

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

**Esterificação direta de butenos com ácido
acético em fase líquida**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Daniela Kreuzburg Molina

Porto Alegre

2005

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

Esterificação direta de butenos com ácido acético em fase líquida

Daniela Kreuzburg Molina

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

Área de concentração: Catálise e Reatores
Químicos

Orientador:

Prof.^ª Dr.^ª Marla Azário Lansarin

Co-orientador:

Prof. Dr. Carlos Alberto Krahl

Porto Alegre

2005

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Esterificação direta de butenos com ácido acético em fase líquida*, elaborada por Daniela Kreuzburg Mblina, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi

Prof^ª. Dr^ª. Keiko Wada

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza

Agradecimentos

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, a seus professores e funcionários pela estrutura e recursos disponibilizados, sem os quais este trabalho não poderia ser realizado.

À CAPES e ao FINEP pelo suporte financeiro ao projeto.

À OXITENO pela confiança depositada e pelo interesse em pesquisar e desenvolver tecnologias nacionais.

À professora Dr^a. Marla Azário Lansarin pela orientação ao longo do trabalho e, principalmente, pela confiança e compreensão em todos os momentos.

Ao professor Dr. Carlos Alberto Krahl pela preocupação constante quanto à qualidade do trabalho e dos resultados alcançados.

A todo o corpo de engenheiros e técnicos da CIENTEC-RS, de forma especial às engenheiras Isa Maria Leiria Northfleet e Maria Jorgina Silveira Soares e aos técnicos Ana Maria de Souza Mello, Nelson Luiz Silva de Souza, Juarez Ramos Santana e Carlos Miguel Schantz cujo auxílio foi fundamental para a concepção e realização de todos os experimentos.

Às colegas de projeto, engenheiras Maria Alejandra Liendo e Gabriela Straatmann pelo suporte e companheirismo durante o projeto e aos engenheiros Marcelo Farenzena e Ariel Kempf pelo apoio inestimável durante a elaboração das rotinas de cálculo.

A todos os colegas de mestrado, em especial aos colegas do LACOP pela amizade e coleguismo.

Aos meus pais e familiares pelo incentivo incondicional e constante.

Resumo

Este trabalho investiga o comportamento da reação de esterificação direta de butenos com ácido acético em fase líquida a partir de uma carga contendo butenos e butano. O estudo faz parte de um projeto que visa desenvolver uma rota alternativa para a produção do acetato de sec-butila, um solvente amplamente utilizado na indústria de tintas e vernizes e de elevado valor agregado. Foram testados três tipos de catalisadores para a reação de interesse: zeólitas, resinas de troca iônica e um catalisador a base de óxido de nióbio. As resinas mostraram-se mais eficientes sendo que, entre as resinas, aquela que apresentou maior conversão a acetato foi a resina Amberlyst 36 Dry. O estudo avaliou também a desativação do catalisador num tempo de aproximadamente 300h de operação a 90 °C. Observou-se que, além do acetato de sec-butila, os principais sub-produtos formados foram o álcool sec-butílico, o éter butílico e oligômeros provenientes do buteno.

Foram realizados experimentos a 50 °C, 70 °C, 90 °C e 110 °C com a razão molar inicial de ácido/buteno variando entre 0,6 e 2,6. Os testes foram conduzidos em um reator batelada com volume útil de um litro acoplado a um cromatógrafo, na ausência de efeitos difusivos. Foi proposto um modelo pseudo-homogêneo para descrever o comportamento da reação e foram estimadas as energias de ativação e os coeficientes pré-exponenciais das reações direta e inversa. A constante de equilíbrio termodinâmico também foi calculada, utilizando o modelo UNIFAC para a determinação dos coeficientes de atividade. Finalmente, os dados de equilíbrio foram comparados com os dados cinéticos, observando-se boa correlação principalmente para as temperaturas de trabalho mais altas.

Abstract

This work investigates the behavior of the direct esterification of butenes with acetic acid in liquid phase starting from a feed containing butenes and butane. The study is part of a project that intends to develop an alternative route for the sec-butyl acetate production, a solvent of high value attached. Three types of catalysts were tested for the reaction: zeolites, cationic exchange resins and a niobium oxide catalyst. The resins were more efficient and, among the resins, Amberlyst 36 Dry was the one that presented the best conversion to acetate. The study also evaluated the deactivation of the catalyst in approximately 300h of operation at 90 °C. It was observed that, besides the sec-butyl acetate, the main sub-products formed were sec-butyl alcohol, sec-butyl ether and butene oligomers.

Experiments were carried out at 50 °C, 70 °C, 90 °C and 110 °C with acid/butene initial molar ratio varying among 0,6 and 2,6. The tests were made in a batch reactor with one liter volume coupled to a chromatograph, in absence of diffusive effects. A pseudo-homogeneous model was proposed to describe the behavior of the reaction and activation energy and pré-exponential coefficients of the direct and inverse reactions were estimated. The equilibrium thermodynamic constant was also calculated, using the UNIFAC model to determinate activity coefficients. Finally, the equilibrium data were compared with the kinetic data, being observed good correlation mainly for the higher work temperatures.

Sumário

Introdução	1
1.1 Estrutura do Trabalho	2
Revisão Bibliográfica	4
2.1 Processos com esterificação direta.....	4
2.2 Catálise heterogênea <i>versus</i> catálise homogênea.....	7
2.3 Resinas de troca iônica para catálise ácida	8
2.3.1 Características gerais das resinas	9
2.3.2 Modelos cinéticos associados às resinas	10
2.3.3 Efeitos difusivos.....	12
2.3.4 Desativação das resinas.....	13
2.4 Aspectos cinéticos da esterificação direta.....	14
2.5 Interação entre reagentes e catalisador.....	17
2.6 Conclusões	18
Metodologia Experimental	20
3.1 Desenvolvimento do método analítico.....	20
3.2 Escolha do catalisador.....	24
3.3 Testes cinéticos	26
3.4 Avaliação da desativação do catalisador.....	31
3.5 Conclusões	32
Resultados e Discussão	34
4.1 Pré-testes e simulação da patente RU 2176239	35
4.2 Escolha do catalisador.....	38
4.3 Cálculos preliminares.....	39
4.4 Repetibilidade dos experimentos	43
4.5 Análise de efeitos difusivos	45
4.6 Avaliação da desativação do catalisador.....	49
4.7 Modelo pseudo-homogêneo	51
4.7.1 Rotina de cálculo para estimação de parâmetros cinéticos.....	52
4.8 Equilíbrio químico	58
4.9 Conclusões	65
Conclusões e Sugestões para a continuação deste Trabalho	66
5.1 Conclusões	66
5.2 Sugestões para a continuação deste trabalho	67
Referências Bibliográficas	69
Apêndice A	72
Apêndice B	74
Apêndice C	77

Lista de figuras

Figura 2.1: Formação do carbocátion proveniente de butenos lineares a partir de sua interação com o catalisador ácido (Petrus, L. et al., 1984).	12
Figura 2.2: Mecanismo para a reação de alquenos com ácido acético proposto por Patwardhan, A. A. e Sharma, M. M. (1990).	14
Figura 3.1: Cromatograma característico de um padrão sem a mistura butenos/butano.	22
Figura 3.2: Cromatograma característico de um padrão contendo a mistura butenos/butano.	22
Figura 3.3: Representação esquemática do reator utilizado.	25
Figura 3.4: Fotografia do reator batelada utilizado.	27
Figura 3.5: Representação esquemática do dispositivo experimental adaptado.....	28
Figura 3.6: Cromatograma da amostra em branco do experimento n° 15.	29
Figura 3.7: Cromatograma do experimento n° 15 após primeiros minutos de reação.	29
Figura 3.8: Cromatograma do experimento n° 15 após várias horas de reação.	30
Figura 4.1: Exemplo de esquema reacional.	35
Figura 4.2: Perfis de concentração <i>versus</i> tempo para o experimento n°6.	43
Figura 4.3: Repetibilidade de experimentos realizados a 110°C.	44
Figura 4.4: Aproximação linear para obtenção da taxa inicial observada de reação a 110 °C.	46
Figura 4.5: Aproximação linear feita para o cálculo da taxa inicial de reação – experimento D2.	50
Figura 4.6: Pontos experimentais e concentrações simuladas para o teste número 3 a 50°C.	54
Figura 4.7: Pontos experimentais e concentrações simuladas para o teste número 6 a 70°C.	54
Figura 4.8: Pontos experimentais e concentrações simuladas para o teste número 11 a 90°C.	54
Figura 4.9: Pontos experimentais e concentrações simuladas para o teste número 19 a 110°C.	55
Figura 4.10: Comparação entre as concentrações experimentais e simulada para os butenos.	56
Figura 4.11: Comparação entre as concentrações experimentais e simulada para o ácido acético.	57
Figura 4.12: Comparação entre as concentrações experimentais e simulada para o acetato de sec-butila.	57

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Principais dados operacionais das patentes publicadas.	5
Tabela 2.2: Classificação das reações químicas catalisadas por resinas de troca iônica de acordo com o meio reacional.	10
Tabela 2.3: Trabalhos disponíveis sobre reações de esterificação.	16
Tabela 2.4: Dados de adsorção disponíveis na literatura.	18
Tabela 3.1: Composição percentual mássica dos diferentes padrões testados.	23
Tabela 3.2: Fatores de resposta, precisão e reprodutibilidade do método analítico.	23
Tabela 3.3: Catalisadores testados para a reação de interesse.	24
Tabela 3.4: Composição média da mistura butenos/butano usada como carga ¹	25
Tabela 3.5: Condições experimentais dos ensaios realizados.	31
Tabela 3.6: Resumo dos experimentos para avaliação da desativação do catalisador.	32
Tabela 4.1: Fatores pré-exponenciais estimados na simulação da patente RU 2176239.	37
Tabela 4.2: Comparação entre a conversão simulada e experimental dos pré-testes.	37
Tabela 4.3: Conversões obtidas nos testes para escolha do catalisador ¹	38
Tabela 4.4: Características físico-químicas dos catalisadores testados.	38
Tabela 4.5: Dados experimentais primários do experimento número 6.	40
Tabela 4.6: Acompanhamento do experimento número 6.	41
Tabela 4.7: Variação do volume molar ao longo do experimento número 6.	42
Tabela 4.8: Análise de repetibilidade de experimentos realizados a 110 °C.	44
Tabela 4.9: Constantes utilizadas para o cálculo do número de Sherwood.	47
Tabela 4.10: Resultado dos cálculos referentes a transferência de massa externa.	47
Tabela 4.11: Difusividades efetivas e módulo de Wagner.	48
Tabela 4.12: Taxa inicial de reação para os experimentos de desativação do catalisador.	50
Tabela 4.13: Parâmetros cinéticos estimados com as diferentes funções objetivo.	55
Tabela 4.14: Diferença entre os parâmetros estimados pelas diferentes funções objetivo com relação aos parâmetros estimados a partir da função objetivo F1.	58
Tabela 4.15: Energias livres de formação em fase líquida e constante de equilíbrio teórica.	60
Tabela 4.16: Cálculo dos coeficientes de atividade e da constante K_g	62
Tabela 4.17: Valores de K_c teóricos.	63
Tabela 4.18: Comparação entre os valores de K_c teórico e experimental.	64

Lista de Símbolos

A_i	Área do pico cromatográfico do componente i
a_p	Área externa de uma partícula de catalisador
I_i	Coefficiente de distribuição do componente i
k_C	Coefficiente de transferência de massa na fase líquida
n_i	Coefficiente estequiométrico do componente i
$C_{\text{exp},i}$	Concentração experimental do componente i
w	Concentração mássica de catalisador
$c_{A,s}$	Concentração molar de A na superfície do catalisador
c_i	Concentração molar do componente i
$C_{\text{sim},i}$	Concentração simulada do componente i
k_d	Constante cinética da reação direta
k_i	Constante cinética da reação inversa
K_a	Constante de equilíbrio
R	Constante universal dos gases
d_p	Diâmetro da partícula de catalisador
D_{AB}	Difusividade mássica de A em B
$D_{\text{ef},AB}$	Difusividade mássica efetiva de A em B
E_a	Energia de ativação
$\Delta G_{f,i}^0$	Energia livre de Gibbs padrão de formação do componente i
f_i	Fator de resposta do componente i
t	Fator de tortuosidade

k_0	Fator pré-exponencial
x_i	Fração molar do componente i
$F(x)$	Função objetivo com variável independente x
r_p	Massa específica do catalisador
r_m	Massa específica do meio reacional
\bar{M}_i	Massa molar do componente i
m_{total}	Massa total alimentada ao reator batelada
f	Módulo de Thiele
f_s	Módulo de Wagner
n_i	Número de moles do componente i
Sh	Número de Sherwood
e	Porosidade interna do catalisador
P	Pressão
P_c	Pressão crítica
r_p	Raio da partícula de catalisador
a	Relação entre as taxas de reação química e de transferência de massa
r_A	Taxa de reação do componente i
T	Temperatura
T_c	Temperatura crítica
T_{med}	Temperatura média
T^*	Temperatura modificada
Tr	Temperatura reduzida
t	tempo

ΔH^0	Variação de entalpia padrão de formação
ΔH_R	Variação de entalpia para uma reação química
m_m	Viscosidade do meio reacional
V_C	Volume crítico
V_p	Volume de uma partícula de catalisador
V_m	Volume molar de uma mistura
g_i	Coefficiente de atividade do componente i
$g_{i,f}^0 \Big _{298K}^{GI}$	Energia livre de Gibbs padrão de formação do componente i em fase vapor, considerando comportamento de gás ideal
K_C	Razão entre as concentrações molares no estado de equilíbrio
K_g	Razão entre os coeficientes de atividade
$(-r_A)_{obs}$	Taxa de reação observada para o componente A
ΔG_r^0	Variação da energia livre de Gibbs no estado padrão para uma reação química

Capítulo 1

Introdução

O presente estudo faz parte de um projeto tripartite OXITENO/CIENTEC-RS/UFRGS que visa desenvolver uma rota alternativa para produzir acetato de sec-butila. O objetivo global desse projeto é determinar as condições que tornam a obtenção do éster com pureza superior a 99,5% técnica e economicamente viável. A abrangência do projeto exige que sejam investigados diversos fatores relativos à obtenção e separação do produto principal, bem como alguns parâmetros de processo. Este estudo, entretanto, ficará restrito à reação de obtenção do acetato de sec-butila via esterificação direta de butenos com ácido acético:



O acetato de sec-butila é um produto de interesse comercial devido a sua utilização como solvente na indústria de tintas, lacas e vernizes. Algumas de suas propriedades físico-químicas o tornam um solvente mais nobre quando comparado a seus similares, possibilitando que o mesmo tenha aplicações na indústria farmacêutica. O produto pode ainda ser utilizado como matéria-prima na obtenção de álcool sec-butilico.

A rota tradicional para obtenção de acetato de sec-butila consiste na reação de esterificação do sec-butanol com ácido acético sobre catalisador ácido. O sec-butanol utilizado como insumo é produzido em etapa anterior a partir de butenos mediante uma reação em meio ácido. O meio ácido é proporcionado pela adição de ácido sulfúrico que é constantemente reconcentrado e recirculado no processo.

A rota alternativa em estudo propõe que o acetato de sec-butila seja produzido diretamente a partir da reação catalítica de butenos com ácido acético em fase líquida. Este processo evita o uso de ácido sulfúrico concentrado e, portanto, elimina algumas desvantagens relacionadas ao reagente, tais como a corrosão acentuada de equipamentos, seu alto potencial de contaminação em efluentes e o gasto energético para a reconcentração. Além disso, esta nova rota não consome sec-butanol, que também é um produto de interesse comercial.

Outro fator que torna esta proposta economicamente promissora é a utilização de uma mistura butenos/butano na alimentação do processo, transformando um insumo disponível no mercado e de baixo custo num produto de alto valor agregado.

Assim sendo deseja-se, neste estudo, avaliar a viabilidade técnica da reação catalítica de esterificação direta de butenos com ácido acético em fase líquida. Pretende-se, portanto, determinar qual o tipo de catalisador mais adequado para a reação, além de estabelecer uma equação de taxa que a represente no intervalo de temperatura de interesse.

De acordo com os objetivos anteriormente citados, a dissertação está dividida em cinco capítulos a seguir descritos. O primeiro capítulo apresenta uma introdução ao tema e a estruturação do estudo, enquanto no segundo capítulo é feita uma revisão bibliográfica sobre a reação de esterificação direta e são apresentados alguns aspectos já conhecidos sobre a reação e sobre processos que utilizam tecnologia semelhante.

O terceiro capítulo traz a metodologia experimental empregada no trabalho. O procedimento experimental inclui o desenvolvimento do método analítico, os experimentos feitos para escolha do catalisador e os experimentos cinéticos propriamente ditos, nos quais acompanhou-se o andamento da reação química em diferentes condições.

A análise dos resultados obtidos é feita no Capítulo 4. Neste capítulo, observa-se a evolução do modelo cinético proposto para a reação como resultado dos diferentes ensaios experimentais realizados.

Finalmente, o quinto capítulo apresenta conclusões relativas à cinética e ao modelo de reação para o processo de esterificação direta de butenos com ácido acético, bem como algumas sugestões para a continuação deste trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Embora tenha sido realizada uma busca exaustiva na literatura (jornais e revistas, bases de dados, bancos de patentes), pouca informação foi encontrada sobre a esterificação direta de butenos com ácido acético em fase líquida. Especificamente sobre a cinética desta reação não há relatos quanto às constantes envolvidas ou o modelo mais adequado para descrever o sistema. Desta forma, neste Capítulo são apresentadas, inicialmente, as informações disponíveis sobre processos que utilizam a reação de interesse, seguidas de alguns tópicos relevantes – tipo de catalisador utilizado, influência do catalisador sobre o esquema reacional, interação do catalisador com reagentes e produtos – que darão suporte ao desenvolvimento de um modelo representativo do comportamento da reação.

2.1 Processos com esterificação direta

A primeira patente analisada que relata o uso do processo de esterificação direta de butenos com ácido acético para produzir acetato de sec-butila data de 1980 (GB 2041364A). Nessa patente o processo ainda era conduzido descontinuamente, produzindo cerca de 400g de produto por batelada, sendo que o rendimento global não passava da ordem de 60%.

O desenvolvimento natural do processo resultou na produção contínua de acetato através do uso de reatores de leito fixo. Embora ainda em escala de bancada, observa-se uma evolução no volume e arranjo dos reatores utilizados. Enquanto o primeiro relato de produção contínua, em 1995 (US 5457228), utiliza apenas um reator com volume de aproximadamente

5 litros, a patente publicada em 2003 opera com um reator que contém três leitos consecutivos com um volume total de 15 litros, chegando a produzir continuamente alguns quilos por hora do produto.

A evolução é significativa também quanto à qualidade do produto obtido. Enquanto a primeira tentativa obteve rendimento da ordem de 60%, as patentes mais modernas relatam conversões superiores a 90% com elevada seletividade. A Tabela 2.1 apresenta um resumo dos dados operacionais disponíveis nas patentes publicadas que relatam o uso da esterificação direta.

Tabela 2.1: Principais dados operacionais das patentes publicadas.

Patente	Data	Operação	T (°C)	P (atm)	Conversão (%)	Seletividade	Catalisador
GB 2041364A (Ancelloti, F., Di Gioacchino, S. e Costa, G.)	1980	Batelada	60 a 100	2 a 30	60	-	Amberlyst15
US 5457228 (Tokumoto, Y. et al.)	1995	Contínua 1 reator Com reciclo	80 a 120	5 a 50	> 85	> 90	Amberlyst15
RU 2176239 C1 (Langue, S. A., Puring, M. N. e Saifetdinova, R.V.)	2001	Contínua 3 reatores Com reciclo	90 a 110 (1° reator)	10	> 95	-	Resina sulfocatiônica
RU 2199521 C1 (Langue, S. A. e Kiva, V. H.)	2003	Contínua 1 reator Com reciclo	105 a 110	9 a 11	> 94	> 97	Resina sulfocatiônica

A análise dos documentos citados na Tabela 2.1 revela vários aspectos comuns entre as patentes publicadas. O primeiro deles é o tipo de catalisador utilizado. Os autores convergem com respeito à adequação de um catalisador heterogêneo ao processo, devido à facilidade de separação produtos/catalisador, e também quanto a composição do mesmo.

Em todos os exemplos relatados, foram usados catalisadores sulfônicos imobilizados em resina polimérica, como é o caso dos catalisadores comerciais Amberlyst e Dowex. Mais adiante serão discutidas as razões pelas quais esse tipo de catalisador é o mais adequado ao processo.

Outra coincidência entre os processos publicados é a faixa de temperatura em que a reação é conduzida. A maior parte das reações exemplificadas nas patentes foi conduzida entre 80°C e 110°C. Para temperaturas abaixo desse limite a conversão observada é baixa, e torna o processo economicamente inviável. O limite superior de temperatura é determinado basicamente por dois fatores: a resistência térmica do catalisador e a ocorrência de reações paralelas.

Os fornecedores de catalisadores comerciais similares aos utilizados nestes processos indicam como limite de operação temperaturas de 140°C a 150°C. Acima destas temperaturas, possivelmente, a estrutura polimérica sólida do catalisador perde suas propriedades originais e, portanto, a perda dos grupos funcionais $-\text{HSO}_3^+$ presentes na resina é favorecida.

Além disso, o aumento excessivo da temperatura favorece a reação de oligomerização de butenos, com conseqüente perda de seletividade do processo (RU 2176239C1, 2001). O favorecimento da formação de dímeros e trímeros provenientes de butenos com o aumento da temperatura é conhecido tanto para processos de esterificação direta (Stepanova, I. P. et al., 1977) quanto para outras reações que utilizam o alqueno como reagente (Stomkiewicz, P. M., 1997; Stomkiewicz, P. M., 2004).

Dentro dos limites de temperatura estabelecidos, de modo geral, o aumento de temperatura é acompanhado por um aumento de conversão. A variação da pressão utilizada não tem uma influência significativa, como poderia ser esperado para uma reação em fase líquida. A única restrição feita quanto à pressão do sistema é de que ela deve ser suficiente para manter o buteno em fase líquida nas condições de operação do processo (GB 2041364A, 1980).

No que se refere às condições de alimentação do reator, os processos mais recentes (US 5457228, 1995 e RU 2199521C1, 2001) utilizam uma razão molar ácido acético:butenos que varia entre 1:1 e 10:1, sendo a faixa mais recomendada entre 1,5:1 e 2:1. De acordo com a patente americana anteriormente citada, concentrações iniciais altas de buteno favorecem a ocorrência de reações paralelas, como a de oligomerização. Por outro lado, o excesso de ácido acético na alimentação aumenta a fração de não-convertidos na saída do reator e conseqüentemente encarece os processos posteriores de separação.

2.2 Catálise heterogênea *versus* catálise homogênea

Todas as patentes relativas ao processo de esterificação direta de butenos com ácido acético utilizam catálise heterogênea. O presente estudo também segue essa linha, evitando o uso de ácidos inorgânicos fortes utilizados em alguns processos tradicionais de síntese orgânica. As principais vantagens da catálise heterogênea frente à catálise homogênea estão associadas à natureza particulada do catalisador e serão brevemente discutidas a seguir.

