi possível quantificar os isômeros de butenos separadamente, os resultados de seletividade são apresentados como a soma do cis e trans-2-buteno (2-buteno). Conforme pode ser visto nestas figuras, os produtos principais foram 1-buteno e 2-buteno. Já, o isobuteno foi obtido em quantidades próximas a 1% de seletividade em algumas condições de reação, indicando que a temperatura e/ou o tempo espacial eram muito baixos, ou ainda, que os catalisadores não tinham sítios com força ácida suficiente para promover esta isomerização. Zhang e colaboradores (2010) observaram uma formação significativa de isobuteno (rendimento em massa superior a 30%) utilizando a zeólita Theta-1, somente quando temperaturas acima de 400 °C foram empregadas. O composto DBE não foi produzido com o uso de ambos catalisadores. Os demais catalisadores apresentaram o mesmo comportamento representado nas Figuras 25 e 26 e seus resultados podem ser verificados nas Tabelas 38, 39, 41, 42 e 43 do Anexo C.

A seletividade a 1-buteno foi praticamente igual ou inferior à seletividade a 2-buteno em todos os experimentos e temperaturas de reação em que fosfato de nióbio foi utilizado, como representado na Figura 26 e nas Tabelas 41 a 43 do Anexo C para os demais catalisadores fosfato de nióbio, indicando que este catalisador favorece a isomerização do produto primário (1-buteno). Já para o óxido de nióbio a seletividade a 1-buteno foi sempre maior nas condições C1 e C3. Em contrapartida, na condição experimental C2 a seletividade a

2-buteno foi maior somente nas temperaturas de reação de 275 e 300 °C, e no experimento C4, isso aconteceu na temperatura de 300 °C, conforme pode ser visualizado na Figura 25 e nas Tabelas 38 e 39 do Anexo C para os demais catalisadores óxido de nióbio. Nesses casos de maior seletividade a 2-buteno para o óxido de nióbio a conversão de butanol foi 100%, havendo, assim uma maior concentração de 1-buteno no reator nessas condições reacionais, favorecendo a formação de 2-buteno mais rapidamente.

Figura 25- Seletividade (S) a 1-buteno (●), 2-buteno (■) e isobuteno (◆) para NbO calcinado em 200 °C, nas temperaturas de reação de 250 (azul), 275 (vermelho) e 300 °C (verde).

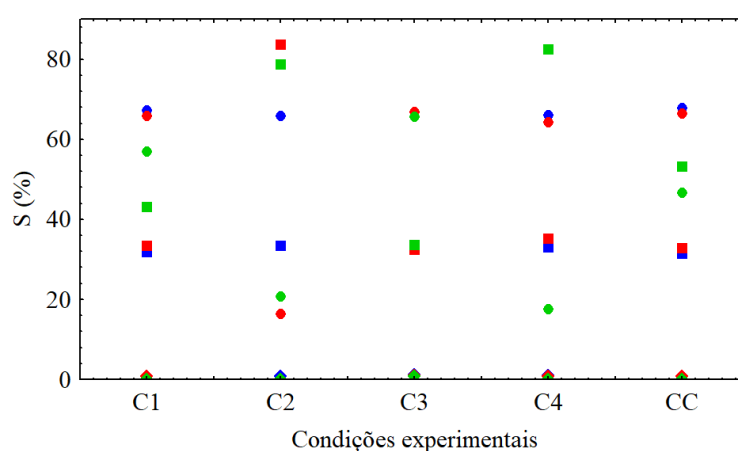
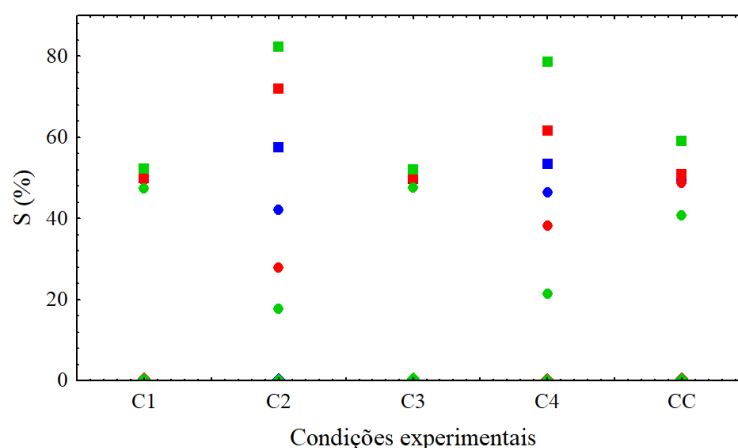


Figura 26- Seletividade (S) a 1-buteno (●), 2-buteno (■) e isobuteno (◆) para NbP calcinado em 250 °C, nas temperaturas de reação de 250 (azul), 275 (vermelho) e 300 °C (verde).



Lizuka e colaboradores (1983) também obtiveram 1-buteno e 2-buteno como produtos principais na reação de desidratação de 2-butanol catalisada por óxido de nióbio. A pressão parcial de 2-butanol utilizada pelos autores foi 1,4 kPa. Já nos experimentos realizados neste trabalho a pressão parcial de butanol na alimentação variou de 8,9 (Condições C2 e C4) até

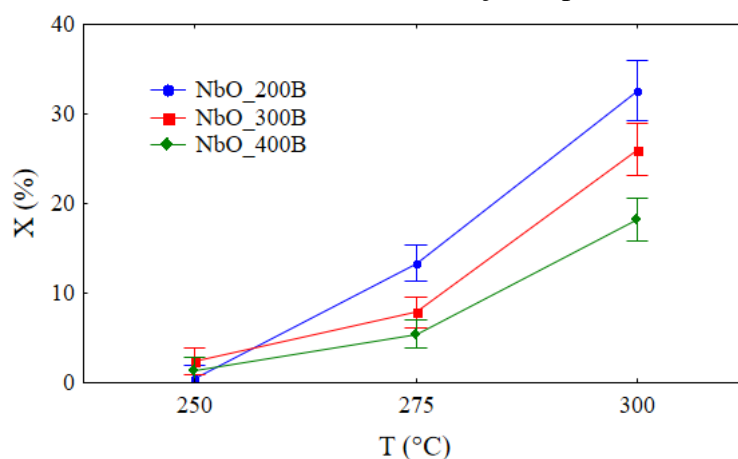
44,7 kPa (Condições C1 e C3). Não houve a formação de DBE mesmo em pressões parciais de butanol relativamente elevadas em comparação àquela utilizada no trabalho de Lizuka e colaboradores (1983). Sendo assim, as pressões utilizadas neste trabalho podem não terem sido altas o suficiente para produzir DBE, uma vez que este produto é formado a partir de duas moléculas de butanol, ou ainda as temperaturas de reação empregadas nos experimentos podem não terem sido baixas o suficiente. Uma terceira hipótese está relacionada com a acidez dos catalisadores óxido e fosfato de nióbio, a qual pode ser muito alta não favorecendo a formação de éteres. As zeólitas são exemplos de catalisadores, os quais possuem uma elevada acidez, não favorecendo a formação de DBE. Entretanto, as zeólitas possibilitam a formação de isobuteno em altas temperaturas (ZHANG *et al.*, 2010). Já as aluminas possibilitam a formação de DBE, quando pressões parciais de butanol e temperaturas adequadas são aplicadas (ASHOUR, 2004).

Os subprodutos não são desejáveis na maior parte das reações químicas, uma vez que sua formação leva a uma diminuição das seletividades dos produtos de interesse. Ambos os catalisadores óxido e fosfato de nióbio produziram pequenas quantidades de propeno, menores que 0,1% de seletividade, em algumas condições de reação. Essas quantidades são praticamente insignificantes e por isso não foram apresentadas nas Tabelas 37 a 43 do Anexo C.

O efeito da temperatura final de calcinação no desempenho dos catalisadores NbO sobre a conversão de butanol pode ser analisado através do gráfico na Figura 27, o qual corresponde a condição de reação C3. É possível observar claramente que quanto menor a temperatura de calcinação, maiores são as conversões obtidas. Entretanto, na temperatura de reação de 250 °C, os catalisadores calcinados em 200, 300 e 400 °C apresentaram conversões estatisticamente iguais, levando-se em conta o erro experimental. Na temperatura de 275 °C os catalisadores calcinados em 300 e 400 °C também apresentaram conversões estatisticamente iguais. Desta forma, o catalisador com melhor desempenho foi o pré-tratado na temperatura de 200 °C. Este resultado está de acordo com àqueles encontrados por Lizuka e colaboradores (1983), os quais apresentaram maiores conversões em menores temperaturas de calcinação. Tal comportamento pode ser explicado pela queda da área específica com o aumento da temperatura de calcinação para o óxido de nióbio (VÉDRINE *et al.*, 1996; PAULIS *et al.*, 1999). Outro fator, em parte relacionado com a queda da área específica, é a diminuição dos sítios ácidos de Brønsted, os quais são indispensáveis para a reação de desidratação de n-butanol, com o aumento da temperatura de calcinação do óxido de nióbio (NOWAK e ZIOLEK, 1999). Com o catalisador calcinado em 500 °C obteve-se conversões

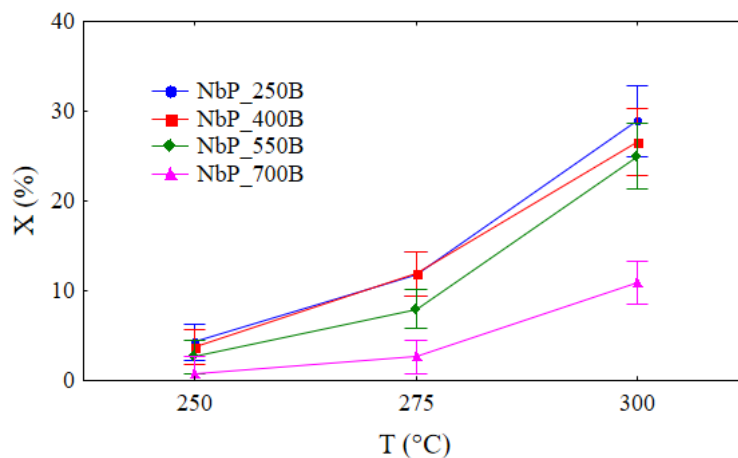
muito baixas, e, por este motivo, não foi apresentado no gráfico. Isto ocorreu porque, nesta temperatura, o óxido de nióbio tem estrutura cristalina, fase que não é ativa na reação (NOWAK e ZIOLEK, 1999).

Figura 27- Conversão (X) de 1-butanol em função da temperatura de reação (T), para diferentes amostras de NbO na condição experimental C3.



Já para os catalisadores NbP, o gráfico da Figura 28 apresenta o efeito da temperatura de calcinação na conversão da reação, também na condição de reação C3. Observa-se o mesmo comportamento de diminuição da conversão com o aumento da temperatura de calcinação, como observado para o NbO. Entretanto, observa-se que a diferença entre os catalisadores calcinados nas temperaturas de 250, 400 e 550 °C não é significativa. Este resultado indica que o tratamento do catalisador com ácido fosfórico, além de aumentar a temperatura de mudança de fase, mantém a atividade catalítica mesmo quando o catalisador é calcinado em temperaturas mais altas em comparação com o NbO, o que permite a utilização deste catalisador em reações que necessitem de temperaturas mais elevadas. Outro fator relacionado com a capacidade do fosfato de nióbio em manter a atividade catalítica nesta faixa de temperaturas (250-550 °C) é que a queda da área específica, nesta faixa, não é tão elevada, conforme reportado na literatura (PEREIRA e LACHTER, 2004; MARTINS *et al.*, 1989; CRUZ *et al.*, 2006). Já o catalisador calcinado em 700 °C apresenta uma queda mais acentuada na conversão, pois apesar de ainda não ter acontecido a efetiva cristalização do material, como observado pela análise de difração de raios-X, há a queda na área específica (KUROSAKI *et al.*, 1987) aliada a uma possível diminuição significativa das hidroxilas presentes em sua superfície (eliminadas na forma de água durante a calcinação), as quais estão diretamente relacionadas com os sítios ácidos necessários para a reação.

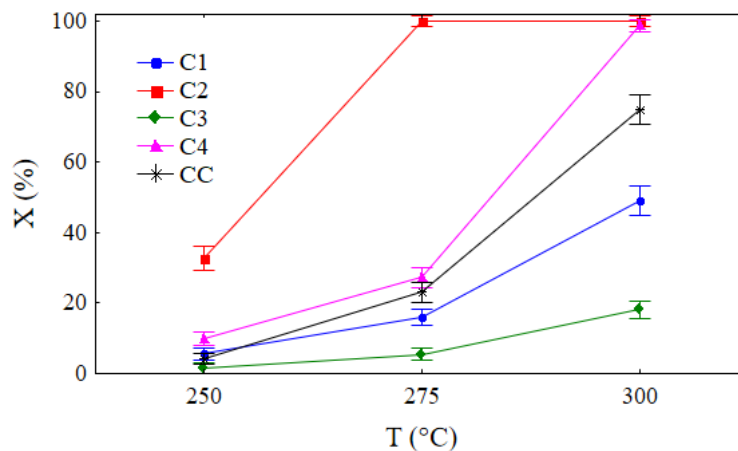
Figura 28- Conversão (X) de 1-butanol em função da temperatura de reação (T), para diferentes amostras de NbP na condição experimental C3.



De forma a investigar o efeito das condições de reação empregadas, isto é, o efeito das variáveis vazão de butanol e massa de catalisador, foram feitos os gráficos das Figuras 29 e 30. O gráfico da Figura 29 apresenta as conversões obtidas em todas as condições de reação para o catalisador NbO calcinado em 400 °C. Observa-se que a melhor condição de reação foi a C2, em que a massa de catalisador era máxima (300 mg) e a vazão de butanol era mínima (0,01 mL/min), alcançando 33% de conversão em 250 °C e 100% já em 275 °C. A ordem decrescente de conversão obtida nas reações foi: C2 > C4 > Réplicas (CC) > C1 > C3.

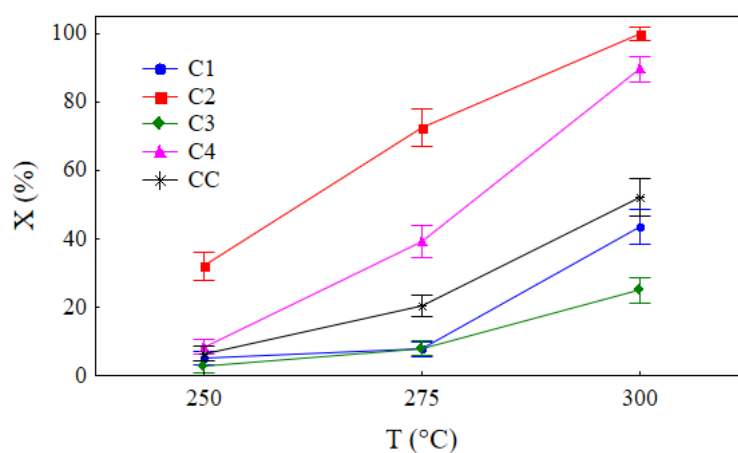
As condições C2 e C4 foram realizadas com a menor vazão de butanol e as condições C1 e C3 com a maior vazão. Assim, o efeito principal, na faixa experimental estudada, foi a vazão de butanol e o aumento dessa variável, leva a um aumento da concentração de butanol na alimentação, provocando uma diminuição dos valores de conversão obtidos. Esse comportamento aparentemente desfavorável indica que a ordem aparente da reação é menor que 1. Considerando um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, temos uma forte indicação que o termo de adsorção do 1-butanol que aparece no denominador da equação da taxa têm grande importância. Outro ponto a ser observado é que o efeito da variável massa de catalisador foi maior entre as condições C2 e C4, em relação às condições C1 e C3, indicando que existe uma certa correlação entre as variáveis. As baixíssimas conversões alcançadas na condição C3 são justificadas pela maior vazão de butanol e menor massa de catalisador empregadas.

Figura 29- Conversão (X) de 1-butanol em função da temperatura de reação (T), para NbO calcinado a 400 °C em todas as condições de reação.



O gráfico da Figura 30 apresenta as conversões obtidas em todas as condições de reação, para o catalisador NbP calcinado em 550 °C. A ordem decrescente das condições de reação em relação às conversões, observada para o óxido de nióbio, é novamente observada para o fosfato de nióbio. É importante ressaltar que os comportamentos observados nos gráficos das Figuras 27 a 30 também foram observados nas demais condições de reação e de calcinação dos catalisadores.

Figura 30- Conversão (X) de 1-butanol em função da temperatura de reação (T), para NbP calcinado a 550 °C em todas as condições de reação.



A conversão teve forte influência na seletividade aos produtos. Para o fosfato de nióbio, a seletividade a 1-buteno é maior em conversões mais baixas, diminuindo linearmente com o aumento da conversão, conforme pode ser exemplificado com o gráfico da Figura 31 para o fosfato de nióbio calcinado em 400 °C. Já para o óxido de nióbio, conforme pode ser visto na Figura 32, a relação de dependência da seletividade a 1-buteno com a conversão não

é uma diminuição linear, sendo que a seletividade é mantida praticamente constante até aproximadamente 60% de conversão, isto é, para as temperaturas de reação de 250 e 275 °C, havendo uma queda em conversões próximas de 100% de conversão, isto é, para a temperatura de reação de 300 °C. Entretanto, na temperatura de reação de 275 °C também houve um ponto com seletividade a 1-buteno muito baixa, isso porque, nessa temperatura e condição de reação, a conversão foi 100%, favorecendo a formação de 1-buteno.

Figura 31- Seletividade a 1-buteno ($S_{1\text{-buteno}}$) em função da conversão de 1-butanol (X) para o fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.

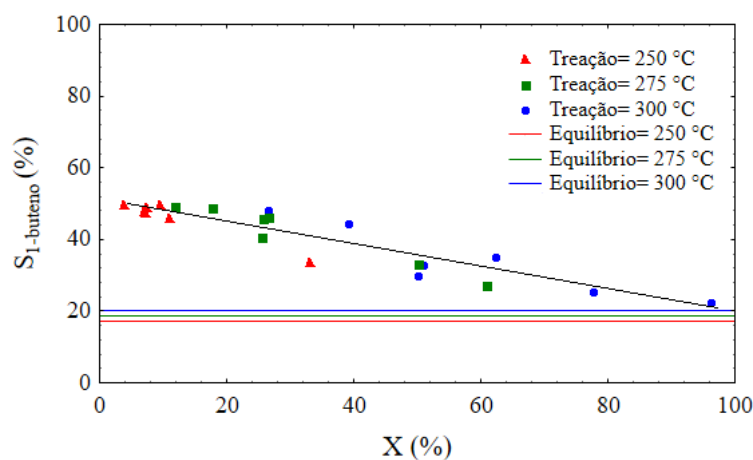
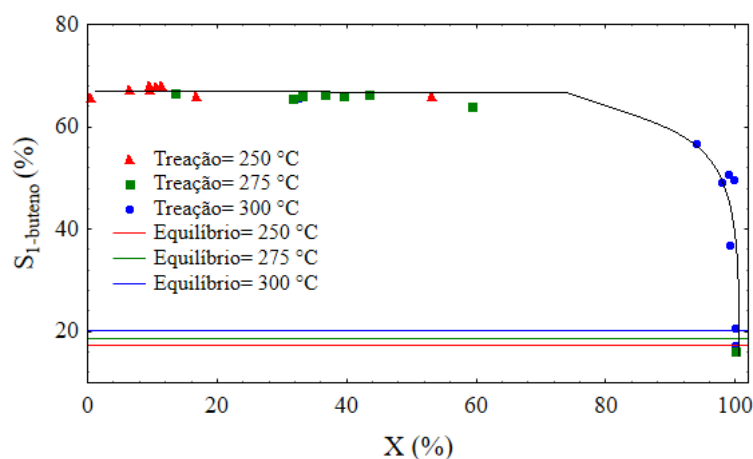


Figura 32- Seletividade a 1-buteno ($S_{1\text{-buteno}}$) em função da conversão de 1-butanol (X) para o óxido de nióbio calcinado em 200 °C.



