

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DAE (di-AMIL-ÉTER): UM NOVO BIO-ÉTER COMBUSTÍVEL

VANESSA VENTURI

Dissertação de mestrado

Porto Alegre, junho 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

VANESSA VENTURI

DAE (di-AMIL-ÉTER): UM NOVO BIO-ÉTER COMBUSTÍVEL

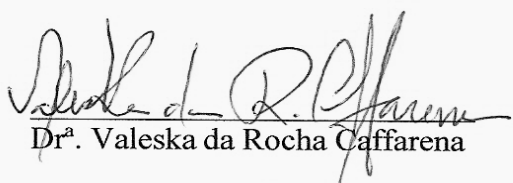
Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

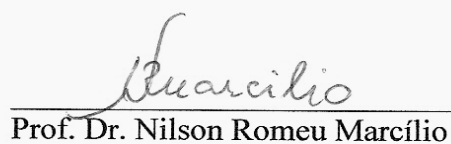
Prof. Dr. Renato Cataluña Veses
Orientador

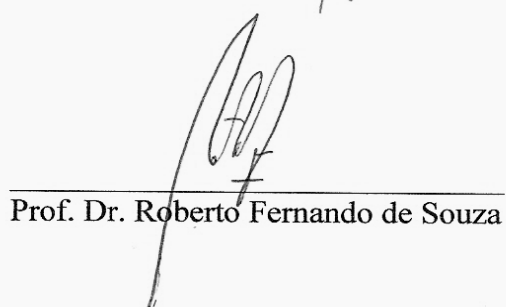
Porto Alegre, junho 2010.

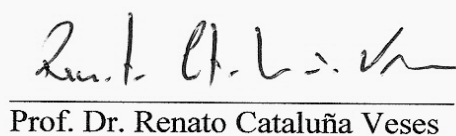
A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto/2008 e junho/2010, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Renato Cataluña Veses. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

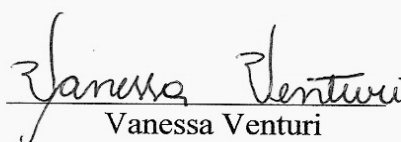
Comissão Examinadora:


Dr.^a. Valeska da Rocha Caffarena


Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio


Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza


Prof. Dr. Renato Cataluña Veses


Vanessa Venturi

*“Pelo contrário,
Deus escolheu
as coisas loucas do mundo
para confundir as sábias;
e Deus escolheu
as coisas fracas do mundo
para confundir as fortes.”*

I Corintios 1, 27

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar a vida, saúde, paz, força, disposição, amor e fé para enfrentar os obstáculos.

Aos meus pais, Vilmar e Elizabeth, pelo carinho, apoio e compreensão demonstrados todos os dias de minha vida, além de me fornecerem a base essencial da educação.

À minha irmã, Caroline, pela amizade, auxílio e companheirismo, além das diversas formas de apoio oferecidas.

Ao meu namorado Fábio, pela compreensão, tranquilidade e incentivo sempre presentes tanto nos momentos alegres quanto tristes, pelo carinho, e além de tudo, pela amizade e palavras de conforto.

Ao professor Renato Cataluña Veses, por me conceder o privilégio de sua orientação, pelas brilhantes sugestões e inigualável auxílio e ensinamento transmitido.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Desenvolvimento em Combustíveis, pelo coleguismo, auxílio e apoio durante o transcurso deste trabalho. Em especial agradeço ao Rafael Ramos Wagner e a Rosângela da Silva pelo auxílio constante oferecido nas etapas mais difíceis do trabalho experimental.

Ao colega Guilherme Vilela pelo auxílio nas análises de RMN.

Ao Professor Rafael de Pelegrini Soares pela pronta disponibilidade, atenção despendida, valiosas explicações e sugestões, além do suporte fundamental na previsão do diagrama de equilíbrio líquido-vapor.

A todos os integrantes do Laboratório da Braskem UNIB/RS, pelo seu papel extremamente importante na minha formação profissional, pela amizade e confiança, em especial ao André Paulo Elicker, pelas excelentes idéias de auxílio, além de todo o conhecimento transmitido e realização do recolhimento do corte C₅ indispensável para a realização deste trabalho.

Ao Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR) pelo fornecimento do biodiesel de soja.

Ao Professor Daniel Eduardo Weibel pela exemplar orientação na disciplina de estágio docente.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela bolsa inicialmente concedida.

A Capes, pela bolsa concedida no transcorrer do trabalho.

Ao Departamento de Físico-Química, pela recente admissão como professora substituta, proporcionando-me um excelente espaço para desenvolvimento docente.

À Professora Michèle Oberson de Souza, pela ótima receptividade, bom convívio e pelos ensinamentos didáticos e pedagógicos.

As colegas Mariana Koetz e Vanessa Amorim de Amorim, pela amizade e apoio.

Aos professores Nilson Romeu Marcílio e Roberto Fernando de Souza pelo direcionamento e correções neste trabalho, realizadas durante o exame de qualificação.

Aos meus queridos amigos, que compreenderam a ausência necessária.

A todos que, direta ou indiretamente, me ajudaram na realização deste trabalho.

TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO

Resumos publicados em Anais de eventos

Venturi, V.; Wagner, R. R.; Cataluña, R.; Produção do di-TAE (di-*terc*-amil éter): um novo bio-éter na formulação de combustíveis para motores de combustão interna. 32ª Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química, 2009, Fortaleza, CE.

Venturi, V.; Cataluña, R.; Produção do di-TAE (di-*terc*-amil éter): Propriedades físico-químicas do DAE (di-amil éter), um novo aditivo para motores de combustão interna; XLIX Congresso Brasileiro de Química – ABQ, 2009, Porto Alegre, RS.

Apresentação oral em eventos

Venturi, V.; Cataluña, R.; Produção do di-TAE (di-*terc*-amil éter): Propriedades físico-químicas do DAE (di-amil éter), um novo aditivo para motores de combustão interna; XLIX Congresso Brasileiro de Química – ABQ, 2009, Porto Alegre, RS.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABELAS	xii
ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 ÉTERES COMBUSTÍVEIS.....	4
2.1.1 TAME e TAEe	10
2.1.1.1 Aspectos cinéticos e termodinâmicos na síntese de <i>terc</i> -amil éteres	16
2.1.2 DNPE	22
2.2 PROCESSOS INDUSTRIAIS PARA A SÍNTESE DE ÉTERES	24
2.3 ASPECTOS DE MERCADO	28
2.3.1 Corte C ₅ petroquímico	29
2.3.2 Álcool isoamílico	29
2.4 PROSPECÇÃO DE APLICAÇÃO PARA O DAE	34
2.4.1 Biodiesel e propriedades	35
3. PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1 SISTEMAS DE REAÇÃO.....	37
3.1.1 Cálculo da preparação das RM	39
3.1.2 Calibração do controlador de fluxo	40
3.1.3 Cálculo da velocidade espacial	41
3.1.4 Sistema com reator em batelada	41
3.1.5 Sistema com reator diferencial em fluxo.....	42
3.1.5.1 Cálculo da ordem de reação utilizando o reator diferencial	45
3.1.5.2 Cálculo da energia de ativação utilizando o reator diferencial	46
3.1.6 Sistema em reator tubular isotérmico em fluxo	47
3.1.6.1 Cálculo da constante de equilíbrio utilizando o reator tubular isotérmico ...	49
3.1.6.1.1 Cálculo dos coeficientes de atividade pelo método UNIFAC.....	50

3.1.6.2	Determinação da entalpia de reação utilizando o reator tubular isotérmico	51
3.1.7	Sistema de reação adiabático em fluxo	52
3.2	IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES	54
3.2.1	Análises qualitativas	54
3.2.2	Análises quantitativas	55
3.2.2.1	Cálculo da conversão dos reagentes	55
3.3	SISTEMA DE PURIFICAÇÃO	57
3.4	DETERMINAÇÃO DO DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR	60
3.5	VISCOSIDADE CINEMÁTICA	64
3.6	ENTALPIA DE COMBUSTÃO	65
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1.	SISTEMAS DE REAÇÃO	69
4.1.1	Sistema com reator em batelada	70
4.1.2	Sistema com reator diferencial em fluxo	74
4.1.2.1	Determinação da ordem de reação utilizando o reator diferencial	74
4.1.2.2	Determinação da energia de ativação utilizando o reator diferencial	78
4.1.3	Sistema com reator isotérmico em fluxo	79
4.1.3.1	Cálculo da constante de equilíbrio utilizando o reator tubular isotérmico	82
4.1.3.2	Determinação da entalpia de reação utilizando o reator tubular isotérmico	84
4.1.4	Reator adiabático	84
4.2	IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS	85
4.3	SISTEMAS DE PURIFICAÇÃO	88
4.4	DETERMINAÇÃO DO DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR	91
4.5	VISCOSIDADE CINEMÁTICA	94
4.6	ENTALPIA DE COMBUSTÃO	95
5.	CONCLUSÕES	96
6.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	98
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Éteres C ₅ OC ₅ observados da literatura.	8
Figura 2. Éter di-amil, proposto neste trabalho.....	9
Figura 3. Esquema das reações envolvidas na síntese do TAME/TAEE.	10
Figura 4. Reações que ocorrem durante a formação dos <i>terc</i> -amil éteres estudados.....	11
Figura 5. Reações secundárias do processo de síntese dos <i>terc</i> -amil éteres.....	13
Figura 6. Reações que ocorrem durante a produção de TAEE e TAME através do acoplamento do álcool <i>terc</i> -amílico e dos alcoóis metílico e etílico.	15
Figura 7. (A) Diagrama da reação $a+b \rightarrow ab$, via mecanismo Langmuir-Hinshelwood (L- H). (B) Diagrama da reação $a+b \rightarrow ab$, via mecanismo Eley-Rideal (E-R)	17
Figura 8. Aplicação dos modelos cinéticos de L-H e E-R para o estudo da síntese do TAME.	18
Figura 9. Reações envolvidas na síntese do DNPE.....	23
Figura 10. Diagrama do processo em fluxo de uma planta convencional de TAME	26
Figura 11. Reação de fermentação da glicose produzindo etanol e dióxido de carbono.	30
Figura 12. Evolução da produção de álcool etílico hidratado de 1999 a 2008.	33
Figura 13. Vendas de álcool etílico e gasolina automotiva no Brasil de 1999 a 2008....	34
Figura 14. Curva de calibração para o controlador de fluxo utilizado.	41
Figura 15. Diagrama para o sistema de síntese do DAE em reator em batelada.	42
Figura 16. Diagrama para o sistema de síntese do DAE em reator diferencial em fluxo.	43
Figura 17. Diagrama para o sistema de síntese do DAE em reator isotérmico em fluxo.	48
Figura 18. Diagrama para o sistema de síntese do DAE em reator adiabático em fluxo.	53
Figura 19. Fluxo global do sistema de purificação do efluente dos reatores.....	58
Figura 20. Sistema de purificação do álcool isoamílico.....	60
Figura 21. Sistema utilizado para a determinação do diagrama de equilíbrio líquido- vapor para o sistema binário DAE/álcool isoamílico.....	61
Figura 22. Sistema para a determinação do calor de combustão.	66

Figura 23. Reação de síntese do DAE a partir das olefinas reativas do corte C ₅ (2M1B e 2M2B) e álcool isoamílico em catálise ácida.	70
Figura 24. Gráfico da conversão (% molar) pelo tempo (min) para diversas relações molares utilizadas na síntese do DAE em um reator em batelada para a temperatura de 50°C.....	72
Figura 25. Determinação da ordem parcial de velocidade para o álcool isoamílico.....	75
Figura 26. Determinação da ordem parcial média de velocidade para as olefinas reativas (2M1B e 2M2B).	76
Figura 27. Determinação da energia de ativação da reação de síntese do DAE através da equação de Arrhenius.....	78
Figura 28. Gráfico da conversão do álcool isoamílico versus temperatura.....	80
Figura 29. Espectrograma de ressonância nuclear magnética de próton para o DAE purificado.....	85
Figura 30. Espectrograma de fragmentações moleculares obtido por detector seletivo de massas do tipo quadrupolar referente ao pico cromatográfico do DAE	86
Figura 31. Cromatograma de uma amostra de efluente de reator.	87
Figura 32. Reações secundárias que podem ocorrer durante a síntese do DAE.	88
Figura 33. Fluxo global do sistema de purificação do efluente dos reatores.....	89
Figura 34. Sistema de purificação do álcool isoamílico.....	90
Figura 35. Diagrama de equilíbrio líquido-vapor isobárico para o sistema binário DAE/álcool isoamílico, obtido experimentalmente.....	91
Figura 36. Diagrama de equilíbrio líquido-vapor isobárico para o sistema binário DAE/álcool isoamílico, obtido por previsão teórica.....	93
Figura 37. Viscosidade cinemática do DAE e suas formulações com biodiesel em proporções mássicas.....	94

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Propriedades físico-químicas dos éteres terciários.....	6
Tabela II. Composição molar média de hidrocarbonetos do corte C ₅ , obtida por cromatografia gasosa e detector de ionização em chama.....	37
Tabela III. Características principais da resina <i>Amberlyst 36 wet</i>	38
Tabela IV. Características do biodiesel de soja (ésteres etílicos de óleo de soja) segundo o certificado de análise fornecido pelo Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR).	64
Tabela V. Constantes de equilíbrio para a reação de síntese do DAE em relações molares de 1,0 a 1,8 e temperaturas de 60 a 80°C	83
Tabela VI. Constantes críticas e fator acêntrico calculados teoricamente para o álcool isoamílico e o DAE a partir de métodos de contribuição moleculares aditivas.	92

ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA

γ	gama - coeficiente de atividade
ξ	conversão de isoamileno
2M1B:	2-metil-1-buteno
2M2B	2-metil-2-buteno
C1 e C2	colunas 1 e 2 utilizadas no transcurso da purificação dos efluentes dos reatores
C ₅	conjunto de cadeias hidrocarbônicas de cinco carbonos
C ₁₀	conjunto de cadeias hidrocarbônicas de dez carbonos
C _A	Concentração do componente A (álcool isoamílico)
C _B	Concentração do componente B (olefinas do corte C ₅ reativas – 2M1B e 2M2B)
DAE	di-amil éter; 3-metilbutóxi 1,1-dimetil propano
DEE	dietil éter; etóxi etano
DiAE	di-isoamil éter, 3-metilbutóxi 3-metil butano
DIB's	di-isobutilenos; dímeros de isobutenos
DME	di-metil éter; metóxi metano
DNPE	di-n-pentil éter; pentóxi pentano
DtAE	di- <i>terc</i> -amil-éter; <i>terc</i> -pentóxi pentano
E _a	Energia de ativação (kJ.mol ⁻¹)
EGR	Exhaust Gas Recirculation - recirculação do gás de exaustão
E-R	Eley-Rideal - modelo de mecanismo cinético
ETBE	etil- <i>terc</i> butil éter; etóxi 2-metil propano
FCC	Fluid Catalytic Cracking - craqueamento catalítico em leito fluidizado
FIC	Flow Indicator and Controller - controlador e indicador de fluxo
FID	Flame Ionization Detector; detector de ionização de chama
GC-FID	Gas Chromatography with Flame Ionization Detector - cromatografia gasosa com detector de ionização de chama
GC-MS	Gas Chromatography with Mass Selectivity detector - cromatografia gasosa com detector seletivo de massas
ΔH	Entalpia da reação (kJ.mol ⁻¹)
iPPE	isopentil pentil éter
K _{eq}	constante termodinâmica de equilíbrio
L-H	Langmuir-Hinshelwood – modelo de mecanismo cinético
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson – modelo de mecanismo cinético
MTBE	metil <i>terc</i> -butil éter; metóxi 2-metil propano
NO _x	óxidos de nitrogênio
PI	Pressure Indicator - indicador de pressão

PR	Peng-Robinson, modelo de equação cúbica de estado
PVR	pressão de vapor Reid (medida da volatilidade a 37,8°C)
RM	Relação Molar C ₅ OH/i-C ₅
RMN	ressonância magnética nuclear
ROM	Research Octane Number - medida da octanagem
SN1	substituição nucleofílica unimolecular
SN2	substituição nucleofílica bimolecular
TAA	<i>tert</i> -amil álcool; 1,1- dimetil propanol
TAAE	<i>tert</i> -amil etil éter; 1-etóxi 1,1-dimetil propano
TAME	<i>tert</i> -amil metil éter; 1-metóxi 1,1-dimetil propano
TBA	<i>tert</i> -butil álcool; 2-metil 2-propanol
TECPAR	Instituto de Tecnologia do Paraná
TEL	chumbo tetra-etila
TI	temperature indicator - indicador de temperatura
TIC	temperature indicator and controller - controlador e indicador de temperatura
UNIFAC	universal quasi-chemical functional-group activity coefficients; método de contribuição de grupos para a determinação de coeficientes de atividade.
VE	velocidade espacial (h ⁻¹)
X _A	grau de conversão do componente A
X _B	grau de conversão do componente B

RESUMO

De uma forma geral, compostos oxigenados elevam a octanagem das gasolinas e reduzem as emissões de compostos poluentes. As novas especificações para combustíveis ciclo diesel se tornaram extremamente restritivas com relação à redução das emissões. É esperado que os combustíveis para o ciclo diesel tenham alto número de cetano, baixa densidade e baixos teores de aromáticos, poliaromáticos e enxofre. O presente trabalho estuda a síntese do DAE (di-amil éter), um novo bioéter combustível com possibilidade de aditivação na gasolina e no biodiesel. O di-amil éter (DAE) foi produzido em escala semi-piloto, em reator de fluxo e operação contínua. Como reagentes, utilizaram-se álcool isoamílico (insumo proveniente do óleo fúsel) e um corte C₅ petroquímico (provedor das olefinas que participam da reação, o 2-metil-1buteno e o 2-metil-2-buteno) e, como catalisador, a resina *Amberlyst 36 wet*. Quatro sistemas de reação foram utilizados para a determinação das melhores condições operacionais, obtenção de dados cinéticos (ordem de reação e energia de ativação) e termodinâmicos (constante de equilíbrio e entalpia de reação). As condições da reação foram avaliadas a partir de diferentes relações molares álcool isoamílico/olefinas (1,0; 1,2; 1,4; 1,6; e 1,8), temperaturas de reação (30 a 80°C) e velocidades espaciais (1 a 12 h⁻¹). Os parâmetros cinéticos determinados encontram-se próximos aos obtidos na literatura para éteres similares. Ao final do processo de purificação foi obtido DAE com 98% de pureza. O DAE possui baixa viscosidade e quando formulado com biodiesel pode fornecer um combustível com faixa de viscosidade próxima da especificação para o diesel, melhorando o desempenho do biodiesel, além de elevar a entalpia de combustão, quando comparado com o biodiesel puro.

ABSTRACT

In general terms, oxygenated fuels raise the octane of gasoline and reduce polluting compound emissions. New specifications for diesel fuel-cycle have become extremely restrictive regarding the reduction of emissions. It is expected that the diesel fuel-cycle presents a high cetane number, low density and low levels of aromatic, polyaromatic and sulfur compounds. This study presents the synthesis of DAE (diamyl ether) as new possibility for blending bio-ether fuel with gasoline and biodiesel. The diamyl ether (DAE) was produced in semi-pilot scale, in a flow reactor and in continuous operation. Isoamyl alcohol (input from fusel oil) and a C₅ petrochemical cut (olefins provider that participate of the reaction, 2-methyl-1-butene and 2-methyl-2-butene) were used as reagents; the resin *Amberlyst 36 wet* was used as catalyst. Four reaction systems were used to determine the best operating conditions: acquisition of kinetic data (reaction order and activation energy) and thermodynamic (equilibrium constants and reaction enthalpy). The reaction conditions were evaluated by different ratios isoamyl alcohol/olefin (1,0, 1,2, 1,4, 1,6, and 1,8), reaction temperatures (30 to 80°C) and liquid hourly space velocities (1 to 12 h⁻¹). The kinetic parameters determined are close to those obtained in literature for similar ethers. At the end of the purification process, the DAE was obtained with 98% of purity. If formulated with biodiesel fuel, DAE has low viscosity and can provide a range of viscosity close to that specified for diesel, improving the performance of biodiesel and raising the enthalpy of combustion, when compared to pure biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

A partir da retirada dos aditivos antidetonantes de alquil-chumbo da gasolina, devido a questões ambientais e de saúde pública, foi iniciada a utilização de compostos oxigenados, os quais, além de elevarem a octanagem das gasolinas, reduzem as emissões de compostos poluentes. Inicialmente, foram utilizados o etanol e o metil-*terc*-butil éter (MTBE). O MTBE tornou-se o composto químico de maior ascendência nos anos 80, entretanto, seu uso sofreu restrições devido as características de alta solubilidade em água, efeito tóxico e produtos de degradação, os quais se tornaram objetos de preocupação ambiental.

Como substituintes do MTBE, surgiram o ETBE (etil-*terc*-butil éter), o TAME (*terc*-amil metil éter) e o TAEE (*terc*-amil etil éter), sendo os éteres de radical *terc*-amil provenientes da reação do álcool correspondente com olefinas oriundas do corte C₅ petroquímico. Diversas plantas produtoras de MTBE foram convertidas para a produção de ETBE. Os éteres terciários são sintetizados industrialmente em fase líquida sobre resina trocadora iônica ácida. As reações são exotérmicas e termodinamicamente limitadas, com conversão de equilíbrio diminuindo em altas temperaturas. Esses éteres não são apenas mais insolúveis em água, mas também possuem menor pressão de vapor, promovendo um auxílio na redução da poluição gerada.

Em estudos cinéticos da síntese de éteres em resinas de troca iônica, ocorrem controvérsias a respeito do modelo cinético mais adequado para interpretação de dados experimentais. Os modelos mais utilizados são o de Langmuir-Hinshelwood (L-H) e o de Eley-Rideal (E-R), seguidos de alguns modelos que envolvem variações dos mesmos. Em ambos os modelos, a interação álcool-catalisador é sempre mais pronunciada que a interação olefina-catalisador devido, principalmente, à alta polaridade do álcool.

Devido às especificações do diesel terem se tornado extremamente restritivas quanto à legislação adotada para melhoria da qualidade do ar através da redução das emissões automotivas, é esperado que os dieséis tenham alto número de cetano, baixa densidade e baixos teores de aromáticos, poliaromáticos e enxofre. Uma alternativa para

atingir estas características foi proposta pela utilização de um diesel formulado contendo componentes oxigenados de alta qualidade. Em comparação com éteres de cadeia curta utilizados na gasolina, os quais possuem um alto número de octano, mas um pobre número de cetano, éteres para o diesel devem apresentar uma cadeia relativamente longa. Éteres de alto peso molecular são sintetizados por reações de olefinas com alcoóis de cadeias longas.

O presente trabalho estuda a síntese do DAE (di-amil éter), um novo bioéter combustível com possibilidade de aditivação na gasolina e no biodiesel. O DAE é produto da síntese do álcool isoamílico (proveniente do óleo fúsel, subproduto da destilação do etanol) e de um corte C₅ petroquímico, o qual acaba sendo adicionado à gasolina por não ter uma utilidade imediata.

Seguindo a tendência do mercado consumidor de álcool etílico, espera-se uma elevação na produção deste e, conseqüentemente, maior disponibilidade de álcool isoamílico, aspectos que favorecem a produção de DAE. O setor petroquímico, provedor do corte C₅, também não demonstra sinais de recessão comercial.

O biodiesel é um combustível derivado de fontes renováveis, que surgiu recentemente como alternativa para a substituição parcial do óleo diesel, diminuindo o consumo de combustíveis fósseis. Apesar das inúmeras vantagens que o biodiesel apresenta, o desempenho a baixas temperaturas pode afetar sua viabilidade comercial ao longo de todo o ano, particularmente em regiões de clima frio. Quando a temperatura ambiente aproxima-se de 0°C, aumenta a ocorrência de obstruções nos condutos para o sistema de injeção.

A utilização do DAE como combustível para motores ciclo diesel, em formulações com biodiesel, pretende melhorar principalmente algumas de suas propriedades a frio que dificultam a utilização direta do biodiesel, tais como a viscosidade, ponto de névoa e entupimento.

1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O principal objetivo específico deste trabalho concentra-se no desenvolvimento de um processo de síntese do DAE (di-amil-éter), combustível com potencial utilização em motores ciclo diesel, partindo de um típico corte C5 e álcool isoamílico, para uma máxima conversão, em escala semi-piloto.

Partindo-se do efluente dos reatores utilizados pretende-se desenvolver um processo para a purificação do mesmo, obtendo-se DAE com grau de pureza adequado para comercialização (superior a 90%).

Com a finalidade de um melhor entendimento da reação de síntese do DAE, pretende-se determinar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos da referida reação.

Objetiva-se também traçar o diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema álcool isoamílico/DAE devido a proximidade dos pontos de ebulição destes componentes para elucidação de seu processo de separação.

Por fim, realizar testes quanto as propriedades de formulações de biodiesel/DAE para prever o comportamento da mistura quando for aplicada em motores ciclo diesel.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÉTERES COMBUSTÍVEIS

A produção de éteres combustíveis a partir da reação entre alcoóis e olefinas foi divulgada pela primeira vez em 1907, sendo dado pouco interesse científico para a mesma durante um longo tempo. O conhecimento de boas propriedades antidetonantes de alguns compostos oxigenados data de antes dos anos 1930, quando melhoramentos no combustível de aviação resultaram na demanda por combustíveis de elevado desempenho. Em 1938 foi determinado o elevado número de octano do metanol e etanol. Também foi determinado que alguns éteres ramificados, como o MTBE (metil *terc*-butil éter), ETBE (etil *terc*-butil éter), IPTBE (isopropil *terc*-butil éter), e alguns éteres com radical fenil possuem interessantes comportamentos de octanagem. Apesar disso, nenhum desenvolvimento industrial de oxigenados foi iniciado ¹.

Durante a segunda década do século 20, as leis norte-americanas proibiram o armazenamento de gasolina em propriedades residenciais, pois o risco de incêndio devido à grande volatilidade do combustível era considerado muito elevado. A *General Motors* dos Estados Unidos, no início dos anos 1920, encontrou grandes problemas na tentativa de melhorar os motores sem provocar detonações. A questão era identificar aditivos antidetonantes economicamente viáveis que pudessem ser adicionados à gasolina, sendo evidente que o desenvolvimento dos motores estava sendo impedido. Além disso, uma gasolina de aviação, de octanagem mais alta, tornou-se necessidade urgente, pois os Estados Unidos entraram na Primeira Guerra Mundial em 1917, e, assim, as propriedades antidetonantes de diversos produtos químicos foram testadas ^{2,3}.

Com a descoberta das excelentes propriedades antidetonantes do tetra-etil chumbo (TEL) já era possível obter uma gasolina com altíssima octanagem pela simples adição de pequenos teores deste aditivo (da ordem de um grama por litro de gasolina) ^{3,4}. Todas as gasolinas automotivas da metade da década de 1920 até 1970 continham compostos

antidetonantes de chumbo para aumentar a octanagem, inclusive no Brasil. Essa prática reduzia o custo do processamento da gasolina em 1-2%⁵. No início dos anos 70, os Estados Unidos começaram a instalar conversores catalíticos de três vias em veículos novos como uma alternativa para a redução das emissões automotivas⁴. Problemas ambientais, tais como a toxicidade do chumbo e envenenamento desses conversores catalíticos, alertaram muitos países a adaptarem suas legislações, acabando por banir o uso desse composto organometálico por volta dos anos de 1970^{1,5,6}.

A solução imediata para manter o alto nível de octanagem das gasolinas foi elevar a concentração de butanos e aromáticos na gasolina. Uma segunda e mais inovadora alternativa foi o uso de novas classes de compostos oxigenados^{1,5}.

Os alcoóis leves, tais como metanol e etanol, foram os primeiros aditivos a serem utilizados na gasolina, devido a sua pronta disponibilidade no mercado, pois os mesmos já eram utilizados como intermediários de reações químicas e solventes. No Brasil, a remoção total do chumbo no sistema Petrobrás ocorreu somente em 1989. Isto foi possível graças ao início da adição de etanol anidro como melhorador de octanagem⁴.

Durante a crise do petróleo em torno de 1970, produtos oxigenados oriundos de fontes parcialmente alternativas ao óleo cru ganharam espaço. Esses éteres terciários são industrialmente sintetizados em fase líquida sobre resina catalítica ácida de troca iônica. As reações são termodinamicamente limitadas, com conversão no equilíbrio decaindo a altas temperaturas. O primeiro período de utilização dos éteres com estrutura alquil *terc*-alquil foi iniciado com o MTBE, e a primeira planta de produção industrial de MTBE iniciou em 1973 na Itália. Os compostos oxigenados começaram a ser adicionados à gasolina e tornaram-se extremamente importantes na sua formulação^{1,7,8}.

No mercado internacional, o MTBE tornou-se o composto químico de maior ascendência nos anos 80, devido, principalmente, ao custo relativamente baixo do metanol e a pronta disponibilidade do isobuteno a partir do craqueamento catalítico e das frações de craqueamento térmico. Entretanto, seu uso sofreu restrições devido a sua alta solubilidade em água, além de seu efeito tóxico e seus produtos de degradação, os quais se tornaram objetos de preocupação ambiental. A extensão do crédito fiscal do etanol ao ETBE permitiu que este último pudesse competir com o MTBE em termos econômicos. Além de

exibir propriedades de mistura gasolina/éter superiores ao MTBE (principalmente alta octanagem e baixa volatilidade), o ETBE é classificado como um aditivo semi-renovável, já que a matéria-prima (etanol) para sua produção é derivada da biomassa ⁷⁻⁹.

Assim, como substituintes do MTBE, surgiram o ETBE, o TAME (*terc*-amil metil éter) e o TAEE (*terc*-amil etil éter), sendo os éteres com radical *terc*-amil provenientes da reação do álcool correspondente com olefinas oriundas do corte C₅ petroquímico. Esses éteres não são apenas pouco solúveis em água, mas também possuem menor pressão de vapor, promovendo um auxílio na redução da poluição do ar. A Tabela I expõe algumas das principais propriedades para os éteres citados ^{3,7,9}.

Tabela I. Propriedades físico-químicas dos éteres terciários.

Éter	ETBE	MTBE	TAME	TAEE
Fórmula	C ₂ H ₅ OC ₄ H ₉	CH ₃ OC ₄ H ₉	CH ₃ OC ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅ OC ₅ H ₁₁
Peso molecular	102	88	102	116
Densidade 20/4°C	0,7404	0,7405	0,7703	0,7657
Ponto de ebulição a 1 atm, °C	72,8	55,2	86,3	101
Calor de vaporização, cal./g	74,3	76,8	78,0	73,1
Calor específico (líquido, 25°C), cal/g/°C	0,51	0,51	0,52	0,50
Tensão superficial a 24°C, dynas/cm	19,8	19,4	22,6	21,9
Solubilidade do éter na água a 20°C, g/100 g sol	1,2	4,8	1,15	0,4
Solubilidade da água no éter a 20°C, g/100 g sol	0,5	1,5	0,6	0,2

Fonte: Menezes, 2005 ³.