Ao utilizar um catalisador sólido e reagentes em fase líquida, a separação do catalisador e da mistura reacional fica naturalmente favorecida. A facilidade de separação resulta diretamente em redução de custos operacionais, uma vez que etapas do processo e equipamentos são simplificados. Quando se trata de catálise ácida, a substituição de ácidos fortes por catalisadores heterogêneos diminui significativamente a ocorrência de corrosão, permitindo que as instalações sejam construídas com materiais convencionais, diminuindo custos de manutenção.

Durante sua vida útil, um catalisador heterogêneo pode ser utilizado em vários ciclos sem perder sua atividade catalítica, o que não é comum no caso de catalisadores homogêneos. Além disso, os custos envolvidos para regeneração e reutilização de catalisadores heterogêneos são menores do que os custos envolvidos para, por exemplo, reconcentrar ácido sulfúrico. Quanto ao manuseio e disposição final, os catalisadores heterogêneos também se mostram mais atrativos uma vez que seu potencial nocivo é geralmente menor do que o dos ácidos fortes inorgânicos usados para funções semelhantes (Chakrabarti e Sharma, 1993).

Um aspecto desfavorável da catálise heterogênea, especialmente do ponto de vista do estudo cinético, é que a reação química ocorre simultaneamente com outros fenômenos, como a difusão de reagentes e produtos entre o meio reacional e a superfície ativa do catalisador, a adsorção de reagentes e a dessorção de produtos. Neste contexto, a concentração de reagentes e produtos dentro do catalisador pode ser significativamente diferente daquela observada no meio da solução. O modelo cinético proposto para reações com catálise heterogênea deve, portanto, considerar a importância de todos estes fatores na taxa de reação observada.

Do ponto de vista operacional, um dos principais inconvenientes dos processos que utilizam catálise heterogênea é a maior dificuldade de remoção do calor gerado durante a reação química. Se a transferência de calor não for adequada, pontos quentes podem ser

formados, o que pode levar à degradação do catalisador, produção excessiva de sub-produtos, entupimentos e conseqüentemente má circulação do fluido no interior do leito.

No caso da reação de esterificação de olefinas, o catalisador heterogêneo mais utilizado é do tipo resina sulfônica. Segundo Chakrabarti e Sharma (1993), esse tipo de catalisador é amplamente utilizado em reações orgânicas em fase líquida que necessitam de catálise ácida, tais como alquilação de compostos aromáticos, oligomerizações, esterificação de álcoois, eterificação, hidratação e hidrólise de compostos orgânicos, isomerização, entre outras. O uso das resinas nestas reações propiciou, em muitos casos, aumento de rendimento e pureza dos produtos de reação.

Em alguns estudos encontra-se o uso de outros tipos de catalisador, como no caso de Ballantine et al. (1984), que realizou a esterificação direta de alquenos com ácidos carboxílicos utilizando silicatos contendo íons Al^{+3} , Cr^{+3} e H^+ como catalisador. Zeólitas, como a MCM-41, também foram testadas para esterificação em fase gasosa no trabalho de Koster et al. (2001), entretanto a maioria dos estudos citados na literatura foi feita com resinas de troca iônica.

Devido à utilização majoritária de resinas sulfônicas para diferentes reações orgânicas em fase líquida, suas características serão discutidas com maior detalhe a seguir.

2.3 Resinas de troca iônica para catálise ácida

Na literatura disponível constata-se que o catalisador mais utilizado para diferentes tipos de esterificação – olefinas com álcoois, olefinas cíclicas com ácidos carboxílicos saturados e insaturados – são resinas ácidas de troca iônica tipo Amberlyst (Harmer e Sun, 2001). Essas resinas são compostas por matrizes poliméricas de estireno com co-monômero divinilbenzeno que apresentam grupos sulfônicos HSO_3^+ disponíveis na superfície do catalisador. Estes grupos são os que proporcionam o caráter ácido do catalisador.

A forma de preparação da resina, a quantidade de co-monômero e a interação entre os sítios ativos ácidos e o meio reacional podem alterar significativamente as características da resina, como discutido a seguir.

2.3.1 Características gerais das resinas

A maioria das resinas é preparada por adição a partir de monômeros vinílicos. Chakrabarti e Sharma (1993) relatam em seu trabalho que a preferência pela preparação via adição ocorre devido à maior estabilidade química e térmica das matrizes poliméricas sintetizadas desta forma quando comparadas às sintetizadas via condensação. Outro fator determinante é a maior facilidade no ajuste do grau de reticulação e do tamanho de partícula da resina.

Entre os diferentes tipos de resina, as mais importantes são aquelas compostas por poliestireno e divinilbenzeno, que atua como agente reticulante. Os catalisadores comerciais Amberlyst e Dowex, amplamente utilizados industrialmente, correspondem a esse tipo de resina.

Morfologicamente, as resinas podem ser classificadas em dois grandes grupos: resinas tipo gel e resinas macro-reticulares ou macro-porosas. De acordo com Chakrabarti e Sharma (1993), as resinas tipo gel apresentam uma estrutura homogênea quando observadas microscopicamente, seu conteúdo de co-monômero divinilbenzeno é inferior a 12% em massa e o acesso aos sítios ativos ácidos depende fortemente do grau de inchamento da matriz polimérica.

Por outro lado, as resinas macro-reticulares apresentam morfologia mais complexa. Sua estrutura pode ser descrita como um aglomerado de microesferas intercaladas por macroporos. Estas resinas apresentam maior porosidade e maior resistência térmica do que as resinas tipo gel. Da mesma forma que ocorre nas resinas tipo gel, o grau de inchamento pode alterar a porosidade da partícula.

As reações catalisadas por resinas de troca iônica também podem ser classificadas em dois grandes grupos, de acordo com a interação entre o meio reacional e a resina. Segundo Chakrabarti e Sharma (1993), em meio aquoso ou significativamente polar ocorre uma solvatação dos grupos sulfônicos ligados à resina e o próton hidratado torna-se o agente catalítico, de forma semelhante ao que ocorre na catálise ácida homogênea. Neste caso, as reações são classificadas como tipo A. De forma diferente, em meios não aquosos e menos polares a interação com a resina é mais fraca e o agente catalítico é o grupo HSO_3^+ ligado ao catalisador. As reações que ocorrem desta forma são classificadas como reações tipo B.

Os autores fazem ainda uma sub-divisão nos grupos de reação A e B. Reações que ocorrem em meio aquoso são classificadas como tipo A1, enquanto reações que ocorrem em sistemas organo-aquosos são classificadas como tipo A2. No caso do grupo B, a reação é chamada tipo B1 quando não envolve água como reagente ou produto e a presença da mesma é prejudicial para o andamento da reação. Em sistemas não aquosos em que a água é um sub-produto, a reação é classificada como tipo B2. Neste último caso, se não há remoção da água do meio reacional, a reação migra progressivamente do grupo B2 para o grupo A2. A Tabela 2.2 mostra um esquema desta classificação.

Tabela 2.2: Classificação das reações químicas catalisadas por resinas de troca iônica de acordo com o meio reacional.

Meio Reacional	Agente Catalítico	Classificação da Reação	Presença de Água	Sub-Grupo
Aquoso ou Polar	Próton Solvatado	Tipo A	Meio Aquoso	A1
			Meio Organo-aquoso	A2
Não aquoso ou Pouco Polar	HSO_3^+	Tipo B	Ausência de água	B1
			Água como sub-produto	B2

Um dos maiores inconvenientes do uso das resinas como catalisador é sua baixa estabilidade térmica. As resinas tipo gel devem permanecer em temperatura inferior a 125°C, enquanto o limite superior de trabalho para resinas macro-porosas fica em torno de 150°C. Acima destas temperaturas a desulfonação é favorecida e conseqüentemente há perda de atividade catalítica.

2.3.2 Modelos cinéticos associados às resinas

De acordo com o estudo de Chakrabarti e Sharma (1993), o comportamento das diversas reações orgânicas catalisadas por resinas em fase líquida pode ser descrito através de diferentes mecanismos. O modelo mais adequado depende basicamente do tipo de interação que ocorre entre o meio reacional e os grupos ácidos do catalisador.

Segundo os autores, quando o meio reacional proporcione um inchamento significativo do catalisador e sua polaridade favorece a dissociação do grupo HSO_3^+ ligado à resina, o comportamento da reação pode ser descrito por modelos pseudo-homogêneos. Nos casos em

que o inchamento não é pronunciado e a catálise ocorre devido à interação direta do substrato com os grupos HSO_3^+ , modelos heterogêneos clássicos tipo Langmuir-Hinshelwood ou Eley-Rideal costumam descrever melhor o comportamento da reação.

Os mesmos autores destacam que, ao trabalhar com resinas, a taxa de reação observada depende principalmente da acidez do catalisador e da acessibilidade aos sítios ativos. A acidez apresentada pelo catalisador, por sua vez, é afetada pelo número de grupos ácidos ligados a resina, seu conteúdo de co-monômero divinilbenzeno e pelas características do meio reacional. A acessibilidade aos sítios ativos depende igualmente de vários fatores como o conteúdo de divinilbenzeno, tamanho e porosidade da partícula de catalisador e a difusividade dos reagentes.

Observa-se que o conteúdo de divinilbenzeno é uma característica importante do catalisador. O co-monômero aumenta a acidez e o grau de reticulação da resina, melhorando sua resistência térmica, entretanto, simultaneamente diminui a possibilidade de inchamento do material e dificulta o acesso aos sítios ativos ácidos. A polaridade do meio reacional também tem um papel importante: meios mais polares favorecem a dissociação do grupo HSO_3^+ e diminuem a acidez da resina, porém, ao mesmo tempo aumentam a possibilidade de inchamento do catalisador e favorecem o acesso aos grupos ácidos.

Os estudos já desenvolvidos relatam que o modelo pseudo-homogêneo é adequado principalmente nos casos em que um dos reagentes ou o solvente é altamente polar. Conforme comentado anteriormente, na presença de substâncias polares ocorre solvatação dos grupos HSO_3^+ ligados à resina e o agente catalítico é o próton solvatado. Esse tipo de modelo foi usado com sucesso para descrever hidrólise de sacarose e de ésteres carboxílicos, a hidratação de olefinas e a desidratação de álcoois (Chakrabarti e Sharma, 1993). Trabalhos mais recentes também relatam o uso de modelos pseudo-homogêneos para a síntese de acetato amílico (Lee et. al., 1999), síntese de isobornil-acetato (Dijs, I. J. et. al., 2003) e para as reações de esterificação e hidrólise de metil-acetato (Yu, Hidajat e Ray, 2004).

Quando a reação química ocorre com reagentes ou solvente de natureza apolar, o modelo pseudo-homogêneo não é eficiente. Nestes casos a literatura recomenda modelos tipo Langmuir-Hinshelwood ou Eley-Rideal.

Independentemente do tipo de modelo que melhor descreve o comportamento da reação química de interesse, a maioria dos autores concorda que a interação entre a resina ácida e o alqueno dá lugar a um carbocátion. A Figura 2.1 a seguir mostra esta interação.

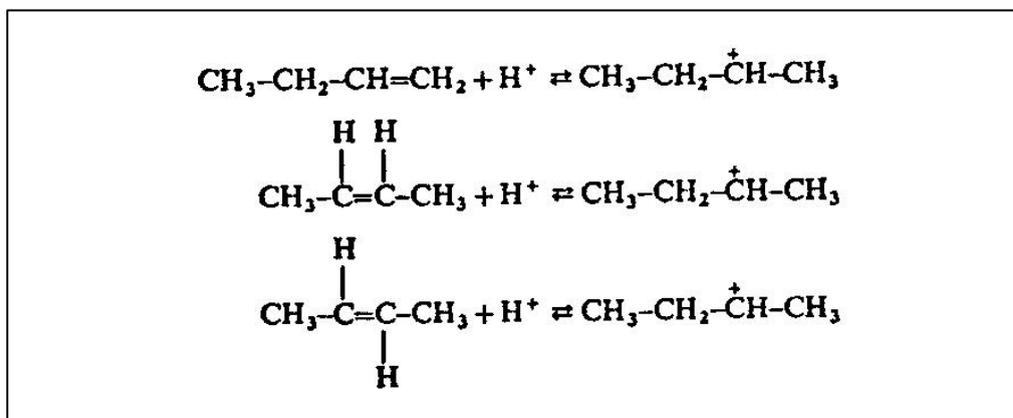


Figura 2.1: Formação do carbocátion proveniente de butenos lineares a partir de sua interação com o catalisador ácido (Petrus, L. et al., 1984).

2.3.3 Efeitos difusivos

Ao trabalhar com catalisadores porosos, deve avaliar-se a influência do transporte de massa externo a partícula e intraparticular. A análise destes efeitos é importante para identificar se a taxa de reação observada é decorrente apenas da transformação de reagentes em produtos, ou se há interferência de fenômenos de transferência de massa na velocidade do processo.

A resistência à transferência de massa externa a partícula está relacionada com o transporte dos reagentes desde o meio reacional até a superfície do catalisador. As propriedades físicas do meio, como viscosidade e massa específica, além da velocidade do fluido em relação a partícula, são determinantes neste processo. Para quantificar a resistência intrínseca a este processo, é calculado um coeficiente de transferência de massa. Diversas correlações empíricas são utilizadas para este fim, de acordo com as características do processo – velocidade do fluido, tipo de reator, fase dos reagentes e produtos – e do meio reacional – viscosidade, massa específica, difusividades (Gates, B. C., 1991).

O efeito difusivo interno corresponde ao processo de transporte dos reagentes através dos poros do catalisador. Este processo é influenciado tanto pelas características físico-químicas dos reagentes quanto pelas características do catalisador, tais como porosidade e

tortuosidade. A importância deste fenômeno no processo global pode ser quantificada pelo módulo de Thiele F ou pelo módulo de Wagner f_s (Satterfield, C. N., 1993).

Outra forma de incorporar a diferença de concentrações no seio da solução e na superfície ativa do catalisador à taxa de reação, é mediante o coeficiente de distribuição I_i . Por definição (Chakrabarti e Sharma, 1993), o coeficiente de distribuição de um componente é a relação entre sua concentração no interior do catalisador e a concentração do mesmo no meio reacional, de acordo com a Equação 2.1. No caso de resinas de troca iônica, este coeficiente pode ser determinado experimentalmente através de diferentes técnicas.

$$I_i = \frac{(C_i)_{\text{catalisador}}}{(C_i)_{\text{meio_reacional}}} \quad (2.1)$$

2.3.4 Desativação das resinas

As resinas estão sujeitas à desativação, que pode ser causada fisicamente mediante o impedimento ou a restrição parcial do acesso aos sítios ativos do catalisador; ou quimicamente, quando há alguma modificação dos grupos ácidos ligados à resina, com conseqüente perda de atividade catalítica.

O trabalho de Chakrabarti e Sharma (1993), relata que a obstrução dos poros do catalisador pela formação de depósitos é causada principalmente pela existência de contaminantes nos reagentes ou pela polimerização de espécies que compõem o meio reacional. A formação de oligômeros é particularmente favorecida na presença de substâncias diolefínicas formadas por quatro ou cinco moléculas de carbono.

A desativação por desulfonação ocorre como um efeito da temperatura. O aumento de temperatura favorece a perda de grupos sulfônicos, que pode acontecer em temperaturas acima de 110°C ou 140°C, dependendo da morfologia e composição química da resina. A desativação química do catalisador pode ocorrer também quando uma substância forma algum composto estável com o grupo sulfônico ou por neutralização da resina. A reversibilidade da inativação do catalisador deve ser estudada caso a caso.

2.4 Aspectos cinéticos da esterificação direta

Não foram encontrados na literatura relatos sobre a taxa e o mecanismo de reação da esterificação direta de butenos com ácido acético em fase líquida. Entretanto, é possível obter algumas informações sobre reações similares de esterificação mediante adição de ácidos carboxílicos a alquenos e inferir sobre o comportamento dessa reação.

A esterificação direta proposta pode ser classificada como uma reação de adição nucleofílica. Ballantine et al. (1984) e Patwardhan e Sharma (1990) realizaram estudos para uma série de alquenos e ácidos carboxílicos e identificaram que o mecanismo de reação inclui a etapa de formação de um carbocátion como intermediário. O carbocátion é resultado da protonação do alqueno a partir da interação do mesmo com o catalisador ácido. A Figura 2.2 mostra o esquema reacional proposto na literatura.

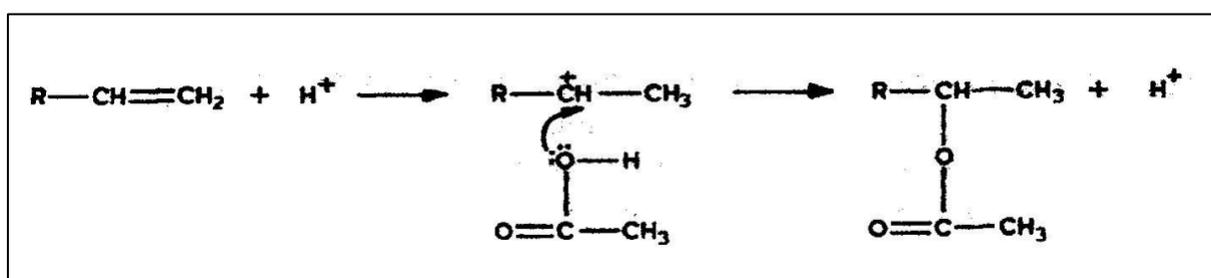


Figura 2.2: Mecanismo para a reação de alquenos com ácido acético proposto por Patwardhan e Sharma (1990).

Nos estudos realizados para a esterificação tradicional, resultado da reação de um ácido com um álcool, a formação do carbocátion também é observada sendo que, nestes casos, o íon é proveniente do ácido. A cinética de reação para alguns destes casos foi publicada nos estudos de Petrus et al. (1986) e Koster et al. (2001).

Os estudos relativos a esterificação direta em fase líquida de 1-dodeceno e 1-octeno com ácido acético (Patwardhan e Sharma, 1990) e de estireno com ácido acético (Chakrabarti e Sharma, 1991), apesar de identificarem o mecanismo da reação, não trazem informação quanto ao equilíbrio químico desta. Dado que os mecanismos da esterificação tradicional e da esterificação direta incluem etapas semelhantes, é possível que exista uma constante de equilíbrio, deslocada para os produtos, embora a literatura encontrada não comente a esse respeito.

Cabe destacar que, tanto para a esterificação tradicional quanto para a esterificação direta, os estudos que determinam a constante de equilíbrio da reação calculam o coeficiente de atividade de reagentes e produtos através do modelo termodinâmico UNIFAC (Patwardhan e Sharma, 1990; Karinen e Krause, 2001; Teo e Saha, 2004).

No estudo de Ballantine et al. (1984) sobre a esterificação direta de alquenos, duas séries de experimentos foram realizadas. Em uma delas, a reação foi feita usando um ácido carboxílico e variando o tamanho do alqueno. Em outra série de experimentos escolheu-se o alqueno e a esterificação foi realizada com diferentes ácidos carboxílicos. Os autores observaram que a variação do tamanho do ácido carboxílico reagente não influenciou significativamente a extensão da reação. Entretanto, a variação do alqueno teve influência significativa na conversão da reação sendo que, quanto maior o alqueno utilizado, menor foi a conversão observada. Os autores concluíram em seu trabalho que o tamanho do alqueno tem influência significativa sobre a extensão da reação, enquanto o tamanho do ácido parece não alterar a extensão ou a taxa da reação.

Devido a influência do tamanho do alqueno na extensão da reação observada por Ballantine et al. (1984) e considerando que trata-se de uma reação heterogênea, poderia cogitar-se a existência de resistência à difusão nos poros do catalisador como uma etapa determinante no processo. Neste sentido, o trabalho de Xu e Chuang (1997) é esclarecedor. Os autores estudaram a influência da difusão interna em reações catalíticas heterogêneas de esterificação com ácido acético, tendo como catalisador resinas de troca iônica semelhantes às utilizadas no estudo de Ballantine et al. (1984). Os autores desenvolvem em seu trabalho uma metodologia para estimação da difusividade efetiva, tendo como ponto de partida o tamanho de partícula do catalisador e as características do meio reacional. No caso de resinas tipo Amberlyst 15, os autores concluem que a resistência à difusão interna pode ser desprezada para a reação em fase líquida.

De fato, trabalhos encontrados na literatura que utilizam catalisadores sulfônicos imobilizados em resina polimérica para reações em fase líquida com reagentes de natureza química semelhante aos reagentes da reação de interesse indicam que, neste caso, não há influência significativa da difusão externa ou interna sobre a taxa de reação observada (YADAV e KULKARNI, 2000; LILJA et al., 2002; DIJS et al., 2003; BOZ et al., 2004; YU, HIDAJAT e RAY, 2004).

Não há um modelo cinético desenvolvido que sirva de base para expressar a taxa de reação da esterificação direta de butenos com ácido acético. Mesmo no caso da esterificação tradicional não há um consenso entre os autores sobre o mecanismo que descreve a reação, sendo que o mesmo varia de acordo com a natureza dos reagentes e a interação com o catalisador. A Tabela 2.3, a seguir, reúne os trabalhos disponíveis na literatura, tanto para a esterificação direta quanto para a esterificação tradicional, que tentam descrever o modelo reacional.

Tabela 2.3: Trabalhos disponíveis sobre reações de esterificação.

Autor e Data	Reação	Fase	Catalisador	Mecanismo de Reação
Ballantine et al. (1984)	Alqueno + Ácido Carboxílico	líquida	Silicatos contendo íons ácidos	-
Petrus et al. (1986)	Butenos + Água	líquida	Resinas (Dowex, XE307, Amberlyst)	-
Patwardhan et al. (1990)	Alquenos + Ácido Acético	líquida	Resinas (Amberlyst e K2661)	-
Xu e Chuang, (1997)	Metanol + Ácido Acético	líquida	Amberlyst 15	-
Lee et al. (1999)	Álcool + Ácido Acético	líquida	Amberlyst 15	Pseudo-homogêneo
Lee et al. (2000)	Álcool + Ácido Acético	líquida	Dowex 50W	Langmuir-Hinshelwood modificado
Koster et al. (2001)	Etanol + Ácido Acético	gás	MCM-41	Langmuir-Hinshelwood
Lilja, J. et al. (2002)	Álcool + Ácido Carboxílico	líquida	Smopex-101	Langmuir-Hinshelwood
Altiokka et al. (2003)	Isobutanol + Ácido Acético	líquida	Amberlite IR-120	Eley-Rideal
Dijs, et al. (2003)	Campeno + Ácido Acético	líquida	Dowex, Amberlyst e Purolite	Pseudo-homogêneo
Yu, Hidajat e Ray, (2004)	Metanol + Ácido Acético e Metil-acetato + Água	líquida	Amberlyst 15	Pseudo-homogêneo

A partir da Tabela 2.3 é possível ver que o único ponto em comum entre os diferentes trabalhos publicados sobre esterificação é o uso de resinas sulfônicas para este tipo de reação. O modelo cinético mais adequado varia caso a caso, inclusive para o mesmo tipo de reação, de acordo com a natureza dos reagentes e do catalisador.

