



Uso de Nb_2O_5 como aditivo em catalisadores de $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para produção de dimetiléter

Aline Melissa da Silva Forrester

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc.

Prof. Arnaldo da Costa Faro Jr., Ph.D

Dr.^a Angela Sanches Rocha, D.Sc.

Março de 2007

USO DE Nb_2O_5 COMO ADITIVO EM CATALISADORES DE $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ E $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ PARA PRODUÇÃO DE DIMETILÉTER

Aline Melissa da Silva Forrester

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Elizabeth Roditi Lachter, D.Sc.

Antônio Marcos Fonseca Bidart, D.Sc.

Orientado por:

Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc.

Prof. Arnaldo da Costa Faro Jr., Ph.D

Dr.^a Angela Sanches Rocha, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Março de 2007

Ficha Catalográfica

Forrester, Aline Melissa da Silva.

Uso de Nb_2O_5 como aditivo em catalisadores de $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para produção de dimetiléter. / Aline Melissa da Silva Forrester. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2007.

xi, 77 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2007. Orientadores: Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, Arnaldo da Costa Faro Jr. e Angela Sanches Rocha.

1. Dimetiléter. 2. Nb_2O_5 . 3. Catálise. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, Arnaldo da Costa Faro Jr. e Angela Sanches Rocha. I. Uso de Nb_2O_5 como aditivo em catalisadores de $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para produção de dimetiléter.

Dedicatória

Àqueles que, de alguma forma,
contribuíram para a realização deste trabalho,
entenderam minha ausência em muitos momentos
e torceram pelo meu sucesso.

Em especial, para Vovó Fia, Tia Nair e Lucas. Minhas paixões.

Citação

“Por mais que façamos, jamais pagaremos o que devemos a Deus,
aos nossos pais e aos nossos mestres.”

Helton Álvares Veloso de Castro

“Tudo posso naquele que me fortalece.”

Filipenses 13, 4

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela minha vida e por ter me concedido a graça de entrar para a universidade.

À minha família, que me educou, orientou e sempre apoiou minhas decisões, mesmo que algumas delas fossem contrárias aos seus anseios.

À professora Elizabeth Roditi, que foi quem me “iniciou” cientificamente na UFRJ. Dedicada e delicada, conduziu meus primeiros passos, sempre incentivando a minha curiosidade pela pesquisa, sem deixar de lado a importância dos estudos. Não poderia ter tido melhor começo!

Ao professor David Tabak, que contribuiu muito para meu crescimento durante a minha iniciação científica. Além de ser uma pessoa adorável, possui uma didática incrível!! Foi um grande prazer trabalhar com ele!

Aos meus orientadores do projeto final. Prof. Eduardo Falabella, uma pessoa adorável e um profissional extremamente competente, sempre colaborou com o andamento do projeto de todas as formas possíveis. Sua contribuição foi além do âmbito profissional. Prof. Arnaldo Faro, exemplo de seriedade e dedicação à Catalise. Muito criativo e com grande conhecimento, influenciou em muito na minha caminhada na UFRJ. A Angela Rocha, que me ensinou muito ao longo do tempo em que trabalhamos juntas, e com quem, além da cumplicidade profissional, construí uma relação de amizade e confiança. Obrigada pela paciência, pelo carinho, pelos momentos de alegria e por tudo que passamos ao longo desse tempo. Não teria realizado tanto sem a sua ajuda.

CENPES/Petrobras e FUJB, pela aprovação do projeto e concessão da bolsa.

Aos meus amigos, que por muitas vezes me ajudaram, mesmo sem saber! A Ivone Sampaio Pereira, uma amiga que sempre me ouviu e ajudou a enxergar o lado positivo das coisas, mesmo nos momentos mais difíceis. Nem sei como agradecer por me aturar tanto tempo! Obrigada! Jorge de Almeida Rodrigues Jr., antes colega de laboratório e hoje um amigo para todas as horas. Obrigada pelo seu exemplo de perseverança e dedicação, e por sempre me incentivar. Daniele Pereira, menina louca, sincera, com personalidade forte que eu adoro. Obrigada por você ser...você! Um agradecimento especial também para Ulisses, Denise, Bruna Maiato e Felipe Lima, Fernanda Marques, Rodrigo Teixeira (obrigada pela ajuda com as equações e normas!), Fernanda Costa, Kelly Cristina, Fábio Pedro, Mônica Miranda, Luciana Torres, Débora, Aline Maria e Thiago (Petro), Patrícia Carneiro, e muitos outros que me ajudaram de várias maneiras ao longo da graduação.

Aos meus colegas de laboratório, desde os mais antigos até os mais recentes. Laboratório 617: Antônio, Simone, Cynthia, Marcus Henrique, Ana Paula, Adriana, Jorge, Renata Mariano,

Fernanda, Roberta, Lucia, Davi, Maria Clara, Paulo Lúcio (Mineiro), João, Camila Bueno (Camilinha!), Camilla Thomaz, Alessandro (“E aí?!”), Alaine, Milena (Yakult!) e Michelle. Laboratório 302: Angela, Kátia, Renata Ferreira (pessoa linda e uma grande amiga; dessa jogaram a fôrma fora!), Guilherme Pimentel, Guilherme Camelier (Metal), Hubert (hum?!), Sidiane, Priscila Mululo (Amiguinhos com dificuldade: sou eu!), Victor (“coé!” – muito obrigada, menino! Desculpe por te perturbar tanto!), Andréa Rebello, Andréa Oliveira, Luiza Abrantes, Yordy e Robson (“desculpa por existir”). E, claro, a Luz Amparo e Adriana, professoras da Universidade de Antioquia. Aprendi e aprendo muito com todos!

A Bira e Valdenir, vidreiros do CENPES/Petrobras e exemplos de competência e amor ao trabalho, que montaram toda a unidade na qual realizei os testes de recirculação à pressão atmosférica. Estes sim, são verdadeiros artistas!

Ao Antonio Carlos, por ajudar a montar a unidade na qual realizei os testes a alta pressão e por toda colaboração ao longo do projeto. Felipe e Caju, por toda ajuda prestada ao longo deste trabalho. César, por colaborar com o bom funcionamento de nossos computadores!

Ao professor Alexandre Rocha, por toda ajuda em todos os momentos, mesmo que algumas vezes ela tenha sido dada de maneira indireta.

Elisângela (Zanza) e Priscila Martinhon, por sua delicadeza, simpatia e bom humor!

A D. Angela e Gilson, funcionários do DFQ/IQ/UFRJ, que sempre me trataram bem e foram muito prestativos comigo. Obrigada por toda ajuda!

À D. Maria, funcionária do LADEQ. Obrigada pelo apoio!

À Rayanne (CENPES/Petrobras), que teve cintura para lidar com meus pedidos e agendamentos de última hora.

Ao Núcleo de Catálise (NUCAT – COPPE/UFRJ), pelas análises de DRX e DRS.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia (INT), pelas análises de DRS.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

USO DE Nb₂O₅ COMO ADITIVO EM CATALISADORES DE CuO-ZnO-Al₂O₃ E γ -Al₂O₃ PARA PRODUÇÃO DE DIMETILÉTER

Aline Melissa da Silva Forrester

Março, 2007

Orientadores: Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc.

Prof. Arnaldo da Costa Faro Jr., Ph.D.

Dr.^a Angela Sanches Rocha, D.Sc.

Este trabalho apresenta um estudo sistemático sobre a utilização do óxido de nióbio depositado sobre Al₂O₃ na desidratação de metanol a DME e sobre sua possível aplicação no sistema catalítico para geração direta deste éter a partir de gás de síntese.

Para a deposição de diferentes teores de Nb₂O₅ sobre a γ -Al₂O₃ foi preparado um complexo solúvel de nióbio (composição protegida por sigilo). Os catalisadores foram caracterizados por adsorção de N₂, DRX, DRS e TPD de CO₂. Os testes catalíticos de desidratação do metanol a 523K e pressão atmosférica foram realizados em sistema de batelada em fase gasosa.

Os resultados de caracterização por difração de raios X indicam ausência de Nb₂O₅ cristalino nas amostras suportadas, mesmo nas com maior teor de nióbio e submetidas a elevada temperatura de calcinação. Pelos espectros de DRS observa-se que temperaturas elevadas de calcinação favorecem a dispersão da fase depositada, mesmo com maiores teores de Nb₂O₅. Por TPD de CO₂ constatou-se que os sítios básicos fracos da γ -Al₂O₃ são facilmente recobertos com baixos teores de Nb₂O₅, indicando deposição seletiva. Pelos resultados de dessorção também verificou-se que a amostra com maior teor de Nb₂O₅ tem características semelhantes às do óxido puro, e praticamente não apresenta basicidade.

Quanto aos padrões de atividade na desidratação do metanol, apenas água e dimetiléter foram observados como produtos da reação, não havendo geração de quaisquer subprodutos. Porém, não houve efeito positivo da adição de Nb₂O₅ à γ -Al₂O₃, que proporcionasse menor inibição pela água gerada, quando comparada à alumina pura.

A partir dos resultados obtidos com estas amostras, utilizando-se o percentual da monocamada teórica correspondente ao catalisador mais ativo nos testes de desidratação do metanol, impregnou-se o catalisador comercial de síntese de metanol com Nb₂O₅, utilizando o mesmo procedimento aplicado para as amostras contendo γ -alumina.

A deposição de nióbio sobre o catalisador tradicional de síntese de metanol, CuO-ZnO-Al₂O₃, causa mudanças na natureza deste material, sendo que as espécies de cobre presentes são reduzidas em temperaturas mais elevadas. Por TPD de CO₂, verificou-se que a basicidade do catalisador comercial é levemente diminuída ao se depositar nióbio, comportamento semelhante ao observado na deposição de nióbio sobre alumina.

Ao se misturar alumina, catalisador de desidratação, com o catalisador comercial CuO-ZnO-Al₂O₃ puro ou modificado com nióbio, aumentou-se significativamente a atividade e a seletividade a DME. Entretanto, o sistema formado pelo CuO-ZnO-Al₂O₃ puro e a Nb₂O₅/Al₂O₃ estudada apresentou a maior atividade e aumento da seletividade ao DME dentre os sistemas testados.

ÍNDICE

Capítulo I - Introdução	01
Capítulo II - Objetivo	06
Capítulo III - Parte Experimental	07
III.1. Síntese dos precursores de Nióbio	07
III.2. Ajuste granulométrico dos materiais	07
III.3. Preparo dos catalisadores	09
III.3.1. Caracterização	10
III.3.1.1. Análise por Difração de Raios X (DRX)	10
III.3.1.2. Análise por Espectroscopia na região do Infravermelho	10
III.3.1.3. Análise textural	10
III.3.1.4. Espectroscopia de Reflectância Difusa (DRS)	10
III.3.1.5. Dessorção termoprogramada (TPD) de CO ₂	11
III.3.1.6. Dessorção termoprogramada (TPD) de NH ₃	12
III.3.1.7. Redução termoprogramada (TPR)	12
III.4. Teste Catalítico – desidratação de metanol à pressão atmosférica	13
III.5. Teste Catalítico – conversão de gás de síntese a DME a alta pressão	18
Capítulo IV - Resultados e discussão	27
IV.1. Solubilidade do complexo de nióbio	27
IV.2. Efeito da temperatura de calcinação sobre as características e atividade dos catalisadores na desidratação do metanol	28
IV.3. Efeito do teor de nióbia sobre as características e atividade dos catalisadores na desidratação do metanol	34
IV.4. Efeito da temperatura de reação e concentração de água sobre a atividade e seletividade dos catalisadores	41
IV.5. Efeito do teor de nióbia sobre as características, atividade e seletividade dos catalisadores na conversão de gás de síntese a DME	45

Capítulo V - Conclusões	59
Referências bibliográficas	61
Anexo 1 – Testes preliminares	64
A. Determinação do volume do reator e da bureta de gás	64
B. Testes de condensação de produtos	65
Anexo 2 – Testes catalíticos para ajuste das condições de reação	67
Anexo 3 – Determinação do número de CO consumidos	70

NOMENCLATURAS

LETRAS LATINAS

Símbolo	Descrição	Dimensão
S	Área específica	$L^2 M^{-1}$
Q	Quantidade de NH_3 ou CO_2 quimissorvido por unidade de massa ou de área	$\mu mol g^{-1}$ ou $\mu mol m^{-2}$

EXPRESSÕES LATINAS

Notação	Expressão	Significado
<i>et al.</i>	<i>et allia</i>	E outros (<i>e colaboradores</i>)
ca.	<i>circa</i>	Aproximadamente
<i>ex-situ</i>	<i>ex-situ</i>	Fora do local

SIGLAS

Símbolo	Descrição
DME	Dimetiléter
STD	<i>Syngas to DME</i> – Gás de síntese para DME
DIPE	Diisopropiléter
CFC	Clorofluorcarbono
SDY	<i>Steam de-aluminated H-Y zeolite</i> - Zeólita Y desaluminizada
SAR	<i>Silicon / Aluminum rate</i> – Razão Sílica/Alumina
CBMM	Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração
FTIR	<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
BET	Brunauer – Emmet – Teller
BJH	Barret – Joyner – Halenda
TPD	<i>Temperature programmed desorption</i> - Dessorção termoprogramada
TPR	<i>Temperature programmed reduction</i> - Redução termoprogramada
GC/MS	<i>Gas chromatography with Mass Spectrometry</i> - Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas
MSD	<i>Mass selective detector</i> - Detector seletivo de massas
MGU	Medidor de gás úmido
SRK	Soave-Redlich-Kwong

Esclarecimento:

Como este trabalho faz parte de um projeto do CENPES/PETROBRAS, o mesmo contém algumas informações de caráter sigiloso. Assim sendo, alguns dados deverão ser omitidos do texto.

CAPÍTULO I - Introdução

É crescente hoje em dia o interesse na produção de dimetiléter (DME), devido a sua utilização potencial como combustível alternativo ao GLP (gás liquefeito de petróleo) e ao diesel, com a vantagem de poder ser obtido a partir do gás natural, cuja oferta vem crescendo nos últimos anos no Brasil.

O DME também é um importante intermediário na produção de sulfato de dimetila, acetato de metila e olefinas leves (GE *et al.*, 1998). Atualmente, é utilizado como propelente de aerossóis em tintas, agrotóxicos, cosméticos e outros, substituindo os CFC's (clorofluorcarbonos), que destroem a camada de ozônio. Ele apresenta número de cetana superior ao óleo diesel e pode ser armazenado utilizando-se a mesma tecnologia de manipulação do GLP pois, como sua pressão de vapor é de 0,6 MPa (ou 6 bar) a 298 K, este éter é facilmente liquefeito a baixas pressões (OGAWA *et al.*, 2003 ; WEGRZYN *et al.*, 1999). Motores a diesel podem queimar DME com algumas modificações, alcançando mais baixas emissões de particulados (fuligem) e NOx. Além disso, sua queima não libera compostos sulfurados, o que coloca o DME na posição de um substituto viável do diesel.

Usualmente obtido por vários produtores de metanol através do processo de desidratação (Rota 1), o DME pode também ser obtido a partir do gás natural, via gás de síntese (Rota 2), o que permite que os custos de produção sejam menos dependentes das oscilações do preço do petróleo ou da disponibilidade de matéria-prima (FARIAS *et al.*, 2003 ; OLIVEIRA, 2003). Nesta última rota, chamada de processo STD (*syngas to DME*), o gás de síntese (CO e H₂) é convertido a DME passando por metanol.



As possíveis reações do processo STD são:

	Reação	ΔH_r (kJ mol ⁻¹) (298,15 K; 1 bar) (AFEEFY <i>et al.</i> , 2005)
(a)	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-90,57
(b)	$2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-23,726
	$2\text{CO} + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-204,866

As reações paralelas possíveis são:

	Reação	ΔH_r (kJ mol ⁻¹) (298,15 K; 1 bar) (AFEEFY <i>et al.</i> , 2005)
(c)	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41,154
(d)	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-49,416
(e)	$3\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{OCH}_3$	-246,02

Conforme se pode observar pelos valores de ΔH_r apresentados, todas as etapas do processo são exotérmicas, sendo desfavorecidas pelo aumento da temperatura na qual a reação ocorre. Aparentemente, a formação de metanol no início da reação se dá via reação direta de CO e H₂, entretanto, é possível que haja alguma contaminação inicial de CO₂ no meio reacional, ou que as próprias condições de reação provoquem a formação de CO₂ no meio a partir de CO. Dessa forma, conforme mostrado na reação (d), haveria formação de metanol e água, que então reagiria com o CO iniciando o ciclo de formação do metanol através das reações (c) e (d). Por outro lado, razões molares entre CO e H₂ 1:1 podem conduzir à formação de quantidades equimolares de CO₂ e DME em detrimento da reação (a), o que, na presença de H₂, poderia favorecer a reação (d).

Rotas promissoras compreendem a síntese conjunta de metanol e DME a partir de gás de síntese, utilizando sistemas catalíticos mistos. Tais sistemas devem ser constituídos de um catalisador de síntese de metanol a partir de gás de síntese e um catalisador ácido que promova a desidratação do álcool ao éter. Este último deve ser ativo na reação de desidratação em temperaturas compatíveis com a atividade e estabilidade do catalisador de síntese de metanol. Deve, além disso, ser altamente seletivo de forma a evitar reações secundárias como as de desidrogenação e deposição de coque. Para

tanto, deve haver um balanço de quantidade e força dos sítios ácidos e básicos em sua superfície.

O catalisador mais utilizado na síntese do metanol é CuO-ZnO-Al₂O₃, que apresenta alta atividade e seletividade a este álcool. A γ -Al₂O₃ é o catalisador por excelência para a desidratação de álcoois, pois é altamente seletiva para a obtenção do DME, porém a presença de sítios básicos em sua superfície pode conduzir a reações indesejáveis de desidrogenação (FARIAS *et al.*, 2003). Além disso, por sua natureza hidrofílica, a γ -Al₂O₃ adsorve a água proveniente da reação, perdendo atividade. Assim, buscam-se catalisadores ácidos para desidratação do metanol a DME e que sejam estáveis também nas condições de síntese do álcool.

Foi estudado o efeito do método de preparo e da variação do componente ácido de catalisadores bifuncionais para a síntese de DME (GE *et al.*, 1998). Neste trabalho, foram preparados catalisadores de CuO-ZnO- γ -Al₂O₃ sobre catalisadores ácidos, como HZSM-5, HSY, γ -Al₂O₃ e SO₄²⁻/ZrO₂, dentre outros, através de sete diferentes métodos. Verificou-se que os catalisadores de CuO-ZnO- γ -Al₂O₃/HZSM-5 e CuO-ZnO- γ -Al₂O₃/HSY, ambos preparados pelo método de sedimentação com co-precipitação, exibiram as atividades catalíticas mais elevadas na síntese direta de DME a partir de gás de síntese, obtendo 89% de conversão de CO e 99% de seletividade a DME dentre os produtos orgânicos formados. Além disso, os autores concluíram que a etapa de desidratação ocorre sobre os sítios ácidos mais fracos formados nos catalisadores bifuncionais, e que ocorre um efeito sinérgico entre os seus componentes ativos.

Trabalhos recentes também ressaltam a importância da força dos sítios na etapa de desidratação do processo STD. Estudos realizados com zeólitas Na-ZSM-5 e H-ZSM-5 confirmam a eficiência de ambas as zeólitas nesta etapa (KIM *et al.*, 2004). Os autores relatam que a composição dos produtos, otimizada pela ZSM-5 na mistura, foi determinada pela força ácida da zeólita. Para ambas as zeólitas estudadas, a atividade aumentou com a diminuição da razão Si/Al (SAR), ou seja, o aumento da densidade de sítios ácidos da zeólita. Entretanto, a Na-ZSM-5 com razão Si/Al igual a 30, mais ativa dentre as Na-ZSM-5 estudadas, alcançou conversões mais baixas que a H-ZSM-5 com

SAR igual a 100. A H-ZSM-5 com menor razão Si/Al e, portanto, com maior densidade de sítios, foi mais ativa e seletiva na produção de DME.

O efeito da acidez superficial de outros catalisadores para desidratação de metanol a DME também foi recentemente investigado (FU *et al.*, 2005). Foram pesquisados catalisadores contendo 5% de $Ti(SO_4)_2$ em $\gamma-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$, zeólita Y desaluminizada (SDY) com razão SiO_2/Al_2O_3 igual a 7,8 e a H-ZSM-5. A força ácida dos catalisadores foi verificada através da reação de desidratação do isopropanol, onde três produtos foram formados: propileno (formado com alta acidez superficial), acetona (relacionada com o efeito sinérgico entre sítios ácidos e básicos) e diisopropiléter (DIPE, geralmente formado na presença de sítios ácidos fracos).

Com esse estudo, Fu *et al.* verificaram que a H-ZSM-5 e a SDY possuem acidez forte de Brønsted na superfície e, embora tenham exibido alta atividade na desidratação do metanol a temperaturas relativamente baixas (423 K), ambas produzem grande quantidade de subprodutos orgânicos e coque nas condições de síntese de metanol. A formação de hidrocarbonetos a 543 K ou mais ao utilizar-se H-ZSM-5 como catalisador de desidratação já havia sido anteriormente relatada (XU *et al.*, 1997 ; TAKEGUCHI *et al.*, 1996 ; VISHWANATAN *et al.*, 2004). Verificaram a forte inibição da $\gamma-Al_2O_3$ pela água formada na reação, provavelmente porque esta adsorveu preferencialmente nos sítios ácidos fortes de Lewis da alumina. O catalisador de $Ti(SO_4)_2/\gamma-Al_2O_3$ teve o melhor comportamento dentre todos, não havendo formação de coque ou desativação, sendo um candidato para a desidratação de metanol no processo STD.

Um estudo detalhado da eficiência e da estabilidade de vários catalisadores sólidos ácidos para a desidratação de metanol também foi realizado por Goodman *et al.* (XU *et al.*, 1997). Os autores utilizaram catalisadores de 50% em mol de TiO_2/ZrO_2 , 1% em massa de $TiO_2/\gamma-Al_2O_3$, sílica-alumina amorfa e ZSM-5 com razão SiO_2/Al_2O_3 igual a 150. Foi verificado que todos os catalisadores testados mostraram-se ativos e seletivos para a conversão do metanol a DME. Constataram que a água tem forte efeito inibidor da atividade de $\gamma-Al_2O_3$, e menor efeito inibidor sobre HZSM-5. O catalisador de sílica-

alumina amorfa mostrou-se superior aos demais catalisadores podendo ser utilizado em um processo catalítico integrado de gás de síntese a DME.

Catalisadores a base de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ foram preparados por co-precipitação e impregnação empregando duas diferentes temperaturas de calcinação e duas concentrações de boro. Esses materiais foram caracterizados e avaliados frente à desidratação do metanol visando a síntese do DME. Os resultados obtidos mostraram que a adição do boro à alumina nas condições estudadas pode resultar no aumento de força ácida dos sítios de Lewis e possivelmente numa pequena formação de sítios de Brønsted. No entanto, esse efeito não propicia uma maior atividade catalítica na desidratação do metanol devido provavelmente à diminuição do número de sítios básicos e ácidos de Lewis presentes na superfície da alumina (FARIAS *et al.*, 2003).

O óxido de nióbio (Nb_2O_5 , comumente chamado de *nióbia*) exibe uma força ácida consideravelmente alta, mesmo na presença de vapor d'água, apresentando propriedades catalíticas interessantes, principalmente em reações catalisadas por ácidos, como desidratação de álcoois, esterificação, eterificação e desalquilação de alquilbenzenos (NOWAK e ZIOLEK, 1999). Sabe-se também que o óxido de nióbio é altamente seletivo para produção do DME a partir de metanol (OKASAKI e WADA, 1993). Entretanto, a quantidade de sítios ácidos do ácido nióbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) é relativamente pequena e sua forte acidez é diminuída pelo tratamento a temperaturas maiores que 703 K, devido à cristalização do Nb_2O_5 (NOWAK e ZIOLEK, 1999). Além disso, a utilização prática destes materiais é dificultada seu alto custo e controle limitado de suas propriedades texturais. Uma solução seria a deposição do óxido de nióbio sobre um suporte de baixo custo, com propriedades texturais de fácil controle, como a alumina.