Esses quatro éteres expostos podem ser utilizados como aditivos em gasolinas, porém alguns autores já iniciaram testes desses aditivos em motores ciclo diesel, bem como a utilização direta dos respectivos alcoóis ¹⁰⁻¹³.

Os primeiros estudos da utilização de etanol em motores ciclo diesel foram realizados na África do Sul nos anos 1970, e continuados na Alemanha e Estados Unidos durante os anos 1980. Esses estudos apontaram uma redução nas emissões de material particulado. Contudo, misturas diesel/etanol elevam a emissão de hidrocarbonetos não queimados e aldeídos. A adição de etanol conduz a consideráveis modificações nas propriedades físico-químicas do combustível fóssil, causando uma redução significativa no número de cetano, viscosidade e calor de combustão ¹¹⁻¹³.

Um caminho possível para elevar a compatibilidade do diesel e etanol é a utilização de éteres como o ETBE e o TAEE. Esses éteres possuem maior solubilidade no diesel que o etanol, apresentando alto potencial de aplicação. A produção desses éteres utiliza frações de baixo valor comercial, sendo produzidos a partir das frações petroquímicas C₄ e C₅, permitindo gerar produtos com alto valor agregado utilizando também materiais de origem bio-renovável, como o álcool etílico ^{10, 11}.

Menezes, *et al.*, divulgaram uma avaliação do efeito das misturas ETBE/diesel, TAEE/diesel e éter/etanol/diesel nas propriedades físico-químicas do diesel. A avaliação incluiu densidade, volatilidade, viscosidade, características a baixas temperaturas, número de cetano e testes com motor. Dentre os éteres avaliados, o TAEE mostrou melhores resultados em termos de características físico-químicas das formulações e os melhores resultados nos testes com motor ¹¹.

Li, *et al.*, estudaram o efeito da aditivação do diesel com ETBE na combustão e gases de exaustão de um motor a diesel com injeção direta “common rail”, com recirculação do gás de exaustão (EGR). Uma adição apropriada de ETBE no diesel auxilia na supressão da exaustão elevada com EGR, permitindo uma maior extensão na utilização da EGR para redução do ruído e emissões de NO_x. Dessa forma, baixas emissões, ultra-baixo NO_x e combustão eficiente do diesel podem ser estendidas a grandes cargas com mistura de ETBE mais eficientemente que com o diesel puro. Contudo, é chamada a atenção para os níveis de toxicidade do ETBE, que devem ser bem investigados antes de sua larga aplicação nos motores ciclo diesel ¹⁰.

A busca por insumos de origem renovável e um combustível com aplicabilidade mais ampla que apenas a aditivação na gasolina resultou em pesquisas de síntese de éteres

de peso molecular mais elevado. Éteres de alto peso molecular são sintetizados por reações de olefinas com alcoóis de cadeias longas. Em comparação com éteres de cadeia curta utilizados na gasolina, os quais têm um bom número de octano, mas um pobre número de cetano, éteres para o diesel devem ter uma cadeia relativamente longa ¹⁴.

Éteres C₁₀ foram relatados na literatura, porém, sua síntese foi realizada basicamente por desidratação de alcoóis C₅, para formar o di-n-pentil éter (DNPE), ¹⁴⁻²⁰ ou até mesmo a partir da reação entre seus *terc*-amil cloretos produzindo di-*terc*-pentil éter, gerando, assim, éteres simétricos ²¹.

Outros éteres conhecidos como di-isopentil éter e o isopentil pentil éter foram apenas citados em alguns trabalhos que descrevem algumas de suas propriedades ^{22, 23}. A Figura 1 traz as estruturas desses éteres.

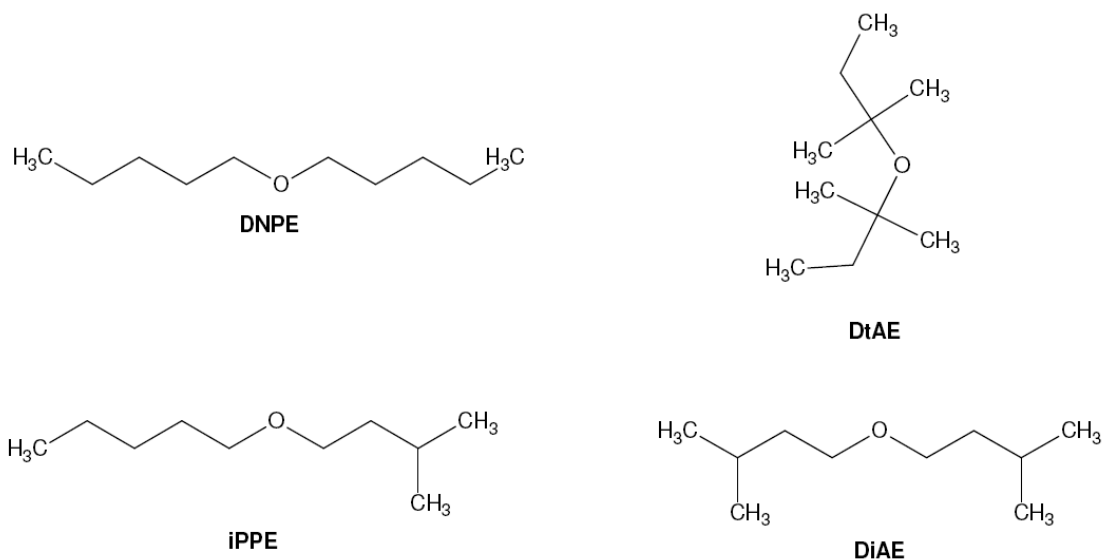
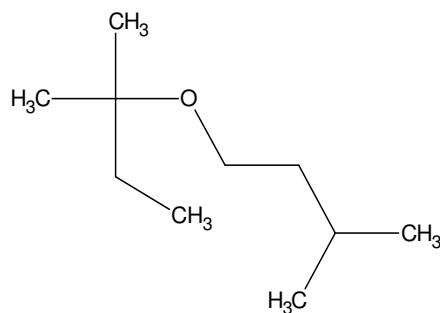


Figura 1. Éteres C₅OC₅ observados da literatura. DNPE – di-n-pentil éter; DtAE – di-*terc*-amil éter, iPPE – isopentil pentil éter; DiAE – di-isoamil éter.

Este trabalho aborda aspectos de síntese do di-amil éter (DAE), de fórmula estrutural representada na Figura 2, constituído de um radical isoamil e um *terc*-amil, que é produzido pela reação entre as olefinas reativas do corte C₅ – 2M2B (2-metil 2-buteno) e 2M1B (2-metil 1-buteno) – e álcool isoamílico.



DAE

Figura 2. Éter di-amil, proposto neste trabalho.

O DAE (di-amil éter) foi primeiramente divulgado na literatura pelo nosso grupo de pesquisa em uma publicação sobre testes de desempenho em motor ciclo Otto de diversos compostos oxigenados, entre eles o DAE, em formulações com gasolina nas proporções de 10%, 20% e 30% em massa. Os testes de motor foram realizados em rotação e alimentação fixas, em regiões de queima rica, queima estequiométrica e queima pobre, a fim de determinar o consumo específico como uma função da concentração de oxigênio e oxigenados nos gases de exaustão. Em uma comparação desses oxigenados, o consumo específico em ordem decrescente resultou: etanol > ETBE > álcool isoamílico > TAEE > DAE. O alto consumo específico do álcool isoamílico com relação ao TAEE pode ser explicado pela sua alta viscosidade, que torna difícil sua atomização, promovendo instabilidade durante o processo de combustão ²⁴.

Outro trabalho recentemente realizado pelo nosso grupo de pesquisa avaliou o desempenho em testes de aceleração e potência de gasolinas formuladas com os éteres DAE, TAEE e MTBE com concentração de oxigênio igual a 3,7% m/m nas formulações, indicando que a melhor resposta em termos de aceleração é obtida para a gasolina formulada com TAEE e o menor consumo específico é obtido para a gasolina formulada com DAE ²⁵.

2.1.1 TAME e TAEE

O TAME e TAEE podem possuir similaridade reacional com o DAE quando produzidos a partir das mesmas olefinas de corte C₅. A rota de produção mais utilizada para a síntese dos *terc*-amil éteres consiste da reação dos seus respectivos alcoóis com as olefinas reativas do corte C₅, 2M2B e 2M1B ^{26, 27}.

Os principais processos envolvidos na síntese do TAME e TAEE a serem considerados envolvem três reações simultâneas reversíveis, sendo duas reações de eterificação e a isomerização entre o 2M1B e o 2M2B, em uma resina macrorreticular de troca ácida, como pode ser visualizado na Figura 3, onde os pares mostrados estabelecem reações de equilíbrio ⁹.

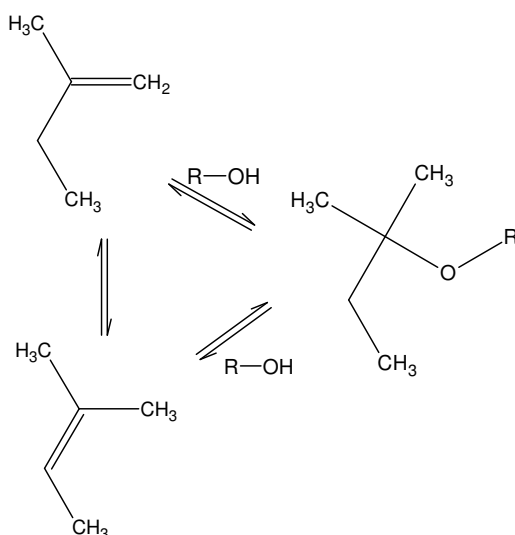


Figura 3. Esquema das reações envolvidas na síntese do TAME/TAEE. -R corresponde a um radical metil e um radical etil para a síntese do TAME e TAEE, respectivamente ⁹.

Essas reações de eterificação são um exemplo clássico de equilíbrio termodinâmico exotérmico onde o decréscimo da temperatura favorece o rendimento termodinâmico. A adição de metanol ou etanol aos isoamilenos 2M1B e 2M2B forma um único éter, TAME ou TAEE, respectivamente, pois envolve um intermediário comum, o carbocátion *terc*-amílico, o qual em outro estágio reage com o álcool correspondente. A

Figura 4 esquematiza as etapas reacionais propostas para a elucidação da síntese dos éteres TAME e TAEE ²⁸.

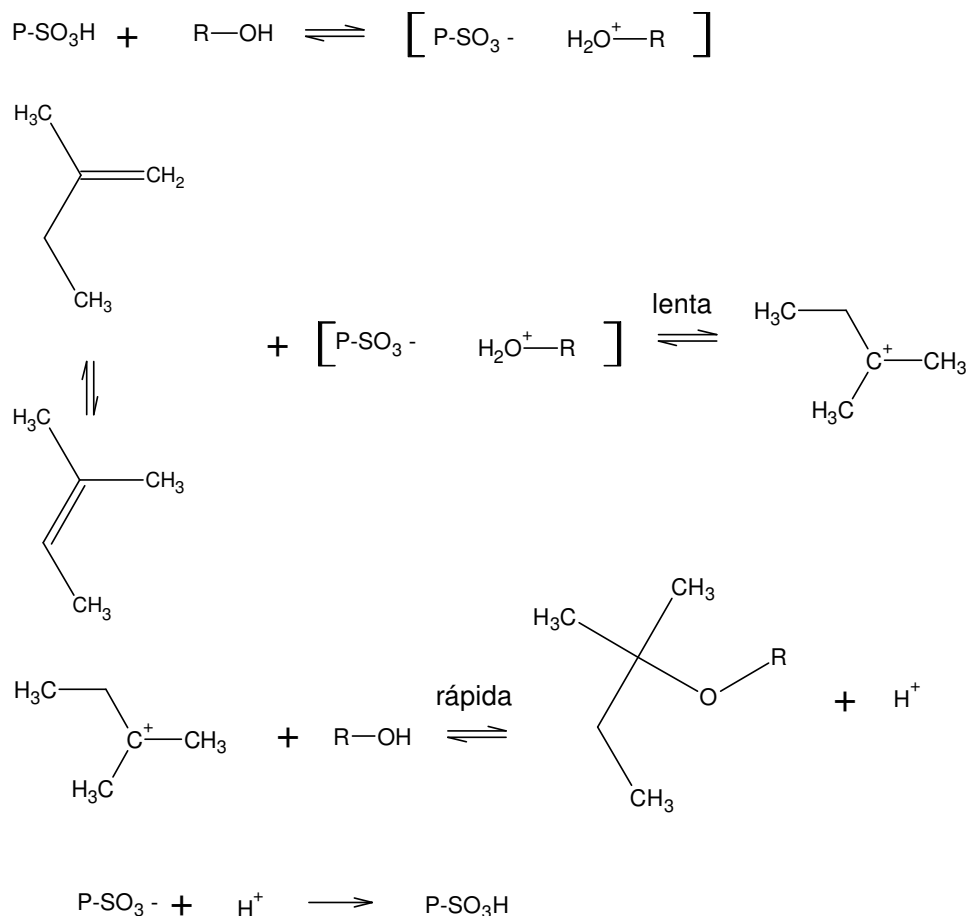


Figura 4. Reações que ocorrem durante a formação dos *terc*-amil éteres estudados. Condição de catálise ácida via resina macrorreticular sulfônica. P indica a base polimérica da resina e o grupo R corresponde ao radical metil ou etil para a formação dos éteres TAME ou TAEE, respectivamente ²⁸.

A reação inicia através de um mecanismo iônico, onde o álcool tem também o papel de solvente prótico para frações molares álcool/olefina > 1. A etapa limitante para a velocidade da reação global é a reação entre a olefina terciária e o próton. Simultaneamente, outras reações iniciam, como a isomerização da ligação dupla, promovendo a formação da olefina mais estável termodinamicamente, o 2M2B. A

isomerização do 2M1B ocorre a velocidades cerca de sete vezes maiores quando comparado com o 2M2B. A velocidade de formação dos éteres também chega a ser cerca de 2 a 3 vezes mais rápidas para a olefina 2M2B ^{8, 28, 29}.

Destaca-se que ainda existem divergências quanto ao melhor mecanismo cinético de adsorção dos componentes da reação aos sítios catalíticos da resina catalítica, as quais serão expostas na seção 2.1.1.1.

As reações de eterificação são exotérmicas e pequenos pontos de aquecimento devido a resfriamento desiguais e elevadas concentrações de álcool na carga podem permitir a formação de reações laterais indesejáveis. A desidratação de alcoóis para formar di-alquil éteres e água é uma reação lateral relevante, porque no processo de produção de olefinas terciárias a relação molar entre álcool e olefina deve ser maior que a estequiométrica para elevar-se a conversão. Os di-alquil éteres gerados na produção do TAME e TAEE são o di-metil éter (DME) e o di-etil éter (DEE), respectivamente ^{9, 28-31}.

Em elevadas temperaturas o DME é formado mais rapidamente que DEE. Os resultados experimentais foram descritos de forma mais apropriada por um modelo onde uma molécula de álcool é adsorvida e a outra reage vinda da fase líquida ²⁹.

Outras reações secundárias típicas consistem na hidratação de isoamilenos, formando álcool *terc*-amílico (TAA), e dimerização dos isoamilenos. Um excesso de álcool minimiza a possibilidade de produção de dímeros de isoamilenos, visto que toda a superfície do catalisador fica tomada de álcool, favorecendo em contrapartida a produção de di-alquil éteres. Assim, ainda que o catalisador seja muito seletivo, continuam sendo formados alguns subprodutos. A Figura 5 ilustra as principais reações laterais mencionadas ^{7, 31, 32}.

O estudo da formação desses subprodutos na síntese dos combustíveis oxigenados é importante devido às especificações que são definidas dentro das refinarias tanto para a gasolina quanto para seus intermediários ^{9, 28-30}. O TAME e o TAEE podem ser utilizados para adequar a pressão de vapor Reid de gasolinas formuladas com compostos oxigenados e reduzir o conteúdo de olefinas ^{32, 33}.

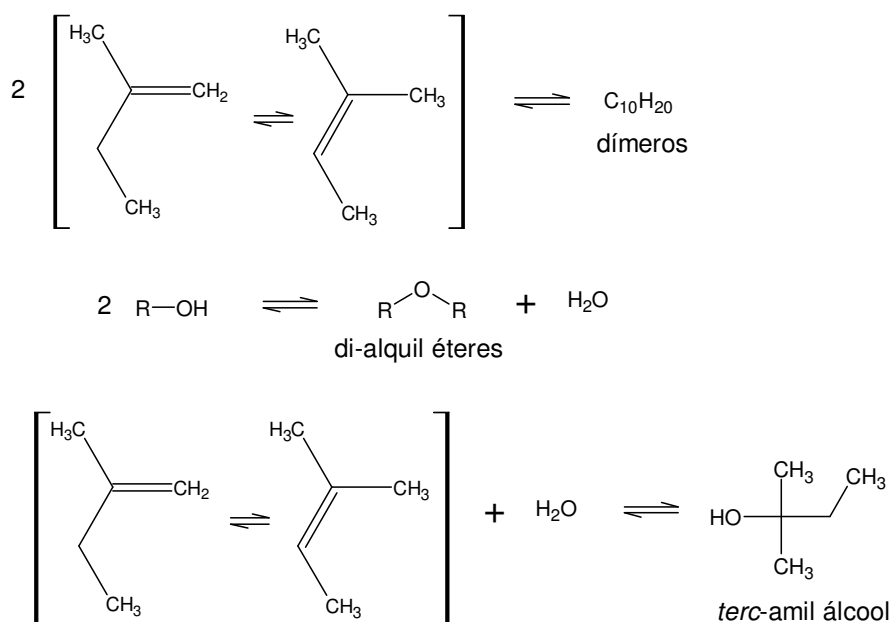


Figura 5. Reações secundárias do processo de síntese dos *terc*-amil éteres. R representa o radical metil ou etil para os alcoóis utilizados na síntese de TAME e TAEE, respectivamente.

Apesar de boas qualidades de octanagem, o TAME e o TAEE não são verdadeiros provedores de octanas, uma vez que são produzidos a partir de duas olefinas de alta octanagem, presentes na composição da gasolina e provenientes do craqueamento catalítico desta. A contribuição líquida de octanagem desses éteres corresponde à diferença entre a contribuição de octanagem do éter produzido e a perda da contribuição de octanagem dos isoamilenos reagidos. Todavia, sua pequena contribuição de octanagem é importante para satisfazer três requisitos das formulações com gasolinas: introduzir um átomo de oxigênio na mistura, reduzir a volatilidade da gasolina e remover as olefinas altamente voláteis e reativas fotoquimicamente ⁵.

A produção industrial de *terc*-álquil éteres é de elevado interesse para refinarias para a obtenção de uma gasolina formulada nos padrões EURO, aplicados tanto na Europa quanto Austrália e Nova Zelândia ²⁸.

Uma vantagem do TAEE sobre o TAME é que o etanol, reagente utilizado para sua produção, pode ser produzido pela fermentação de materiais renováveis, tais como cana de açúcar, beterraba, milho ou batatas³²⁻³⁶.

O acoplamento de dois alcoóis em catálise ácida por desidratação pode também produzir éteres. Acoplando-se o mesmo álcool, como ocorre, por exemplo, para o metanol na formação de DME, obtêm-se éteres simétricos. Éteres assimétricos podem ser produzidos pelo acoplamento de dois alcoóis diferentes, como é o caso do metil-etil éter, proveniente do metanol e etanol. Contudo, a seletividade é dificultada pela formação dos respectivos éteres simétricos¹.

Assim, outra forma de obtenção do TAME e do TAEE é através da utilização do *terc*-amil álcool, TAA. O TAA é um dos maiores produtos do óleo fúsel, advindo da fermentação da biomassa, pode ser utilizado como um reagente alternativo aos isoamilenos³⁶⁻³⁸.

A eterificação direta de TAA com etanol ou metanol em fase líquida, através de substituição nucleofílica (SN1) compete com duas reações laterais do tipo (SN2): a desidratação do TAA para formar isoamilenos e a eterificação do isoamilenos formado para produzir TAEE ou TAME³⁷.

A Figura 6 ilustra as reações descritas, onde (1) é a reação de eterificação do TAA e o álcool metílico ou etílico, (2a e 2b) são reações de desidratação do TAA para formar isoamilenos e (3) é a eterificação dos isoamilenos formados para produzir TAEE ou TAME^{37,38}.

Diversos estudos cinéticos e termodinâmicos têm sido divulgados para a desidratação/hidratação do TAA e eterificação dos isoamilenos ao TAEE. Porém essas reações são menos seletivas e a água gerada torna difícil a purificação do efluente do reator^{36,37}.

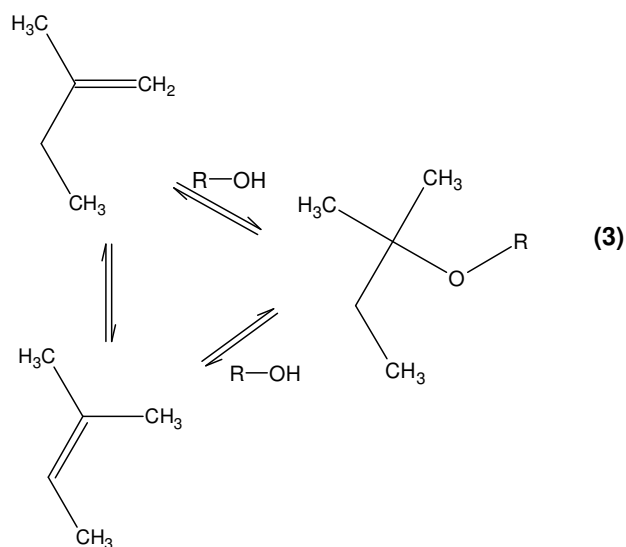
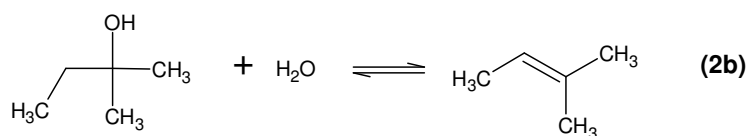
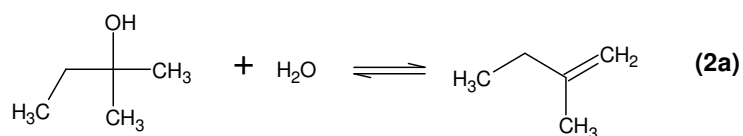
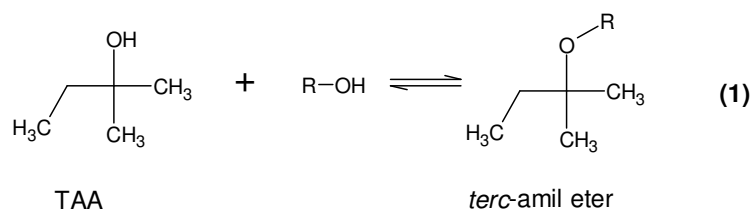


Figura 6. Reações que ocorrem durante a produção de TAAE e TAME através do acoplamento do álcool *terc*-amílico e dos alcoóis metílico e etílico. R correspondente aos radicais metil e etil, respectivamente ^{37,38}.

2.1.1.1 Aspectos cinéticos e termodinâmicos na síntese de *terc*-amil éteres

Os éteres TAME e TAEE podem ser produzidos a partir da reação de metanol ou etanol com as olefinas 2M1B e/ou 2M2B em condições de catálise ácida^{1, 5, 7-9}.

Como catalisadores amplamente utilizados temos resinas do tipo macrorreticular similares à estrutura da resina comercial *Amberlyst*. A alta capacidade de acidez dessas resinas as destaca na síntese de éteres por essa rota. Resinas com macroporos são preferidas devido à alta acessibilidade aos sítios ácidos^{1, 7-9}.

Em estudos cinéticos sobre a síntese de éteres em resinas de troca iônica, têm ocorrido controvérsias a respeito do modelo cinético mais adequado para interpretação de dados experimentais. A acessibilidade nos sítios ácidos depende das interações entre os reagentes e produtos, (componente-componente) e entre componente e matriz polimérica (componente-polímero)³⁷.

Os mecanismos de catálise ácida geral ou específica podem explicar o comportamento do sistema de reação dependendo das condições operacionais escolhidas. No caso da catálise ácida geral, a etapa determinante é a interação entre duas moléculas adsorvidas em sítios ativos próximos do catalisador e no caso da catálise ácida específica temos a interação entre uma molécula adsorvida e uma não adsorvida no sítio ativo do catalisador¹.

Esses mecanismos estão implícitos nos modelos mais comumente utilizados, que são o de Langmuir-Hinshelwood (L-H) e o de Eley-Rideal (E-R), seguidos de alguns modelos que envolvem variações dos mesmos. É comumente assumido que em L-H o álcool e a olefina e o éter são adsorvidos em sítios ativos próximos ocorrendo a formação do éter, onde reação entre os dois compostos adsorvidos na superfície é a etapa limitante. Já em E-R apenas o álcool e o éter formado estarão em contato direto com a superfície do catalisador. Em ambos os casos a posterior dessorção do éter formado é considerada. A Figura 7 ilustra esses mecanismos^{34, 35, 39, 40}.

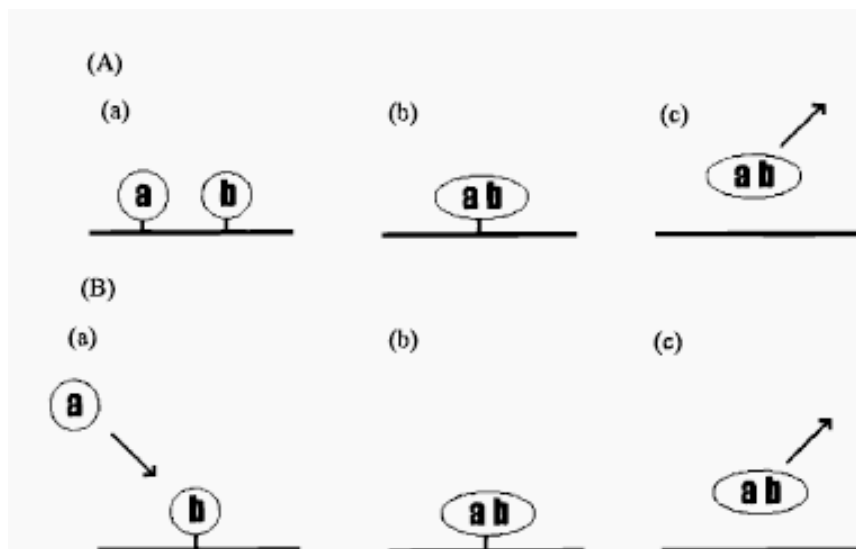


Figura 7. (A) Diagrama da reação $a+b \rightarrow ab$, via mecanismo Langmuir-Hinshelwood (L-H). (B) Diagrama da reação $a+b \rightarrow ab$, via mecanismo Eley-Rideal (E-R) ⁴⁶.

Na Figura 7, os mecanismos L-H e E-R podem ser facilmente comparados. Em (A) observa-se a característica que distingue um mecanismo L-H, onde ambos a e b estão adsorvidos na superfície (a) primeiramente para reagir formando ab , o qual permanece na superfície (b) ou é desadsorvido (c). Em (B) observa-se a característica que distingue um mecanismo E-R, onde uma espécie (neste caso a espécie a) não está adsorvida localmente para a reação (a), não permanecendo em equilíbrio com a temperatura da superfície. A espécie ab resultante pode permanecer na superfície (b) ou ser desadsorvida (c) ⁴⁶.

Quando comparados os modelos E-R e L-H na síntese do TAME e TAEE, sob diversas condições reacionais, pode-se destacar o modelo de L-H como aquele que melhor contribuiu para a adequação dos valores experimentais ^{32, 34, 40, 41}.

Contudo, em outros estudos, o modelo referente a E-R envolvendo moléculas de álcool adsorvido e uma fase fluida de isolefinas foi considerado ⁴²⁻⁴⁵.

Em resultados a cerca da isomerização e eterificação de isoamilenos em baixas relações molares de etanol/isoamilenos, ou seja, em quantidades de etanol inferiores à estequiométrica, o modelo L-H foi o que melhor descreveu as taxas de eterificação, porém

E-R não mostrou diferenças significativas. De acordo com os resultados, a adsorção de etanol e das olefinas não é competitivo. O álcool adsorve primeiro e então a olefina e o éter se adsorvem no mesmo sítio ^{34,35}.

Aplicando esses conceitos para o caso da síntese do TAME observam-se as diferentes etapas dos mecanismos no esquema da Figura 8 ⁴⁰.

Mecanismo E-R	<p>Adsorção de metanol:</p> $MeOH + S_a \leftrightarrow MeOH \bullet S_a$ <p>Reações de superfície:</p> $2M1B + MeOH \bullet S_a \leftrightarrow TAME \bullet S_a$ $2M2B + MeOH \bullet S_a \leftrightarrow TAME \bullet S_a$ $2M1B \leftrightarrow 2M2B$ <p>Dessorção do TAME:</p> $TAME \bullet S_a \leftrightarrow TAME + S_a$
Mecanismo L-H	<p>Adsorção de metanol e isoamilenos:</p> $MeOH + S_a \leftrightarrow MeOH \bullet S_a$ $2M1B + S_a \leftrightarrow 2M1B \bullet S_a$ $2M2B + S_a \leftrightarrow 2M2B \bullet S_a$ <p>Reações de superfície:</p> $2M1B + MeOH \bullet S_a \leftrightarrow TAME \bullet S_a$ $2M2B + MeOH \bullet S_a \leftrightarrow TAME \bullet S_a$ $2M1B \bullet S_a \leftrightarrow 2M2B \bullet S_a$ <p>Dessorção do TAME:</p> $TAME \bullet S_a \leftrightarrow TAME + S_a$

Figura 8. Aplicação dos modelos cinéticos de L-H e E-R para o estudo da síntese do TAME. S_a representa um sítio vacante do catalisador e o círculo que o liga a diferentes moléculas significa que as mesmas estão adsorvidas ao sítio.

Diversas modificações desses modelos são apresentadas na literatura para a síntese de éteres, como é o caso do modelo de Langmuir-Hinshelwood, o mais amplamente utilizado, onde muitas simplificações são consideradas, tais como: (1) todos os sítios ativos tem a mesma atividade; (2) não há interações entre os adsorvidos; (3) há uma distribuição uniforme de sítios ácidos e (4) não existe dependência do micro ambiente (composição da resina e matriz) no mecanismo de reação. Contudo, nenhuma dessas considerações tem sido completamente verificada³⁷.

Uma dessas modificações surge no modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (L-H-H-W), onde as expressões de velocidade envolvem uma superfície com dois sítios utilizados na reação de eterificação e um único sítio superficial para a reação de isomerização como etapas limitantes, quando assume-se que o álcool é a espécie mais abundante na superfície do catalisador. Considera-se também negligenciável a absorção das olefinas e do éter, mas consideram-se os sítios vacantes⁴⁷.

As energias de ativação determinadas para os éteres TAME e TAEE são da ordem de 85 e 105 kJ/mol para a eterificação do 2M1B e 2M2B respectivamente^{9, 32, 39}.