Apesar de em alguns casos a seletividade a 1-buteno ter sido superior à seletividade a 2-buteno, ambos os catalisadores óxido e fosfato de nióbio, exceto o óxido de nióbio calcinando em 500 °C, apresentaram significativa isomerização de 1-buteno para 2-buteno, principalmente nas condições de reação C2 e C4, uma vez que apresentam maiores valores de conversão de 1-butanol. A maior isomerização observada para os catalisadores óxido de

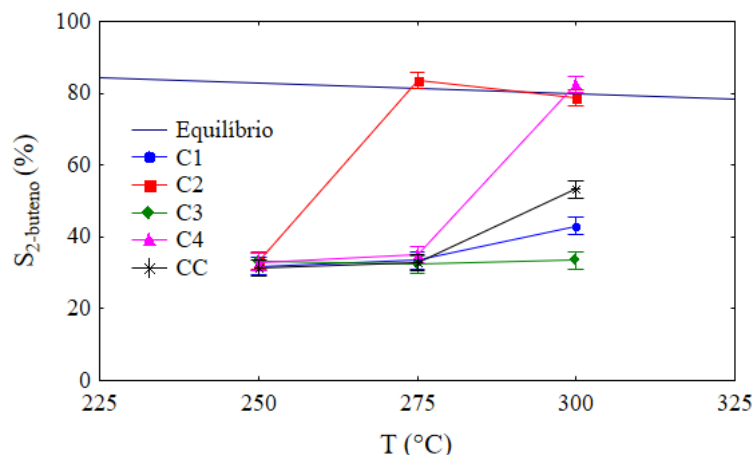
nióbio calcinados nas temperaturas de 200 e 300 °C foi atingida pela condição C4, em que a seletividade a 2-buteno alcançou um máximo de aproximadamente 82% na temperatura de reação de 300 °C. O catalisador calcinado em 400 °C atingiu essa maior isomerização na condição C2. Já para os catalisadores fosfato de nióbio, isto ocorreu na condição C2, onde a máxima seletividade a 2-buteno variou entre 74 e 79%, aproximadamente, para os catalisadores calcinados em diferentes temperaturas.

A comparação das Figuras 31 e 32 mostra que para o óxido de nióbio, a reação de isomerização de 1-buteno para 2-buteno só ocorre de forma significativa quando a conversão alcança valores muito próximos a 100%. Por outro lado, o fosfato de nióbio já é capaz de realizar esta reação mesmo em conversões baixas, quando a pressão parcial de 1-buteno ainda é baixa, indicando que este catalisador tem uma alta atividade na reação de isomerização de 1-buteno para 2-buteno.

Na Figura 33 são apresentados os resultados de seletividade a 2-buteno em função da temperatura de reação para o óxido de nióbio calcinado em 200 °C em todas as condições de reação. Somente a seletividade a 2-buteno é demonstrada nos gráficos, uma vez que os principais produtos da reação são 1-buteno e 2-buteno, sendo, então, a seletividade a 1-buteno a diferença restante para completar 100%. Com exceção da reação realizada na condição C2, o aumento da temperatura de reação de 250 para 275 °C não provocou praticamente mudança nos valores de seletividade, mesmo havendo variação nos valores de conversão. Isso ocorreu porque a taxa de formação e consumo de 1-buteno em 275 °C é praticamente a mesma que em 250 °C, não havendo, então, mudança na proporção entre as quantidades obtidas dos produtos.

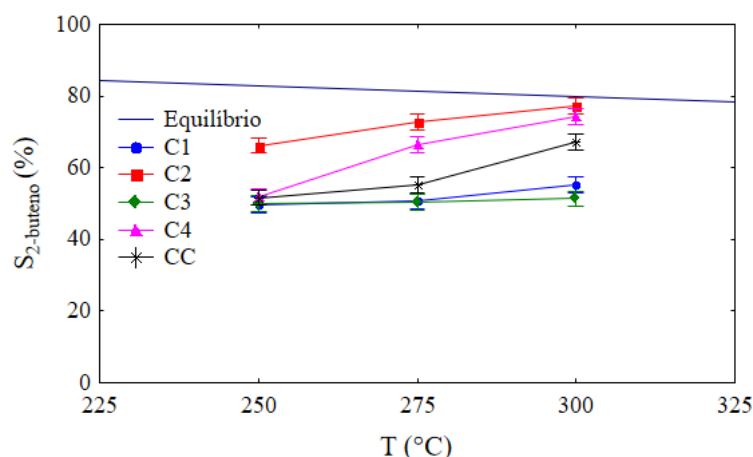
Foi observada uma significativa isomerização de 1-buteno para 2-buteno, principalmente nas condições C2 e C4, uma vez que apresentam maior conversão de 1-butanol, conforme foi comentado anteriormente. Deve-se observar que a condição C2 tem uma maior produção de 1-buteno, conforme pode ser observado nas Tabelas 37, 38 e 39 do Anexo C, favorecendo uma consequente maior produção de 2-buteno. Então, o equilíbrio termodinâmico foi atingido já em 275 °C. Além disso, é possível notar que a ordem para a isomerização observada para os catalisadores foi a mesma que a obtida para a conversão, isto é, C2 > C4 > Réplicas (CC) > C1 > C3. Os pontos experimentais localizados acima do limite imposto pelo equilíbrio termodinâmico, o qual é representado pela curva azul escura no gráfico, estão dentro da faixa definida pelo erro experimental.

Figura 33- Seletividade a 2-buteno ($S_{2\text{-buteno}}$) em função da temperatura de reação (T) para óxido de nióbio calcinado em 200 °C em diferentes condições de reação.



A Figura 34 ilustra a variação da seletividade a 2-buteno em função da temperatura de reação para o fosfato de nióbio calcinado em 400 °C. As condições C2 e C4 exibiram uma significativa isomerização de 1-buteno para 2-buteno. Ademais, as condições C3 e C1 apresentaram uma pequena isomerização, alcançando aproximadamente 51 e 55% de seletividade a 2-buteno em 300 °C, respectivamente. Similarmente ao observado para o óxido de nióbio, a ordem obtida da atividade catalítica foi seguida para a seletividade.

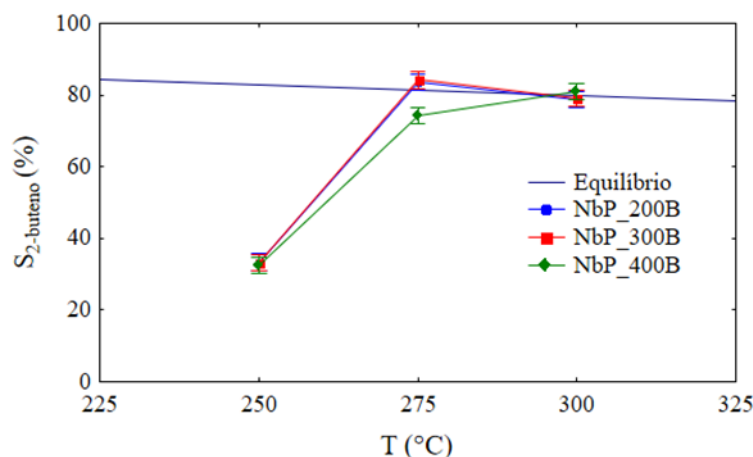
Figura 34- Seletividade a 2-buteno ($S_{2\text{-buteno}}$) em função da temperatura de reação (T) para fosfato de nióbio calcinado em 400 °C em diferentes condições de reação.



A Figura 35 ilustra os resultados de seletividade a 2-buteno em função da temperatura de reação para o óxido de nióbio calcinado em diferentes temperaturas na condição experimental C2. É possível observar que não há diferença significativa entre as seletividades observadas para os catalisadores calcinados em 200 e 300 °C. Já o catalisador calcinado em 400 °C exibiu uma menor isomerização de 1-buteno para 2-buteno na temperatura de reação

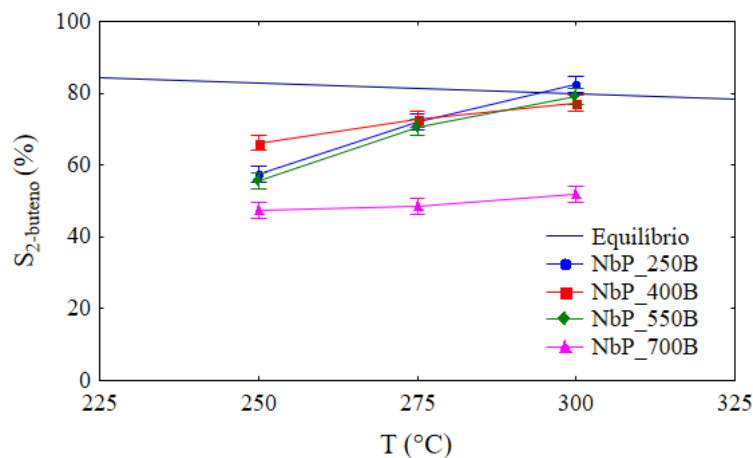
de 275 °C, atingindo aproximadamente 80% de seletividade a 2-buteno em 300 °C, assim como os demais catalisadores.

Figura 35- Seletividade a 2-buteno ($S_{2\text{-buteno}}$) em função da temperatura de reação (T) para diferentes catalisadores de óxido de nióbio na condição experimental C2.



Na Figura 36 são exibidas as seletividades a 2-buteno em função da temperatura de reação na condição experimental C2 para o fosfato de nióbio calcinado em diferentes temperaturas. Os catalisadores calcinados em 250, 400 e 550 °C não apresentaram diferenças significativas nos resultados de seletividade observados nas temperaturas de 275 e 300 °C, levando-se em conta o erro experimental. Somente na temperatura de reação de 250 °C é possível observar um maior valor de seletividade a 2-buteno do catalisador calcinado em 400 °C em relação àqueles calcinados em 250, 550 e 700 °C. Apesar disso, a diferença entre os catalisadores calcinados em 250, 400 e 500 °C é quase não perceptível. O mesmo comportamento foi obtido para a conversão e pode ser explicado pela capacidade que o catalisador fosfato de nióbio tem para conservar a atividade catalítica, como discutido anteriormente. O fosfato de nióbio calcinado em 700 °C demonstrou uma menor isomerização de 1-buteno a 2-buteno, atingindo aproximadamente 74% de seletividade a 2-buteno em 300 °C, mostrando uma menor atividade do catalisador calcinado nesta temperatura.

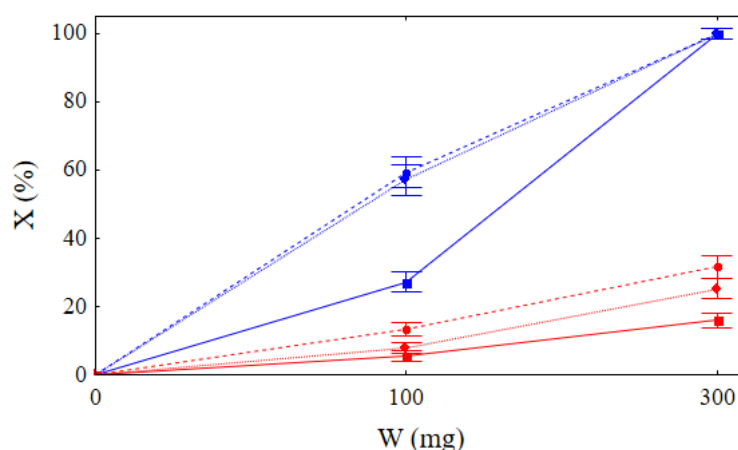
Figura 36- Seletividade a 2-buteno ($S_{2\text{-buteno}}$) em função da temperatura de reação (T) para diferentes catalisadores de fosfato de nióbio na condição experimental C2.



A fim de ser investigado melhor o efeito da vazão de butanol na conversão, uma vez que esta variável demonstrou ser de maior importância, foram construídos os gráficos das Figuras 37 e 38.

A Figura 37 ilustra a variação da conversão com a massa de catalisador empregada em cada condição de reação para os catalisadores óxido de nióbio calcinados em 200, 300 e 400 °C. A temperatura de reação escolhida para a montagem do gráfico foi 275 °C.

Figura 37- Conversão (X) em função da massa de catalisador (W) para os catalisadores óxido de nióbio calcinados em 200 (linha tracejada), 300 (linha pontilhada) e 400 °C (linha cheia) em diferentes concentrações de butanol na alimentação, isto é, vazões de butanol de 0,01 (linhas azuis) e 0,05 mL/min (linhas vermelhas).

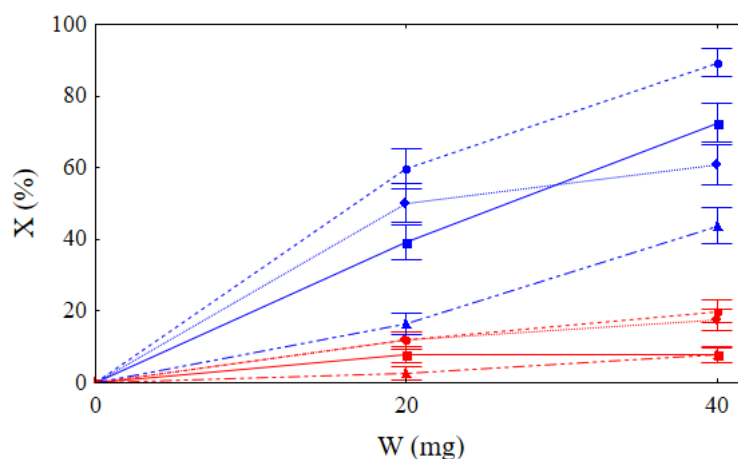


É possível observar que o efeito principal é a vazão de butanol, uma vez que as curvas azuis, referentes à menor vazão de butanol, apresentaram maiores valores de conversão, permanecendo bem distantes das outras curvas. Além disso, na condição de reação C4

($W=100$ mg; $V_{\text{ButOH}}=0,01$ mL/min), os catalisadores calcinados em 200 °C e 300 °C apresentaram maiores valores de conversão quando comparados ao catalisador calcinado em 400 °C, ficando visível o efeito da temperatura de calcinação. Porém, na condição C2 ($W=300$ mg; $V_{\text{ButOH}}=0,01$ mL/min) os valores de conversão obtidos foram similares, uma vez que a massa de catalisador empregada é bastante alta. Embora as diferenças entre os valores de conversão sejam menores nas condições C1 e C3, o efeito da temperatura de calcinação é bastante claro.

Um gráfico similar ao da Figura 37 foi feito para o fosfato de nióbio, conforme representado na Figura 38. Novamente é possível perceber o significativo efeito da vazão de butanol. Nas condições experimentais C2 e C4 as curvas obtidas seguiram a ordem obtida para a atividade catalítica, isto é, quanto menor a temperatura de calcinação maiores foram as conversões observadas. Na condição C1 ($W=40$ mg; $V_{\text{ButOH}}=0,05$ mL/min) o efeito da temperatura de calcinação não foi tão perceptível, uma vez que as conversões obtidas para os catalisadores calcinados em 250 e 400 °C foram estatisticamente iguais, da mesma forma que para aqueles calcinados em 550 e 700 °C.

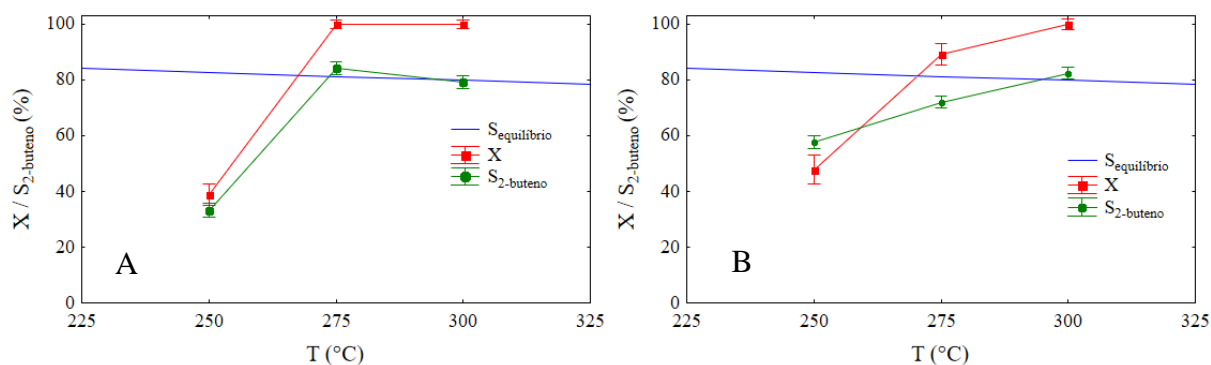
Figura 38- Conversão (X) em função da massa de catalisador (W) para os catalisadores fosfato de nióbio calcinados em 250 (linha tracejada), 400 (linha pontilhada), 550 (linha cheia) e 700 °C (linha com traço e ponto) em diferentes concentrações de butanol na alimentação, isto é, vazões de butanol de $0,01$ (linhas azuis) e $0,05$ mL/min (linhas vermelhas).



Os gráficos das Figura 39A e 39B representam a conversão e seletividade em função da temperatura de reação para o óxido calcinado em 200 °C e para o fosfato calcinado em 250 °C, respectivamente. É possível perceber que para o óxido em 275 °C a conversão já atinge 100% , enquanto que a seletividade é limitada pelo equilíbrio já nesta temperatura. Para o fosfato, em 275 °C, a conversão é próxima dos 90% , não havendo, ainda, a limitação da

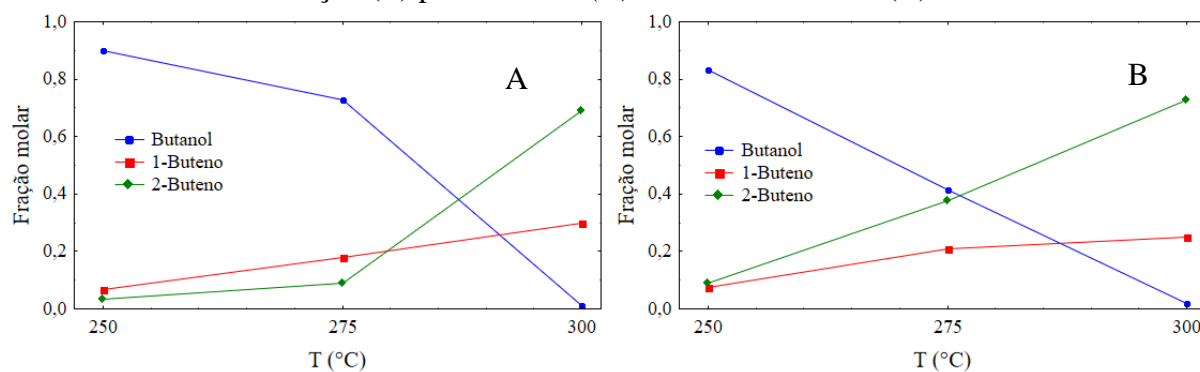
seletividade pelo equilíbrio. Já em 300 °C, a conversão atinge 100% e a seletividade atinge o equilíbrio. Assim, fica clara a diferença entre os perfis cinéticos de ambos os catalisadores.