Apesar de suas excelentes propriedades para a desidratação de álcoois, a presença de sítios básicos na superfície da alumina pode levar à reações de desidrogenação. Visando reduzir a quantidade de sítios básicos, a deposição de nióbia sobre a alumina foi estudada e apresentou resultados promissores na desidratação de propanol (ABDEL-REHIM *et al.*, 2006). Catalisadores contendo desde 8 até 28% de nióbia depositada sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ via impregnação com soluções de pentaóxido de nióbio em

cicloexano, foram caracterizados e tiveram suas atividades medidas frente as reações de desidratação do isopropanol a 453 K. Observou-se uma diminuição da quantidade de sítios básicos da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o que pode implicar em maior resistência à desativação pela água e melhor seletividade, além de decréscimos na densidade e força dos sítios de Lewis na superfície com o aumento do teor de nióbia. No entanto, a atividade catalítica nesta reação correlacionou-se melhor com a densidade de sítios básicos.

Complexos de nióbio têm sido estudados como catalisadores para reações de oxidação de álcoois e como precursores para catalisadores de oxidação de olefinas (PASSONI, 2000). Recentemente foi verificado que catalisadores de Nb sobre sílica podem ser preparados através da impregnação de soluções aquosas de complexos de nióbio (BAYOT *et al.*, 2003).

Não foi encontrado na literatura consultada estudo sistemático sobre a utilização do óxido de nióbio na desidratação de metanol a DME.

CAPÍTULO II - Objetivo

O objetivo deste projeto é o desenvolvimento de catalisadores à base de nióbio para produção de DME a partir de metanol como parte de sistema catalítico composto para a produção de DME a partir de gás de síntese.

Este trabalho apresenta um estudo sistemático sobre a utilização do óxido de nióbio depositado sobre Al_2O_3 na desidratação de metanol a DME e sobre sua possível aplicação no sistema catalítico para geração do éter a partir de gás de síntese.

CAPÍTULO III - Parte Experimental

III.1. Síntese do precursor de Nióbio

Como o óxido de nióbio só é solúvel em ácido fluorídrico, precisava-se de um precursor de nióbio que pudesse gerar o óxido desejado após sua impregnação no suporte e posterior calcinação. Por isso, foi sintetizado um complexo de nióbio que é solúvel em água. Este complexo, intitulado “TPX”, foi sintetizado a partir do óxido de nióbio, fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – CBMM. Posteriormente, a alumina (Al_2O_3) ou o catalisador comercial de síntese de metanol ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$) foram impregnados com solução aquosa deste complexo, ao ponto úmido. Após evaporação e secagem, o material obtido foi calcinado.

III.2. Ajuste granulométrico dos materiais

A alumina que foi utilizada como suporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ PURAL SB RT04/111 calcinada a 773 K por 3h), foi fornecida pelo CENPES. Como foi fornecida sob a forma extrudada (1/16 pol), a alumina foi moída com pistilo e gral, e peneirada em peneirador automático da marca Produtest. Recolheu-se a fração retida na faixa entre 88 e 44 μm (ABDELREHIM *et al.*, 2006). Antes de realizar a impregnação, a γ -alumina foi pré-tratada a 673 K por 4 horas para secagem.

O catalisador comercial de síntese de metanol ($\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$) foi fornecido pela PROSINT Química S.A.. Não foi fornecido o relatório com as características do catalisador deste lote, mas de um outro lote, com características semelhantes. As informações deste catalisador estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Características do catalisador CuO-ZnO-Al₂O₃ fornecidas pelo fabricante

Nome do produto	KATALCO 51-9
Uso	Catalisador de síntese de metanol
Composição	>25% ZnO; Al ₂ O ₃ ; CuO; MgO; grafite
Forma	Pastilhas cilíndricas
Cor	Preto
Solubilidade em água	Insolúvel
Solubilidade	Ácidos minerais
Densidade	1,25 g mL ⁻¹

Tendo sido fornecido na forma de pastilhas, também foi moído com pistilo e gral, e peneirado em peneirador automático da marca Produtest. Recolheu-se a fração retida na faixa entre 88 e 74 μm (AUGUSTO, 2000). Antes de realizar a impregnação, este foi pré-tratado a 673 K por 4 horas para secagem.

O volume de poros dos materiais foi determinado por absorção de água, segundo procedimento padrão descrito no Manual de Caracterização de Catalisadores do IBP (MANUAL DE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES, 1991). Antes da determinação do volume de poros, as amostras ficaram por 3 horas à temperatura de 673 K, em mufla programável, para garantir uma melhor reprodutibilidade dos resultados. O suporte seco era pesado e colocado em recipiente tipo ehrlenmeyer com tampa. Adicionava-se água lentamente ao sólido, sendo que após a adição de pequenas doses, o frasco era tampado e procedia-se a agitação manual para propiciar o preenchimento dos poros com o solvente. O ponto úmido era determinado quando os grãos do sólido não mais deslizavam suavemente entre si, mas sim grudavam-se. Esta medida foi feita em triplicata e a média aritmética utilizada como volume de poros para impregnação ao ponto úmido.

III.3. Preparo dos catalisadores

Foram preparados catalisadores contendo teores de nióbio equivalentes a *ca.* 22,5 até 90,1 % de uma monocamada teórica (uma monocamada corresponde a 6,3 átomos de Nb por nm²), correspondendo a teores entre 5,9 e 20% p/p de óxido de nióbio para uma γ -Al₂O₃ de 200 m²g⁻¹.

Para determinar a temperatura de calcinação do sistema alumina/TPX que fornecesse melhores resultados, variou-se a mesma entre 623 e 773K, na preparação de um sistema catalítico com 45% da monocamada teórica (o que corresponde a 11,1% p/p de Nb₂O₅ em Al₂O₃), realizando-se para tal, testes catalíticos à pressão atmosférica partindo-se do metanol. A partir dos resultados obtidos com estas amostras, foram preparados os catalisadores com os outros percentuais da monocamada, utilizando-se a temperatura selecionada no sistema com 45% da monocamada teórica.

As amostras foram preparadas por impregnação ao ponto úmido da γ -alumina com soluções aquosas do TPX, contendo quantidades suficientes deste para obtenção dos catalisadores com os teores de nióbio desejados. Este material era seco e calcinado segundo rampa suave de aquecimento para evitar decomposição brusca do complexo, alcançando até 673 ou 723 K, temperatura final de calcinação. Estas temperaturas finais de calcinação foram escolhidas com base nos resultados de atividade na reação de produção de DME, obtidos com as amostras contendo aproximadamente 45 % da monocamada teórica e calcinadas a diferentes temperaturas. Nestes testes, os catalisadores calcinados a 673 e 723 K apresentaram atividades semelhantes e as mais elevadas.

A partir dos resultados obtidos com estas amostras, utilizando-se o percentual da monocamada correspondente ao catalisador mais ativo nos testes de desidratação do metanol, impregnou-se o catalisador comercial de síntese de metanol com nióbia, utilizando o mesmo procedimento aplicado para as amostras contendo γ -alumina.

III.3.1. Caracterização

Foram utilizadas diversas técnicas para a caracterização das amostras estudadas neste projeto. As condições de análise estão a seguir.

III.3.1.1. Análise por Difração de Raios X (DRX):

A análise por difração de raios X mostra o grau de cristalinidade dos sólidos analisados e a natureza das fases formadas. Esta medida foi realizada em um difratômetro modelo MINIFLEX, da marca RIGAKU, no Núcleo de Catálise da UFRJ – NUCAT/UFRJ, utilizando a radiação K_{α} do Cu. Previamente, as amostras foram calcinadas a 473 K por 4 horas. A varredura foi realizada de 5 a 90°, ângulo de 2θ , com passo de 0,05° a cada 2 segundos.

III.3.1.2. Análise por Espectroscopia na região do Infravermelho:

Os catalisadores de CuO-ZnO-Al₂O₃ foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho, na forma de pastilhas diluídas em KBr, utilizando um aparelho Perkin Elmer spectrum One FTIR na faixa de número de onda de 4000 – 450 cm⁻¹.

III.3.1.3. Análise textural

Os catalisadores foram analisados quanto à área específica e volume de poros, utilizando adsorção de nitrogênio, à temperatura de 77 K, numa aparelhagem volumétrica ASAP 2010, da marca Micromeritics. As áreas específicas foram obtidas empregando-se o método de Brunauer-Emmet-Teller – BET (FIGUEIREDO e RAMÔA RIBEIRO, 1989). O volume de meso e macroporos e a distribuição de tamanho de poros foram determinados também por adsorção de nitrogênio, utilizando-se o método de Barret-Joyner-Halenda – BJH (WEBB e ORR, 1997). Antes das análises, os materiais foram submetidos à secagem em estufa a 393 K e depois a um pré-tratamento sob vácuo a 673 K por tempo suficiente para uma taxa máxima de degasagem de 2 $\mu\text{mHg min}^{-1}$.

III.3.1.4. Espectroscopia de refletância difusa (DRS)

A análise por espectroscopia de reflectância difusa (DRS), na região de UV-visível, determina a natureza e a dispersão das espécies formadas na superfície do suporte. Os

catalisadores com diferentes teores de nióbia bem como a nióbia pura foram analisados por DRS, na região de UV-Visível, num equipamento Varian modelo Cary 500, dotado de acessório para reflectância difusa com geometria tipo “praying mantis”, na faixa de 180 a 800 nm. As amostras foram pré-tratadas em mufla a 473 K por 2 horas e mantidas em dessecador até a hora da análise.

Depois de se obter a relação entre a reflectância da amostra e a reflectância da referência, a cada comprimento de onda, a função Schuster-Kubelka-Munk $F(R_\infty)$ (FIGUEIREDO e RAMÔA RIBEIRO, 1989) foi calculada a partir da expressão:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$$

na qual R_∞ é a razão entre a intensidade da luz refletida pela amostra e a refletida pela referência. Os gráficos são expressos como $F(R_\infty)$ versus comprimento de onda em nanômetros.

III.3.1.5. Dessorção termoprogramada (TPD) de CO₂

É possível estudar a basicidade da superfície de sólidos por meio de medidas de adsorção de dióxido de carbono, que é uma molécula ácida. As medidas de dessorção termoprogramada são particularmente interessantes porque permitem o estudo da força e densidade dos sítios. Sendo assim, os catalisadores estudados neste trabalho foram analisados por TPD de CO₂ utilizando-se um aparelho Zeton Altamira modelo AMI-90, equipado com detector de condutividade térmica (DCT).

As amostras de nióbia sobre alumina eram pré-tratadas sob fluxo de hélio, utilizando taxa de 10 K min⁻¹, até a mesma temperatura utilizada na calcinação (623, 673, 723 ou 773 K). Para as amostras de Cu-Zn, o pré-tratamento era feito com fluxo de 10% H₂/Ar. Depois do pré-tratamento, em ambos os casos, as amostras eram resfriadas e submetidas à adsorção de monóxido de carbono a 308 K, por meio de pulsos com volumes fixos deste gás. Finalmente, procedia-se à dessorção sobre fluxo de hélio até 973 K, com taxa de aquecimento de 10 K.min⁻¹, mantendo-se nesta temperatura por 30

minutos. Para quantificação do CO₂ dessorvido, era feita calibração também com pulsos de CO₂ após a análise de TPD.

III.3.1.6. Dessorção termoprogramada (TPD) de NH₃

Como a amônia é uma molécula básica, é possível estudar a acidez da superfície de sólidos por meio de medidas de adsorção desta molécula sonda. As medidas de dessorção termoprogramada são particularmente interessantes porque permitem o estudo da força e densidade dos sítios. Sendo assim, os catalisadores com diferentes teores de nióbia, bem como a alumina e a nióbia puras, foram analisados por TPD de NH₃ utilizando-se o mesmo aparelho Zeton Altamira modelo AMI-90, equipado com detector de condutividade térmica (DCT), que foi utilizado nas medidas de TPD de CO₂.

As amostras eram pré-tratadas sob fluxo de hélio até a mesma temperatura utilizada na calcinação. Para as amostras de Cu-Zn, o pré-tratamento era feito com fluxo de 10% H₂/Ar. Depois do pré-tratamento, em ambos os casos, eram resfriadas e submetidas à adsorção de amônia a 373 K, por meio de pulsos com volumes fixos deste gás. Finalmente, procedia-se à dessorção sobre fluxo de hélio até 973 K, com taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹, mantendo-se nesta temperatura por 30 minutos. Para quantificação do NH₃ dessorvido, era feita calibração também com pulsos de NH₃ após a análise de TPD.

III.3.1.7. Redução termoprogramada (TPR)

Visando medir a redutibilidade do CuO-ZnO-Al₂O₃ e do catalisador impregnado com óxido de nióbio, Nb₂O₅/CuO-ZnO-Al₂O₃, foram realizadas medidas de redução termoprogramada destas amostras. As análises foram feitas utilizando-se o mesmo aparelho Zeton Altamira modelo AMI-90, equipado com detector de condutividade térmica (DCT), que foi utilizado nas medidas de TPD.

Antes das reduções, as amostras eram pré-tratadas sob fluxo de argônio com taxa de 10 K min⁻¹ até 673 K, mantendo-se nesta temperatura por uma hora. Posteriormente, a amostra era resfriada sob fluxo de argônio até a temperatura ambiente. Iniciava-se,

então, a redução da amostra, utilizando-se fluxo de 30 mL min⁻¹ de H₂/Ar (10% v/v) e taxa de 10 K min⁻¹ até 873 K, mantendo-se nesta temperatura por 30 minutos.

III.4. Teste Catalítico – desidratação de metanol à pressão atmosférica

Os testes catalíticos de desidratação do metanol com catalisadores de nióbia sobre alumina foram realizados no Laboratório de Catálise do DFQ/IQ/UFRJ. Os testes eram realizados à pressão atmosférica a 523 K em um sistema em batelada com recirculação externa da mistura reacional em fase gasosa. Um reator em “U” era conectado por junta esférica a um sistema de recirculação de vidro. O tubo central possuía uma placa de vidro sinterizado, na qual eram colocados sucessivamente uma camada de lã de rocha, o catalisador, esferas de vidro e, finalmente, outra camada de lã de rocha, que serviam como leito de pré-aquecimento da mistura reacional. A aparelhagem utilizada para o teste catalítico de desidratação do metanol está apresentada nas Figuras 1 e 2.

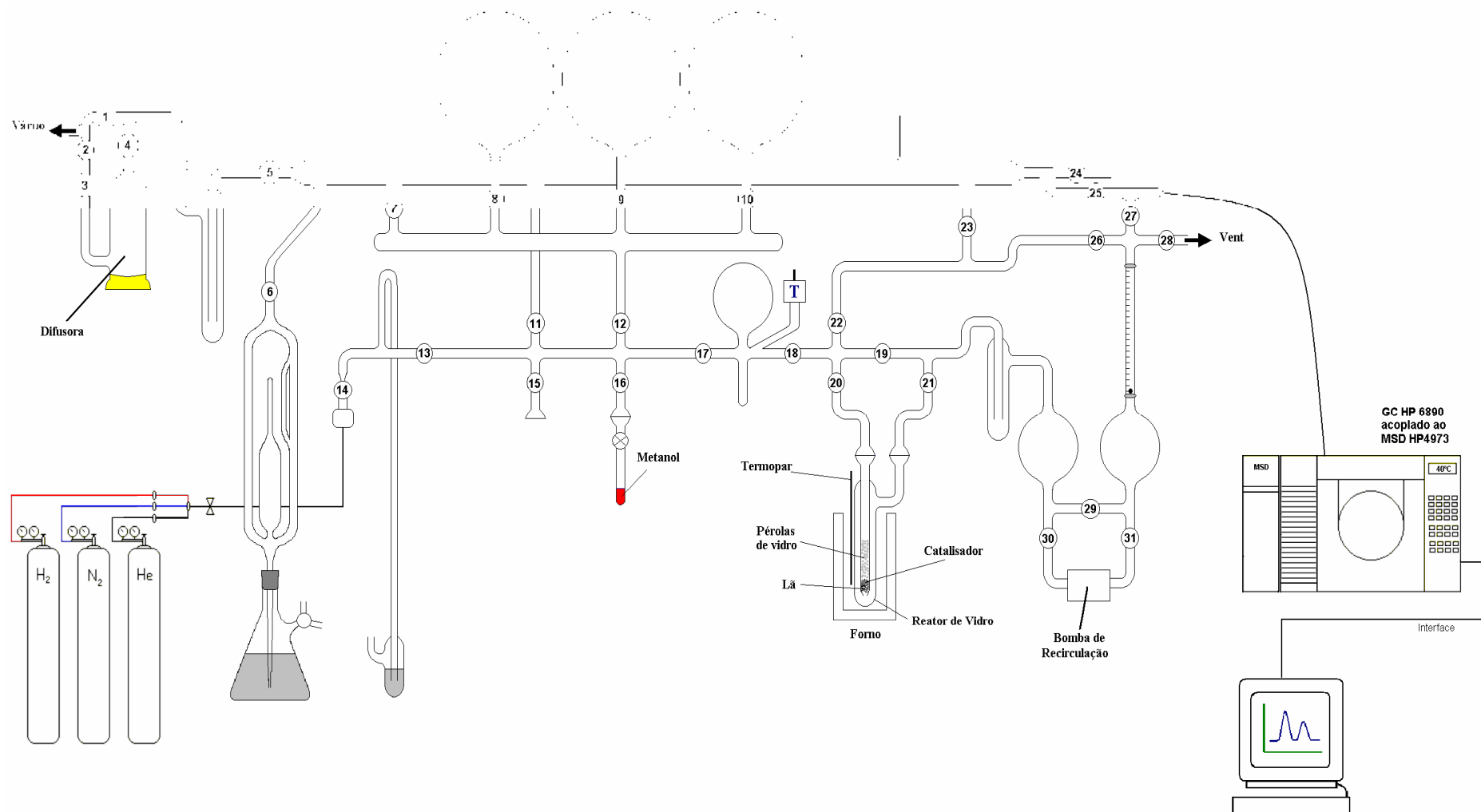


Figura 1: Unidade de vidro para teste catalítico

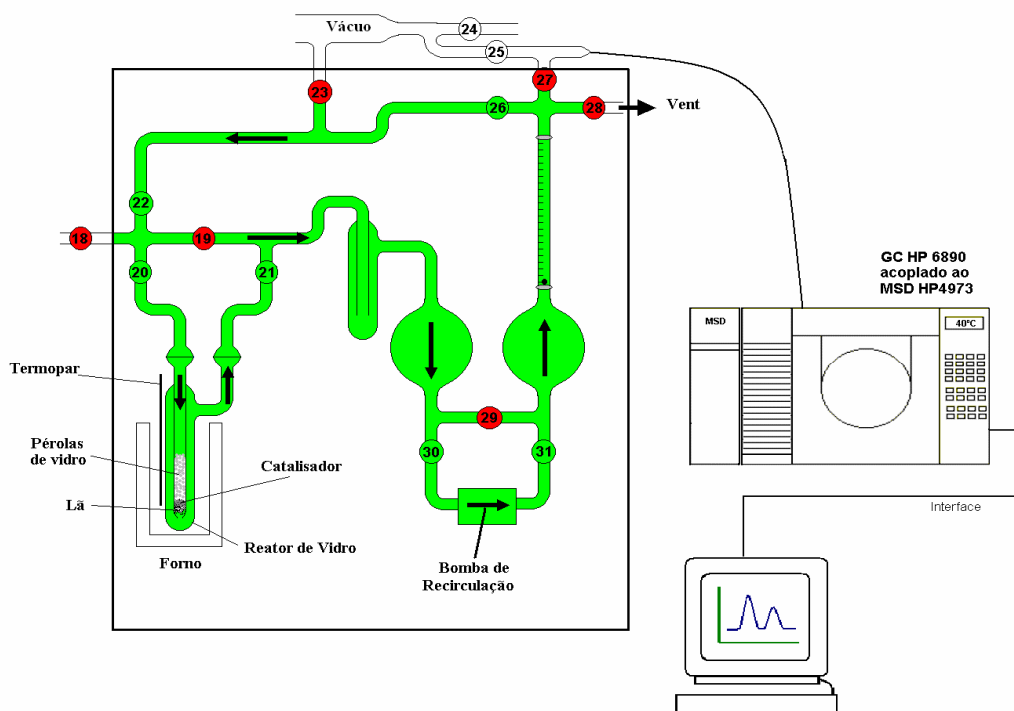


Figura 2: Unidade de vidro - Circuito de recirculação

A recirculação da fase gasosa à temperatura ambiente era realizada por uma bomba Metal Bellows, com capacidade de recirculação de $5,0 \text{ L min}^{-1}$. Nestas condições, a elevada velocidade com que o gás passa pelo leito catalítico evita limitações de difusão externa e transporte de calor. O reator era aquecido por um forno ligado a um controlador/programador de temperatura.

O sistema de recirculação era conectado a uma bomba mecânica de vácuo, para realização do vácuo primário e a uma bomba difusora da marca Kontes, que permitia alcançar-se vácuo da ordem de 10^{-3} Pa . Todas as torneiras do sistema eram da marca Kontes e a vedação efetuada por meio de anéis de *Viton*, sendo livres de graxa.

Cerca de 10 mg do catalisador eram transferidos para o reator que, depois de acoplado à unidade, era submetido a vácuo e aquecido para tratamento da amostra, sendo posteriormente resfriado até a temperatura de reação. Depois deste tratamento, o reator era isolado com pressão de aproximadamente 1 bar de hélio e o sistema de recirculação era submetido a vácuo.

Após a degasagem, realizada através de sucessivos ciclos de congelamento-evacuação-degelo, tipicamente $3,3 \cdot 10^{-3}$ mol de vapor de metanol foi adicionado ao circuito de recirculação. Hélio, juntamente com uma quantidade conhecida de nitrogênio como padrão interno para as análises cromatográficas, era então introduzido até que a pressão atmosférica fosse alcançada. Após homogeneização desta mistura gasosa contendo metanol e nitrogênio diluídos em hélio, por recirculação pelo sistema, permitia-se que a carga passasse pelo reator e era marcado o início da reação.

Amostras da fase gasosa eram periodicamente retiradas para um tubo de amostragem evacuado e injetadas em um cromatógrafo a gás da Hewlett Packard (HP 6890) equipado com uma coluna capilar de metilsiloxano ($100.0 \text{ m} \times 250 \text{ } \mu\text{m} \times 0.50 \text{ } \mu\text{m}$) e um detetor seletivo de massas (MSD – mass-selective detector) da HP modelo 5973.

Deste modo, era injetada no cromatógrafo uma mistura gasosa contendo o metanol, o dimetiléter e a água formados e o nitrogênio usado como padrão interno. O hélio não era analisado pelo cromatógrafo, que era configurado para detectar sinais de m/e superiores a cinco (5), pois o gás de arraste era o hélio. O cromatograma típico obtido nas condições utilizadas está apresentado na Figura 3.

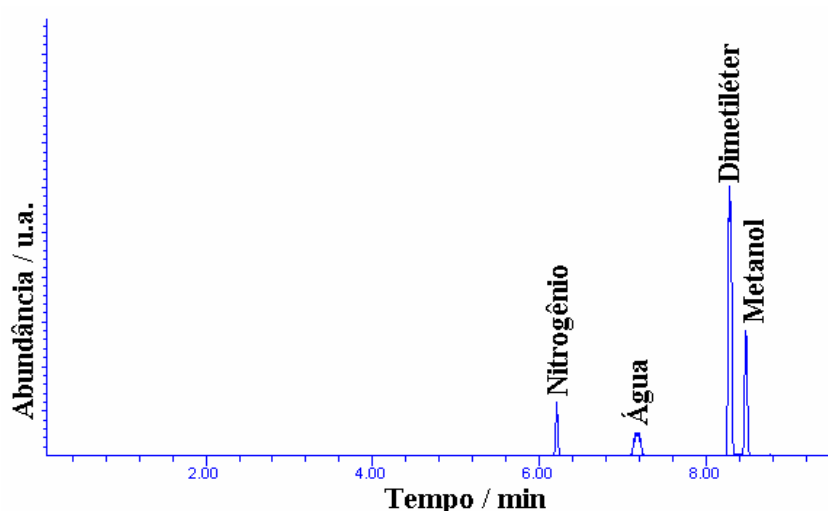


Figura 3: Cromatograma típico do teste catalítico da desidratação do metanol

Resumidamente, as condições da reação de desidratação no sistema de recirculação foram:

- Temperatura: 523 K
- Massa de catalisador: 0,010 g.