A eterificação do 2M1B com diferentes alcoóis de C₁ a C₄ mostrou que para alcoóis primários as taxas de eterificação e isomerização estão relacionadas com as propriedades dos alcoóis. Ambas as taxas aumentam com a diminuição da polaridade e com o aumento do número de carbonos do álcool. É difícil distinguir o efeito de cada propriedade separadamente e, provavelmente, as diferenças nas reatividades não são efeitos de uma propriedade isolada, mas uma sinergia entre propriedades que afetam a reatividade⁴⁸.

Estudos a cerca das reações de eterificação de isoamilenos com metanol, etanol e n-propanol resultaram em uma velocidade de formação do TAEE medida de ordem zero para o álcool e positiva com relação às olefinas. Os diferentes alcoóis afetam a taxa de isomerização, mas não a taxa de eterificação. A ordem de menor atividade dos alcoóis na eterificação do isobuteno é: n-butanol > n-propanol > etanol > metanol. Essa ordem se deve, provavelmente, pela solvatação do próton pelo álcool, os quais estão no sítio ativo do catalisador. A acidez no interior da resina decresce na ordem de n-propanol > etanol > metanol. A acidez do próton solvatado pode variar de acordo com a razão molar

álcool/olefina. O parâmetro está diretamente relacionado ao tamanho e a acessibilidade do sítio ativo. Uma diferente basicidade do álcool pode resultar em diferentes níveis de acidez dos prótons solvatados e, portanto, diferentes reatividades. Contudo, o efeito do álcool na acidez do próton ainda não se mostrou claro ³⁴.

Pääkkönen e Krause, ao investigarem o efeito da temperatura e relação molar (metanol/isoamileno) na velocidade de formação do TAME com diferentes tamanhos de partículas da resina *Amberlyst 16*, observaram que o tamanho de partícula influencia as taxas de reação em estado estacionário mais notavelmente em altas temperaturas e com alimentação de reagentes abaixo da estequiométrica. Qualitativamente, concluíram que a taxa de difusão dos reagentes nos poros da resina trocadora iônica influencia na taxa de reação observada ⁴¹.

Foi observado que a resistência difusiva, especialmente nos macroporos do catalisador, pode tornar-se um importante parâmetro nas taxas de reação observadas. A adsorção dos isoamilenos na resina *Amberlyst - 15* mostrou que a constante de adsorção dos isoamilenos quando a resina é pré-tratada com álcool é três vezes maior em comparação com o catalisador seco. Esse resultado é uma indicação de que os isoamilenos são mais fortemente adsorvidos na superfície em presença de moléculas de álcool previamente adsorvidas. A resistência à difusão pode ser um fator significativo na taxa de eterificação quando o tamanho de partícula do catalisador não é suficientemente pequeno. Como os isoamilenos são moléculas maiores que o isobuteno, mais interações dessas moléculas com as paredes dos poros e a estrutura do polímero são esperadas, com conseqüência de difusividades cada vez menores. Para um catalisador bidisperso, se a difusão é o mecanismo controlador e ambas difusões macro e microporosas são igualmente significantes, as ordens de reação observadas deveriam ser iguais. Contudo, se apenas a resistência difusional nos macroporos é a etapa limitante, a ordem aparente de reação torna-se mais elevada e a energia de ativação levemente inferior ³⁹.

Os sistemas reativos do TAME e TAEE exibem forte comportamento não-ideal dos componentes da mistura em fase líquida. Dessa forma, o conhecimento dos coeficientes de atividade é requerido para obtenção da constante termodinâmica de equilíbrio K_{eq} , seguindo a relação (1) ^{49, 50}.

$$K_{eq} = \left(\frac{a_E}{a_A \cdot a_B} \right)_{eq} = \left(\frac{x_E}{x_A \cdot x_B} \right)_{eq} \cdot \left(\frac{\gamma_E}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \right)_{eq} \quad (1)$$

onde: K_{eq} é a constante de equilíbrio da reação,

a é a atividade do componente subscrito, sendo A e B o álcool e a olefina, respectivamente,

x é a fração molar do componente subscrito,

γ é o coeficiente de atividade do componente subscrito.

Algumas discrepâncias são observadas entre os resultados teóricos e experimentais de equilíbrio químico, os quais podem ser atribuídos a imprecisões nos cálculos dos coeficientes de atividade ³⁷.

O modelo mais utilizado para o cálculo dos coeficientes de atividade é segundo o método de contribuição de grupos por UNIFAC ^{28, 29, 49}.

As entalpias de reação são obtidas através da dependência com a temperatura das constantes termodinâmicas de equilíbrio correspondentes, relacionadas através da equação de van't Hoff (2) ⁵⁰.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (2)$$

onde: K é a constante de equilíbrio

T é a temperatura

ΔH^0 é a entalpia-padrão da reação na temperatura T

R é a constante dos gases ideais

As entalpias de formação e de vaporização do TAME, metanol e isoamilenos, bem como as constantes de equilíbrio e entalpia de reação na fase gasosa baseada foram calculadas com base em princípios da termodinâmica estatística, estando em concordância com os valores obtidos de medidas termodinâmicas ⁴⁹.

2.1.2 DNPE

Devido às especificações do diesel terem se tornado extremamente restritivas de acordo com a legislação adotada para melhoria da qualidade do ar e redução das emissões, é esperado que os dieséis tenham alto número de cetano, baixa densidade, baixos teores de aromáticos, poliaromáticos e enxofre. Uma alternativa para atingir estas características foi a proposta da utilização de um diesel formulado contendo componentes de alta qualidade. Alguns estudos sobre o efeito de alguns oxigenados no diesel apontam para éteres lineares com aproximadamente 9 átomos de carbono como o melhor balanço entre número de cetano e propriedades a frio. Nesse cenário foi desenvolvido o di-n-pentil éter (DNPE)¹⁴⁻²⁰.

A rota sintética industrial proposta consiste na transformação do buteno-1 a 1-pentanol seguida da sua desidratação bimolecular para formar o DNPE. Contudo, se o catalisador não for suficientemente seletivo, pode ocorrer uma desidratação monomolecular do alceno, podendo o álcool formado reagir com o alceno formando éteres ramificados. Nesse sentido, diversas resinas catalíticas já foram estudadas ¹⁷⁻¹⁹.

O mecanismo de desidratação do 1-pentanol para a formação do éter depende da quantidade de água contida no meio reacional. Em excesso de água, o mecanismo de reação pode envolver a formação *in situ* de um íon oxônio, o qual é um bom grupo de saída, por protonação (catálise ácida específica). O éter é formado pelo ataque nucleofílico do álcool no íon oxônio em uma reação SN_2 . Contudo, quando não existe água no sistema ou o álcool está presente em excesso, a reação do 1-pentanol nos sítios ativos da resina ocorre por catálise ácida geral. O éter pode ser formado pelo ataque de uma segunda molécula de álcool ^{17, 19}.

A Figura 9 resume as principais reações envolvidas na produção do DNPE. Pode ocorrer a desidratação do 1-pentanol a 1-penteno [R2], o qual isomeriza em cis- e trans-penteno [R3, R4]. Todas essas três olefinas reagem com água formando 2-pentanol [R5].

Além disso, DNPE se decompõe em 1-pentanol e 1-penteno [R6], e éteres ramificados são formados pelas reações laterais que seguem: (i) 1-pentanol reage com 1- ou 2-penteno para formar 1-(1-metil-butóxi) pentano [R7]; (ii) 1-pentanol reage com 2-metil-1-butanol para formar 1-(2-metil-butóxi) pentano [R8]; (iii) 2-metil-1-butanol reage com 1- ou 2-penteno para formar 2-(2-metil-butóxi) pentano [R9]. Finalmente, penteno pode dimerizar [R10], 4,5 dimetil-3-octeno isomeriza a 4,5 dimetil-4-octeno [R11] ¹⁷.

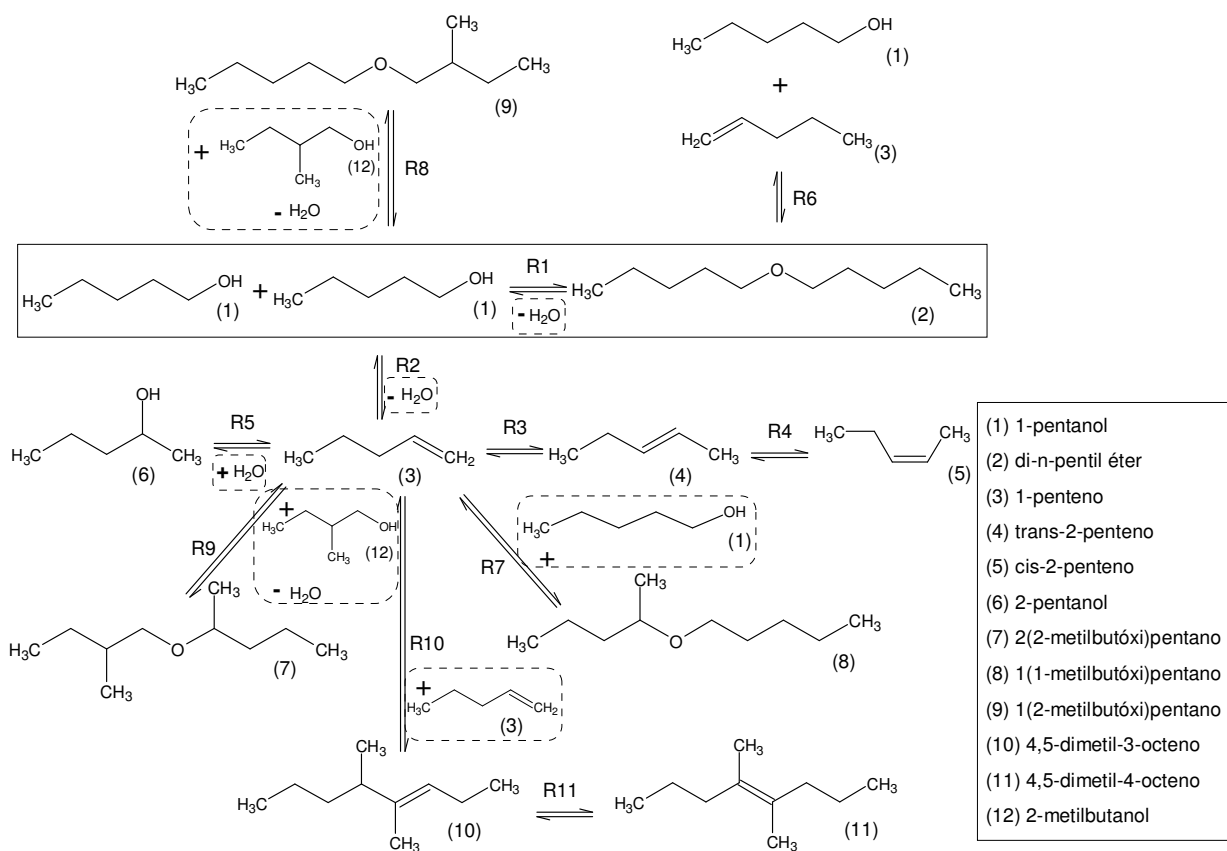


Figura 9. Reações envolvidas na síntese do DNPE. A desidratação do 1-pentanol para DNPE é a reação principal [R1]¹⁷.

O modelo cinético que melhor descreve os resultados experimentais é baseado na etapa limitante como sendo uma reação de superfície entre duas moléculas de 1-pentanol adsorvidas. Duas moléculas de 1-pentanol estão adsorvidas em sítios adjacentes, para

formar DNPE e água, sendo a reação de superfície a etapa determinante, explicando de forma satisfatória os resultados obtidos. A energia de ativação aparente obtida encontra-se na faixa de 94-128 kJ/mol^{17, 18}.

Outro estudo cinético propôs que o modelo originado do mecanismo segundo Eley-Rideal, no qual 1-pentanol na fase líquida reage com o 1-pentanol adsorvido em um único sítio catalítico para gerar um éter adsorvido em um único sítio representa melhor os dados em cada catalisador estudado. A energia de ativação foi determinada na faixa de 110-120 kJ/mol¹⁹.

O DNPE possui um número de cetano de 109 e, devido a sua baixa densidade e viscosidade se comporta como um combustível diesel leve. DNPE tem promovido alta eficiência em reduzir as emissões do diesel, tais como CO, NO_x, hidrocarbonetos não queimados, particulados e aldeídos^{17, 19}.

2.2 PROCESSOS INDUSTRIAIS PARA A SÍNTESE DE ÉTERES

Diversas plantas de MTBE, oxigenado largamente utilizado nos anos 1990, foram transformadas em unidades produtoras de ETBE devido, principalmente, às contaminações de leitos d'água por MTBE, o qual possui alta miscibilidade na mesma. A primeira fabricante de ETBE em operação no Brasil, Braskem-UNIB-RS, investiu R\$ 23 milhões para produzir o aditivo, convertendo a antiga unidade de MTBE⁵¹. Outras plantas foram transformadas em unidades produtoras de TAME. Nos Estados Unidos e Europa existem algumas plantas produtoras de TAME³⁰.

Duas grandes empresas se destacam no setor de tecnologia de produção de éteres, a Lyondell, pioneira na produção de éteres, e a CDTECH, responsável por mais de 70 unidades comerciais de produção de éteres ao redor do mundo, com capacidade total de dez milhões de toneladas métricas por ano^{52,53}.

Para a produção de ETBE, na etapa de reação geralmente são utilizados dois reatores sequenciais: um isotérmico (onde é obtida maior conversão, com grande liberação de energia) e um adiabático de leito fixo (com temperatura mais baixa que a do primeiro, a fim de garantir a conversão máxima do isobuteno)³⁰.

Esse sistema é necessário porque a reação de síntese do ETBE é iniciada em uma taxa muito alta, e, portanto, a liberação de calor também ocorre rapidamente. Parte do calor liberado é removido na forma de calor sensível da mistura da reação. O restante deve ser removido pela água de resfriamento. Uma vez que a transferência do calor à água de resfriamento é determinada pela área de superfície disponível, nem todo o calor liberado pode ser removido nesta fase de grande liberação de calor, sendo necessária a utilização de um primeiro reator tubular isotérmico. Além disso, o reator tubular garante alta temperatura na zona de entrada (favorecendo a cinética da reação) e baixa temperatura na saída (favorecendo a termodinâmica da reação)³⁰.

Na medida em que o equilíbrio termodinâmico se aproxima, a concentração do ETBE produzido se torna alta o suficiente para reduzir a taxa de reação. A taxa de liberação de calor é reduzida e a temperatura se estabiliza. Contudo, a taxa de reação ainda é suficientemente alta para permitir que a reação prossiga, até que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado na saída do primeiro reator. Normalmente, no primeiro estágio de reação em leito fixo a conversão é limitada em 85% de isoamilenos consumidos. Para atingir conversões maiores, um segundo estágio é requerido^{30,52}.

O produto do segundo reator é então purificado, geralmente por destilação fracionada, retirando-se pelo fundo o ETBE produto (o qual pode ainda sofrer mais processos de purificação) e pelo topo uma mistura de isobuteno e etanol que não reagiram. Essa mistura percorre ainda uma coluna de extração líquido-líquido com água em contracorrente, a fim de remover o etanol, o qual é posteriormente recuperado em uma terceira torre de destilação³⁰.

Nos reatores de TAME, similarmente ao ETBE, a reação acontece na presença de resina de troca iônica em temperatura e pressão de operação brandas. Noventa por cento da conversão total de isoamilenos em TAME é alcançada através do uso de um sistema de reação de dois estágios^{30,54}.

A Figura 10 ilustra um processo simplificado de uma planta industrial para a síntese de TAME.

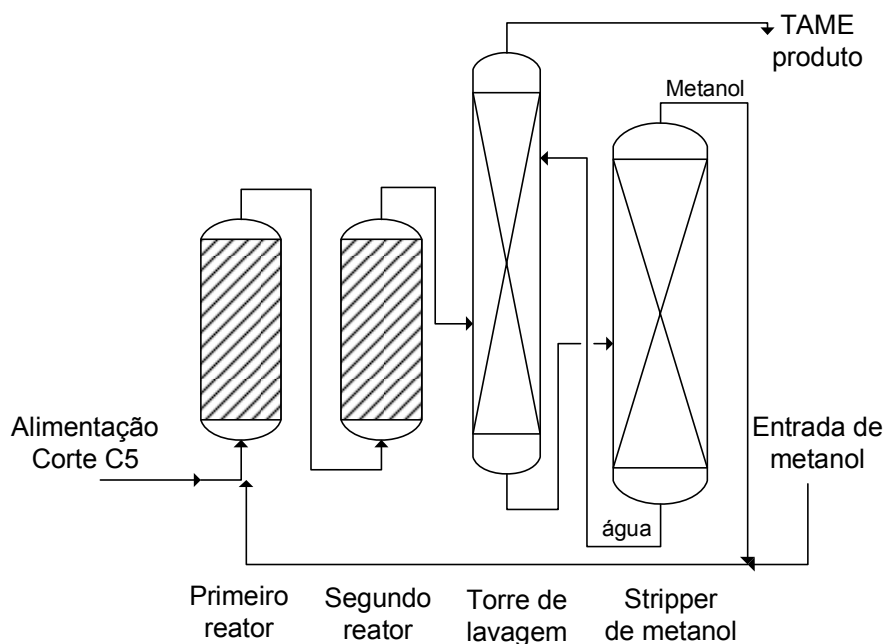


Figura 10. Diagrama do processo em fluxo de uma planta convencional de TAME ⁵⁵.

No diagrama de processo simplificado de uma planta comercial para a síntese do TAME, Figura 10, a alimentação projetada para uma corrente de nafta C₅ com concentração de isoamilenos na alimentação é em torno de 22,3% massa. Esse processo consiste de dois reatores tubulares em série para elevar a conversão de isoamileno. Um sistema de resfriamento entre os reatores é utilizado para reduzir a temperatura do efluente do primeiro reator. Sendo a reação de eterificação exotérmica e limitada pelo equilíbrio, o decréscimo da temperatura do efluente permite maior conversão dos isoamilenos no segundo reator. O efluente do segundo reator é conectado a uma coluna de remoção de metanol, onde o metanol não-reagido é extraído, com água, por extração contracorrente. Então, metanol e água contendo traços de TAME são separados em uma próxima coluna e posteriormente reciclados ^{30, 54, 55}.

A destilação é uma operação de separação largamente utilizada, mas ao mesmo tempo é uma grande consumidora de energia. Colunas de destilação necessitam de grandes quantidades de energia para as etapas de evaporação envolvidas e mais da metade do processo distribui o calor nos refeedores das colunas de destilação. Mesmo em infinitos

números de estágios e refluxo, qualquer coluna de destilação contém um ponto de restrição (componente puro ou azeótropo), o qual pode ser superado por destilação reativa, onde o consumo desses compostos para a geração de outros com características distintas promove uma separação mais eficiente, melhor aproveitamento dos reagentes e maiores conversões⁵⁶.

A combinação de certos tipos de reação e separação em uma unidade de processo traz importantes vantagens, como a superação de azeótropos, aumento do rendimento de reação, e redução da energia e de custos. O tipo de reação mais importante para essa aplicação é aquele no qual a conversão máxima é limitada por um equilíbrio químico. O planejamento de destilações reativas para desenhos de processos confiáveis de engenharia é um tanto complexo, envolvendo equilíbrio líquido-vapor multicomponente e reações químicas³⁶.

As tendências nas pesquisas de novas rotas e aprimoramentos da síntese de éteres apontam para a utilização de destilações reativas⁵⁷⁻⁶³. Destilação reativa é uma idéia antiga que tem recebido atenção renovada nos últimos anos⁶⁴. As destilações reativas empregam uma configuração na qual a seção de reação encontra-se dentro da coluna de destilação, combinando os estágios de reação e purificação em uma única unidade do processo. A utilização deste tipo de configuração na síntese direta sugere redução no dispêndio de energia requerido na separação do éter e o álcool, pois sendo a reação exotérmica, aumenta-se a vaporização interna da coluna, aumentando a taxa de reciclo sem necessidade de refervimento^{57, 62, 63}.

A síntese do TAME também foi estudada via destilação reativa, sendo até mesmo brevemente explorada a cinética da reação⁶⁴.

Em comparação com o sistema tradicional, a síntese do TAME via destilação reativa ofereceu um decréscimo de 20% no número de estágios e redução no consumo de energia em 10%⁵⁶.

Estudos a cerca da produção em escala industrial de TAME através das variáveis operacionais, tais como razão molar do metanol e isoamileno, velocidade espacial e temperatura de alimentação indicaram que o efeito das variáveis de operação no primeiro

reator para a conversão do isoamileno é muito mais significativo que no segundo reator. Além disso, após a otimização do primeiro reator, a conversão no segundo reator é de apenas 8,5%. Os resultados sugerem que, para o melhoramento da eficiência do processo, a troca do segundo reator por uma torre de destilação reativa é necessária ⁵⁵.

A aplicação de destilação reativa para a produção do TAEE a partir do TAA mostrou ser uma alternativa de processo favorável, sendo possível atingir a conversão limitada pelo equilíbrio. Contudo, a integração da unidade de destilação reativa com outra operação unitária para a remoção de água deve ser considerada para elevação do desempenho. O processo de pervaporação, uma técnica eficiente de separação por membranas, foi sugerido para elevar o desempenho do sistema de destilação reativa. A localização de uma unidade de pervaporação na coluna de destilação reativa é um parâmetro determinante no desempenho do sistema. É indicado que uma localização ótima para a unidade de pervaporação seja na zona reativa ³⁶.

A separação de líquidos por processos térmicos requer uma alta taxa energética enquanto a pervaporação mostra uma significativa economia de energia, e é considerada hoje como uma operação unitária, sendo um processo por membranas para separação de misturas de difícil fracionamento via processos governados pelo equilíbrio termodinâmico, como a destilação ⁶⁴.

2.3 ASPECTOS DE MERCADO

Como mencionado anteriormente, o DAE é produto da síntese do álcool isoamílico (proveniente do óleo fúsel, subproduto da destilação do etanol) e de um corte C₅ petroquímico, o qual acaba por ser adicionado à gasolina por não apresentar uma utilidade comercial.

A proposta da utilização do DAE como biocombustível reflete uma tendência observada no incentivo a utilização de combustíveis chamados renováveis ou, de forma mais correta, proveniente total ou parcialmente da biomassa. Partindo-se de uma rota

conhecida de síntese de éteres através da reação de uma olefina e um álcool, a síntese do DAE foi proposta para a obtenção de um novo bio-éter aditivo.

2.3.1 Corte C₅ petroquímico

As olefinas C₅ produzidas através do processo de craqueamento catalítico (FCC) ou térmico, têm apresentado contribuição para a agravação do efeito estufa devido a sua alta reatividade na atmosfera e elevada pressão de vapor. As olefinas mais abundantes no corte C₅ e passíveis de utilização são os isoamilenos 2M1B e 2M2B, os quais podem ser encontrados em uma composição média de 25% em massa ^{5,32}.

Os limites a cerca do conteúdo de olefinas presentes na gasolina estão cada vez mais estreitos. Por exemplo, o CARB (Califórnia Air Resources Board) Fase II limita a quantidade de olefinas em volume máximo de 6% em todas as gasolinas ou 4% em uma base média volumétrica. Para a gasolina Eurosuper 95, as olefinas são limitadas em volume máximo de 18%. Por isso, devido às novas regulamentações mais restritivas, a redução no conteúdo de olefinas C₅ é uma demanda requerida na formulação da gasolina ³².

No ano de 2008, foram produzidos 21 milhões de m³ de gasolina, que representam um fornecimento estimado em cerca de 3 milhões de m³ de corte C₅, dos quais se obtêm aproximadamente 693 mil m³ de olefinas reativas ⁶⁵.

2.3.2 Álcool isoamílico

O álcool isoamílico está presente em grande quantidade no óleo fúsel, próxima de 50% em massa. O óleo fúsel é um subproduto gerado durante a produção de álcool etílico por fermentação. O termo “*fusel oil*” (*Finkel*) teve origem na Alemanha e se referia às frações inferiores ou ruins. Hoje, o termo óleo fúsel é amplamente usado para designar a

mistura de alcoóis superiores obtidos em várias fases do processo de purificação de álcool ⁶⁶.

A quantidade e qualidade do óleo fúsel gerado durante a produção de etanol dependem do tipo e método de preparação do mosto utilizado para a fermentação, das condições e ambiente no qual o processo de fermentação ocorre e do método pelo qual o óleo fúsel é removido ^{66,67}.

O etanol pode ser obtido a partir de qualquer tipo de biomassa que contenha açúcar, amido ou material com teor de celulose. Do processo industrial da cana-de-açúcar obtém-se o açúcar e suas derivações, álcool anidro e hidratado, o vinhoto, a levedura e o bagaço. Dos materiais que contém amido, a exemplo da mandioca, babaçu, batata, e dos que contém celulose, como a madeira, deve-se primeiramente convertê-los em açúcar através de processo conhecido como sacarificação, seguido de hidrólise, para então obter-se o etanol ⁶⁷.

No caso da fermentação alcoólica, o substrato orgânico é a sacarose e os produtos são fundamentalmente o etanol e o gás carbônico, como demonstra a reação química da Figura 11 ⁶⁸.

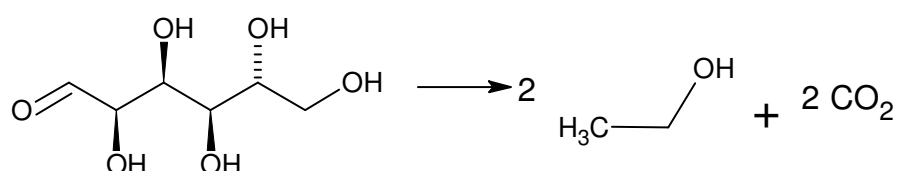


Figura 11. Reação de fermentação da glicose produzindo etanol e dióxido de carbono.

A conversão anaeróbia de compostos orgânicos é realizada pela ação de microorganismos, em grande parte dos casos, da levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Estes microorganismos não sobrevivem a teores alcoólicos muito elevados, fazendo com que o álcool passe por um processo de destilação que o concentra a 94-95% ⁶⁸.

No Brasil, desde 1930, adicionava-se álcool à gasolina, com o intuito de equilibrar o mercado de álcool e açúcar no país. Os teores variavam conforme a disponibilidade de

álcool e eram baixos, da ordem de 3% a 5%. A partir de então e até o início dos anos 1950, houve uma reestruturação do setor sucroalcooleiro no Brasil, onde a principal zona de cultivo da cana-de-açúcar passava da Região Norte/Nordeste para o Estado de São Paulo, anteriormente tradicional produtora de café ⁶⁸.

Na década de 1970 estabeleceram-se três programas para promover o desenvolvimento da agroindústria e estruturar a base do setor: Programa de racionalização do setor sucroalcooleiro; Programa de apoio ao setor sucroalcooleiro; e Programa de melhoramento do setor sucroalcooleiro. Foi dada ênfase ao fortalecimento das pesquisas e testes para o melhoramento de variedades, controle de pragas, aprimoramento das técnicas de cultivo e melhoramento das plantas de produção e outros itens ⁶⁸.

Com a crise do petróleo dos anos 70 foi lançado o Programa Pró-álcool, em novembro de 1975. Com isso, o Governo Federal passou a controlar toda a produção e comercialização do açúcar e do etanol, definindo preços e cotas de produção e estabelecendo um sistema de apoio às zonas produtoras. O objetivo desta política era a substituição da gasolina pelo álcool em conjunto com a redução das importações de petróleo, principal produto que contribuía de forma negativa no saldo da balança comercial. A princípio, com o objetivo de garantir a demanda, o preço do etanol foi estabelecido em 55% abaixo do preço da gasolina ⁶⁸.

A descoberta de reservas significativas de petróleo no Brasil e a queda do preço no mercado mundial do petróleo contribuíram para dificultar o Programa Pró-álcool, chegando o Brasil a ter de importar etanol devido ao déficit temporário do mesmo, na década de 90. Este déficit foi causado porque os produtores de açúcar preferiram exportar seu produto devido ao preço favorável no mercado externo ⁶⁸.

A especificação da gasolina foi modificada, passando a exigir um teor constante e bem acima do encontrado em outras partes do mundo: 22% de álcool etílico anidro. Em função deste alto teor, nossa gasolina é conhecida fora do Brasil como gasool ⁶⁸.

Em 2001, a participação de carros a álcool apresentou uma lenta retomada, embora a tecnologia dos carros a álcool sinalize ceder lugar para os veículos com motores flexíveis ou bicompostíveis, introduzidos no mercado em março de 2003, os quais podem

ser abastecidos, na sua totalidade, com álcool hidratado ou gasolina, ou ainda, com qualquer teor de mistura desses combustíveis. Visualiza-se, assim, uma recuperação da demanda de álcool etílico hidratado combustível a ser utilizado nos carros *flex*⁶⁸.

Nos Estados Unidos a indústria de produção de etanol adota como principal matéria-prima o milho, e o etanol é geralmente misturado à gasolina em formulações de 10% de álcool.

Atualmente, a adição de etanol à gasolina brasileira, varia na proporção de 15 a 25% em volume, dependendo da disponibilidade no mercado interno e é regulado pelo Ministério da Agricultura e Abastecimento⁶⁹.

A produção de etanol em uma usina de porte médio pode alcançar até 1,5 milhões de litros por dia, sendo a proporção média de óleo fúsel estimada em 2,5 litros para cada 1000 litros de etanol e o preço comercial do óleo fúsel em R\$ 0,30 por litro. Os elevados teores dos alcoóis isoamílico e isobutilíco (46-54% e 17-25%, respectivamente), o baixo preço comercial do óleo fúsel e seu elevado volume de produção, são fatores que estimulam propostas de desenvolvimento de tecnologia para a sua exploração industrial, visto que o mesmo tem sido utilizado para a geração de energia através de sua queima^{67, 70}.

No ano de 2008, a produção nacional de álcool etílico, tanto anidro como hidratado, atingiu um volume aproximado de 27 milhões m³, que representou aumento de 20,3% relativamente a 2007⁶⁵.

A Figura 12 traz a evolução da produção nacional dos alcoóis supracitados. Conseqüentemente, são estimados 68 mil m³ de óleo fúsel produzidos no ano de 2008, que representam 35 mil m³ de álcool isoamílico⁷⁰.