Embora não possa ser feita uma comparação direta entre as reações apresentadas na Tabela 2.3 e a reação de interesse, os diferentes estudos (Lee et al., 2000; Koster et al., 2001; Altiokka e Çitak, 2003) indicam que a adsorção dos reagentes é uma etapa importante na cinética da reação de esterificação direta.

2.5 Interação entre reagentes e catalisador

O catalisador utilizado na esterificação, direta ou tradicional, tem a função de facilitar a formação do carbocátion intermediário do mecanismo de reação. Portanto, o catalisador deve apresentar comportamento ácido (Patwardhan e Sharma, 1990). Além disso, a constante de equilíbrio de adsorção entre os reagentes e o catalisador é um fator importante a ser avaliado. Esta constante representa a razão entre as velocidades de adsorção e dessorção entre um componente e o sítio ativo do catalisador (Fogler, 1999). Desta forma, quanto maior for o valor da constante de equilíbrio de adsorção, mais forte será a interação entre o reagente e o catalisador.

O tipo de interação que ocorre entre o catalisador e os reagentes é desconhecido no caso da reação de esterificação direta de butenos com ácido acético em fase líquida. O estudo de Stomkiewicz publicado em 2004 conclui que o buteno interage com resinas sulfônicas mediante uma adsorção dissociativa, ou seja, o alqueno adsorve-se no catalisador através de dois sítios ácidos simultaneamente. Entretanto, o estudo é feito em fase vapor e avalia a reação com diferentes álcoois. No mesmo trabalho o autor determina que a constante de equilíbrio de adsorção dos álcoois é cerca de quarenta vezes maior do que a do isobuteno, sugerindo uma interação mais forte entre álcool e resina do que entre o alqueno e a resina.

Resultado semelhante quanto à adsorção de alquenos em resinas sulfônicas é relatado no trabalho de Karinen e Krause (2001). Ao estudar a síntese de éteres a partir da reação de metanol com alquenos ramificados, os autores determinam que a constante de equilíbrio de adsorção dos alquenos é aproximadamente dez vezes menor do que a do metanol. Os resultados anteriormente citados sugerem que a interação da resina com substâncias polares que contém grupos funcionais oxigenados é mais forte do que com alquenos.

No caso do ácido acético, existem trabalhos realizados em fase líquida e usando catalisadores sulfônicos imobilizados em resina polimérica, porém, uma vez mais, a reação estudada é diferente. Tanto o estudo de Anasthas e Gaikar (2001) quanto o trabalho de Yu,

Hidajat e Ray (2004) relatam a adsorção do ácido com o catalisador mas não chegam a concluir sobre o tipo de interação que ocorre.

O estudo de Pöpken, Götze e Gmehling (2000) relata que a constante de equilíbrio de adsorção do acetato de metila é da mesma ordem de grandeza da constante calculada para o ácido acético. Ordens de grandeza semelhantes para as constantes de equilíbrio de adsorção do metanol, acetato de metila e ácido acético são determinadas no trabalho de Yu, W., Hidajat, K. e Ray, A. K. (2004). Os resultados encontrados na literatura estão resumidos na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Dados de adsorção disponíveis na literatura.

Autores	Reação Química	Catalisador	Constantes de Equilíbrio de Adsorção Determinadas (l/mol)
Altiokka e Çitak (2003)	Ácido Acético + Isobutanol	Amberlite IR-120	$K_{\text{isobutanol}}(74^{\circ}\text{C}) = 0,334$
Yu, Hidajat e Ray (2004)	Ácido Acético + Metanol	Amberlyst 15	$K_{\text{Acetato de metila}}(50^{\circ}\text{C}) = 0,36$ $K_{\text{ácido}}(50^{\circ}\text{C}) = 0,38$
Anasthas e Gaikar (2001)	Ácido Acético + Etanol	Indion 850	$K_{\text{etanol}}(30^{\circ}\text{C}) = 2,1$ $K_{\text{acetato de etila}}(30^{\circ}\text{C}) = 3,2$
		Tulsion A-8X MP	$K_{\text{etanol}}(30^{\circ}\text{C}) = 0,9$ $K_{\text{acetato de etila}}(30^{\circ}\text{C}) = 2,1$
		Indion 810	$K_{\text{etanol}}(30^{\circ}\text{C}) = 0,8$ $K_{\text{acetato de etila}}(30^{\circ}\text{C}) = 1,9$
Lilja et al. (2002)	Ácido Acético + Metanol	Smopex-101	$K_{\text{metanol}}(60^{\circ}\text{C}) = 2,83$
Pöpken, Götze e Gmehling (2000)	Ácido Acético + Metanol	Amberlyst 15	$K_{\text{acetato de metila}}(25^{\circ}\text{C}) = 4,15$ $K_{\text{ácido}}(25^{\circ}\text{C}) = 3,15$ $K_{\text{metanol}}(25^{\circ}\text{C}) = 5,64$

Os resultados encontrados na literatura, embora estudados em sistemas diferentes ao da reação de interesse, levam a crer que a interação do ácido acético e do acetato de sec-butila com a resina sulfônica seja de ordem de grandeza semelhante, e mais forte do que a interação entre o alqueno e o catalisador.

2.6 Conclusões

A pesquisa bibliográfica realizada mostra que a esterificação catalítica direta de butenos com ácido acético em fase líquida, apesar das patentes publicadas, é um processo ainda desconhecido do ponto de vista do mecanismo e cinética de reação. Sabe-se apenas que há formação de um carbocátion intermediário, proveniente do alqueno, durante a reação.

Os dados publicados em patentes que utilizam a esterificação direta permitem determinar uma faixa de temperatura ideal para a reação, entre 80°C e 120°C, para o processo sobre catalisador tipo resina de troca iônica. Relações molares ácido acético/buteno na carga maiores do que um parecem melhorar a seletividade da reação.

O modelo cinético mais adequado para descrever a reação de esterificação direta depende fortemente da interação entre o catalisador e o meio reacional. Em meios polares que promovem inchamento das resinas sulfônicas, existe a possibilidade de que o modelo pseudo-homogêneo represente o comportamento da reação.

Embora a resistência difusional não possa ser descartada a priori, estudos indicam que no caso de reações em fase líquida com catalisadores macro-porosos, tipo resina de troca iônica, a resistência à difusão interna pode ser desprezada.

Os trabalhos realizados com reações similares também levam a crer que a adsorção dos reagentes seja uma etapa importante da reação. No que se refere à ordem de grandeza, os resultados publicados indicam que a força de interação resina-ácido acético e resina-acetato seja semelhante e mais forte do que a interação resina-butenos.

Capítulo 3

Metodologia Experimental

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada para investigar o comportamento da reação catalítica de esterificação direta de butenos com ácido acético em fase líquida. Serão detalhadas as etapas de desenvolvimento do método analítico, os ensaios exploratórios para escolha do catalisador e os testes cinéticos realizados.

3.1 Desenvolvimento do método analítico

Os experimentos cinéticos projetados para o estudo da reação de esterificação direta de butenos com ácido acético previam o uso de um cromatógrafo em linha para análise constante do sistema. Desta forma, uma das primeiras etapas do trabalho experimental consistiu no desenvolvimento de um método analítico confiável para análise dos principais componentes presentes no meio reacional.

Foi disponibilizado para a análise dos experimentos um equipamento de cromatografia gasosa modelo HP 5960 série E. A primeira dificuldade do procedimento analítico foi encontrar uma coluna cromatográfica capaz de resolver simultaneamente substâncias com polaridades tão diferentes como buteno e ácido acético. Além disso, os demais componentes de interesse na mistura reacional eram o acetato de sec-butila, o butano proveniente da mistura buteno/butano usada como carga e ainda o sec-butil éter (SBE) e o álcool sec-butílico (SBA), possíveis produtos secundários do processo.

Após algumas tentativas, a coluna cromatográfica escolhida foi a coluna capilar HP INNOWax com 30 metros de comprimento e diâmetro interno de 0,53 milímetros, que foi conectada a um sistema de detecção por ionização de chama. Foi utilizado hidrogênio como gás de arraste com uma vazão de $11,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

A coluna escolhida foi capaz de resolver os principais componentes anteriormente descritos, a exceção do conjunto buteno/butano que era detectado num mesmo pico cromatográfico. A quantidade de butano presente no meio reacional foi, portanto, calculada a partir da pesagem da mistura buteno/butano carregada em cada teste, pois a composição desta mistura era conhecida.

Outra dificuldade durante o desenvolvimento do método analítico foi a adequação do sistema de detecção e integração do cromatógrafo às características das amostras que seriam analisadas. Usualmente, análises cromatográficas são utilizadas para detectar pequenas quantidades de substâncias dispersas em um único solvente. No caso em estudo, o meio reacional é composto principalmente por três substâncias – butenos/butano, ácido acético e acetato de sec-butila – em quantidades elevadas e variáveis ao longo da reação, além de apresentar componentes em quantidades significativamente menores – SBA, SBE, entre outros.

O tempo de retenção e o fator de resposta para cada um dos componentes foram determinados através da injeção de diferentes padrões de composição conhecida contendo uma mistura dos componentes. O método quantitativo utilizado foi o dos fatores de resposta, sendo que ao ácido acético foi atribuído o fator de resposta f_i igual a um. Os demais fatores de resposta foram determinados resolvendo o seguinte sistema de equações para a injeção dos padrões, onde i é o sub-índice representativo de cada componente presente na mistura, A_i é a área do pico cromatográfico correspondente ao componente i e f_i é seu respectivo fator de resposta.

$$\% \text{ massa}_i = \frac{A_i / f_i}{\sum_j A_j / f_j} \quad (3.1)$$

As figuras 3.1 e 3.2, a seguir, ilustram os cromatogramas típicos resultantes da injeção de alguns dos padrões utilizados. A Tabela 3.1 mostra os diferentes padrões que foram testados para determinar os fatores de resposta f_i e para verificar a confiabilidade do método analítico. Os fatores de resposta obtidos para cada componente e a precisão resultante do método analítico encontram-se resumidos na Tabela 3.2.

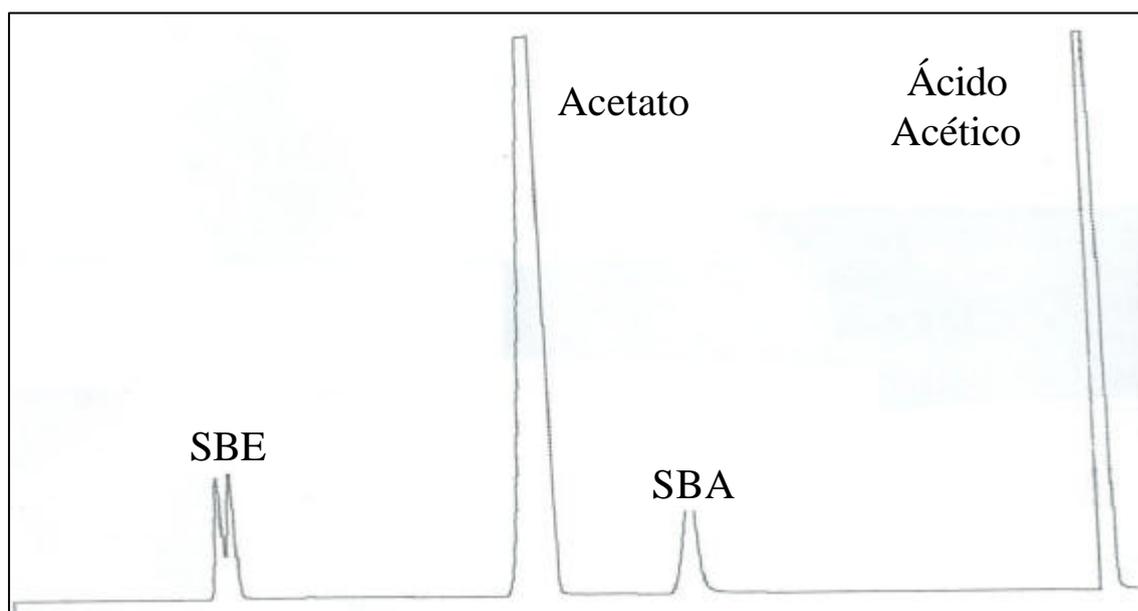


Figura 3.1: Cromatograma característico de um padrão sem a mistura butenos/butano.

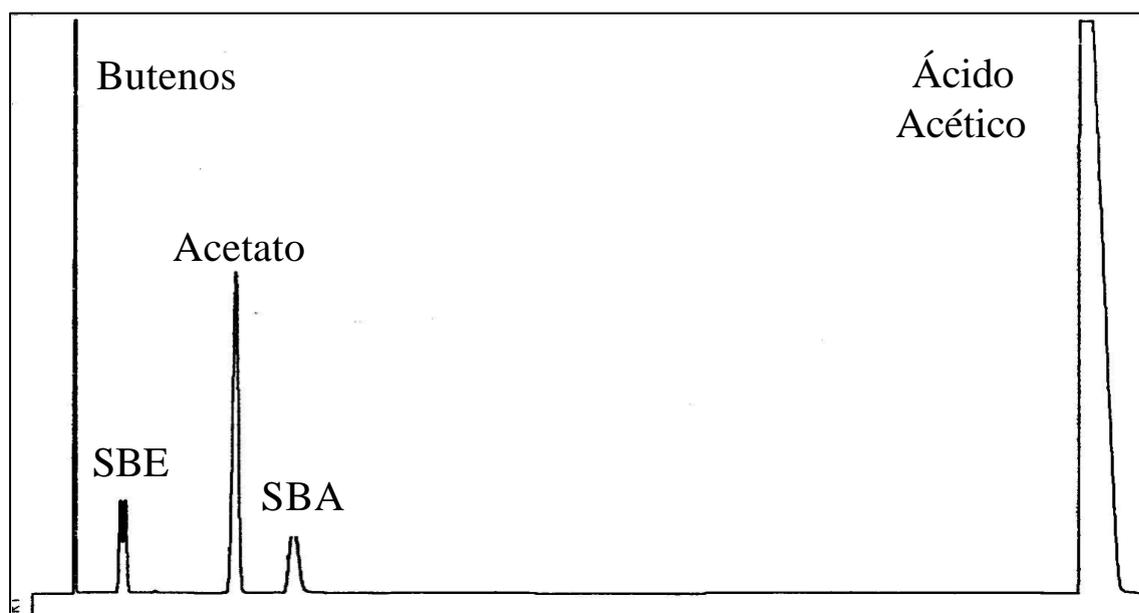


Figura 3.2: Cromatograma característico de um padrão contendo a mistura butenos/butano.

Tabela 3.1: Composição percentual mássica dos diferentes padrões testados.

Padrão	A1	A2	B1	B2	C1	C2	D1	D2
Butenos	-	6,73%	-	5,07%	-	2,25%	-	2,26%
SBE	3,96%	3,69%	3,75%	3,56%	0,79%	0,77%	3,94%	3,89%
Acetato	36,59%	34,13%	8,52%	8,09%	1,09%	1,07%	37,09%	36,02%
SBA	5,91%	5,51%	5,19%	4,92%	4,45%	4,35%	5,96%	5,78%
Ácido Acético	53,54%	49,94%	82,53%	78,35%	93,67%	91,56%	53,01%	52,07%

A numeração 1 e 2 de cada padrão refere-se a presença ou ausência da mistura butenos/butano na composição do mesmo. A formulação inicial de cada padrão era feita sem a mistura de butenos. Após análise, adicionava-se algumas gotas da mistura butano/butenos e era realizada uma nova bateria de análises.

Tabela 3.2: Fatores de resposta, precisão e reprodutibilidade do método analítico.

Componente	Tempo de retenção ¹ (s)	Fator de Resposta	Erro absoluto médio ² (%)	Desvio padrão (%)
Mistura buteno/butano	60 a 65	4,30	0,40%	0,22%
SBE	132 a 138	3,10	0,21%	0,06%
Acetato	390 a 396	2,29	1,06%	0,24%
SBA	486 a 492	2,53	0,54%	0,23%
Ácido Acético	894 a 900	1,00	1,04%	0,37%

¹ O tempo de retenção refere-se a seguinte curva de aquecimento da coluna cromatográfica: 10 minutos a 35°C seguido de aquecimento com taxa de 30°C/min até alcançar 180°C e permanência de 1,5 minutos a 180°C.

² A média do erro foi feita para cada componente considerando os oito padrões testados.

O método desenvolvido implica um tempo de análise de aproximadamente 20 minutos, sendo que o tempo mínimo entre uma amostragem e outra permaneceu em cerca de 25 minutos, devido ao tempo adicional de resfriamento, necessário para que o cromatógrafo retorne a sua condição inicial.

Os dados da Tabela 3.2 mostram que o método analítico desenvolvido apresentou boa acuracidade e reprodutibilidade, sendo que o erro máximo na determinação da composição mássica dos componentes principais da mistura reacional ficou em torno de 1%.

3.2 Escolha do catalisador

Com a finalidade de determinar o tipo de catalisador mais adequado para a reação de esterificação direta de butenos com ácido acético, foram avaliados três tipos de catalisadores. A escolha dos catalisadores que deveriam ser testados foi feita com base nas informações encontradas na literatura sobre processos semelhantes, no interesse da indústria parceira do projeto e na disponibilidade dos mesmos no laboratório. De acordo com estes três critérios, foram testados dois catalisadores sulfônicos imobilizados em resina polimérica, dois catalisadores tipo zeólita e ainda um catalisador a base de óxido de nióbio. A Tabela 3.3, a seguir, apresenta os catalisadores testados e a respectiva nomenclatura adotada.

Tabela 3.3: Catalisadores testados para a reação de interesse.

Nomenclatura Adotada	Catalisador
Resina 1	Sulfônico
Resina 2	Sulfônico
Zeólita Y	Zeólita tipo Y
Zeólita Beta	Zeólita tipo Beta
Óxido	Óxido de nióbio

Nos testes realizados nesta etapa, a atividade de cada catalisador foi avaliada tendo como parâmetro sua capacidade de formar acetato de sec-butila a partir de uma mistura contendo butenos, butano e ácido acético. Dado que em todos os testes o ácido acético foi o reagente limitante, a conversão dos reagentes a acetato foi calculada da seguinte forma:

$$convers\tilde{a}o(\%) = \frac{mol_acetato_{t=t_final}}{mol_ácido_{t=t_inicial}} \times 100 \quad (3.2)$$

Os experimentos foram feitos em um reator batelada fabricado em aço inox sem solda, provido de agitação magnética permanente, termicamente isolado e com volume útil de 1 litro. Foram realizadas entre duas e quatro repetições do experimento com cada catalisador, totalizando 26 experimentos com uma duração média de dezoito horas.

No início de cada ensaio o reator era carregado com 190 g de ácido acético glacial e 1g do catalisador comercial virgem a ser testado. Após o fechamento, retirava-se o ar do reator através de uma bomba de vácuo e, a seguir, carregava-se cerca de 266g de uma mistura

de butenos/butano com composição molar aproximada de 80% em butenos. A quantidade de mistura buteno/butano carregada era determinada pela diferença de peso do recipiente utilizado durante o procedimento de carga. Este recipiente era levemente aquecido através de uma resistência elétrica para desenvolver uma pressão de vapor maior do que aquela existente no interior do reator e facilitar a carga dos hidrocarbonetos. A Figura 3.3 mostra esquematicamente o dispositivo experimental empregado e a Tabela 3.4 apresenta uma análise química detalhada da mistura de hidrocarbonetos usada como carga.

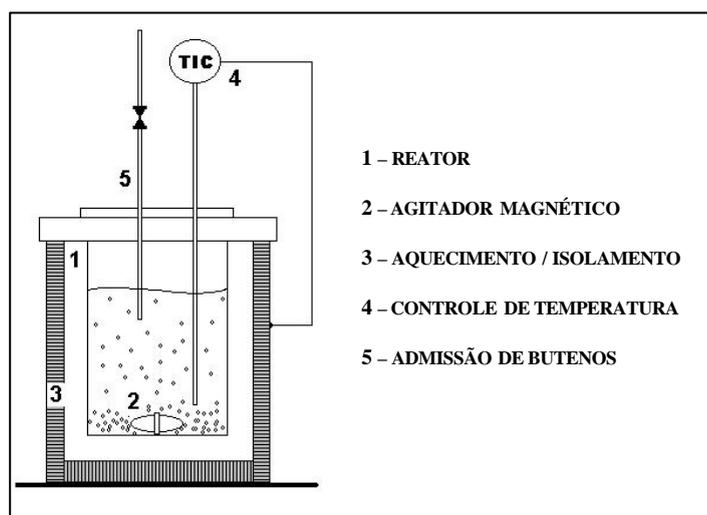


Figura 3.3: Representação esquemática do reator utilizado.

Tabela 3.4: Composição média da mistura butenos/butano usada como carga¹.

Componente	% molar
1-Buteno	26,7
2-Cisbuteno	14,8
2-Transbuteno	42,6
Isobutano	0,2
Isobuteno	0,2
N-butano	15,5
Outros	0,1

¹ Análises químicas disponibilizadas pelo fornecedor da mistura.

Após a etapa de carregamento, o reator era aquecido até 90°C e permanecia sob temperatura e agitação constantes. Para este fim foi utilizado um aquecedor com agitador

magnético marca Fisatom modelo 753A, capaz de fornecer agitação entre 110 a 1180rpm. A graduação utilizada no agitador correspondia a uma velocidade de aproximadamente 500 rpm. A reação era interrompida 18 horas após o início do aquecimento mediante resfriamento externo com água até a temperatura ambiente.

A seguir, o reator era aberto e despressurizado, descartando-se a fração gasosa não reagida. O descarte da fração gasosa era feito de tal forma que a linha de saída do reator permanecia conectada a um sistema de refrigeração capaz de condensar frações da fase líquida que poderiam ser arrastadas nesta etapa do experimento.

Finalmente, amostras da fase líquida eram analisadas por meio de cromatografia gasosa, de acordo com o método analítico descrito no item 3.1. deste trabalho. A análise cromatográfica revelava o percentual em massa de acetato de sec-butila na mistura reacional resultante e permitia calcular a conversão alcançada conforme indicado na equação 3.2. Cabe destacar que, além dos testes com os diferentes catalisadores, realizou-se também uma batelada sem catalisador, com duração de 84 horas e temperatura de 140 °C, sem que fosse observada formação do acetato.

Os resultados obtidos nesta fase do trabalho serão discutidos com maior detalhe no Capítulo 4. Entretanto, salienta-se que o melhor desempenho quanto a formação de acetato de sec-butila foi obtido pela resina 2. Portanto, este foi o catalisador escolhido para todos os testes cinéticos posteriores.

3.3 Testes cinéticos

O reator e o procedimento de carga utilizado para a realização dos testes cinéticos foi idêntico aquele empregado durante os ensaios para escolha do catalisador. Entretanto, para permitir o acompanhamento da reação, o dispositivo experimental foi modificado. Uma bomba de deslocamento positivo marca Omel modelo NSPM3 capaz de fornecer uma vazão máxima de 2300 mL.h⁻¹ foi conectada ao reator e a uma válvula de seis vias para amostragem de gases, que estava conectada ao injetor do cromatógrafo. A Figura 3.4 apresenta uma foto do reator utilizado e a Figura 3.5 mostra uma representação esquemática do dispositivo experimental.