As condições de análise cromatográfica com MSD se encontram resumidas abaixo:

- Temperatura da coluna = 313 K
- Temperatura no MSD = 423 K
- Temperatura do *loop* = 423 K
- Coluna capilar = metilsiloxano: 100 m x 250 μm x 0,50 μm
- Gás de arraste = Hélio
- Vazão do gás de arraste = 10^{-3} L.min⁻¹

Sob as condições em que a reação era realizada, os únicos produtos de reação observados eram dimetiléter e água, não havendo, portanto, formação de subprodutos.

A conversão foi obtida pela equação:

$$C = \left(1 - \frac{A_{MeOH}}{(A_{MeOH})_0} \right) \cdot 100(\%)$$

onde, A_{MeOH} é a área corrigida do pico do metanol; $(A_{MeOH})_0$ é a área corrigida do pico inicial de metanol, medida em triplicata antes da passagem da carga pelo reator, e C é a conversão.

As correções das áreas dos picos de metanol eram realizadas utilizando-se o nitrogênio como padrão interno. A taxa inicial de reação era obtida a partir da inclinação, no tempo zero de reação, das curvas de conversão do metanol *versus* tempo de reação. As curvas foram ajustadas por polinômio do 2º grau ajustado aos quatro primeiros pontos

experimentais. Na Figura 4 está mostrada uma curva típica de conversão *versus* tempo de reação.

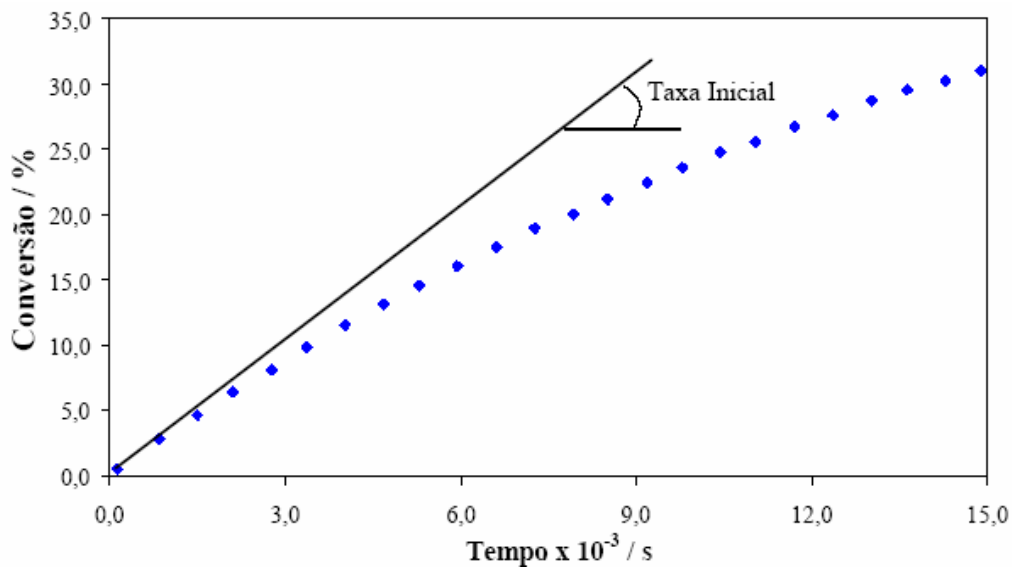


Figura 4: Curva de conversão *versus* tempo de reação

A atividade dos catalisadores era obtida pela seguinte expressão:

$$A = \frac{t_i n}{m}$$

onde, A é a atividade dos catalisadores ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$), t_i é a taxa inicial de reação (s^{-1}), n é a quantidade inicial de metanol (mol) e m é a massa de catalisador (g)

III.5. Teste Catalítico – conversão de gás de síntese a DME a alta pressão

Os testes catalíticos de conversão de gás de síntese a dimetiléter utilizando catalisadores à base de $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3$ foram realizados no Laboratório de Catálise do DFQ/IQ/UFRJ. Os testes eram realizados à pressão de 50 bar (OGAWA *et al.*, 2003) a 523 K em um sistema em batelada, num reator Parr, modelo 4560, tipo tanque agitado. Dentro deste, juntamente com o catalisador, eram colocados 0,15 L de n-hexadecano como meio de dispersão do catalisador. Um tubo central, que chegava até o fundo do reator, permitia a admissão da mistura reacional ao reator e garantia que o borbulhamento desta no seio do líquido fosse efetivo.

A agitação da mistura era realizada por um agitador central, ligado a um controlador de velocidade. Este mesmo controlador fazia a leitura da pressão na bureta de gás. O reator era aquecido por um forno ligado a um controlador/programador de temperatura.

Para a realização dos testes nas condições desejadas, foram realizadas modificações no reator original. O esquema do reator após as modificações está a seguir:

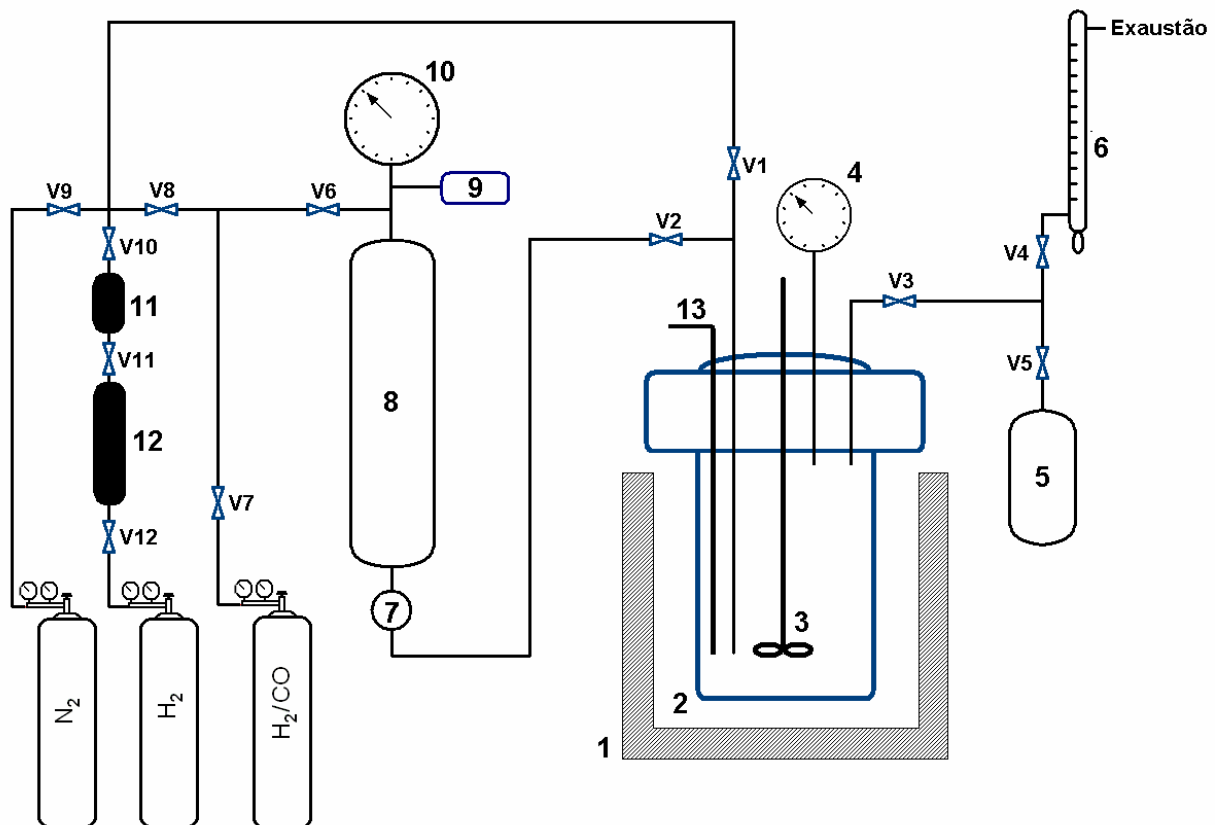


Figura 5 : Esquema do reator Parr usado nos testes de síntese direta de DME a partir de gás de síntese.

- | | |
|-----------------------------------|--|
| 1 – Forno | 8 – Bureta de gás |
| 2 – Reator Parr | 9 – Transdutor de pressão |
| 3 – Agitador mecânico | 10 – Manômetro da bureta |
| 4 – Manômetro do reator | 11 – Peneira dessecante |
| 5 – Amostrador da fase gasosa | 12 – Catalisador para remoção de O_2 |
| 6 – Medidor de bolhas de sabão | 13 – Termopar |
| 7 – Válvula reguladora de pressão | |

Ao reator estão conectados uma entrada direta de gases (H_2 , N_2 e gás de síntese) controlados por válvula agulha e uma entrada de gás da bureta de gases. Por meio da válvula reguladora de pressão (7), a pressão do reator é mantida constante e o consumo do gás de síntese é medido pela queda de pressão na bureta de volume fixo, pelo transdutor eletrônico de pressão (9). Também estão conectados ao reator, um termopar (13); um agitador mecânico (3); um manômetro (4) para medida da pressão dentro do reator, que é a pressão em que a reação se processa; e uma saída na qual são conectados o medidor de bolhas de sabão (6) para medida do fluxo de hidrogênio durante a redução do catalisador e um amostrador (5) para coletar amostra da fase gasosa após término da reação.

O volume real do reator foi determinado como sendo de 0,584 L e o da bureta como sendo de 0,213 L. Entende-se como volume real, o volume definido pelo corpo do reator, propriamente dito, mais as linhas de tubulação até as válvulas V1, V2 e V3. As válvulas V1 e V3 permanecem fechadas no decorrer da reação. O procedimento de determinação do volume do reator e da bureta está descrito no Anexo 1.

Para realizar as medidas de atividade e seletividade dos catalisadores utilizados foram utilizados gás de síntese, mistura CO/H_2 1:2 em mol (AGA, 33,3% CO e balanço de H_2) e n-hexadecano (Aldrich, 99%).

Antes dos testes os catalisadores eram submetidos à secagem a $120^\circ C$ por uma noite, depois eram pesados e colocados dentro do reator juntamente com 0,15 L de n-hexadecano, parafina utilizada como meio de suspensão do catalisador. Depois de fechar o reator, purgava-se o sistema com hidrogênio puro para eliminação de qualquer oxigênio. Antes de entrar no reator, o hidrogênio passava por sistema de purificação composto por um cilindro com catalisador de paládio para remoção de impureza de oxigênio, seguido de peneira molecular 5A para captura da água gerada na redução destes traços de oxigênio.

A partir deste ponto, com uma pequena pressão de H_2 dentro do reator, procedia-se à programação de aquecimento com taxa em torno de 10 K min^{-1} até 533,15 K,

mantendo-se nesta temperatura por aproximadamente 16 horas (uma noite). Então, o reator era pressurizado até 50 bar com hidrogênio admitido pela válvula V1. Mantinha-se um fluxo em torno de $0,2 \text{ L min}^{-1}$, regulando as válvulas V1 e V3 e medindo-se a vazão com o bolhômetro. O sistema estava conectado a um módulo para controle de temperatura e agitação e também um registro que lia a pressão na bureta por meio do transdutor de pressão.

Após esta redução *in situ* do catalisador, permitia-se a despressurização do reator, que posteriormente era purgado com o gás de síntese ($\text{CO}/\text{H}_2 - 1:2$), também admitido pela válvula V1. A temperatura era elevada até 553,15 K e o reator era pressurizado até 50 bar sob agitação de 500 RPM, que eram as condições de reação. A válvula reguladora de pressão (7) já estava previamente regulada para manter uma pressão de 50 bar dentro do reator e a bureta já era preenchida com 80 bar de gás de síntese. Então, abria-se a válvula V2, marcava-se o tempo inicial de reação e, à medida que o gás era consumido dentro do reator, a válvula reguladora ajustava a pressão neste, e a pressão da bureta diminuía.

Deste modo, todas as reações eram realizadas isobaricamente. O consumo de gás de síntese era medido diretamente na bureta, pela diminuição de pressão medida pelo transdutor e obtinha-se pressão com o tempo. A variação de pressão no intervalo equivale ao gás consumido.

A Tabela 2 apresenta as condições resumidas em que foram realizados os testes catalíticos. O ajuste destas condições está descrito no Anexo 2.

Tabela 2: Condições de teste catalítico de síntese direta de DME.

Pressão no reator	50 bar
Temperatura de reação	280°C
Velocidade de agitação	500 RPM
Volume de solvente	150 mL
Consumo de CO/H ₂	10 bar (≈ 0,1 mol de CO)
Massa de catalisador de síntese de metanol	2 g
Massa de catalisador de síntese de desidratação	4 g
Relação catalisadores de metanol:desidratação	1:2

As curvas de atividade obtidas experimentalmente são valores de pressão em psi de CO/H₂ consumidos com tempo de reação. Para se transformar estes valores de pressão em número de moles de CO, foi utilizada a equação de Soave-Redlich-Kwong (SMITH *et al.*, 1996):

$$P = \frac{RT}{\bar{V}_i - b_i} - \frac{a_i}{\bar{V}_i(\bar{V}_i + b_i)}$$

onde P é a pressão lida na bureta, convertida em bar, R é a constante dos gases. 83,14 cm³ bar mol⁻¹ K⁻¹, T é a temperatura absoluta da bureta e \bar{V}_i é o volume molar de gás. Os parâmetros a_i e b_i foram obtidos através dos parâmetros críticos de cada gás (Anexo 3).

Através da equação de Amagat, obteve-se a seguinte expressão:

$$n_{CO} = \frac{V_b}{(\bar{V}_{CO} + 2\bar{V}_{H_2})}$$

onde V_b é o volume da bureta, 213 mL, e \bar{V}_{CO} e \bar{V}_{H_2} são os volumes molares de CO e H₂ obtidos a cada valor de pressão lido na bureta através de método iterativo, utilizando-se a equação de Soave-Redlich-Kwong. Maiores esclarecimentos sobre estes cálculos estão no Anexo 3.

A convergência dos dados obtidos foi verificada através do método de Newton-Raphson, através da equação:

$$\bar{V}_{i,k+1} = \bar{V}_{i,k} - \frac{\left(\frac{RT}{P} - \frac{a_i(\bar{V}_{i,k} - b_i)}{P\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i)} + b_i - \bar{V}_{i,k} \right) (P\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i))^2}{a_i P \bar{V}_{i,k}^2 - 2a_i b_i P \bar{V}_{i,k} - a_i b_i^2 P - (P\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i))^2}$$

Para medida de seletividade, a coleta da amostra gasosa era sempre realizada após isoconversão, isto é, após consumo de 10 bar de gás de síntese.

Realizava-se uma amostragem da fase gasosa abrindo-se as válvulas V3 e V5 até equilíbrio de pressão com o amostrador (5) previamente evacuado. Para garantir que nesta amostragem todos os produtos leves contendo carbono estavam em fase gasosa, testes preliminares foram realizados e estão descritos no Anexo 1.

Os gases contidos no amostrador eram analisados por cromatografia a gás e injetados no mesmo cromatógrafo a gás da Hewlett Packard equipado com MSD, utilizado nos testes a pressão atmosférica. O líquido também era analisado para identificação de algum produto pesado.

Deste modo, era injetada no cromatógrafo uma mistura gasosa contendo os produtos observados, que foram: metanol, dimetiléter, dióxido de carbono e água, além dos reagentes e de uma quantidade de etano muito pequena. O hidrogênio não era analisado pelo cromatógrafo, que era configurado para detectar sinais de m/e superiores

a cinco (5), pois o gás de arraste era o hélio. O cromatograma típico obtido nas condições utilizadas está apresentado na Figura 6.

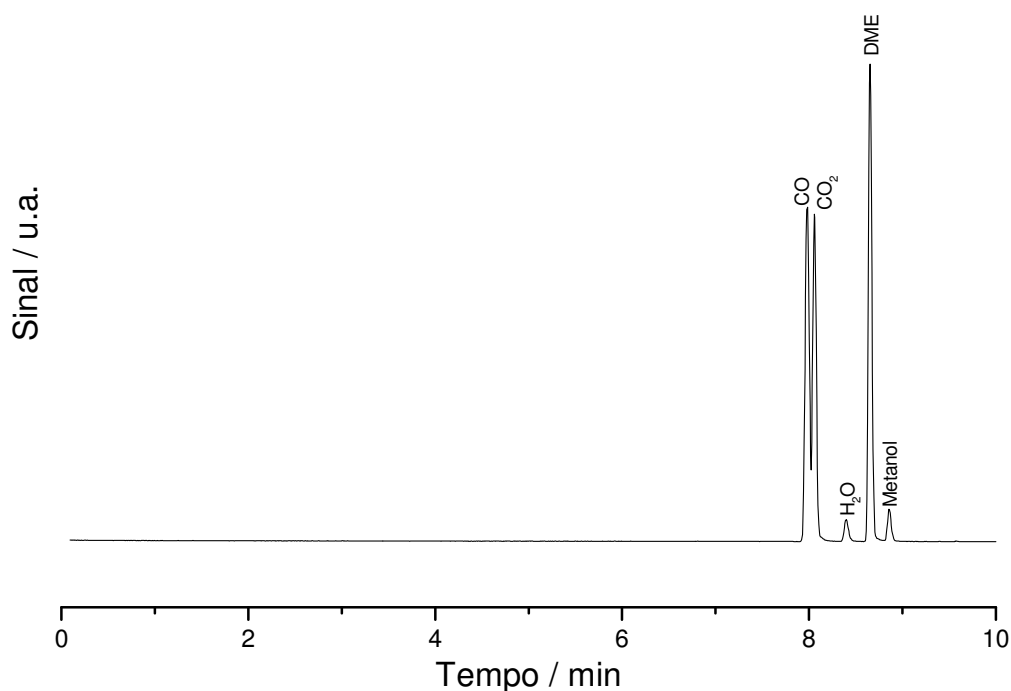


Figura 6 : Cromatograma típico obtido pela análise por cromatografia da amostra da fase gasosa após reação consumo de cerca de 10 bar de gás de síntese da bureta acoplada ao reator Parr.

Pelo cromatograma pode-se verificar que o CO e o CO₂ não são completamente separados com a coluna utilizada, por isto, para quantificação do CO₂ utilizou-se área do pico ao se extrair o fragmento de razão massa/carga 44 do cromatograma total, que é o fragmento mais abundante no espectro de massa do CO₂, conforme fragmentograma apresentado na Figura 7.

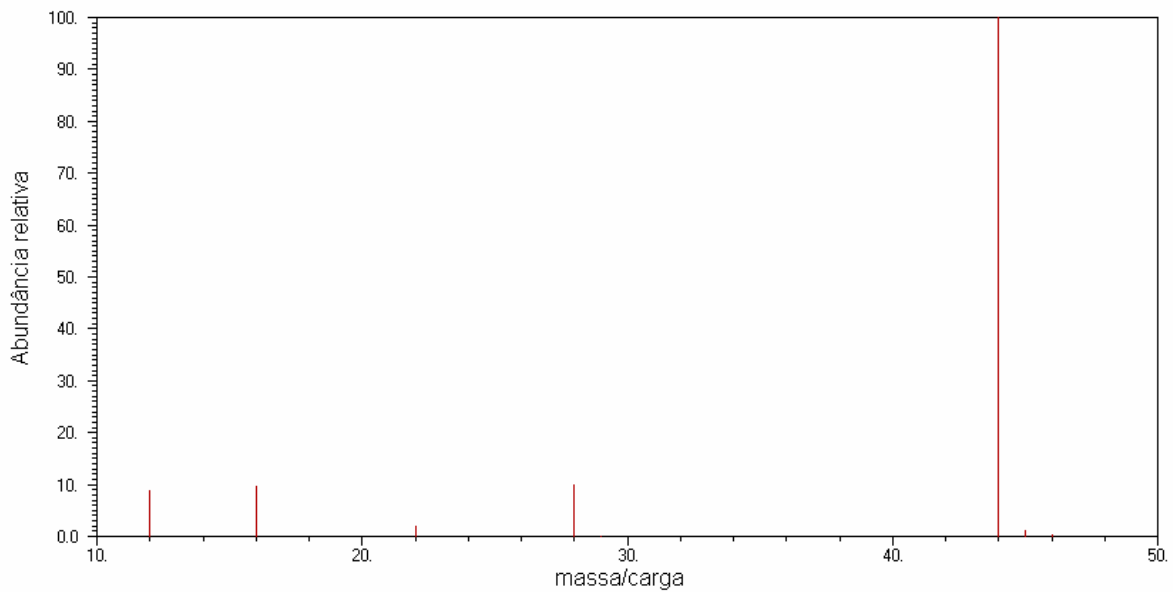


Figura 7 : Espectro de massas do dióxido de carbono (AFEEFY *et al.*, 2005).

O monóxido de carbono foi analisado por meio de integração do fragmento de razão massa/carga 28 extraído do cromatograma total, pois é o mais abundante para este composto, conforme se observa na Figura 8.

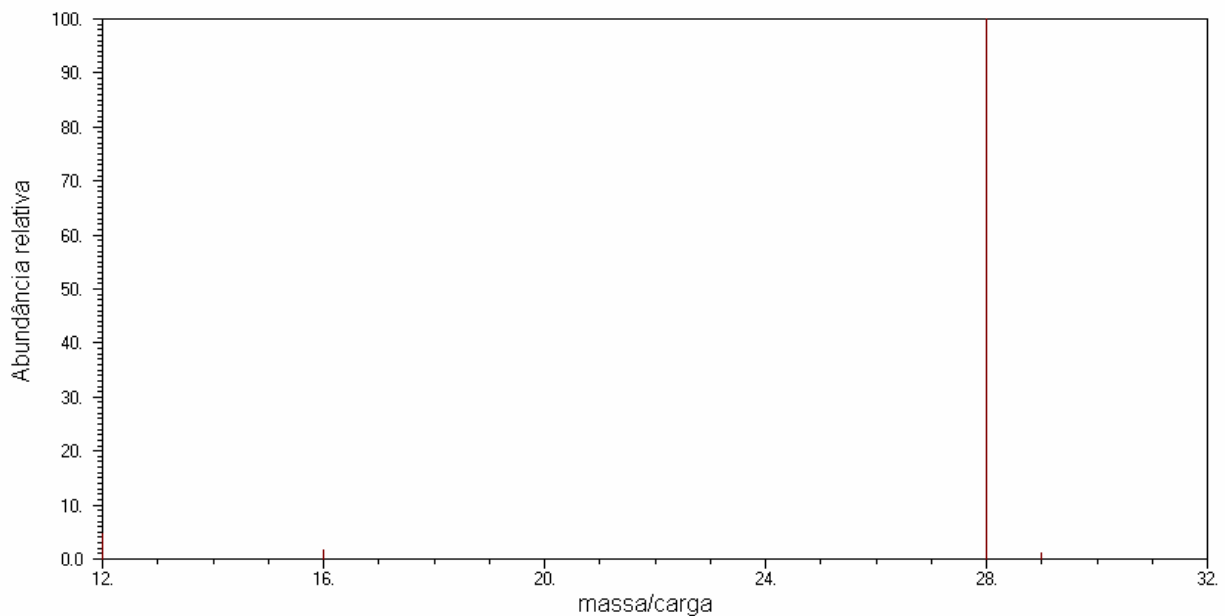


Figura 8 : Espectro de massas do monóxido de carbono (AFEEFY *et al.*, 2005).

As quantificações do metanol e do dimetiléter foram realizadas por integração das áreas dos picos destas substâncias no cromatograma total, utilizando-se calibração externa.

A seletividade aos produtos contendo carbono é obtida a partir dos resultados das análises cromatográficas, utilizando-se a expressão:

$$S_i = \frac{n_{c,i}C_i}{C_{MeOH} + 2.C_{DME} + C_{CO_2}}.100$$

onde S_i é a seletividade ao produto i , C_i é a concentração molar do produto i obtido a partir da área do pico no cromatograma, utilizando-se calibrações, e $n_{c,i}$ é o número de átomos de carbono presentes no produto i . A concentração do DME deve ser multiplicada por dois, visto que o que importa é a fração do CO convertida a cada produto.

CAPÍTULO IV - Resultados e discussãoIV.1. Solubilidade do complexo de nióbio

Os resultados de solubilidade de compostos comerciais estão apresentados na Tabela 2. Estes resultados são extremamente importantes para a comparação com os resultados dos complexos sintetizados neste trabalho, uma vez que compostos de nióbio com elevada solubilidade facilitam o preparo de catalisadores com elevado teor de nióbio suportado.