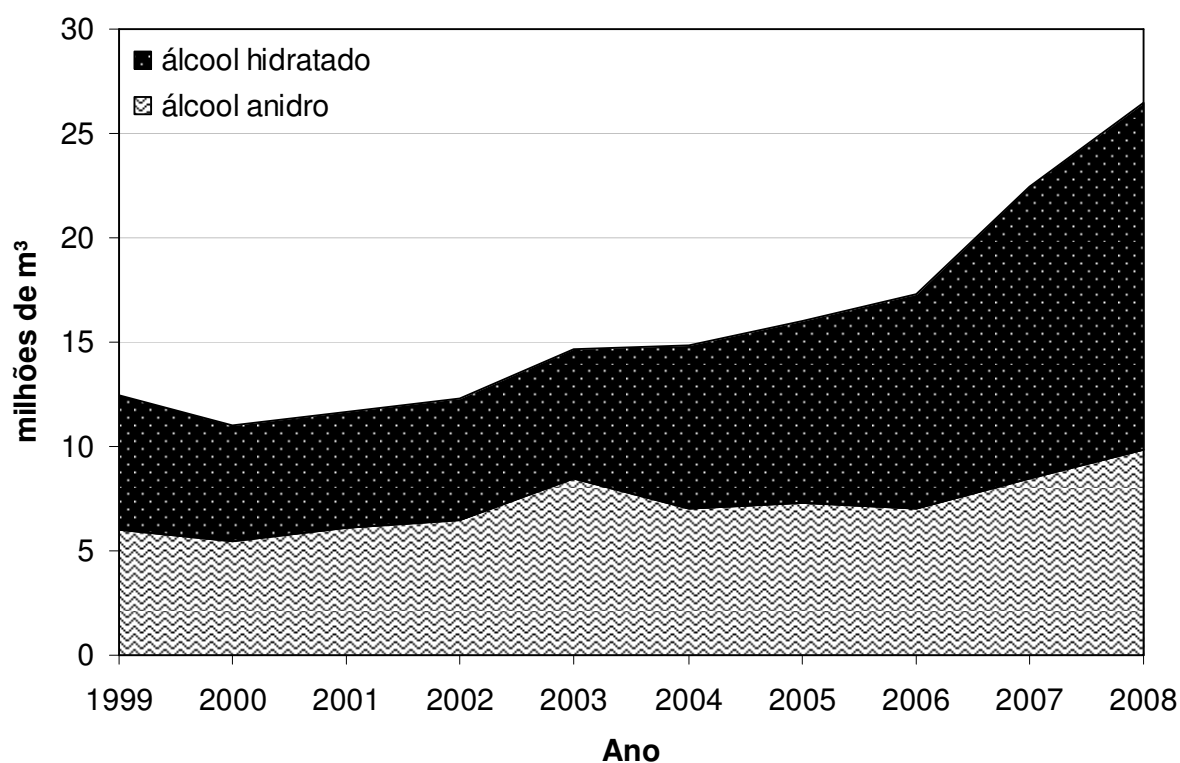


Figura 12. Evolução da produção de álcool etílico hidratado de 1999 a 2008 ⁶⁵.

A partir desse cenário têm-se, aproximadamente, 35 mil m³ de álcool isoamílico para 700 mil m³ de olefinas reativas, o que significa uma deficiência da produção de álcool com relação à exploração da gasolina para o caso da obtenção dos insumos necessários para a síntese do DAE. Porém, também em 2008, as vendas de álcool etílico (anidro misturado na gasolina e álcool hidratado) superaram as vendas de gasolina A (sem mistura de álcool anidro), como mostra a Figura 13 ⁶⁵.

Assim, seguindo a tendência do mercado consumidor, espera-se uma elevação na produção de álcool etílico e, conseqüentemente, maior disponibilidade de álcool isoamílico, aspectos que favorecem a produção de DAE.

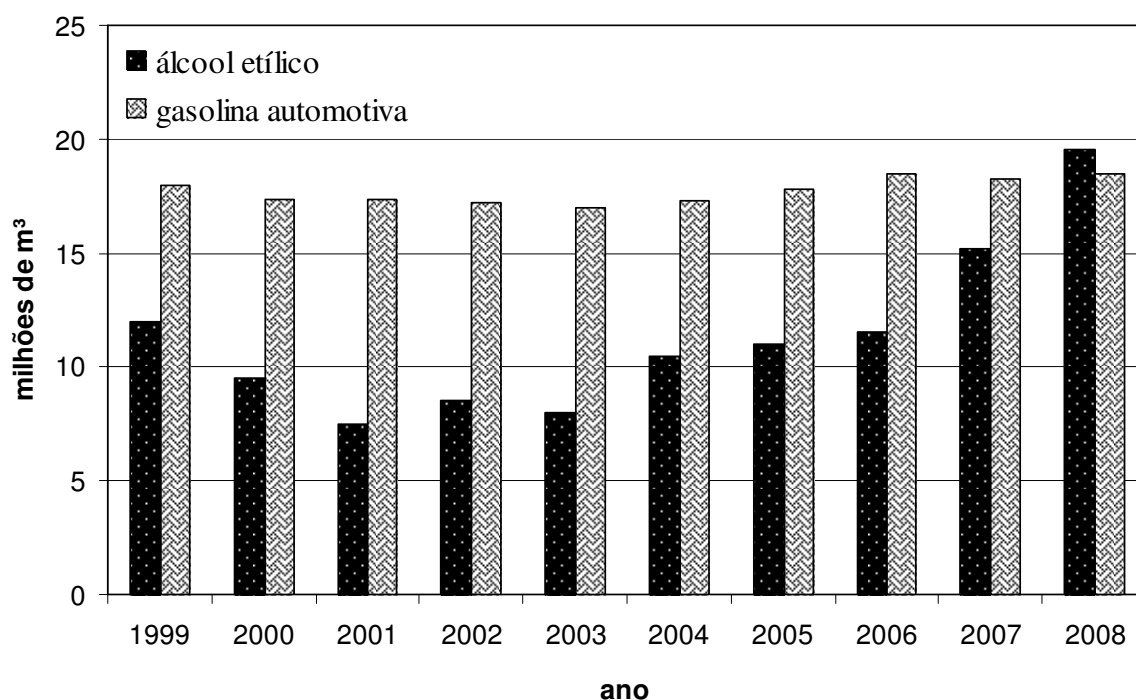


Figura 13. Vendas de álcool etílico e gasolina automotiva no Brasil de 1999 a 2008. As vendas de álcool etílico incluem os alcoóis hidratado e anidro misturados à gasolina C e as vendas de gasolina automotiva incluem apenas a gasolina A, sem contabilizar o álcool etílico adicionado ⁶⁵.

2.4 PROSPECÇÃO DE APLICAÇÃO PARA O DAE

A utilização do DAE como aditivo para gasolinas em motores ciclo Otto já foi estudada pelo nosso grupo de pesquisas em trabalhos comentados anteriormente ^{24,25}.

Outra aplicação potencial para o DAE é a sua utilização como combustível para motores ciclo diesel, como, por exemplo, em formulações com biodiesel a fim de melhorar algumas de suas propriedades que dificultam a utilização direta do biodiesel, tal como a viscosidade e propriedades a frio.

2.4.1 Biodiesel e propriedades

O biodiesel é um combustível derivado de fontes renováveis, que pode ser obtido por diferentes processos, tais como o craqueamento, a esterificação ou pela transesterificação. Pode ser produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais, existindo dezenas de espécies vegetais no Brasil que podem ser utilizadas, como a mamona, o dendê (palma), o girassol, o babaçu, o amendoim, o pinhão manso e a soja, além de óleo e gordura residual. O biodiesel substitui total ou parcialmente o óleo diesel proveniente do petróleo em motores ciclo diesel automotivos (de caminhões, tratores, caminhonetes, automóveis, etc) ou estacionários (geradores de eletricidade, calor, etc).

A transesterificação é o processo mais utilizado atualmente para a produção de biodiesel. Consiste em uma reação química dos óleos vegetais ou gorduras animais com o álcool (etanol ou metanol) na presença de um catalisador alcalino para produzir ésteres de ácido graxo e glicerol, co-produtos com aplicações diversas na indústria⁷¹⁻⁷⁵.

O biodiesel de qualidade deve ser produzido seguindo especificações industriais restritas. A nível internacional temos a ASTM D6751. Mundialmente passou-se a adotar uma nomenclatura bastante apropriada para identificar a concentração do biodiesel na mistura. É o biodiesel BXX, onde XX é a percentagem em volume do biodiesel adicionado à mistura. Por exemplo, o B2, B5, B20 e B100 são combustíveis com uma concentração de 2%, 5%, 20% e 100% de biodiesel, respectivamente. Por ser biodegradável, não-tóxico e praticamente livre de enxofre e aromáticos, é considerado um combustível ecológico. Como se trata de uma energia menos poluente, o seu uso em um motor diesel convencional resulta, quando comparado com a queima do diesel mineral, em redução substancial de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos não queimados⁷¹⁻⁷⁵.

Na Europa foi assinada, em maio de 2003, uma Diretiva pelo Parlamento Europeu, visando a substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis. A proposta é alcançar 5,75% em 2010⁷⁶.

A União Européia produz anualmente mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção. Isso corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel. O governo garante incentivos fiscais aos produtores, além de

promover leis específicas para o produto, visando a melhoria das condições ambientais, através da utilização de fontes de energia mais limpas. A tributação dos combustíveis de petróleo na Europa, inclusive do óleo diesel mineral, é extremamente alta, garantindo a competitividade do biodiesel no mercado ⁶⁵.

Em 2008, a capacidade nominal brasileira de produção de biodiesel puro (B100) foi de cerca de 3,3 milhões m³. Entretanto, a produção efetiva foi de cerca de 1,2 milhão m³, correspondendo a 35,1% da capacidade de produção ⁶⁵.

As características do diesel a baixas temperaturas exercem forte efeito no seu comportamento durante o processo de combustão. Mesmo em baixas temperaturas o diesel deve fluir perfeitamente do tanque ao ponto onde é injetado na câmara de combustão. Para essa finalidade, as propriedades do fluido a baixas temperaturas são controladas. Quando o diesel flui através do sistema de alimentação do motor ele passa através de um filtro fino antes de entrar na bomba de injeção. Essa bomba é um dispositivo muito preciso, o qual tem seu desempenho prejudicado pela presença de impurezas e partículas suspensas. Ao contrário de outros combustíveis fósseis como gasolina e querosene, o diesel pode perder sua transparência e fluidez a baixas temperaturas. Essa perda de transparência é resultado da formação de cristais no diesel, os quais podem gerar diversos problemas como entupimento do filtro ¹¹.

Apesar das inúmeras vantagens que o biodiesel apresenta, o desempenho a baixas temperaturas pode afetar sua viabilidade comercial ao longo de todo o ano, particularmente em regiões de clima frio. Testes de desempenho de biodiesel em climas frios evidenciam que, quando a temperatura ambiente aproxima-se de 0°C, aumenta a ocorrência de problemas de desempenho dos motores. Quedas bruscas na temperatura ambiente promovem o aumento da viscosidade e a cristalização de ésteres graxos saturados que podem causar o entupimento de filtros de óleo e sistemas de injeção. A viscosidade do biodiesel e do diesel encontram-se nas faixas de 3,5 – 5,5 cSt e de 2 – 3,5 cSt, respectivamente, medidas a 40°C ^{71, 77-79}.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 SISTEMAS DE REAÇÃO

No processo de síntese do di-amil éter (DAE) foram utilizados como reagentes: álcool isoamílico (3-metil-1-buteno) P. A. Vetec[®] e uma carga industrial de hidrocarbonetos, oriunda do corte C₅ da unidade de olefinas da Braskem UNIB/RS, cuja composição molar média é apresentada na Tabela II.

Tabela II. Composição molar média de hidrocarbonetos do corte C₅, obtida por cromatografia gasosa e detector de ionização em chama.

Composto	(% mol)
C ₄ 's	1,38
C ₅ 's	15,72
isopentano	12,30
2-metil-1-buteno	4,60
n-pentano	16,25
2-metil-2-buteno	17,50
ciclopenteno	15,65
ciclopentano	14,30
C ₆ 's	2,30

Para o estudo do processo de produção do DAE foram utilizados quatro sistemas de reação, obtendo-se dados cinéticos da reação e uma visão geral das condições de operação necessárias para uma máxima conversão. Foram construídos três sistemas de síntese em fluxo e um sistema em batelada. Em todos os sistemas, para as medições e controles de temperatura foram utilizados controladores universais de processos da marca *Novus*[®], modelo N1100 e sensores de temperatura termopares do tipo “K” e Pt100.

Nos sistemas em fluxo foram utilizados controladores eletrônicos de vazão máxima de líquido de 200 mL/h e 500 mL/h da marca *Bronkhorst*[®], sendo calibrados utilizando-se balança analítica, com precisão de 0,0001 g, marca *Ohaus*[®], modelo AS 2005.

A resina *Amberlyst 36 (A-36)*, ROHM AND HAAS FRANCE S.A.S, utilizada como catalisador na reação de síntese do DAE, é comercializada e utilizada na forma umidificada, sendo normalmente condicionada no próprio sistema reacional. A *Amberlyst* é um catalisador de base polimérica com resina trocadora de íons constituída do copolímero funcionalizado estireno/divinilbenzeno que possui um grupo sulfônico (SO₃H), e matriz tipo macrorreticular. Esse tipo de resina foi desenvolvido para um tempo de vida longo, estabilidade física e química e alta capacidade. A sua utilização recomendada pelo fabricante abrange a hidratação de olefinas. As principais características da resina *Amberlyst 36 wet* podem ser observadas na Tabela III ⁸⁰.

Tabela III. Características principais da resina *Amberlyst 36 wet*.

Propriedade	
Forma física	grãos opacos
Forma iônica de troca	hidrogênio
Concentração de sítios ácidos	> 1,95 eq/L ou >5.40 eq/kg
Capacidade de manutenção da mistura	51 a 57% (na forma de H ⁺)
Massa para troca	800 g/L
<i>Tamanho de partícula</i>	
Tamanho harmônico	0,600 – 0,850 mm
Coefficiente de uniformidade	< 1,6
Conteúdo de partículas finas	<0.425 mm : 0,5% Max.
<i>BET com nitrogênio</i>	
Área superficial	33 m ² /g
Diâmetro médio de poro	240 A
Volume total de poro	0,20 cc/g

Nos sistemas reacionais em fluxo a resina macrorreticular *Amberlyst 36* foi condicionada no próprio sistema reacional, efetuando-se a passagem de álcool isoamílico a 80°C. Já no sistema em batelada a resina foi previamente lavada com o álcool isoamílico e posteriormente seca a 150°C, para a medição da massa de catalisador adicionada ao sistema.

3.1.1 Cálculo da preparação das RM

A relação molar é definida como a razão entre o número de mols de álcool e C₅ reativos que efetivamente alimentam o reator, ou seja, é levada em consideração a pureza dessas duas correntes. Dessa forma, a relação molar é definida pela equação (3).

$$RM = \frac{n_{C_5OH} \cdot pureza_{C_5OH}}{n_{C_5} \cdot pureza_{C_5}} \quad (3)$$

onde: *RM* é a relação molar

n_{C₅} e *n_{C₅OH}* são os números de mols de olefinas C₅ e álcool isoamílico, respectivamente

A preparação de volumes fixos de mistura de reagentes para alimentação resultará em (4).

$$n_{C_5} = \frac{V_{total}}{\left[\left(\frac{\bar{M}_{C_5}}{\rho_{C_5}} \right) + \left(\frac{RM \cdot pureza_{C_5} \cdot \bar{M}_{C_5OH}}{pureza_{C_5OH} \cdot \rho_{C_5OH}} \right) \right]} \quad (4)$$

onde: *n_{C₅}* é o número de mols de olefinas C₅

V_{total} é o volume total de mistura requerida

\overline{M}_{C_5} e \overline{M}_{C_5OH} são as massas molares das olefinas C_5 e do álcool isoamílico, respectivamente

ρ_{C_5} e ρ_{C_5OH} são as densidades das olefinas C_5 e do álcool isoamílico, respectivamente

A partir da equação (4) determina-se a massa requerida de C_5 , bem como a quantidade de C_5OH , retornando para a relação molar (3).

Para os cálculos, utilizou-se: $\overline{M}_{C_5} = 70,7 \text{ g. mol}^{-1}$; $\overline{M}_{C_5OH} = 88 \text{ g. mol}^{-1}$; $\rho_{C_5} = 0,668 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{C_5OH} = 0,810 \text{ g/cm}^3$; pureza do álcool isoamílico de 98,5% m/m e pureza do corte C_5 de 22% m/m.

A carga dos reagentes no cilindro de 8 L é preparada medindo-se a massa de álcool isoamílico requerida em recipiente adequado e posteriormente misturada a massa de corte C_5 requerida, utilizando-se uma balança eletrônica, com capacidade de 30.000 g, marca *Urano*[®], modelo UDC 30000/5. Esse procedimento evita perdas da mistura, especialmente do C_5 por evaporação. Em seguida, o cilindro é carregado com a mistura sob pressão atmosférica.

3.1.2 Calibração do controlador de fluxo

Para o controle do fluxo de entrada dos reagentes nos sistemas reacionais contínuos foi utilizado um controlador de fluxo de líquido com capacidade nominal calibrada para a água de 500 mL.h⁻¹. A curva de calibração para o controlador de fluxo, apresentada na Figura 14, foi determinada para a mistura reacional com relação molar unitária, sendo medida, em balança de precisão analítica, a massa de efluente liberado pelo controlador em tempos fixos de um minuto de recolhimento.

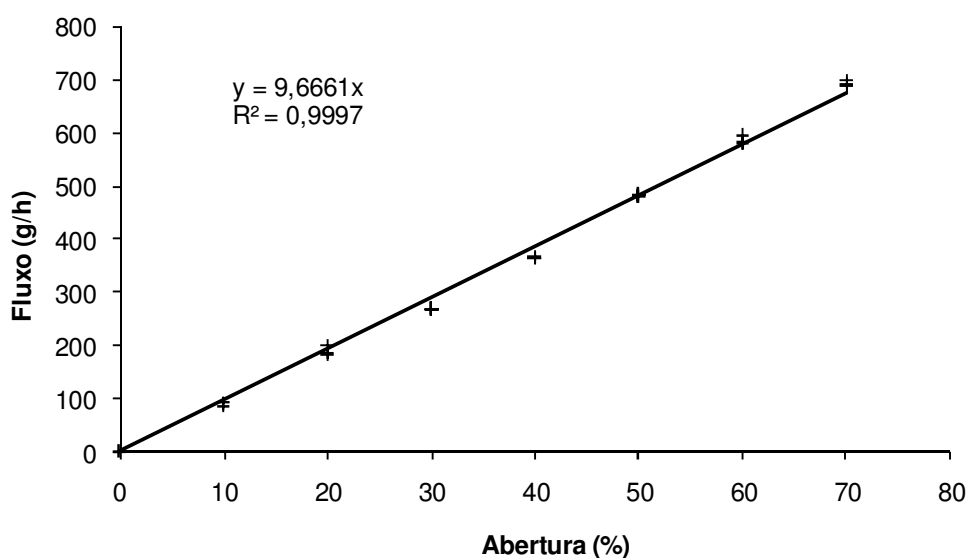


Figura 14. Curva de calibração para o controlador de fluxo utilizado.

3.1.3 Cálculo da velocidade espacial

A velocidade espacial para os sistemas em fluxo é definida como o número de volumes de reator processado por unidade de tempo, sendo calculado em função do fluxo dos reagentes e volume do reator. A porcentagem de abertura do controlador de fluxo é calculada diretamente com a massa requerida em uma hora, através da curva de calibração realizada e da densidade da mistura.

3.1.4 Sistema com reator em batelada

Inicialmente um sistema de reação em batelada com agitação magnética foi proposto para a determinação de parâmetros da reação em equilíbrio. O sistema, ilustrado pela Figura 15, consiste de um reator encamisado de aço inox com capacidade de 80 mL, preenchido com aproximadamente 15 g de catalisador (devidamente condicionados e pesados para cada ensaio) e 40 mL de reagentes na relação molar pré-definida.

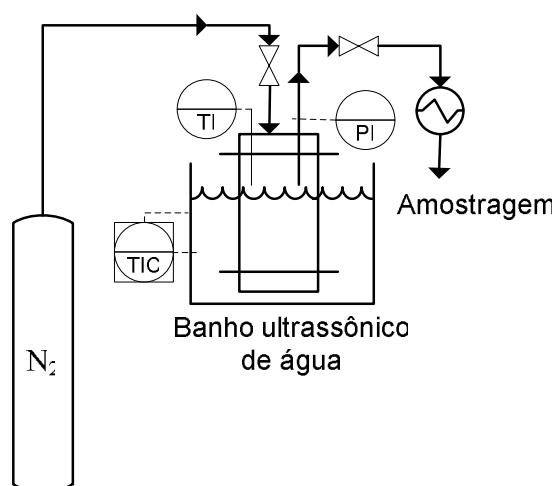


Figura 15. Diagrama para o sistema de síntese do DAE em reator em batelada.

Na Figura 15, nitrogênio (N₂) é utilizado para pressurização do reator, (RM) relação molar previamente preparada, (TI) indicador de temperatura, (TIC) controlador indicador de temperatura, (PI) indicador de pressão.

O reator é aquecido através de recirculação com água e pressurizado com 8 bar de nitrogênio a fim de garantir que todos os reagentes da mistura encontrem-se na fase líquida para a faixa de temperatura utilizada. Um termopar indica a temperatura interna do reator. Para a amostragem utiliza-se banho de gelo e sal para a condensação do efluente do reator.

A agitação ultrassônica foi a melhor adaptada ao reator utilizado, visto que reações anteriores com sistema de agitação magnética não forneceram produto em 6 horas de reação, obtendo-se baixa conversão no sistema de agitação por ultrassom.

3.1.5 Sistema com reator diferencial em fluxo

Os dados de velocidade de reação não são obtidos de forma direta, mas a partir de dados de variação da concentração dos reagentes durante o avanço da reação. O sistema de reação a ser adotado para a obtenção dos dados experimentais é um reator em fluxo contínuo, que permite estabelecer o tempo físico como variável independente nas análises,

assegurando que a análise da evolução da concentração das espécies com o tempo permita a determinação das constantes da equação cinética⁸¹.

Dessa forma, para o estudo da cinética reacional foi utilizado um reator diferencial, onde o tempo de residência é pequeno e o rendimento da reação é baixo, localizando o processo distante das condições de equilíbrio, o que viabiliza a determinação da ordem da reação. Esse reator opera a volume constante e isotermicamente, a fim de facilitar a interpretação dos dados dos estudos cinéticos, já que não é necessário estabelecer os balanços de energia. Em seu interior, a composição e a temperatura não variam significativamente ao longo do leito durante o transcurso da reação.

A Figura 16 ilustra o sistema de reação diferencial utilizado, que se diferencia dos demais pelo reator utilizado, o qual se encontra em um forno tubular com controle eletrônico de temperatura. Nitrogênio (N₂) é utilizado para pressurização do cilindro de carga (dotado de tubo pescador), (RM) relação molar previamente preparada, (FIC) controlador indicador de fluxo, (TI) indicador de temperatura, (TIC) controlador indicador de temperatura, (PI) indicador de pressão.

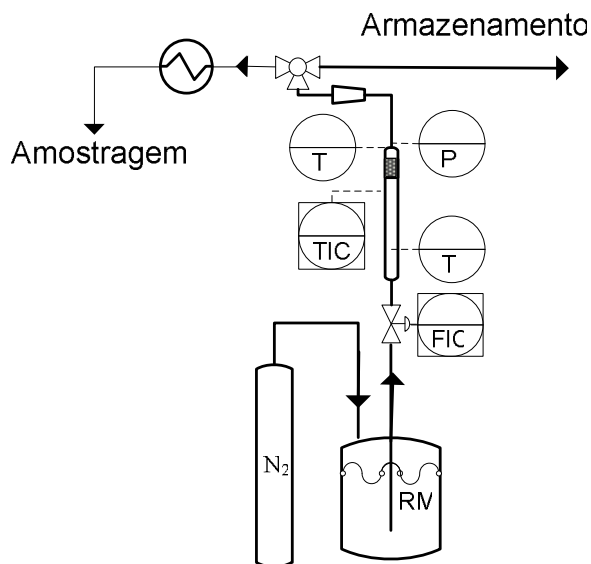


Figura 16. Diagrama para o sistema de síntese do DAE em reator diferencial em fluxo.

A composição da mistura dos reagentes para a alimentação é determinada pela relação molar álcool/C₅ (RM) previamente preparada. O fluxo da mistura dos reagentes é controlado por sistema eletrônico, determinando assim a velocidade espacial desejada. O volume do leito catalítico é de 5 mL, sendo o restante do volume do reator preenchido com material inerte (carbeto de silício) separado do leito catalítico por lã de vidro, garantindo a manutenção do empacotamento do leito catalítico. O reator é mantido no interior de um forno tubular com leito catalítico localizado na região isotérmica. As temperaturas de entrada e saída do reator foram monitoradas utilizando termopares do tipo “K” posicionados no leito catalítico. Uma válvula de contrapressão garante a manutenção da pressão no interior do reator e um sistema de resfriamento com gelo e sal é responsável pela adequada amostragem do efluente do reator.

A determinação da conversão dos reagentes em produtos é monitorada por cromatografia gasosa (GC-FID).

Para esse sistema foram avaliadas as velocidades espaciais de 200 e 300 h⁻¹ no intervalo de temperatura entre 50 e 90°C para as relações molares de 0,5, 1,0 e 1,5. Utilizando-se a equação de balanço molar para este tipo de reator obtém-se a taxa de consumo dos reagentes, que irá depender das vazões molares de entrada e saída do reator e da massa de catalisador que preenche o leito catalítico. A equação de balanço molar escrita em termos da conversão fornece a expressão (5)^{81, 82}.

$$-r_A = \frac{F_{A0} \cdot X_A}{W} \quad (5)$$

onde: r_A é a velocidade da reação medida pelo consumo do reagente A por unidade de tempo e por unidade de massa de catalisador

F_{A0} é a vazão molar de entrada do reagente A

X_A é o grau de conversão do reagente A

W é a massa de catalisador utilizada

A expressão (5) é utilizada nos cálculos subseqüentes para a determinação dos parâmetros cinéticos da reação de síntese do DAE.

3.1.5.1 Cálculo da ordem de reação utilizando o reator diferencial

A velocidade de reação química é uma quantidade intensiva e depende da temperatura e concentração. A dependência particular com a concentração seguida pela lei de velocidade precisa ser determinada a partir de observação experimental.

A aquisição de dados utilizando o método das velocidades iniciais e um reator diferencial é similar, no sentido de que a velocidade de reação é determinada para um número predeterminado de concentrações iniciais ou de alimentação dos reagentes. Um reator diferencial é geralmente utilizado para determinar a velocidade de reação como uma função da concentração ⁸¹.

Um reator do tipo diferencial é constituído de um volume pequeno de leito catalítico e alta velocidade espacial, caracterizando condições experimentais distantes do equilíbrio químico da reação, pois o tempo de residência dos reagentes no leito catalítico é pequeno ⁸².

Dessa forma, a metodologia de determinação das ordens parciais de reação para cada componente consiste no método de excesso em taxas iniciais de conversão em um reator diferencial.

Sendo a taxa de consumo de um reagente A dada por (6).

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} \quad (6)$$

onde: r_A é a velocidade de consumo do reagente A

C_A é a concentração do reagente A no tempo t

E seja a lei da velocidade dada pela equação (7).

$$-r_A = kC_A^\alpha \cdot C_B^\beta \quad (7)$$

onde: r_A é a velocidade de consumo do reagente A

k é a constante de velocidade para a reação a uma dada temperatura

C_A^α é a concentração do reagente A elevado na sua respectiva ordem

C_B^β é a concentração do reagente B elevado na sua respectiva ordem

Considerando-se o método de excesso onde a concentração de um dos reagentes é constante, teremos para o componente A:

$$-r_A' = k' C_A^\alpha \quad (8)$$

Tornando-se o logaritmo natural de (8), obtemos:

$$\ln(-r_A') = \ln k' + \alpha \ln C_A \quad (9)$$

O coeficiente angular da regressão linear da reta obtida em (9) fornece diretamente a ordem parcial de reação para o reagente em questão. Esse procedimento é realizado para ambos os reagentes em diferentes fluxos molares de entrada, definidos pela relação molar e velocidade espacial, na temperatura de 50°C.

3.1.5.2 Cálculo da energia de ativação utilizando o reator diferencial

A equação de Arrhenius (10) tem demonstrado ser válida para representar o comportamento da constante de velocidade com a temperatura para a maioria das reações químicas e em um amplo intervalo de temperaturas⁸¹.

$$k(T) = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (10)$$

onde: k é a constante de velocidade da reação a uma dada temperatura

A_0 é o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius

E_a é a energia de ativação da reação

R é a constante universal dos gases

T é a temperatura, K

Aplicando-se o logaritmo natural em (10), temos a equação (11)

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A_0 \quad (11)$$

Assim, determinando-se as constantes de velocidade nas temperaturas de 50, 60, 70, 80 e 90°C foi estimada a energia de ativação da reação através da equação (11), traçando-se o gráfico do logaritmo natural da constante de velocidade *versus* o inverso da temperatura, onde o coeficiente angular da reta representa $-E_a/R$.

3.1.6 Sistema em reator tubular isotérmico em fluxo

Em um reator tubular o calor liberado pela reação é removido assim que produzido ao longo do leito do catalisador, aproximando-se de um sistema isotérmico. Esse sistema de reação consiste de um reator tubular encamisado de 80 mL de volume interno, totalmente preenchido com catalisador, operando sob 8 bar de pressão e sistema de troca térmica por circulação de água a temperatura controlada.

A composição da mistura dos reagentes para a alimentação foi determinada pela relação molar álcool/C₅ desejada, sendo realizada a mistura nas proporções mássicas

correspondentes. O fluxo da mistura dos reagentes é controlado por sistema eletrônico, determinando assim a velocidade espacial desejada. A Figura 17 apresenta um diagrama esquemático do sistema proposto, onde nitrogênio (N_2) é utilizado para pressurização do cilindro de carga (dotado de tubo pescador), (RM) relação molar previamente preparada, (FIC) controlador indicador de fluxo, (TI) indicador de temperatura, (TIC) controlador indicador de temperatura, (PI) indicador de pressão.

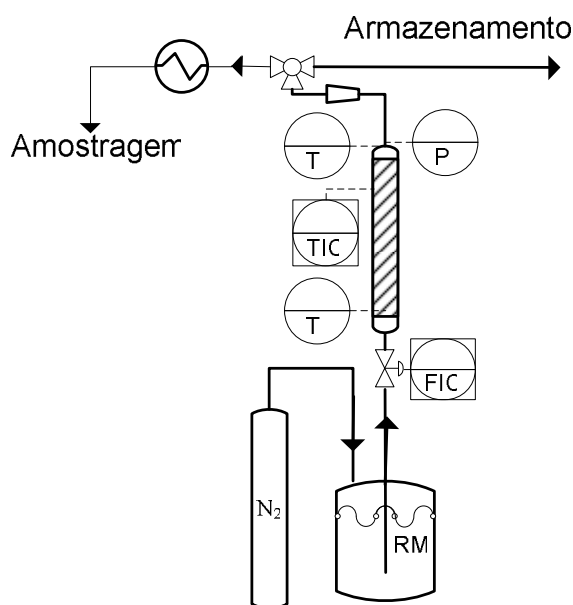


Figura 17. Diagrama para o sistema de síntese do DAE em reator isotérmico em fluxo.