Figura 39- Conversão (X) e seletividade a 2-buteno ($S_{2\text{-buteno}}$) versus temperatura de reação (T) para o óxido de nióbio (A) e fosfato de nióbio (B).



Os gráficos das Figuras 40A e 40B representam as frações molares do butanol e dos principais produtos em função da temperatura de reação para os catalisadores óxido e fosfato de nióbio calcinados em 400 °C, respectivamente, na condição experimental C4.

Figura 40- Fração molar de butanol e dos produtos da reação em função da temperatura de reação (T) para o óxido (A) e fosfato de nióbio (B).



É possível fazer uma relação com as taxas das reações de desidratação de 1-butanol e de isomerização de 1-buteno a 2-buteno. Pode ser observado através da Figura 40A, para o óxido de nióbio, que a reação de desidratação de butanol ocorre quase que na mesma velocidade da isomerização do 1-buteno até 275 °C, uma vez que a formação de 2-buteno acompanha a formação de 1-buteno. A partir de 275 °C, a reação de isomerização torna-se muito mais rápida do que a desidratação de butanol. Já para o fosfato de nióbio, a reação de isomerização é mais rápida do que a desidratação em toda a faixa analisada, já que logo que 1-buteno é formado em 250 °C, a fração de 2-buteno aumenta mais rapidamente, atingindo o máximo de

aproximadamente 73% em 300 °C. Aqui, é possível notar o mesmo comportamento observado nos gráficos das Figuras 31 e 32. Em que para o fosfato, a taxa de formação de 2-buteno é maior e mais rápida desde o início, havendo o aumento da formação de 2-buteno a partir de 1-buteno gradualmente, conforme aumenta-se a temperatura de reação e conseqüentemente, a conversão, explicando a diminuição linear observada na Figura 31 e os maiores valores de seletividade a 2-buteno. Já, para o óxido de nióbio, até 275 °C, a taxa de formação de 1-buteno é um pouco maior, o que justifica os maiores valores de seletividade a 1-buteno nessa faixa de temperatura. Além disso, o aumento da taxa de formação e consumo de 1-buteno é praticamente a mesma de 250 a 275 °C, confirmando a constância da seletividade, observada na Figura 32, nessa faixa de temperatura. Já, a partir de 275 °C, a taxa de consumo de 1-buteno (formação de 2-buteno) torna-se muito mais rápida, explicando a queda brusca da seletividade a 1-buteno em 300 °C.

Uma das características desejáveis de um catalisador é o seu elevado tempo de vida, isto é, longa estabilidade/atividade. Assim, de maneira a avaliar a estabilidade dos catalisadores, um teste catalítico de longa duração foi realizado e o seu resultado encontra-se nos gráficos das Figuras 41 e 42, para o óxido e fosfato de nióbio, respectivamente. Em relação às seletividades a 2-buteno e 1-buteno, ambos os catalisadores demonstraram estabilidade com o tempo.

Figura 41- Gráfico da conversão (X) e seletividade a 2-buteno, $S_{2\text{-buteno}}$, versus tempo (t) para o teste de estabilidade dos catalisadores óxido de nióbio calcinados por 4 horas na temperatura de 400 °C.

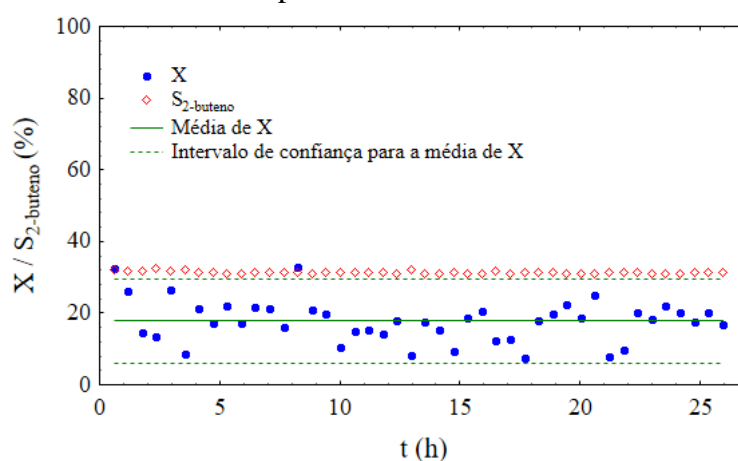
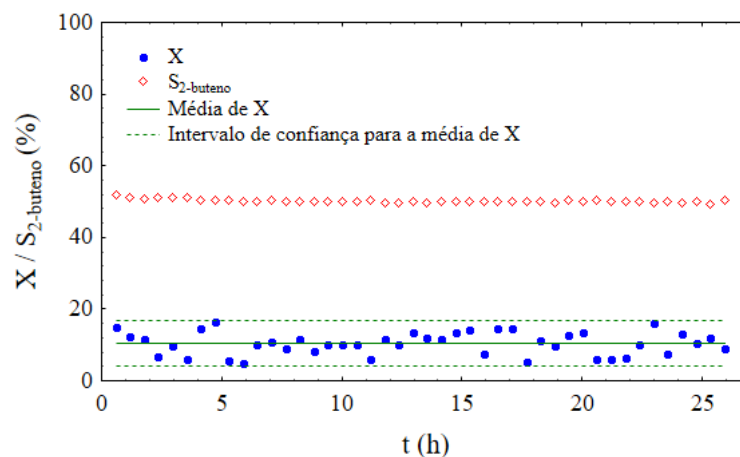


Figura 42- Gráfico da conversão (X) e seletividade a 2-buteno, $S_{2\text{-buteno}}$, versus tempo (t) para o teste de estabilidade dos catalisadores fosfato de nióbio calcinados por 4 horas na temperatura de 550 °C.



Em relação à conversão, ambos os catalisadores óxido e fosfato de nióbio também demonstraram estabilidade com o tempo, uma vez que quase todas as conversões obtidas variaram em torno do intervalo de confiança para a média da conversão. Entretanto, o fosfato de nióbio apresentou uma variabilidade menor, isto é, apresentou menores oscilações da conversão ao longo do tempo. Pequenas oscilações podem ser justificadas pelo erro experimental intrínseco ao processo e a possível perda de atividade pode ser atribuída à formação de coque na superfície do catalisador, causando a sua inativação devido ao bloqueio de seus poros e sítios ativos (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007).

Os testes catalíticos realizados com ambos os catalisadores óxido e fosfato de nióbio, sendo utilizado o mesmo planejamento experimental para as reações, diferindo apenas na massa de catalisador empregada, permitiu uma comparação entre a atividade destes catalisadores. Comparando-se os gráficos das Figuras 27 e 28, é possível perceber que os catalisadores de óxido e fosfato de nióbio atingem conversão similar, isto é, aproximadamente 30%, sendo que uma massa 5 vezes menor de fosfato de nióbio foi utilizada em relação ao óxido, indicando uma maior atividade deste primeiro. Além disso, é possível notar que poucas condições de reação alcançaram conversão de 100% para o fosfato de nióbio, mas, ao mesmo tempo, conversões altas foram atingidas. Isso ocorre porque o perfil de conversão para o fosfato é mais suave em relação ao óxido, o que é melhor para serem observados os comportamentos cinéticos, uma vez que não há a limitação pelo equilíbrio químico. A maior atividade do fosfato de nióbio é relacionada na literatura com a sua maior acidez em relação ao óxido de nióbio (NOWAK e ZIOLEK, 1999). É reportada na literatura uma maior quantidade de sítios ácidos fortes do fosfato de nióbio em relação ao óxido, mesmo quando

pré-tratados em temperaturas elevadas (OKAZAKI *et al.*, 1987). Outro fator relacionado com a maior atividade do fosfato de nióbio e, também, à provável maior acidez deste catalisador é a maior isomerização de 1-buteno a 2-buteno em relação ao óxido de nióbio.

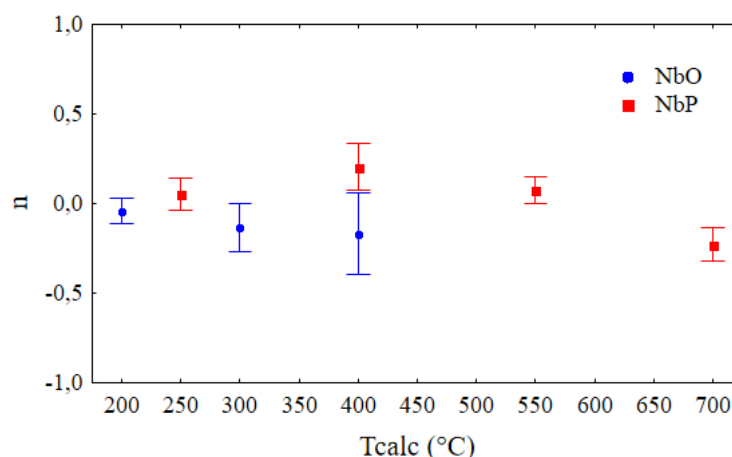
4.4 MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-ORDEM N

O modelo cinético de pseudo-ordem n , desenvolvido com base em um reator PBR foi ajustado aos dados experimentais para ambos os catalisadores óxido e fosfato de nióbio calcinados em diferentes temperaturas, a fim de serem estimados os parâmetros ordem de reação aparente, n , energia de ativação aparente, E_a , e logaritmo natural da constante cinética na temperatura de referência, $\ln(k_{T_{ref}})$.

As Figuras 43, 44 e 45 apresentam os valores estimados de n , E_a e $\ln(k_{T_{ref}})$, respectivamente, em função da temperatura de calcinação para os catalisadores NbO e NbP. Não foram apresentados os resultados para o catalisador NbO calcinado em 500 °C, uma vez que nessa temperatura este material já apresenta estrutura de material cristalino, sendo perdida praticamente toda sua atividade catalítica na reação.

É possível perceber que os valores obtidos para a ordem aparente da reação variaram em torno de zero, isto é, estes valores são todos menores que 1, confirmando o comportamento aparentemente desfavorável de diminuição dos valores de conversão com o aumento da concentração de butanol na alimentação, conforme descrito anteriormente.

Figura 43- Ordem de reação aparente (n) obtida pela estimação de parâmetros em função da temperatura de calcinação (T_{calc}), para os catalisadores NbO e NbP.



Os valores da energia de ativação obtidos para os catalisadores NbO foram praticamente constantes. Já os catalisadores NbP apresentaram uma tendência de aumento. Isso fica claro,

ao se observar que o fosfato de nióbio calcinado em 700 °C apresentou maior energia de ativação em relação aos catalisadores NbP calcinados em 250 e 400 °C. Os valores de energia de ativação obtidos para os catalisadores NbP foram menores em relação aos catalisadores NbO devido ao fato de que os primeiros são mais ativos na reação de desidratação de 1-butanol. Em particular, o catalisador NbP calcinado em 700 °C apresentou energia de ativação próxima aos valores obtidos para os catalisadores NbO, já que o mesmo é pouco ativo na reação devido à grande perda de água da superfície do fosfato de nióbio, a qual está relacionada à perda de sítios ácidos de Brønsted e de área específica.

Os valores obtidos para o logaritmo natural da constante cinética na temperatura de referência, foram praticamente constantes para os catalisadores NbO e NbP, exceto o catalisador NbP calcinado em 700 °C, o qual apresentou um significativo decréscimo, o que pode ser explicado pela baixa atividade deste catalisador.

Figura 44- Energia de ativação aparente (E_a) obtida pela estimação de parâmetros em função da temperatura de calcinação (T_{calc}), para os catalisadores NbO e NbP.

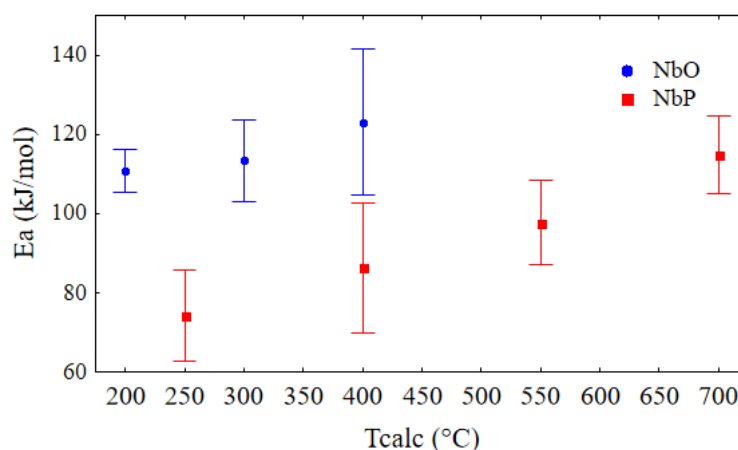
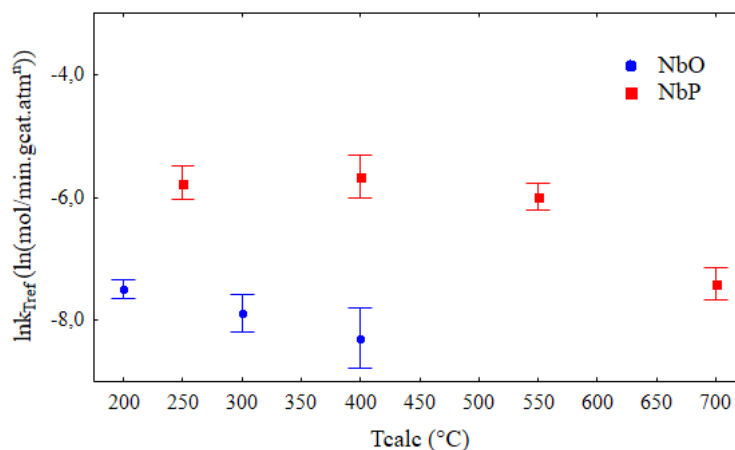


Figura 45- Logaritmo natural da constante cinética de reação ($\ln k_{T_{ref}}$) obtido pela estimação de parâmetros em função da temperatura de calcinação (T_{calc}), para os catalisadores NbO e NbP.



Gráficos de valores preditos versus observados da conversão foram realizados a fim de ser verificada a qualidade do ajuste do modelo aos dados experimentais e estão representados nas Figuras 46 e 47, obtidos respectivamente para o óxido e fosfato de nióbio calcinados em 400 °C. Os ajustes obtidos foram considerados bons, uma vez que os pontos seguiram a tendência da reta diagonal (onde o valor predito é igual ao observado). Os gráficos para os outros catalisadores foram apresentados no Anexo D e também indicaram bons ajustes.

Figura 46- Valores preditos versus observados da conversão para a estimação dos parâmetros n , E_a , $\ln(k_{Tref})$ utilizando-se o óxido de nióbio calcinado em 400 °C.

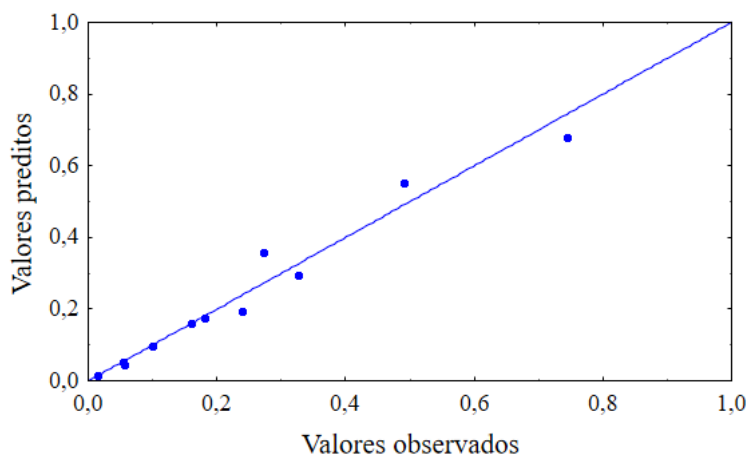
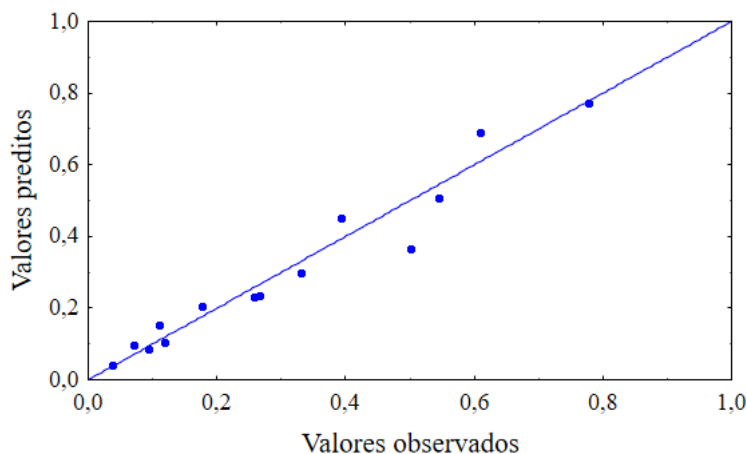


Figura 47- Valores preditos versus observados da conversão para a estimação dos parâmetros n , E_a , $\ln(k_{Tref})$ utilizando-se o fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.



4.5 MODELOS CINÉTICOS FENOMENOLÓGICOS

Os modelos cinéticos fenomenológicos desenvolvidos a partir dos mecanismos da reação de desidratação de 1-butanol e de isomerização de 1-buteno, levando-se em conta o

balanço molar do reator PBR, foram ajustados aos dados experimentais empregando-se óxido e fosfato de nióbio calcinados em 400 °C. Foi escolhida essa temperatura de calcinação para a demonstração e discussão completa dos resultados da estimação de parâmetros, uma vez que a temperatura é a mesma para ambos os catalisadores, permitindo uma comparação entre os dois. Entretanto foram estimados os parâmetros para os demais catalisadores calcinados em diferentes temperaturas, sendo que somente o resultado final para estes foi apresentado. Foram estimados os parâmetros cinéticos da forma reparametrizada da equação de Arrhenius e os parâmetros de adsorção da forma reparametrizada da equação de Vant'Hoff. Foram propostos um modelo elementar para a reação global e um heterogêneo para ambos os catalisadores. A fim de verificar a significância dos parâmetros de adsorção do butanol, água, 1-buteno e trans-2-buteno, foi realizado o teste F de Fisher, começando do modelo mais completo, sendo retirada uma constante de adsorção por vez.

4.5.1 Fosfato de nióbio calcinado em 400 °C (NbP_400B)

Primeiramente, foi realizado o ajuste do modelo mais completo, isto é, modelo *heterogêneo 4*, o qual leva em conta a adsorção de todos os componentes da reação. O resultado da estimação de parâmetros, utilizando-se este modelo para o ajuste encontra-se na Tabela 13. Observando-se os resultados obtidos, é possível perceber que os desvios-padrão de alguns parâmetros, tais como, $\Delta H_{\text{ButOH}}/(RT_{\text{ref}})$, $\ln(K_{\text{água}}^{T_{\text{ref}}})$, $\Delta H_{\text{água}}/(RT_{\text{ref}})$ dentre outros, foram obtidos muito altos, de forma que o intervalo de confiança obtido para a maioria dos parâmetros inclui o zero. Isso ocorre devido à dificuldade que o software teve em estimar o elevado número de parâmetros, sendo que alguns destes não são estimáveis.