Tabela 2: Solubilidade de compostos de nióbio

Composto	Solubilidade em H ₂ O / g mL ⁻¹	Solubilidade / g _{Nb₂O₅} mL ⁻¹
Oxalato de Nióbio e Amônio ^(a)	0,3695	0,1449
Oxalato de Nióbio e Amônio ^(b)	0,3826	0,1500
Oxalato de Nióbio	< 0,0131	< 0,0064
Niobato de Potássio	> 0,9850	> 0,7554
Complexo sintetizado (TPX)	0,6584	0,2261

^(a) Lote: AD2646; ^(b) Lote: AD2764.

Observa-se que a solubilidade em soluções aquosas do complexo de nióbio obtido é muito maior do que as dos demais compostos de nióbio isentos de outros metais. Isto permite a incorporação de teores de nióbio que correspondem a quase meia monocamada sobre alumina em uma única etapa de impregnação, o que facilita sobremaneira o preparo de catalisadores de Nb₂O₅/Al₂O₃ com altos teores de nióbio. Em trabalho recentemente publicado (MENDES *et al.*, 2003), que utiliza o complexo oxalato de nióbio e amônio, a introdução de teores elevados de nióbio obrigou ao emprego de excesso de solução de impregnação, seguindo-se de evaporação do solvente, o que implicou em deposição preferencial de nióbio na superfície externa dos grãos de alumina, conforme demonstram os resultados de XPS apresentados.

Utilizando-se um complexo de nióbio mais solúvel, é possível efetuar-se a impregnação de altos teores de nióbio com uma ou no máximo duas etapas de

impregnação ao ponto úmido. Diante destes resultados, visando-se aumentar o teor de TPX em solução e, conseqüentemente, o teor de Nb_2O_5 obtido, a solubilidade deste composto foi determinada em meios aquosos com diferentes aditivos. Os resultados estão apresentados na Tabela 3. Observa-se que o uso do aditivo 2 demonstra-se extremamente favorável à deposição de altos teores de Nb_2O_5 em alumina em uma única etapa de impregnação.

Tabela 3: Solubilidade do complexo TPX com água e diferentes aditivos

Solvente	Solubilidade / $\text{g}_{\text{Nb}_2\text{O}_5} \text{ mL}^{-1}$	% da monocamada
H_2O pura	0,2261	47,0
H_2O + Aditivo 1	0,2046	42,5
H_2O + Aditivo 2	$0,3851 < S < 0,3985$	$80,1 < \%m < 82,9$

IV.2. Efeito da temperatura de calcinação sobre as características e atividade dos catalisadores na desidratação do metanol

Os catalisadores de nióbia sobre alumina contendo 45% da monocamada teórica (11,1% p/p $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$) foram preparados através da técnica de impregnação ao ponto úmido e calcinados nas temperaturas de 623, 673, 723 e 773 K. A partir destas amostras, através dos testes catalíticos com metanol, determinou-se a temperatura final de calcinação dos sistemas com diferentes teores de nióbia.

Os catalisadores obtidos foram caracterizados por difração de raios-X e os resultados estão apresentados na Figura 9.

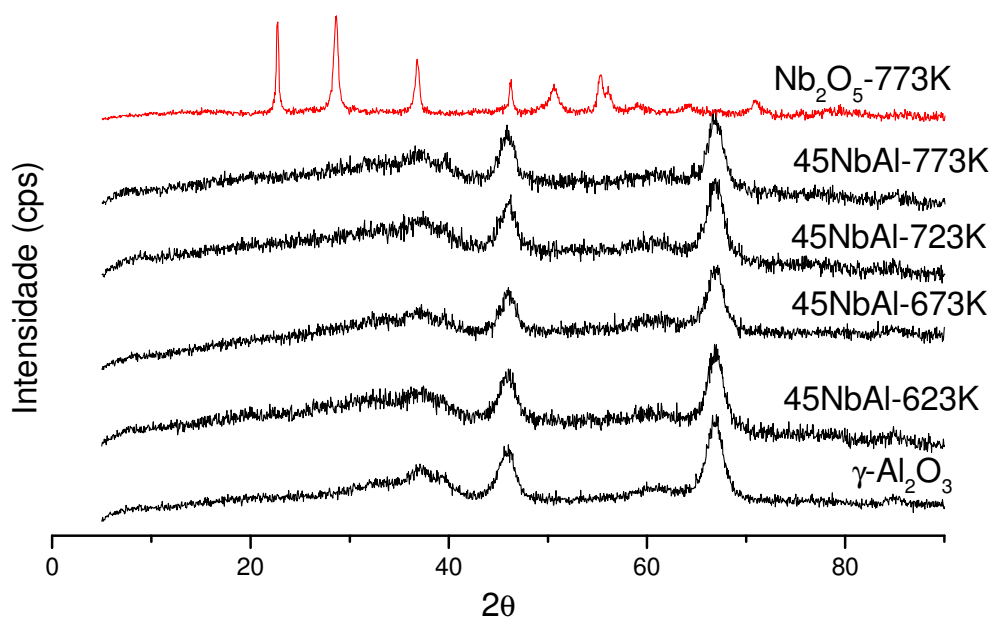


Figura 9: Difratoograma de raio-X dos catalisadores nióbia, alumina e nióbia/alumina calcinados a diferentes temperaturas.

Observa-se que o ácido nióbio cristaliza à temperatura de 773 K para produzir uma fase de óxido de nióbio do tipo TT (SCHAFER *et al.*, 1966). Nos catalisadores suportados, apenas picos referentes à γ -alumina são observados, indicando a ausência de nióbia cristalina e mostrando que o método empregado de impregnação com o TPX conduz a um catalisador em que o óxido de nióbio encontra-se bem disperso.

Tabela 4: Análise textural dos catalisadores nióbia, alumina e nióbia sobre alumina.

Catalisador	Temperatura / K	Área / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Volume de poros / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
Nióbia	673	91	0,12
Alumina	773	199	0,58
45% ⁽¹⁾ Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	623	188	0,46
45% ⁽¹⁾ Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	673	199	0,50
45% ⁽¹⁾ Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	723	192	0,50
45% ⁽¹⁾ Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	773	189	0,50

⁽¹⁾ Percentagem de nióbia em relação à monocamada teórica

O método de impregnação empregado conduz efetivamente à obtenção de áreas específicas próximas à do suporte, o que não era esperado. Este efeito obtido pode ser fruto da ação dos ligantes utilizados na síntese do complexo TPX, que estariam proporcionando uma deposição uniforme do óxido de nióbio sobre a alumina no momento da calcinação.

Os resultados dos testes catalíticos com a alumina e os catalisadores de nióbia sobre alumina, calcinados a diferentes temperaturas, estão apresentados na Figura 10.

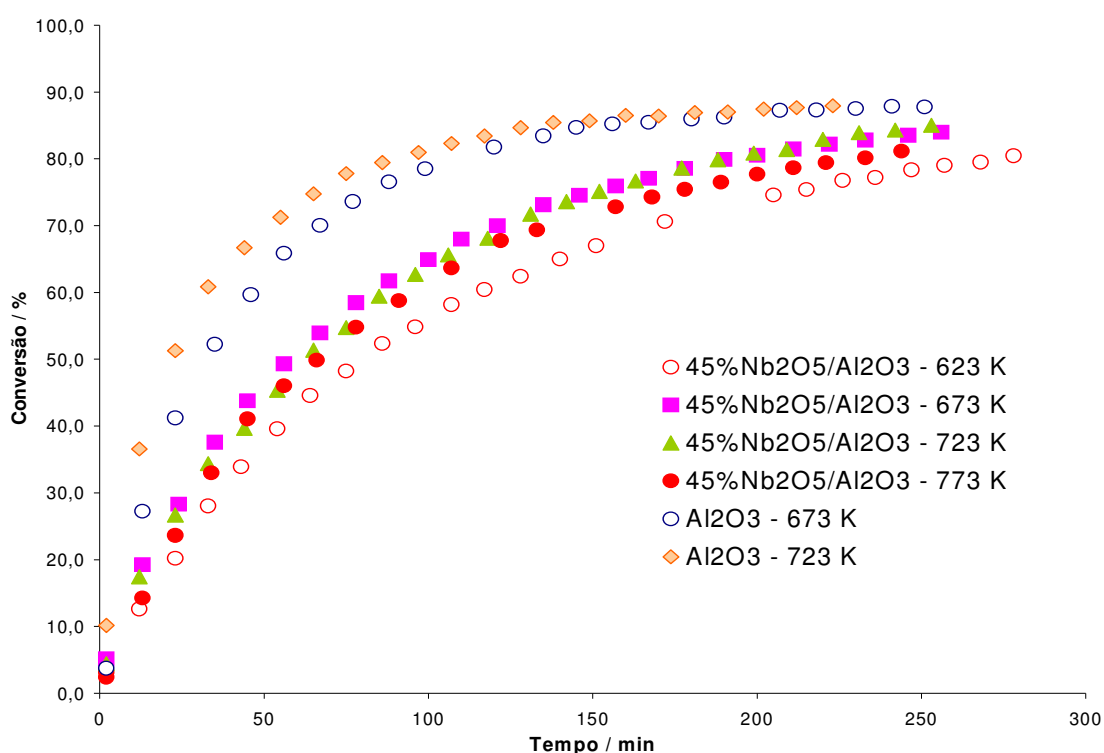


Figura 10: Testes catalíticos de desidratação do metanol a 523K.

As atividades determinadas a partir das taxas iniciais de reação estão mostradas na Tabela 5.

Tabela 5: Atividade dos catalisadores.

Amostras	Taxa de conversão inicial / min ⁻¹	Atividade / n _{DME} (g _{cat} min) ⁻¹
Alumina – 723K	0,0250	0,0081
45% ⁽¹⁾ Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ – 623K	0,0093	0,0030
45% ⁽¹⁾ Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ – 673K	0,0134	0,0043
45% ⁽¹⁾ Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ – 723K	0,0140	0,0046
45% ⁽¹⁾ Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃ – 773K	0,0115	0,0039

⁽¹⁾ Percentagem de nióbia em relação à monocamada teórica

Conforme observado em estudos anteriores, as atividades dos catalisadores de nióbia/alumina são menores do que a da alumina pura (ABDEL-REHIM *et al.*,2006). As atividades catalíticas variaram pouco com a temperatura de calcinação na faixa de 673-773 K, porém a atividade do catalisador calcinado a 623K foi significativamente menor, conforme mostram os resultados dos dois testes efetuados com este catalisador. Verificou-se, ainda, que apenas DME e água foram observados como produtos da reação para todos os catalisadores, nas condições empregadas.

Os catalisadores com 45% da monocamada teórica, calcinados a diferentes temperaturas foram caracterizados por espectrometria de refletância difusa. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 11 e na Tabela 6.

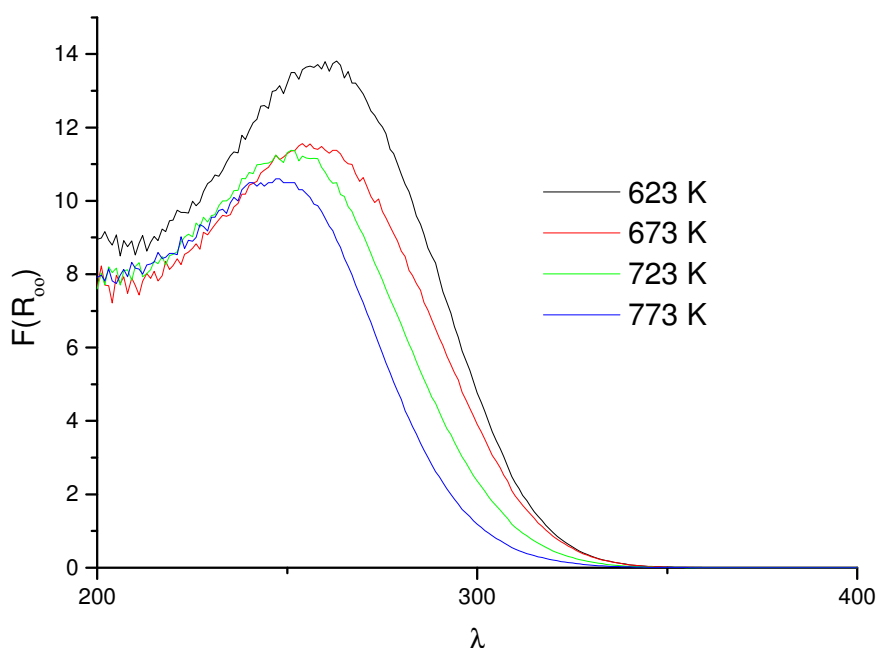


Figura 11: Análise por espectrometria de refletância difusa dos catalisadores de $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ com 45% da monocamada teórica e calcinados a diferentes temperaturas.

Tabela 6: Energia da borda da banda de transferência de carga para os catalisadores com 45% da monocamada teórica

Temperatura de calcinação / K	E_g / eV
623	4,13
673	4,14
723	4,26
773	4,40

Os dados de energia da borda de absorção da banda de transferência de carga foram obtidos por extrapolação de valores de $[F(R_\infty) \cdot hv]^2$ vs. hv para absorção nula (SHIKALGAR e PAWAR, 1979).

Em todos os catalisadores observa-se uma banda bem definida com máximo em torno de 260 nm. Embora os máximos de absorção sejam próximos, verifica-se que a energia da borda da banda aumenta e a intensidade da absorção diminui com o aumento

da temperatura de calcinação. Estas bandas são bandas de transferência de carga do ligante (oxigênio) para o metal (nióbio) e, aumentando-se o teor de nióbio, espécies isoladas de nióbio tipo NbOx vão se polimerizando e o máximo de absorção se desloca para maiores comprimentos de onda. Este aumento de comprimento de onda, ou deslocamento batocrômico, ocorre devido à interação Nb-Nb que, como consequência, aumenta a deslocalização dos orbitais associados ao metal (ABDEL-REHIM *et al.*,2006).

Utilizando estas informações para interpretar os resultados obtidos para os catalisadores calcinados a diferentes temperaturas, podemos dizer que o aumento da temperatura de calcinação favorece a formação de espécies de nióbio menos polimerizadas. Esta observação parece em desacordo com a tendência natural de sinterização de materiais com o aumento de temperatura, que favoreceria a formação de grãos maiores e, portanto, de espécies poliméricas. Neste caso, a provável explicação seria a maior interação das espécies de nióbio com o suporte ao aumentar-se a temperatura de calcinação. A força motriz desta interação seria a condensação de hidroxilas do óxido de nióbio suportado com hidroxilas da superfície da alumina produzindo ligações Al – O – Nb estabilizando o sólido formado.

O máximo de atividade observado na faixa de temperatura de 673 – 723 K deve-se provavelmente à atuação de dois efeitos opostos. Inicialmente, o aumento da temperatura de calcinação conduz à geração de sítios ácidos de Lewis por desidroxilação da superfície da alumina. Ao mesmo tempo, o espalhamento da nióbia sobre a superfície da alumina atua no sentido de reduzir a atividade.

Com base nestes resultados, elegeram-se as temperaturas de 673 e 723K para calcinação dos catalisadores com diferentes teores de nióbia, nos quais foi realizado o estudo do efeito do teor de nióbio sobre a atividade catalítica. Estas temperaturas resultaram em materiais com atividades bastante próximas na produção de DME.

IV.3. Efeito do teor de nióbia sobre as características e atividade dos catalisadores na desidratação do metanol

Os catalisadores obtidos com diferentes teores de nióbia foram caracterizados por difração de raios-X e os resultados estão apresentados nas Figuras 12 e 13.

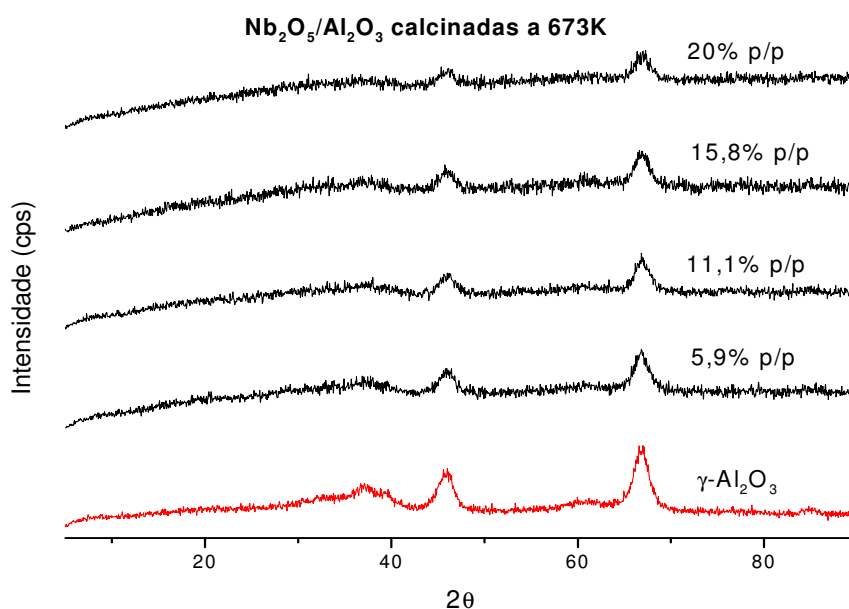


Figura 12: Difratogramas de raios-X da γ -alumina e dos catalisadores contendo diferentes teores de nióbia, calcinados a 673 K.

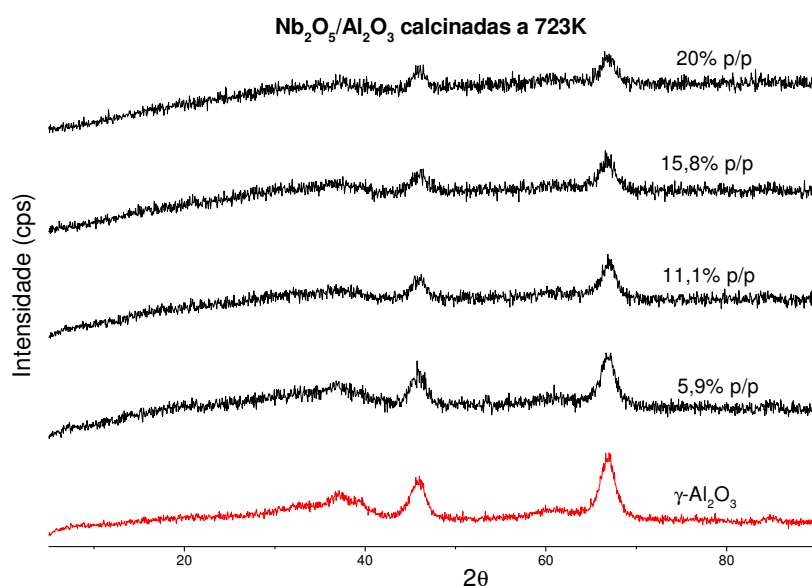


Figura 13: Difratogramas de raios-X da γ -alumina e dos catalisadores contendo diferentes teores de nióbia, calcinados a 723K.

Tanto os catalisadores calcinados a 673 K quanto os calcinados a 723 K apresentaram apenas picos referentes à fase gama da alumina, mesmo com cerca de 20% de nióbia. Nos catalisadores calcinados a 723 K, caso houvesse cristais grandes de nióbia (acima de 5 nm, limite de detecção da técnica de DRX), seria possível verificar formação de picos referentes à nióbia cristalina, que se cristaliza sob forma TT (SCHAFER, 1966) em temperaturas em torno de 723 K, enquanto que a 673 K a nióbia ainda é amorfa e não apresenta padrão de difração. Portanto, estes resultados de raios-X são uma boa indicação de que a nióbia depositada por impregnação com o complexo TPX está bem dispersa sobre a alumina, principalmente observando-se os catalisadores com maior teor de nióbio e calcinados a 723 K.

Pelos resultados de análise textural apresentados na Tabela 7, verifica-se que não houve perda de área ao se depositar a nióbia sobre a alumina, pois as áreas dos catalisadores são praticamente as mesmas da alumina original. Esta observação é válida independentemente da temperatura de calcinação e mesmo para os catalisadores com maiores teores de nióbio.

Tabela 7: Análise textural dos materiais

Catalisador	Área / m ² g ⁻¹		Volume de poros / cm ³ g ⁻¹	
	723 K	673 K	723 K	673 K
γ -Al ₂ O ₃	--- ⁽²⁾	199	--- ⁽²⁾	0,58
Nb ₂ O ₅	---	91	---	0,12
22,5% ⁽¹⁾ Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	198	199	0,54	0,54
45% ⁽¹⁾ Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	195	189	0,50	0,48
67,5% ⁽¹⁾ Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	186	192	0,47	0,46
90,1% ⁽¹⁾ Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	184	185	0,45	0,43

⁽¹⁾ Percentagem de nióbia em relação à monocamada teórica

⁽²⁾ Como a alumina já é previamente calcinada a 773 K, a calcinação a 673 K torna-se necessária apenas para sua secagem e melhor determinação de área.

Os catalisadores com diferentes teores de Nb_2O_5 calcinados a 723 K também foram caracterizados quanto à quantidade e força dos sítios básicos via dessorção termoprogramada (TPD) de CO_2 . Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 8 e os respectivos perfis de dessorção estão apresentados na Figura 14.

Tabela 8: Resultados de TPD de CO_2 dos catalisadores com diferentes teores de Nb_2O_5 calcinados a 723 K e dos óxidos puros.

Catalisador	$Q_{\text{CO}_2} / \mu\text{mol g}^{-1}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	64,9
5,9% p/p $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	29,7
11,1% p/p $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	19,7
15,8% p/p $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	14,2
20% p/p $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	9,4
Nb_2O_5	0

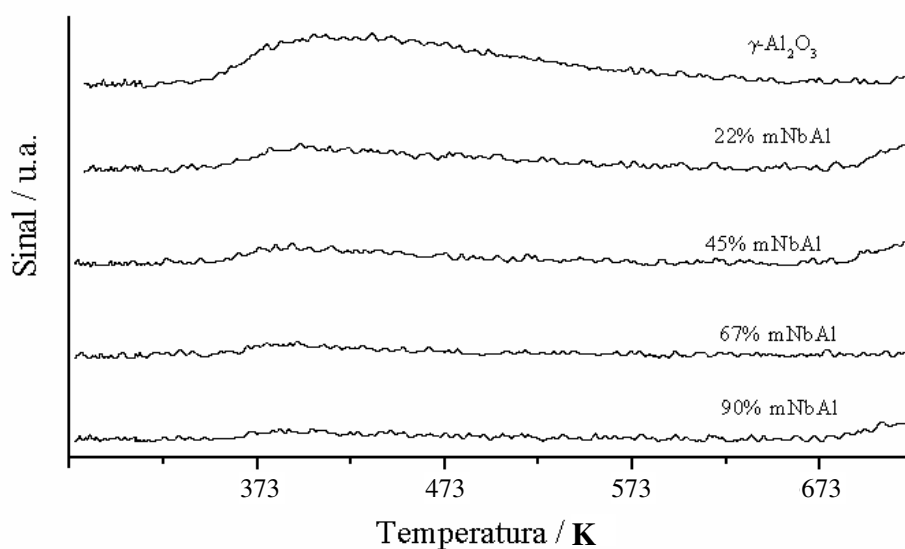


Figura 14: Perfis de TPD de CO_2 dos catalisadores óxidos. Adsorção realizada a temperatura ambiente e dessorção até 723 K.

Como o óxido de nióbio possui sítios ácidos em sua superfície, esperava-se que todo o CO_2 adsorvido fosse recuperado na dessorção. Conforme esperado, a nióbia pura

não quimissorve CO_2 (seu perfil de dessorção é uma linha horizontal e não está representado) e, à medida que se aumenta o teor de nióbia nos catalisadores suportados, a quantidade de CO_2 quimissorvido diminui. Isto implica que, ao se depositar nióbia na superfície da alumina, os sítios básicos são completamente cobertos, já com baixos teores de nióbio, indicando deposição preferencial de nióbio nos sítios básicos da alumina, como observado por Abdel-Rehim *et al.* (2006). À medida que se aumenta o teor de nióbia, a quantidade de sítios básicos diminui e o catalisador 90% mNbAl praticamente não apresenta basicidade.

Os catalisadores com diferentes teores de nióbia e calcinados a 723 K foram analisados por TPD de amônia. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Resultados de TPD de NH_3 dos catalisadores nióbia/alumina.