A mistura reagente (carga de álcool isoamílico e hidrocarbonetos C_5) é alimentada na parte inferior do reator, sendo as temperaturas internas da entrada e saída do reator monitoradas através de termopares do tipo “K”. Essa carga é pré-aquecida por uma resistência elétrica envolvida na serpentina de alimentação, fazendo-se que a temperatura na entrada do reator seja igual a temperatura da saída do reator em função dos parâmetros definidos. Para que as temperaturas de saída e entrada do reator sejam próximas uma da outra é realizado o ajuste através de circulação de água nas paredes do reator. Dessa forma, é considerado que o reator seja isotérmico através da manutenção das temperaturas de entrada e saída.

O controle eletrônico da temperatura do banho de água conectado ao reator é realizado através de um termopar do tipo “K” disposto na parede externa do reator. Após ajustados os parâmetros de aquecimento da carga e do reator, aguarda-se o período correspondente a três ciclos de reação (obtidos pela velocidade espacial de cada ensaio) para observar a estabilidade das temperaturas de entrada e saída do reator, onde então se iniciam os procedimentos de amostragem.

O transcurso da reação é monitorado por cromatografia gasosa (GC-FID). Uma válvula de contrapressão garante a manutenção da pressão no interior do reator e um sistema de resfriamento com gelo e sal é responsável pela adequada amostragem do efluente do reator. Foram realizadas três amostragens para cada parâmetro avaliado e entre duas amostragens foi aguardado o período correspondente a um ciclo de carregamento do reator.

Para a avaliação do efeito da relação molar $C_5OH/i-C_5$ no processo de síntese do DAE, foram utilizadas as relações molares de 1,0, 1,2, 1,4 e 1,8, cujas velocidades espaciais variam de 1 a 12 h^{-1} , em temperaturas de 30 a 80°C .

3.1.6.1 Cálculo da constante de equilíbrio utilizando o reator tubular isotérmico

Originalmente, as constantes de equilíbrio foram calculadas em termos das concentrações, mas dificilmente representavam o equilíbrio real. Atualmente, as constantes de equilíbrio são determinadas pelas atividades dos componentes que se encontram em equilíbrio. Exceto em casos onde temos grande excesso de um dos componentes, onde o coeficiente de atividade pode ser aproximado da unidade, existe a necessidade da determinação correta dos coeficientes de atividade de cada componente presente na mistura ⁹.

Sendo a concentração de subprodutos advindos de reações secundárias menor que 2%, as mesmas foram negligenciadas ⁷. A constante de equilíbrio foi então calculada para as concentrações dos componentes em condições próximas do equilíbrio através da equação (1).

$$K_{eq} = \left(\frac{a_{DAE}}{a_A \cdot a_B} \right)_{eq} = \left(\frac{x_{DAE}}{x_A \cdot x_B} \right)_{eq} \cdot \left(\frac{\gamma_{DAE}}{\gamma_A \cdot \gamma_B} \right)_{eq} \quad (1)$$

onde: K_{eq} é a constante de equilíbrio da reação de síntese do DAE,

a é a atividade do componente subscrito, sendo A e B álcool isoamílico e olefinas C₅ reativas (2M1B e 2M2B), respectivamente,

x é a fração molar do componente subscrito, determinada por cromatografia gasosa com detector de ionização em chama (GC-FID),

γ é o coeficiente de atividade do componente subscrito.

3.1.6.1.1 Cálculo dos coeficientes de atividade pelo método UNIFAC

A determinação de valores reais de constante de equilíbrio para sistemas de componentes líquidos envolve a utilização dos coeficientes de atividade dos elementos nas condições do equilíbrio. A dependência da temperatura, pressão e composição em sistemas multicomponentes requer modelos termodinâmicos confiáveis que permitam o cálculo dessas propriedades de dados experimentais disponíveis.

O método UNIFAC (Universal Functional-Group Activity Coefficient), desenvolvido por Fredenslund *et al.*⁸³, foi escolhido como método de estimativa de coeficientes de atividades para dados. O método UNIFAC para a estimativa dos coeficientes de atividade trabalha no conceito de que uma mistura líquida pode ser considerada uma solução de unidades estruturais daquelas moléculas que formam a solução. Esse procedimento é conhecido como método das contribuições de grupo. Possui a vantagem de ser aplicável a um grande número de moléculas partindo de um número relativamente pequeno de unidades estruturais. As unidades estruturais no método de cálculo são denominadas subgrupos⁸⁴.

As propriedades de uma mistura podem ser representadas pela soma das contribuições individuais de cada um dos grupos que a compõem. O cálculo dos coeficientes de atividade por contribuição de grupos, geralmente expressa esta propriedade

como a soma de duas partes: uma parte combinatorial, devido essencialmente às diferenças de forma e tamanho entre as moléculas na mistura, a qual pode ser identificada como uma contribuição entálpica; e outra parte residual, devido às interações energéticas entre os grupos que compõem as moléculas, a qual pode ser identificada como uma contribuição entrópica. Esta contribuição é necessária, já que as não-idealidades da fase líquida devido aos efeitos de forma e tamanho não podem ser associadas às interações energéticas entre os grupos. A parte residual é composta pelas contribuições individuais de cada grupo presente na solução, menos a soma das contribuições individuais dos mesmos grupos no componente puro. Este termo constitui a chamada “solução por grupos”, onde as contribuições individuais de cada grupo são funções da concentração e da temperatura ⁵.

O método UNIFAC consiste de equações complexas, portanto não é um método de fácil aplicação, mesmo em uma situação simples. No entanto, ele é muito útil em misturas multicomponentes de substâncias variadas. Devido à complexidade das equações, usualmente os cálculos dos coeficientes UNIFAC são efetuados através de programas computacionais. Neste trabalho, o programa computacional utilizado foi desenvolvido por Choy e Reible ⁸⁵.

3.1.6.2 Determinação da entalpia de reação utilizando o reator tubular isotérmico

Em dada temperatura, a energia de Gibbs padrão e a constante de equilíbrio estão relacionadas. A equação de van't Hoff (2) fornece a relação entre a taxa de variação do logaritmo da constante de equilíbrio com a temperatura, sendo ΔH^o a entalpia-padrão de reação nesta mesma temperatura T . Observa-se que, quando a temperatura aumenta, K aumenta nas reações endotérmicas ($\Delta H^o > 0$) e diminui nas reações exotérmicas ($\Delta H^o < 0$).

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \quad (2)$$

onde: K é a constante de equilíbrio

T é a temperatura

ΔH^o é a entalpia-padrão da reação na temperatura T

R é a constante dos gases ideais

Sendo $dT/T^2 = -d(1/T)$, a equação (2) pode ser escrita sob a forma (12), mostrando que a variação de $\ln K$ com $1/T$ é linear se ΔH^0 for considerada independente da temperatura, o que é admissível para um curto intervalo de temperatura ⁸⁶.

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^0}{R} \quad (12)$$

As constantes de equilíbrio calculadas segundo o item 3.1.6.1, nas temperaturas de 55, 60, 65, 70 e 75°C foram utilizadas na determinação da entalpia da reação, estimada através do coeficiente angular da regressão linear gerada a partir da equação de van't Hoff.

3.1.7 Sistema de reação adiabático em fluxo

De forma a obter quantidade de produto suficiente para o estudo do processo de purificação e análises posteriores, um sistema reacional em escala semi-piloto em fluxo e de operação contínua foi proposto.

O reator de síntese de DAE deve se concentrar na máxima conversão termodinâmica. Para que este resultado seja obtido, a temperatura da reação deve ser mantida a mais baixa possível, consistente com a cinética da reação que, ao contrário, requer temperaturas mais elevadas para a obtenção de altas taxas de reação.

A síntese de outros éteres, como o TAME e TAEE pode ser realizada seguindo a linha de produção industrial onde são utilizados dois reatores acoplados, um isotérmico e um adiabático, a fim de obter maior conversão.

O sistema consiste de um reator de 1150 mL de volume interno, totalmente preenchido com catalisador, operando sob 8 bar de pressão e alimentado por um cilindro

contendo uma mistura pré-determinada dos reagentes álcool isoamílico e hidrocarbonetos C₅, sob pressão de 12 bar. A Figura 18 apresenta um diagrama esquemático do sistema proposto, onde nitrogênio (N₂) é utilizado para pressurização do cilindro de carga (dotado de tubo pescador), (RM) relação molar previamente preparada, (FIC) controlador indicador de fluxo, (TI) indicador de temperatura, (TIC) controlador indicador de temperatura, (PI) indicador de pressão.

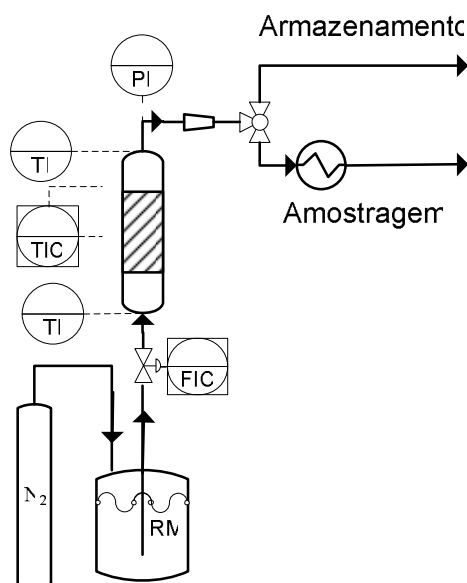


Figura 18. Diagrama para o sistema de síntese do DAE em reator adiabático em fluxo.

O reator é aquecido por resistência elétrica, e a carga é pré-aquecida por uma resistência elétrica envolvida na serpentina de alimentação. O controle da temperatura é realizado através de um controlador eletrônico e um termopar do tipo “K” disposto na parede externa do reator. O transcurso da reação é monitorado por cromatografia gasosa (GC-FID). Uma válvula de contra-pressão garante a manutenção da pressão no interior do reator e um sistema de resfriamento com gelo e sal é responsável pela adequada amostragem do efluente do reator.

Para este reator foi realizada uma varredura de temperatura de 30 a 70°C em velocidade espacial unitária, partindo-se da relação molar de maior conversão no reator isotérmico descrito anteriormente.

3.2 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DOS COMPONENTES

3.2.1 Análises qualitativas

A identificação dos subprodutos de reação fez uso de um cromatógrafo gasoso acoplado a detector seletivo de massas do tipo quadrupolo (GC-MS, modelo *Agilent*[®] 6890 plus com MS 5973N). Os diversos componentes das amostras analisadas foram devidamente separados através de coluna capilar de sílica fundida HP-1 (dimetilpolisiloxano, 100 m x 0,25 mm x 0,5 µm), inicialmente a 35°C durante 15 min, seguido aquecimento de 1,5°C/min até 70°C, permanecendo por 20 min nesta temperatura e nova taxa de aquecimento de 10°C/min até 250°C, na qual permanece por 23,66 min. A quantidade de amostra injetada no cromatógrafo foi de 0,5 µl para uma razão de split de 1:60. Utilizou-se hélio como gás de arraste, com alto grau de pureza, fornecido pela *White Martins*[®]

Tratando-se de um composto inédito, o DAE devidamente purificado foi analisado através de espectrometria de ressonância nuclear magnética de hidrogênio, com a finalidade de garantir a obtenção do produto desejado, utilizando como solvente de diluição clorofórmio deuterado (99,8% atom D, Acros Organics) em um equipamento *Varian*[®], modelo INOVA de 300 MHz.

3.2.2 Análises quantitativas

Para o acompanhamento dos processos de produção e purificação, quantificação de contaminantes identificados, cálculos de conversão e concentrações dos compostos em todos os procedimentos, foi utilizada a instrumentação em cromatografia gasosa acoplada a detector de ionização em chama (GC-FID, modelo *Varian*[®] 39 XL), equipado com coluna capilar CP-Sil PONA CB (dimetilpolisiloxano, 100 m x 0,25 mm x 0,25 µm). A quantidade de amostra injetada nesse cromatógrafo foi de 0,5 µl para uma razão de split de 1:60. Utilizou-se hélio como gás de arraste, com alto grau de pureza, fornecido pela *White Martins*[®]. A injeção das amostras foi realizada automaticamente, minimizando erros na introdução da amostra. Para uma boa resolução dos picos cromatográficos a coluna cromatográfica segue uma programação de aquecimento do forno de uma isoterma de 50°C durante 10 min, seguida por rampa de aquecimento de 5°C/min até atingir 75°C, iniciando nova rampa de aquecimento de 8°C/min até 250°C, permanecendo nessa temperatura até o término da análise de 40 min.

Os fatores de resposta foram calculados com relação ao fator de resposta do álcool isoamílico unitário, utilizando padrões de calibração preparados a partir das massas do álcool isoamílico P.A., do corte C₅ e do DAE purificado, com 98% de pureza. A equação (13) foi aplicada para a determinação dos fatores de resposta molares dos componentes desejados.

$$fr_{componente} = \frac{Área_{componente} \times mol_{álcool}}{mol_{componente} \times Área_{álcool}} \quad (13)$$

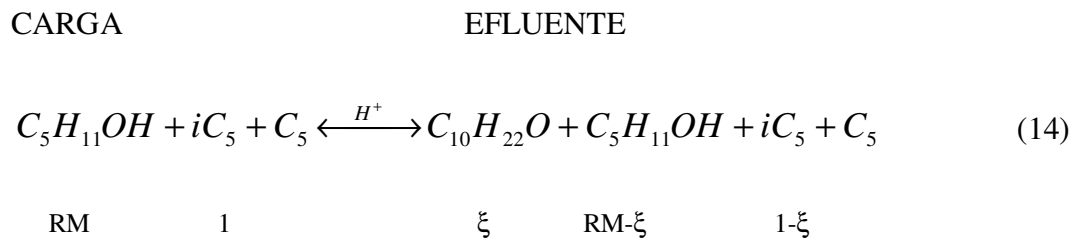
onde: $mol_{componente}$ e $mol_{álcool}$ correspondem ao número de mols do componente em questão (DAE ou C₅) e álcool isoamílico, respectivamente, adicionados no padrão preparado.

3.2.2.1 Cálculo da conversão dos reagentes

A conversão da reação é determinada em função do desaparecimento dos reagentes. Considerando que para cada mol de carga C₅ introduzido no sistema existe um

valor pré-estabelecido de mols de álcool isoamílico, definidos pela relação molar (RM), o número de mols de éter produzido corresponde ao avanço da reação (ξ), uma vez que os coeficientes estequiométricos são todos unitários. Para a estequiometria da reação de eterificação, o avanço da reação indica o número de mols do corte C₅ reagidos por mol de C₅ introduzido no sistema de reação. O avanço da reação (ξ) é determinado conhecendo-se a relação molar álcool/corte C₅ da carga e a relação molar álcool/éter no produto da reação. Esses valores são obtidos a partir das áreas cromatográficas dos sinais referentes ao álcool e éter, corrigidos por seus respectivos fatores de resposta, através da análise da carga e do efluente do reator.

Assim, o balanço estequiométrico da reação pode ser descrito pela equação (14), levando-se em consideração que a conversão não é totalmente completa, tendo-se o álcool isoamílico e as olefinas do corte C₅ no efluente do reator.



Sendo conhecidas as quantidades molares iniciais dos reagentes através da relação molar (RM) previamente descrita pela equação (3) e o fator de resposta molar para o DAE (f_r) definido por (13), teremos para a razão entre o número de mols de DAE e álcool isoamílico após a reação a relação (15), definida por:

$$\frac{n_{DAE}}{n_{C_5OH}} = \frac{\xi}{RM - \xi} = \frac{A_{DAE} / f_{r_{DAE}}}{A_{álcool}} \quad (15)$$

onde: n_{DAE} é o número de mols de DAE na saída do reator

n_{C_5OH} é o número de mols de álcool isoamílico na saída do reator

ξ é o grau de avanço da reação ou conversão (reação com coeficientes estequiométricos unitários)

RM é a relação molar, definida em (3)

A_{DAE} é a área do sinal cromatográfico referente ao DAE

$A_{álcool}$ é a área do sinal cromatográfico referente ao álcool isoamílico

fr_{DAE} é o fator de resposta molar obtido pela equação (13) para o DAE

Onde rearranjando obtemos (16)

$$\xi = \frac{RM}{1 + \left(\frac{A_{álcool}}{A_{DAE}} \times fr_{DAE} \right)} \quad (16)$$

3.3 SISTEMA DE PURIFICAÇÃO

O efluente dos sistemas de reação expostos contém os reagentes que não foram convertidos, o produto desejado e, ainda, os compostos do corte C₅ não reativos. Dessa forma, são necessários diversos estágios de destilação para a separação dos mesmos, para que o produto atinja uma pureza adequada para sua comercialização.

Esses efluentes são recolhidos para armazenamento e processados em colunas de destilação. Para tanto, foram utilizadas duas colunas recheadas com pérolas de vidro, denominadas C1 e C2, nas quais a alimentação se dá em fluxo controlado, através de controladores de fluxo líquido, na meia altura da coluna. Ao fundo de cada coluna é conectado um refeedor, onde o nível de líquido é mantido constante e sua temperatura controlada por um sistema eletrônico e, ao topo, um sistema de condensação dos vapores separados na coluna de destilação. Para que as colunas de destilação operem de forma contínua, é importante que não haja acúmulo de produtos no topo e fundo da mesma. Esses são simultaneamente recolhidos em recipientes fechados. O sistema completo de destilações pode ser compreendido facilmente pelos esquemas das Figuras 19 e 20.

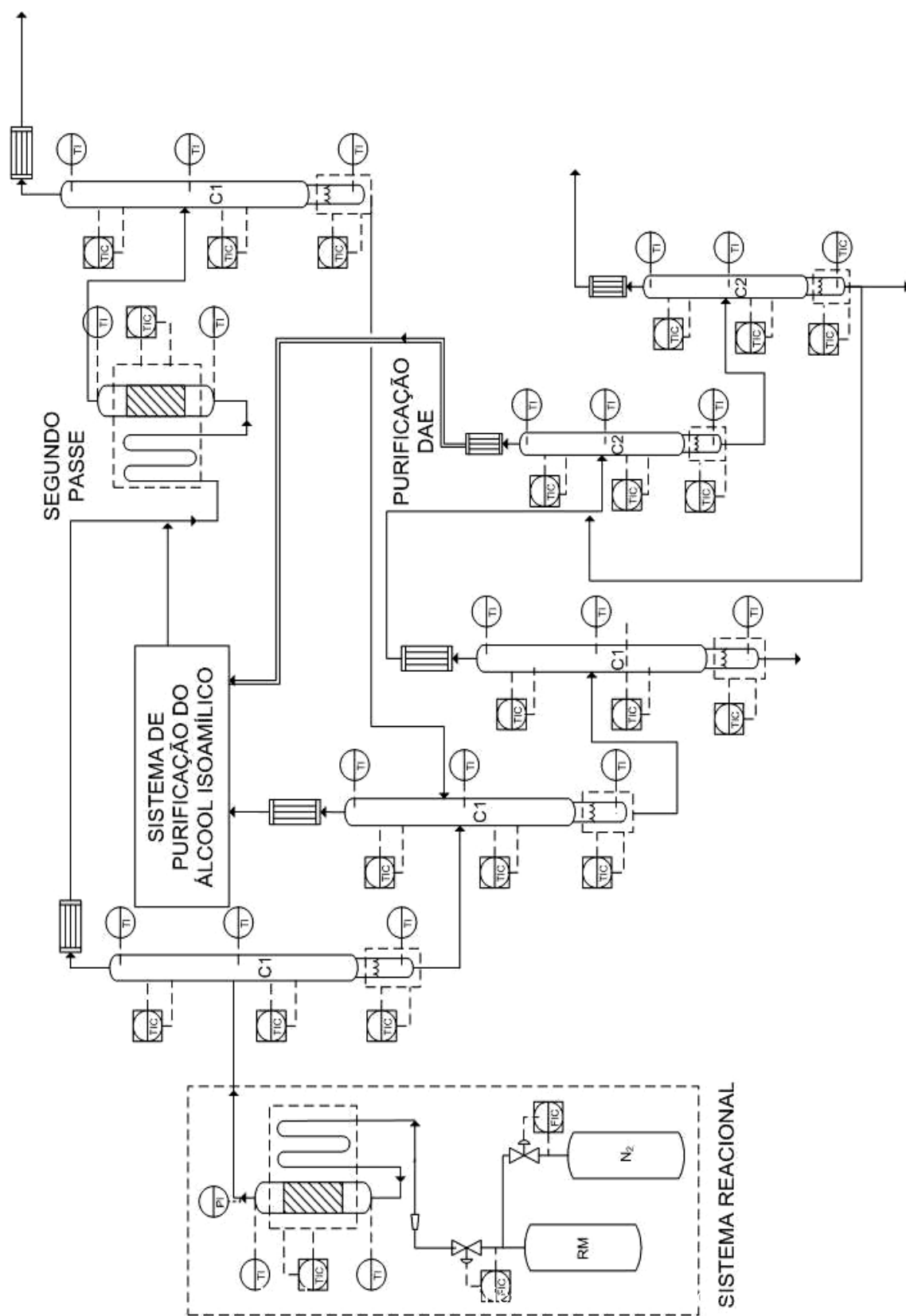


Figura 19. Fluxo global do sistema de purificação do efluente dos reatores. (FIC) controladores indicadores de fluxo; (TI) indicadores de temperatura; (TIC) controladores indicadores de temperatura; (PI) indicadores de pressão.

A coluna C1 é construída em aço inox, com 2,5 m de altura e 3 cm de diâmetro interno. É envolvida por duas resistências de 250 W (110 V), as quais proporcionam o controle das temperaturas no topo e no meio da coluna. Já a coluna C2 é construída em tubo de vidro, com 1,0 m de altura e 5 cm de diâmetro interno. Também é envolvida por duas resistências de 250 W (110 V), as quais proporcionam o controle das temperaturas no topo e no meio da coluna.

O sistema global, visualizado na Figura 19 pode ser dividido em três estágios, sendo o primeiro realizado pela coluna C1, para um fracionamento primário do efluente do reator, encaminhando frações ricas em DAE e álcool isoamílico para seus respectivos sistemas de purificação, correspondendo aos outros dois estágios de purificação.

Na primeira coluna são eliminados os compostos leves no topo (hidrocarbonetos inertes na reação, juntamente com uma pequena fração de álcool isoamílico) e no fundo da coluna obtêm-se, essencialmente, DAE e o restante do álcool isoamílico que não reagiu. A corrente de topo pode ser reprocessada, representando o segundo passe de reação do corte C₅, a fim de esgotá-lo ao máximo, elevando o rendimento. Já a corrente de fundo é processada em outros dois estágios de destilação, separando-se álcool isoamílico e DAE.

Porém, tanto o álcool isoamílico quanto o DAE não possuem pureza adequada para repasse no sistema e comercialização, respectivamente, sendo purificados em outros dois sistemas distintos, cada sistema com outros dois passes em coluna de destilação. Como se pode observar na Figura 20, o álcool recuperado também pode ser novamente processado no sistema de reação.

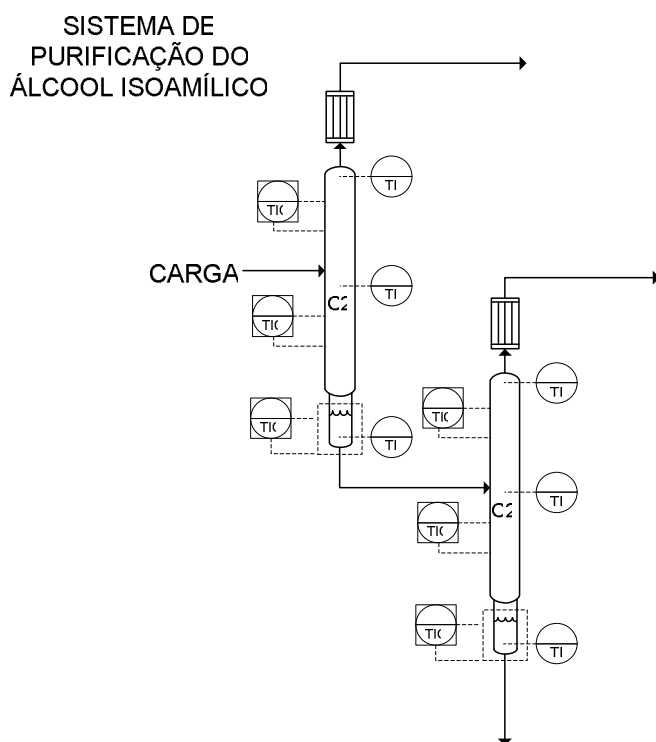


Figura 20. Sistema de purificação do álcool isoamílico. (TI) indicadores de temperatura; (TIC) controladores indicadores de temperatura.

3.4 DETERMINAÇÃO DO DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

Para um conhecimento mais aprofundado do sistema de purificação do DAE é necessário observar o número correto de estágios teóricos de equilíbrio necessários para atingir a pureza desejada. Observando experimentalmente a dificuldade na separação final de DAE e álcool isoamílico, foi construído o diagrama de equilíbrio líquido-vapor para a mistura sob diversas frações molares dos componentes.

A Figura 21 traz a instrumentação utilizada para a determinação do diagrama de equilíbrio líquido-vapor.

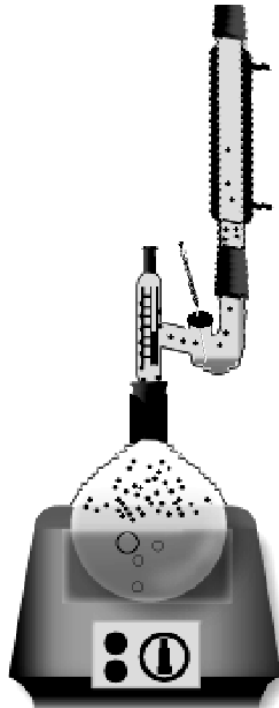


Figura 21. Sistema utilizado para a determinação do diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário DAE/álcool isoamílico.

Na construção do diagrama isobárico de equilíbrio líquido-vapor DAE/álcool isoamílico foram utilizados DAE produzido em laboratório com pureza de 98,0%, determinada por GC-FID, e álcool isoamílico P.A., com 98,5% de pureza. Foram preparadas misturas DAE/álcool isoamílico com composições molares conhecidas de 5 a 95% de álcool isoamílico, pré-definindo as composições da fase líquida. O sistema experimental de destilação isobárica com refluxo total ilustrado na Figura 21 consiste de uma manta de aquecimento, um balão de destilação contendo a solução binária, um sensor de temperatura do tipo PT-100 para aquisição contínua localizado na fase vapor do balão na altura da ligação com o condensador, um sistema para amostragem do vapor condensado em equilíbrio e um condensador para tanto. O sistema é aberto para o meio externo, estando em equilíbrio com a pressão atmosférica que foi determinada em barômetro de mercúrio.

Dessa forma, temos um sistema isobárico com refluxo total onde o líquido é aquecido até que a temperatura da fase vapor permaneça estável. A composição da fase vapor em equilíbrio com o líquido em ebulição é determinada através da amostragem do vapor condensado, sendo analisada por GC-FID.

O mesmo diagrama de equilíbrio líquido-vapor para o sistema binário álcool isoamílico/DAE foi simulado em parceria com o professor Rafael de P. Soares, da Escola de Engenharia, DEQ/UFRGS. Para tanto, foi utilizada a equação cúbica de estado com parâmetros específicos atribuídos segundo Peng-Robinson ⁸⁷.

Equações cúbicas de estado são extensivamente utilizadas em engenharia para computação de fases em equilíbrio e propriedades termodinâmicas de misturas simples. A maioria das equações cúbicas de estado disponíveis atualmente são casos especiais de uma equação cúbica genérica que depende das propriedades críticas e fator acêntrico de cada substância ⁸⁷.

As propriedades críticas e o fator acêntrico de ambos os compostos da mistura binária foram estimados através da temperatura de ebulição e métodos de contribuição de grupos atômicos. Para a temperatura crítica T_C , foi utilizada a soma das contribuições aditivas de Eduljee, que fornece aproximações com um erro médio de 1,0%, representada por $\sum \Delta_T$, e aplicada na fórmula (17) ⁸⁸.

$$T_C = \frac{T_b}{(\sum \Delta_T / 100)} \quad (17)$$

onde T_b é a temperatura padrão de ebulição,

$\sum \Delta_T$ soma das contribuições aditivas de Eduljee

A pressão crítica P_C dos compostos foi estimada pela soma das contribuições aditivas de Eduljee para pressões $\sum \Delta_p$, essa soma é utilizada na equação (18), com erro médio em aproximações de 3,7% ⁸⁸.

$$P_c = \frac{10^4 \cdot M}{(\sum \Delta_p)^2} \quad (18)$$

onde M é a massa molecular do composto

$\sum \Delta_p$ é a soma das contribuições aditivas de Eduljee

O fator acêntrico ω , pode ser estimado, com desvio da ordem de 5%, por⁸⁸

$$\omega = \frac{3}{7} \left[\frac{\log P_c}{\left(\frac{T_c}{T_b} \right) - 1} \right] - 1 \quad (19)$$

onde P_c é a pressão crítica,

T_c é a temperatura crítica,

T_b é a temperatura padrão de ebulição,

Quando tratamos de misturas, as expressões para os termos de atração a e co-volume b devem ser computados como uma função dos valores para as substâncias puras através de regras de misturas. Na Regra Universal de Mistura (UMR)⁸⁹ os parâmetros de Peng–Robinson foram acoplados à metodologia UNIFAC, descrita previamente em 3.1.6.1.1. A UMR mostrou resultados satisfatórios para o cálculo do equilíbrio líquido-vapor em sistemas de alcanos assimétricos, sendo esse o método utilizado para a previsão do diagrama de equilíbrio líquido-vapor do sistema álcool isoamílico/DAE⁸⁷.

3.5 VISCOSIDADE CINEMÁTICA

Para a avaliação preliminar do efeito da aditivação do DAE no biodiesel comercial, descrita nesta seção e na seção 3.3.6, utilizou-se o biodiesel de soja proveniente do Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR). As especificações do biodiesel foram reportadas através de certificados de ensaios, obtidos dos fornecedores, cujos resultados são apresentados na Tabela IV.

Tabela IV. Características do biodiesel de soja (ésteres etílicos de óleo de soja) segundo o certificado de análise fornecido pelo Instituto de Tecnologia do Paraná (TECPAR).

Ensaio	Resultado	Procedimento
Aspecto	Límpido e isento de impurezas	-
Contaminação total (mg/kg)	18	EM 12662
Corrosividade ao cobre (3h a 50°C)	1b	ASTM D 130
Estabilidade à oxidação a 110°C (h)	0,5	EM 14112
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,634	ASTM D664
Índice de iodo (g I ₂ /100g)	120	EM 14111
Massa específica a 20°C (kg/m ³)	878,5	ASTM D 1298
Número de cetano	51	ASTM D 613
Resíduo de carbono (% massa)	0,08	ASTM D 4530
Ponto de entupimento de filtro a frio (°C)	-8	ASTM D 6371
Ponto de fulgor (°C)	135,5	ASTM D 93
Destilação, 90%vol. recuperado (°C)	322	ASTM D 1160
Teor de água e sedimentos (% vol.)	<0,05	ASTM D 2709
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s = cSt)	4,712	ASTM D 445
Teor de cálcio + magnésio (mg/kg)	Não detectado (<1,0)	EN 14538
Teor de sódio + potássio (mg/kg)	Não detectado (<2,0)	EN 14108
Teor de fósforo (mg/kg)	Não detectado (<2,0)	ASTM D 495
Entalpia de combustão (MJ/kg)	40,9	ASTM D240

Uma propriedade dos combustíveis importante para o bom funcionamento do sistema de injeção de motores ciclo diesel é a viscosidade, que deve situar-se na faixa de 2,5 a 5,5 cSt para o diesel combustível. Através de ensaios de viscosidade do DAE puro e formulações com biodiesel pode-se ter uma idéia preliminar da viabilidade técnica de sua utilização. A correção da viscosidade do biodiesel é um parâmetro importante a ser avaliado, sendo uma das principais atribuições das formulações do DAE com biodiesel, na tentativa de utilizar-se um combustível com o mínimo de contribuições petroquímicas ¹¹.