Realizando-se o ajuste do modelo *heterogêneo 3*, isto é, sem a adsorção de trans-2-buteno, foram obtidos os resultados encontrados na Tabela 14. Observando-se os resultados, é possível notar ainda os altos desvios-padrão observados para alguns parâmetros. O valor obtido para o parâmetro $\ln(K_{\text{água}}^{T_{\text{ref}}})$ parece ser bastante baixo (0,000033 $\ln(\text{atm}^{-1})$), porém avaliando-se o seu intervalo de confiança é possível perceber que a incerteza deste parâmetro é muito grande, podendo assumir valores muito maiores ou menores que este.

Tabela 13- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo *heterogêneo 4*.

	Valor do parâmetro	L_{inf}	L_{sup}	DP	Valor calculado ^a
$F_{objetivo}$	0,092				
$\ln(k_1^{Tref})$	-0,122	-3,674	3,430	1,739	0,885
$Ea_1/(RT_{ref})$	6,652	-74,505	87,809	39,738	30,316
$\ln(k_2^{Tref})$	-1,799	-2,850	-0,748	0,515	0,165
$Ea_2/(RT_{ref})$	22,371	-1,193	45,935	11,538	101,952
$\ln(K_{ButOH}^{Tref})$	5,815	-83,911	95,540	43,934	335,177
$-\Delta H_{ButOH}/(RT_{ref})$	100,019	-1785,890	1985,920	923,434	455,818
$\ln(K_{água}^{Tref})$	-11,145	-7452470,0	7452450,0	3649100,0	0,00001
$-\Delta H_{água}/(RT_{ref})$	6,584	-5194750,0	5194770,0	2543620,0	30,004
$\ln(K_{1-but}^{Tref})$	9,634	-82,612	101,881	45,169	15282,750
$-\Delta H_{1-but}/(RT_{ref})$	69,512	-1775,040	1914,060	903,184	316,786
$\ln(K_{trans-2-but}^{Tref})$	-7,952	-9735680,0	9735670,0	4767080,0	0,00035
$-\Delta H_{trans-2-but}/(RT_{ref})$	26,241	-39208700,0	39208800,0	19198600,0	119,586

a: Valores calculados de k_1^{Tref} e k_2^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h); valores calculados de K_{ButOH}^{Tref} , $K_{água}^{Tref}$, K_{1-but}^{Tref} e $K_{trans-2-but}^{Tref}$ com unidade atm⁻¹ e valores calculados de Ea_1 , Ea_2 , ΔH_{ButOH} , $\Delta H_{água}$, ΔH_{1-but} e $\Delta H_{trans-2-but}$ com unidade kJ/mol.

Tabela 14- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo *heterogêneo 3*.

	Valor do parâmetro	L_{inf}	L_{sup}	DP	Valor calculado ^a
$F_{objetivo}$	0,092				
$\ln(k_1^{Tref})$	-0,100	-5,780	5,581	2,789	0,905
$Ea_1/(RT_{ref})$	6,415	-82,686	95,516	43,743	29,235
$\ln(k_2^{Tref})$	-1,801	-4,508	0,905	1,329	0,165
$Ea_2/(RT_{ref})$	22,283	-27,207	71,772	24,296	101,548
$\ln(K_{ButOH}^{Tref})$	5,964	1,943	9,986	1,974	389,277
$-\Delta H_{ButOH}/(RT_{ref})$	104,639	-15,970	225,249	59,211	476,873
$\ln(K_{água}^{Tref})$	0,000033	-12568,30	12568,30	6170,20	1,000
$-\Delta H_{água}/(RT_{ref})$	69,940	-303426,0	303566,0	148997,0	318,737
$\ln(K_{1-but}^{Tref})$	9,807	2,956	16,659	3,363	18167,326
$-\Delta H_{1-but}/(RT_{ref})$	73,980	-53,789	201,749	62,726	337,150

a: Valores calculados de k_1^{Tref} e k_2^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h); valores calculados de K_{ButOH}^{Tref} , $K_{água}^{Tref}$ e K_{1-but}^{Tref} com unidade atm⁻¹ e valores calculados de Ea_1 , Ea_2 , ΔH_{ButOH} , $\Delta H_{água}$ e ΔH_{1-but} com unidade kJ/mol.

Realizando-se o teste F entre os modelos *heterogêneos* 4 e 3, conforme demonstrado na Tabela 15, encontra-se que é possível desconsiderar o parâmetro de adsorção de trans-2-buteno, uma vez que o valor calculado de F foi obtido menor que o $F_{\text{crítico}}$. Assim, o modelo *heterogêneo* 3, por enquanto, é o mais adequado para o ajuste dos dados.

Tabela 15- Teste F de variâncias entre os modelos *heterogêneos* 3 e 4.

Modelo	F_{objetivo}	$GL_{\text{denominador}}$	$GL_{\text{numerador}}$	$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{crítico}}$
<i>Heterogêneo</i> 4	0,091735	30	2	0,000523	3,316
<i>Heterogêneo</i> 3	0,091738				

Número de parâmetros: 12 e 10, respectivamente para os modelos *heterogêneos* 4 e 3.

Número de experimentos: 42.

Os resultados do ajuste do modelo *heterogêneo* 2, isto é, sem a adsorção de trans-2-buteno e sem a adsorção de 1-buteno, encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo *heterogêneo* 2.

	Valor do parâmetro	L_{inf}	L_{sup}	DP	Valor calculado ^a
Fobjetivo	0,100				
$\ln(k_1^{\text{Tref}})$	-1,046	-1,094	-0,997	0,024	0,351
$Ea_1/(RT_{\text{ref}})$	9,662	-1,100	20,425	5,296	44,033
$\ln(k_2^{\text{Tref}})$	6,248	2,745	9,750	1,723	516,730
$Ea_2/(RT_{\text{ref}})$	58,822	-17,679	135,323	37,644	268,069
$\ln(K_{\text{ButOH}}^{\text{Tref}})$	5,161	1,689	8,632	1,708	174,272
$-\Delta H_{\text{ButOH}}/(RT_{\text{ref}})$	63,251	-18,183	144,685	40,071	288,254
$\ln(K_{\text{água}}^{\text{Tref}})$	6,812	3,151	10,472	1,801	908,241
$-\Delta H_{\text{água}}/(RT_{\text{ref}})$	30,245	-50,348	110,837	39,657	137,834

a: Valores calculados de k_1^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h) e de k_2^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h.atm); valores calculados de $K_{\text{ButOH}}^{\text{Tref}}$ e $K_{\text{água}}^{\text{Tref}}$ com unidade atm⁻¹ e valores calculados de Ea_1 , Ea_2 , ΔH_{ButOH} e $\Delta H_{\text{água}}$ com unidade kJ/mol.

É possível perceber que os valores de desvio-padrão obtidos são majoritariamente da mesma ordem de grandeza dos parâmetros, indicando que a estimação dos parâmetros deste modelo foi melhor em relação ao modelo *heterogêneo* 3. Porém, estes desvios ainda são grandes, uma vez que o intervalo de confiança para a maioria dos parâmetros inclui o valor zero. Além disso, é possível notar que o valor obtido para a constante cinética na temperatura de referência da reação R2 (isomerização de 1-buteno a trans-2-buteno), k_2^{Tref} , foi muito maior que a constante cinética da reação R1 (desidratação de butanol a 1-buteno), k_1^{Tref} , indicando

que a reação de isomerização é muito mais rápida que a reação de desidratação, o que está de acordo com o que já havia sido observado através dos testes catalíticos.

O teste F realizado entre os modelos *heterogêneos* 3 e 2 é demonstrado na Tabela 17 e indicou o parâmetro de adsorção de 1-buteno como não significativo, podendo então ser desconsiderado do modelo. Assim, o modelo *heterogêneo* 2, por enquanto, é o mais adequado para o ajuste dos dados.

Tabela 17- Teste F de variâncias entre os modelos *heterogêneos* 3 e 2.

Modelo	F _{objetivo}	GL _{denominador}	GL _{numerador}	F _{calculado}	F _{crítico}
<i>Heterogêneo</i> 3	0,091738	32	2	1,454983	3,294
<i>Heterogêneo</i> 2	0,100080				

Número de parâmetros: 10 e 8, respectivamente para os modelos heterogêneos 3 e 2.

Número de experimentos: 42.

Os resultados do ajuste do modelo *heterogêneo* 1, isto é, sem a adsorção de trans-2-buteno, 1-buteno e água estão dispostos na Tabela 18. Os valores dos desvios-padrão obtidos foram, para quase todos os parâmetros, bastante baixos, isso porque o software conseguiu estimar bem os parâmetros, conferindo uma boa precisão a eles. O valor calculado para a constante cinética k_2^{Tref} foi obtido, mais uma vez, muito maior que k_1^{Tref} , indicando que a reação R2, de isomerização de 1-buteno a trans-2-buteno, é muito mais rápida que a reação R1, de desidratação de butanol a 1-buteno.

Tabela 18- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo *heterogêneo* 1.

	Valor do parâmetro	L _{inf}	L _{sup}	DP	Valor calculado ^a
F _{objetivo}	0,131				
$\ln(k_1^{Tref})$	-1,502	-1,548	-1,456	0,023	0,223
$Ea_1/(RT_{ref})$	3,536	3,237	3,834	0,147	16,113
$\ln(k_2^{Tref})$	13,564	9,448	17,680	2,029	777625,247
$Ea_2/(RT_{ref})$	18,716	7,506	29,927	5,528	85,295
$\ln(K_{ButOH}^{Tref})$	2,829	2,489	3,169	0,167	16,927
$-\Delta H_{ButOH}/(RT_{ref})$	18,612	4,897	32,328	6,763	84,823

a: Valores calculados de k_1^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}·h) e de k_2^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}·h·atm); valor calculado de K_{ButOH}^{Tref} com unidade atm⁻¹ e valores calculados de Ea_1 , Ea_2 , ΔH_{ButOH} com unidade kJ/mol.

O teste F realizado entre os modelos *heterogêneos 2 e 1*, Tabela 19, indicou que o parâmetro de adsorção de água é significativo, uma vez que o valor calculado de F foi obtido menor que o valor crítico, não podendo, então, ser retirado do modelo. Assim o modelo final obtido para o fosfato de nióbio calcinado em 400 °C foi o modelo *heterogêneo 2*, representado na Tabela 10.

Tabela 19- Teste F de variâncias entre os modelos *heterogêneos 2 e 1*.

Modelo	F _{objetivo}	GL _{denominador}	GL _{numerador}	F _{calculado}	F _{crítico}
<i>Heterogêneo 2</i>	0,101300	34	2	5,276998	3,276
<i>Heterogêneo 1</i>	0,131146				

Número de parâmetros: 8 e 6, respectivamente para os modelos heterogêneos 2 e 1.

Número de experimentos: 42.

Mesmo que o modelo *heterogêneo 2* tenha representado bem os dados experimentais, os resultados encontrados para o ajuste do *modelo de reação global elementar*, o qual não leva em conta a adsorção de nenhum componente, é demonstrado na Tabela 20.

Tabela 20- Resultado da estimação de parâmetros para o *modelo de reação global elementar*.

	Valor do parâmetro	L _{inf}	L _{sup}	DP	Valor calculado ^a
F _{objetivo}	0,647				
ln(k ₁ ^{Tref})	-0,054	-0,353	0,245	0,148	0,947
Ea ₁ /(RT _{ref})	21,563	13,355	29,772	4,055	98,271
ln(k ₂ ^{Tref})	1,998	1,693	2,303	0,151	7,371
Ea ₂ /(RT _{ref})	6,467	-1,525	14,460	3,948	29,474

a: Valores calculados de k₁^{Tref} e k₂^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h.atm) e valores calculados de Ea₁ e Ea₂ com unidade kJ/mol.

O teste F foi realizado entre os modelos *heterogêneo 1* e o *modelo de reação global elementar* para verificar e confirmar se a constante de adsorção de butanol, K_{BuOH}^{Tref}, é ou não significativa. O resultado do teste está disposto na Tabela 21 e a adsorção de butanol foi considerada significativa. Assim, foi confirmado que as taxas do modelo *heterogêneo 2* são as que melhor representam os dados experimentais obtidos para o fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.

Tabela 21- Teste F de variâncias entre os modelos *heterogêneos 1* e o *modelo de reação global elementar*.

Modelo	F _{objetivo}	GL _{denominador}	GL _{numerador}	F _{calculado}	F _{crítico}
<i>Heterogêneo 1</i>	0,131146	36	2	70,833224	3,259
<i>Modelo de reação global elementar</i>	0,647229				

Número de parâmetros: 6 e 4, respectivamente para os modelos heterogêneo 1 e de reação global elementar.
Número de experimentos: 42.

O modelo *heterogêneo 1* foi o que melhor estimou os parâmetros, uma vez que apresentou baixos valores de desvio padrão para estes. Porém, pelo teste F, foi possível perceber que a retirada do parâmetro da adsorção de água (modelo *heterogêneo 1*) piorou significativamente a qualidade do ajuste. Novos testes catalíticos deveriam ser feitos a fim de serem coletados novos dados para realizar e verificar os ajustes novamente.

A qualidade do ajuste do modelo *heterogêneo 2* pôde ser avaliada pelos gráficos dos valores preditos versus observados para as variáveis de resposta conversão e seletividade, representados nas Figuras 48 e 49, respectivamente. É possível perceber que o ajuste para ambas variáveis foi bom, uma vez que os pontos aproximam-se bem da reta diagonal ($y=x$), representada no gráfico.

Figura 48- Gráfico dos valores preditos pelo modelo *heterogêneo 2* versus observados para a variável de resposta conversão, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.

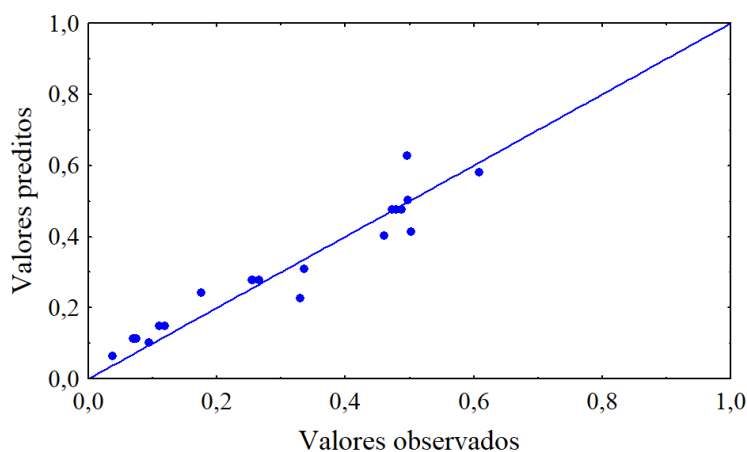
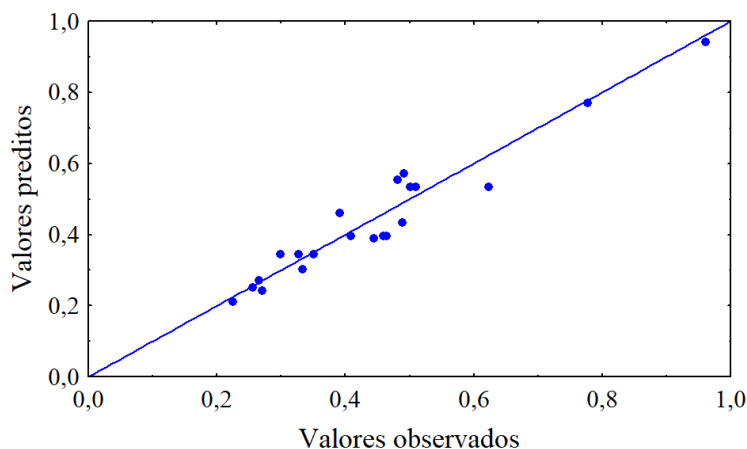


Figura 49- Gráfico dos valores preditos pelo modelo *heterogêneo 2* versus observados para a variável de resposta seletividade, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.



Os demais gráficos dos valores preditos pelos outros modelos versus observados estão dispostos no Anexo E. Os gráficos dos valores preditos pelo *modelo de reação global elementar* versus observados, representados nas Figuras 57 e 58 do Anexo E, não indicaram um bom ajuste dos dados experimentais ao modelo, uma vez que os pontos não se aproximam bem da reta diagonal ($y=x$). Já para os demais modelos, os gráficos das Figuras 59 a 64 do Anexo E indicaram bons ajustes. Isso indica que as etapas de adsorção dos componentes têm grande importância nos mecanismos reacionais.

4.5.2 Óxido de nióbio calcinado em 400 °C (NbO_400B)

Os resultados do ajuste do modelo mais completo, *heterogêneo 4*, que, por sua vez, leva em conta a adsorção de todos os componentes, para o óxido de nióbio calcinado em 400 °C, estão dispostos na Tabela 22. Os valores do desvio-padrão obtidos para a maioria dos parâmetros foram muito altos, como por exemplo, o desvio-padrão de 627,658 obtido para o parâmetro $\ln(k_2^{Tref})$, enquanto o valor obtido para este parâmetro foi de apenas 3,762 $\ln(\text{mol}/(\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}))$. Isso ocorre, devido à dificuldade que o software teve em estimar esses parâmetros, provavelmente devido ao grande número de parâmetros pouco significativos. Além disso, os valores calculados para as constantes de adsorção da água, $K_{\text{água}}^{Tref}$, do trans-2-buteno, $K_{2\text{-but}}^{Tref}$, e para a energia de ativação da segunda reação, Ea_2 , parecem ser bastante baixos, porém observando-se os intervalos de confiança para estes parâmetros, os quais são muito grandes, é possível perceber que estes valores calculados podem assumir valores muito maiores ou menores a estes.

Tabela 22- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo *heterogêneo 4*.

	Valor do parâmetro	L_{inf}	L_{sup}	DP	Valor calculado ^a
$F_{objetivo}$	0,468882				
$\ln(k_1^{Tref})$	-3,614	-4,057	-3,171	0,218	0,027
$Ea_1/(RT_{ref})$	19,869	6,501	33,237	6,591	90,548
$\ln(k_2^{Tref})$	3,762	-1269,190	1276,710	627,658	43,019
$Ea_2/(RT_{ref})$	0,507	-65082,2	65183,6	32115,3	2,311
$\ln(K_{ButOH}^{Tref})$	4,503	-0,437	9,442	2,435	90,251
$-\Delta H_{ButOH}/(RT_{ref})$	63,037	-50,091	176,165	55,780	287,281
$\ln(K_{água}^{Tref})$	-9,998	-2773500,0	2773480,0	1367530,0	0,000045
$-\Delta H_{água}/(RT_{ref})$	6,841	-1298810,0	1298830,0	640414,0	31,175
$\ln(K_{1-but}^{Tref})$	-1,654	-1275,790	1272,480	628,242	0,191
$-\Delta H_{1-but}/(RT_{ref})$	2,572	-65215,2	65220,3	32157,2	11,721
$\ln(K_{trans-2-but}^{Tref})$	-9,700	-3230200,0	3230180,0	1592720,0	0,000061
$-\Delta H_{trans-2-but}/(RT_{ref})$	-5,807	-4652110,0	4652090,0	2293830,0	-26,466

a: Valores calculados de k_1^{Tref} e k_2^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h); valores calculados de K_{ButOH}^{Tref} , $K_{água}^{Tref}$, K_{1-but}^{Tref} e $K_{trans-2-but}^{Tref}$ com unidade atm⁻¹ e valores calculados de Ea_1 , Ea_2 , ΔH_{ButOH} , $\Delta H_{água}$, ΔH_{1-but} e $\Delta H_{trans-2-but}$ com unidade kJ/mol.