Catalisador	$Q_{\text{NH}_3} / \mu\text{mol g}^{-1}$	$Q_{\text{NH}_3} / \mu\text{mol m}^{-2}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	521	2,6
5,9% p/p $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	533	2,7
11,1% p/p $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	490	2,5
15,8% p/p $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	465	2,5
20% p/p $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	532	2,9
Nb_2O_5	258	2,8

Observa-se que os catalisadores apresentam densidades de sítios ácidos muito próximas, visto que as quantidades de amônia dessorvida por área de catalisador são próximas. Verifica-se uma pequena diminuição da densidade de sítios ácidos com o aumento do teor de nióbia sobre a alumina, mas quando o teor é próximo do equivalente à monocamada teórica, a densidade aumenta, assemelhando-se à nióbia pura.

Na Figura 15 estão apresentados os perfis de TPD de amônia dos catalisadores de nióbia/alumina e da nióbia pura. O pequeno pico em torno de 773 K é na verdade um

artefato, pois se trata de água que evolui das amostras contendo alumina. As amostras de nióbia/alumina apresentam perfis muito semelhantes ao da alumina pura, indicando sítios de forças ácidas semelhantes. Há um aumento suave e progressivo na dessorção de amônia a temperaturas mais baixas, fato mais evidente na amostra 67% mNbAl. A exceção ocorre na amostra com maior teor de nióbio, a 90%NbAl, que apresenta um pico mais acentuado a baixa temperatura. Até 673 K a nióbia dessorveu praticamente toda a amônia, indicando a presença de sítios ácidos fracos nesta amostra. Portanto o que se observa na amostra 90%NbAl é a presença destes sítios ácidos mais fracos, semelhantes aos da nióbia pura, mas em maior quantidade, devido à dispersão desta fase na alumina.

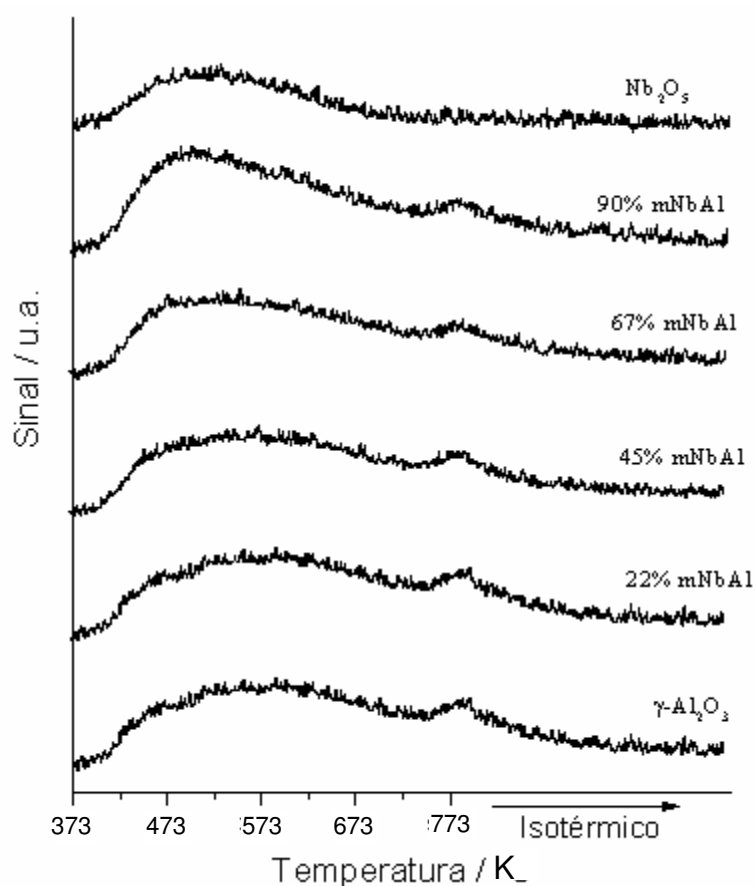


Figura 15: Perfis de TPD de NH_3 dos catalisadores óxidos. Adsorção realizada a 373 K e dessorção até 773 K, mantendo-se nesta temperatura por 30 min.

Os resultados dos testes catalíticos com a alumina, com os catalisadores de nióbia sobre alumina com diferentes teores de nióbia calcinados a 723K e do óxido de nióbio

puro estão mostrados na Figura 16, e as atividades determinadas a partir das taxas iniciais de reação para os mesmos catalisadores estão apresentadas na Tabela 10.

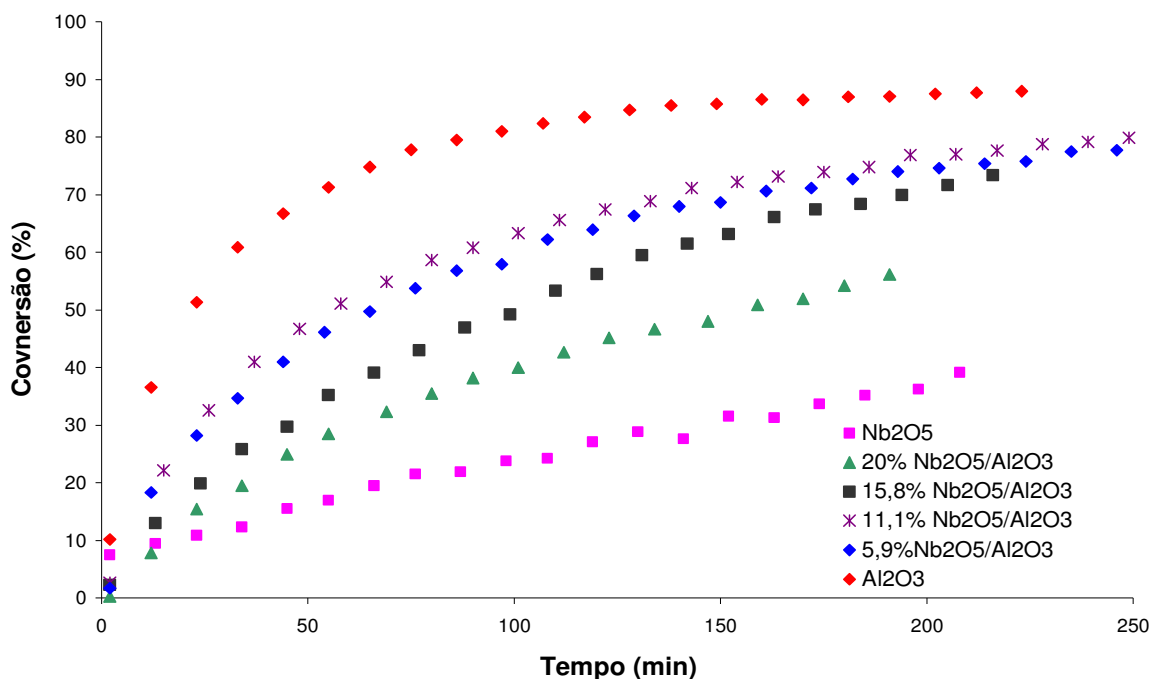


Figura 16: Testes catalíticos com os catalisadores óxidos na desidratação do metanol a 523K.

Conforme esperado, as atividades dos catalisadores de nióbia/alumina são menores do que a da alumina pura (ABDEL-REHIM *et al.*,2006). As atividades catalíticas têm pouca diferença nos teores menores de nióbia, mas apresentam uma queda significativa quando se aumenta a quantidade de nióbia depositada.

Tabela 10: Atividade dos catalisadores na desidratação do metanol.

Amostras	Taxa de conversão inicial / min ⁻¹	Atividade / n _{DME} (g _{cat} min) ⁻¹	Atividade / 10 ⁵ n _{DME} (m ² min) ⁻¹
γ-Al ₂ O ₃	0,0301	0,0096	4,8120
5,9% p/p Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	0,0189	0,0062	3,1250
11,1% p/p Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	0,0172	0,0055	2,8263
15,8% p/p Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	0,0105	0,0033	1,7704
20% p/p Nb ₂ O ₅ /Al ₂ O ₃	0,0094	0,0031	1,6848
Nb ₂ O ₅	0,0019	0,0001	0,1096

Os resultados de atividade apresentados na Tabela 10 deixam mais evidente a diferença de atividade entre os catalisadores e a tendência a diminuição de atividade com o aumento do teor de nióbio. No entanto, é importante salientar que a área específica da nióbia pura é muito inferior à dos catalisadores suportados e da alumina pura, por isto uma atividade tão pequena por massa de catalisador tem este efeito incluso.

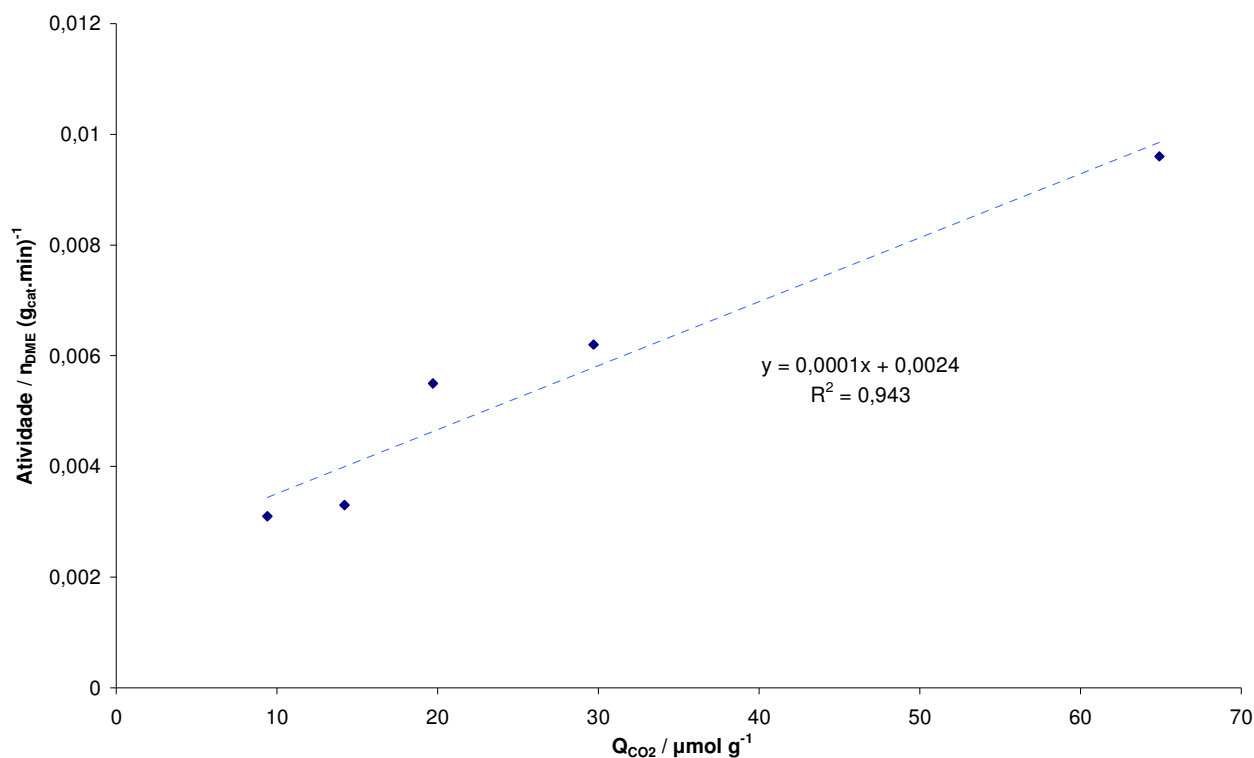


Figura 17: Atividade *versus* CO₂ quimissorvido para a γ-Al₂O₃ e as amostras de Nb₂O₅/Al₂O₃.

Na Figura 17 estão apresentados os resultados de atividade contra os de TPD de CO₂ para as amostras contendo γ -Al₂O₃. Como se pode observar há uma correlação linear entre a atividade e a capacidade de adsorção de CO₂, onde esta última aumenta com o aumento da atividade. Os resultados para a nióbia pura não estão mostrados visto que, em trabalho recentemente publicado (ABDEL-REHIM *et al.*, 2006), o mecanismo de desidratação da nióbia pura (via sítios ácidos de Brønsted) deve ser diferente do mecanismo de desidratação nas nióbias-aluminas (via pares ácido-base). Os resultados obtidos com as amostras contendo maiores teores de nióbia apresentam uma maior dispersão, provavelmente devido à mudança do mecanismo de desidratação, se aproximando da nióbia pura.

IV.4. Efeito da temperatura de reação e concentração de água sobre a atividade e seletividade dos catalisadores

Dois catalisadores foram testados a uma temperatura mais alta, 553 K, na desidratação de metanol, além de todos os testes realizados a 523 K. Escolheu-se a alumina, catalisador mais ativo segundo testes realizados anteriormente e a 11,1% p/p nióbia/alumina, por ser também bastante ativo e ter um teor relativamente elevado de nióbio. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 18.

Estes testes foram realizados para verificar se o principal produto, o DME, em contato com o catalisador durante um tempo mais prolongado causava a formação de algum subproduto indesejado. Isto não foi observado, mesmo ao aumentar-se a temperatura para 573 K após a reação alcançar o equilíbrio, indicando que nestas condições, não ocorrem reações paralelas com estes catalisadores.

Como esperado, a atividade dos dois catalisadores aumenta com o aumento da temperatura de reação, pois alcançam a conversão de equilíbrio, em torno de 88%, mais rapidamente.

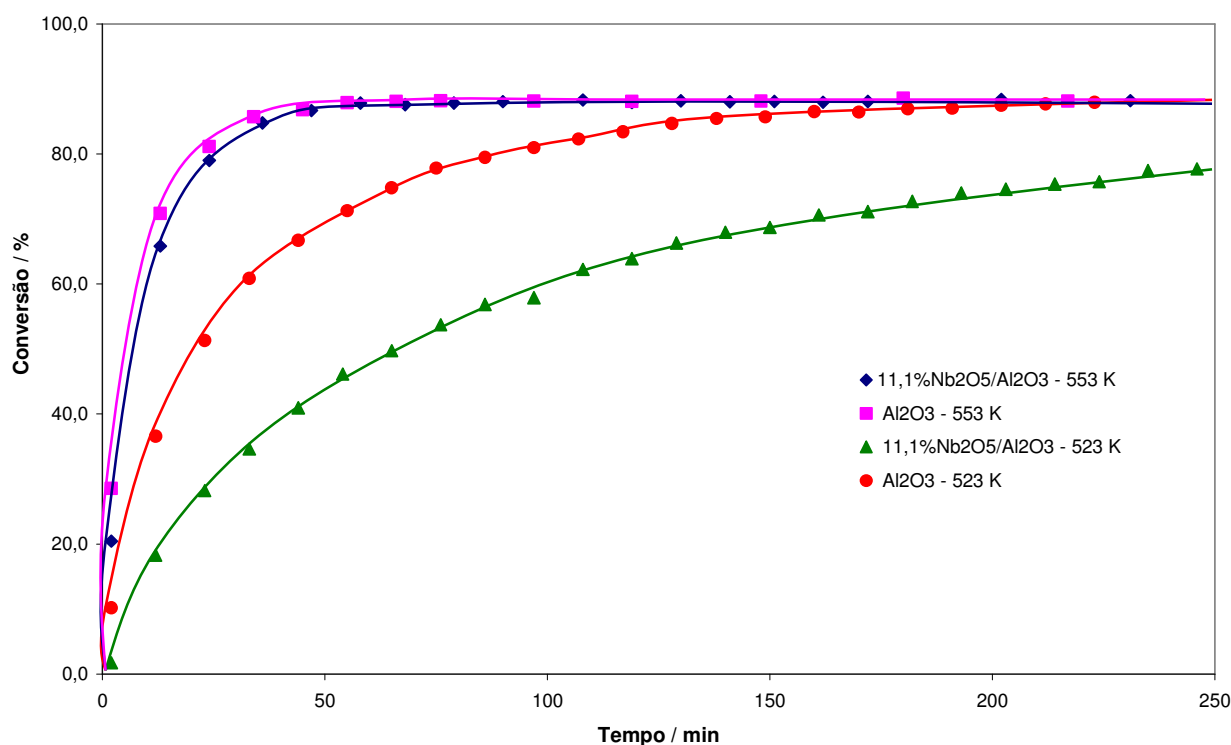


Figura 18: Testes catalíticos com a alumina pura e o 11,1 %p/p Nb₂O₅/Al₂O₃ na desidratação do metanol a 523 e 553 K.

A água é um inibidor da reação de desidratação de álcoois, pois compete pelos sítios ativos, sendo este um problema à parte por se tratar de um dos produtos da reação. Para verificar a extensão da inibição da água nos catalisadores estudados, principalmente na alumina, foram feitos testes na presença de vapor d'água, isto é, a reação já era iniciada com certa quantidade de água junto com o metanol.

Na Figura 19 estão os resultados dos testes catalíticos realizados a 523 K com a alumina pura sob diferentes quantidades iniciais de água na mistura reacional. Para uma avaliação qualitativa, as quantidades de água estão expressas em termos de número de mols de água por massa de catalisador, para evitar influência em relação a qualquer pequena diferença de massa utilizada.

O efeito inibidor da água pode ser verificado pela diminuição da atividade da alumina, sendo que à medida que se aumenta a quantidade inicial de água no sistema, a inibição também aumenta. No entanto, a atividade da alumina utilizando-se 0,0824

$\text{mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{alumina}}$ é praticamente a mesma que utilizando-se $0,0903 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{g}_{\text{alumina}}$ o que indica que deve existir uma saturação máxima dos sítios inibidos pela água e, aumentando-se a quantidade de água a inibição não é mais aumentada.

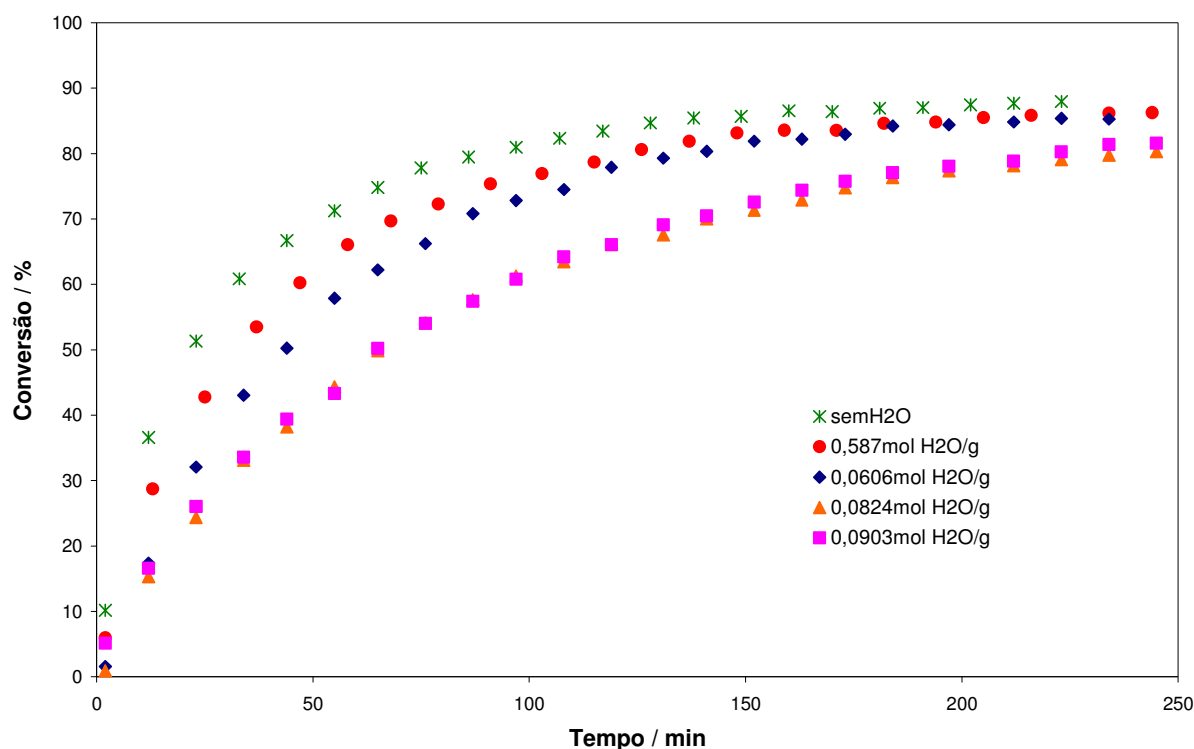


Figura 19: Testes catalíticos com a alumina pura a 523 K sob diferentes quantidades iniciais de água.

Na Figura 20 está apresentado um gráfico de taxa inicial relativa (r/r_0 , sendo r_0 a taxa na ausência de água) *versus* quantidade de água. Os resultados obtidos com menores teores de água apresentam uma maior dispersão, o que pode ser explicado devido à forte adsorção de água nas paredes de vidro do sistema, portanto, em baixas pressões parciais o erro da quantidade de vapor d'água é maior. Porém, o efeito de inibição da água sobre a atividade da alumina pura fica bastante evidente. De maneira qualitativa, pode-se dizer que uma quantidade de água equivalente a $0,08 \text{ mol H}_2\text{O}/\text{g}_{\text{alumina}}$ causa uma diminuição de cerca de 50% da atividade inicial da alumina na ausência de água.

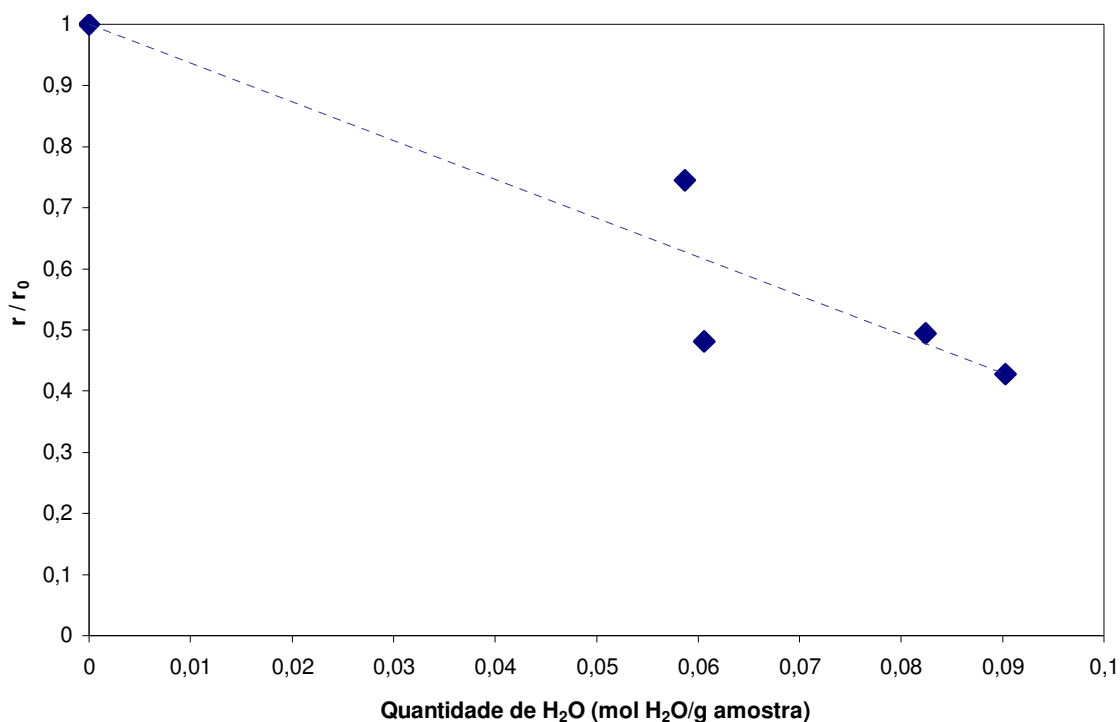


Figura 20: Taxa inicial relativa (r/r_0 , sendo r_0 a taxa na ausência de água) *versus* quantidade de água em testes catalíticos com a alumina pura a 523 K.

O teste de inibição também foi feito com o catalisador de nióbia/alumina 11,1% p/p Nb_2O_5/Al_2O_3 . O resultado para este catalisador juntamente com o da alumina pura em presença de quantidades similares de água, bem como na ausência de água, estão apresentados na Figura 21.

Observa-se que os dois catalisadores sofrem uma inibição semelhante frente à presença de água. Aparentemente este efeito é um pouco mais acentuado no catalisador contendo nióbio que na alumina pura, uma vez que, para quantidades iniciais semelhantes de água, a taxa relativa para o catalisador nióbia/alumina ($r/r_0=0,31$) é um pouco menor do que a apresentada pela alumina pura ($r/r_0=0,43$).