Figura 3.4: Fotografia do reator batelada utilizado.

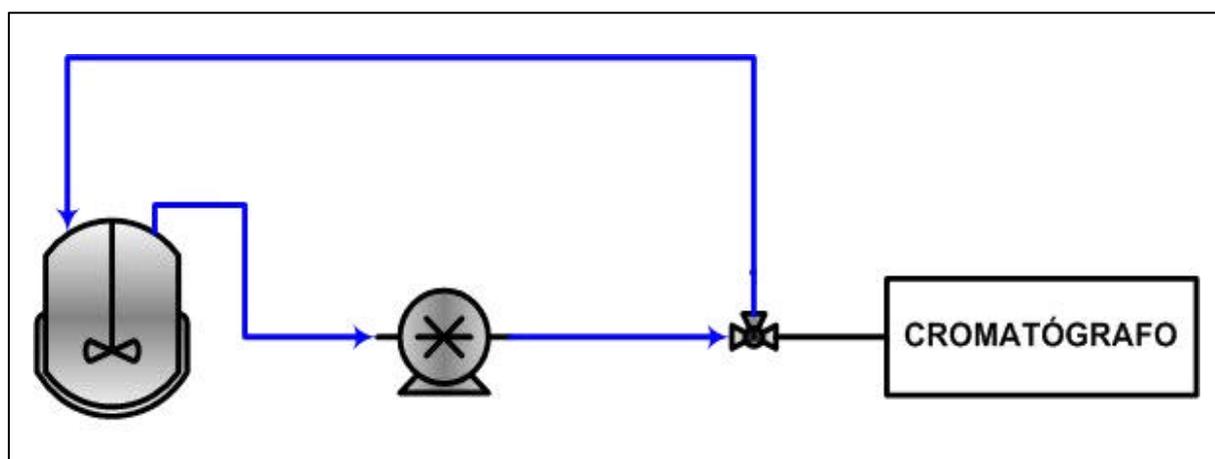


Figura 3.5: Representação esquemática do dispositivo experimental adaptado.

O *loop* da válvula cromatográfica foi modificado para permitir a injeção de líquidos, sendo que o volume injetado em cada amostragem era de aproximadamente 5 μL . As conexões entre a bomba, o cromatógrafo e o reator foram feitas com tubulação de aço inox e diâmetros de 1/8" e 1/16" na carga e na descarga da bomba, respectivamente.

Com esta montagem, constantemente uma alíquota da fase líquida da mistura reacional era succionada pela bomba, passava pela válvula de seis vias e retornava ao reator. Quando se desejava analisar a composição da mistura reacional num determinado instante, a simples mudança do posicionamento da válvula permitia a injeção automática de uma amostra no cromatógrafo. Após a injeção, modificava-se novamente a posição da válvula e o procedimento de circulação de parte da mistura reacional permanecia funcionando.

Após o fechamento do reator e a fixação do mesmo na montagem experimental, iniciava-se o funcionamento da bomba. A mistura reacional permanecia circulando por aproximadamente dez minutos, ainda a temperatura ambiente, antes da injeção das amostras chamadas de branco. Nestas amostras, detectava-se apenas a mistura butenos/butano, o ácido acético carregado inicialmente e, eventualmente, algum teor de acetato proveniente de resíduos que permaneciam na linha entre um teste e outro. Em todos os casos observados, o teor residual de acetato nunca foi superior a 0,2% em massa. As amostras em branco eram repetidas pelo menos duas vezes para verificar o correto funcionamento do sistema analítico.

Uma vez confirmada a composição inicial do sistema através dos cromatogramas, iniciava-se o aquecimento do reator até a temperatura de trabalho, que permanecia constante durante todo o experimento. O tempo de aquecimento foi variável, entre 45min e 70min, dependendo da temperatura em que o experimento era conduzido. Quando o sistema atingia a temperatura desejada, a primeira amostra era injetada e este era considerado o tempo inicial da reação. A partir deste momento, o sistema analítico desenvolvido permitia que a cada 25 minutos fosse retirada uma amostra do meio reacional.

Cabe destacar que a relação do volume da conexão entre o reator e o cromatógrafo e a vazão média da bomba centrífuga utilizada permite estimar que a linha era lavada pela mistura reacional pelo menos vinte vezes entre amostragens consecutivas. As figuras a seguir mostram cromatogramas típicos obtidos após a carga do reator, no início e no final da reação.

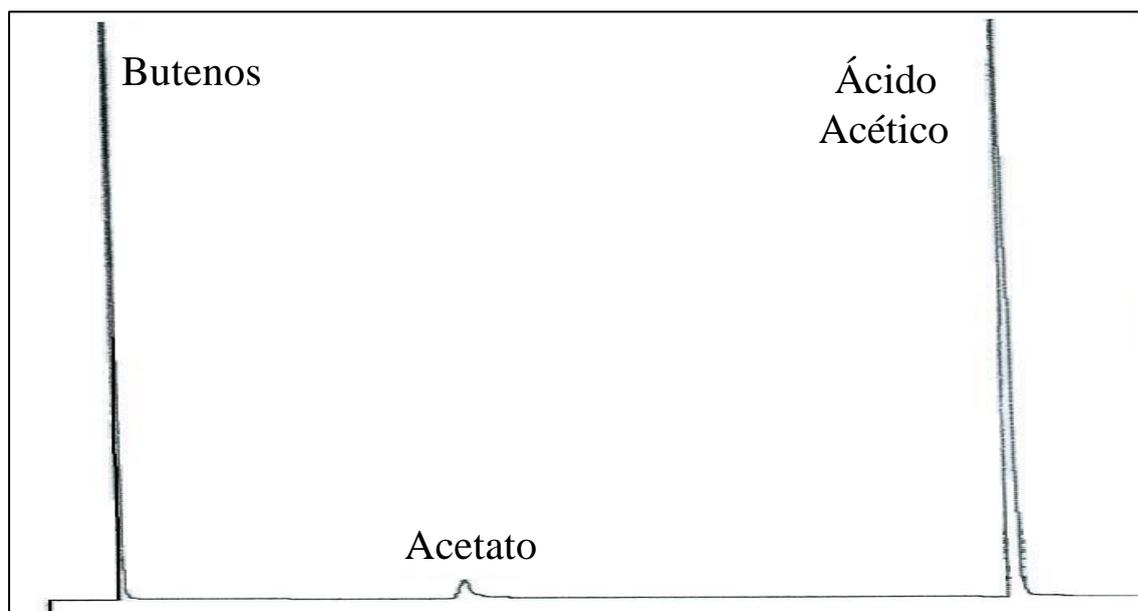


Figura 3.6: Cromatograma da amostra em branco do experimento n° 15.

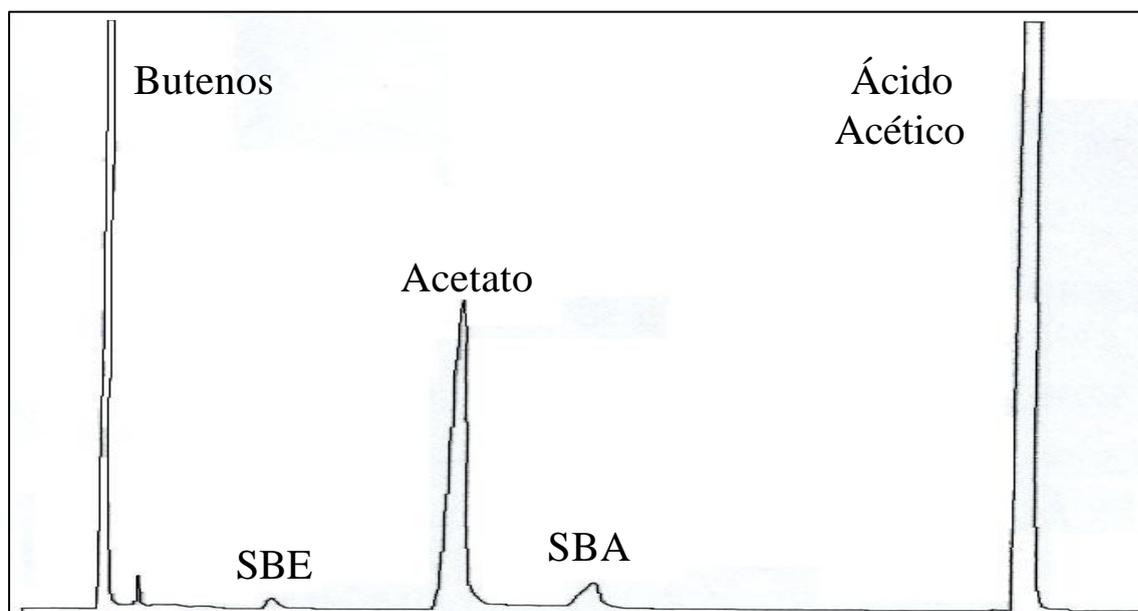


Figura 3.7: Cromatograma do experimento n° 15 após primeiros minutos de reação.

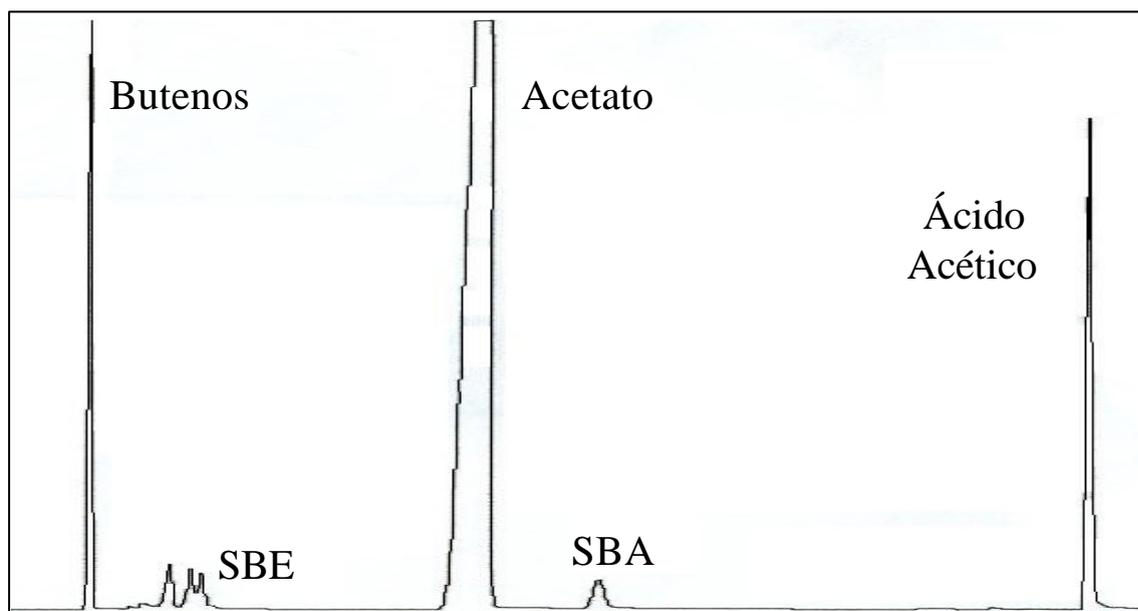


Figura 3.8: Cromatograma do experimento n° 15 após várias horas de reação.

A duração dos experimentos foi variável, de acordo com a temperatura e a quantidade de catalisador utilizada em cada ensaio. Os testes mais curtos foram realizados em dois dias e os testes mais longos tiveram uma duração aproximada de nove dias. Devido a limitações administrativas, as análises cromatográficas somente foram feitas nos dias úteis e durante o período diurno.

Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 50°C, 70°C, 90°C e 110°C, com uma razão molar ácido/butenos inicial variável entre 0,5 e 2,6. De acordo com a carga do reator o volume inicial de líquido variou entre 600mL e 700mL, o que corresponde a uma ocupação entre 60% e 70% do volume útil do reator.

Além dos experimentos com carga inicial de mistura butenos/butano e ácido acético foram realizados alguns testes partindo de acetato de sec-butila puro e alguns experimentos com buteno puro na carga, substituindo a mistura butenos/butano normalmente utilizada. Os testes com carga de acetato puro tinham a intenção de comprovar a reversibilidade da reação em estudo enquanto que os testes com buteno puro pretendiam verificar se a presença do inerte – butano – tinha influência significativa no andamento da reação. A Tabela 3.5 mostra a listagem completa dos experimentos realizados.

Tabela 3.5: Condições experimentais dos ensaios realizados.

Experimento ¹	Temperatura (°C)	Carga catalisador (g)	Relação molar inicial ácido/butenos	Duração (h)
1	50	40	0,8	21
2	50	50	0,6	20
3	50	50	0,8	164
4	50	50	2,3	139
5	50	50	14,4	93
6	50	50	- acetato puro	70
7	50	50	- acetato puro	147
8	70	14	1,0	97
9	70	15	1,3	71
10	70	20	0,7	20
11	70	20	0,6	20
12	70	50	3,7	48
13	70	15	- acetato puro	50
14	90	5	2,6	149
15	90	7	1,2	92
16	90	7	0,7	46
17	90	15	0,7	19
18	90	15	0,5	21
19	90	15	0,7	20
20	90	5	0,7	116
21	90	15	- acetato puro	88
22	110	1,2	0,8	22
23	110	1,2	0,6	23
24	110	1,2	0,7	29
25	110	1,2	1,8	118

¹ Os experimentos 6, 7, 13 e 21 foram realizados com carga de acetato de séc-butila puro. O experimento 8 foi carregado com buteno puro no lugar da mistura habitual butano/butenos.

Cabe destacar que a tabela anterior contabiliza apenas os experimentos considerados satisfatórios para a etapa de estimação dos parâmetros cinéticos. Diversos testes tiveram que ser interrompidos e descartados devido a problemas de vazamento nas linhas e na bomba, queda de luz e perda de aquecimento e controle de temperatura. Foi realizado um total de 35 testes cinéticos, entre os quais apenas 25 foram considerados satisfatórios.

3.4 Avaliação da desativação do catalisador

A possível desativação do catalisador no decorrer dos testes cinéticos foi avaliada através de duas técnicas. Primeiramente, foi realizada uma bateria de experimentos utilizando a mesma metodologia dos testes cinéticos. Entretanto, entre um teste e outro desta bateria, em vez de substituir o catalisador usado por outro novo, o mesmo catalisador era reutilizado a fim de determinar se havia uma modificação significativa na taxa inicial de reação observada.

Desta forma, foram realizados dez testes consecutivos com o mesmo catalisador, totalizando mais de 314 horas de operação. A temperatura dos testes foi mantida em 90°C porque desejava-se avaliar o efeito de desativação numa temperatura próxima a temperatura de trabalho numa operação industrial real. A Tabela 3.6 mostra um resumo das condições em que os experimentos foram realizados.

Tabela 3.6: Resumo dos experimentos para avaliação da desativação do catalisador.

Experimento	Temperatura (°C)	Relação molar inicial ácido/butenos	Duração (h)
D1	90	0,7	22,4
D2	90	0,7	20,8
D3	90	0,4	51,9
D4	90	0,7	21,0
D5	90	0,7	20,5
D6	90	0,6	20,5
D7	90	0,7	21
D8	90	0,7	94,8
D9	90	1,2	21,2
D10	90	1,4	20,2

Por outro lado, avaliou-se a variação da conversão obtida em um reator de leito fixo carregado com catalisador igual ao utilizado nos experimentos em batelada e realizando a mesma reação de interesse. Este reator operava paralelamente a execução dos experimentos cinéticos para determinar alguns parâmetros de processo, tarefa prevista no escopo global do projeto tripartite UFRGS / OXITENO / CIENTEC-RS. Após mais de 120 horas de operação contínua a conversão obtida foi a mesma, indicando que a desativação do catalisador não é significativa neste período.

3.5 Conclusões

O método analítico desenvolvido para a mistura reacional apresentou boa reprodutibilidade e mostrou-se capaz de determinar a composição mássica das amostras com um erro absoluto máximo de 1%.

Os catalisadores sulfônicos imobilizados em resina polimérica foram os que possibilitaram maior formação de acetato de sec-butila entre os três tipos de catalisador testados.

Os testes cinéticos realizados avaliaram o comportamento da reação de interesse na região compreendida entre 50°C e 110°C e com composição inicial variável.

Uma avaliação preliminar da performance do catalisador nos reatores batelada e contínuo indica que a desativação da resina não é significativa no intervalo de tempo em que os ensaios foram realizados.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos através de experimentos realizados com a esterificação direta de butenos com ácido acético em fase líquida. Além disso, é apresentado também um estudo preliminar feito a partir de uma das patentes publicadas que utiliza a esterificação direta para produzir acetato.

No decorrer do trabalho, são abordados a escolha do catalisador, a análise de efeitos difusivos internos e externos à partícula, a desativação do catalisador, o cálculo da constante de equilíbrio termodinâmico e a estimativa de parâmetros cinéticos para a reação de interesse.

É importante salientar que os cálculos realizados estão baseados na hipótese de que a única reação química presente é a esterificação direta de butenos com ácido acético. Entretanto, as análises cromatográficas e as características dos reagentes, que podem ser vistas na Tabela 3.4, evidenciam que o sistema é mais complexo. A presença de água no ácido acético – aproximadamente 2% em massa –, a formação de dímeros, trímeros e outros compostos pesados a partir do buteno, além da formação dos sub-produtos SBA (álcool secundário) e SBE (éter butílico), são alguns dos fenômenos desconsiderados na análise do problema. A Figura 4.1 apresenta um exemplo de um esquema reacional mais completo que poderia representar o sistema em estudo.

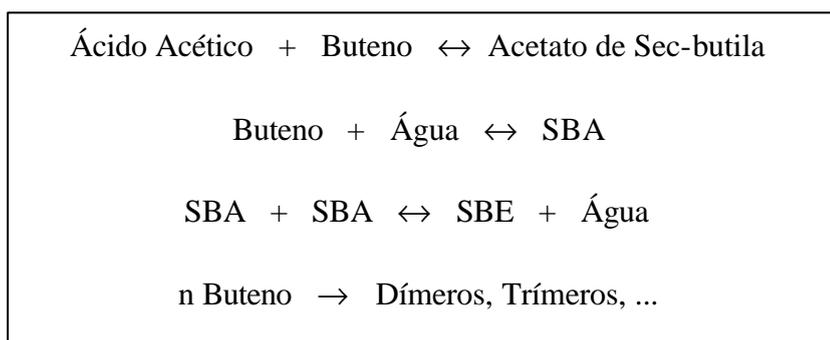


Figura 4.1: Exemplo de esquema reacional.

Além dos sub-produtos principais citados nesta figura, uma análise detalhada dos produtos de reação, realizada para um dos experimentos, identificou os seguintes componentes: 2-metil-propeno, dimetil-hexenos, acetato de metila, propionato de sec-butila, 3-metil-2-hepteno, entre outros. A presença de todos estes compostos, mesmo que em quantidades inferiores a 1% em massa, comprova a complexidade do sistema. Este trabalho, porém, foi desenvolvido como se somente a reação de interesse estivesse acontecendo.

4.1 Pré-testes e simulação da patente RU 2176239

O ponto de partida para o estudo cinético da reação de interesse foi a realização de pré-testes, feitos ainda na etapa de elaboração do projeto que deu origem ao estudo. Estes ensaios, embora incipientes quanto a precisão analítica e ao aparato experimental, permitiram uma primeira aproximação ao problema.

Os pré-testes foram realizados em reator de leito fixo encamisado, sendo que os dados experimentais disponíveis eram apenas as vazões volumétricas de alimentação de uma mistura de butenos/butano e de ácido acético, bem como as temperaturas de entrada e saída do reator. Adicionalmente, dispunha-se uma análise química do produto líquido do reator, indicando o teor de acetato de sec-butila na amostra.

Por outro lado, a patente russa RU 2176239 apresenta dados experimentais que permitiriam uma simulação do comportamento da reação, desde que a equação da taxa fosse conhecida. Os experimentos nela ilustrados foram realizados em três reatores de leito fixo em série. O documento fornece as seguintes informações: volume de catalisador presente no leito,

velocidade espacial e composição da alimentação, as temperaturas de entrada e saída do reator, temperatura da camisa de resfriamento e a conversão de buteno no reator. Desta forma, assumiu-se preliminarmente que a taxa da reação poderia ser descrita por um modelo pseudo-homogêneo da seguinte forma:

$$(-r_A) = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right) \cdot C_A^n \cdot C_B^m \quad (4.1)$$

Os resultados dos pré-testes disponíveis foram então contrastados com diferentes possibilidades para a taxa de reação, variando-se os expoentes n e m da equação 4.1. entre os valores 0,5; 1; 1,5 e 2. A melhor correlação entre os dados dos pré-testes e a equação proposta ocorreu para os valores de n = m = 1. Portanto, assumiu-se preliminarmente a seguinte taxa de reação:

$$(-r_A) = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right) \cdot C_A \cdot C_B \quad (4.2)$$

Utilizando a equação de Arrhenius, foi possível ainda calcular um valor aproximado para a energia de ativação da reação, uma vez que dispunha-se de pré-testes realizados nas temperaturas de 70°C e 90°C. Obteve-se o valor aproximado de $2 \cdot 10^4$ kcal/kmol para a energia de ativação.

Para poder escrever o balanço de energia completo e simular o reator descrito na patente russa, faltava ainda determinar o calor de reação envolvido – ΔH_R . Este valor foi calculado a partir do ΔH° padrão de formação dos reagentes e produtos e dos calores específicos dos mesmos em fase líquida (PERRY e GREEN, 1999). A Equação 4.3 mostra a expressão resultante, onde a temperatura está expressa em graus Kelvin e o ΔH_R é dado em cal/mol.

$$\Delta H_R(T) = -9,2 \cdot 10^3 + 2,4 \cdot 10^{-4} (-158230 (T - 298) + 575,2 (T^2 - 298^2) - 1,03 (T^3 - 298^3) + 5,6 \cdot 10^{-4} (T^4 - 298^4)) \quad (4.3)$$

De posse destes dados – ordem de reação, energia de ativação e ΔH de reação em função da temperatura – faltava estimar o fator pré-exponencial – k_0 – da constante cinética. A estimativa deste parâmetro foi feita a partir da simulação dos experimentos descritos na patente russa RU 2176239.

Foi construída uma rotina utilizando o software gPROMS capaz de simular o primeiro reator utilizado para os experimentos ilustrados na patente. Assim, variando-se o fator pré-exponencial, foram realizadas diversas simulações até que a conversão final simulada coincidissem com a conversão registrada na patente.

A rotina de cálculo utilizada nesta etapa do estudo pode ser vista no apêndice A e os resultados obtidos para o fator pré-exponencial encontram-se resumidos na tabela a seguir.

Tabela 4.1: Fatores pré-exponenciais estimados na simulação da patente RU 2176239.