A estimação de parâmetros do modelo *heterogêneo 3* apresentou ainda desvios-padrão bastante altos para vários parâmetros, como no caso do parâmetro $\ln(K_{água}^{Tref})$, em que apresentou valor de -9,868 ln(atm⁻¹), com desvio-padrão de 528718,0, conforme representado na Tabela 23.

O teste F de variâncias foi realizado entre os modelos *heterogêneos 4 e 3*, para verificar se o parâmetro de adsorção de trans-2-buteno é ou não significativo. O resultado do teste F, representado na Tabela 24, indicou que este parâmetro pode ser desconsiderado, sendo, então, o modelo *heterogêneo 3* considerado para o ajuste dos dados até agora.

Tabela 23- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo *heterogêneo 3*.

	Valor do parâmetro	L_{inf}	L_{sup}	DP	Valor calculado ^a
$F_{objetivo}$	0,468902				
$\ln(k_1^{Tref})$	-3,614	-4,022	-3,205	0,202	0,027
$Ea_1/(RT_{ref})$	19,864	7,761	31,968	5,979	90,527
$\ln(k_2^{Tref})$	3,929	-1194,130	1201,990	591,811	50,868
$Ea_2/(RT_{ref})$	16,994	-3892,360	3926,340	1931,120	77,445
$\ln(K_{ButOH}^{Tref})$	4,500	0,640	8,360	1,907	89,992
$-\Delta H_{ButOH}/(RT_{ref})$	63,001	-9,983	135,984	36,052	287,114
$\ln(K_{água}^{Tref})$	-9,868	-1070340,0	1070320,0	528718,0	0,00005
$-\Delta H_{água}/(RT_{ref})$	0,376	-637937,0	637937,0	315125,0	1,712
$\ln(K_{1-but}^{Tref})$	-1,825	-1201,550	1197,90	592,636	0,161
$-\Delta H_{1-but}/(RT_{ref})$	36,248	-3866,320	3938,820	1927,770	165,191

a: Valores calculados de k_1^{Tref} e k_2^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h); valores calculados de K_{ButOH}^{Tref} , $K_{água}^{Tref}$ e K_{1-but}^{Tref} com unidade atm⁻¹ e valores calculados de Ea_1 , Ea_2 , ΔH_{ButOH} , $\Delta H_{água}$ e ΔH_{1-but} com unidade kJ/mol.

Tabela 24- Teste F de variâncias entre os modelos *heterogêneos 4 e 3*.

Modelo	$F_{objetivo}$	$GL_{denominador}$	$GL_{numerador}$	$F_{calculado}$	$F_{crítico}$
<i>Heterogêneo 4</i>	0,468882	36	2	0,000768	3,259
<i>Heterogêneo 3</i>	0,468902				

Número de parâmetros: 12 e 10, respectivamente para os modelos heterogêneos 4 e 3.

Número de experimentos: 48.

O resultado para o ajuste do modelo *heterogêneo 2*, representado na Tabela 25, apresentou altos valores de desvio-padrão somente para os parâmetros relacionados à adsorção de água, isto é, $\ln(K_{água}^{Tref})$ e $\Delta H_{água}/(RT_{ref})$, indicando que este parâmetro é não estimável. Assim, é possível constatar que houve uma melhora na estimação dos parâmetros em relação ao modelo *heterogêneo 3*.

O teste F realizado entre os modelos *heterogêneos 3 e 2*, demonstrado na Tabela 26, indicou que o parâmetro de adsorção de 1-buteno não é significativo, podendo, então, ser considerado o modelo *heterogêneo 2* para o ajuste dos dados até agora.

Tabela 25- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo *heterogêneo 2*

	Valor do parâmetro	L _{inf}	L _{sup}	DP	Valor calculado ^a
Fobjetivo	0,46892				
$\ln(k_1^{Tref})$	-3,622	-3,888	-3,356	0,132	0,027
$Ea_1/(RT_{ref})$	20,000	13,263	26,736	3,333	91,145
$\ln(k_2^{Tref})$	2,177	0,822	3,532	0,670	8,822
$Ea_2/(RT_{ref})$	54,561	21,183	87,939	16,515	248,651
$\ln(K_{ButOH}^{Tref})$	4,578	2,963	6,194	0,799	97,359
$-\Delta H_{ButOH}/(RT_{ref})$	64,222	25,021	103,422	19,396	292,678
$\ln(K_{\acute{a}gua}^{Tref})$	-9,737	-993260,0	993241,0	491446,0	0,00006
$-\Delta H_{\acute{a}gua}/(RT_{ref})$	-5,005	-855,593	845,582	420,859	-22,811

a: Valores calculados de k_1^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h) e de k_2^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h.atm); valores calculados de K_{ButOH}^{Tref} e $K_{\acute{a}gua}^{Tref}$ com unidade atm⁻¹ e valores calculados de Ea_1 , Ea_2 , ΔH_{ButOH} e $\Delta H_{\acute{a}gua}$ com unidade kJ/mol.

Tabela 26- Teste F de variâncias entre os modelos *heterogêneos 3 e 2*.

Modelo	F _{objetivo}	GL _{denominador}	GL _{numerador}	F _{calculado}	F _{crítico}
<i>Heterogêneo 3</i>	0,468902	38	2	0,000567	3,245
<i>Heterogêneo 2</i>	0,468916				

Número de parâmetros: 10 e 8, respectivamente para os modelos heterogêneos 3 e 2.

Número de experimentos: 48.

Os resultados obtidos para a estimação de parâmetros do modelo *heterogêneo 1* (sem a adsorção de água) encontrados na Tabela 27, apresentaram valores de desvios-padrão adequados, uma vez que os intervalos de confiança não incluem o valor zero. O alto valor calculado da constante cinética na temperatura de referência (275 °C) da reação R2, k_2^{Tref} , em relação ao k_1^{Tref} , indica que a reação de isomerização de 1-buteno ocorre muito mais rapidamente que a reação de desidratação de 1-butanol nessa temperatura, o que está de acordo com os resultados dos testes catalíticos, os quais resultaram em uma maior taxa da reação de isomerização a partir de 275 °C.

O teste F realizado entre os modelos *heterogêneos 2 e 1*, representado na Tabela 28, indicou que o parâmetro de adsorção da água não é significativo podendo ser desconsiderado. Dentre os dois modelos, o *heterogêneo 1* é o que melhor representa os dados experimentais obtidos para o óxido de níbio.

Tabela 27- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo *heterogêneo 1*.

	Valor do parâmetro	L_{inf}	L_{sup}	DP	Valor calculado ^a
$F_{objetivo}$	0,46923				
$\ln(k_1^{T_{ref}})$	-3,586	-3,942	-3,231	0,176	0,028
$Ea_1/(RT_{ref})$	1,924	0,195	3,654	0,857	8,770
$\ln(k_2^{T_{ref}})$	19,341	11,878	26,805	3,698	251109586,14
$Ea_2/(RT_{ref})$	49,997	15,150	84,844	17,267	227,854
$\ln(K_{ButOH}^{T_{ref}})$	4,311	2,477	6,144	0,909	74,494
$-\Delta H_{ButOH}/(RT_{ref})$	59,982	24,017	95,948	17,822	273,357

a: Valores calculados de $k_1^{T_{ref}}$ com unidade mol/(g_{cat}.h) e de $k_2^{T_{ref}}$ com unidade mol/(g_{cat}.h.atm); valor calculado de $K_{ButOH}^{T_{ref}}$ com unidade atm⁻¹ e valores calculados de Ea_1 , Ea_2 , ΔH_{ButOH} com unidade kJ/mol.

Tabela 28- Teste F de variâncias entre os modelos *heterogêneos 2 e 1*.

Modelo	$F_{objetivo}$	GL _{denominador}	GL _{numerador}	$F_{calculado}$	$F_{crítico}$
<i>Heterogêneo 2</i>	0,468916	40	2	0,013307	3,232
<i>Heterogêneo 1</i>	0,469228				

Número de parâmetros: 8 e 6, respectivamente para os modelos heterogêneos 2 e 1.
Número de experimentos: 48.

Por fim, os resultados para a estimação de parâmetros do *modelo de reação global elementar* são apresentados na Tabela 29.

O teste F realizado entre os modelos *heterogêneo 1* e o *modelo de reação global elementar*, disposto na Tabela 30, indicou que o parâmetro de adsorção do butanol é significativo, não podendo, então, ser desconsiderado. Assim, o modelo final que melhor representa os dados experimentais obtidos para o fosfato de nióbio calcinado em 400 °C é o modelo *heterogêneo 1*, cujas taxas estão representadas na Tabela 10.

Tabela 29 Resultado da estimação de parâmetros para o *modelo de reação global elementar*.

	Valor do parâmetro	L_{inf}	L_{sup}	DP	Valor calculado ^a
$F_{objetivo}$	1,526				
$\ln(k_1^{T_{ref}})$	-1,902	-2,327	-1,477	0,211	0,149
$Ea_1/(RT_{ref})$	28,126	16,083	40,168	5,975	128,178
$\ln(k_2^{T_{ref}})$	-0,834	-1,166	-0,501	0,165	0,434
$Ea_2/(RT_{ref})$	5,435	-3,549	14,419	4,458	24,767

a: Valores calculados de $k_1^{T_{ref}}$ e $k_2^{T_{ref}}$ com unidade mol/(g_{cat}.h.atm) e valores calculados de Ea_1 e Ea_2 com unidade kJ/mol.

Tabela 30- Teste F de variâncias entre os modelos *heterogêneo 1* e o *modelo de reação global elementar*.

Modelo	F _{objetivo}	GL _{denominador}	GL _{numerador}	F _{calculado}	F _{crítico}
<i>Heterogêneo 1</i>	0,469228	42	2	662,144	3,220
<i>Modelo de reação global elementar</i>	1,526430				

Número de parâmetros: 6 e 4, respectivamente para os modelos heterogêneo 1 e de reação global elementar.

Número de experimentos: 48.

Como pode ser observado, o modelo final encontrado para o óxido de nióbio calcinado em 400 °C não foi o mesmo que para o fosfato de nióbio calcinado na mesma temperatura, sugerindo que o mecanismo reacional não é exatamente o mesmo para ambos os catalisadores. Para o óxido de nióbio, não foi observada uma diferença significativa nos valores da função objetivo ao serem excluídos os parâmetros de adsorção dos modelos heterogêneos e, por isso, eles puderam ser desconsiderados. Essa diferença só foi significativa entre o modelo *heterogêneo 1* e o *modelo de reação global elementar*, ficando claro o significativo efeito da adsorção de butanol.

As Figuras 50 e 51 representam os gráficos dos valores preditos pelo modelo *heterogêneo 1* versus observados para as variáveis de resposta conversão e seletividade, respectivamente. Os pontos aproximam-se bem da reta diagonal ($y=x$), significando uma boa qualidade do ajuste. Os gráficos dos valores preditos pelos outros modelos heterogêneos versus valores observados foram obtidos iguais aos gráficos do modelo *heterogêneo 1*, já que os valores preditos pelos modelos diferiram somente nas últimas casas decimais e, por isso, os demais gráficos não foram dispostos no anexo. Assim como para o fosfato de nióbio, os gráficos dos valores preditos pelo *modelo de reação global elementar* versus observados, para o óxido de nióbio, representados nas Figuras 65 e 66, não indicaram um bom ajuste, uma vez que os pontos não aproximam-se bem da reta diagonal ($y=x$), o que torna clara a importância das etapas de adsorção dos componentes no mecanismo reacional.

Figura 50- Gráfico dos valores preditos pelo modelo *heterogêneo 1* versus observados para a variável de resposta conversão, empregando-se óxido de nióbio calcinado em 400 °C.

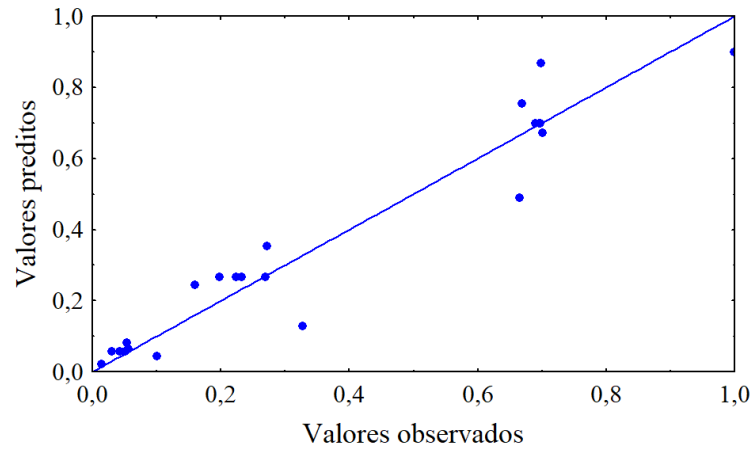
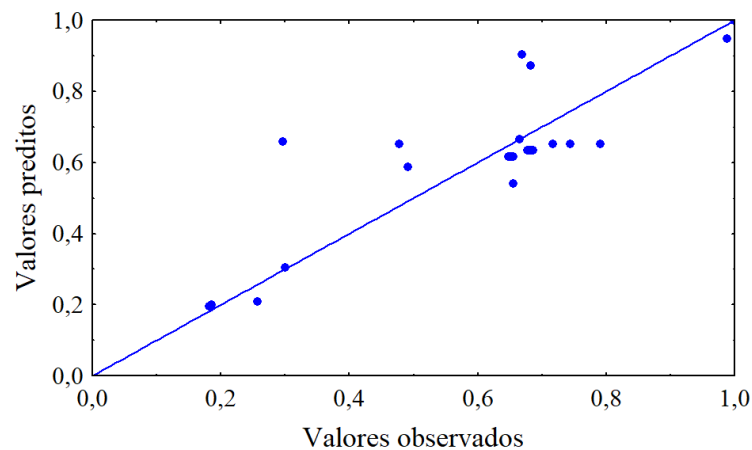


Figura 51- Gráfico dos valores preditos pelo modelo *heterogêneo 1* versus observados para a variável de resposta seletividade empregando-se óxido de nióbio calcinado em 400 °C.



4.5.3 Demais catalisadores

O mesmo procedimento realizado para os catalisadores óxido e fosfato de nióbio calcinados em 400 °C foi feito para os demais catalisadores, isto é, óxido de nióbio calcinado em 200 e 300 °C, fosfato de nióbio calcinado em 250, 550 e 700 °C.

O modelo final encontrado para os catalisadores óxido de nióbio calcinados em 200 e 300 °C foi o mesmo encontrado para àquele calcinado em 400 °C, isto é, modelo *heterogêneo 1*, e o resultado da estimação de parâmetros encontra-se respectivamente nas Tabelas 31 e 32.

Tabela 31- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo final *heterogêneo 1*, para NbO calcinado em 200 °C.

	Valor do parâmetro	L_{inf}	L_{sup}	DP	Valor calculado ^a
$F_{objetivo}$	0,335				
$\ln(k_1^{Tref})$	-3,104	-3,328	-2,880	0,111	0,045
Ea_1/RT_{ref}	1,265	0,091	2,439	0,582	5,765
$\ln(k_2^{Tref})$	18,212	13,901	22,524	2,137	81189785,266
Ea_2/RT_{ref}	24,868	1,222	48,513	11,717	113,329
$\ln(K_{ButOH}^{Tref})$	3,910	2,615	5,205	0,642	49,893
$-\Delta H_{ButOH}/RT_{ref}$	33,131	7,403	58,858	12,748	150,987

a: Valores calculados de k_1^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h) e de k_2^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h.atm); valor calculado de K_{ButOH}^{Tref} com unidade atm⁻¹ e valores calculados de Ea_1 , Ea_2 , ΔH_{ButOH} com unidade kJ/mol.

Tabela 32- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo final *heterogêneo 1*, para NbO calcinado em 300 °C.

	Valor do parâmetro	L_{inf}	L_{sup}	DP	Valor calculado ^a
$F_{objetivo}$	0,295				
$\ln(k_1^{Tref})$	-3,258	-3,505	-3,012	0,122	0,038
Ea_1/RT_{ref}	1,789	-0,638	4,217	1,203	8,155
$\ln(k_2^{Tref})$	18,081	12,903	23,259	2,566	71214000,978
Ea_2/RT_{ref}	42,071	-4,350	88,491	23,002	191,729
$\ln(K_{ButOH}^{Tref})$	4,477	1,906	7,048	1,274	87,955
$-\Delta H_{ButOH}/RT_{ref}$	54,190	8,465	99,916	22,658	246,963

a: Valores calculados de k_1^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h) e de k_2^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h.atm); valor calculado de K_{ButOH}^{Tref} com unidade atm⁻¹ e valores calculados de Ea_1 , Ea_2 , ΔH_{ButOH} com unidade kJ/mol.

Diferentemente do que foi encontrado para o fosfato de nióbio calcinado em 400 °C, para os catalisadores calcinados em 250, 550 e 700 °C, cujos resultados da estimação de parâmetros encontram-se nas Tabelas 33, 34 e 35, o modelo *heterogêneo 1* foi o que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais.

Tabela 33- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo final *heterogêneo 1*, para NbP calcinado em 250 °C.

	Valor do parâmetro	L_{inf}	L_{sup}	DP	Valor calculado ^a
$F_{objetivo}$	0,251				
$\ln(k_1^{Tref})$	-1,638	-1,853	-1,423	0,106	0,194
Ea_1/RT_{ref}	4,839	3,554	6,125	0,637	22,055
$\ln(k_2^{Tref})$	14,774	9,837	19,710	2,446	2606711,440
Ea_2/RT_{ref}	25,305	-2,170	52,779	13,614	115,321
$\ln(K_{ButOH}^{Tref})$	4,542	3,211	5,872	0,659	93,832
$-\Delta H_{ButOH}/RT_{ref}$	25,083	-3,718	53,884	14,272	114,312

a: Valores calculados de k_1^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h) e de k_2^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h.atm); valor calculado de K_{ButOH}^{Tref} com unidade atm⁻¹ e valores calculados de Ea_1 , Ea_2 , ΔH_{ButOH} com unidade kJ/mol.

Tabela 34- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo final *heterogêneo 1*, para NbP calcinado em 550 °C.

	Valor do parâmetro	L_{inf}	L_{sup}	DP	Valor calculado ^a
$F_{objetivo}$	0,213				
$\ln(k_1^{Tref})$	-1,759	-2,027	-1,492	0,133	0,172
Ea_1/RT_{ref}	4,017	3,216	4,818	0,397	18,307
$\ln(k_2^{Tref})$	16,856	11,162	22,551	2,822	20921753,229
Ea_2/RT_{ref}	26,425	10,084	42,766	8,097	120,426
$\ln(K_{ButOH}^{Tref})$	3,510	2,622	4,399	0,440	33,464
$-\Delta H_{ButOH}/RT_{ref}$	27,745	8,955	46,534	9,311	126,441

a: Valores calculados de k_1^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h) e de k_2^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h.atm); valor calculado de K_{ButOH}^{Tref} com unidade atm⁻¹ e valores calculados de Ea_1 , Ea_2 , ΔH_{ButOH} com unidade kJ/mol.

Tabela 35- Resultado da estimação de parâmetros para o modelo final *heterogêneo 1*, para NbP calcinado em 700 °C.