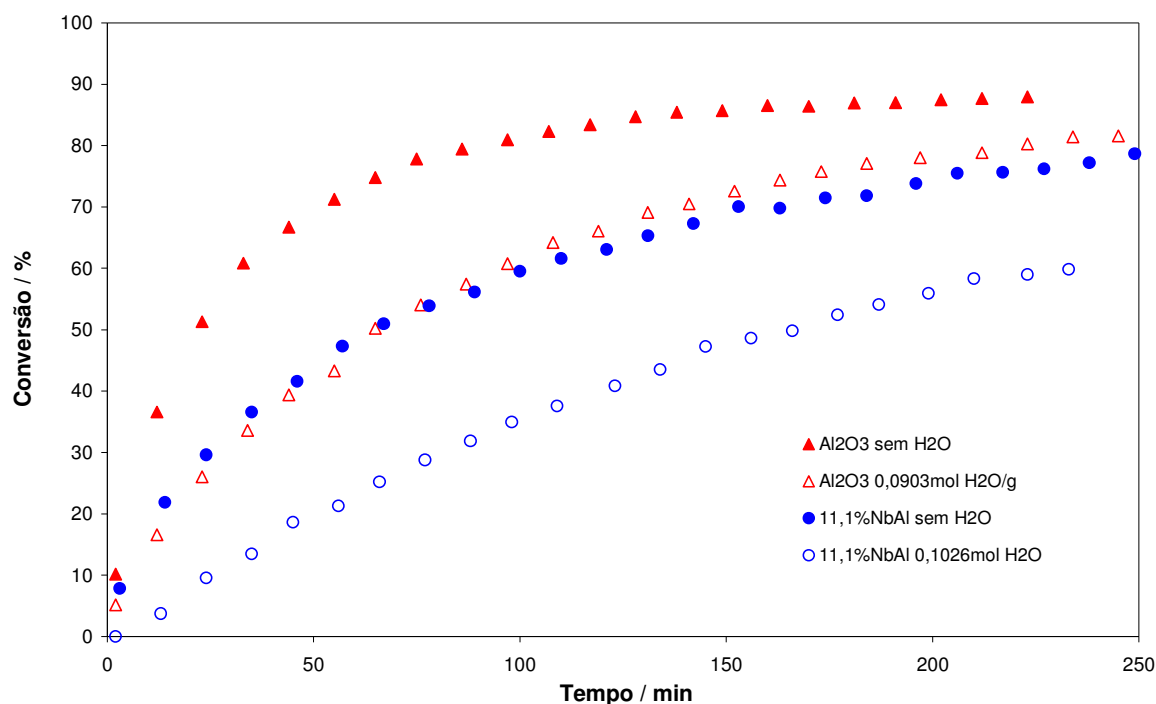


Figura 21: Efeito da inibição pela água na atividade da alumina pura e do 11,1%Nb₂O₅/Al₂O₃ na desidratação do metanol a 523 K.

IV.5. Efeito do teor de nióbia sobre as características, atividade e seletividade dos catalisadores na conversão de gás de síntese a DME

Os resultados de áreas específicas e volume de poros dos catalisadores de CuO-ZnO-Al₂O₃ estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Análise textural dos materiais.

Catalisador	Área / m ² g ⁻¹	Volume de poros / cm ³ g ⁻¹
CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ ⁽¹⁾	84	0,31
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃ ⁽²⁾	87	0,34
22,5% ⁽³⁾ Nb ₂ O ₅ /CuO-ZnO-Al ₂ O ₃	69	0,28

⁽¹⁾ Catalisador comercial de síntese de metanol sem redução.

⁽²⁾ Catalisador comercial de síntese de metanol reduzido a 553,15 K por 2 horas e isolado em atmosfera inerte, para análise após a redução.

⁽³⁾ Percentagem de nióbia em relação à monocamada teórica.

Viu-se anteriormente, pelos resultados de análise textural apresentados na Tabela 7, que não houve perda significativa de área ao se depositar a nióbia sobre a alumina. O mesmo não aconteceu para o catalisador comercial de síntese de metanol, já que, dentro do erro do método (10%), as áreas dos catalisadores são diferentes. A diminuição observada pode ter sido causada pelo preenchimento dos poros do catalisador pelo óxido de nióbio e, além disso, após a incorporação do nióbio, o catalisador é calcinado, o que não foi feito com o catalisador original. O catalisador comercial foi analisado após secagem simples sob vácuo e também após redução (redução *ex-situ* com transferência para frasco de análise em câmara seca). Verifica-se que a redução não causou alteração nas propriedades texturais do catalisador comercial.

Os espectros na região do infravermelho dos catalisadores diluídos em KBr estão apresentados na Figura 22. As bandas em torno de 3430 e 1638 cm^{-1} são típicas de água, presente nas amostras. A primeira se refere ao estiramento axial da ligação OH, enquanto que a segunda está relacionada à deformação angular desta ligação.

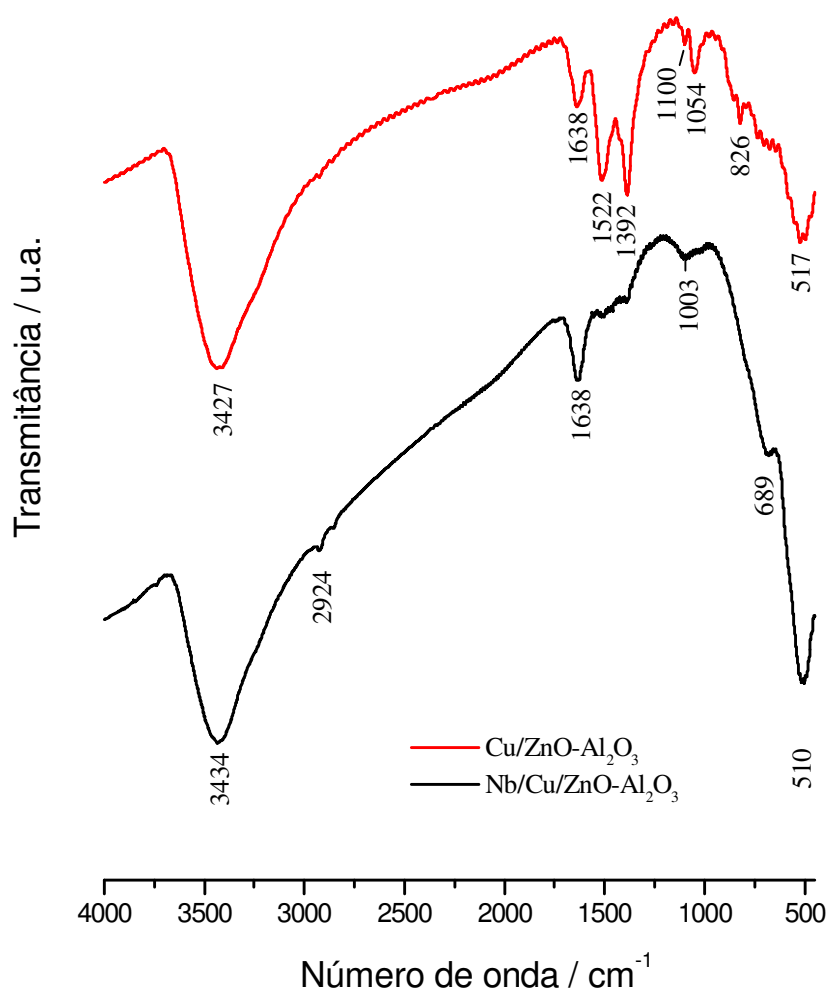


Figura 22: Espectro na região do infravermelho dos catalisadores.

Pode-se verificar que as bandas em 1522 e 1392 cm^{-1} presentes no catalisador comercial de síntese de metanol praticamente desaparecem no catalisador contendo nióbio. Estas bandas são atribuídas a carbonato (TURCO *et al.*, 2004), e sua presença deve estar associada ao histórico da amostra já que, provavelmente, o catalisador comercial é obtido por rota que envolve a presença de carbonato. Rotas de síntese via coprecipitação de carbonatos são comuns e, neste caso, hidroxicarbonatos de Cu, Zn e Al com estruturas hidrotalcíticas são obtidas.

O quase total desaparecimento destas bandas ao se depositar o nióbio e calcinar a amostra a 723 K pode ser explicado pela decomposição do carbonato nesta temperatura. Outra explicação interessante para o desaparecimento das bandas de carbonato seria possível inibição da adsorção de dióxido de carbono pelo catalisador original ao se

incorporar a nióbia a este. Entretanto, mais testes precisam ser realizados para comprovar esta teoria.

As outras bandas na região de 450 e 1000 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de tetraedros isolados $[\text{AlO}_4]$ ou $[\text{ZnO}_4]$ e octaedros $[\text{AlO}_6]$ e estão presentes em ambos catalisadores.

Os perfis de redutibilidade dos catalisadores estão apresentados na Figura 23. Observa-se que o catalisador comercial sofre redução em uma única etapa, devido à presença de um único pico com máximo em 478,15 K. Sabe-se que neste sistema Cu/ZnO, as espécies mais facilmente redutíveis são formadas por cobre oxidado e, neste material, já sofreram completa redução em torno de 533,15 K (KNIEP et al., 2005; TAN et al., 2005; ZHANG et al., 2005).

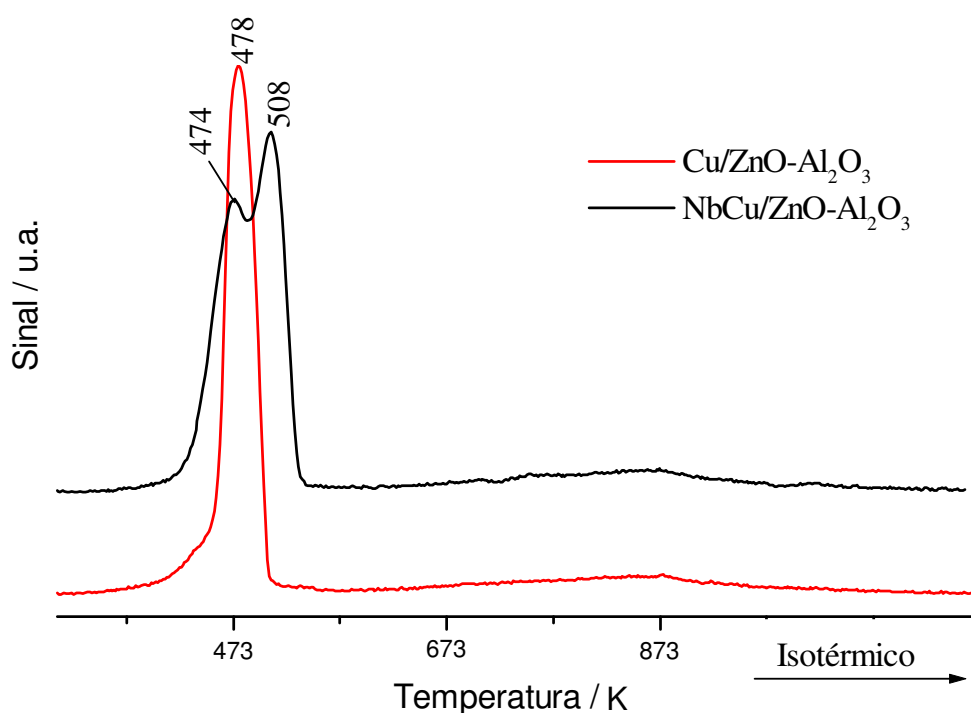
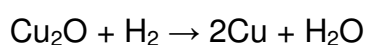
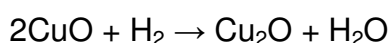


Figura 23: Perfis de TPR dos catalisadores.

O consumo de hidrogênio caracterizado pela elevação da linha base a alta temperatura (acima de 673 K) é causado pelo início da redução do zinco e, como o zinco metálico é bastante volátil, a programação de aquecimento foi interrompida em 873 K,

mantendo-se o sistema nesta temperatura até que o sinal voltasse à linha base, uma hora.

O perfil de TPR do catalisador contendo nióbio é muito diferente do perfil do catalisador comercial. Observam-se dois picos mal resolvidos, com máximos em 474 e 508 K. A formação de dois picos indica a existência de espécies diferentes ou a redução em duas etapas. No caso do cobre, a redução pode ser em duas etapas, conforme as reações apresentadas a seguir:



No entanto, segundo a literatura, normalmente esta redução ocorre em apenas uma etapa e a presença de ombros ou mais de um pico decorre da existência de diferentes espécies de cobre.

Para avaliar problema, foi feita uma decomposição dos dois picos, utilizando-se uma distribuição Lorentziana. O resultado da decomposição está na Figura 24. No caso de uma única espécie se reduzindo em duas etapas, espera-se que as áreas dos dois picos sejam iguais, o que equivale a um mesmo consumo de hidrogênio, segundo a estequiometria de redução.

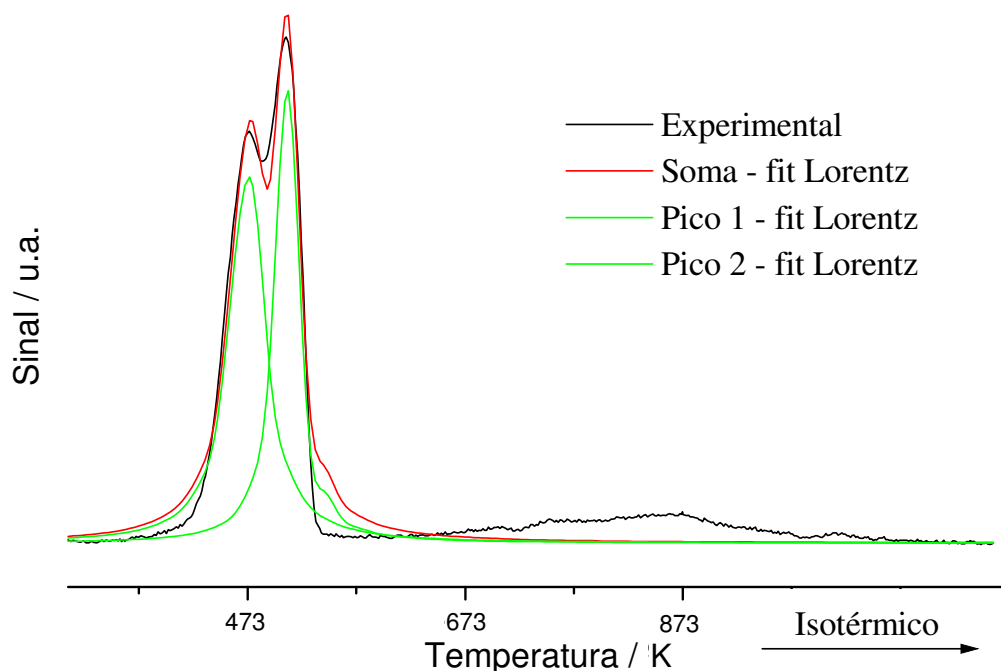


Figura 24: Perfis de TPR do catalisador NbCuZnAl obtido experimentalmente e a decomposição dos picos admitindo-se distribuição de Lorentz.

Os valores de área dos picos estão apresentados na Tabela 12. Verifica-se que o primeiro pico tem uma área cerca de 20% maior que o segundo, o que é uma diferença significativa mas não é suficiente para se afirmar que não existe cobre se reduzindo em duas etapas. De qualquer forma, a redicibilidade do Cu é diminuída na presença de Nb, seja através da formação de espécies Cu^{2+} mais resistentes à redução, seja estabilizando o Cu no estado de oxidação +1.

Tabela 12: Resultados de decomposição do TPR do catalisador NbCu/ZnO- Al_2O_3 utilizando-se uma distribuição Lorentziana.

Temperatura do Máximo / K	Área do pico/ u.a.
472,53	129,03
508,29	102,04

Outra informação importante obtida a partir destes resultados de TPR está relacionada à temperatura de redução. Sabe-se que, em geral, quanto maior a dispersão, menor a temperatura de redução (GE *et al.*, 1998; ZHANG *et al.*, 2005). Grandes partículas de CuO mássico sofrem redução a temperatura mais elevada que pequenas partículas do óxido disperso em um suporte. No entanto, é comum se verificar ombros na vertente de baixa temperatura, relativos a redução de espécies superficiais, mais facilmente redutíveis.

No caso do TPR apresentado, constata-se que espécies mais difíceis de serem reduzidas são formadas quando o nióbio é acrescentado ao sistema Cu/ZnO-Al₂O₃. A alta dispersão do cobre nestes sistemas é explicada pela forte interação entre Cu e Zn, portanto, o nióbio está interferindo negativamente nesta interação e espécies mais resistentes à redução são formadas. Para conclusões mais precisas seriam necessárias outras análises com informações sobre as espécies presentes.

Os catalisadores de CuO-ZnO-Al₂O₃ também foram caracterizados quanto à quantidade e força dos sítios básicos via dessorção termoprogramada (TPD) de CO₂. Os respectivos perfis de dessorção estão apresentados na Figura 25.

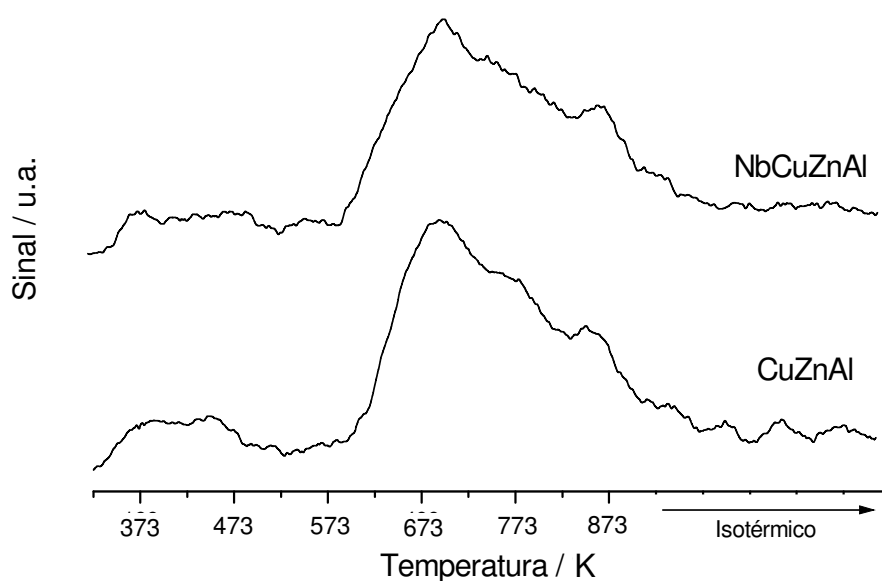


Figura 25: Perfis de TPD de CO₂ dos catalisadores CuZnAl e NbCuZnAl após redução a 533 K por 2h.

O CO₂ adsorvido após o tratamento sofre dessorção até 523 K, enquanto que o pico observado a temperatura mais elevada trata-se da evolução de água, que não sai das amostras com o tratamento de redução.

Na Tabela 13 estão apresentados os resultados de quantidade de amônia e dióxido de carbono dessorvidos nos experimentos de TPD com os catalisadores. Apenas os picos a baixa temperatura (abaixo de 573 K) foram usados na quantificação das espécies dessorvidas.

Tabela 13: Resultados de TPD de NH₃ e CO₂ após redução a 533 K por 2h.

Catalisador	Q _{NH₃} / μmol g ⁻¹	Q _{CO₂} / μmol g ⁻¹ .
Cu-ZnO-Al ₂ O ₃	133,1	56,6
Nb ₂ O ₅ /Cu-ZnO-Al ₂ O ₃	458,7	36,6

Verifica-se que a deposição de nióbio diminui a capacidade de adsorção de CO₂, indicando diminuição da basicidade em relação ao catalisador comercial. Comportamento semelhante foi observado ao se depositar nióbio sobre alumina, conforme apresentado no item IV.3. Por outro lado, de maneira oposta aos catalisadores de nióbio sobre alumina, a deposição deste óxido na superfície do catalisador de síntese de metanol aumenta a capacidade de adsorção de NH₃. Esse efeito está associado à redução da basicidade do catalisador comercial, possivelmente causada pela presença do óxido de zinco, e aumento da acidez ao se adicionar o óxido de nióbio à amostra.

Os resultados de atividade do catalisador comercial puro e modificado com nióbio estão apresentados na Figura 26. Verifica-se que, após um período inicial, os sistemas apresentam um comportamento que se aproxima da linearidade, com uma mudança de inclinação em um ponto que corresponde a cerca de 1/3 do consumo total de gás de síntese. É importante notar que, após um período de indução com o catalisador modificado com nióbio, as taxas de consumo de CO não são muito distintas.

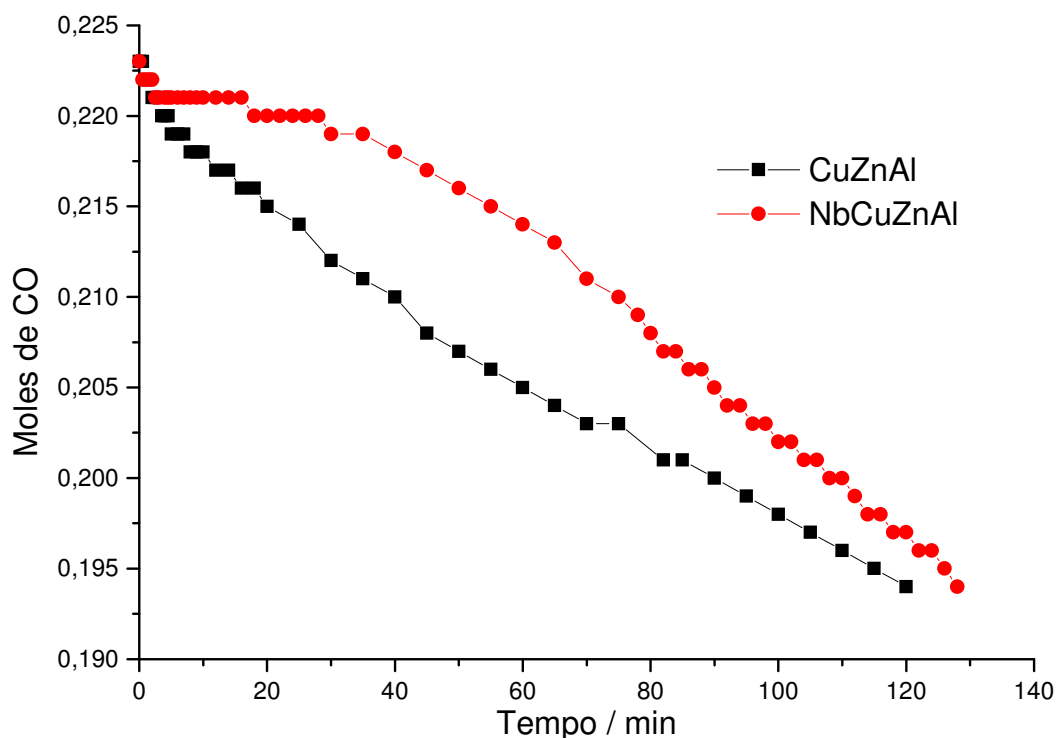


Figura 26: Consumo de gás de síntese com o tempo usando-se 2 g de catalisador

A deposição de nióbio diminui a atividade do catalisador comercial, mas é necessário realizar-se o teste após redução a temperatura mais alta, uma vez que estes catalisadores foram reduzidos a 533 K.

Os resultados das análises cromatográficas dos gases formados nestas duas reações, após consumo de cerca de 10 bar de gás de síntese da bureta, estão apresentados nas Figuras 27 e 28. Por estes resultados é possível analisar a seletividade dos catalisadores aos produtos de interesse.

Na Figura 27 estão apresentados os resultados dos produtos na forma de concentração molar na fase gasosa. Esta é a concentração dos gases na ampola de amostragem, após a expansão para recolhimento de uma alíquota da fase gasosa. Por isso, não exprimem as concentrações no reator.

Na Figura 28 estão os resultados obtidos para a seletividade, onde são considerados apenas os três produtos de interesse: DME, metanol e dióxido de carbono.