A utilização dos viscosímetros cinemáticos baseia-se na observação do tempo gasto para um líquido fluir, sob a influência da gravidade, através de um capilar de diâmetro e comprimento especificados escoando de um reservatório superior de volume definido para um segundo reservatório inferior. A viscosidade cinemática foi determinada a partir de um viscosímetro de vidro do tipo Cannon-Fenske (*SCHOTT*[®]) número 50, para líquidos newtonianos entre 0,8 e 3,2 mm²/s (cSt), e constante *k* igual a 0,00423 mm²/s² (ASTM D-445) ⁹⁰.

Os ensaios de viscosidade foram efetuados, para o DAE e formulações DAE/biodiesel na faixa de 10 a 30% massa de DAE em biodiesel, a fim de obter-se viscosidade adequada para a aplicação da formulação em motor ciclo diesel. A temperatura foi mantida a 40°C durante toda a análise através de imersão do capilar em um banho de água com temperatura controlada eletronicamente.

3.6 ENTALPIA DE COMBUSTÃO

O calor de combustão a volume constante (ΔU) de uma substância pode ser determinado observando a elevação de temperatura ocorrida quando, em condições adiabáticas, essa substância sofre combustão completa em um recipiente a volume constante. Para medir o calor transferido pela elevação da temperatura, considera-se que a reação seja completa, sendo necessário que ela ocorra rapidamente. A utilização de uma bomba de combustão resistente garante que o oxigênio possa ser admitido em alta pressão (30 bar). A capacidade térmica do calorímetro deve ser suficientemente grande para que a

variação de temperatura seja de apenas 2 ou 3 graus, com que se obtém virtualmente uma medida isotérmica.

O equipamento utilizado consiste em um sistema calorimétrico similar ao descrito na norma ASTM D-240⁹¹, representado na Figura 22. O calorímetro (A) é acompanhado por agitador mecânico (B) que é conectado a uma fonte (C) que faz a ignição da pastilha no interior da bomba calorimétrica (D). Para a medida da temperatura utiliza-se um termômetro diferencial (E) e como suporte e isolamento térmico temos o elemento representado por (F).

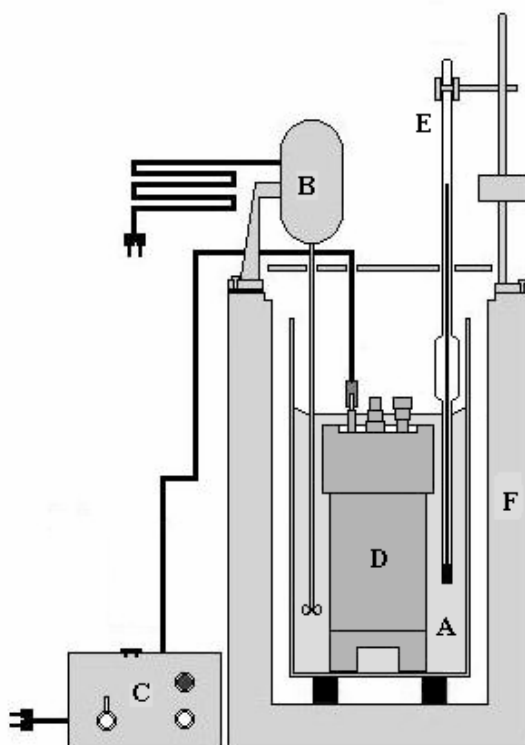


Figura 22. Sistema para a determinação do calor de combustão.

A reação é iniciada pelo aquecimento ao rubro de um resistor elétrico que se encontra em contato com a amostra. O calor liberado pela combustão é transferido para uma massa de água conhecida, onde um termômetro diferencial de precisão é responsável

pela medição da elevação da temperatura da mesma. Para que o calor se distribua de forma homogênea na massa de água utiliza-se agitação mecânica.

A capacidade térmica do sistema a volume constante, C_V , é calculada por:

$$C_V = M_{H_2O} \cdot c_{H_2O} + C_0 \quad (20)$$

onde: M_{H_2O} é a massa de água adicionada ao sistema calorimétrico

c_{H_2O} é o calor específico da água

C_0 é a capacidade térmica do conjunto calorimétrico

Determinando-se graficamente a elevação da temperatura na massa de água advinda da combustão, tem-se ΔT , com o qual verifica-se a variação da energia interna por:

$$\Delta U_{T1} = - C_V \cdot \Delta T \quad (21)$$

Conhecendo-se a massa de combustível adicionada ao calorímetro, bem como a sua massa molar, obtém-se a variação da energia interna molar, $\overline{\Delta U}_{T1}$.

Considerando-se a reação de combustão completa e o comportamento dos gases ideal, determina-se a variação da entalpia molar de reação na temperatura de análise, $\overline{\Delta H}_{T1}$,

$$\overline{\Delta H}_{T1} = \overline{\Delta U}_{T1} + \Delta n_g \cdot R \cdot T_1 \quad (22)$$

onde: Δn_g é a variação do número de mols gasosos na reação de combustão

R é a constante dos gases ideais

Uma vez obtido o valor de $\overline{\Delta H}_{T1}$ aplica-se a equação de Kirchhoff integrada [H], conhecendo-se os valores das capacidades térmicas a pressão constante (C_p) das espécies

envolvidas na reação de combustão, e obtém-se o valor da entalpia molar na temperatura padrão ($T_2 = 298\text{K}$)

$$\overline{\Delta H_{T_2}} = \Delta C_p \cdot (T_2 - T_1) + \overline{\Delta H_{T_1}} \quad (23)$$

onde: $\Delta C_p = \sum_i \nu_i \overline{C_{p_i}}(\text{produtos}) - \sum_i \nu_i \overline{C_{p_i}}(\text{reagentes})$

A entalpia molar a uma mesma temperatura permite comparar o valor obtido experimentalmente com aqueles obtidos da literatura para outros compostos, fornecendo uma visualização rápida acerca da energia armazenada no combustível.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como mencionado anteriormente, o DAE é produto da síntese do álcool isoamílico (proveniente do óleo fúsel) e de um corte C₅ petroquímico, o qual acaba por ser adicionado à gasolina por não ter outra utilidade comercial. Utilizando-se parcialmente uma infraestrutura já construída para trabalhos anteriores similares, com patente de produção registrada ⁹² para a síntese dos éteres terciários ETBE ⁵ e TAEE ²⁷, este trabalho ampliou o escopo de sua gama de produtos para um éter de elevado peso molecular.

4.1. SISTEMAS DE REAÇÃO

Resinas de troca iônica ácidas e básicas mostraram ser ativas e adequadas para este tipo de síntese de éteres via álcool e olefina, a qual é caracterizada por um mecanismo iônico ⁴¹.

A reação de síntese do DAE, que pode ser observada novamente na Figura 23, segue a linha de mecanismo reacional já conhecida entre alcoóis e olefinas, ocorrendo primeiramente a protonação das olefinas (2M1B e 2M2B) com formação de um mesmo carbocátion terciário. Esse carbocátion é atacado pelo sítio básico do álcool isoamílico e o éter é formado ¹.

Em concordância com os parâmetros de síntese de éter por esta via, temos uma reação exotérmica e em equilíbrio, fatores que dificultam a alta conversão em um modelo único de sistema reacional. Para tanto, diversos sistemas foram avaliados a fim de obter-se uma condição de alta conversão para a reação proposta.

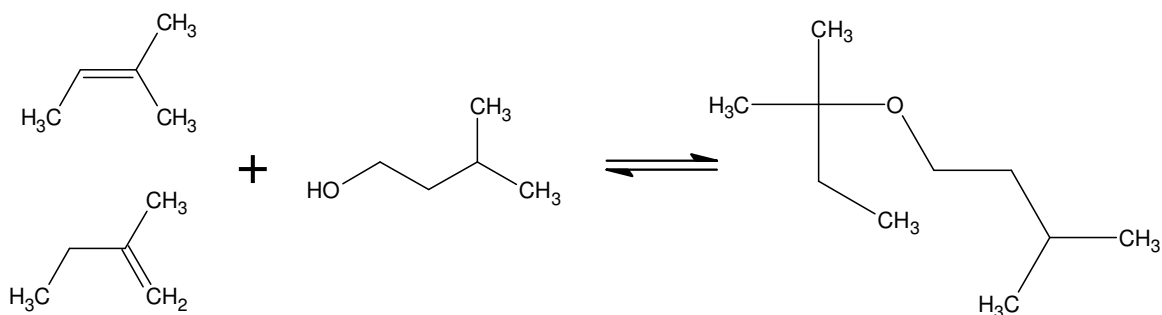


Figura 23. Reação de síntese do DAE a partir das olefinas reativas do corte C₅ (2M1B e 2M2B) e álcool isoamílico em catálise ácida.

Quatro sistemas de reação foram utilizados para a obtenção de informações relevantes acerca das condições cinéticas e de equilíbrio da reação de síntese do DAE. A seguir, estes sistemas serão discutidos para conduzir aos objetivos deste trabalho.

Os dois princípios básicos implicados na escolha das condições para efetuar uma reação são a termodinâmica, na observação do equilíbrio químico e da cinética química. A rigor, toda a reação química é reversível independentemente da rapidez com que uma reação possa dar-se, ela não pode prosseguir para além do ponto de equilíbrio químico na mistura de reação à temperatura e pressão na ocasião. Deste modo, sob quaisquer condições escolhidas, o princípio do equilíbrio químico, através da constante de equilíbrio, determina até que ponto é possível que uma reação progrida, uma vez que se forneça tempo suficiente para o alcance do equilíbrio. Por outro lado, o princípio da cinética química determina a que velocidade a reação prosseguirá no sentido desta extensão máxima⁹³.

4.1.1 Sistema com reator em batelada

Reatores em batelada são utilizados principalmente para determinar parâmetros cinéticos de reações homogêneas. Esta determinação é usualmente realizada medindo-se a concentração como uma função do tempo.

Aiouache e Got, utilizaram um reator do tipo cesta para a determinação de parâmetros cinéticos na reação de síntese do TAAE. Nos reatores tipo cesta as partículas do catalisador estão contidas em dispositivos incorporados ao próprio agitador e se movem com o mesmo ³⁷. Existem diversos desenhos, porém todos eles são similares quanto ao comportamento dos fluxos ⁸². Mao, *et al.*, utilizaram um reator em batelada com sistema de agitação de pás para a determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos da síntese do TAME ⁹.

Assim, observando alguns trabalhos da literatura, um primeiro sistema em batelada foi proposto para a observação da ocorrência da reação de formação do DAE e prospecção de parâmetros cinéticos. Dessa forma, um sistema de reação em batelada utilizando agitação magnética foi construído, porém não foi obtido produto. A agitação magnética foi então considerada ineficiente para o sistema proposto, especialmente por se tratar de uma massa relativamente grande de catalisador, sendo difícil atingir condições homogêneas de transferência de calor e massa. Outro sistema de agitação considerado foi o de agitação mecânica, porém devido às dimensões do reator e às condições de operação sob pressão dificultavam a construção do mesmo. O último recurso para utilização do sistema em batelada foi de agitação ultrassônica. A partir desse sistema foram obtidas baixas conversões, mesmo após longos períodos de reação.

A observação da formação de DAE impulsionou o estudo de sua reação de síntese, sendo realizados ensaios com variação das condições operacionais, tais como relação molar e temperatura. O gráfico da Figura 24 traz apenas os resultados obtidos para a temperatura de 50 °C, sendo que também foram avaliadas as temperaturas de 40 e 60 °C, porém as mesmas ofereceram resultados similares.

Esperava-se que amostragens consecutivas no transcorrer do tempo fornecessem dados coerentes acerca da cinética de reação e, em um tempo suficientemente longo, dados de equilíbrio químico. Porém, como pode ser observado no gráfico da Figura 24, os resultados de conversão em função da relação molar para a temperatura de 50 °C não seguiram uma tendência consistente para as taxas iniciais de reação, além de ser necessário um tempo elevado para se atingir as concentrações de equilíbrio.

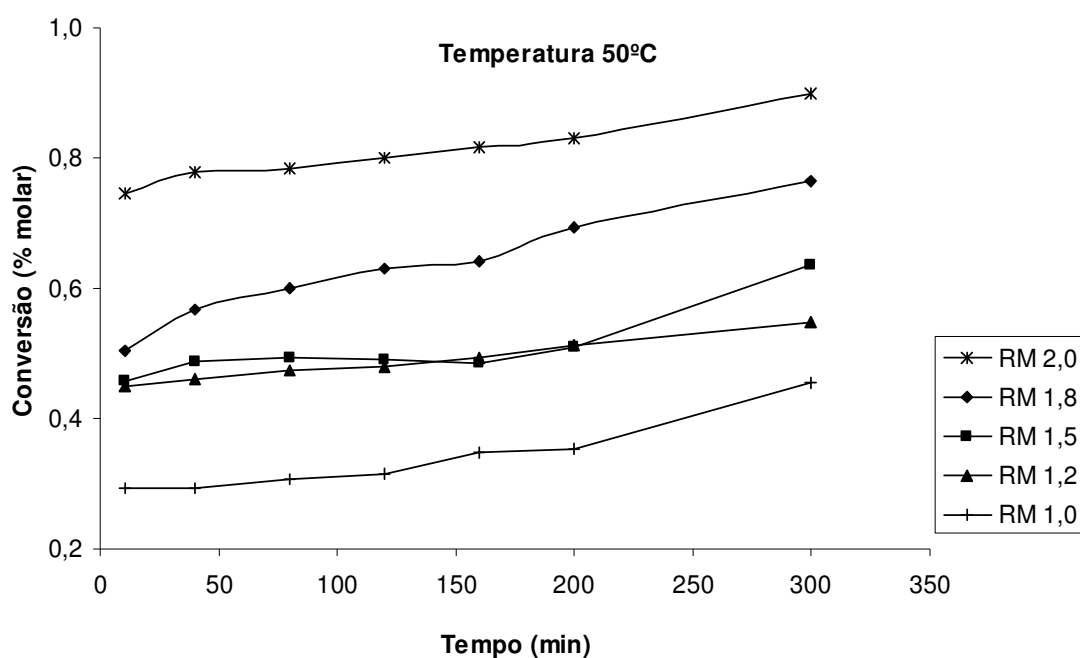


Figura 24. Gráfico da conversão (% molar) pelo tempo (min) para diversas relações molares utilizadas na síntese do DAE em um reator em batelada para a temperatura de 50°C.

Esses resultados também apresentaram elevada dispersão, reduzindo a confiabilidade dos mesmos. Além disso, os baixos valores de conversão deixam claro que esse sistema não propicia condições de agitação suficientes para garantir que a velocidade de reação dependa apenas de fatores químicos para avaliar inicialmente os compostos formados durante a reação, sendo observada uma forte limitação difusional do sistema.

A reação sobre uma superfície catalítica envolve uma série de eventos dos quais, alguns deles podem corresponder a etapa mais lenta e, portanto, constituir etapas controladoras da velocidade de reação. A seqüência desses eventos pode ser a seguinte: a) difusão dos reagentes até a superfície (transporte de massa interfase); b) difusão dos reagentes para dentro dos poros (transporte de massa intrafase); c) adsorção dos reagentes sobre a superfície; d) reação química na superfície; e) dessorção dos produtos; f) difusão dos produtos para fora dos poros; g) difusão dos produtos para dentro da corrente do fluido. Na maioria das reações catalíticas heterogêneas é difícil desacoplar os efeitos de

transporte de massa com a reação química, obtendo-se regimes de reação controlados por um ou mais dos eventos citados. A velocidade de difusão depende de um número de fatores, como: diâmetro do poro, pressão, presença de outras substâncias e velocidade com a qual outros gases entram e saem dos poros⁹⁵.

A resistência difusiva, especialmente nos macroporos do catalisador, pode tornar-se um importante parâmetro nas taxas de reação observadas. A resistência à difusão pode ser um fator significativo na taxa de eterificação quando o tamanho de partícula do catalisador não é suficientemente pequeno³⁹.

Neste caso, podemos destacar a falta de turbulência do líquido no interior do reator como parâmetro chave para a limitação da velocidade de reação. Em um sistema heterogêneo, onde os reagentes fluem através da resina catalítica e o fluxo de líquido na superfície do catalisador facilita a transferência de matéria através do mesmo, deve haver um sistema de agitação eficiente para promover a renovação do líquido na superfície do catalisador. Sendo o sistema de agitação deficiente, esse acaba por se tornar praticamente estático, reduzindo a conversão dos reagentes por não alcançarem o sítio catalítico.

Assim, seria necessário um sistema que elevasse a dispersão das partículas de catalisador sólido no interior do reator, promovendo um contato mais íntimo entre os reagentes líquidos e o catalisador sólido. Comparativamente a agitação magnética, a agitação ultrassônica foi mais adequada, porém não atingiu os objetivos pretendidos, sendo necessária a utilização de outros sistemas, tais como sistemas em fluxo.

Sistemas em fluxo caracterizam-se por uma alta turbulência, especialmente quando se utilizam vazões elevadas, propondo-se a resolver problemas de agitação. Dependendo do tamanho do leito catalítico podem-se ter diferentes perfis de adsorção no interior do reator^{81, 82}.

4.1.2 Sistema com reator diferencial em fluxo

O estudo cinético inicia-se avaliando uma única temperatura, na qual se determinam as constantes cinéticas da reação, ou seja, as ordens parciais de reação referentes a cada um dos reagentes. Dá-se continuidade ao estudo com a repetição do experimento em diferentes temperaturas, devendo-se finalmente ajustar as velocidades obtidas para as diferentes temperaturas na equação de Arrhenius, determinando-se assim a energia de ativação da reação ⁸¹.

Sistemas em fluxo são amplamente utilizados na determinação dos parâmetros cinéticos de reações. Os mais comuns são o reator do tipo CSTR e o reator diferencial. O reator diferencial é de construção relativamente mais simples e barata que o primeiro sendo, portanto, o reator selecionado para esta etapa ^{39, 81, 82}.

O reator diferencial possui apenas 1 mL de leito catalítico, respeitando o critério para um reator diferencial, onde a conversão é extremamente baixa (menor que 10%), assim como a variação da concentração dos reagentes através do leito. Dessa forma a velocidade de reação é considerada uniforme através do leito ⁸². A utilização de um reator diferencial é realizada para obtenção de dados experimentais com o mínimo de influência advinda das limitações do equilíbrio da reação ³⁹.

4.1.2.1 Determinação da ordem de reação utilizando o reator diferencial

A partir das considerações feitas acerca do sistema reacional diferencial e utilizando-se o método do excesso de um dos reagentes para a determinação de sua ordem parcial, foram verificadas as ordens de reação parciais para cada um dos reagentes a partir da equação (9) da seção 3.1.5.1. Destaca-se que o sistema é heterogêneo e diversos processos estão envolvidos no mecanismo de reação, como descrito anteriormente.

Na Figura 25, é apresentado o gráfico que relaciona o logaritmo natural da velocidade de consumo dos reagentes com o logaritmo natural da concentração dos mesmos, expondo a determinação da ordem parcial do álcool isoamílico para reação de síntese do DAE.

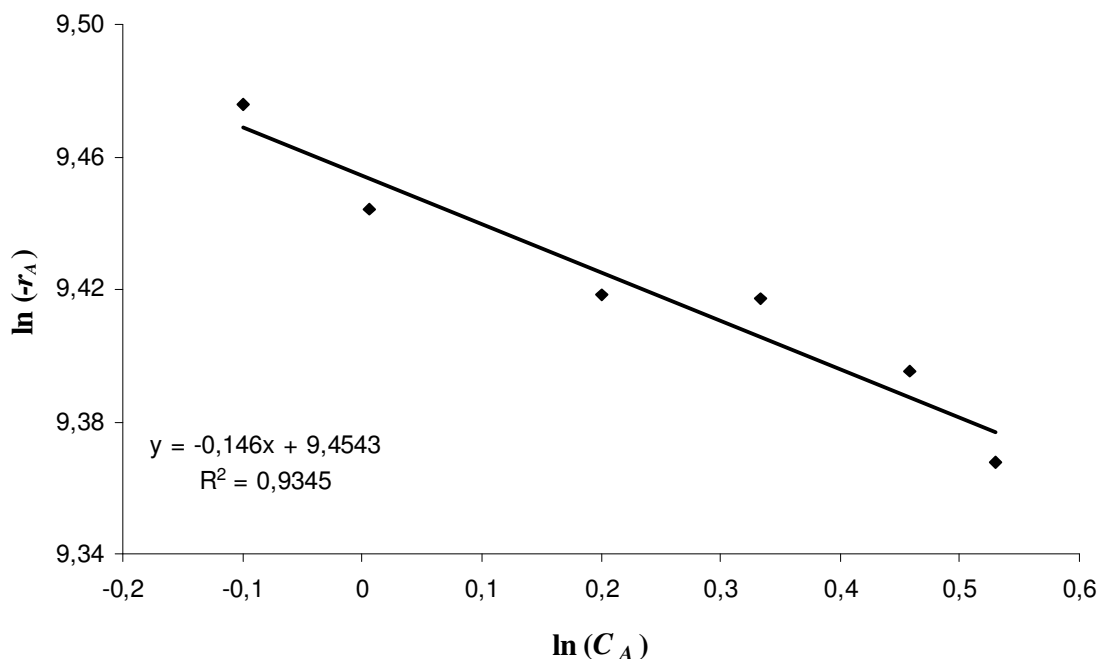


Figura 25. Determinação da ordem parcial de velocidade para o álcool isoamílico.

Através da regressão linear obtida pelo gráfico da Figura 26 pode ser observado o efeito praticamente nulo do álcool isoamílico na velocidade de formação do DAE devido ao baixo valor do coeficiente angular da curva.

Para a eterificação de olefinas C_5 com etanol e metanol, a reação é de ordem zero com relação aos alcoóis³⁴, concordando com os resultados obtidos. O mecanismo mais aceito é de que o álcool (etanol ou metanol) é adsorvido preferencialmente na resina catalítica e os isoamilenos migram através de uma camada de líquido formada pelo álcool em direção ao catalisador até atingir o sítio ácido^{34,96}. A afinidade da resina catalítica pelo álcool é explicada pela maior polaridade do mesmo, diminuindo a velocidade de eterificação em maiores concentrações de álcool⁹⁷.

O gráfico da Figura 26 relaciona o logaritmo natural da velocidade de consumo das olefinas reativas com o logaritmo natural da concentração das mesmas, explicitando a determinação da ordem parcial com relação às isolefinas para reação de síntese do DAE.

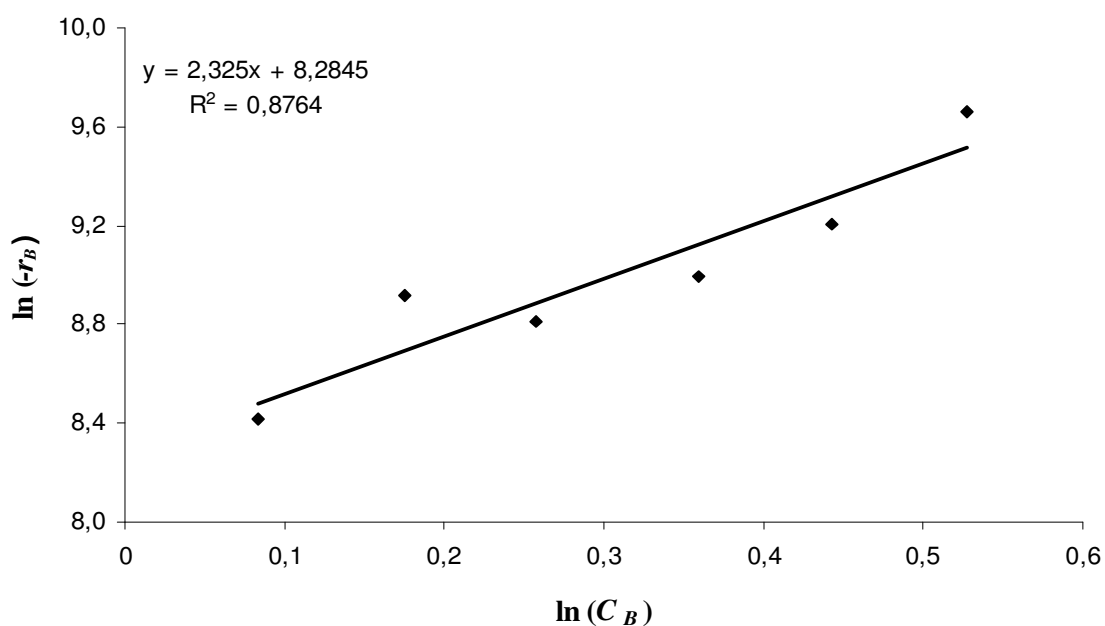


Figura 26. Determinação da ordem parcial média de velocidade para as olefinas reativas (2M1B e 2M2B).

A ordem de parcial de reação obtida para as olefinas reativas é da ordem de 2, caracterizando uma forte influência na concentração dessas olefinas na velocidade da reação. É esperado que a elevação da quantidade molar de 2M1B e 2M2B cause um aumento significativo na velocidade da reação.

Esse resultado diverge em certo grau com o observado na literatura, onde, para a eterificação de olefinas C_5 com etanol e metanol, a reação é de ordem unitária para as olefinas C_5 ³⁴.

Na determinação da ordem parcial de velocidade para as olefinas através do método de excesso tem-se quantidade elevada de álcool isoamílico no sistema, provocando uma dependência com relação ao reagente limitante, as olefinas.

Sendo a molécula do álcool isoamílico mais ramificada e menos polar, quando comparada com os alcoóis divulgados na literatura para eterificação com isoamilenos, etanol e metanol, é coerente julgar que a difusão dos isoamilenos por uma camada de líquido formada por álcool isoamílico será dificultada. Os isoamilenos apresentam baixa

polaridade, tendo interações intermoleculares levemente mais pronunciadas com álcool isoamílico que com alcoóis mais polares de menor cadeia.

Além disso, a densidade de ligações de hidrogênio no álcool isoamílico por volume de líquido é levemente menor, devido ao maior comprimento de cadeia, sendo também as ramificações do álcool isoamílico responsáveis por um maior espaço entre suas moléculas. Esses fatores podem contribuir para dificultar a difusão dos isoamilenos na camada de líquido formada pelo álcool isoamílico.

Dessa forma, para a síntese do DAE, os resultados obtidos sugerem que a adsorção dos isoamilenos à resina é menos favorecida, quando comparados com reações nas quais são utilizados os alcoóis metílico e etílico, justificando a elevação na sua ordem relativa na reação.

Outro fator que pode estar relacionado à elevação da ordem de reação com relação aos isoamilenos é o tipo de catalisador utilizado. Para um catalisador bidisperso, se a difusão é o mecanismo controlador e se ambas difusões nos macro e microporos são igualmente significantes, as ordens de reação observadas deveriam ser iguais. Contudo, se apenas a resistência difusional nos macroporos é a etapa limitante, a ordem aparente de reação torna-se mais elevada e a energia de ativação levemente inferior ³⁹.

O comportamento cinético de reações na presença de uma resina trocadora iônica é complexo de se descrever e não existe um modelo que descreva precisamente o mecanismo. Como resultado, diversos modelos cinéticos de aproximação têm sido publicados para a síntese do TAME, contendo o modelo Langmuir–Hinshelwood (L-H) ⁹⁸⁻¹⁰⁰ e o Eley–Rideal (E-R) ^{43, 44, 97}, como discutido previamente. Esses mecanismos podem ser aplicados a uma mesma reação de acordo com a proporção entre os reagentes estipulada inicialmente. Quando trata-se do método de excesso, utilizado para a determinação das ordens de reação, é coerente julgar que o mecanismo cinético mais próximo da realidade é segundo E-R, estando o catalisador recoberto praticamente por completo de apenas um dos reagentes.

Sugere-se uma investigação mais apurada quanto ao mecanismo de eterificação do DAE utilizando-se essas olefinas para uma melhor interpretação dos dados experimentais obtidos.

4.1.2.2 Determinação da energia de ativação utilizando o reator diferencial

Após a determinação das ordens parciais dos reagentes na lei de velocidade da reação de síntese do DAE é possível estimar a energia de ativação da reação através da equação de Arrhenius, como descrito em 3.3.1.2.2. A Figura 27 traz a regressão linear dos resultados obtidos para a determinação da energia de ativação da reação de síntese do DAE.

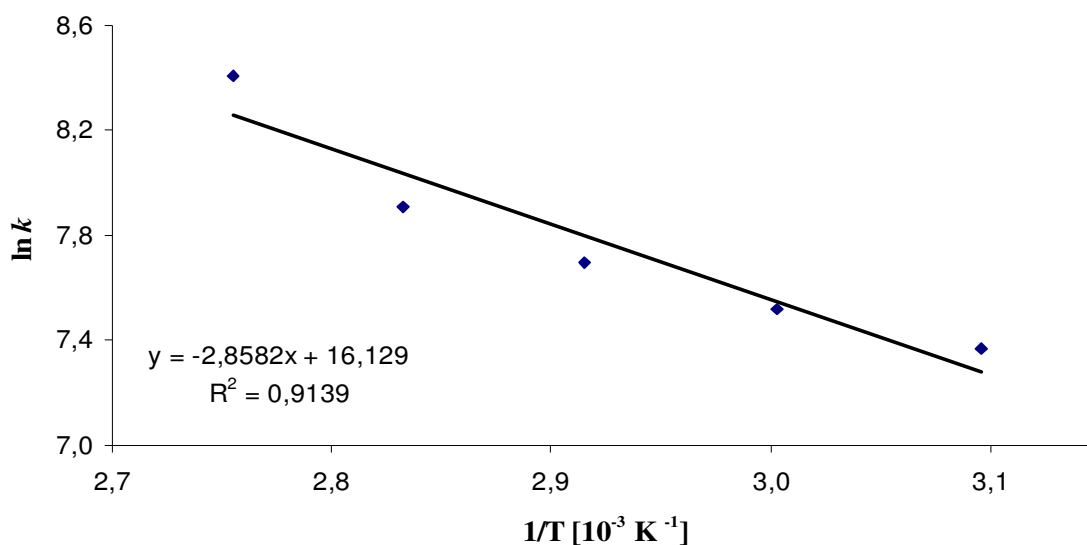


Figura 27. Determinação da energia de ativação da reação de síntese do DAE através da equação de Arrhenius.