	Valor do parâmetro	L_{inf}	L_{sup}	DP	Valor calculado ^a
$F_{objetivo}$	0,229				
$\ln(k_1^{Tref})$	-2,541	-3,009	-2,074	0,232	0,079
Ea_1/RT_{ref}	4,085	2,865	5,305	0,605	18,616
$\ln(k_2^{Tref})$	18,859	9,961	27,757	4,409	154994470,492
Ea_2/RT_{ref}	37,352	13,364	61,339	11,886	170,224
$\ln(K_{ButOH}^{Tref})$	3,617	2,288	4,945	0,658	37,219
$-\Delta H_{ButOH}/RT_{ref}$	42,392	16,736	68,049	12,713	193,195

a: Valores calculados de k_1^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h) e de k_2^{Tref} com unidade mol/(g_{cat}.h.atm); valor calculado de K_{ButOH}^{Tref} com unidade atm⁻¹ e valores calculados de Ea_1 , Ea_2 , ΔH_{ButOH} com unidade kJ/mol.

De forma geral foi possível perceber que a reação R2, de isomerização de 1-buteno a trans-2-buteno, ocorre muito mais rapidamente que a reação R1, de desidratação de 1-butanol a 1-buteno, uma vez que os valores calculados de k_2^{Tref} foram obtidos muito maiores que os valores calculados de k_1^{Tref} . Este resultado está de acordo com o que foi observado nos testes catalíticos.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Catalisadores de nióbio, óxido e fosfato, foram avaliados na reação de desidratação de 1-butanol, para a produção de butenos. Foi analisado o efeito das condições de calcinação nas propriedades cristalinas dos catalisadores, assim como, na reação de desidratação de 1-butanol. Os catalisadores de óxido e fosfato de nióbio foram calcinados nas temperaturas de 200 a 600 °C e de 250 a 850 °C pelo tempo de 1 a 16 horas, conforme o planejamento experimental da calcinação.

As análises de difração de raios-X demonstraram que o tempo de calcinação não teve efeito significativo na estrutura de ambos os catalisadores. A temperatura não apresentou efeito significativo sobre a estrutura das amostras calcinadas em temperaturas mais baixas. Entretanto, em 550 °C para o óxido de nióbio e em 850 °C para o fosfato de nióbio ocorre uma grande mudança na estrutura, onde o material amorfo passa a ter uma estrutura cristalina. No caso do óxido de nióbio, pôde-se perceber que o aumento da temperatura de calcinação de 500 °C para 600 °C, quando a amostra já tinha estrutura cristalina, apresentou efeito significativo na estrutura do catalisador, uma vez que houve um avanço no aumento da cristalinidade do material.

Os produtos principais da reação de desidratação de 1-butanol foram 1-butenos e 2-butenos. Devido à dificuldade em quantificar os isômeros *cis* e *trans*, neste trabalho não foi feita a diferenciação entre eles. Não foi observada a formação de dibutil éter, uma vez que, para que haja a formação deste composto, pressões parciais elevadas de butanol devem ser empregadas e, ainda, temperaturas amenas, as quais levam a baixos valores de conversão, devem ser utilizadas. O composto isobuteno foi obtido próximo a 1% de seletividade em algumas condições de reação, indicando que a temperatura e/ou o tempo espacial eram muito baixos, ou ainda, que os catalisadores não tinham sítios com força ácida suficiente para promover esta isomerização.

No desempenho dos catalisadores nas reações de desidratação de 1-butanol, o aumento da temperatura de calcinação tem um efeito negativo na conversão, indicando que mesmo sem ocorrer uma mudança na estrutura do material, ocorre uma diminuição na atividade catalítica, devido, provavelmente, à diminuição da área específica e dos sítios ativos do catalisador. Esta diminuição das conversões é menos acentuada nos catalisadores NbP, já que estes têm a capacidade de manter a força ácida e a área específica, mesmo quando calcinados em temperaturas superiores a 500 °C. Para o óxido de nióbio, nesta temperatura de 500 °C,

praticamente toda a sua atividade catalítica já foi perdida, devido à provável perda de área específica e diminuição dos sítios ácidos de Brønsted, que em parte está relacionada com a queda da área.

Na faixa experimental estudada, o efeito principal, dentre as variáveis do planejamento de experimentos para as condições de reação, foi da vazão de butanol, uma vez que as condições de reação com menores vazões de butanol alcançaram maiores valores de conversão quando comparadas com as outras condições, mesmo quando menores massas de catalisadores foram empregadas. Todos os catalisadores óxido de nióbio, exceto àquele calcinado em 500 °C, alcançaram conversão 100% nas temperaturas de 275 e 300 °C na condição de maior massa de catalisador e menor vazão de butanol (C2). O mesmo ocorreu na temperatura de 300 °C na condição de menor massa de catalisador e menor vazão de butanol (C4). Já, para os catalisadores fosfato de nióbio a conversão de aproximadamente 100% somente foi atingida na temperatura de reação de 300 °C na condição de reação C2. Assim, é possível concluir que o aumento da concentração de butanol na alimentação leva a uma queda na velocidade de reação, indicando que a ordem de reação aparente é menor que 1.

Os catalisadores óxido de nióbio calcinados em 200 a 400 °C apresentaram valores de conversão de 5,56 a 93,84% na condição C1, de 32,7 a 100% na condição C2, de 0,47 a 32,6 na condição C3 e de 10,06 a 100% na condição C4. Já os catalisadores fosfato de nióbio calcinados em 250 a 700 °C apresentaram valores de conversão de 2,77 a 36,56% na condição C1, de 9,71 a 100% na condição C2, de 0,79 a 28,89 na condição C3 e de 3,93 a 99,48% na condição C4.

Comparando-se os dois catalisadores empregados nas reações, fica clara a maior atividade do fosfato de nióbio, uma vez que, conversões similares ao óxido de nióbio são alcançadas usando uma massa de catalisador 5 vezes menor. Esta maior atividade do fosfato na reação de desidratação de butanol é, provavelmente, devido a maior acidez deste catalisador decorrente do tratamento com ácido fosfórico em que foi submetido quando foi sintetizado pela CBMM, sendo que sítios ácidos de Brønsted são indispensáveis para a ocorrência de reação. Outro ponto a ser observado, que indica a provável maior acidez do fosfato, e conseqüente maior atividade nesta reação, é a maior isomerização de 1-butenos a 2-butenos empregando este catalisador. Em todas as condições e temperaturas de reação para o fosfato calcinado em diferentes temperaturas, a seletividade a 2-butenos foi maior ou igual a 1-butenos, sendo que a maior isomerização foi atingida pela condição C2, onde a máxima seletividade a 2-butenos variou entre 74 e 79%, aproximadamente. Já para os catalisadores óxido de nióbio, a seletividade a 2-butenos foi maior que 1-butenos somente nas temperaturas e

condições em que a conversão de 1-buteno foi 100%. Isso ocorre, pois a taxa de isomerização de 1-buteno a 2-buteno é maior do que a de formação de 1-buteno a partir do butanol em toda a faixa de temperatura de reação para o fosfato de nióbio. A maior isomerização observada para os catalisadores óxido de nióbio calcinados nas temperaturas de 200 e 300 °C foi atingida pela condição C4, em que a seletividade a 2-buteno alcançou um máximo de aproximadamente 82% na temperatura de reação de 300 °C. O catalisador calcinado em 400 °C atingiu essa maior isomerização na condição C2. Apesar da maior atividade do fosfato, este não desativou ao longo do tempo, assim como o óxido de nióbio, como foi observado nos testes de estabilidade.

Modelos cinéticos de pseudo-ordem, *modelo de reação global elementar* e modelo *heterogêneo* foram desenvolvidos de forma a estudar a cinética da reação de desidratação de 1-butanol sendo empregados os catalisadores óxido e fosfato de nióbio. A estimação dos parâmetros consistiu na minimização da função objetivo, sendo que, para tanto, foi utilizado o método do enxame de partículas. O modelo de pseudo-ordem ajustou bem aos dados experimentais, sendo que conseguiu representar muito bem o comportamento aparentemente desfavorável de diminuição dos valores de conversão com o aumento da vazão de butanol, uma vez que todas as ordens de reação foram obtidas em torno de zero, isto é, menores que um, confirmando a taxa de reação menor que 1. Já o *modelo de reação global elementar*, o qual não leva em conta as etapas de adsorção, não apresentou bom ajuste para os dois catalisadores, uma vez que seus resíduos foram relativamente altos, indicando que essas etapas de adsorção têm significativa importância. Os modelos heterogêneos quando comparados ao *modelo de reação global elementar* apresentaram menores resíduos, sendo que, para o óxido de nióbio calcinado em 400 °C somente a adsorção de butanol foi significativa, pelo teste de Fischer. Já para o fosfato de nióbio calcinado em 400 °C tanto a adsorção de butanol quanto a de água foram significativas pelo teste de Fischer. Logo, os modelos fenomenológicos que melhor representam os dados experimentais para o óxido e fosfato de nióbio calcinados em 400 C são os modelos *heterogêneos 1 e 2*, respectivamente. Para os demais catalisadores calcinados em diferentes temperaturas, o modelo *heterogêneo 1* foi o que melhor representou os dados experimentais. Os parâmetros cinéticos da reação de isomerização do 2-buteno calculados na temperatura de referência para esses modelos heterogêneos apresentaram valores bastante altos, indicando que essa reação ocorre mais rapidamente que a reação de desidratação de 1-butanol a 1-buteno, o que foi igualmente observado nos testes catalíticos.

Ambos catalisadores apresentam ótimas condições para serem empregados na reação de desidratação de 1-butanol, visto que, alcançam 100% de conversão em algumas condições de reação com uma significativa isomerização do 1-buteno a 2-buteno.

A realização deste trabalho permitiu a obtenção de bons resultados relacionados à atividade dos catalisadores óxido e fosfato de nióbio, do efeito das condições de tratamento térmico na estrutura dos catalisadores e no desempenho dos catalisadores na reação, além do efeito das condições de reação na distribuição dos produtos. Porém, algumas sugestões de futuras atividades, citadas abaixo, complementariam este trabalho:

- Utilizar uma coluna cromatográfica que consiga separar de forma adequada os isômeros cis e trans-2-buteno, a fim de melhorar a precisão dos resultados obtidos;
- Realizar a análise de acidez de TPD-NH₃ (Dessorção a temperatura programada de amônia), para quantificar os sítios ácidos dos catalisadores e identificar os diferentes tipos de sítios ácidos presentes nos catalisadores.
- Realizar a análise de FRX (Fluorescência de raios- X) para identificar a existência ou não de algum elemento contaminante nos catalisadores de fosfato de nióbio.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTON, A. L. *et al.* Experimental errors in kinetic tests and its influence on the precision of estimated parameters. Part I—Analysis of first-order reactions. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 816-823, 2009.

AL-JARALLAH, A. M. *et al.* Ethylene dimerization and oligomerization to butene-1 and linear α -olefins: A review of catalytic systems and processes. **Catalysis Today**, v. 14, n. 1, p. 1-121, 1992.

AMERICAN CHEMISTRY. **Products & Technology**. Disponível em: <<https://www.americanchemistry.com/Butadiene-Product-Summary/>>. Acesso em: 20 nov. 2017.

ARMAROLI, T. *et al.* Acid sites characterization of niobium phosphate catalysts and their activity in fructose dehydration to 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 151, n. 1-2, p. 233-243, 2000.

ASHOUR, S. S. Factors affecting the activity and selectivity of alumina catalysts in the dehydration of 1-butanol. **Adsorption Science Technology**, v. 22, n. 6, p. 475-483, 2004.

BERTEAU, P. *et al.* Acid-base properties of silica-aluminas: use of 1-butanol dehydration as a test reaction. **Applied Catalysis**, v. 70, n. 1, p. 307-323, 1991.

BERTEAU, P.; DELMON, B. Modified Aluminas : Relationship between activity in 1-butanol dehydration and acidity measured by NH₃ TPD. **Catalysis Today**, v. 5, n. 2, p. 121-137, 1989.

BRASKEM. **Notícias**. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br/detalhe-noticia/Braskem-mostra-beneficios-de-resinas-na-Expobor-2014>>. Acesso em: 15 nov. 2017.

CARNITI, P. *et al.* Niobic acid and niobium phosphate as highly acidic viable catalysts in aqueous medium: Fructose dehydration reaction. **Catalysis Today**, v. 118, n. 3-4, 2006.

CBMM. **Aplicações**. Disponível em: <<http://www.cbmm.com.br/pt/Paginas/applications.aspx>>. Acesso em: 5 jan. 2018.

CHAI, S. *et al.* Sustainable production of acrolein: gas-phase dehydration of glycerol over Nb₂O₅ catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 250, n. 2, p. 342-349, 2007.

CHAO, L. *et al.* Research on butene oligomerization reaction over the hemicellulose modified HZSM-5. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 45, n. 9, p. 1088-1094, 2017.

CRUZ, M. H. C.; SILVA, J. F. C.; LACHTER, E. R. Catalytic activity of niobium phosphate in the Friedel–Crafts reaction of anisole with alcohols. **Catalysis Today**, v. 118, n. 3-4, p. 379-384, 2006.

CRUZ, M. H. C. *et al.* Investigation of the catalytic activity of niobium phosphates for liquid phase alkylation of anisole with benzyl chloride. **Applied Catalysis A: General**, v. 386, n. 1-2, p. 60-64, 2010.

DELSARTE, S.; GRANGE, P. Butan-1-ol and butan-2-ol dehydration on nitrated aluminophosphates: Influence of nitridation on reaction pathways. **Applied Catalysis A: General**, v. 259, n. 2, p. 269–279, 2004.

DOMOKOS, L. **Skeletal isomerization of n-butene over medium pore zeolites**. 2000. 140 f. Tese (Doutorado em química) - University of Twente, Békés, 2000.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FLORENTINO, A. *et al.* Textural, acidic and catalytic properties of niobium phosphate and of niobium oxide: Influence of the pretreatment temperature. **Applied Catalysis A: General**, v. 89, n. 2, p. 143-153, 1992.

GUISNET, M. *et al.* Selective isomerization of n-butenes into isobutene over aged H-ferrierite catalyst: nature of the active species. **Catalysis Letters**, v. 50, n. 3-4, p. 159-164, 1998.

GUNST, D. *et al.* Study of butanol conversion to butenes over H-ZSM-5: Effect of chemical structure on activity, selectivity and reaction pathways. **Applied Catalysis A: General**, v. 539, p. 1-12, 2017.

HUBER, G. W.; IBORRA, S.; CORMA, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry. **Chemical Reviews**, v. 106, n. 9, p. 4044-4098, 2006.

JEHNG, J.; WACHS, I. E. Structural chemistry and raman spectra of niobium oxides. **Chemistry of Materials**, v. 3, n.1, p. 100-107, 1991.

JOHN, M. *et al.* Reaction Path Analysis for 1-Butanol Dehydration in H-ZSM-5 Zeolite: Ab Initio and Microkinetic Modeling. **Journal of Catalysis**, v. 330, p. 28-45, 2015.

JOHN, M. *et al.* Mechanistic insights into the formation of butene isomers from 1-butanol in H-ZSM-5: DFT based microkinetic modelling. **Catalysis Science. Technology**, v. 7, n. 5, p. 1055–1072, 2017.

KHAN, Y. *et al.* 1-Butanol dehydration in microchannel reactor: Kinetics and reactor modeling. **Chemical Engineering Science**, v 137, p. 740-751, 2015.

KIM, Y. T. *et al.* Low-temperature oligomerization of 1-butene with H-ferrierite. **Journal of Catalysis**, v. 323, p. 33-44, 2015.

KNÖZINGER, H.; BÜHL, H.; RESS, E. The dehydration of alcohols over alumina: VII. The dependence of reaction direction on the substrate structure. **Journal of Catalysis**, v. 12, n. 2, p. 121-128, 1968.

KNÖZINGER, H.; KÖHNE, R. The dehydration of alcohols over alumina. I. The reaction scheme. **Journal of Catalysis**, v. 5, n. 2, p. 264–270, 1966.

KUROSAKI *et al.* Surface properties and catalytic activities of niobic acid treated with diluted phosphoric acid. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 60, n. 10, p. 3541-3545, 1987.

LI, X. *et al.* Catalytic cracking of *n*-hexane for producing light olefins on 3D-printed monoliths of MFI and FAU zeolites. **Chemical Engineering Journal**, v. 333, n. 1, 545-553, 2018.

LIZUKA, T.; OGASAWARA, K.; TANABE, K. Acidic and catalytic properties of niobium pentaoxide. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 56, n. 10, p. 2927-2931, 1983.

LIZUKA, T. *et al.* Esterification of acrylic acid with methanol over niobic acid catalyst. **Applied Catalysis**, v. 28, p. 1-5, 1986.

MACHO, V. *et al.* Dehydration of C4 alkanols conjugated with a positional and skeletal isomerisation of the formed C4 alkenes. **Applied Catalysis A: General**, v. 214, n. 2, p. 251-257, 2001.

MAKAROVA, M. A. *et al.* Dehydration of *n*-Butanol on zeolite H-ZSM-5 and amorphous aluminosilicate: detailed mechanistic study and the effect of Pore confinement. **Journal of Catalysis**, v. 149, n. 1, p. 36-51, 1994.

MAKAROVA, M. A. *et al.* Dehydration of *n*-butanol on HNa-ZSM-5. **Catalysis Letters**, v. 4, n. 3, p. 261–263, 1990.

MARTÍN, M.; GROSSMANN, I. E. Optimal simultaneous production of *i*-butene and ethanol from switchgrass. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 93-103, 2014.

MARTINS, R. L.; SCHITINE, W. J.; CASTRO, F. R. Texture, surface acidic and catalytic properties of niobium phosphate. **Catalysis Today**, v. 5, n. 4, p. 483-491, 1989.

MORAES, M. *et al.* Benzylolation of toluene and anisole by benzyl alcohol catalyzed by niobic acid: influence of pretreatment temperature in the catalytic activity of niobic acid. **Applied Catalysis A: General**, v. 138, n. 1, p. L7-L12, 1996.

MOREIRA, F. de S. **A integração refino petroquímica como alternativa para o atendimento do crescente mercado de petroquímicos**. 2008, 135 f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Rio de Janeiro, 2008.

NDABA, B.; CHIYANZU, I.; MARX, S. *n*-Butanol Derived from Biochemical and Chemical Routes: A Review. **Biotechnology Reports**, v. 8, p. 1-9, 2015.

NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium compounds: preparation, characterization, and application in heterogeneous catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603-3624, 1999.

OHUCHI, T. *et al.* Liquid phase photooxidation of alcohol over niobium oxide without solvents. **Catalysis Today**, v. 120, n. 2, p. 233-239, 2007.

OKAZAKI, S. *et al.* The effect of phosphoric acid treatment on the catalytic property of niobic acid. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 60, n. 1, p. 37-41, 1987.

OKAZAKI, S.; WADA, N. Surface properties and catalytic activities of amorphous niobium phosphate and a comparison with those of H₃PO₄-treated niobium. **Catalysis Today**, v.16, n. 3-4, p. 349-359, 1993.

PAULIS, M. *et al.* Preparation and characterization of niobium oxide for the catalytic aldol condensation of acetone. **Applied Catalysis A: General**, v. 180, n. 1-2, p. 411-420, 1999.

PEREIRA, C. C. M.; LACHTER, E. R. Alkylation of toluene and anisole with 1-octen-3-ol over niobium catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v 266, n.1, p. 67-72, 2004.