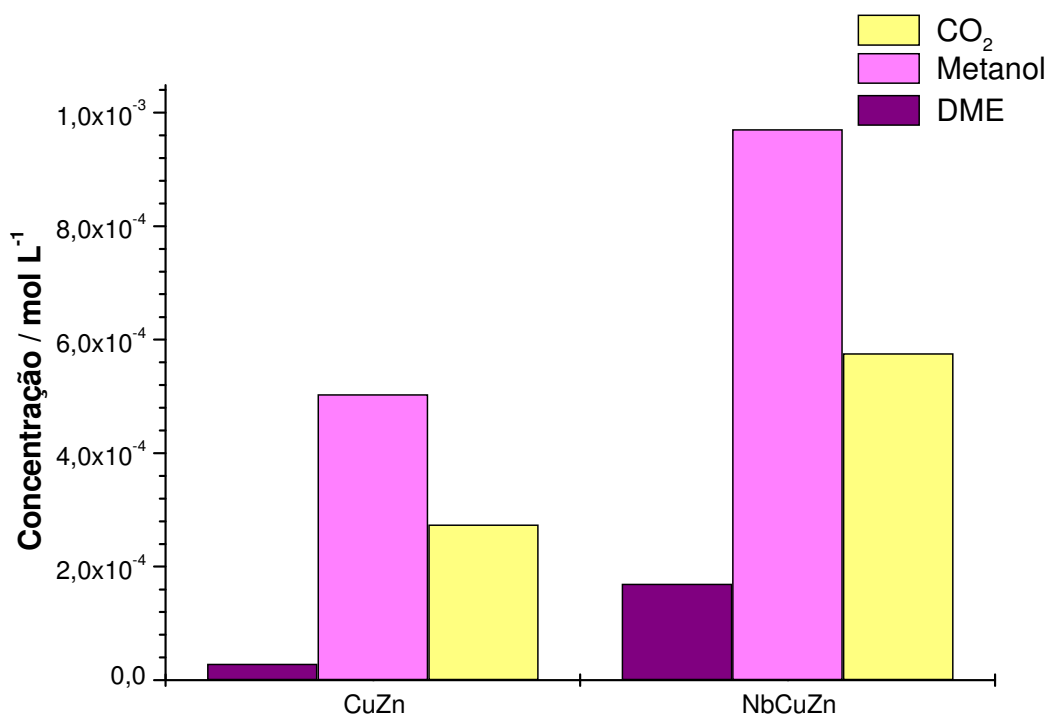


Figura 27: Distribuição dos produtos gasosos formados em concentração molar, após consumo de 10 bar de gás de síntese.

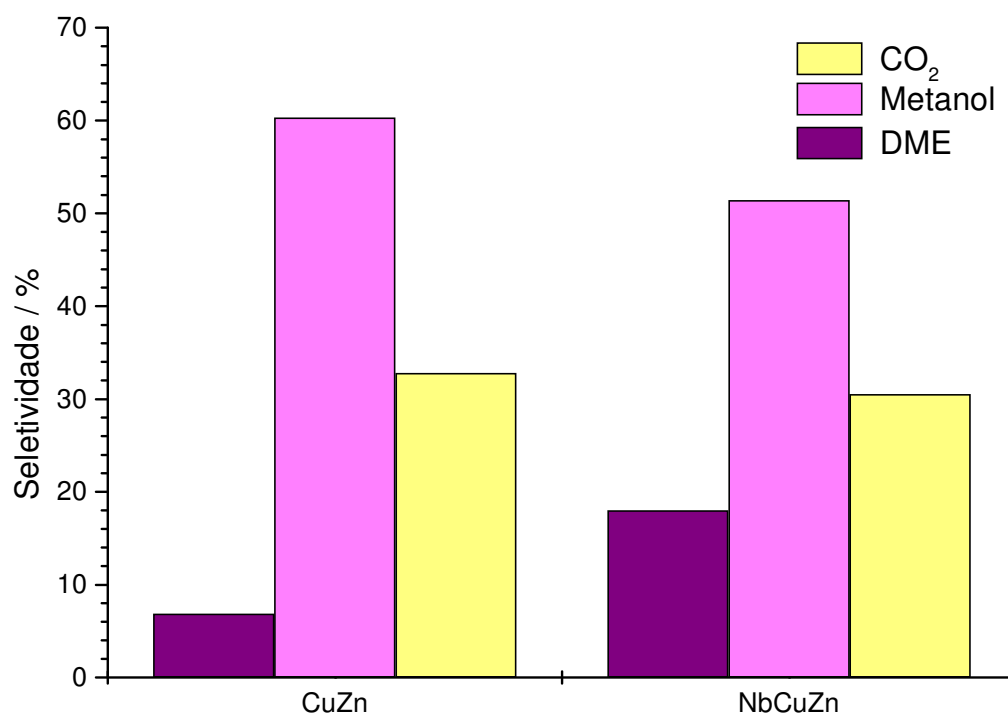


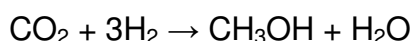
Figura 28: Resultados de seletividade aos produtos de interesse.

Observa-se que o catalisador comercial (CuZnAl) é pouco seletivo a DME. Entretanto, a grande quantidade de CO₂ formado é o que chama atenção. O aumento da seletividade a DME pode ter favorecido a ocorrência da reação de *shift* através da água gerada na desidratação do metanol ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Também é provável que o metanol formado esteja se condensando durante a amostragem, já que o catalisador é conhecido como sendo altamente seletivo para produção de metanol.

Para conclusões mais definitivas, posteriormente estes serão repetidos após redução dos catalisadores a uma temperatura mais elevada, 553 K, e após análise da amostra gasosa com aquecimento do amostrador, para garantir que o metanol não condense no mesmo.

O catalisador comercial e o catalisador impregnado com nióbia foram testados após mistura física com alumina e com a 22,5%*m* Nb₂O₅/Al₂O₃, na proporção mássica de 1:2, ou seja, 2 g de catalisador de síntese de metanol misturados a 4 g de catalisador de desidratação.

Os resultados de consumo de CO com o tempo estão apresentados na Figura 29. Os sistemas CuZn+Al₂O₃ e Nb/CuZn+Al₂O₃ demoram entre 15 e 20 minutos até que o gás na bureta comece a ser consumido, tempo necessário para que o sistema entre em regime. Tal demora pode ser associada à adsorção do CO₂ pelos sítios básicos da alumina, o que não acontece no sistema CuZn+Nb/Al₂O₃. A presença de CO₂ no meio pode ser justificada pela reação de síntese de metanol. Estudos sugerem que esta reação ocorra na verdade entre o CO₂, intermediário da reação, e o H₂ proveniente do gás de síntese (HILMEN *et al.*, 1998), através da reação:



Em trabalhos anteriores (ABDEL-REHIM *et al.*, 2006), foi verificado que a nióbia se deposita preferencialmente sobre os sítios básicos da alumina, reduzindo sua basicidade e, conseqüentemente, a capacidade de adsorção de CO₂. Por isso, a deposição do óxido

de nióbio sobre a alumina favorece a atividade deste catalisador na desidratação, já que este sistema não perdeu atividade com o tempo.

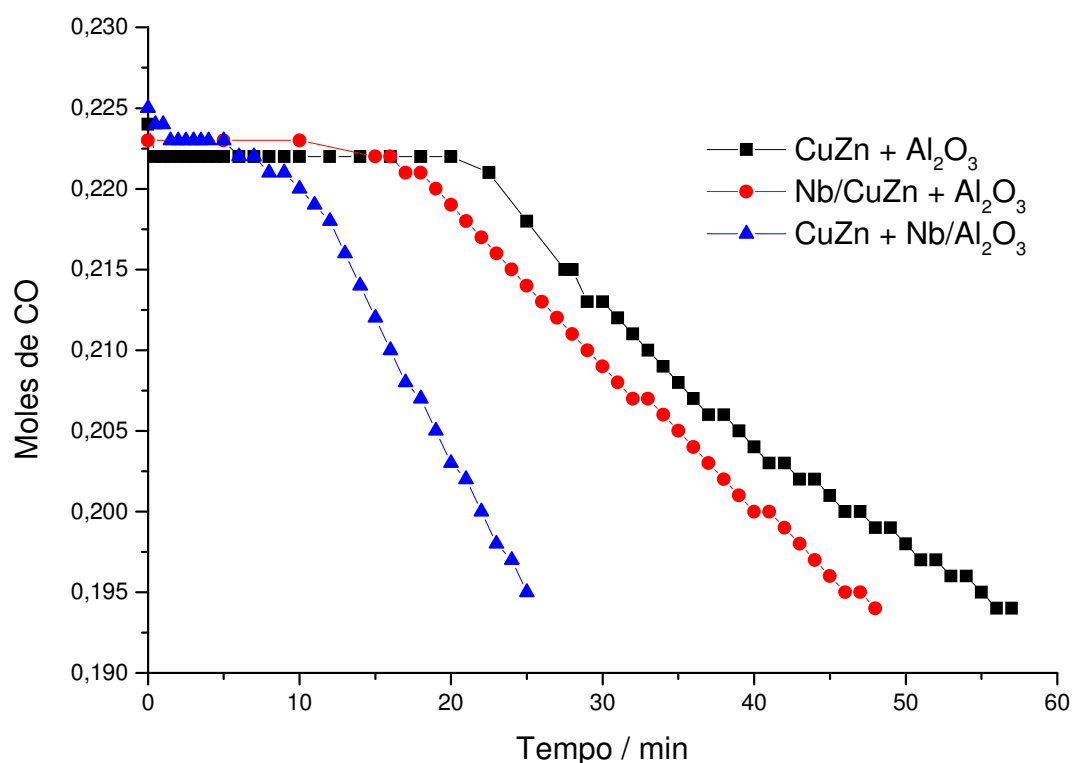


Figura 29: Consumo de gás de síntese com o tempo usando-se 2 g de catalisador de síntese de metanol misturado a 4 g de catalisador de desidratação.

Apesar de ter sido verificado que, após o período de indução, o catalisador NbCuZnAl puro é menos ativo que o CuZnAl puro, quando misturados a alumina os padrões de atividade destes materiais são bastante semelhantes. Este resultado pode indicar que, em presença de alumina, o metanol é convertido em DME e a atividade do catalisador é conseqüentemente mais elevada. Tal elevação de atividade também pode ser justificada pelo favorecimento da reação de *shift* ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$) na presença da água gerada na desidratação do metanol (FARIAS *et al.*, 2003; KIM *et al.*, 2004), que fornece um caminho adicional para a conversão do CO.

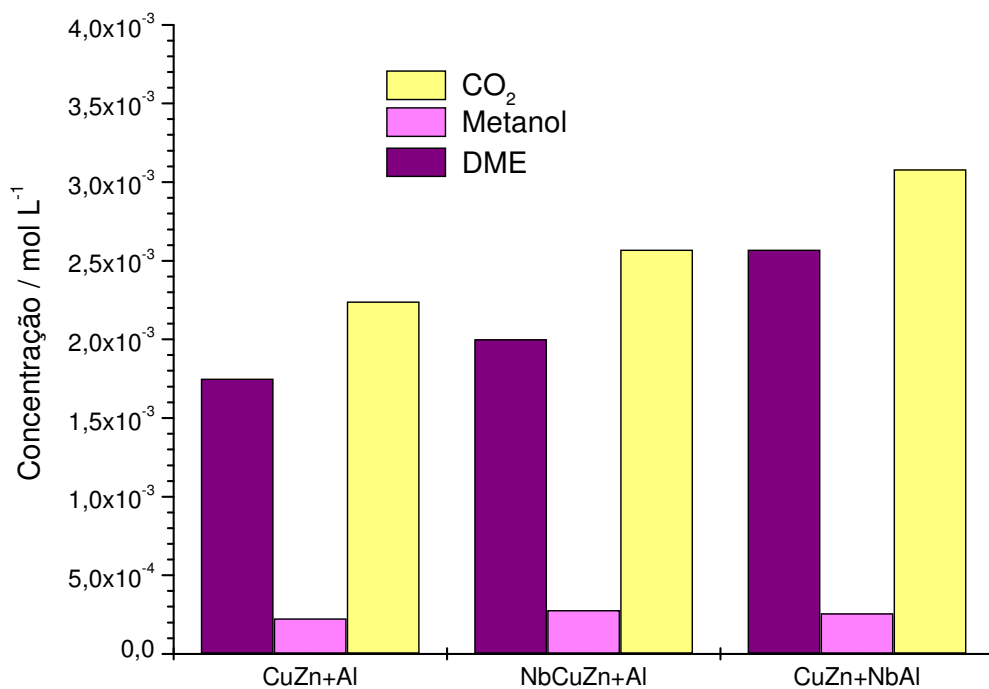


Figura 30: Distribuição dos produtos gasosos formados em concentração molar, após consumo de 10 bar de gás de síntese.

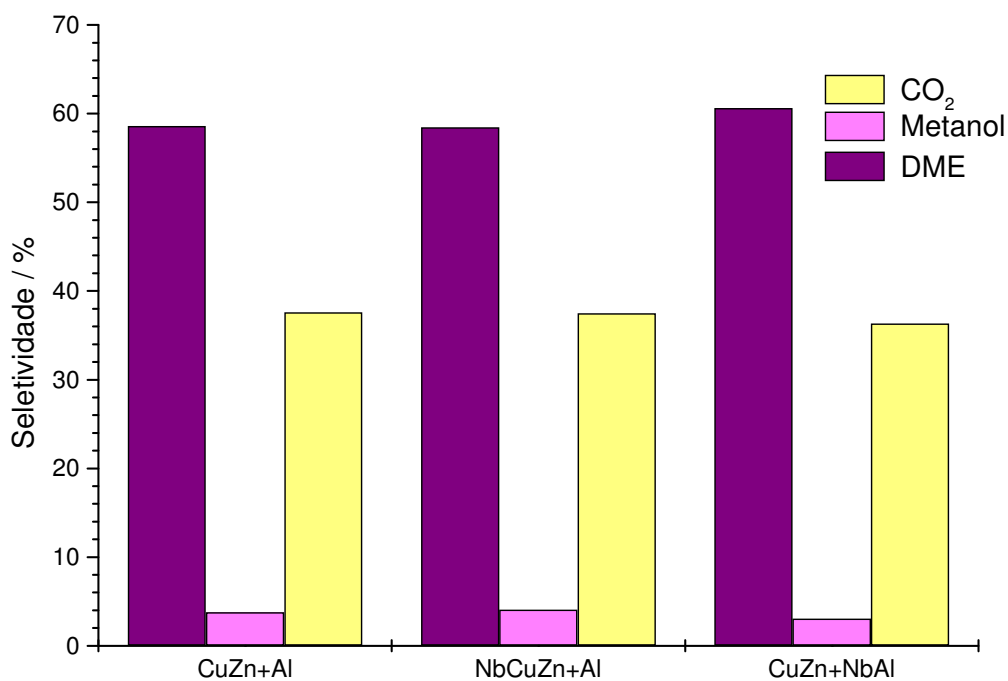


Figura 31: Resultados de seletividade aos produtos de interesse.

É interessante observar que o catalisador modificado com nióbio aumentou a seletividade a DME e diminuiu a seletividade a CO₂. Se estiver ocorrendo a reação de *shift* no meio, apesar da maior presença de água associada ao aumento da concentração de DME esta reação não foi favorecida no catalisador contendo nióbio, devido ao recobrimento do CuZnAl com este metal, o que justifica a menor concentração de CO₂ obtida.

Pelos resultados de distribuição de produtos e seletividade apresentados nas Figuras 30 e 31 verifica-se que realmente quase todo metanol formado é convertido a DME nos três sistemas catalíticos mistos. Os resultados dos sistemas CuZn+Al e NbCuZn+Al são bastante semelhantes no que diz respeito à seletividade ao metanol, mas ocorre um aumento da seletividade ao DME no sistema CuZn+NbAl .

Comparando as concentrações dos produtos formados nestes testes com os formados nos testes com os catalisadores de síntese de metanol puros, verifica-se que as concentrações formadas com os catalisadores puros são muito inferiores às destes últimos testes.

Obviamente, como nos testes com os catalisadores puros espera-se uma seletividade maior a metanol, produto menos volátil dentre estes três avaliados.

CAPÍTULO V - Conclusões

Foi preparado um complexo de nióbio que permite o preparo de catalisadores de nióbia/alumina com teores de nióbio correspondentes a cerca de 80% da monocamada de nióbia sobre alumina, numa única etapa de impregnação e em estado de alta dispersão.

Ao investigar-se o efeito da temperatura de calcinação sobre a dispersão da nióbia em catalisadores contendo 11,1% p/p de nióbia em alumina, por espectroscopia de reflectância difusa (DRS) na região do UV-visível, verificou-se que a dispersão da nióbia aumenta com a temperatura de calcinação.

Conforme esperado, para os catalisadores contendo entre 6 e 20% p/p de nióbia em alumina, a adição de nióbia à alumina causou um decréscimo na atividade para desidratação do metanol e na basicidade, medida por adsorção de CO₂.

Todos os catalisadores preparados mantiveram as mesmas características texturais da alumina original. Não foi possível obter, por difração de raios X, indicação da presença de nióbia cristalina nestas amostras, mesmo para o maior teor de nióbio e temperatura de calcinação na qual a nióbia pura se cristaliza formando uma fase TT. Isto indica alta dispersão das espécies de nióbia depositadas, o que é altamente favorável.

Para os catalisadores contendo 11,1%p/p Nb₂O₅, calcinados a diferentes temperaturas, a atividade catalítica apresentou um discreto máximo na faixa de 673-723K. Para os catalisadores com diferentes teores de nióbio, verificou-se que aqueles que possuíam até 11% de nióbio retornaram os melhores resultados de atividade catalítica, apresentando atividade elevada para produção de DME nas condições testadas.

Mesmo quando se efetuou o teste de desidratação do dimetiléter a alta temperatura, nenhum subproduto além do DME e da água foi observado. A água afetou negativamente os catalisadores óxidos testados, sendo que não foi observado efeito positivo da nióbia em relação à alumina pura, neste aspecto.

A deposição de nióbio sobre o catalisador tradicional de síntese de metanol, CuO-ZnO-Al₂O₃, causa mudanças na natureza deste material, sendo que as espécies de cobre presentes são reduzidas em temperaturas mais elevadas.

A basicidade do catalisador comercial é levemente diminuída ao se depositar nióbio, comportamento semelhante ao observado na deposição de nióbio sobre alumina.

Um sistema de amostragem da fase gasosa seguido de análise cromatográfica se mostrou possível para realização das medidas de seletividade, mas é necessário realizar-se as amostragens com amostrador aquecido para garantir que todo metanol formado está em fase gasosa.

Ao se misturar alumina pura com o catalisador comercial CuO-ZnO-Al₂O₃ puro ou modificado com nióbio, aumenta-se significativamente a seletividade a DME.

O sistema formado pelo CuO-ZnO-Al₂O₃ puro e a 22,5%*m* Nb₂O₅/Al₂O₃ apresentou a maior atividade e um aumento da seletividade ao DME dentre os sistemas testados.

Referências bibliográficas

ABDEL-REHIM, M. A., DOS SANTOS, A. C. B., CAMORIM, V. L. L., FARO JR, A. C.. Appl. Catal. A 305 (2006) 211.

AFFEEFY, H.Y.; LIEBMAN, J.F.; STEIN, S.E.; "Neutral Thermochemical Data" in **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69**, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).

AUGUSTO, Carla Cristina dos Santos, *Tolerância a Enxofre e Nitrogênio de catalisadores de Pt e Pd suportados em Zeólita Y*, Dissertação (Mestrado em Físico-Química), Programa de Pós-graduação em Físico-Química do Instituto de Química da UFRJ. Rio de Janeiro: UFRJ, 2000.

BAYOT, D.; TINNANT, B.; DEVILLES, M.; Catalysis Today 78 (2003) 439.

FARIAS, A. M. D., ESTEVES, A. M. L., FRAGA, M. A., APPEL, L. G., Síntese de DME sobre alumina modificada com boro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 12., 2003, Angra dos Reis, RJ/BRASIL. *Anais*. B007.

FIGUEIREDO, J.L.; RAMÔA RIBEIRO, F.; **Catálise Heterogênea** – Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FU, Y., HONG, T., CHEN, J., AUROUX, A., SHEN, J., Therm. Acta 434 (2005) 22.

GE, Q., HUANG, Y., QIU, F., LI, S., Appl. Catal. A, 167 (1998) 23.

HILMEN, A-M.; Xu, M.; GINES, M.J.L.; IGLESIA, E.; Appl. Catal. A 169 (1998) 355-372.

KIM, J.-H., PARK, M.J., KIM, S.J., JOO, O.-S., JUNG, K.-D., A. Appl. Catal. A 264 (2004) 37.

KNIEP, B. L.; GIRGSDIES, F. ; RESSLER, T.; J. Catal, 236 (2005) 34-44.

Manual de Caracterização de Catalisadores, Instituto Brasileiro de Petróleo – IBP (1991).

MENDES, F. M. T., PEREZ, C. A., SOARES, R. R., NORONHA, F. B., SCHMAL, M., Catal. Today, 78 (2003) 449.

NOWAK, I., ZIOLEK, M., Chem. Rev. 99 (1999) 3603.

OGAWA, T., INOUE, N., SHIKADA, T., OHNO, Y., J. Nat. Gas Chem., 12 (2003) 219.

OKASAKI, S., WADA, N., Catalysis Today 16 (1993) 349.

OLIVEIRA, T., Boletim Infopetro, outubro/2003

PASSONI, L. C., SIDDIQUI, M.R.H., STEINER, A., KOZHEVNIKOV, I. V., J. Mol. Catal. A 153 (2000) 103.

SCHAFER, H., GRUHEN, R., SCHULTE, F., Angew. Chem. 78 (1966) 28.

SHIKALGAR, A. G., PAWAR, S. H., Phil. Mag. B, 40 (1979) 139.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.; **Introdução à termodinâmica da Engenharia Química** – Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996.

TAKEGUCHI, T., YANAGISAWA, K.-L., INUI, T., INOUE, M. Appl. Catal. A 192 (2000) 201.

TAN, Y.; XIE, H.; CUI, H.; HAN, Y.; ZHONG, B.; Catal. Today, 104 (2005) 25-29.

TURCO, M.; BAGNASCO, G.; MARMOTTINI, F.; MONTANARI, T.; RAMIS, G.; BUSCA, G.; J. Catal, 228 (2004) 43.

VISHWANATAN, V. JUN, K.-W., KIM, J.-W., ROH, H.-S., Appl. Catal. A 276 (2004) 251.

WEBB, P.A; ORR, C.; **Analytical Methods in Fine Particle Technology – USA:** Micromeritics Instrument Corp., 1997.

WEGRZYN, J. E., MAHAJAN, D., GUREVICH, M., Catal. Today, 50 (1999) 97.

XU, M., LUNSFORD, J. H., GOODMAN, D.W., BATTACHARYYA, A. Appl. Catal. A 149 (1997) 289.

ZHANG, X.-R. WANG, L.-C.; YAO, C.-Z.; DAI, W.-L.; HE, H.-Y.; FAN, K.-N., Cat. Lett., 102 (2005) 183-190.

ANEXO 1

Testes preliminares

Este anexo visa apresentar os ensaios preliminares realizados na etapa de implantação do teste catalítico. Serão descritos os procedimentos empregados para o ajuste das condições operacionais da unidade.

A. Determinação do volume do reator e da bureta de gás

O reator em batelada da Parr é fornecido com um volume nominal, que não leva em consideração os tubos e válvulas conectados a este. Faz-se necessário conhecer o volume nominal do reator para que se conheça o volume real onde ocorre a reação. Neste caso, o volume real é aquele que compreende o corpo do reator e as tubulações isoladas pelas válvulas V1, V2 e V3 (Figura 5).

A determinação foi realizada por meio da medida do volume de gás contido no reator, usando-se um Medidor de Gás Úmido (MGU). Nesta medida, a válvula V3 era acoplada ao MGU, que era conectado a exaustão.

O procedimento experimental consistia das seguintes etapas:

- a) Pressurização do reator, com hidrogênio, sob mesma até um valor arbitrário de pressão, medido com o manômetro 4 (Figura 5), pressão P1.
- b) Despressurização do reator até uma determinada pressão desejada, P2, abrindo-se a válvula V3 conectada ao MGU.
- c) Medida do volume deslocado no MGU, que equivale ao volume de hidrogênio que escoou para que a pressão do reator diminuísse de P1 para P2.
- d) Cálculo do número de mols de H₂ equivalente ao volume deslocado.

O volume real do reator era então calculado a partir da seguinte expressão:

$$V_{\text{reator}} = \frac{n_{H_2}}{\Delta P_{\text{reator}}} Z R T_{\text{reator}}$$

onde n_{H_2} é o número de mols de hidrogênio deslocados para uma queda de pressão no reator igual a ΔP_{reator} , Z é o fator de compressibilidade do H_2 nas condições estudadas; R é a constante dos gases, $0,082 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e T_{reator} é a temperatura do reator, em torno de 298 K.