Número do exemplo simulado	Fator pré-exponencial (m ⁶ /s.kg mol.kg cat.)	Número do exemplo simulado	Fator pré-exponencial (m ⁶ /s.kg mol.kg cat.)
1	1,66.10 ⁵	5	1,03.10 ⁵
2	1,14.10 ⁵	6	5,23.10 ⁴
3	3,89.10 ⁴	7	7,11.10 ⁴
4	7,70.10 ⁴	8	1,64.10 ⁵
Média ¹		9,69.10 ⁴	

¹ A média aritmética simples foi realizada excluindo o maior e o menor valor encontrado.

Finalmente, para verificar se a equação da taxa e os parâmetros cinéticos preliminares estimados eram capazes de reproduzir os dados obtidos nos pré-testes, realizou-se a simulação do reator de leito fixo usado para os mesmos. A tabela abaixo mostra a comparação entre os resultados simulados e alguns dos pré-testes realizados.

Tabela 4.2: Comparação entre a conversão simulada e experimental dos pré-testes.

Pré-Teste	Razão molar ácido/buteno na alimentação	Temperatura média (°C)	Conversão de buteno experimental	Conversão de buteno simulada
1	0,96	90	0,30	0,26
2	2,27	70	0,24	0,33
3	0,80	70	0,10	0,11

A tabela 4.2 mostra que, no intervalo experimental explorado, a taxa simplificada proposta de acordo com a equação 4.2 consegue reproduzir o comportamento observado nos pré-testes. De fato, a taxa simplificada foi usada num estudo paralelo que serviu de base para a construção de um reator de leito fixo utilizado no projeto.

4.2 Escolha do catalisador

De acordo com o procedimento relatado no item 3.2, os diferentes catalisadores testados – resinas, zeólitas e óxido de nióbio – foram avaliados quanto a sua capacidade de gerar acetato de sec-butila a partir de butenos e ácido acético. Para um mesmo tempo e temperatura de reação, as conversões obtidas são mostradas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Conversões obtidas nos testes para escolha do catalisador¹.

Catalisador	Conversão a Acetato	Sub-produtos formados (SBA + SBE – % massa)
Resina 1	10 %	0,1 %
Resina 2	60 %	3,0 %
Zeólita Y	3 %	0,1 %
Zeólita β	5 %	0,5 %
Zeólita ZSM5	5 %	0,1 %
Óxido	Sem conversão	-

¹ Resultados após 18h de reação a 90 °C com 1g de catalisador.

A Tabela 4.3 mostra que o desempenho das resinas foi superior ao das zeólitas testadas e que o catalisador a base de óxido de nióbio não foi capaz de catalisar a reação de interesse. Entre as resinas, a resina 2 foi claramente mais eficiente para a formação de acetato de sec-butila do que a resina 1. A Tabela 4.4 traz alguns dados sobre os catalisadores testados.

Tabela 4.4: Características físico-químicas dos catalisadores testados.

Catalisador	Resina 1	Resina 2	Zeólita Y	Zeólita b
Diâmetro médio de poro	250 Å	240 Å	Ordem de 25 Å	Ordem de 10 Å
Acidez	> 4,8 eq./kg	> 5,4 eq./kg	pH = 3 a 5 Si/Al = 30	pH = 5 a 7 Si/Al = 12,5

A comparação entre as resinas, que apresentam diâmetro de poro semelhante, leva a crer que a acidez seja uma característica importante no comportamento do catalisador, aliada a outras propriedades estruturais. Observa-se que um aumento de pouco mais de 10% na quantidade de sítios ácidos da resina é acompanhado de um aumento de seis vezes na

conversão a acetato de sec-butila, indicando que, além da quantidade de sítios ácidos, há outras características do catalisador influenciando a conversão.

O aumento de conversão poderia ser explicado parcialmente pela influência da força ácida na formação do carbocátion proveniente do buteno, possível intermediário na reação de formação do acetato. Neste caso, quanto maior for a acidez do catalisador, mais facilmente o carbocátion será formado e maior será a conversão observada a acetato de sec-butila. A elevada atividade da resina 2 é evidenciada tanto pelo aumento acentuado na conversão a acetato quanto pela formação de sub-produtos, que é elevada quando comparada aos outros catalisadores testados.

Os resultados apresentados anteriormente levaram à escolha da resina 2 para a execução de todos os testes cinéticos posteriores. Apesar da maior formação de sub-produtos, a maior conversão a acetato foi o fator determinante na escolha do catalisador. Desta forma, todos os resultados apresentados a seguir referem-se a reação de esterificação direta de butenos com ácido acético em fase líquida, tendo a resina 2 como catalisador.

4.3 Cálculos preliminares

Os experimentos de acompanhamento da reação de interesse foram realizados de acordo com a metodologia citada no item 3.3 deste trabalho. Desta forma, os dados experimentais primários obtidos em cada experimento consistem na temperatura e pressão do sistema no momento de cada amostragem, além das frações mássicas dos componentes principais, obtidas a partir das áreas registradas nos cromatogramas. A Tabela 4.5 ilustra estes dados para um dos experimentos.

Tabela 4.5: Dados experimentais primários do experimento número 6.

Amostra	tempo (min)	T (°C)	Pressão (bar)	Fração Mássica em Base Seca				
				Butenos + Butano	SBE	Acetato	SBA	Ácido Acético
Branco 2	-	15	1,16	45,70	0,02	0,64	-	53,60
Branco 3	-	16	1,19	45,65	0,02	0,65	-	53,63
1	-	44	2,65	45,20	0,01	0,67	-	54,07
2	-	72	5,52	65,30	0,06	1,04	0,02	33,49
3	0	71	5,52	44,70	0,02	1,29	0,09	53,83
4	20	70	5,45	43,68	0,03	1,84	0,13	54,26
5	40	71	5,55	43,49	0,03	2,44	0,18	53,79
6	58	71	5,52	43,79	0,03	2,91	0,22	52,99
7	81	70	5,49	43,44	0,03	3,41	0,25	52,80
8	97	70	5,49	43,10	0,03	3,91	0,27	52,61
9	111	70	5,47	42,14	0,04	4,43	0,29	53,02
10	130	70	5,44	41,93	0,04	5,08	0,32	52,55
11	150	70	5,38	41,65	0,04	5,63	0,33	52,26
12	170	70	5,32	42,12	0,04	6,15	0,35	51,25
13	190	70	5,28	41,25	0,05	6,53	0,26	51,81
...

Conhecidos os valores de fração mássica (x_i), a massa total alimentada ao sistema (m_{total}) e as massas molares (\bar{M}_i), calculava-se o número de moles (n_i) de cada componente na mistura reacional da seguinte forma:

$$n_i = x_i \cdot \frac{m_{total}}{\bar{M}_i} \quad (4.4)$$

No caso da mistura butenos-butano, o cálculo do número de moles era feito em duas etapas. Primeiramente, a partir da composição conhecida da mistura butenos-butano utilizada como carga e da massa de mistura carregada, calculava-se a massa de butano presente no reator. Numa segunda etapa, a partir do percentual mássico indicado no cromatograma, calculava-se a massa de mistura butenos-butano. Finalmente, por diferença determinava-se a massa de butenos e com as massas molares chegava-se ao número de moles. Neste procedimento de cálculo assume-se que o butano é inerte e que seu número de moles permanece constante dentro do reator. Assim, a tabela de acompanhamento do experimento tomava a seguinte forma:

Tabela 4.6: Acompanhamento do experimento número 6.

Amostra	tempo (min)	T (°C)	Pressão (bar)	Número de Moles					
				Butenos	Butano	SBE	Acetato	SBA	Ácido Acético
Branco 2	-	15	1,16	3,65	0,60	0,001	0,03	0,00	4,61
Branco 3	-	16	1,19	3,65	0,60	0,001	0,03	0,00	4,61
1	-	44	2,65	3,56	0,60	0,001	0,06	0,01	4,63
2	-	72	5,52	3,47	0,60	0,001	0,08	0,01	4,67
3	0	71	5,52	3,45	0,60	0,001	0,11	0,01	4,63
4	20	70	5,45	3,48	0,60	0,001	0,13	0,02	4,56
5	40	71	5,55	3,44	0,60	0,001	0,15	0,02	4,54
6	58	71	5,52	3,41	0,60	0,001	0,18	0,02	4,52
7	81	70	5,49	3,32	0,60	0,002	0,20	0,02	4,56
8	97	70	5,49	3,30	0,60	0,002	0,23	0,02	4,52
9	111	70	5,47	3,28	0,60	0,002	0,25	0,02	4,49
10	130	70	5,44	3,32	0,60	0,002	0,28	0,02	4,41
11	150	70	5,38	3,24	0,60	0,002	0,30	0,02	4,46
12	170	70	5,32	3,17	0,60	0,002	0,34	0,03	4,43
13	190	70	5,28	3,16	0,60	0,002	0,35	0,02	4,43
...

A seguir, o modelo de Rackett (Reid et al., 1987) para fluidos reais era aplicado ponto a ponto para calcular o volume molar da mistura reacional. O modelo de Rackett estima o volume molar – V_m – da mistura com base nas frações molares dos diferentes componentes – x_i – e nas constantes críticas – T_c , P_c e V_c – para corrigir desvios da condição ideal. O volume molar de acordo com este modelo é calculado da seguinte forma:

$$V_m = R \cdot \left(\sum_i x_i \frac{T_{c,i}}{P_{c,i}} \right) \left(\sum_i x_i V_{c,i} \right)^{1+(1-Tr)^{2/3}} \quad [L/mol] \quad (4.5)$$

Na equação 4.5, R representa a constante dos gases e Tr a temperatura reduzida, calculada de acordo com a temperatura em que o experimento foi realizado. O volume molar, calculado de acordo com a expressão anterior, multiplicado pelo número de moles presente na mistura reacional fornece o valor do volume ocupado pela solução no momento de coleta da amostra. Observou-se que, em média, ao longo dos experimentos ocorria um aumento de aproximadamente 10% na massa específica do meio reacional a medida em que o mesmo ia ficando mais rico em acetato. A correção do volume ocupado pela mistura reacional foi realizada para todos os testes, sendo que a Tabela 4.7 ilustra os resultados para um dos ensaios.

Tabela 4.7: Variação do volume molar ao longo do experimento número 6.

Amostra	Fração Molar					Ácido Acético	Vm (l/mol)
	Butenos	Butano	SBE	Acetato	SBA		
1	0,40	0,07	0,000	0,01	0,001	0,52	12,9
2	0,39	0,07	0,000	0,01	0,001	0,53	12,9
3	0,39	0,07	0,000	0,01	0,001	0,53	12,9
4	0,40	0,07	0,000	0,01	0,002	0,52	12,8
5	0,39	0,07	0,000	0,02	0,002	0,52	12,9
6	0,39	0,07	0,000	0,02	0,002	0,52	12,8
7	0,38	0,07	0,000	0,02	0,002	0,52	12,8
8	0,38	0,07	0,000	0,03	0,003	0,52	12,8
9	0,38	0,07	0,000	0,03	0,003	0,52	12,8
...
42	0,12	0,09	0,002	0,36	0,024	0,40	10,7
43	0,12	0,09	0,001	0,36	0,025	0,40	10,6
44	0,13	0,09	0,001	0,33	0,039	0,41	10,8
45	0,12	0,09	0,001	0,33	0,041	0,41	10,8

Quanto ao número total de moles da mistura reacional, cabe ressaltar que os cálculos foram feitos com base na fase líquida presente no interior do reator. O volume mínimo de líquido adicionado ao reator foi de 600mL (para um volume útil de 1000mL), a pressão máxima de trabalho foi em torno de 8 atm para testes realizados a 110 °C e, supondo-se comportamento ideal para a mistura gasosa, calculou-se que o número de moles na fase vapor representou no máximo 3% do número total de moles no interior do reator. Este cálculo aproximado permite dizer que o número de moles na fase vapor é desprezível quando comparado ao número de moles na fase líquida.

De posse do número de moles em fase líquida e do volume do meio reacional em cada ponto analisado era possível obter o diagrama de concentração dos diferentes componentes dentro do reator ao longo do tempo. A Figura 4.2, a seguir, mostra o diagrama concentração *versus* tempo obtido para o experimento número 6. Gráficos análogos foram obtidos para cada um dos experimentos realizados.

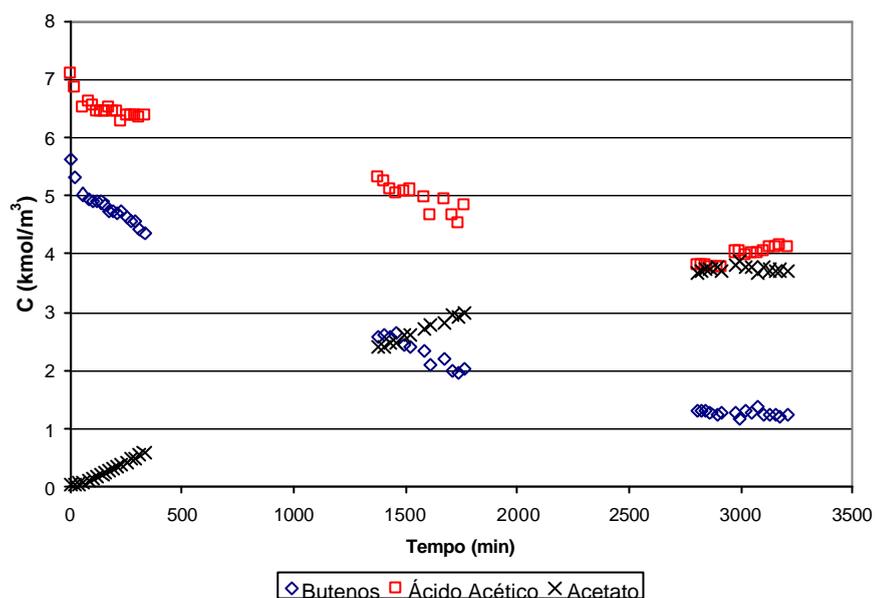


Figura 4.2: Perfis de concentração *versus* tempo para o experimento nº6.

Observa-se, nesta figura, que no início da reação a variação da concentração é praticamente linear, sendo que após um certo tempo um patamar de concentração é alcançado. Esse tipo de comportamento foi observado em todos os experimentos realizados. Os espaços em branco observados na Figura 4.2 correspondem aos períodos da noite, durante os quais a reação não era monitorada.

4.4 Repetibilidade dos experimentos

O tipo de montagem utilizada para carga do reator e acompanhamento da reação química dificultou a quantificação do erro experimental, uma vez que as análises cromatográficas eram únicas e que não era possível realizar dois experimentos iguais, com exatamente a mesma carga, com o mesmo tempo de aquecimento e com amostragens em tempos semelhantes.

Mesmo com esta limitação experimental, a repetibilidade dos experimentos foi analisada tentando fazer repetições dos experimentos com aproximadamente a mesma carga e a mesma quantidade carregada de catalisador. Embora as análises cromatográficas não pudessem ser feitas exatamente nos mesmos tempos, os perfis de concentração obtidos deveriam apresentar a mesma tendência. Os resultados obtidos para testes repetidos a 110 °C

são apresentados na Figura 4.3 e a análise completa para um dos componentes é apresentada na Tabela 4.8.

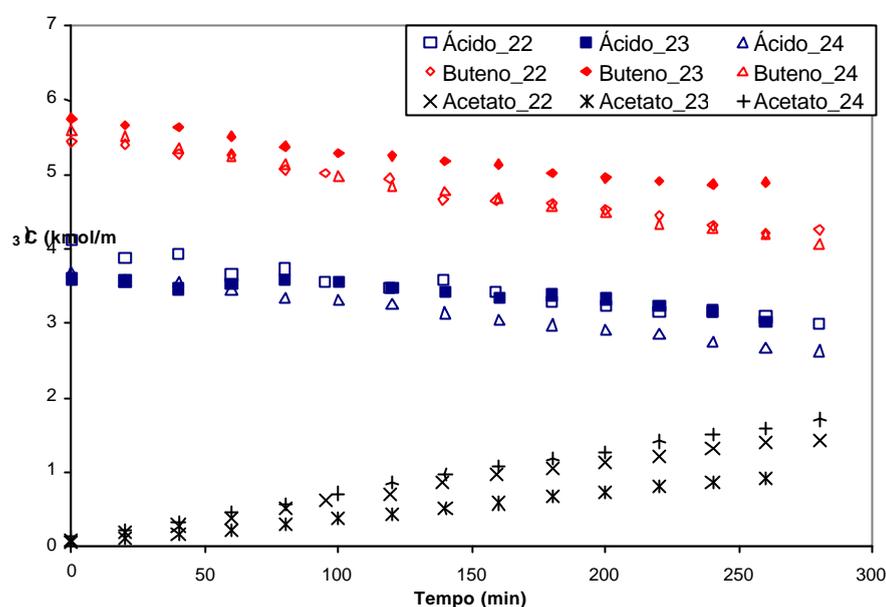


Figura 4.3: Repetibilidade de experimentos realizados a 110°C.

Tabela 4.8: Análise de repetibilidade de experimentos realizados a 110 °C.

C _{buteno} (kmol/m ³) nos pontos iniciais			Média	Teste n°22	Teste n°23	Teste n°24
Teste n°22	Teste n°23	Teste n°24				
5,44	5,76	5,60	5,60	-3%	3%	0%
5,41	5,66	5,51	5,53	-2%	2%	0%
5,28	5,64	5,36	5,43	-3%	4%	-1%
5,27	5,51	5,25	5,34	-1%	3%	-2%
5,06	5,37	5,14	5,19	-2%	3%	-1%
5,02	5,29	4,98	5,10	-2%	4%	-2%
4,95	5,26	4,84	5,02	-1%	5%	-3%
4,66	5,19	4,78	4,88	-4%	6%	-2%
4,65	5,14	4,68	4,82	-4%	7%	-3%
4,61	5,02	4,58	4,74	-3%	6%	-3%
4,53	4,95	4,49	4,66	-3%	6%	-4%
4,44	4,91	4,33	4,56	-3%	8%	-5%
4,31	4,87	4,29	4,49	-4%	8%	-5%
4,21	4,89	4,20	4,43	-5%	10%	-5%
Desvio Médio				-3%	5%	-3%

A mesma comparação entre os perfis de concentração para ensaios com condição inicial aproximadamente igual foi feita com ensaios realizados nas demais temperaturas de trabalho. Os dados comparativos entre estes experimentos, de acordo com o exemplo

mostrado na Tabela 4.8, mostram que o erro experimental máximo resultante da montagem utilizada, do método analítico e das hipóteses assumidas para o cálculo das concentrações está em torno de 10%, sendo que, na média, seu valor é de 5%.

4.5 Análise de efeitos difusivos

Ao trabalhar com catálise heterogênea, a importância dos efeitos difusivos externo e interno deve ser avaliada a fim de determinar se o fenômeno observado é devido somente a reação química de interesse ou se a transferência de massa está limitando o processo. A influência da difusão externa à partícula pode ser avaliada comparando-se a taxa de reação observada com a taxa de transferência de massa no líquido. Esta comparação pode ser feita de acordo com a Equação 4.6. Cabe salientar que todos os cálculos foram realizados para a partícula inchada.

$$\mathbf{a} = \frac{(-r_A^*)_{obs}}{k_C \cdot C_A} \quad (4.6)$$

Na Equação 4.6, o termo $(-r_A^*)_{obs}$ refere-se a taxa de reação observada – em $\text{kmol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, k_C é o coeficiente de transferência de massa na fase líquida – em m.s^{-1} – e C_A é a concentração no seio da solução do reagente considerado – em kmol.m^{-3} .

Para esta comparação e para os cálculos decorrentes considerou-se a difusividade mássica do buteno no ácido acético. A taxa de reação observada foi calculada a partir de uma aproximação linear no trecho inicial do perfil de concentração *versus* tempo para cada experimento, de forma que o coeficiente angular da reta fornece diretamente o valor da taxa inicial de reação. A aproximação realizada está ilustrada para um dos experimentos na Figura 4.4.

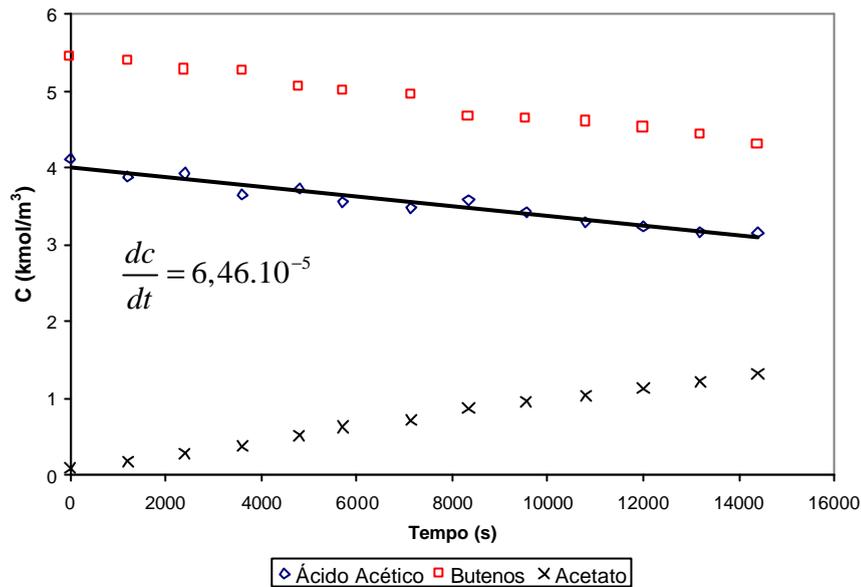


Figura 4.4: Aproximação linear para obtenção da taxa inicial observada de reação a 110 °C.

O coeficiente de transferência de massa na fase líquida foi calculado utilizando uma correlação empírica válida para partículas sólidas com diâmetro menor do que 2,5mm em sistemas líquidos agitados (Perry, 1999). A Equação 4.7 mostra a correlação escolhida.

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_{AB}} = 2 + 0,31 \left[\frac{d_p^3 |r_p - r_m|}{m_m D_{AB}} \right]^{1/3} \quad (4.7)$$

Na Equação 4.7, d_p é o diâmetro da partícula de catalisador inchado, r_p é a massa específica do catalisador inchado e r_m é a massa específica do meio reacional, m_m é a viscosidade do meio reacional e D_{AB} é a difusividade mássica do reagente considerado no meio reacional. As características da partícula são fornecidas pelo fabricante, sendo que as propriedades da mistura reacional foram calculadas admitindo-se que as características do meio poderiam ser aproximadas pelas respectivas características do ácido acético.

A Tabela 4.9 mostra os valores das constantes utilizadas para o cálculo do número de Sherwood - Sh , de acordo com a equação expressa na Equação 4.7.

Tabela 4.9: Constantes utilizadas para o cálculo do número de Sherwood.