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

PHOLJAROEN, B. *et al.* Dehydration of xylose to furfural over niobium phosphate catalyst in biphasic solvent system. **Journal of Energy Chemistry**, v. 22, n. 6, p. 826-832, 2013.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**, The McGraw Hill Companies, New York, 5^a ed, 2001.

RAHIMI, N.; KARIMZADEH, R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 398, n. 1-2, p. 1-17, 2011.

REIS, M. C. *et al.* Synthesis, characterization and catalytic activity of meso-niobium phosphate in the oxidation of benzyl alcohols. **Catalysis Today**, v. 192, n. 1, p. 117-122, 2012.

DA ROS, S. **Produção de eteno a partir de etanol utilizando aluminas**. 2012. 137 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Santa Maria, 2012.

ROSS, J. R. H.; SMITS, R. H. H.; SESHAN, K. The use of niobia in oxidation catalysis. **Catalysis Today**, v. 16, n. 3-4, p. 503-511, 1993.

SCHWAAB, M., *et al.* Nonlinear parameter estimation through Particle Swarm Optimization. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 6, p. 1542-1552, 2008.

SCHWAAB, M., PINTO, J.C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 10, p. 2750-2764, 2007.

SCHWAAB, M., ALBERTON, A. L., PINTO, J. C. **ESTIMA&PLANEJA: Pacote computacional para estimação de parâmetros de planejamento de experimentos**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2010. Relatório técnico realizado no PEQ/COPPE-UFRJ.

DA SILVA, J. C. G.; FOLGUERAS-DOMÍNGUEZ, S.; DOS SANTOS, A. C. B. Amorphous niobium phosphate: characterization and acid aspects. **Journal of Materials Science Letters**, v. 18, n. 3, p. 197-200, 1999.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 7th. ed. Boston: McGraw-Hill, 2005.

SUN, Q.; AUROUX, A.; SHEN, J. Surface Acidity of niobium phosphate and steam reforming of dimethoxymethane over CuZnO/Al₂O₃-NbP complex catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 244, n. 1, p. 1-9, 2006.

SUPERINTERESSANTE. **Ciência**. Disponível em: <<https://super.abril.com.br/ciencia/a-verdade-sobre-o-niobio/>>. Acesso em: 22 fev. 2018.

TANABE, K. Catalytic Application of Niobium Compounds. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p. 65-77, 2003.

TANABE, K. Niobic acid as an unusual acidic solid material. **Materials Chemistry and Physics**, v. 17, n. 1-2, p. 217-225, 1987.

TANABE, K.; OKAZAKI, S. Various reactions catalyzed by niobium compounds and materials. **Applied Catalysis A: General**, v. 133, n. 2, p. 191-218, 1995.

DE TUESTA, J. L. D. *et al.* Synthesis and characterization of low molecular weight poly(1-butene) macromolecules prepared using metallocene catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 460-461, p. 70-77, 2013.

USMAN, A. *et al.* Catalytic cracking of crude oil to light olefins and naphtha: Experimental and kinetic modeling. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 120, p. 121-137, 2017.

VÉDRINE, J. C. *et al.* Niobium oxide based materials as catalysts for acidic and partial oxidation type reactions. **Catalysis Today**, v. 28, n. 1-2, p. 3-15, 1996.

WEST, R. M.; BRADEN, D. J.; DUMESIC, J. A. Dehydration of butanol to butene over solid acid catalysts in high water environments. **Journal of Catalysis**, v. 262, n. 1, p. 134-143, 2009.

WIGHT, C. J.; ENGLAND, W. A. Catalytic Applications of Niobium Compounds. In: INTERNACIONAL SYMPOSIUM NIOBIUM 81, 1., 1981, San Francisco. Niobium **Technical Library Access**. Didcot: Harwell Catalyst Unit, 1981, p. 561-578.

WILLIAMS, C. *et al.* Kinetic Studies of Catalytic Dehydration of tert-butanol on Zeolite NaH-ZSM-5. **Journal of Catalysis**, v. 127, n. 1, p. 377-392, 1991.

YAN, W. *et al.* Catalytic oxidative dehydrogenation of 1-butene to 1,3-butadiene using CO₂. **Catalysis Communications**, v. 46, p. 208-212, 2014.

ZHANG, D. *et al.* One-step dehydration and isomerisation of n-butanol to iso-butene over zeolite catalysts. **Chemical Communications**, v. 46, p. 4088-4090, 2010.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts-the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1-4, p. 47-64, 2003.

ZOTOV, R. A. *et al.* Characterization of the active sites on the surface of Al₂O₃ ethanol dehydration catalysts by EPR using spin probes. **Journal of Catalysis**, v. 278, n. 1, p. 71-77, 2011.

ANEXO A

As constantes da equação da capacidade calorífica a pressão constante assim como ΔH_{RTref} e ΔG_{RTref} para cada componente estão dispostos na Tabela 36. As capacidades caloríficas, entalpia e energia livre de Gibbs padrão na temperatura de referência são necessárias para o cálculo do equilíbrio químico das reações.

Tabela 36- Constantes utilizadas para o cálculo das constantes de equilíbrio.

Composto	a_0	$a_1 \cdot 10^3$	$a_2 \cdot 10^5$	$a_3 \cdot 10^8$	$a_4 \cdot 10^{11}$	ΔH_{RTref}°	ΔG_{RTref}°
Butanol	4,467	16,395	6,688	-9,69	3,864	-274,6	-150,17
1-buteno	4,389	7,984	6,143	-8,197	3,165	-0,54	70,37
Trans-2-buteno	5,584	-4,89	9,133	-10,975	4,085	-11	63,34
Cis-2-buteno	3,689	19,184	2,23	-3,426	1,256	-7,4	65,46

As soluções encontradas, utilizando-se o software Maple, para o sistema de equações, as quais representam as constantes de equilíbrio para as três reações observadas estão representadas nas Equações 52 a 54.

Reação 1 (R1): $\text{ButOH} \leftrightarrow \text{1-buteno} + \text{H}_2\text{O}$

$$K_{eq1} = \exp(-0,335 \cdot 10^{-13} \cdot T^4 - 0,592 \cdot 10^{-10} \cdot T^3 + 0,143 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,432 \cdot 10^1 \cdot \ln(T) - 0,630 \cdot 10^{-2} \cdot T - 0,934 \cdot 10^1 - 0,308 \cdot 10^4/T) \quad (52)$$

Reação 2 (R2): $\text{1-buteno} \leftrightarrow \text{trans-2-buteno}$

$$K_{eq2} = \exp(0,460 \cdot 10^{-12} \cdot T^4 - 0,231 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 0,498 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 0,119 \cdot 10^1 \cdot \ln(T) - 0,644 \cdot 10^{-2} \cdot T - 0,665 \cdot 10^1 + 0,125 \cdot 10^4/T) \quad (53)$$

Reação 3 (R3): $\text{trans-2-buteno} \leftrightarrow \text{cis-2-buteno}$

$$K_{eq2} = \exp(0,141 \cdot 10^{-11} \cdot T^4 - 0,629 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 0,115 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 0,189 \cdot 10^1 \cdot \ln(T) - 0,121 \cdot 10^{-1} \cdot T - 0,857 \cdot 10^1 + 0,402 \cdot 10^3/T) \quad (54)$$

ANEXO B

A taxa de reação de desidratação de butanol a 1-buteno, considerando a reação superficial, etapa E2 (ver item 3.4.5 dos Materiais e Métodos), como limitante, é representada na Equação 55, que por sua vez, pode ser escrita conforme a Equação 56.

$$r_1 = k_1 C_{ButOH^*} - k_{r1inv} P_{1-but} C_{H_2O^*} \quad (55)$$

$$r_1 = k_1 \left(C_{ButOH^*} - \frac{P_{1-but} C_{H_2O^*}}{K_1} \right) \quad (56)$$

Da etapa E1, tem-se que a Equação 57, a qual é reescrita em termos da concentração de butanol adsorvido no sítio conforme a Equação 58.

$$K_{ButOH} = \frac{C_{ButOH^*}}{P_{ButOH} C_*} \quad (57)$$

$$C_{ButOH^*} = K_{ButOH} P_{ButOH} C_* \quad (58)$$

Da etapa E3, obtém-se a Equação 59, que, por sua vez, pode ser reescrita em termos da concentração de água adsorvida no sítio conforme a Equação 60.

$$K_{desH_2O} = \frac{P_{H_2O} C_*}{C_{H_2O^*}} = \frac{1}{K_{H_2O}} \quad (59)$$

$$C_{H_2O^*} = K_{H_2O} P_{H_2O} C_* \quad (60)$$

Substituindo-se as Equações 58 e 60 em 56, chega-se a Equação 61.

$$r_1 = k_1 \left(K_{ButOH} P_{ButOH} C_* - \frac{P_{1-but} P_{H_2O} C_* K_{H_2O}}{K_1} \right) \quad (61)$$

Colocando-se a constante de adsorção de butanol, K_{ButOH} , e a concentração de sítios vazios, C_* , em evidência, tem-se a Equação 62.

$$r_1 = k_1 K_{ButOH} C_* \left(P_{ButOH} - \frac{P_{1-but} P_{H_2O} K_{H_2O}}{K_1 K_{ButOH}} \right) \quad (62)$$

$$\text{Onde } \frac{K_{H_2O}}{K_1 K_{ButOH}} = \frac{1}{K_{eq1}}$$

O balanço total de sítios está desenvolvido nas Equações 63 a 65.

$$C_t = C_* + C_{ButOH*} + C_{H_2O*} + C_{1-but*} + C_{trans-2-but*} \quad (63)$$

$$C_t = C_* + K_{ButOH} P_{ButOH} C_* + K_{H_2O} P_{H_2O} C_* + K_{1-but} P_{1-but} C_* + K_{trans-2-but} P_{trans-2-but} C_* \quad (64)$$

$$C_* = \frac{C_t}{\left(1 + K_{ButOH} P_{ButOH} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{1-but} P_{1-but} + K_{trans-2-but} P_{trans-2-but}\right)} \quad (65)$$

Substituindo-se a Equação 65 na Equação 62 e nomeando-se o produto $k_{r1} \cdot C_t$ de constante cinética da reação, k_1 , chega-se a Equação 39 disposta no item 3.4.5 dos Materiais e Métodos.

Para a isomerização de 1-buteno a trans-2-buteno a equação da taxa, considerando a etapa E5 como limitante, é representada na Equação 66.

$$r_2 = k_2 \left(C_{1-but*} - \frac{C_{2-but*}}{K_2} \right) \quad (66)$$

Da etapa E4 tem-se que a Equação 67.

$$C_{1-but*} = K_{1-but} P_{1-but} C_* \quad (67)$$

Da etapa E6, obtém-se que a Equação 68.

$$C_{2-but*} = K_{trans-2-but} P_{trans-2-but} C_* \quad (68)$$

Substituindo-se as Equações 67 e 68 na Equação 66, chega-se a Equação 69.

$$r_2 = k_2 \left(K_{1-but} P_{1-but} C_* - \frac{K_{trans-2-but} P_{trans-2-but} C_*}{K_2} \right) \quad (69)$$

$$\text{Onde } \frac{K_{trans-2-but}}{K_2 K_{1-but}} = \frac{1}{K_{eq2}}$$

Colocando-se a constante de adsorção de 1-buteno, K_{1-but} , e C_* em evidência chega-se a Equação 70.

$$r_2 = k_2 K_{1-but} C_* \left(P_{1-but} - \frac{P_{trans-2-but}}{K_{eq2}} \right) \quad (70)$$

Substituindo-se a Equação 65 do balanço total de sítios na Equação 70, chega-se a Equação 71.

$$r_2 = \frac{k_2 C_t K_{1-but} \left(P_{1-but} - \frac{P_{trans-2-but}}{K_{eq2}} \right)}{(1 + K_{ButOH} P_{ButOH} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{1-but} P_{1-but} + K_{trans-2-but} P_{trans-2-but})} \quad (71)$$

Agrupando-se $k_2 C_t$ em uma constante cinética da reação, k_2 , chega-se a Equação 40 disposta no item 3.4.5 dos Materiais e Métodos.

ANEXO C

Tabela 37- Resultados de conversão e seletividade em todas as temperaturas e condições de reação para o óxido de nióbio calcinado em 200 °C.

Nome das amostras	Condição de reação	T _{reação} (°C)	X (%)	Sel 1-but (%)	Sel 2-but (%)	Sel Isobuteno (%)
NbO_200B	C1	250	9,58	67,27	31,86	0,87
		275	31,67	65,72	33,43	0,82
		300	93,84	56,86	43,12	0,00
NbO_200B	C2	250	53,15	65,84	33,40	0,76
		275	100,00	16,27	83,61	0,00
		300	100,00	20,64	78,66	0,00
NbO_200B	C3	250	0,47	65,55	33,14	1,31
		275	13,36	66,69	32,34	0,93
		300	32,60	65,61	33,48	0,88
NbO_200B	C4	250	16,76	65,97	33,03	1,00
		275	59,29	64,13	35,10	0,77
		300	100,00	17,45	82,47	0,00
NbO_200B	Média réplicas	250	9,38	67,73	31,34	0,88
		275	38,07	66,29	32,83	0,85
		300	98,94	46,66	53,20	0,12

X: conversão de butanol; Sel 1-but e Sel 2-but: seletividade a 1-buteno e 2-buteno, respectivamente.

Tabela 38- Resultados de conversão e seletividade em todas as temperaturas e condições de reação para o óxido de nióbio calcinado em 300 °C.

Nome das amostras	Condição de reação	T _{reação} (°C)	X (%)	Sel 1-but (%)	Sel 2-but (%)	Sel Isobuteno (%)
NbO_300B	C1	250	7,80	68,82	30,20	0,93
		275	25,29	66,92	32,15	0,90
		300	71,10	64,59	34,77	0,62
NbO_300B	C2	250	38,92	65,90	33,26	0,83
		275	100,00	15,68	84,24	0,00
		300	100,00	20,29	79,11	0,00
NbO_300B	C3	250	2,41	67,68	31,33	1,00
		275	7,89	67,07	31,83	1,07
		300	26,04	66,33	32,67	0,97
NbO_300B	C4	250	14,25	65,60	33,61	0,79
		275	57,05	64,55	34,57	0,88
		300	100,00	17,48	82,47	0,00
NbO_300B	Média réplicas	250	7,65	68,66	30,43	0,92
		275	34,48	67,31	31,79	0,90
		300	89,29	63,53	35,91	0,55

X: conversão de butanol; Sel 1-but e Sel 2-but: seletividade a 1-buteno e 2-buteno, respectivamente.

Tabela 39- Resultados de conversão e seletividade em todas as temperaturas e condições de reação para o óxido de nióbio calcinado em 400 °C.

Nome das amostras	Experimento	Treação (°C)	X	S1-but	S2-but	S-Isobuteno
NbO_400B	C1	250	5,56	70,10	28,88	0,98
		275	15,99	29,64	12,26	0,40
		300	49,09	66,50	32,51	0,86
NbO_400B	C2	250	32,70	66,53	32,54	0,93
		275	100,00	25,72	74,26	0,00
		300	100,00	18,54	80,94	0,00
NbO_400B	C3	250	1,42	69,87	29,10	1,03
		275	5,42	68,24	30,53	1,18
		300	18,16	66,94	31,97	1,05
NbO_400B	C4	250	10,06	66,96	31,96	1,08
		275	27,25	65,57	33,43	1,00
		300	98,90	30,03	69,85	0,08
NbO_400B	Média réplicas	250	4,18	69,00	29,99	1,01
		275	23,11	67,68	31,33	0,98
		300	75,05	58,19	41,08	0,65

X: conversão de butanol; Sel 1-but e Sel 2-but: seletividade a 1-buteno e 2-buteno, respectivamente.

Tabela 40- Resultados de conversão e seletividade em todas as temperaturas e condições de reação para o fosfato de nióbio calcinado em 250 °C.

Nome das amostras	Condição de reação	T _{reação} (°C)	X (%)	Sel 1-but (%)	Sel 2-but (%)	Sel Isobuteno (%)
NbP_250B	C1	250	5,69	49,58	49,96	0,43
		275	19,82	49,27	50,3	0,4
		300	36,59	47,36	52,34	0,29
NbP_250B	C2	250	47,74	42,15	57,6	0,25
		275	89,27	27,89	72,05	0,06
		300	100	17,6	82,35	0
NbP_250B	C3	250	4,27	50,06	49,6	0,34
		275	11,83	49,21	50,31	0,45
		300	28,89	47,61	52	0,37
NbP_250B	C4	250	28,37	46,36	53,35	0,29
		275	59,55	38,1	61,71	0,2
		300	99,48	21,42	78,54	0
NbP_250B	Média Réplicas	250	8,50	49,40	50,16	0,44
		275	23,21	48,69	50,89	0,39
		300	57,36	40,72	59,07	0,20

X: conversão de butanol; Sel 1-but e Sel 2-but: seletividade a 1-buteno e 2-buteno, respectivamente.

Tabela 41- Resultados de conversão e seletividade em todas as temperaturas e condições de reação para o fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.

Nome das amostras	Condição de reação	T _{reação} (°C)	X (%)	Sel 1-but (%)	Sel 2-but (%)	Sel Isobuteno (%)
NbP_400_B	C1	250	9,40	49,81	49,66	0,49
		275	17,58	48,95	50,60	0,43
		300	39,19	44,49	55,22	0,27
NbP_400_B	C2	250	32,97	33,63	66,26	0,10
		275	60,87	27,12	72,75	0,08
		300	96,18	22,46	77,38	0,03
NbP_400_B	C3	250	3,81	49,67	49,89	0,43
		275	11,89	49,15	50,37	0,46
		300	26,57	48,20	51,37	0,41
NbP_400_B	C4	250	11,02	46,03	51,89	0,24
		275	50,20	33,32	66,33	0,16
		300	77,74	25,54	74,27	0,07
NbP_400_B	Média Réplicas	250	7,16	47,99	51,67	0,34
		275	25,87	44,43	55,28	0,29
		300	54,48	32,55	67,25	0,16

X: conversão de butanol; Sel 1-but e Sel 2-but: seletividade a 1-buteno e 2-buteno, respectivamente.

Tabela 42- Resultados de conversão e seletividade em todas as temperaturas e condições de reação para o fosfato de nióbio calcinado em 550 °C.

Nome das amostras	Condição de reação	T _{reação} (°C)	X (%)	Sel 1-but (%)	Sel 2-but (%)	Sel Isobuteno (%)
NbP_550B	C1	250	4,99	49,83	49,69	0,43
		275	7,84	48,59	50,88	0,50
		300	43,47	46,21	53,44	0,33
NbP_550B	C2	250	32,01	43,97	55,74	0,29
		275	72,55	29,23	70,61	0,12
		300	100,00	20,75	79,15	0,02
NbP_550B	C3	250	2,64	48,64	50,61	0,75
		275	7,93	49,19	50,22	0,58
		300	24,99	47,29	52,25	0,45
NbP_550B	C4	250	8,30	45,93	53,62	0,45
		275	39,15	39,93	59,77	0,29
		300	89,59	26,01	73,90	0,09
NbP_550B	Média Réplicas	250	6,45	48,56	51,03	0,41
		275	20,41	47,08	52,51	0,41
		300	52,07	37,63	62,14	0,21

X: conversão de butanol; Sel 1-but e Sel 2-but: seletividade a 1-buteno e 2-buteno, respectivamente.