Como discutido em 4.1.2.1, os mesmos fatores relacionados à elevação da ordem de reação com relação aos isoamilenos são capazes de reduzir levemente a energia de ativação aparente da reação ³⁹.

O valor da energia de ativação para a reação de síntese do DAE, a partir de um corte C₅ petroquímico e álcool isoamílico, situa-se em 24 kJ/mol, indicando limitações difusionais como etapa limitante da velocidade de reação. Destaca-se que o valor da energia de ativação foi obtido em temperaturas relativamente baixas. É perceptível uma tendência à elevação da inclinação da curva no gráfico da Figura 27 com a elevação da temperatura.

Quando se observa um sistema catalítico heterogêneo, podem ser agrupadas três expressões para a etapa limitante da velocidade do processo. Os coeficientes que controlam todo o processo são, basicamente, a transferência de massa externa, a difusão no poro e a própria reação. É interessante considerar a dependência da temperatura na previsão da velocidade de reação através dessas limitações, as quais estão contidas no coeficiente de velocidade. A etapa limitante da reação possui forte dependência com a energia de ativação da reação⁹⁴.

Esses estudos acerca do tamanho de partícula não foram realizados, visto que o catalisador utilizado trata-se de um produto industrial, não englobando o escopo deste trabalho.

4.1.3 Sistema com reator isotérmico em fluxo

Um reator tubular operando com perfil isotérmico ao longo o leito foi utilizado para determinação das melhores condições de operação para esse reator e gerar dados termodinâmicos.

Apesar de o reator isotérmico operar distante da condição de equilíbrio, a conversão fornecida pelo mesmo reflete valores muito próximos do equilíbrio, sendo possível a sua utilização para tanto¹⁰⁰.

Para determinar as condições de máxima conversão nesse estágio inicial, foram alterados, um a um, os parâmetros de reação, tais como: temperatura, relação molar e velocidade espacial. Quanto menor a velocidade espacial, maior a conversão, devido a um alto tempo de contato entre os reagentes e o leito catalítico permitindo uma tendência

deslocada para o controle termodinâmico. O aumento da velocidade espacial provoca redução na conversão devido ao menor tempo de contato entre os reagentes e o leito catalítico. Devido a exotermicidade da reação, a remoção da energia na forma de calor liberado se dá, principalmente, através do calor sensível dos reagentes e produtos, elevando a velocidade de reação e alterando o perfil isotérmico.

A temperatura da entrada e saída do reator difere em, no máximo, 1°C, sendo um indicativo de que o mesmo está sob perfil isotérmico.

A velocidade espacial de 7h⁻¹ foi escolhida para a determinação dos parâmetros de reação, avaliando as conversões da reação em função da temperatura para diversas relações molares. Para cada relação molar avaliada (1,0; 1,2; 1,4 e 1,8) foram realizados diversos ensaios variando-se a temperatura na faixa de 30 a 80°C do reator em função da conversão do álcool isoamílico efluente do reator.

Na Figura 28 temos o gráfico que apresenta a conversão molar do álcool isoamílico em função da temperatura para diferentes relações molares. Observa-se que a faixa de temperaturas entre 65 e 70°C corresponde a região gráfica onde foi obtida maior conversão.

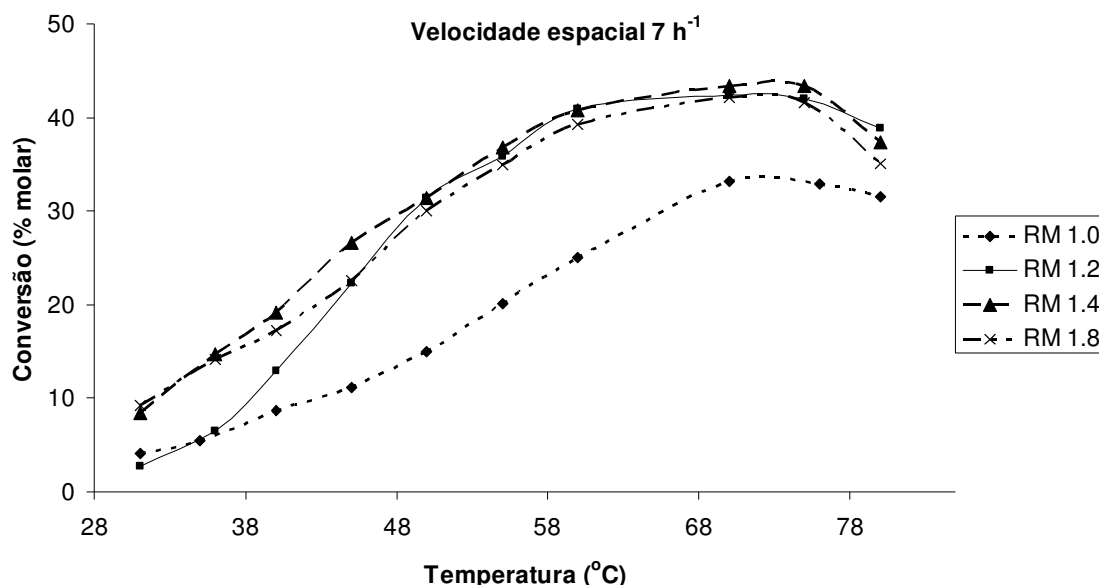


Figura 28. Gráfico da conversão do álcool isoamílico versus temperatura para diferentes relações molares na velocidade espacial de 7 h⁻¹ para otimização dos parâmetros de reação.

A partir do gráfico da Figura 28, temos que anteriormente à faixa de maior conversão (65 a 70°C), a elevação da temperatura aumenta a conversão dos reagentes em DAE. Esse comportamento ocorre devido ao efeito da temperatura na cinética da reação, onde a elevação da temperatura causa um aumento da conversão. A velocidade da reação se eleva, elevando a conversão até atingir um ponto de máximo, próximo dos 68°C. Nesse ponto a velocidade da reação inversa torna-se próxima da velocidade da reação direta, caracterizando um máximo de conversão, atingida em um ponto próximo do equilíbrio termodinâmico. Acima de 70°C a limitação termodinâmica da reação torna-se mais pronunciada e a elevação da temperatura exerce um efeito negativo no deslocamento do equilíbrio químico devido a exotermicidade da reação e, conseqüentemente, quanto maior a temperatura, menor a conversão dos reagentes em produtos.

Observa-se também, no gráfico da Figura 28, que a variação nas concentrações da carga que alimenta o sistema reacional também exerce efeito na conversão do álcool isoamílico. As relações molares acima da estequiométrica, ou seja, com excesso de álcool isoamílico, apresentaram conversões mais elevadas que esta.

Apesar da ordem de reação ser nula para o álcool isoamílico, quando utiliza-se o corte C₅ como reagente existe um grande volume do mesmo com relação ao álcool isoamílico. Sendo o álcool isoamílico o reagente que se adsorve preferencialmente na resina catalítica, um maior volume do mesmo facilita a entrada das olefinas C₅ nos sítios ácidos do catalisador para que a reação ocorra mais rapidamente, como discutido em 4.1.2.1.

Dessa forma, a distância observada para a conversão na relação molar de 1,0 com relação às demais pode ser explicada pelas limitações difusionais que controlam o processo de síntese do DAE, ocorrendo aumento da difusão do álcool no interior do catalisador. Em relações molares acima da estequiométrica sugere-se a saturação da resina catalítica com o álcool isoamílico, fato observado experimentalmente a partir da relação molar de 1,2.

Assim, a faixa de 65 a 70°C foi definida como a condição de operação mais próxima do equilíbrio termodinâmico para o reator isotérmico, em uma velocidade espacial

de 7 h^{-1} , e relação molar de 1,4, mantendo-se a pressão do reator em 8,0 bar, para obter conversão máxima de 43%.

4.1.3.1 Cálculo da constante de equilíbrio utilizando o reator tubular isotérmico

Como descrito na seção 3.1.6.1, constante de equilíbrio foi estimada em condições próximas do equilíbrio com base nas frações molares e nos coeficientes de atividade dos componentes da reação na saída do reator, para diferentes temperaturas e relações molares da carga de alimentação. Os coeficientes de atividade, γ , dos compostos que compõem o efluente do reator foram calculados pelo método UNIFAC.

Tendo em vista que a maior quantidade de substâncias que compõem o efluente do reator correspondem ao corte C_5 , devido à proporção de 22% em massa de olefinas reativas, pode-se concluir que o coeficiente de atividade correspondente aos hidrocarbonetos C_5 é próximo da unidade e, portanto, escolheu-se apenas o n-pentano como composto representante dos mesmos. Da mesma forma, as olefinas reativas 2M1B e 2M2B também foram agrupadas como sendo n-pentano, pois as mesmas correspondem a uma pequena fração do corte C_5 remanescente, além da evidente similaridade estrutural. Dessa forma, simplifica-se o sistema considerado em n-pentano, álcool isoamílico e DAE.

A determinação dos coeficientes de atividade pelo método UNIFAC também levou em consideração as condições de temperatura de reação para os sistemas avaliados. A faixa de temperatura de 60 a 80 °C foi avaliada, com relações molar de 1,0 a 1,8.

Assim, conhecendo-se as frações molares dos efluentes do reator pode ser calculado o coeficiente de atividade para cada componente, onde o produto desses valores nos fornece a atividade do mesmo. Através da equação (1), apresentada anteriormente, foi calculada a constante de equilíbrio nas condições operacionais citadas. A Tabela V traz os valores das constantes de equilíbrio obtidas para as diversas condições operacionais avaliadas.

Tabela V. Constantes de equilíbrio para a reação de síntese do DAE em relações molares de 1,0 a 1,8 e temperaturas de 60 a 80°C

Relação Molar	Temperatura	Conversão (%)	<i>Keq</i>
1,0	60°C	25,0	10
	70°C	33,2	17
	75°C	32,8	17
	80°C	33,3	17
1,2	60°C	40,9	20
	70°C	41,0	21
	75°C	39,7	20
	80°C	41,2	21
1,4	60°C	40,8	16
	70°C	43,3	19
	75°C	43,4	19
	80°C	43,5	20
1,8	60°C	36,6	16
	70°C	43,5	21
	75°C	42,3	21
	80°C	39,6	19

Valores elevados de constantes de equilíbrio indicam maior preferência para a formação dos produtos da reação. Porém, vale destacar que, devido à correção fornecida pelos coeficientes de atividade, a condição de maior conversão não irá fornecer, necessariamente, uma maior constante de equilíbrio, como pode ser observado para os valores da constante de equilíbrio nas relações molares de 1,4 e 1,8.

Considera-se para tanto que o sistema para a determinação dessas constantes encontrava-se próximo do equilíbrio, porém o equilíbrio termodinâmico verdadeiro não foi atingido devido às divergências nos valores dessas constantes na mesma temperatura avaliada, sendo a constante de equilíbrio uma função apenas da temperatura. Porém, os valores das constantes de equilíbrio calculadas aproximam-se na temperatura de 70°C para as relações molares acima da estequiométrica, sendo possível a sua utilização para

aproximações, visto que esses valores encontram-se próximos aos observados na literatura para outros éteres^{28,47}.

4.1.3.2 Determinação da entalpia de reação utilizando o reator tubular isotérmico

A entalpia da reação pode ser obtida através de dados termoquímicos ou através da equação de van't Hoff (2) pela inclinação da reta correspondente a $\ln K_{eq}$ vs $1/T$, como descrito na seção 3.3.1.3.3. Experimentalmente, a entalpia da reação foi determinada para a condição mais próxima do equilíbrio, ou seja, aquela que apresentou constante de equilíbrio mais elevada para uma determinada temperatura segundo a Tabela V (relação molar de 1,8), através do produto do coeficiente angular da regressão linear pela constante dos gases ideais.

O valor da entalpia de reação obtido experimentalmente foi de 18 kJ/mol.

A entalpia de reação foi também calculada teoricamente através das energias de ligação dos componentes envolvidos, resultando em 23 kJ/mol. Essa discrepância já é esperada, devido ao sistema não encontrar-se no equilíbrio.

4.1.4 Reator adiabático

O reator do tipo adiabático foi utilizado para uma produção elevada de produto, a fim de purificá-lo para testes com o produto final e isolar o produto com alto grau de pureza para análises posteriores.

Atualmente, o sistema industrial utilizado para reações de eterificação similares, como para a produção de ETBE, TAME e TAEE, consiste do acoplamento de dois reatores, um isotérmico seguido por um adiabático. Devido às principais similaridades das reações (exotérmica e reversível), foi iniciado o estudo da reação de produção do DAE em um reator adiabático para as melhores condições iniciais de operação de um sistema similar.

A faixa de temperatura de 40 a 45°C foi definida como condição de operação ótima para o reator adiabático, em uma velocidade espacial de 1 h⁻¹, e relação molar unitária, mantendo-se a pressão do reator em 8,0 bar. A conversão obtida foi próxima a 48%. Para o acompanhamento da produção foi utilizado um cromatógrafo gasoso com detector de ionização em chama (GC-FID).

4.2 IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS

Sendo o DAE um produto inédito, havia a possibilidade de que o composto isolado fosse produto de dimerização do álcool isoamílico ou das olefinas C₅. As análises em ressonância magnética de próton e cromatografia gasosa acoplada a detector seletivo de massas comprovaram que o produto isolado é realmente o DAE, advindo da reação entre as olefinas do corte C₅ e o álcool isoamílico, como podem ser observadas nas Figuras 29 e 30.

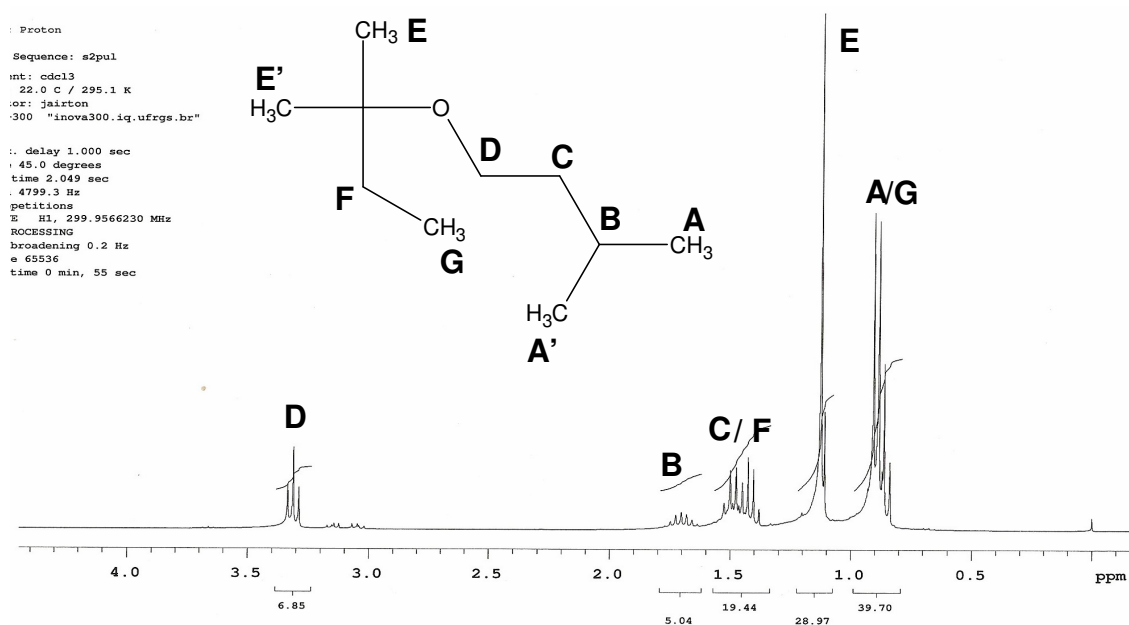


Figura 29. Espectrograma de ressonância nuclear magnética de próton para o DAE purificado. As letras A – E indicam os hidrogênios da molécula analisada e seus respectivos sinais no espectrograma.

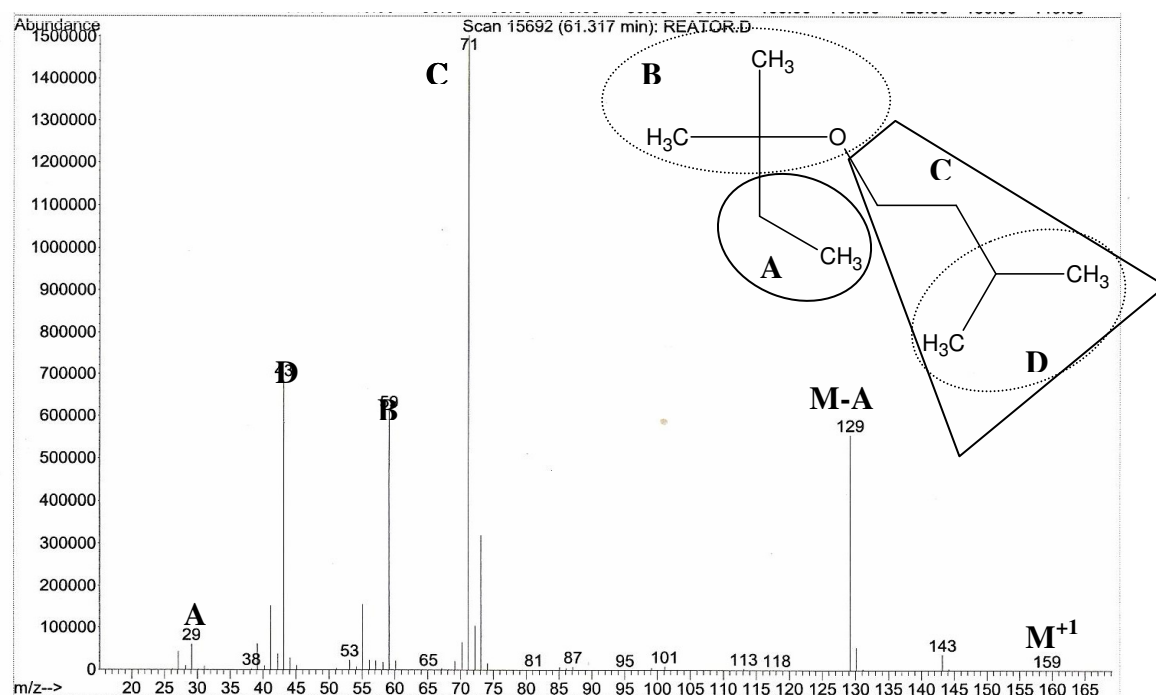


Figura 30. Espectrograma de fragmentações moleculares obtido por detector seletivo de massas do tipo quadrupolar referente ao pico cromatográfico do DAE devidamente isolado em sistema de cromatografia gasosa. As fragmentações principais estão indicadas na molécula a partir das letras A-D. M⁺¹ é o íon molecular e a letra M representa a massa total da molécula.

O cromatograma obtido a partir da análise de GC-MS de uma amostra de efluente de reator apresenta diversos sinais diferentes dos reagentes e produtos utilizados, como pode ser observado na Figura 31.

Os subprodutos da reação, por possuírem baixa concentração em todos os ensaios realizados para as diversas condições operacionais não foram estudados de forma apurada. Na análise via detecção por GC-MS, a confiabilidade das identificações dos subprodutos da reação foi muito baixa, devido à diversidade das moléculas formadas por essa nova rota de síntese proposta.

Porém, analogamente aos sistemas de produção de outros éteres, podemos esperar a formação de alguns subprodutos típicos. As possíveis reações secundárias são: (a) a dimerização das olefinas C₅, geralmente favorecida pela elevação da temperatura; (b) a desidratação do álcool isoamílico formando um éter C₁₀ simétrico.

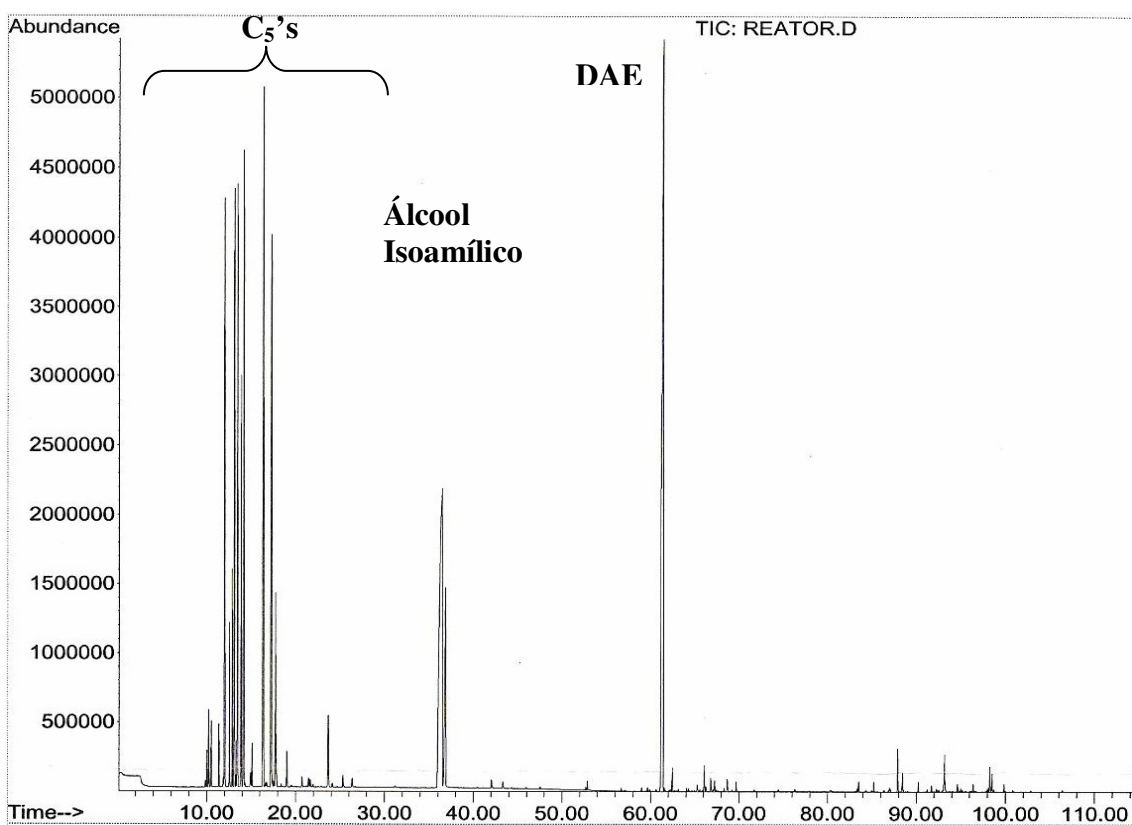


Figura 31. Cromatograma de uma amostra de efluente de reator. Observa-se que a quantidade de subprodutos formados é muito pequena, sendo menor que 1% em massa da composição total do efluente do reator.

A Figura 32 ilustra as prováveis reações secundárias de ocorrência na síntese do DAE.

A hidratação dos isoamilenos foi descartada devido a ausência de água no sistema reacional, assim como a possível reação de eterificação de penteno-1, devido à sua quantidade ínfima.

Destaca-se que, mesmo em condições de elevada temperatura, a formação de subprodutos manteve-se abaixo de 1%.

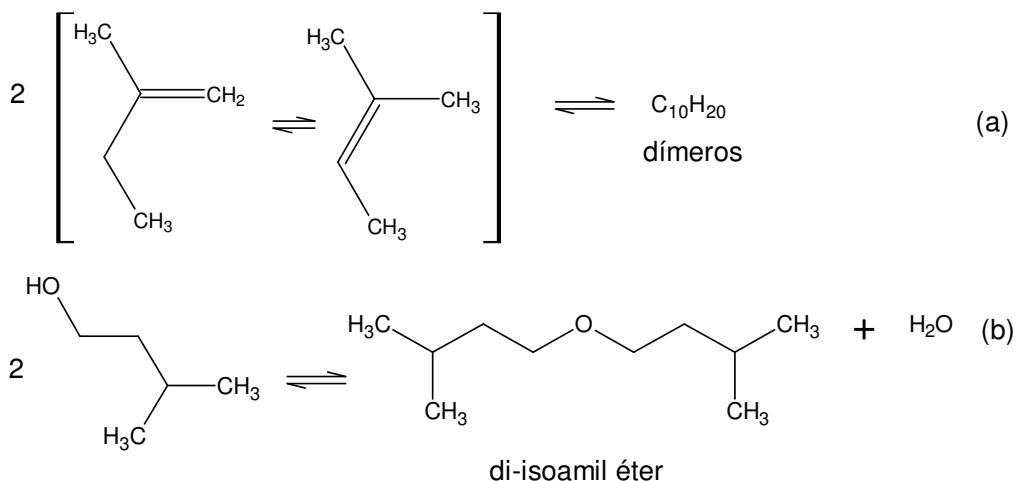


Figura 32. Reações secundárias que podem ocorrer durante a síntese do DAE. (A) a dimerização das olefinas C₅, (B) a desidratação do álcool isoamílico formando um éter C₁₀ simétrico.

4.3 SISTEMAS DE PURIFICAÇÃO

As etapas de purificação podem ser agrupadas em três sistemas distintos: recuperação da corrente C₅, recuperação do álcool isoamílico e purificação do DAE, como se pode visualizar na Figura 34. O C₅ recuperado do primeiro passe possui aproximadamente 10% de olefinas reativas remanescentes sendo vantajoso adicioná-lo novamente na alimentação a fim de esgotar ao máximo a corrente. Assim, a primeira coluna C1 de fracionamento retira a maior parte do corte C₅ dos demais compostos da saída do reator, o DAE e o álcool isoamílico. Uma segunda coluna C1 é responsável pela separação do álcool isoamílico e o DAE, sendo este último retirado ao fundo e fracionado em uma terceira coluna C1 a fim de eliminar os subprodutos da reação pela corrente de fundo desta

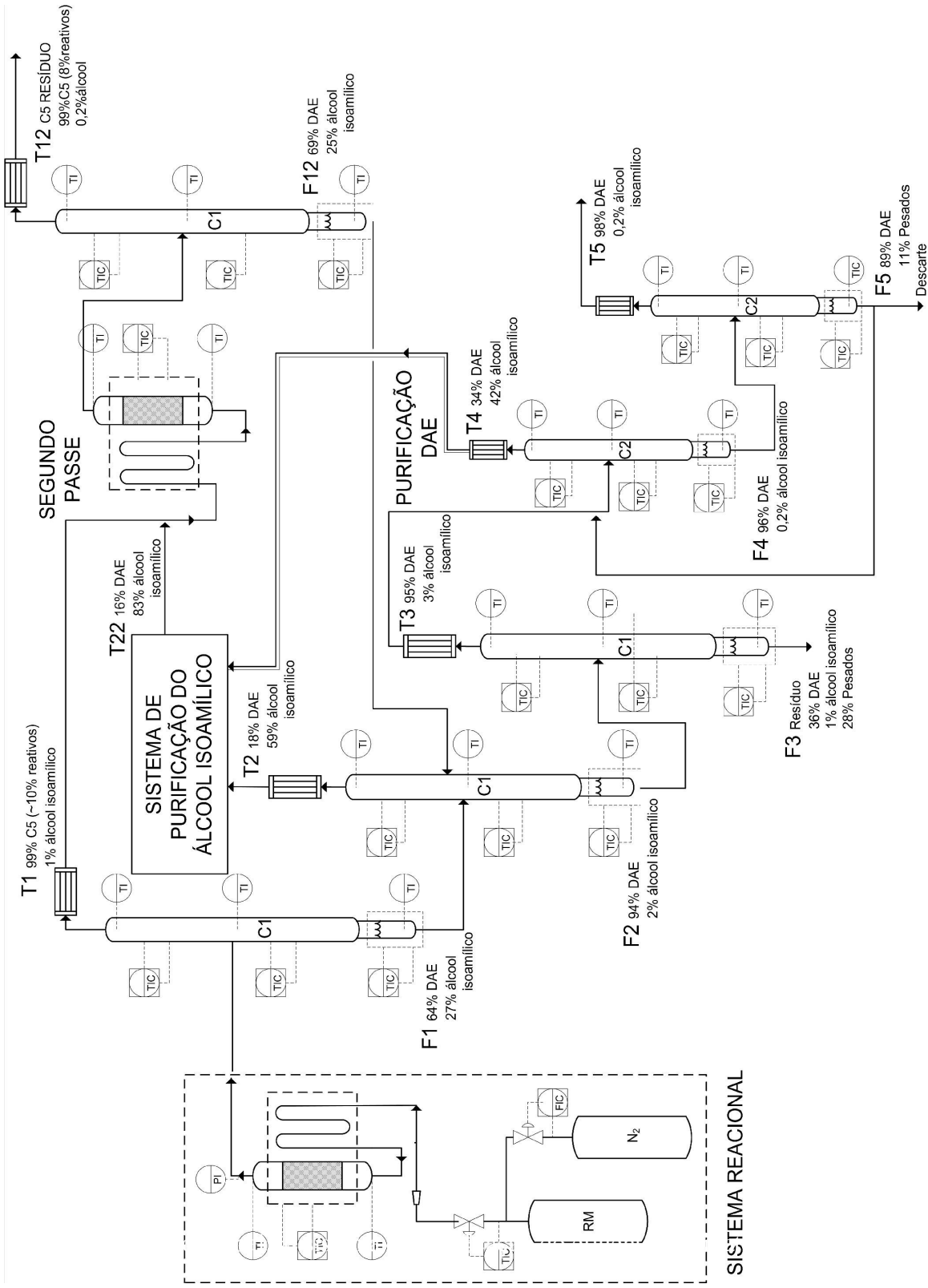


Figura 33. Fluxo global do sistema de purificação do efluente dos reatores. As porcentagens indicadas para cada corrente de topo e fundo são fornecidas em proporções mássicas, decorrente de análises das mesmas em GC-FID.

A partir dessa primeira separação das correntes de álcool isoamílico e DAE, os mesmos são purificados em coluna C2, cada qual em um sistema de purificação distinto. A purificação no DAE elimina certa quantidade de álcool isoamílico remanescente. Ao final do processo de purificação do DAE, atinge-se o grau de 98% de pureza mássica.

O sistema de purificação do álcool isoamílico pode ser acompanhado pela Figura 34, onde as porcentagens indicadas para cada corrente de topo e fundo são fornecidas em proporções mássicas, decorrente de análises das mesmas em GC-FID. Temos: (TI) indicadores de temperatura; (TIC) controladores indicadores de temperatura; (PI) indicadores de pressão.