Constante	Unidade	Valor	Fonte
d_p	mm	0,9	Experimental
r_p	kg.m ⁻³	385	Fabricante
V_p	m ³	3,6.10 ⁻¹⁰	Calculado
a_p	m ²	2,4.10 ⁻⁶	Calculado
r_m	50 °C	1015	Perry, 1999 – Tabela 2-30
	70 °C	995	
	90 °C	972	
	110 °C	949	
m_m	50 °C	1,4.10 ⁻³	Perry, 1999 – Tabela 2-365
	70 °C	9,9.10 ⁻⁴	
	90 °C	6,6.10 ⁻⁴	
	110 °C	4,8.10 ⁻⁴	
D_{AB}	50 °C	8,1.10 ⁻¹⁰	Equação de Wilke-Chang para sistema buteno/ácido acético.
	70 °C	1,2.10 ⁻⁹	
	90 °C	1,8.10 ⁻⁹	
	110 °C	2,5.10 ⁻⁹	

As constantes citadas na tabela anterior permitem calcular o número de Sherwood e, a partir deste, a constante de transferência de massa.

Tabela 4.10: Resultado dos cálculos referentes a transferência de massa externa.

T (°C)	Sh	k_c (m/s)	a
50	24,3	2,2.10 ⁻⁰⁵	Valor máximo = 0,13 Valor mínimo = 0,06
70	23,9	3,2.10 ⁻⁰⁵	
90	23,5	4,9.10 ⁻⁰⁵	
110	23,2	6,6.10 ⁻⁰⁵	

A Tabela 4.10 mostra que, no pior caso, a taxa de transferência de massa no líquido é cerca de uma ordem de grandeza maior do que a taxa de reação observada. Estes dados evidenciam que, nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, a resistência difusional externa à partícula de catalisador não é importante e, portanto, é possível considerar que a concentração na superfície do catalisador é igual a concentração no seio da solução. Conclusões semelhantes quanto a resistência difusional externa à partícula para reações

químicas em fase líquida catalisadas por resinas sulfocatiônicas são encontradas nos trabalhos de Yadav e Kulkarni (2000), Lilja et al. (2002) e Dijs et al. (2003).

Quando não se conhece a constante cinética intrínseca, a influência da transferência de massa interna pode ser estimada a partir do módulo de Wagner (f_s) (Satterfield, C. N., 1970), que fornece a relação entre a taxa de reação observada e a taxa de transferência de massa no interior do catalisador. A Equação 4.8 mostra esta relação para geometrias esféricas.

$$f_s = \frac{r_p^2 (-r_A)_{obs}}{D_{eff,AB} \cdot c_{A,s}} \quad (4.8)$$

A difusividade efetiva é calculada de acordo com a Equação 4.9, onde e é a porosidade da partícula e t é o fator de tortuosidade.

$$D_{ef,AB} = \left(\frac{e}{t} \right) \cdot D_{AB} \quad (4.9)$$

A porosidade da partícula foi estimada, a partir de valores medidos experimentalmente, em 0,64 e seu fator de tortuosidade foi encontrado na literatura: valores entre 1,3 e 3,0, (Satterfield, C. N., 1970). Optou-se por utilizar o maior valor por representar a situação mais conservativa. Os valores calculados para a difusividade efetiva e para o módulo de Wagner são mostrados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11: Difusividades efetivas e módulo de Wagner.

T (°C)	$D_{ef,AB}$ (m ² /s)	f_s
50	$1,73 \cdot 10^{-10}$	f_s mínimo = 0,01 f_s máximo = 0,26
70	$2,56 \cdot 10^{-10}$	
90	$3,90 \cdot 10^{-10}$	
110	$5,38 \cdot 10^{-10}$	

O módulo de Wagner indica que, na pior situação, a taxa de transferência de massa no interior da partícula é aproximadamente uma ordem de grandeza maior do que a taxa de reação observada. Além disso, de acordo com a bibliografia (Satterfield, C. N., 1991), quando

o módulo de Wagner é menor do que 0,3, para reações de segunda ordem, o fator de efetividade interna é maior que 0,95. Considerando que o fator de efetividade interna representa a razão entre a velocidade real da reação e a velocidade de reação que resultaria de uma situação em que toda a superfície estivesse exposta à concentração da superfície externa (Fogler, 1999), pode-se dizer que a resistência difusional interna não é significativa.

Estes resultados são semelhantes aos resultados encontrados nos trabalhos de Pellici et al. (2004), Yadav e Kulkarni (2000), Lilja et al. (2002) e Dijs et al. (2003), também feitos para estudo de reações em fase líquida catalisadas por resinas sulfo-catiônicas, nos quais a resistência a difusão interna e externa foram negligenciadas.

4.6 Avaliação da desativação do catalisador

A fim de verificar a desativação do catalisador durante o período de realização dos experimentos cinéticos, utilizou-se o método da taxa inicial para avaliar o comportamento da reação nos testes D1 a D10. Estes testes foram realizados consecutivamente com a mesma amostra de catalisador, que era filtrada após cada experimento e reutilizada no teste seguinte.

Inicialmente, os experimentos de desativação foram tratados da mesma forma que os demais testes cinéticos, obtendo-se perfis concentração versus tempo para ácido acético, butenos e acetato. O comportamento observado nos testes consecutivos de desativação foi semelhante ao comportamento observado nos testes cinéticos, ou seja, a partir de uma tendência linear inicial, alcançava-se um patamar de concentração.

A parte linear dos perfis de concentração correspondentes aos testes de desativação foi aproximada a uma reta, cujo coeficiente angular fornece diretamente a taxa inicial de reação para cada um dos componentes. A figura 4.5 ilustra o procedimento de cálculo realizado para um dos testes.

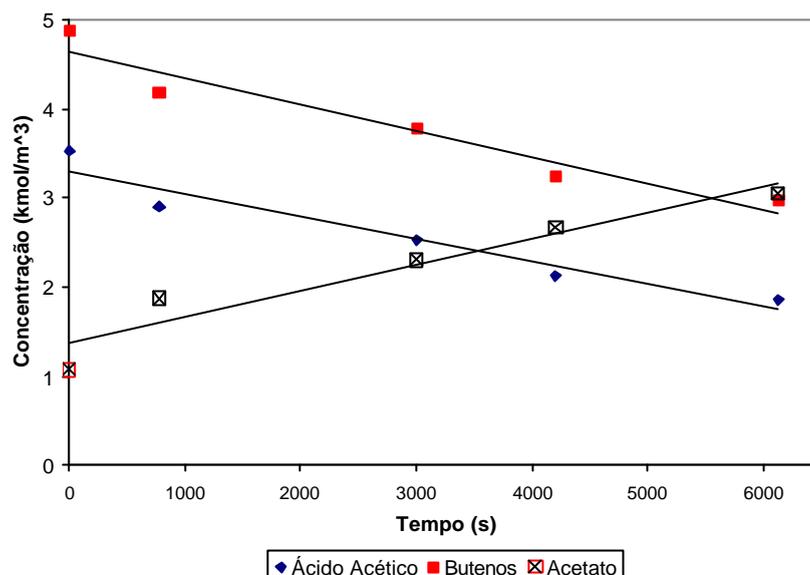


Figura 4.5: Aproximação linear feita para o cálculo da taxa inicial de reação – experimento D2.

O procedimento ilustrado na Figura 4.5 foi realizado para cada um dos testes de desativação e para cada um dos perfis, obtendo-se independentemente as taxas iniciais de reação. A Tabela 4.12 mostra os resultados obtidos.

Tabela 4.12: Taxa inicial de reação para os experimentos de desativação do catalisador.

Teste	Taxa Inicial de Reação (kmol/m ³ /s)			Desvio em Relação à Média		
	Ácido	Butenos	Acetato	Ácido	Butenos	Acetato
D1	2,3E-04	2,9E-04	3,1E-04	-2%	-5%	12%
D2	2,6E-04	2,9E-04	2,9E-04	12%	-5%	7%
D3	2,6E-04	3,3E-04	3,1E-04	12%	6%	15%
D4	1,9E-04	2,0E-04	2,3E-04	-19%	-34%	-16%
D5	2,7E-04	4,0E-04	2,4E-04	18%	29%	-11%
D6	2,2E-04	3,0E-04	2,9E-04	-6%	-2%	4%
D10	1,9E-04	3,4E-04	2,4E-04	-16%	10%	-11%
Média	2,3E-04	3,1E-04	2,7E-04			

A análise dos dados expostos na Tabela 4.12 mostra que os experimentos D4 e D5 estão fora da tendência apresentada pelos demais testes. A taxa inicial apresentada pelos três componentes é praticamente igual uma vez que a variação entre suas taxas, para um mesmo teste, encontra-se no intervalo do erro experimental estimado.

Ao comparar as taxas individuais iniciais com as taxas iniciais médias para cada um dos componentes, não é observada uma tendência de queda na taxa inicial de reação. Portanto é possível concluir que, no intervalo de tempo avaliado e nestas condições experimentais, não houve uma queda significativa da atividade do catalisador.

Cabe ressaltar que, embora no intervalo avaliado a desativação não seja significativa, sabe-se que o fenômeno ocorre e, portanto, para operações mais longas sua extensão deve ser estudada.

4.7 Modelo pseudo-homogêneo

A ausência de efeitos difusivos significativos demonstrada no item 4.5 deste trabalho, aliada ao caráter macroporoso da resina são indicativos de que o modelo pseudo-homogêneo pode representar satisfatoriamente o comportamento da reação química em estudo. Além disso, experimentalmente comprovou-se que, quando embebida em ácido acético, a resina duplica seu volume. Este fato mostra a forte interação entre o meio reacional e a resina, reforçando a hipótese de boa acessibilidade aos sítios ativos e de que o modelo pseudo-homogêneo seja adequado para descrever o comportamento da reação, conforme assumido nos trabalhos de Lee et. al. (1999), Dijs et. al.(2003) e de Yu, Hidajat e Ray (2004).

Nestas situações se está admitindo que o termo adsorptivo dos modelos tipo Langmuir-Hinshelwood muda pouco em função da composição em cada uma das temperaturas consideradas, sendo que esta variação fica embutida nas constantes estimadas. Esta abordagem, que busca aproximar uma cinética heterogênea ao modelo pseudo-homogêneo, é encontrada em diversos trabalhos que também estudam reações em fase líquida catalisadas por resinas sulfo-catiônicas. Entre estes trabalhos, é possível citar o de Dijs et al. (2003), sobre a formação de isobornil-acetato e o de Yu, Hidajat e Ray (2004) sobre a formação de metil-acetato a partir de ácido acético e metanol.

Admitindo-se modelo pseudo-homogêneo e considerando a reação de esterificação direta de butenos com ácido acético como uma reação reversível e de ordem um para cada um dos reagentes, o perfil de concentração do ácido (A), dos butenos (B) e do acetato é descrito pelas seguintes equações diferenciais:

$$\frac{dC_A}{dt} = w (k_d \cdot C_A \cdot C_B - k_i C_C) \quad (4.10)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = w (k_d \cdot C_A \cdot C_B - k_i C_C) \quad (4.11)$$

$$\frac{dC_C}{dt} = w (k_i C_C - k_d \cdot C_A \cdot C_B) \quad (4.12)$$

Nas equações 4.10 a 4.12 acima, w é a concentração de catalisador no meio reacional, k_d e k_i são as constantes cinéticas das reações direta e inversa, respectivamente, e C_A , C_B e C_C representam as concentrações molares de ácido, butenos e acetato de sec-butila.

4.7.1 Rotina de cálculo para estimação de parâmetros cinéticos

A fim de estimar as constantes cinéticas das reações direta e inversa envolvidas na esterificação direta de butenos com ácido acético, construiu-se uma rotina utilizando o software Matlab. A rotina foi feita de modo que fossem estimados os fatores pré-exponenciais e as energias de ativação da reação direta e da reação inversa.

Com a finalidade de facilitar a resolução numérica do problema e de diminuir a dependência entre o fator pré-exponencial e a energia de ativação, utilizou-se uma variável auxiliar (T^*) e as constantes cinéticas ficaram escritas desta forma:

$$T^* = \frac{T - T_{med}}{T} \quad (4.13)$$

$$k_d = k_{0,d}^* \cdot \exp\left(\frac{Ea_d \cdot T^*}{R \cdot T_{med}}\right) \quad (4.14)$$

$$k_i = k_{0,i}^* \cdot \exp\left(\frac{Ea_i \cdot T^*}{R \cdot T_{med}}\right) \quad (4.15)$$

Nas equações acima, T_{med} é constante e igual a temperatura média no intervalo de temperaturas estudado e os parâmetros estimados são $k_{0,d}^*$, $k_{0,i}^*$, Ea_d e Ea_i . Cabe destacar que os fatores pré-exponenciais estimados - $k_{0,d}^*$ e $k_{0,i}^*$ - representam valores médios e, para obter os valores desejados - $k_{0,d}$ e $k_{0,i}$ - é necessário fazer a seguinte operação:

$$k_{0,d} = k_{0,d}^* \cdot \exp\left(\frac{Ea_d}{R \cdot T_{med}}\right) \quad (4.16)$$

$$k_{0,i} = k_{0,i}^* \cdot \exp\left(\frac{Ea_i}{R \cdot T_{med}}\right) \quad (4.17)$$

A estimação de parâmetros foi feita através da técnica de mínimos quadrados para problemas não lineares, utilizando o método de Levenberg-Marquardt. A função objetivo minimizada para a resolução do problema e que representa a diferença entre os valores experimentais e calculados para os perfis de concentração pode ser representada pela seguinte equação:

$$F(x) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{NA} \sum_{k=1}^{NC} (C_{i,j,k}^{\text{exp}} - C_{i,j,k}^{\text{sim}})^2 \quad (4.18)$$

Na equação 4.18, a variável independente x representa o conjunto de parâmetros que estão sendo estimados, N é o número de experimentos realizados, NA é o número de amostras realizadas em cada experimento e NC é o número de componentes. $C_{i,j,k}^{\text{exp}}$ representa as concentrações molares experimentais e $C_{i,j,k}^{\text{sim}}$ as concentrações molares simuladas, calculadas como solução para as equações diferenciais 4.10, 4.11 e 4.12.

A resolução do problema anteriormente descrito foi feita de forma que todos os experimentos, em todas as temperaturas de trabalho foram usados simultaneamente para a estimação dos parâmetros cinéticos. A rotina de cálculo completa desenvolvida pode ser vista no Apêndice B.

Cabe destacar que a função objetivo, de acordo com a equação 4.18, pode ser executada na rotina de cálculo de forma a minimizar simultaneamente a diferença entre as concentrações dos três componentes principais ou, ainda, pode ser executada minimizando apenas a diferença entre os perfis experimental e simulado para um destes componentes. A fim de avaliar a influência deste procedimento no resultado final das constantes estimadas, a rotina foi executada para cinco definições diferentes da função objetivo. Desta forma, chamamos de F1 a função objetivo que considera simultaneamente os três perfis de concentração. As funções objetivo chamadas de F2, F3 e F4 minimizam apenas o perfil do ácido acético, dos butenos e do acetato de sec-butila, respectivamente. Finalmente, a função

objetivo F5 resolve o problema minimizando simultaneamente a diferença de concentrações do ácido acético e do acetato.

As figuras a seguir mostram exemplos dos resultados obtidos para alguns dos experimentos. Os parâmetros estimados através das diferentes funções objetivo são apresentados na Tabela 4.13.

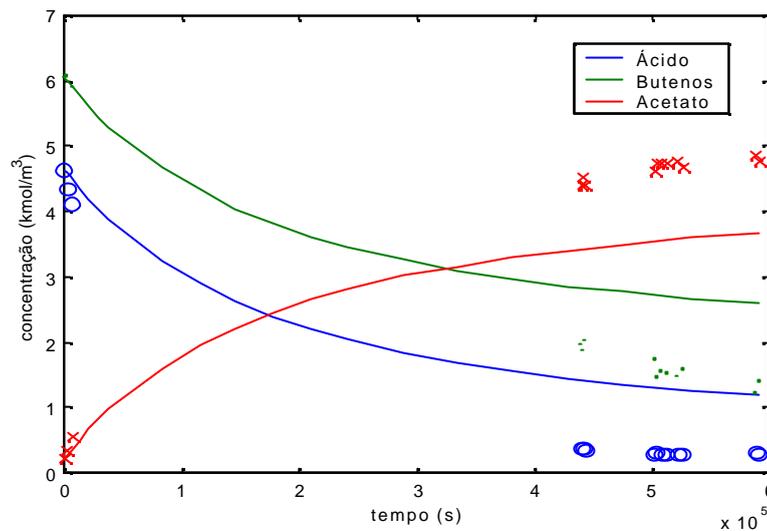


Figura 4.6: Pontos experimentais e concentrações simuladas para o teste número 3 a 50°C.

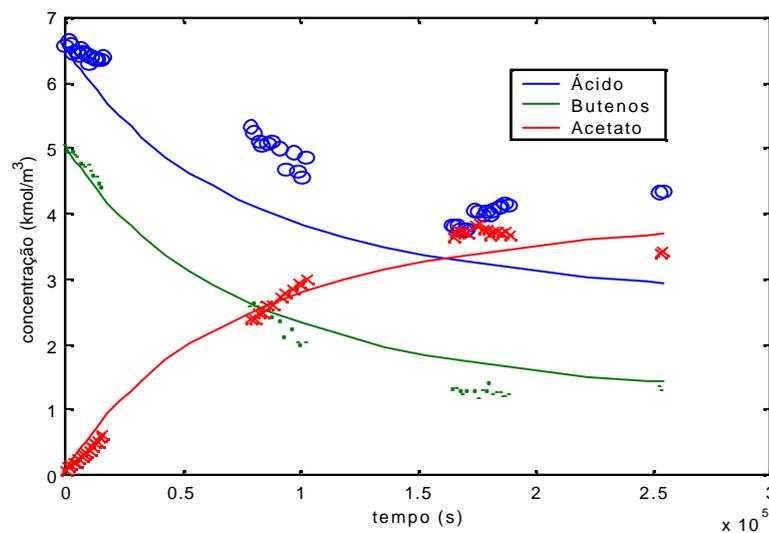


Figura 4.7: Pontos experimentais e concentrações simuladas para o teste número 6 a 70°C.

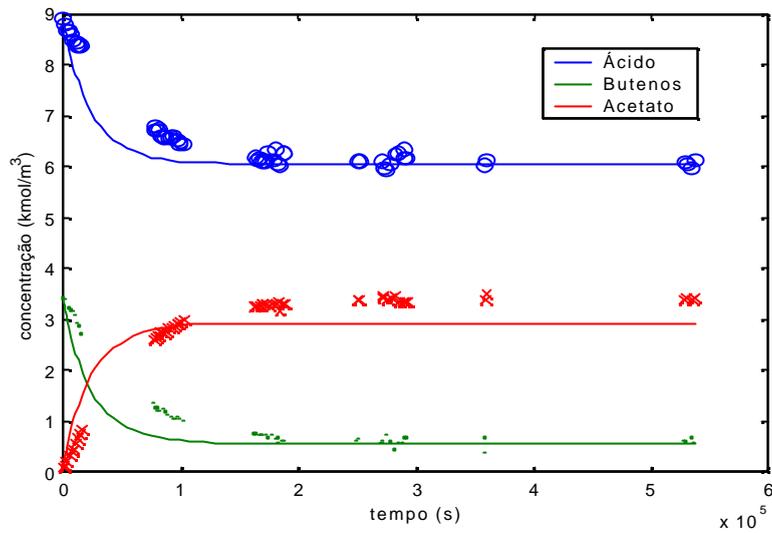


Figura 4.8: Pontos experimentais e concentrações simuladas para o teste número 11 a 90°C

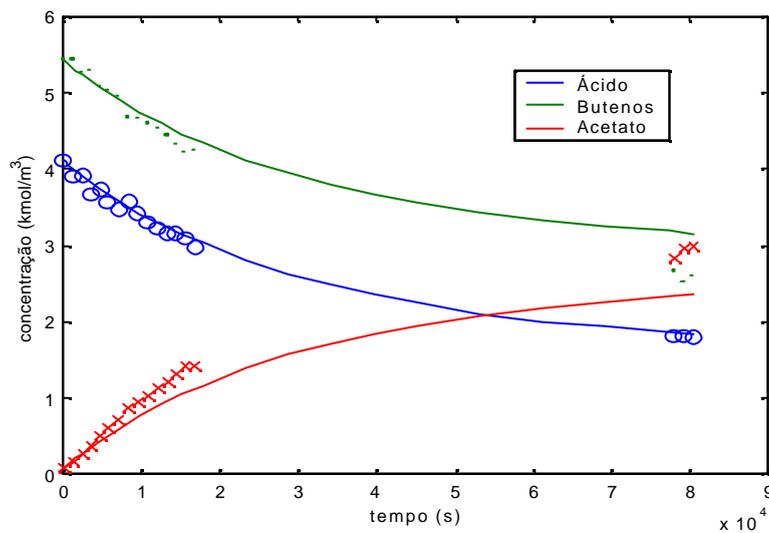


Figura 4.9: Pontos experimentais e concentrações simuladas para o teste número 19 a 110°C

As figuras 4.6 a 4.9 mostram o ajuste obtido para testes com comportamento típico nas diferentes temperaturas de trabalho. De modo geral, observa-se que após um período inicial de comportamento linear, um patamar de concentração é estabelecido.

Tabela 4.13: Parâmetros cinéticos estimados com as diferentes funções objetivo.

Função Objetivo	F1 (3 comp.)	F2 (ac. acético)	F3 (butenos)	F4 (acetato)	F5 (ac. acético e acetato)
Diferença Residual Ponderada*	0,368	0,345	0,376	0,3215	0,358
Ea_d (cal/mol)	22295	21725	21741	22097	22209
Ea_i (cal/mol)	27590	27008	27267	25923	27254
$k_{0,d}$ ($m^6/s.kmol.kg_{cat}$)	$1,2.10^{+07}$	$4,1.10^{+06}$	$6,3.10^{+06}$	$1,1.10^{+07}$	$1,0.10^{+07}$
$k_{0,i}$ ($m^3/s.kg_{cat}$)	$2,2.10^{+10}$	$9,5.10^{+09}$	$1,4.10^{+10}$	$2,2.10^{+09}$	$1,4.10^{+10}$

* A diferença residual ponderada é o valor final da função objetivo dividido pelo número total de pontos experimentais utilizados na estimação dos parâmetros.

Os dados da Tabela 4.13 mostram que, ao variar o perfil de concentração envolvido na função objetivo, a variação obtida nos fatores pré-exponenciais é maior do que nas energias de ativação. Ao avaliar a estimação de parâmetros utilizando os perfis individuais dos componentes, observa-se que o melhor ajuste ocorre para a função objetivo com a concentração de acetato, e o pior valor obtido acontece quando somente o perfil dos butenos entra na função objetivo. Isto pode ser explicado pelo fato de que o buteno está mais envolvido que os demais reagentes em reações paralelas irreversíveis e, portanto, é natural que seu perfil seja o mais difícil de ajustar. Por outro lado, o perfil do acetato é o que mais se aproxima a simplificação de que a única reação química presente no meio é a esterificação direta.

A seguir são apresentados os gráficos de concentração experimental *versus* concentração simulada para todos os pontos de todos os experimentos. Estes gráficos foram construídos considerando o resultado obtido com a função objetivo que minimiza os três perfis de concentração simultaneamente (F1).