Tabela 43- Resultados de conversão e seletividade em todas as temperaturas e condições de reação para o fosfato de nióbio calcinado em 700 °C.

Nome das amostras	Condição de reação	T _{reação} (°C)	X (%)	Sel 1-but (%)	Sel 2-but (%)	Sel Isobuteno (%)
NbP_700B	C1	250	2,77	52,02	47,50	0,48
		275	7,76	50,84	48,43	0,72
		300	16,60	47,60	51,81	0,57
NbP_700B	C2	250	9,71	45,83	53,59	0,58
		275	43,84	43,20	56,34	0,46
		300	97,64	25,76	74,19	0,04
NbP_700B	C3	250	0,79	53,32	45,72	0,96
		275	2,65	51,78	47,20	1,02
		300	10,88	50,12	49,15	0,70
NbP_700B	C4	250	3,93	45,61	54,01	0,38
		275	16,40	44,87	54,52	0,60
		300	63,55	37,65	62,05	0,30
NbP_700B	Média Réplicas	250	1,80	50,91	48,63	0,46
		275	6,90	49,49	49,86	0,66
		300	21,47	47,14	52,26	0,58

X: conversão de butanol; Sel 1-but e Sel 2-but: seletividade a 1-buteno e 2-buteno, respectivamente.

ANEXO D

Os gráficos dos valores preditos pelo modelo de pseudo-ordem versus observados para a estimação dos parâmetros n , E_a , $\ln(k_{Tref})$ utilizando-se os catalisadores de óxido e fosfato de nióbio calcinados nas demais temperaturas encontram-se nas Figuras 52 a 56.

Figura 52- Valores preditos versus observados da conversão para o óxido de nióbio calcinado em 200 °C.

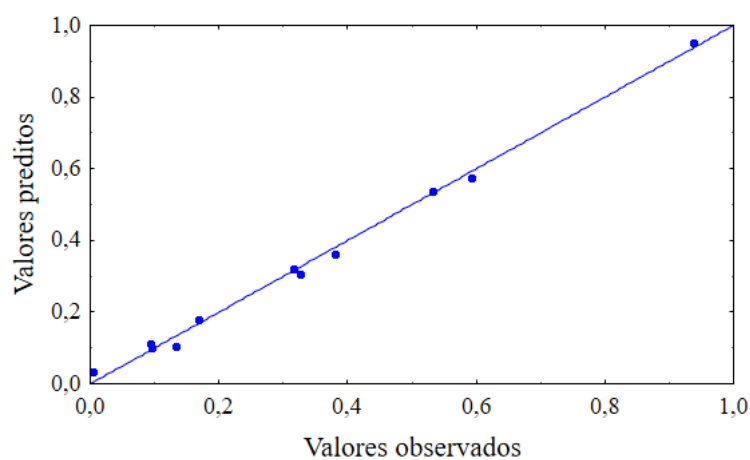


Figura 53- Valores preditos versus observados da conversão para o óxido de nióbio calcinado em 300 °C.

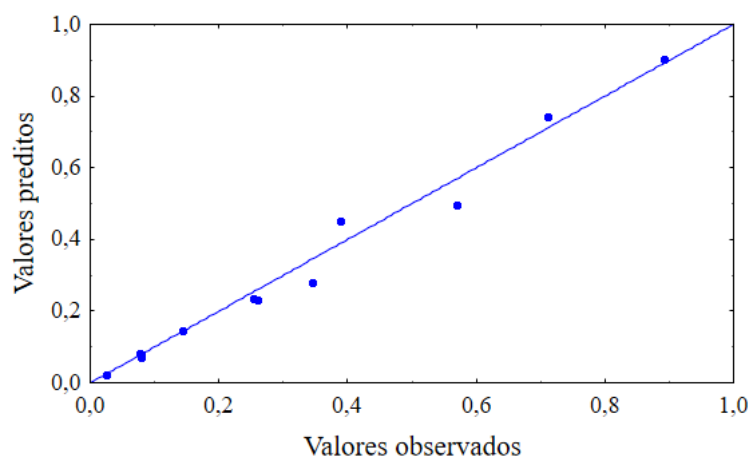


Figura 54- Valores preditos versus observados da conversão para o fosfato de nióbio calcinado em 250 °C.

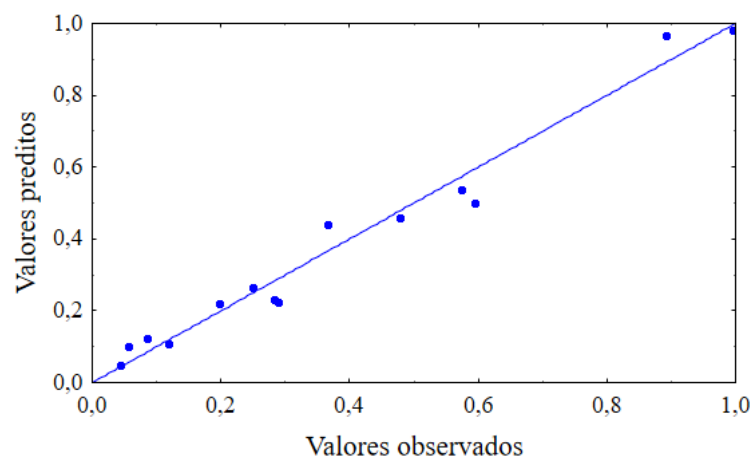


Figura 55- Valores preditos versus observados da conversão para o fosfato de nióbio calcinado em 550 °C.

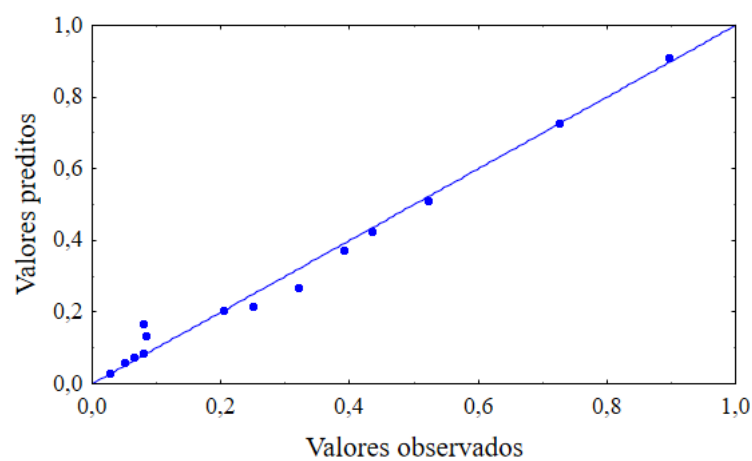
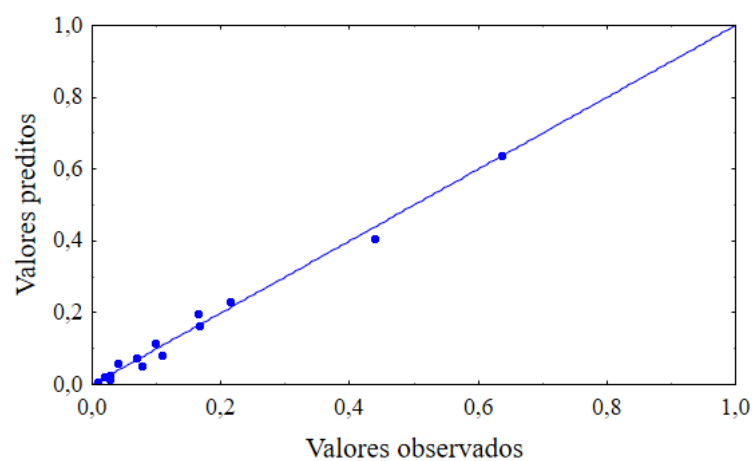


Figura 56- Valores preditos versus observados da conversão para o fosfato de nióbio calcinado em 700 °C.



ANEXO E

Figura 57- Gráfico dos valores preditos pelo *modelo de reação global elementar* versus observados para a variável de resposta conversão, empregando-se fosfato de níobio calcinado em 400 °C.

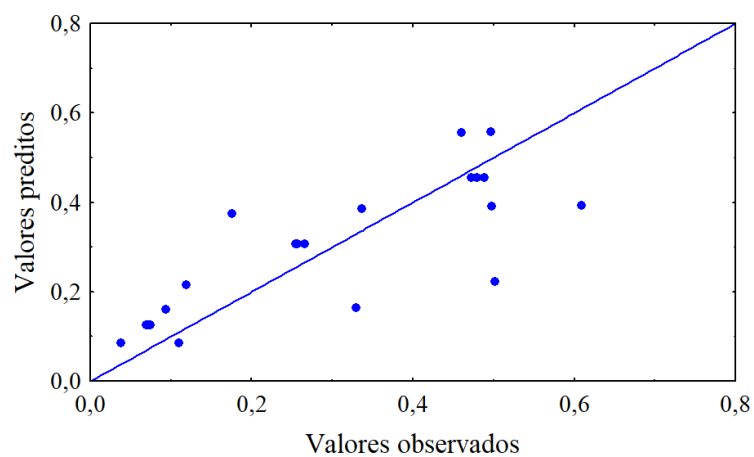


Figura 58- Gráfico dos valores preditos pelo *modelo de reação global elementar* versus observados para a variável de resposta seletividade, empregando-se fosfato de níobio calcinado em 400 °C.

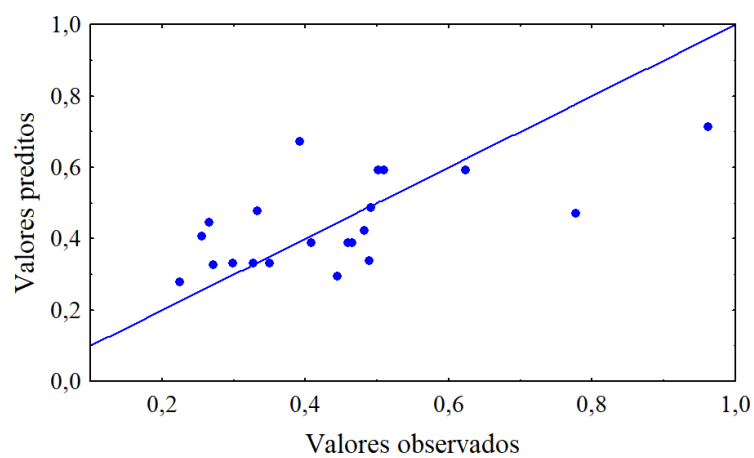


Figura 59- Gráfico dos valores preditos pelo modelo *heterogêneo 1* versus observados para a variável de resposta conversão, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.

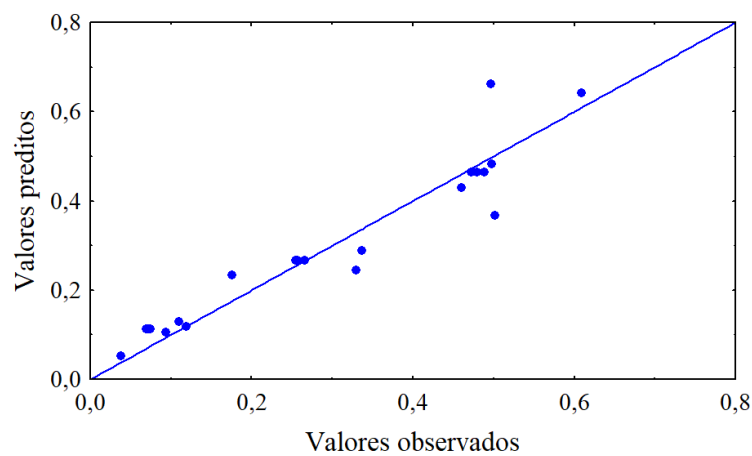


Figura 60- Gráfico dos valores preditos pelo modelo *heterogêneo 1* versus observados para a variável de resposta seletividade, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.

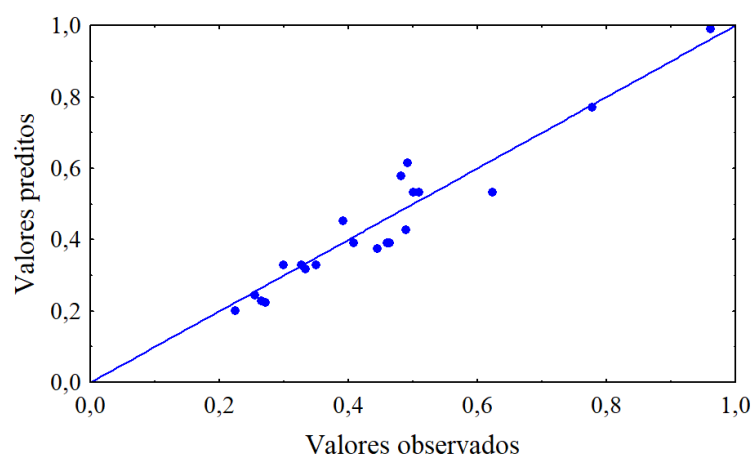


Figura 61- Gráfico dos valores preditos pelo modelo *heterogêneo 3* versus observados para a variável de resposta conversão, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.

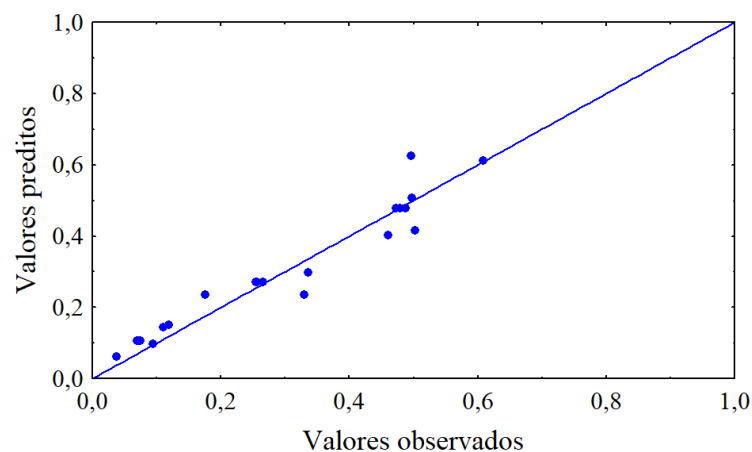


Figura 62- Gráfico dos valores preditos pelo modelo *heterogêneo 3* versus observados para a variável de resposta seletividade, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.

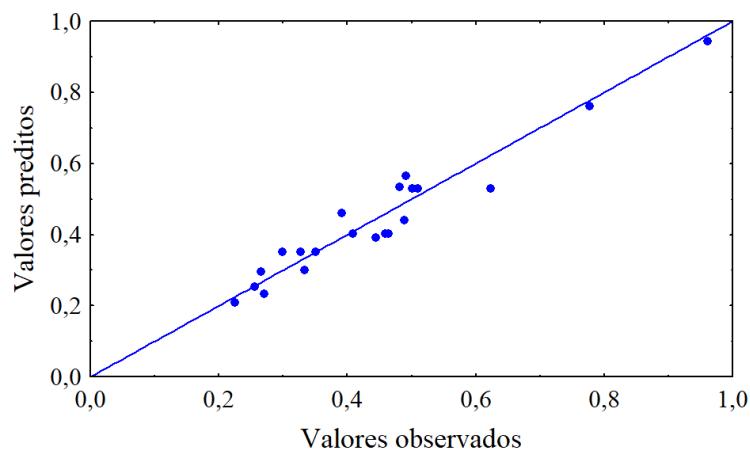


Figura 63- Gráfico dos valores preditos pelo modelo *heterogêneo 4* versus observados para a variável de resposta conversão, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.

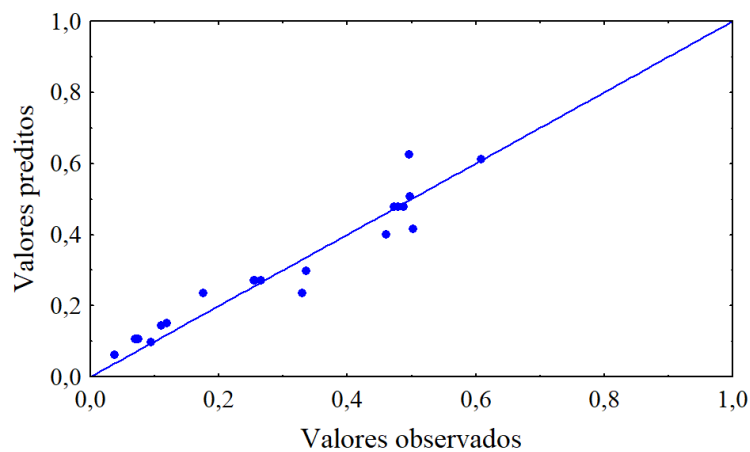


Figura 64- Gráfico dos valores preditos pelo modelo *heterogêneo 4* versus observados para a variável de resposta seletividade, empregando-se fosfato de nióbio calcinado em 400 °C.

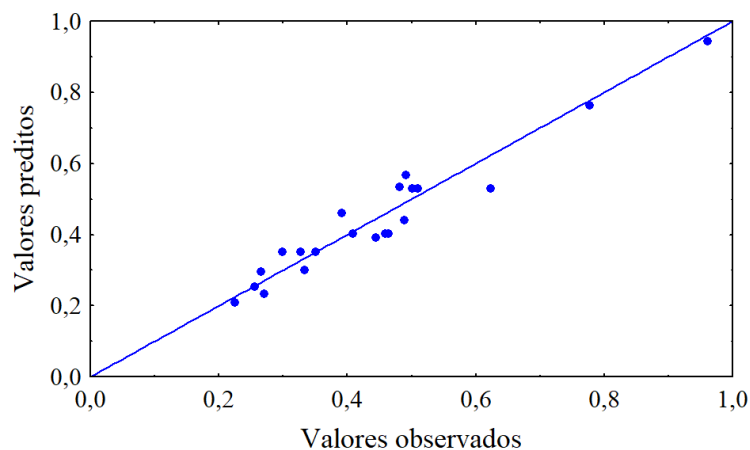


Figura 65- Gráfico dos valores preditos pelo *modelo de reação global elementar* versus observados para a variável de resposta conversão, empregando-se óxido de nióbio calcinado em 400 °C.

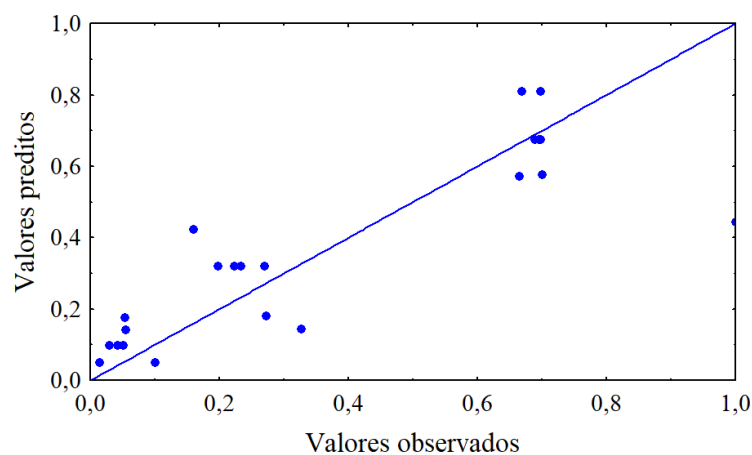


Figura 66- Gráfico dos valores preditos pelo *modelo de reação global elementar* versus observados para a variável de resposta seletividade, empregando-se óxido de nióbio calcinado em 400 °C.