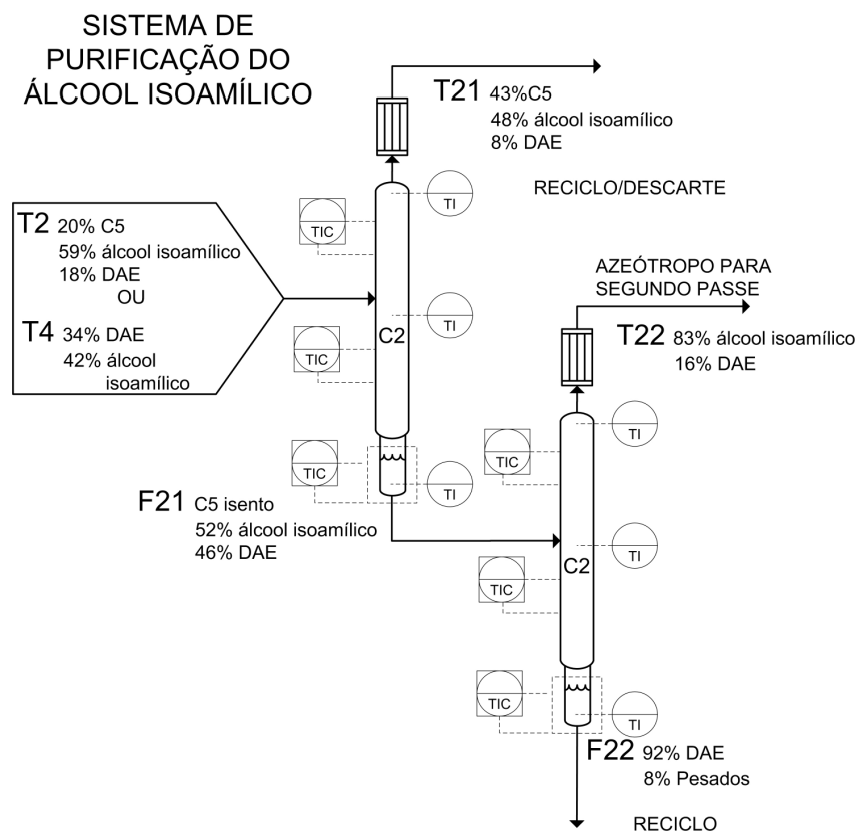


Figura 34. Sistema de purificação do álcool isoamílico.

Na recuperação do álcool isoamílico se obtém a máxima pureza na composição da mistura azeotrópica com DAE, com aproximadamente 83% em massa de álcool isoamílico e 16% em massa de DAE. O azeótropo também é processado com o C₅ recuperado

anteriormente. A corrente de fundo F22 ainda pode ser reprocessada no estágio de purificação do DAE.

Ao final da etapa experimental de produção do DAE foram obtidos 14 litros de produto com 98% de pureza em massa. Esse DAE foi utilizado nos ensaios posteriores para o estudo de algumas propriedades físico-químicas.

4.4 DETERMINAÇÃO DO DIAGRAMA DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR

O diagrama de equilíbrio para o sistema binário DAE/álcool isoamílico apresentado na Figura 35, foi determinado em equilíbrio com a pressão ambiente, determinada através de leitura em barômetro de mercúrio, que no momento do ensaio indicava 758,5 mm Hg. A curva inferior corresponde à fração molar de álcool isoamílico na fase líquida e a curva superior, a fração molar de álcool isoamílico na fase vapor.

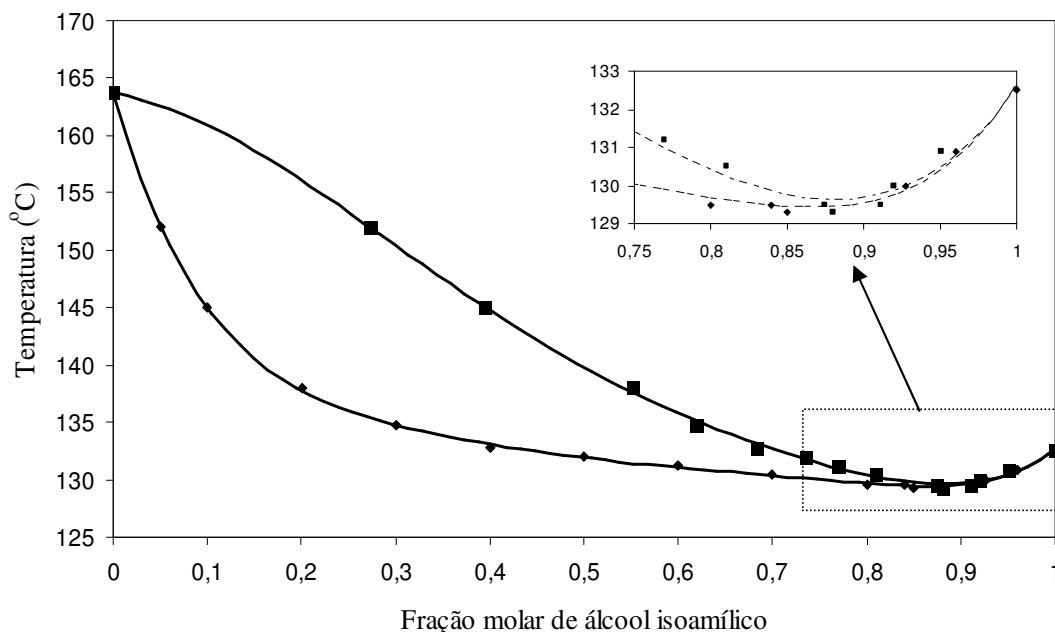


Figura 35. Diagrama de equilíbrio líquido-vapor isobárico para o sistema binário DAE/álcool isoamílico, obtido experimentalmente.

Observa-se no diagrama de equilíbrio na Figura 36 que a mistura DAE/álcool isoamílico apresenta azeótropo de mínima, uma vez que a temperatura de ebulição da solução é menor que a temperatura de ebulição dos componentes puros, com composição molar de DAE $x_{\text{DAE}} = 0,13$ à $129,3^{\circ}\text{C}$.

Para a previsão do diagrama de equilíbrio líquido-vapor foram inicialmente calculadas as constantes críticas e o fator acêntrico para o DAE e o álcool isoamílico, os quais estão apresentados na Tabela V.

Tabela VI. Constantes críticas e fator acêntrico calculados teoricamente para o álcool isoamílico e o DAE a partir de métodos de contribuição moleculares aditivas.

	T_C (K)	P_C (atm)	ω
álcool isoamílico	560,57	29,52	0,6460
DAE	591,27	21,83	0,5974

A partir dos valores da Tabela VI foi possível a utilização da equação de PR e a regra de mistura UMR, descrita previamente em 3.3.4, para a obtenção do diagrama de equilíbrio líquido-vapor exposto na Figura 36, onde a curva inferior corresponde à fração molar de álcool isoamílico na fase líquida e a curva superior, a fração molar de álcool isoamílico na fase vapor.

Comparando-se a Figura 35 com a Figura 36, observa-se que a previsão do diagrama de equilíbrio líquido-vapor mostrou boa aproximação com os dados experimentais, com variações atribuídas à soma de erros devido às considerações teóricas e operação instrumental na experimentação, sendo, portanto, possível a utilização do modelo preditivo proposto.

Após a obtenção do diagrama de equilíbrio líquido-vapor do sistema álcool/DAE, é possível realizar uma previsão do número de estágios teóricos de equilíbrio para a máxima separação dos componentes em questão, tanto para a recuperação do álcool (utilizado em leve excesso estequiométrico para reduzir a dimerização de olefinas), quanto

para um menor número de etapas para uma pureza industrial adequada do DAE para exportação.

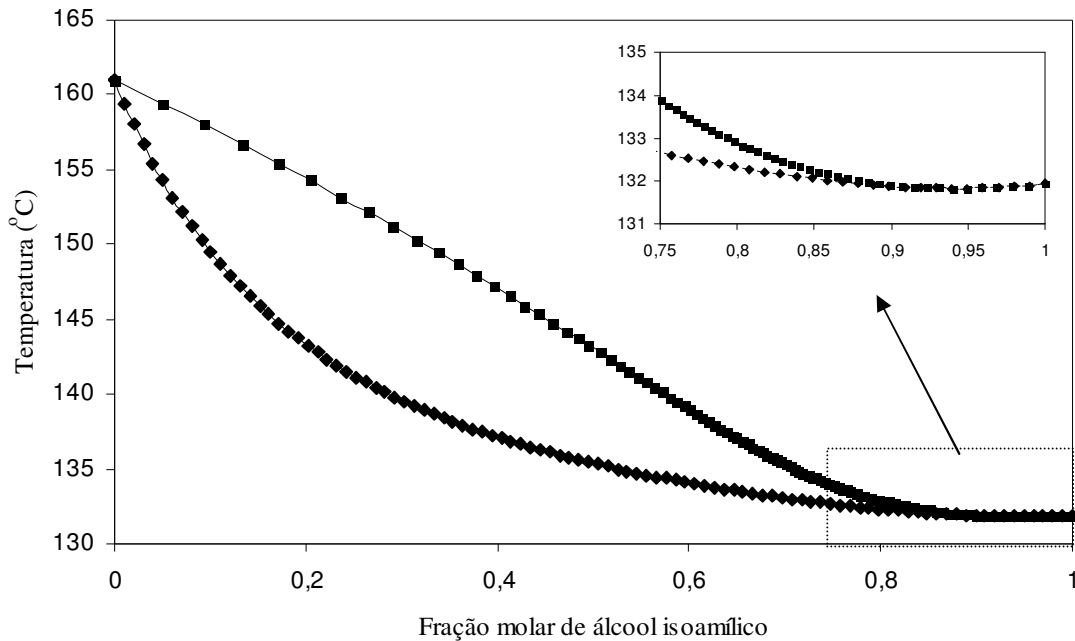


Figura 36. Diagrama de equilíbrio líquido-vapor isobárico para o sistema binário DAE/álcool isoamílico, obtido por previsão teórica.

Uma vez atingida a composição próxima ao azeótropo, o álcool isoamílico retorna ao sistema reacional para um segundo passe, conforme o sistema de purificação proposto, descrito anteriormente, o que corresponde a um reciclo mássico de aproximadamente 21% de DAE na alimentação de álcool. Esse acréscimo de DAE na carga prejudica o avanço da reação no equilíbrio, porém seu efeito pode ser minimizado através da diminuição da relação molar, que eleva a quantidade de C_5 , o qual possui ordem positiva na cinética reacional, objetivando uma máxima conversão.

4.5 VISCOSIDADE CINEMÁTICA

Os combustíveis DAE e biodiesel, bem como formulações entre os mesmos tiveram seus coeficientes de viscosidade determinados, a fim de estimar o seu comportamento na bomba de injeção, bem como propriedades a frio.

As viscosidades do DAE e suas formulações com biodiesel de ésteres etílicos de óleo de soja, para temperatura de 40°C estão apresentadas no gráfico da Figura 37.

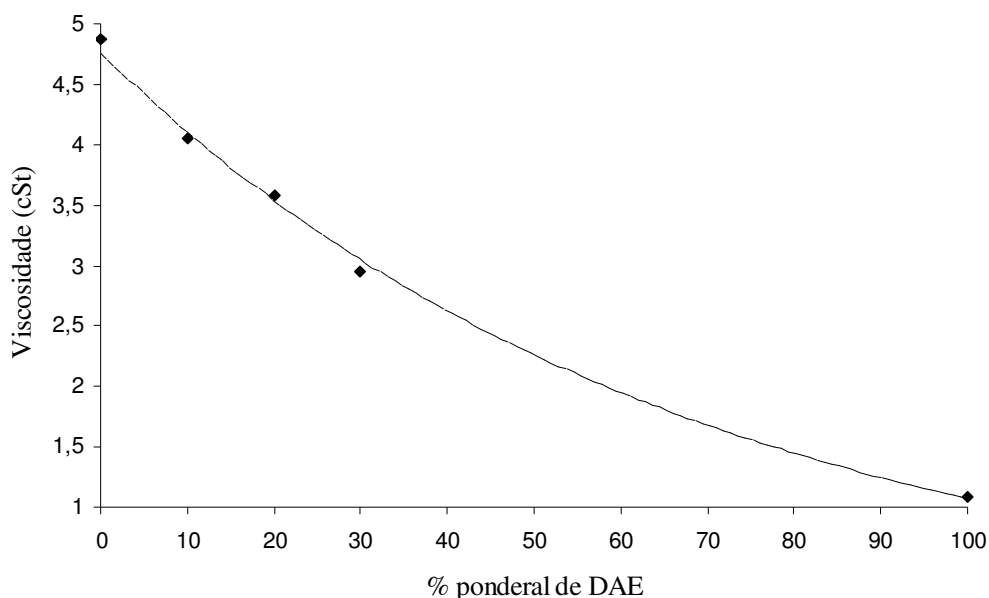


Figura 37. Viscosidade cinemática do DAE e suas formulações com biodiesel em proporções mássicas

O controle da viscosidade visa permitir uma boa atomização do combustível e preservar sua característica lubrificante. A viscosidade do combustível em motores de ciclo diesel exerce influência muito pronunciada sobre a forma da fragmentação do líquido injetado. Viscosidades altas proporcionam maiores diâmetros de gota e alta penetração do líquido injetado. O efeito da alta viscosidade em câmaras de combustão menores pode ser um fator crítico, ocasionando má atomização do combustível com conseqüente combustão

incompleta, dificuldade na partida, aumento de emissão de hidrocarbonetos não queimados e material particulado. Se a viscosidade for baixa, pode proporcionar desgastes excessivos nas partes auto-lubrificantes do sistema de injeção de combustível, vazamentos na bomba de combustível e danos ao pistão^{11, 101, 102}.

O baixo valor da viscosidade do DAE possibilita a utilização deste éter na formulação de combustíveis para motores ciclo diesel. Além de corrigir a viscosidade do combustível, o éter pode viabilizar a correção do ponto de fusão a frio. A viscosidade dos combustíveis para motores ciclo diesel é um importante parâmetro para correta operação do sistema de injeção, permitindo a utilização do DAE nas formulações de combustíveis para motores ciclo diesel, apresentando-se como uma alternativa técnico/econômica viável.

4.6 ENTALPIA DE COMBUSTÃO

A entalpia de combustão pode ser entendida como a energia armazenada em um determinado combustível para a sua liberação quando queimado. Quanto maior essa energia a ser liberada, menor o consumo específico do combustível. Assim, esse parâmetro é utilizado para uma avaliação preliminar do rendimento térmico que o combustível em questão irá fornecer¹⁰³.

A entalpia de combustão do biodiesel de óleo de soja é de -39,67 MJ/kg e do óleo diesel -46,65 MJ/kg, e em formulações diesel/biodiesel (m/m) ocorre um decréscimo linear elevando-se a quantidade de biodiesel na mistura¹⁰⁴. O DAE apresentou entalpia de combustão de -42,61MJ/kg, valor intermediário entre o biodiesel e o óleo diesel.

Dessa forma, espera-se ter um maior rendimento térmico, reduzindo o consumo específico, na combustão de formulações DAE/biodiesel, quando comparado ao biodiesel puro.

5. CONCLUSÕES

A reação de síntese do DAE apresentou dependência de ordem de reação nula para o álcool isoamílico e positiva para as olefinas do corte C₅. Porém, o comportamento cinético verdadeiro, geralmente utilizando-se de modelos como o de L-H e E-R, depende da relação molar entre os reagentes. Ainda que o álcool isoamílico tenha ordem de reação nula, determinada pelo método de excesso, pode ser observado que uma pequena elevação na sua concentração pode influenciar positivamente a velocidade da reação por promover uma facilidade no acesso das olefinas ao sítio ativo do catalisador.

Uma estimativa da energia de ativação da reação de síntese do DAE sugere a existência de um controle difusional no transcorrer da reação. Quanto menor a energia de ativação para a ocorrência da reação, maior a dependência dos estágios físicos nos processos de adsorção e dessorção dos reagentes e produtos no leito catalítico.

Apesar da reação não se encontrar no equilíbrio, as constantes de equilíbrio para a reação em estudo a diversas temperaturas possuem mesma ordem de grandeza daquelas observadas na literatura. Experimentalmente a entalpia de reação obtida foi de 18 kJ/mol. Calculando-se teoricamente a entalpia de reação através das energias de ligação dos componentes envolvidos obtém-se 23 kJ/mol.

Análises qualitativas em espectrometria de massas e espectroscopia de ressonância nuclear magnética de próton confirmaram a formação e estrutura do éter proposto.

Otimizando-se os parâmetros reacionais foi obtida uma conversão dos isoamilenos de 48% molar quando se utiliza um reator com perfil adiabático. Ao término dos processos de produção e purificação do DAE foram obtidos 14 litros de produto com 98% de pureza.

Em ensaios de viscosidade de formulações de DAE/biodiesel o baixo valor da viscosidade do DAE possibilita sua utilização na formulação de combustíveis para motores

ciclo diesel. Além de corrigir a viscosidade do combustível o DAE pode viabilizar a correção das propriedades a frio.

O DAE apresentou entalpia de combustão de $-42,61\text{MJ/kg}$, valor intermediário entre o biodiesel e o óleo diesel. Dessa forma, espera-se ter um maior rendimento térmico, reduzindo o consumo específico, na combustão de formulações DAE/biodiesel, quando comparado ao biodiesel puro.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho estimulou o interesse por um novo aditivo bio-renovável para aplicação em motores ciclo-diesel. Porém, alguns ensaios úteis para um ótimo conhecimento de seu sistema de produção, purificação e diversas utilizações devem ser realizados.

Em trabalhos futuros, sugere-se um aprofundamento quanto à determinação do mecanismo cinético da reação de síntese do DAE, em especial quanto ao mecanismo de adsorção e dessorção dos reagentes na resina funcionalizada. Nesse sentido, um projeto de desenho de reator é sugerido para otimização da conversão.

Poderiam ser testados sistemas de reação dotados de destilação reativa, elevando-se a eficiência do sistema de reação e purificação. Industrialmente esses sistemas vêm sendo testados e possuem boa aceitação.

A potencial aplicação do DAE como aditivo para o biodiesel, verificada neste trabalho, deve ser avaliada quanto a outras propriedades físico-químicas de especificação do combustível segundo a ANP, bem como a sua aplicação direta da formulação proposta em motores ciclo diesel. Nesse contexto poderiam ser verificados também aspectos quanto as emissões geradas por esse novo combustível formulado, comparando-se com resultados já existentes para o diesel e biodiesel puros.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Ancillotti, F.; Fattore, V.; *Fuel Processing Technology*, **1998**, 57, 163.
2. Piel, W.J.; *Fuel Processing Technology*, **2001**, 71, 167.
3. Nadim, F.; Zack, P.; Haag, G.E.; Liu, S.; *Energy Policy*, **2001**, 29, 1.
4. Guibet, J.; Faure-Birchem, E.; *Fuels and Engines*, Technip: Paris, 1999.
5. Menezes, E.W.; Síntese e Avaliação do etil *terc*-butil éter (ETBE) como Aditivo para Gasolinas Automotivas na Forma Azeotrópica (ETBE/EtOH), Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
6. Agência Nacional do Petróleo (ANP), Portaria n° 309, de 27 de dezembro de 2001.
7. Syed, F.H.; Egleston, C.; Datta, R.; *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2000**, 45, 319.
8. Harmer, M.A.; Sun, Q.; *Applied Catalysis A: General*, **2001**, 221, 45.
9. Mao, W.; Wang, X.; Wang, H.; Chang, H.; Zhang, X.; Han, J.; *Chemical Engineering and Processing*, **2008**, 47, 761.
10. Li, T.; Suzuki, M.; Ogawa, H.; *Fuel*, **2009**, 88, 2017.
11. Menezes, E.W.; Silva, R.; Cataluña, R.; Ortega, R. J. C.; *Fuel*, **2006**, 85, 815.
12. Shuai, H.B.; Wang, J.; He, H.; *Atmospheric Environment*, **2003**, 37, 4965.
13. Lu, X.C.; Huang, Z.; Zhang, W.G.; *Combustion Science and Technology*, **2004**, 176, 1309.
14. Cunill, F.; Tejero, J.; Fité, C.; Iborra, M.; Izquierdo, J.F.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2005**, 44, 318.
15. Tejero, J.; Cunill, F.; Iborra, M.; Izquierdo, J.F.; Fité, C.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, 182, 541.
16. Tejero, J.; Fité, C.; Iborra, M.; Izquierdo, J.F.; Bringué, R.; Cunill, F.; *Applied Catalysis A: General*, **2006**, 308, 223.
17. Tejero, J.; Fité, C.; Iborra, M.; Izquierdo, J.F.; Cunill, F.; Bringué, R.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **2009**, 117, 650.
18. Bringué, R.; Tejero, J.; Iborra, M.; Izquierdo, J.F.; Fité, C.; Cunill, F.; *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 145, 135.

19. Bringué, R.; Iborra, M.; Tejero, J.; Izquierdo, J. F.; Cunill, F.; Fité, C.; Cruz, V. J.; *Journal of Catalysis*, **2006**, 244, 33.
20. Kooli, F.; Bovey, J.; Jones, W.; *Journal of Materials Chemistry*, **1997**, 7, 153.
21. Masada, H.; Sakajiri, T.; *Bulletin of the chemical society of Japan*, **1978**, 51, 866.
22. Ren, B.; *Journal of Chemical Information and Computer Science*, **2003**, 43, 1121.
23. Obama, M.; Oodera, Y.; Kohama, N.; Yanase, T.; Salto, Y.; Kusano, K.; *Journal of Chemical & Engineering Data*, **1985**, 30, 1.
24. Cataluña, R.; Silva, R.; Menezes, E.W.; Ivanov, R.B.; *Fuel*, **2008**, 87, 3362.
25. Cataluña, R.; Dalávia, D.; Silva, R.; Menezes, E.W.; Venturi, V.; Wagner, R.R.; *Fuel*, **2010**, manuscrito submetido .
26. Boza, N.; Dogu, T.; Murtezaoglu K.; Dogu G.; *Applied Catalysis A: General*, **2004**, 268, 175.
27. Ortega, R.J.C.; TAE (Terc-amil etil éter) como Aditivo para Gasolinas automotivas Síntese, Purificação e Aplicação, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
28. Muja, I.; Toma, A.; Popescu, D.C.; Ivanescu, I.; Stanisteanu, V.; *Chemical Engineering and Processing*, **2005**, 44, 645.
29. Paakkonen, P.K.; Struckmann, L.K.; Linnekoski, J.A.; Krause, A.O.I.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1998**, 37, 18.
30. Brockwell, H.L.; Sarathy, P.R.; Trtta, R.; *Hydrocarbon Process*, **1991**, 133-141.
31. Rock, K.; *Hydrocarbon Process*, **1992**, 71, 86.
32. Cruz, V.J.; Izquierdo, J.F.; Cunill, F.; Tejero, J.; Iborra, M.; Fité, C.; Bringué, R.; *Reactive & Functional Polymers*, **2007**, 67, 210.
33. Obal, Z.; Dogu, T.; *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 138, 548.
34. Linnekoski, J.A.; Pääkkönen, P.K.; Krause, A.O.I.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1999**, 38, 4563.
35. Linnekoski, J.A.; Krause, A.O.I.; Struckmann, L.K.; *Applied Catalysis A: General*, **1998**, 170, 117.
36. Arpornwichayop, A.; Sahapatsombud, U.; Patcharavorachot, Y.; Assabumrungrat, F.; *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **2008**, 16, 100.
37. Aiouache, F.; Goto, S.; *Chemical Engineering Science*, **2003**, 58, 2065.
38. Yadav, G.D.; Joshi, A.V.; *Organic Process Research & Development*, **2001**, 5, 408.

39. Oktar, N.; Murtezaoglu, K.; Dogu, G.; Gonderten, I.; Dogu, T.; *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **1999**, 74, 155.
40. Ferreira, M.V.; Loureiro, J.M.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2004**, 43, 5156.
41. Pääkkönen, P.K.; Krause, A.O. I.; *Applied Catalysis A: General*, 245, **2003**, 289.
42. Rihko,L.K.; Krause, A.O.I.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1996**, 35, 2500.
43. Rihko, L.K.; Paakkonen, P.K.; Krause, A.O.I.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1997**, 36, 614.
44. Lasa, H.; Fournier, P.; Prakash, A.; Solh, T.E.; *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **1999**, 77, 413.
45. Parra, D.; Tejero, J.; Cunill, F.; Iborra, M.; Izquierdo, J.F.; *Chemical Engineering Science*, **1994**, 49, 4563.
46. Weinberg, W. H.; *Accounts of Chemical Research*, **1996**, 29, 479.
47. Zhang, T.; Datta, R.; *Chemical Engineering Science*, **1996**, 51, 649.
48. Karinen, R. S.; Linnekoski, J. A.; Krause, A. O. I.; *Catalysis Letters*, **2001**, 76, 81.
49. Heintz, A.; Kapteina, S.; Verevkin, S. P.; *The Journal of Physical Chemistry B*, **2007**, 111, 10975.
50. Kitchaiya, P.; Datta, R.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1995**, 34, 1092.
51. Cigana, C., Gazeta Mercantil, nº 107721, Caderno C - Pág. 2, matéria publicada em 30 de outubro de 2007.
52. Catalytic Distillation Technologies; Tecnologia CDEtbe[®], Houston, Texas, disponível em www.cdtech.com, acesso em 27/04/2010.
53. Lyondell Chemical Company, <http://www.lyondell.com>., acesso em 27/04/2010.
54. Harandi, M.N.; Owen, H.; United States Patent 5,001,292, **1991**.
55. Su, W. B.; Chang, J.R.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2000**, 39, 4140.
56. Plesu, A.E.; Bonet, J.; Plesu, V. ; Bozga, G. ; Galan, M.I.; *Energy*, **2008**, 33, 1572.
57. Bisowarno, B.H.; Tian, Y.C.; Tadó, M.O.; *Chemical Engineering Journal*, **2004**, 99, 35.
58. Tian, Y.C.; Tadó, M.O.; *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **2000**, 17, 4.

59. Sneesby, M.G.; Tadé, M.O.; Datta, R.; Smith, T.N.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1997**, 36, 1855.
60. Sneesby, M.G.; Tadé, M.O.; Smith, T.N.; *Journal of Process Control*, **1999**, 9, 19.
61. Bolun, Y.; Jiang, W.U.; Guosheng, Z.; Huajun, W.; Shiqing, L.U.; *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **2006**, 3, 301.
62. Quitain, A.; Itoh, H.; Goto, S.; *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **1999**, 3, 280.
63. Tian, Y.C.; Tadé, M.O.; *Separation and Purification Technology*, **2000**, 19, 85.
64. Baur, R.; Taylor, R.; Krishna, R.; *Chemical Engineering and Processing*, **2003**, 42, 211.
65. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, ANP, Rio de Janeiro, 2009.
66. Patil, A.G.; Koowal, S.W.; Butala, H.D.; *International Sugar Journal*, **2002**, 104, 51.
67. Guvenc, A.; Kapucu, N.; Kapucu, H.; Aydogan, O.; Mehmetoglu, U.; *Enzyme and Microbial Technology*, **2007**, 40, 778.
68. Scandiffio, M.I.G.; Análise Prospectiva do Álcool Combustível no Brasil - Cenários 2004-2024, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.
69. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Portaria n° 554*, de 27 de maio de 2003.
70. Pérez, E.R.; Cardoso, D.R.; Franco, D.W.; *Química Nova*, **2001**, 24, 10.
71. Lapuerta, M.; Armas, O.; Fernández, J.R.; *Progress in Energy and Combustion Science*, **2008**, 34, 198.
72. Demirbas, A.; *Energy Conversion and Management*, **2009**, 50, 14.
73. Singh, S.P.; Singh, D.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2010**, 14, 200.
74. Carioca, J.O.B.; Hiluy Filho, J.J.; Leal, M.R.L.V.; Macambira, F.S.; *Biotechnology Advances*, **2009**, 27, 1043.
75. Basha, S.A.; Gopal, K.R.; Jebaraj, S.; *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2009**, 13, 1628.
76. Directiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu do Conselho, *Jornal Oficial da União Européia*, Relativa à promoção de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes de 8 Maio de 2003, publicado em 17.05.2003 L123/42.

77. Lee, I.; Johnson, L.A.; Hammond, E.G.; *Journal of the American Oil Chemists Society*, **1996**, 73, 631.
78. Lee, I.; Johnson, L.A.; Hammond, E.G.; *Journal of the American Oil Chemists Society*, **1995**, 72, 1155.
79. Chiu, C.; Shumacher, L.G.; Suppes, G.J.; *Biomass Bioenergy*, **2004**, 27, 485.
80. Rohm and Haas, Product data sheet of Amberlyst 36 wet industrial grade strongly acidid catalyst, disponível em <http://www.amberlyst.com>, acesso em 03 de maio de 2010.
81. Fogler, H.S.; *Elementos de Engenharia das reações químicas*, LTC, Rio de Janeiro, 2002.
82. Velasco, J.R.G.; Marcos, J.A.G.; Marcos, M.P.G.; Ortiz, J.I.G.; Ortiz, M.A.G.; *Cinética Química Aplicada*; Editorial Sintesis, Madri, 1999.
83. Hansen, H.K.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.; Schiller, M.; Gmehling, J.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1991**, 30, 2352.
84. Bilgin, M.; Kirbaslar, I.; Ozcan, O.; Dramur, U.; *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **2005**, 37, 297.
85. Programa computacional UNIFAC Activity Coefficient vesion 3.0 de setembro 1996, desenvolvido por Bruce Choy and Danny D. Reible, The University of Sydney, Australia and Louisiana State University, USA.
86. Pilla, L.; *Físico-Química I-Termodinâmica química e equilíbrio químico*, UFRGS, Porto Alegre, 2006.
87. Staudt, P.B.; Soares, R.P., Secchi, A.R.; Cardozo, N.S.M; *Fluid Phase Equilibria*, Article in Press, doi:10.1016/j.physletb.2003.10.071,
88. Perry & Chilton, *Manual de Engenharia Química*, Guanabara Dois, 5^a edição.
89. E. Voutsas, K. Magoulas and D. Tassios, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2004**, 43, 6238.
90. ASTM D-445, *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids - the Calculation of Dynamic Viscosity*, 2001.
91. ASTM D-240, *Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter*, 1999.
92. Cataluña, R.; Menezes, E.W.; Silva, R.; Patente, PI 0700795-7, **2007**.
93. Coulson, J.M.; Richardson, J.F.; *Tecnologia Química – volume 3*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1982.

94. Schmidt, L.D.; *The chemical engineering of chemical reactions*, Oxford, New York, 2005.
95. Thomas, J.M.; Thomas, W.J.; *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997.
96. Piccoli, R.L.; Lovisi, H.R.; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **1995**, 34, 510.
97. Struckmann, L.K.R.; Latostenmaa, P.V.; Krause, A.O.I.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2001**, 177, 41.
98. Rihko, L.K.; Linnekoski, J.A.; Krause, A.O.I.; *Journal of Chemical & Engineering Data*, **1994**, 39, 700.
99. Oost, C.; Hoffmann, U.; *Chemical Engineering Science*, **1996**, 51, 329.
100. Bozga, G.; Motelica, A.; Dima, R.; Plesu, V.; Toma, A.; Simion, C.; *Chemical Engineering and Processing*, **2008**, 47, 2247.
101. Lin, C.Y.; Lin, H.A.; *Fuel Processing Technology*, **2007**, 88, 35.
102. Knothe, G.; *Fuel Processing Technology*, **2005**, 86, 1059.
103. Demirbas, A.; *Progress in Energy and Combustion Science*, **2004**, 30, 219.
104. Oliveira, E.; Quirino, R.L.; Suarez, P.A.Z.; Prado, A.G.S; *Thermochimica Acta*, **2006**, 450, 87.