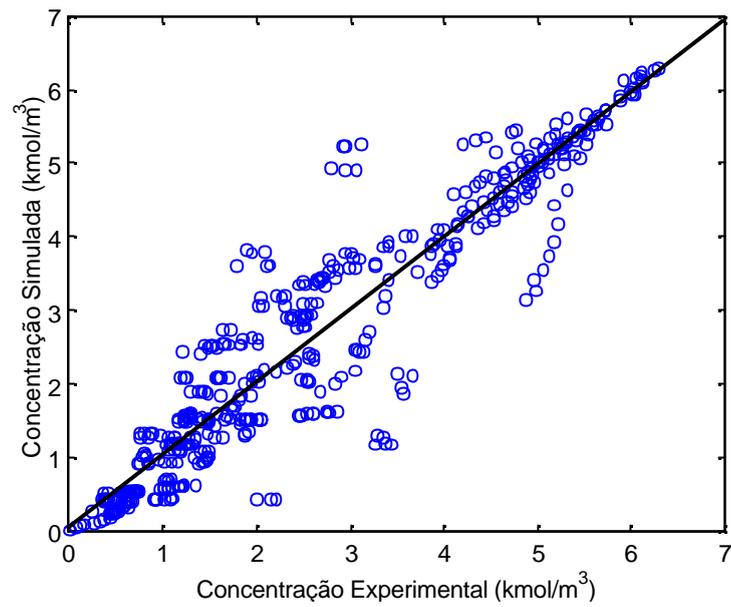


Figura 4.10: Comparação entre as concentrações experimentais e simulada para os butenos.

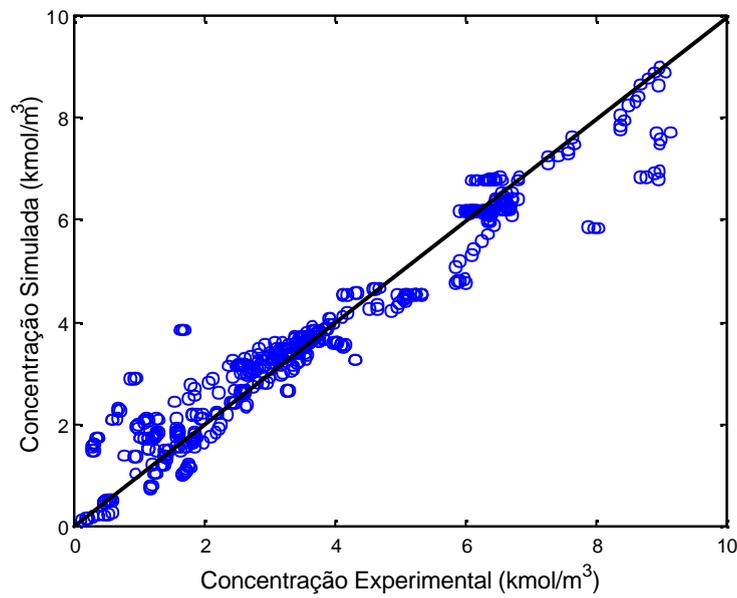


Figura 4.11: Comparação entre as concentrações experimentais e simulada para o ácido acético.

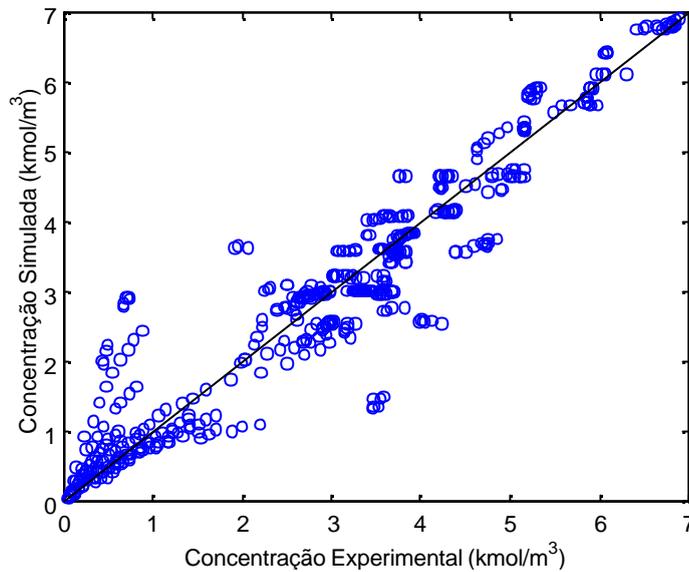


Figura 4.12: Comparação entre as concentrações experimentais e simulada para o acetato de sec-butila.

Os gráficos anteriores mostram que, embora o meio reacional seja bastante mais complexo e apresente reações paralelas, o modelo proposto é capaz de reproduzir satisfatoriamente os perfis de concentração no intervalo experimental estudado.

Observa-se também que, para o buteno, a dispersão é maior do que para o ácido acético e para o acetato. Este fato indica que o modelo simplificado proposto aproxima melhor o comportamento do ácido e do acetato no meio reacional do que o comportamento do buteno. Isto mostra que as reações paralelas que envolvem o buteno ocorrem em maior número e são mais importantes do que as reações paralelas com ácido e acetato. Além disso, assumindo-se como representativo o esquema reacional apresentado na Figura 4.1, pode-se afirmar que o perfil de concentrações de acetato é o que sofre menor influência das reações paralelas sendo, portanto, aquele que melhor reflete o comportamento da reação em estudo.

Assim sendo, quando o objetivo é modelar *apenas* a reação de esterificação direta de butenos com ácido acético, os parâmetros mais adequados são aqueles resultantes Função F4. Por outro lado, o comportamento médio do sistema em estudo, visto em toda sua complexidade, é melhor refletido pelos parâmetros resultantes da Função F1. No entanto, a

diferença existente entre estes dois conjuntos de parâmetros (F1 e F4) não é demasiada, como se observa pelas diferenças percentuais, com relação a F1, apresentadas na Tabela 4.14.

Tabela 4.14: Diferença entre os parâmetros estimados pelas diferentes funções objetivo com relação aos parâmetros estimados a partir da função objetivo F1.

Parâmetro	Diferença em relação a F1				
	F1	F2	F3	F4	F5
Ea_d (cal/mol)	22295	3 %	3 %	1 %	0,5 %
Ea_i (cal/mol)	27590	2 %	1 %	6 %	1 %
$k_{0,d}$ (m ⁶ /s.kmol.kg _{cat})	$1,2 \cdot 10^{+07}$	66 %	48 %	8 %	17 %
$k_{0,i}$ (m ³ /s.kg _{cat})	$2,2 \cdot 10^{+10}$	57 %	36 %	90 %	36 %

4.8 Equilíbrio químico

O comportamento observado em todos os testes realizados foi o mesmo: após uma etapa inicial aproximadamente linear da curva concentração *versus* tempo, estabelecia-se um patamar de concentrações. Este fato levou a hipótese de que a reação de esterificação direta de butenos com ácido acético em fase líquida é reversível e que, num tempo suficientemente longo, o equilíbrio químico entre as reações direta e inversa é estabelecido. Essa reação reversível convive com reações irreversíveis que consomem um dos reagentes, o buteno.

A constante de equilíbrio para uma determinada reação química pode ser escrita como (Sandler, 1999):

$$K_a(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G_r^0}{R \cdot T}\right) \quad (4.19)$$

Na Equação 4.19, ΔG_r^0 é a variação da energia livre de Gibbs no estado padrão para a reação química de interesse, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta. Se o estado padrão é escolhido como aquele correspondente a temperatura de 25°C e pressão de 1 atm, o valor de ΔG_r^0 pode ser calculado a partir dos valores de energia livre de Gibbs padrão de formação ($\Delta \underline{G}_{f,i}^0$) e dos coeficientes estequiométricos (n_i) da seguinte forma (Sandler, 1999):

$$\Delta G_r^0(T = 25^\circ C) = \sum_i n_i \Delta G_{f,i}^0(T = 25^\circ C) \quad (4.20)$$

No caso da reação de interesse, para poder calcular a constante de equilíbrio a partir das equações 4.19 e 4.20 é necessário determinar antes a energia livre de Gibbs padrão de formação do acetato de sec-butila, do ácido acético e dos butenos em fase líquida. Na literatura encontra-se disponível apenas o dado referente ao ácido acético.

Neste caso, é necessário estimar a energia livre de Gibbs padrão de formação dos componentes em fase líquida a partir dos dados tabelados disponíveis. Na literatura (Perry, R. H., 1999) encontram-se tabelados os seguintes dados: energia livre de Gibbs padrão de formação dos componentes em fase vapor ($g_{i,f}^0 \Big|_{298K}^{GI}$), calor específico a pressão constante em função da temperatura para os três componentes tanto para a fase gás quanto para a fase líquida, entalpia padrão dos componentes em fase vapor e o calor latente de condensação para as substâncias puras.

Para estimar a energia livre de Gibbs padrão de formação dos componentes em fase líquida, parte-se do valor da energia livre de Gibbs padrão de formação das substâncias puras em fase vapor e calcula-se o incremento de energia para elevar a temperatura de 298K até a temperatura de saturação do componente sob pressão constante. Considera-se neste momento que há equilíbrio de fases e que a energia padrão de formação da fase vapor do componente na temperatura de saturação é igual a energia padrão de formação do componente na fase líquida, na mesma temperatura. Finalmente, basta calcular o novo incremento de energia para levar o componente desde a temperatura de saturação até a temperatura de interesse sob pressão constante. As etapas de cálculo descritas podem ser esquematizadas da seguinte forma:

$$g_{i,f}^0 \Big|_{298}^{GI} \rightarrow g_i^0 \Big|_{T_{sat}}^{vap} = g_i^0 \Big|_{T_{sat}}^{liq} \rightarrow g_i^0 \Big|_T^{liq} \quad (4.21)$$

Para realizar o cálculo descrito anteriormente foi elaborada uma rotina utilizando o software Matlab que é apresentada no Apêndice C. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 4.15.

Tabela 4.15: Energias livres de formação em fase líquida e constante de equilíbrio teórica.

T (°C)	Componente	$\Delta G_{f,i}^0$ (kcal/mol)	ΔG_r^0 (kcal/mol)	K_a
50	1-buteno			
	Ácido acético			
	Acetato de sec-butila			
70	1-buteno			
	Ácido acético			
	Acetato de sec-butila			
90	1-buteno			
	Ácido acético			
	Acetato de sec-butila			
110	1-buteno			
	Ácido acético			
	Acetato de sec-butila			

No caso de equilíbrio químico em fase líquida, é possível relacionar a razão entre as concentrações no equilíbrio (K_C) e a constante de equilíbrio termodinâmico (K_a) de acordo com a Equação 4.22 (Sandler, 1999).

$$K_C = \prod_i c_i^{n_i} = c^{\sum n_i} \cdot \frac{K_a}{K_g} \quad (4.22)$$

Onde c é a concentração total e K_g é o produto dos coeficientes de atividade dos componentes em fase líquida, elevados a seus respectivos coeficientes estequiométricos. Desta forma, para calcular o valor de K_C teórico basta calcular a constante K_g uma vez que a concentração total é conhecida experimentalmente e a constante de equilíbrio K_a já foi calculada.

Os valores dos coeficientes de atividade g_i foram calculados através do modelo preditivo de contribuição de grupos UNIFAC implementado no simulador AspenPlus. Este modelo foi escolhido com base na bibliografia, uma vez que trabalhos com soluções líquidas reais semelhantes utilizam este modelo termodinâmico (Teo e Saha, 2004). Também foram realizadas simulações preliminares utilizando-se o próprio AspenPlus. Nestas simulações foram testados todos os modelos termodinâmicos disponíveis no simulador capazes de

calcular o coeficiente de atividade e verificou-se que o modelo UNIFAC era o que fornecia resultados mais concordantes com os dados experimentais.

Para calcular o valor de K_g foram escolhidos os testes de maior duração realizados em cada temperatura. As condições de composição, pressão e temperatura ao final de cada um destes experimentos foram reproduzidas no simulador, de forma que o programa calculasse o coeficiente de atividade de cada um dos componentes.

Além da condição característica do final de cada experimento longo, foi provocada uma variação de 10% nas composições no sentido da formação de acetato. Esta variação foi feita com a intenção de verificar o impacto que uma pequena mudança de concentração poderia ter na determinação do coeficiente de atividade. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 4.16.

Tabela 4.16: Cálculo dos coeficientes de atividade e da constante K_g .

T(°C)	Duração (dias)	g_i para o valor experimental			K_g	g_i para o valor experimental acrescido de 10% de formação de acetato			K_g
		Acetato	Ácido	Buteno		Acetato	Ácido	Buteno	
50	7	1,03	2,62	1,05	0,37	1,02	2,61	1,05	0,38
50	6	1,01	1,20	2,26	0,37	1,09	1,14	2,47	0,39
50	4	1,16	1,14	2,13	0,48	1,15	1,17	1,98	0,50
70	3	1,04	2,09	1,08	0,46	1,03	2,11	1,07	0,46
70	2	1,07	1,31	1,64	0,50	1,07	1,33	1,57	0,51
70	5	1,05	1,53	1,27	0,54	1,04	1,59	1,23	0,53
70	2	1,15	1,16	2,08	0,48	1,14	1,18	1,94	0,50
70	1	1,17	1,15	2,08	0,49	1,15	1,17	1,93	0,51
90	2	0,99	0,82	1,00	1,20	0,99	0,82	1,00	1,22
90	2	1,00	2,10	1,11	0,43	1,00	2,14	1,10	0,43
90	6	1,15	1,16	2,00	0,49	1,13	1,19	1,87	0,51
90	4	1,04	1,49	1,32	0,53	1,03	1,55	1,27	0,53
110	3	1,06	1,61	1,21	0,54	1,05	1,66	1,17	0,54
110	5	1,06	1,29	1,62	0,51	1,06	1,32	1,55	0,52
110	2	0,99	1,92	1,15	0,45	1,00	1,92	1,14	0,46

A Tabela 4.16 mostra que, mesmo para uma variação de 10% na composição do ponto experimental considerado, o valor de K_g permanece aproximadamente constante. Deste

modo, como os valores das concentrações totais, ao final do ensaio, são obtidos diretamente do experimento é possível calcular um valor de K_C teórico, de acordo com a Equação 4.22.

Tabela 4.17: Valores de K_C teóricos.

T(°C)	Duração (dias)	K_g	Concentração total (kmol/m ³)	K_C	K_C médio
50	7	0,37	8,1	8,67	6,4 ± 2,0
	6	0,37	12,3	5,79	
	4	0,48	11,7	4,74	
70	3	0,46	8,1	1,83	1,38 ± 0,3
	2	0,50	10,5	1,30	
	5	0,54	8,9	1,41	
	2	0,48	11,9	1,20	
	1	0,49	11,7	1,19	
90	2	1,20	8,4	0,20	0,40 ± 0,1
	2	0,43	8,5	0,55	
	6	0,49	9,7	0,42	
	4	0,53	8,9	0,42	
110	3	0,54	8,4	0,15	0,15 ± 0,03
	5	0,51	11,9	0,12	
	2	0,45	8,6	0,18	

Os resultados obtidos para o valor de K_C mostrados na Tabela 4.17 mostram que, para uma dada temperatura, a constante aparentemente converge para um mesmo valor, a exceção da temperatura de 50°C em que os valores são mais dispersos. Isto pode ser explicado pelo fato de que, a 50°C, as reações são mais lentas e provavelmente o sistema experimental encontrava-se mais afastado de seu estado de equilíbrio.

A constante K_C também pode ser determinada a partir dos parâmetros cinéticos já estimados de acordo com a Equação 4.23.

$$K_C = \frac{C_{\text{acetato}}^{\text{equilíbrio}}}{C_{\text{ácido}}^{\text{equilíbrio}} \cdot C_{\text{butenos}}^{\text{equilíbrio}}} = \frac{k_d}{k_i} \quad (4.23)$$

A Tabela 4.18 mostra a comparação entre os valores obtidos para a constante K_C a partir do cálculo dos coeficientes de atividade – aqui chamado K_C teórico – e a partir das constantes cinéticas estimadas – aqui chamado K_C experimental.

Tabela 4.18: Comparação entre os valores de K_C teórico e experimental.

Teste	T (°C)	Concentração total (kmol/m ³)	K_a	K_C teórico	$K_c = \frac{k_d}{k_i}$			
					F1 (3 comp.)	F2 (Ácido)	F3 (butenos)	F4 (acetato)
3	50	8,1	26,4	6,4 ± 2,0	1,95	1,66	2,53	1,99
4	50	12,3						
5	50	11,7						
35*	70	8,1	6,8	1,38 ± 0,3	1,20	0,94	1,54	1,44
9	70	10,5						
8	70	8,9						
12	70	11,9						
80d*	70	11,7						
20	90	8,4	2,0	0,40 ± 0,1	0,78	0,57	0,99	1,08
16	90	8,5						
14	90	9,7						
15	90	8,9						
40*	110	8,4	0,7	0,15 ± 0,03	0,53	0,36	0,66	0,83
25	110	11,9						
24	110	8,6						

* Os testes indicados com este símbolo não foram aproveitados para a estimação dos parâmetros cinéticos devido a problemas no controle de temperatura. Entretanto, seus valores para o ponto final da curva foram considerados satisfatórios.

A partir dos dados da Tabela 4.18 é possível observar que para as temperaturas de 70°C, 90°C e 110°C há uma coerência entre os valores de K_C teóricos e os valores calculados a partir das constantes cinéticas. Para os dados a 50°C, os valores de K_C calculados a partir das constantes cinéticas convergem para um valor, que é diferente do valor obtido teoricamente para qualquer um dos testes a 50°C. Possivelmente os testes considerados em equilíbrio a 50°C ainda estão distantes do mesmo, uma vez que a 50°C as reações são significativamente mais lentas e seria necessário um tempo maior para que o equilíbrio fosse alcançado. No caso das temperaturas superiores, embora ainda existam divergências, os valores são mais próximos, indicando que a reação chegou mais perto do estado de equilíbrio.

Além disso, num sistema complexo como este é difícil que realmente se estabeleça algum estado de equilíbrio uma vez que simultaneamente com a reação de esterificação ocorrem reações irreversíveis que consomem parte dos reagentes. Esta situação impossibilita que seja alcançado o estado de equilíbrio teórico ideal.

Alternativamente, os resultados experimentais e teóricos obtidos durante o estudo da reação de esterificação direta de butenos com ácido acético podem ser comparados através da equação de Van't Hoff. Esta relação estabelece que, num intervalo de temperaturas em que a variação de entalpia envolvida na reação pode ser considerada constante, a variação da constante de equilíbrio - K_a - com a temperatura pode ser expressa da seguinte forma (Sandler, 1999):

$$\ln \left[\frac{K_a(T_2)}{K_a(T_1)} \right] = - \frac{\Delta H_R}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (4.24)$$

A constante de equilíbrio K_a , por sua vez, pode ser calculada diretamente a partir da equação 4.22 posto que os valores de concentração total e K_g já são conhecidos. A fim de calcular uma constante de equilíbrio baseada nos pontos experimentais, o valor de K_c foi calculado de acordo com a equação 4.23 considerando a relação entre as concentrações dos três componentes ao final dos experimentos mais longos realizados em cada temperatura de trabalho. Os resultados estão representados na Tabela 4.19, a seguir.

Tabela 4.19: Obtenção de K_a a partir de dados experimentais.

T (°C)	$K_c = \frac{C_{\text{acetato}}^{\text{equilíbrio}}}{C_{\text{ácido}}^{\text{equilíbrio}} \cdot C_{\text{butenos}}^{\text{equilíbrio}}}$	K_a
50	10,7	32,7
70	1,4	6,7
90	0,9	4,5
110	0,5	3,1

Os resultados da Tabela 4.19 podem ser representados graficamente de acordo com a equação de Van't Hoff de forma que o coeficiente angular do diagrama de $\ln(K_a)$ versus $1/T$ fornece um valor de ΔH_R para o intervalo de temperaturas estudado proveniente dos dados experimentais. A Figura 4.13 mostra o resultado desta análise.

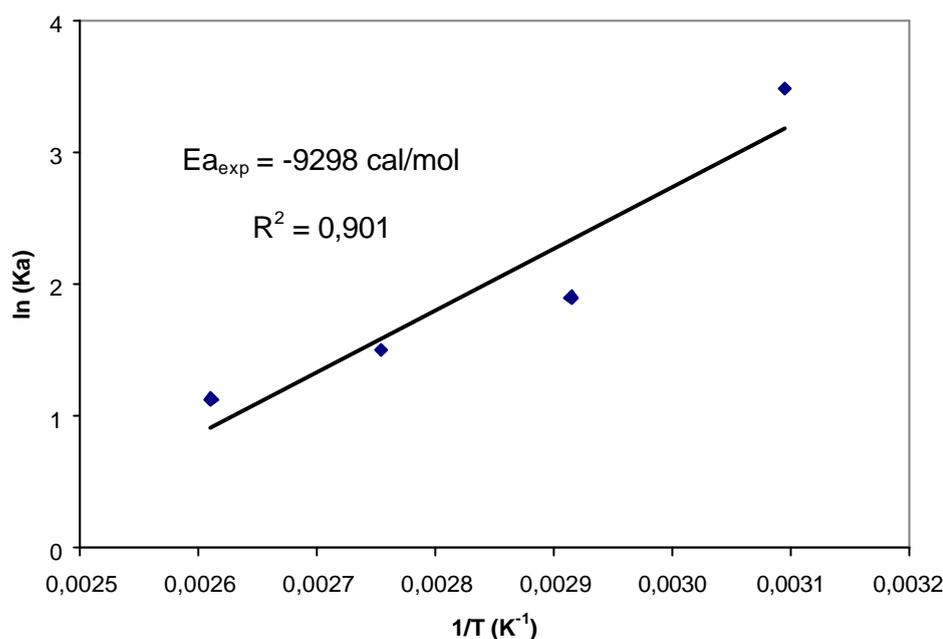


Figura 4.13: Obtenção de ΔH_r experimental através da equação de Van't Hoff.

O valor de ΔH_r obtido experimentalmente, de acordo com o diagrama da Figura 4.13, foi de -9298 cal/mol. Embora o coeficiente de correlação linear não seja elevado, o resultado pode ser considerado muito bom uma vez que o valor obtido para a entalpia de reação é muito próximo do valor teórico de -9662 cal/mol, calculado a partir dos valores de ΔH^0 padrão de formação e dos calores específicos em fase líquida de produtos e reagentes.

4.9 Conclusões

A partir dos resultados apresentados neste capítulo é possível concluir que, entre os tipos de catalisador testados, as resinas sulfônicas de troca iônica são mais adequadas para a reação de interesse. Ao comparar o desempenho de diferentes resinas, a acidez do catalisador parece ser a característica mais importante para o aumento de sua atividade catalítica.

O erro experimental avaliado através da análise de repetibilidade dos ensaios mostra que a montagem experimental e as simplificações feitas implicam um erro máximo de 10% na determinação das concentrações dos principais componentes da mistura reacional.

Nas condições em que os experimentos foram realizados as resistências difusionais externa e interna à partícula podem ser desprezadas.

Durante o período de realização dos experimentos não ocorre desativação significativa do catalisador. Desta forma, os parâmetros cinéticos estimados correspondem a atividade máxima do catalisador.

A reação de esterificação direta de butenos com ácido acético em fase líquida é uma reação reversível. No intervalo de temperatura estudado, a constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura.

O comportamento da reação de interesse pode ser descrito através do modelo pseudo-homogêneo como uma reação de primeira ordem em relação a cada um dos reagentes. Devido a interferência de reações paralelas envolvendo o buteno, os perfis de concentração do ácido acético e do acetato são melhor reproduzidos pelo modelo simplificado do que o perfil de concentração dos butenos.

As energias de ativação envolvidas no processo de esterificação direta de butenos com ácido acético em fase líquida são aproximadamente $2,2 \cdot 10^4$ cal/mol para a reação direta e $2,6 \cdot 10^4$ cal/mol para a reação inversa.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões para a continuação deste Trabalho

Neste Capítulo estão reunidas as principais conclusões referentes ao estudo da reação de esterificação direta de butenos com ácido acético em fase líquida. Na seqüência serão apresentadas algumas sugestões para a continuação deste trabalho.

5.1 Conclusões

Na bibliografia consultada não foram encontradas informações específicas quanto ao mecanismo de reação ou o modelo cinético mais adequado para descrever a reação de esterificação direta de butenos com ácido acético. Neste sentido o trabalho teve como ponto de partida apenas os pré-testes realizados durante a concepção original do projeto e algumas informações publicadas em algumas patentes. Dentre as conclusões deste trabalho, destacam-se:

- o método analítico e a montagem experimental desenvolvidos para o estudo da reação de interesse em fase líquida é adequado para o acompanhamento da reação. Devido à necessidade de um intervalo mínimo de 25 minutos entre amostragens consecutivas, a melhor condição para acompanhamento da reação consiste em experimentos lentos, com pouco catalisador, e longos;

- a reação de esterificação direta de butenos com ácido acético em fase líquida, na presença de catalisador, partindo-se de uma carga contendo butenos e butano, é tecnicamente viável;
- entre os catalisadores testados, as resinas sulfo-catiônicas mostraram-se mais adequadas para catalisar a reação de interesse do que as zeólitas ou o catalisador a base de óxido de nióbio. Verificou-se também que a reação não ocorre na ausência de catalisador ácido;
- determinou-se que, nas condições em foram realizados os experimentos e nos tempos utilizados em cada corrida, não ocorre desativação significativa do catalisador e que as taxas de transferência de massa externa e interna à partícula não são importantes quando comparadas à taxa de reação;
- a reação de esterificação direta de butenos com ácido acético é reversível e, nas condições em que foram realizados os experimentos, o modelo pseudo-homogêneo com ordem um para cada um dos reagentes descreve satisfatoriamente o perfil de concentração dos principais componentes presentes na mistura reacional;
- as constantes de equilíbrio K_C foram calculadas a partir das energias livres de formação de cada um dos componentes e este resultado foi comparado aos valores obtidos para estas mesmas constantes a partir das velocidades específicas das reações direta e inversa. Estes dois conjuntos de dados são compatíveis. A constante de equilíbrio é desfavorecida com o aumento de temperatura. Observou-se que a constante K_C (calculada a partir da energia livre e do modelo UNIFAC) varia entre $6,4 \pm 2,0$ (m^3/kmol) a 50°C e $0,15 \pm 0,03$ (m^3/kmol) a 110°C . Salienta-se que a maior incerteza foi observada na temperatura de 50°C , possivelmente por não ter sido atingido o equilíbrio químico durante os experimentos.
- o modelo pseudo-homogêneo desenvolvido é válido para reações conduzidas no intervalo de temperatura entre 50°C e 110°C , com razão molar inicial de ácido acético/butenos variando entre 0,6 e 2,6 e para uma carga de alquenos com composição 80% molar em butenos. Nesta faixa, as energias de ativação aparentes das reações direta e inversa são iguais a 22097 ± 279 cal/mol e 25923 ± 723 cal/mol, respectivamente.

5.2 Sugestões para a continuação do trabalho

Para entender melhor os fenômenos envolvidos neste sistema, sugere-se que os perfis de concentração experimentais dos sub-produtos SBA e SBE, determinados durante a realização deste trabalho, sejam incluídas na modelagem da mistura reacional. Além disso, a formação de oligômeros deveria ser melhor estudada.

A validade do modelo proposto pode ser ampliada estudando-se o comportamento da reação para uma carga de alquenos com menor teor de butenos e maior quantidade de butanos.

Por outro lado, a partir dos resultados alcançados neste trabalho é possível fazer um planejamento de novos experimentos que permita refinar o modelo cinético proposto, passando para um modelo com termo adsorptivo tipo Langmuir-Hinshelwood. Cabe destacar que os modelos tipo Langmuir-Hinshelwood aumentam o número de constantes que devem ser estimadas, o que pode elevar significativamente o número de ensaios necessários para discriminar um novo modelo. A lacuna experimental encontra-se, principalmente, nos ensaios a 50°C de longa duração.

Referências Bibliográficas

ALTIOKKA, M. R. e ÇITAK, A. Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst. **Applied Catalysis A**, v. 239, p. 141-148, 2003.

ANASTHAS, H. M. e GAIKAR, V. G. Adsorption of acetic acid on ion-exchange resins in non-aqueous conditions. *Reactive & Functional Polymers*, v. 47, p. 23-35, 2001.

ANCELOTI, F.; DI GIOACCHINO, S. e COSTA G. Patente n°. GB2041364A – Producing sec-butanol from linear butenes. 1980.

BALLANTINE, J. A. et al. Organic reactions catalysed by sheet silicates: ester production by the direct addition of carboxylic acids to alkenes. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 26, p. 57-77, 1984.

BOZ, N. et al. Effect of hydrogen ion-exchange capacity on activity of resin catalysts in *tert*-amyl-ethyl-ether synthesis. **Applied Catalysis A**, v. 268, p. 175-182, 2004.

CHAKRABARTI, A. e SHARMA, M. M. Esterification of acetic acid with styrene: ion exchange resins as catalysts. *Reactive Polymers*, v.16, p. 51-59, 1991/1992.

CHAKRABARTI, A. e SHARMA, M. M. Cationic ion exchange resins as catalyst. **Reactive Polymers**, v. 20, p. 1-45, 1993.

DIJS, I. J. et. al. The catalytic performance of sulphonated cross-linked polystyrene beads in the formation of isobornyl acetate. **Applied Catalysis A**, v. 241, p. 185-203, 2003.

GATES, B. C. *Catalytic chemistry*. Ed. John Wiley & Sons, 1991.

HARMER, M. A. e SUN, Q. Solid acid catalysis using ion-exchange resins. **Applied Catalysis A**, v. 221, p. 45-62, 2001.

KARINEN, R. S. e KRAUSE, A. O. I. Kinetic model for the etherification of 2,4,4-trimethyl-1-pentene and 2,4,4-trimethyl-2-pentene with methanol. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 40. P. 6073-6080, 2001.

KOSTER, R. et al. The mechanism of the gas-phase esterification of acetic acid and ethanol over MCM-41. **Journal of Catalysis**, v. 204, p. 333-338, 2001.

LANGUE, S. A.; PURING, M. N. e SAIFETDINOVA, R.V. Patente n°. RU2176239C1 – Method of synthesis of secondary butyl acetate. 2001.

- LANGUE, S. A. e KIVA, V. H. Patente n°. RU2199521 – Método de obtenção de butilacetato secundário. 2003.
- LEE, M. J. et al. Kinetic behavior of amyl acetate synthesis catalyzed by acidic cation exchange resin. **J. Chin. Inst. Chem. Engrs.**, v. 30, p. 117-122, 1999.
- LEE, M. J.; WU, H. T. e LIN, H. Kinetics of catalytic esterification of acetic acid and amyl alcohol over Dowex. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 39, p. 4094-4099, 2000.
- LILJA, J. et al. Esterification of different acids over heterogeneous and homogeneous catalysts and correlation with the Taft equation. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 182-183, p. 555-563, 2002.
- LILJA, J. et al. Kinetics of esterification of propanoic acid with methanol over a fibrous polymer-supported sulphonic acid catalyst. **Applied Catalysis A**, v. 228, p. 253-267, 2002.
- PATWARDHAN, A. A. e SHARMA, M. M. Esterification of carboxylic acids with olefins using cation exchange resins as catalysts. **Reactive Polymers**, v. 13, p. 161-176, 1990.
- PELLICI, R. L. et al. Modelagem cinética da produção de isoocteno a partir da dimerização do isobuteno. XV Congresso brasileiro de engenharia química, 2004.
- PERRY, R. H. e GREEN, D. W. Perry's chemical engineers' handbook. Ed. McGraw-Hill, 1999.
- PETRUS, L. et al. Kinetics and equilibria of the hydration of linear butenes over a strong acid ion-exchange resin as catalyst. **Chemical Engineering Science**, v. 41, p. 217-226, 1986.
- PÖPKEN, T.; GÖTZE, L. e GMEHLING, J. Reaction kinetics and chemical equilibrium of homogeneously and heterogeneously catalyzed acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 39, p. 2601-2611, 2000.
- SANDLER, S. I. Chemical and engineering thermodynamics. Ed. John Wiley & Sons. 3ªed. 1999.
- SATTERFIELD, C. N. Mass transfer in heterogeneous catalysis. MIT Press. 1970.
- SATTERFIELD, C. N. Heterogeneous catalysis in industrial practice. Ed. McGraw-Hill. 1991.
- STEPANOVA, I. P. et al. Synthesis of sec-butyl acetate by alkylation of acetic acid with n-butenes in presence of KU-23 sulfonated cation-exchange resin, **Yaroslavl' Polytechnic Institute**. Tradução de Zhurnal Prikladnoi Khimii, v. 50, p. 640-644, mar. 1977.

STOMKIEWICZ, P. M. Isomerization of C-4 alkenes catalysed by macroporous ion exchange resin. **Reactive & Functional Polymers**, v. 33, p. 299-304, 1997.

STOMKIEWICZ, P. M. Determination of the Langmuir-Hinshelwood kinetic equation of synthesis of ethers. **Applied Catalysis A**, v. 269, p. 33-42, 2004.

TEO, H. T. R. e SAHA, B. Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetic studies. **Journal of Catalysis**, v. 228, p. 174-182, 2004.

TOKUMOTO, Y. Patente n°. US5457228 – Method for producing lower alkyl acetate. 1995.

XU, Z. P. e CHUANG, K. T. Effect of internal diffusion on heterogeneous catalytic esterification of acetic acid. **Chemical Engineering Science**, v. 52, p. 3011-3017, 1997.

YADAV, G. D. e KULKARNI, H. B. Ion-exchange resin catalysis in the synthesis of isopropyl lactate. **Reactive & Functional Polymers**, v. 44, p. 153-165, 2000.

YU, W.; HIDAJAT, K. e RAY, A. K. Determination of adsorption and kinetic parameters for methyl acetate esterification and hydrolysis reaction catalyzed by Amberlyst 15. **Applied Catalysis A**, v. 260, p. 191-205, 2004.

Apêndice A

Rotina de cálculo em gPROMS para simulação da patente russa RU 2176239

A seguir apresenta-se a listagem de variáveis e a rotina de cálculo completa escrita no software gPROMS para simular os perfis de conversão e temperatura em um reator de leito fixo descrito na patente russa RU 2176239.

PARAMETER

d	AS REAL	# diâmetro reator
R	AS REAL	# constante dos gases
Ca0	AS REAL	# concentracao inicial
Fa0	AS REAL	# vazao molar
T0, Ts	AS REAL	# temperatura inicial e superficial
U	AS REAL	# coef global de troca termica
v0	AS REAL	# vazão mássica entrada
tetab	AS REAL	# razão molar buteno/ácido
rhocat,At,a	AS REAL	# massa específica catalisador

VARIABLE

x	AS conversao	# conversão no reator
T	AS temperatura	# temperatura do reator
ra	AS taxa	# taxa de reação
DH	AS Notype	
Ca, Cb	AS Notype	
Dcp, tetacp	AS Notype	

EQUATION

$$DH = -9.2195e3 + 2.39e-4*(-158230*(T-298)+575.195*(T^2-298^2)-1.0273*(T^3-298^3))+5.5575e-4*(T^4-298^4));$$

$$Ca = Ca0*(1-x);$$

$$Cb = Ca0*(tetab-x);$$

$$ra = 3.89*10^4*exp(-20000/(R*T))*Ca*Cb;$$

$$\$x = ((1-0.35)*(rhocat*At)/Fa0)*ra; \#balanco\ massa$$

$$Dcp = (-158230+1150.39*T-3.082*T^2+2.223e-3*T^3)*2.390e-4; \# kcal/kmol.K$$

$$tetacp = 2.390e-4*((1.3589e5-4.7739e2*T+2.1835*T^2-2.223e-3*T^3) + tetab * (1.3964e5 - 3.208e2*T+8.985e-1*T^2));$$

$$\$T = At*(-DH*(1-0.35)*rhocat*ra+U*a*(Ts-T))/(Fa0*(tetacp+x*Dcp)); \#balanço\ energia$$

UNIT

R1 AS PFRAD

WITHIN R1 DO

d := 0.02; # m ;

R := 1.987; # kcal/kmol.K;

tetab := 2.5; #

v0 := 1e-6; # m³/ s;

Fa0 := 4.4603e-6; # kmol/s

Ca0 := Fa0/v0; #kmol/m³

T0 := 110+273; # temperatura inicial - K;

Ts := 115+273; # temperatura superficial - K;

U := 0.101; # coef global troca termica - kcal/s.m².C;

a := 4/d; # área de troca térmica por unidade de volume - m²/m³

At := (3.1416/4)*d²; #área, m²

rhocat:= 1200; #massa esp. kg cat./m³ cat.

END # WITHIN R1

INITIAL

R1.x = 0;

R1.T = 110+273;

SOLUTIONPARAMETERS

ReportingInterval :=0.01;

gPLOT := ON;

SCHEDULE

SEQUENCE

CONTINUE FOR 2

END

Apêndice B

Rotina de cálculo para estimação dos parâmetros cinéticos

A seguir apresenta-se o *script* completo da rotina desenvolvida utilizando o software Matlab para a estimação dos parâmetros cinéticos.

```
ci = [1 1 2.2 3]; %chute inicial para as constantes
% ( funcao, chute, lb, ub, opt, par1, par2, par3 )
opt = optimset( 'LargeScale', 'off', 'MaxFunEvals', 10000, 'MaxIter', 1000,
'TolX', 1.5e-5);
[par] = lsqnonlin( 'estima70', ci, [], [], opt);

k0dm = par(1)*1e-7;
k0rm = par(2)*1e-7;
Ead = par(3)*1e4;
Ear = par(4)*1e4;

R = 1.987;
Tmed = 80+273.15;

k0d = k0dm*exp(Ead/(R*Tmed));
k0r = k0rm*exp(Ear/(R*Tmed));

[texp, C0, w, Cexp, T] = tempo70(1);
t1e = texp;
[t1,Csim1] = ode15s('Fsistema', t1e, C0, [], w, T, k0dm, k0rm, Ead, Ear);
Cexp1 = Cexp;

[texp, C0, w, Cexp, T] = tempo70(2);
t2e = texp;
[t2,Csim2] = ode15s('Fsistema', t2e, C0, [], w, T, k0dm, k0rm, Ead, Ear);
Cexp2 = Cexp;

[texp, C0, w, Cexp, T] = tempo70(3);
t3e = texp;
[t3,Csim3] = ode15s('Fsistema', t3e, C0, [], w, T, k0dm, k0rm, Ead, Ear);
Cexp3 = Cexp;
.
.
.
```

```

figure,
    plot(t1,Csim1(:,1),t1,Csim1(:,2),t1,Csim1(:,3))
    hold
    plot(t1e,Cexp1(:,1),'o',t1e,Cexp1(:,2),'.',t1e,Cexp1(:,3),'x')
    xlabel ('tempo (s)')
    ylabel ('concentração (kmol/m^3)')
    legend('Ácido','Butenos','Acetato',0)
    hold off;

figure,
    plot(t2,Csim2(:,1),t2,Csim2(:,2),t2,Csim2(:,3))
    hold
    plot(t2e,Cexp2(:,1),'o',t2e,Cexp2(:,2),'.',t2e,Cexp2(:,3),'x')
    xlabel ('tempo (s)')
    ylabel ('concentração (kmol/m^3)')
    legend('Ácido','Butenos','Acetato',0)
    hold off;

.
.
.
.function [SQ] = estima70(par)

k0dm = par(1)*1e-7;
k0rm = par(2)*1e-7;
Ead = par(3)*1e4;
Ear = par(4)*1e4;

% Cálculo dos perfis simulados de Ca, Cb e Cc

[texp, C0, w, Cexp, T] = tempo70(1);
[t1,Csim1] = ode15s('Fsistema', texp, C0, [], w, T, k0dm, k0rm, Ead, Ear);
Cexp1 = Cexp;

[texp, C0, w, Cexp, T] = tempo70(2);
[t2,Csim2] = ode15s('Fsistema', texp, C0, [], w, T, k0dm, k0rm, Ead, Ear);
Cexp2 = Cexp;

[texp, C0, w, Cexp, T] = tempo70(3);
[t3,Csim3] = ode15s('Fsistema', texp, C0, [], w, T, k0dm, k0rm, Ead, Ear);
Cexp3 = Cexp;

.
.
.
a1 = (Cexp1(:, :) - Csim1(:, :)).^2;
a2 = (Cexp2(:, :) - Csim2(:, :)).^2;
a3 = (Cexp3(:, :) - Csim3(:, :)).^2;
a4 = (Cexp4(:, :) - Csim4(:, :)).^2;
a5 = (Cexp5(:, :) - Csim5(:, :)).^2;

.
.
.
A = [ a1
      a2
      a3
      a4
      a5
      a6...];
SQ = sum(sum(A))

```

```
function dcdt = Fsistema(t, Csim, flag, w, T, k0dm, k0rm, Ead, Ear);

Tmed = 80 + 273.15;
R = 1.987;

Testrela = (T - Tmed)/T;

kd = k0dm*exp((Ead*Testrela)/(R*Tmed));
kr = k0rm*exp((Ear*Testrela)/(R*Tmed));

dcdt(1,1) = -w*(kd*Csim(1)*Csim(2) - kr*Csim(3));
dcdt(2,1) = -w*(kd*Csim(1)*Csim(2) - kr*Csim(3));
dcdt(3,1) = -w*(kr*Csim(3) - kd*Csim(1)*Csim(2));
```

Apêndice C

Rotina de cálculo para as energias livres padrão de formação em fase líquida

A seguir apresenta-se o script completo da rotina de cálculo desenvolvida utilizando o software Matlab para o cálculo das energias livres padrão de formação do acetato de sec-butila, do buteno e do ácido acético em fase líquida.

```
function [Keq] = DGform(T)
% Cálculo DGformação em fase líquida do buteno, ácido acético e acetato de
sec-butila

% índices: 1 = buteno
%           2 = ácido acético
%           3 = acetato de sec-butila
% Constante dos gases R em (Joule/kgmol/K)
R = 8.3144*1000; % multiplicado por 1000 para ficar Joule/kmol
% DHvap em Joule/kmol
DHvap = [21038638 23623956 35647047]';
% hzeroGI em Joule/kmol
hzeroGI = [-0.0540e7 -43.28e7 -48.56e7]';
% gzeroGI em Joule/kmol
gzeroGI = [7.027e7 -37.46e7 -31.26e7];
% Tsat = Temperatura de saturação a latm (K)
Tsat = [286.2 415.3 409.6]';
syms T
% CpGI = Cp gás ideal (Joule/kmol/K)
CpGI(1) = 0.5998e5 + 2.0846e5*((1.5884e3/T)/sinh(1.5884e3/T))^2 +
1.294e5*((707.3/T)/cosh(707.3/T))^2;
CpGI(2) = 0.402e5 + 1.3675e5*((1.262e3/T)/sinh(1.262e3/T))^2 +
0.7003e5*((569.7/T)/cosh(569.7/T))^2;
CpGI(3) = 1.1684e5 + 3.769e5*((1.956e3/T)/sinh(1.956e3/T))^2 +
2.818e5*((811.2/T)/cosh(811.2/T))^2;

intCpGI(1) = int(CpGI(1),T);
intCpGI(2) = int(CpGI(2),T);
intCpGI(3) = int(CpGI(3),T);
```

```

%hGifT = entalpia de Gás Ideal como função de T
%faux2 = (hi,GI/R.T^2)
%fgisat = (gi/R.T) avaliado na Tsat

for i=1:3,
    a(i) = subs(intCpGI(i), 298.15);
    b(i) = subs(intCpGI(i), Tsat(i));
    hLTsat(i) = hzeroGI(i) + (b(i)-a(i)) + DHvap(i);
    hGifT(i) = hzeroGI(i) - a(i) + intCpGI(i);
    faux2(i) = (1/R)*(hGifT(i)/T^2);
    e(i) = subs(faux2(i), Tsat(i));
    l(i) = subs(faux2(i), 298.15);
    fgisat(i) = (gzeroGI(i)/(R*298.15)) + e(i) - l(i);
end

%Cpliq = Cp fase líquida (Joule/kmol/K)
Cpliq(1) = 1.3589e5 - 4.7739e2*T + 2.1835*T^2 - 2.223e-3*T^3;
Cpliq(2) = 1.3964e5 - 3.208e2*T + 8.985e-1*T^2;
Cpliq(3) = 1.173e5 + 3.522e2*T;
% fhLT = entalpia do líquido em função da temperatura (h, comp i, fase liq)
for i = 1:3,
    intCpliq(i) = int(Cpliq(i),T);
    c(i) = subs(intCpliq(i), Tsat(i));
end
fhLT = hLTsat - c + intCpliq;
%faux1 = (hi,liq/R.T^2)
faux1 = -(1/R)*(fhLT/T^2);
%fgiliq = (gi/R.T) fase líquida na temperatura T (função da temperatura)
%gifT = energia livre de gibbs de formação fase líquida como função de T
for i = 1:3,
    d(i) = int(faux1(i), T);
    dTsat(i) = subs(d(i), Tsat(i));
    fgiliq(i) = fgisat(i) - dTsat(i) + d(i);
    gifT(i) = fgiliq(i)*R*T;
end

gi25 = subs(gifT, 298.15);
gi50 = subs(gifT, 323.15);
gi70 = subs(gifT, 343.15);
gi90 = subs(gifT, 363.15);
gil10 = subs(gifT, 383.15);
gi80 = subs(gifT, 353);
gi = [gi25
      gi50
      gi70
      gi90
      gil10
      gi80];

DG50 = gi50(3) - (gi50(1) + gi50(2));
DG70 = gi70(3) - (gi70(1) + gi70(2));
DG90 = gi90(3) - (gi90(1) + gi90(2));
DG110 = gil10(3) - (gil10(1) + gil10(2));
DG80 = gi80(3) - (gi80(1) + gi80(2));
K50 = exp(-DG50/(R*323.15));
K70 = exp(-DG70/(R*343.15));
K90 = exp(-DG90/(R*363.15));
K110 = exp(-DG110/(R*383.15));
K80 = exp(-DG80/(R*353));

Keq = [K50 K70 K90 K110 K80]';

```