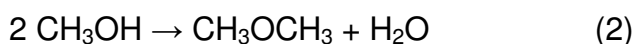
Após quatro repetições, o volume médio real do reator foi de 0,584 L. O volume da bureta de gás foi obtido após mesmo procedimento, sendo igual a 0,213 L.

B. Testes de condensação de produtos

A medida quantitativa dos produtos da reação pode ser feita por meio de análise das fases gasosa e líquida do meio reacional, neste sistema em batelada. Um problema associado à análise da fase líquida é que a amostragem deve ser feita com o sistema na temperatura e pressão de teste, para não alterar a composição em equilíbrio no meio. No entanto, ao se coletar a amostra o sistema é despressurizado automaticamente e o equilíbrio se desloca.

A maneira mais confiável de analisar os produtos é garantir que eles estão em fase gasosa e coletar uma amostra da fase gasosa, principalmente os produtos contendo carbono, pois medidas da água formada tem menor relevância.

Para estas medidas, colocou-se dentro do reator o volume de solvente desejado, 0,150 L de n-hexadecano, e quantidades de metanol e água equivalentes ao máximo formado caso todo gás de síntese se transformasse em metanol, reação (1), ou água e DME, reação (2).



Considerando que a coleta dos produtos é realizada sempre após uma conversão de cerca de 10 bar do gás de síntese da bureta e, conhecendo-se o volume da bureta, estimou-se o máximo de metanol e de água que poderiam formadas. A quantidade máxima de DME formada nestas condições, está na forma de gás e, portanto, não entram nestas estimativas.

Após colocar quantidades desejadas de água e metanol misturados ao n-hexadecano, o reator era fechado e purgado com hidrogênio. O sistema era aquecido até 553 K com pequena pressão de hidrogênio e depois pressurizado até 50 bar, sempre com hidrogênio. O amostrador, contendo cerca de 1 bar de nitrogênio para padronização interna, era acoplado ao sistema pela válvula V3,. Quando o reator já estivesse em equilíbrio térmico e de pressão, as válvulas V3 e V5 eram abertas e, por diferença de pressão, o gás do reator escoava para dentro do amostrador. Após completa queda de pressão do reator as válvulas V3 e V5 eram novamente fechadas e o amostrador era retirado para análise por GC/MS (do inglês, *gas chromatography with mass spectrometry*, cromatografia gasosa com espectrometria de massas).

O amostrador 5 com a válvula V5 era acoplado ao cromatógrafo e as medidas realizadas indicaram que todo metanol colocado no reator juntamente com a água estava na fase gasosa, na forma de vapor.

As medidas com a água não foram muito conclusivas, pois, aparentemente, parte da água fica ou na fase líquida ou aderida às paredes do amostrador e tubulações. No entanto, a quantificação da água não é muito relevante no estudo da seletividade dos catalisadores.

ANEXO 2

Testes catalíticos para ajuste das condições de reação

Os testes catalíticos preliminares, para ajuste das condições de reação, foram realizados com o catalisador comercial puro, utilizado industrialmente para síntese de metanol a partir de gás de síntese. A massa de catalisadores utilizados é um parâmetro a ser determinado. O objetivo é que a reação seja suficientemente lenta para que a cinética da reação pudesse ser acompanhada sem que a o consumo fosse muito rápido. Também não se deseja que a reação seja muito lenta, pois a aquisição dos dados é feita manualmente.

Portanto, variou-se a massa do catalisador comercial de síntese de metanol e analisou-se a conversão com o tempo.

No primeiro teste catalítico utilizou-se massa de 0,1 g do catalisador, mas a atividade foi insignificante, mesmo após três horas de reação.

Em seguida, os testes foram feitos com um e dois gramas do catalisador, após redução *in situ* com cerca de 200 mL min⁻¹ de hidrogênio puro sob 50 bar, por uma noite (16h) a 533 K. Após a redução, o reator era despressurizado, purgado com gás de síntese e depois pressurizado com este gás. O tempo zero era contado, quando a bureta de armazenamento do gás era aberta. Os resultados de consumo de gás de síntese com um e dois gramas do catalisador comercial estão apresentados na Figura A-2.1.

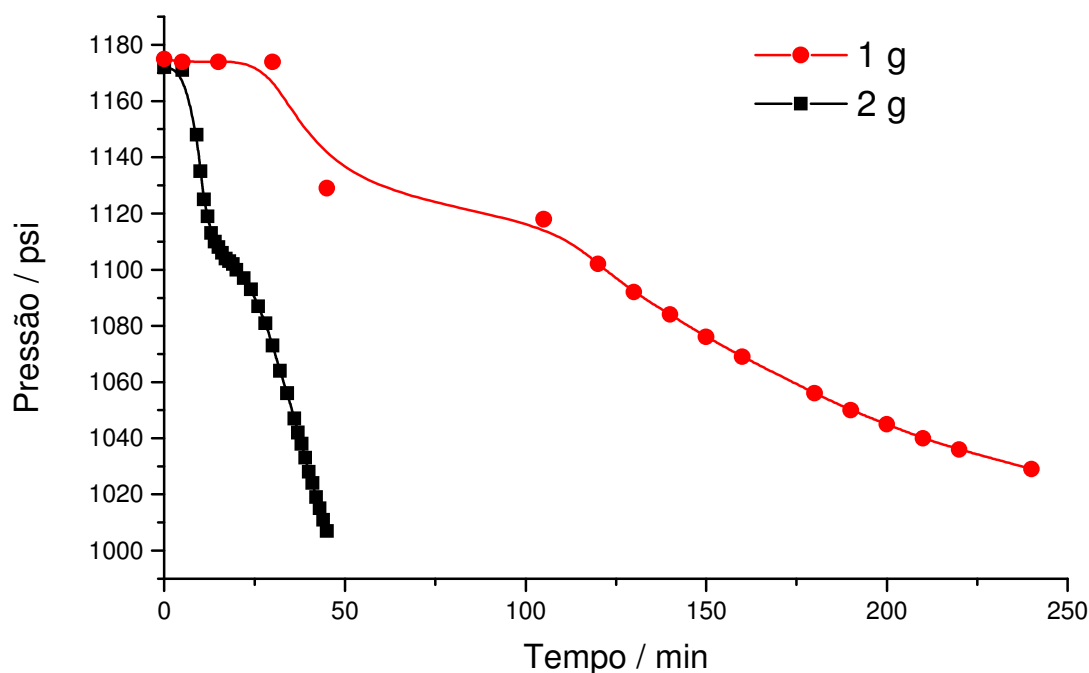


Figura A-2. 1: Consumo de gás de síntese com o tempo utilizando-se 1 e 2 g do catalisador comercial (CuZnAl).

A primeira observação importante está relacionada com o início da reação. Quando o gás de síntese é admitido para pressurização do reator, a temperatura cai cerca de 5 K, e a pressão no reator também cai. No entanto, a válvula da bureta que compensa o gás consumido no reator para que a pressão fique constante, não responde imediatamente a esta queda tão rápida e a pressão no reator flutua bastante no início da reação. Tentamos compensar esta variação manualmente, mas esta estratégia se mostrou falha, pois não é possível ajustar-se manualmente a pressão para que fique igual em todos os experimentos. Sendo assim, na realidade, os dois experimentos não foram realizados exatamente sob a mesma pressão.

Outras importantes conclusões foram tiradas. Primeiro, a reação com apenas um grama de catalisador se processa muito lentamente, ficando difícil realizar-se o teste, coleta e análise de amostra gasosa no mesmo dia. Por isso, optou-se por realizar os testes sempre com dois gramas do catalisador de síntese de metanol.

Segundo, a válvula deve ficar ajustada para manter a pressão no reator em torno de 50 bar, e não deve ser mais alterada. Desta forma os testes serão realizados sempre nas mesmas condições.

Terceiro, existe um tempo de ajuste inicial das condições de reação. Portanto é necessário esperar este tempo para que o sistema entre em equilíbrio de temperatura e pressão. Observou-se que, tipicamente o sistema ficava estável em torno de 10 minutos, como pôde-se observar nos testes realizados.

ANEXO 3**Determinação do número de moles de CO consumidos**

Este anexo destina-se a apresentar as equações e o esboço da planilha de cálculo utilizada para obtenção dos volumes de vapor através da equação de Soave-Redlich-Kwong e, conseqüentemente, o número de moles de CO consumidos ao longo da reação estudada.

A equação generalizada para cálculo de equilíbrio líquido-vapor é:

$$Z_i = \frac{P\bar{V}_i}{RT} = \frac{\bar{V}_i}{\bar{V}_i - b_i} - \frac{a_i(T)\bar{V}_i}{RT(\bar{V}_i + \epsilon b_i)(\bar{V}_i + \sigma b_i)} \quad (\text{Equação A-3. 1})$$

Para a equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK), temos que $\sigma = 1$ e $\epsilon = 0$.

Portanto:

$$P = \frac{RT}{\bar{V}_i - b_i} - \frac{a_i}{\bar{V}_i(\bar{V}_i + b_i)} \quad (\text{Equação A-3. 2})$$

Os parâmetros a_i e b_i são definidos como:

$$a_i(T) = \frac{\Omega_a \alpha(T r_i; \omega_i) R^2 T c_i^2}{P c_i} \quad (\text{Equação A-3. 3})$$

$$b_i = \frac{\Omega_b R T c_i}{P c_i} \quad (\text{Equação A-3. 4})$$

onde

$$\alpha(T r_i; \omega_i) = \left[1 + \left(0,480 + 1,574\omega_i - 0,176\omega_i^2 \right) \left(1 - T r_i^{1/2} \right) \right]^2 \quad (\text{Equação A-3. 5})$$

Nestas três últimas equações, $T c_i$ e $P c_i$ são a temperatura e a pressão crítica dos gases, respectivamente; $T r_i$ é a temperatura reduzida dos gases. Ω_a e Ω_b são constantes específicas de equações de equilíbrio líquido-vapor. Para a equação SRK, $\Omega_a = 0,42748$ e $\Omega_b = 0,08664$.

O volume molar dos gases na bureta foi obtido através de procedimento iterativo utilizando-se a equação SRK (Equação A-2.2). Multiplicando esta equação por $\frac{\bar{V}_i - b_i}{P}$ e reorganizando-a, temos que:

$$\bar{V}_i = \frac{RT}{P} - \frac{a_i(\bar{V}_i - b_i)}{P\bar{V}_i(\bar{V}_i + b_i)} + b_i \quad (\text{Equação A-3. 6})$$

A equação para o procedimento iterativo torna-se então:

$$\bar{V}_{i,k+1} = \frac{RT}{P} - \frac{a_i(\bar{V}_{i,k} - b_i)}{P\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i)} + b_i \quad (\text{Equação A-3. 7})$$

onde $\bar{V}_{i,k+1}$ e $\bar{V}_{i,k}$ são os volumes molares da substância i na iteração $k+1$ e na iteração k respectivamente.

Para confirmação da convergência e dos resultados obtidos, utilizou-se o método de Newton-Raphson, cuja equação é do tipo $x_{k+1} = x_k - \frac{y_k}{y'_k}$. Ou seja:

$$\bar{V}_{i,k+1} = \bar{V}_{i,k} - \frac{f(\bar{V}_{i,k})}{f'(\bar{V}_{i,k})} \quad (\text{Equação A-3. 8})$$

Podemos escrever a função $f(\bar{V}_{i,k})$ a partir da equação SRK como:

$$f(\bar{V}_{i,k}) = \frac{RT}{P} - \frac{a_i(\bar{V}_i - b_i)}{P\bar{V}_i(\bar{V}_i + b_i)} + b_i - \bar{V}_i = 0 \quad (\text{Equação A-3. 9})$$

A sua derivada $f'(\bar{V}_{i,k})$ será então:

$$f'(\bar{V}_{i,k}) = \frac{a_i(\bar{V}_i - b_i)(2P\bar{V}_i + Pb_i) - a_iP\bar{V}_i(\bar{V}_i + b_i)}{(P\bar{V}_i(\bar{V}_i + b_i))^2} - 1 = 0 \quad (\text{Equação A-3. 10})$$

A equação para o procedimento iterativo torna-se então:

$$\bar{V}_{i,k+1} = \bar{V}_{i,k} - \frac{\frac{RT}{P} - \frac{a_i(\bar{V}_{i,k} - b_i)}{P\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i)} + b_i - \bar{V}_{i,k}}{a_i(\bar{V}_{i,k} - b_i)(2P\bar{V}_{i,k} + Pb_i) - a_iP\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i) - 1} \frac{1}{(P\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i))^2}$$

$$\bar{V}_{i,k+1} = \bar{V}_{i,k} - \frac{\left(\frac{RT}{P} - \frac{a_i(\bar{V}_{i,k} - b_i)}{P\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i)} + b_i - \bar{V}_{i,k}\right)(P\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i))^2}{a_i(2P\bar{V}_{i,k}^2 - b_i2P\bar{V}_{i,k} + Pb_i\bar{V}_{i,k} - Pb_i^2) - a_iP\bar{V}_{i,k}^2 - a_iP\bar{V}_{i,k}b_i - (P\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i))^2}$$

$$\bar{V}_{i,k+1} = \bar{V}_{i,k} - \frac{\left(\frac{RT}{P} - \frac{a_i(\bar{V}_{i,k} - b_i)}{P\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i)} + b_i - \bar{V}_{i,k}\right)(P\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i))^2}{a_iP\bar{V}_{i,k}^2 - 2a_ib_iP\bar{V}_{i,k} - a_ib_i^2P - (P\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i))^2}$$

(Equação A-3. 11)

Em ambas as equações do problema iterativo, um bom chute inicial se dá com a equação dos gases ideais:

$$\bar{V}_o = \frac{RT}{P} \quad \text{(Equação A-3. 12)}$$

Definido o volume molar de cada substância, utilizou-se a equação de Amagat para obter a curva de consumo de moles de CO contra tempo. Esta equação diz que o volume molar total ocupado pelos gases do sistema (\bar{V}_{tot}) é a soma do volume molar de cada substância (no caso, CO e H₂) presente neste. Ou seja:

$$\bar{V}_{tot} = \bar{V}_{CO} + \bar{V}_{H_2} \quad \text{(Equação A-3. 13)}$$

Então:

$$n_{tot}\bar{V}_{tot} = V_b = \bar{V}_{CO} n_{CO} + \bar{V}_{H_2} n_{H_2} \quad \text{(Equação A-3. 14)}$$

Como na alimentação $n_{H_2} = 2n_{CO}$, temos que:

$$V_b = \bar{V}_{CO} n_{CO} + 2\bar{V}_{H_2} n_{CO}$$

$$V_b = (\bar{V}_{CO} + 2\bar{V}_{H_2}) n_{CO}$$

$$n_{CO} = \frac{V_b}{(\bar{V}_{CO} + 2 \bar{V}_{H_2})} \quad \text{(Equação A-3. 15)}$$

Os dados correspondentes ao CO e ao H₂ foram inseridos em uma planilha, cuja representação está na Figura A-3.1.

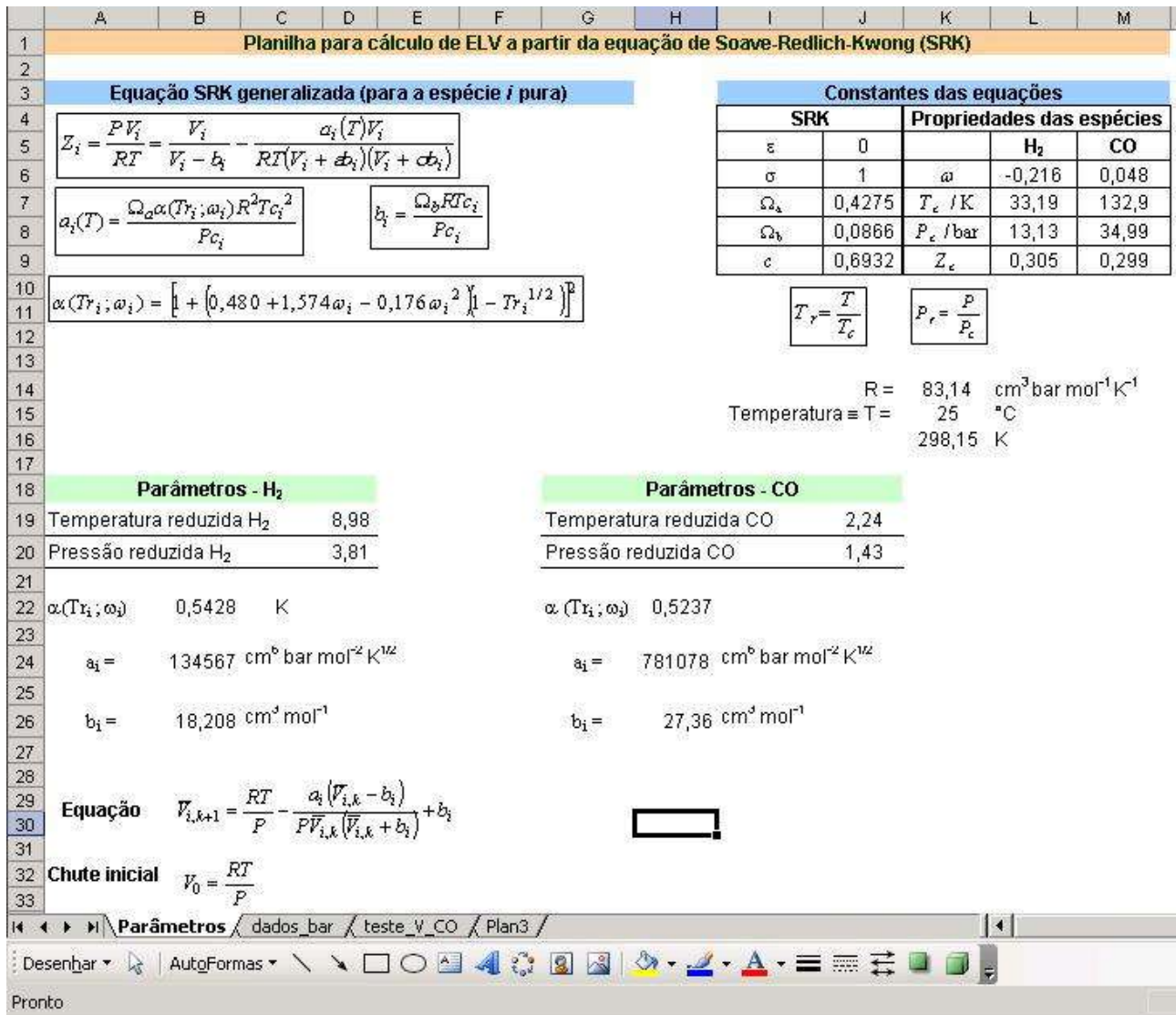


Figura A-3. 1: Planilha Excel para cálculos de equilíbrio líquido-vapor.

Com estes dados, e os resultados de queda de pressão na bureta para cada teste, podia-se então calcular o número de moles de CO ou H₂ utilizando-se as iterações e a equação deduzida a partir da equação de Amagat. Para a Equação A-3.7, os resultados foram alcançados utilizando-se doze iterações, enquanto que para a Equação A-3.11 os

resultados foram obtidos com apenas quatro iterações. Em ambos os casos, utilizou-se convergência até a oitava casa decimal. Exemplos das planilhas utilizadas estão desde a Figura A-3.2 até a Figura A-3.5.

E14 $f_x = (\$H\$1*\$H\$3/\$C14) - ((\$B\$7*(D14-\$B\$9))/(\$C14*D14*(D14+\$B\$9))) + \$B\9										
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
1	Parâmetros - CO						R =	83,14	cm ³ bar mol ⁻¹ K ⁻¹	
2	Temperatura reduzida CO		2,24342		Temperatura = T =		25	°C		
3	Pressão reduzida CO		1,43				298,15	K		
4										
5	a (Tri , wi)	0,523663515	K							
6										
7	ai =	781077,5885	cm ⁶ bar mol ⁻² K ^{1/2}							
8										
9	bi =	27,35958479	cm ³ mol ⁻¹							
10										
11										
12										
13		CuZnAl		Vo = RT/P						
	Tempo (min)	Pressão (psi)	Pressão (bar)	V0	V1	V2	V3	V4	V5	V6
14	0	1166	80,4	308,33626724	309,32199496	309,39105175	309,39587643	309,39621344	309,39623699	309,39623863
15	0,5	1161	80,0	309,66415814	310,62964892	310,69711761	310,70181977	310,70214743	310,70217026	310,70217185
16	1	1158	79,8	310,46639689	311,41973872	311,48625707	311,49088613	311,49120820	311,49123061	311,49123217
17	1,5	1156	79,7	311,00353599	311,94877568	312,01466153	312,01924202	312,01956040	312,01958253	312,01958407
18	2	1154	79,6	311,54253692	312,47967220	312,54492641	312,54945846	312,54977317	312,54979502	312,54979654
19	2,5	1152	79,4	312,08340938	313,01243799	313,07706141	313,08154516	313,08185620	313,08187778	313,08187928
20	3	1150	79,3	312,62616313	313,54708281	313,61107629	313,61551189	313,61581928	313,61584058	313,61584206
21	3,5	1149	79,2	312,89824857	313,81511292	313,87879176	313,88320333	313,88350890	313,88353007	313,88353153
22	4	1147	79,1	313,44384272	314,35259473	314,41564493	314,42000855	314,42031050	314,42033139	314,42033284
23	4,5	1146	79,0	313,71735393	314,62204891	314,68478512	314,68912482	314,68942496	314,68944572	314,68944715
24	5	1144	78,9	314,26581084	315,16239007	315,22449896	315,22879090	315,22908744	315,22910793	315,22910935
25	6	1142	78,7	314,81618879	315,70465000	315,76613243	315,77037677	315,77066972	315,77068994	315,77069134
26	7	1140	78,6	315,36849790	316,24883880	316,30969566	316,31389253	316,31418191	316,31420187	316,31420324
27	8	1138	78,5	315,92274833	316,79496666	316,85519883	316,85934838	316,85963420	316,85965389	316,85965525
28	9	1136	78,3	316,47895035	317,34304383	317,40265220	317,40675456	317,40703684	317,40705627	317,40705760
29	10	1134	78,2	317,03711429	317,89308064	317,95206610	317,95612141	317,95640017	317,95641933	317,95642065
30	12	1132	78,0	317,59725053	318,44508748	318,50345093	318,50745933	318,50773458	318,50775348	318,50775478
31	14	1129	77,8	318,44117591	319,27681447	319,33424660	319,33818490	319,33845492	319,33847343	319,33847470
32	16	1126	77,6	319,28959823	320,11303328	320,16953611	320,17340463	320,17366946	320,17368758	320,17368883
33	18	1123	77,4	320,14255352	320,95377993	321,00935552	321,01315459	321,01341425	321,01343199	321,01343321
34	20	1120	77,2	321,00007822	321,79909084	321,85374127	321,85747120	321,85772573	321,85774310	321,85774428
35	25	1113	76,7	323,01894663	323,78944044	323,84194026	323,84551011	323,84575282	323,84577693	323,84577704

Figura A-3. 2: Planilha Excel utilizada para a obtenção do volume molar de CO a partir da Equação A-3.7.

E14										
fx =(\$H\$1*\$H\$3/\$C14)-((\$B\$7*(D14-\$B\$9))/(\$C14*D14*(D14+\$B\$9)))+\$B\$9										
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
Parâmetros - H2							R =	83,14	cm³ bar mol⁻¹ K⁻¹	
Temperatura reduzida H2		8,98			Temperatura = T =		25	°C		
Pressão reduzida H2		3,81					298,15	K		
a (Tri ; wi)	0,54281785	K								
ai =	134567,363	cm6 bar mol-2 K1/2								
bi =	18,2083667	cm3 mol-1								
CuZnAl			Vo = RT/P							
Tempo (min)	Pressão (psi)	Pressão (bar)	V0	V1	V2	V3	V4	V5	V6	
0	1166	80,4	308,33627	321,72136	321,89918	321,90146	321,90149	321,90149	321,90149	
0,5	1161	80,0	309,66416	323,04680	323,22405	323,22631	323,22634	323,22634	323,22634	
1	1158	79,8	310,46640	323,84757	324,02447	324,02672	324,02675	324,02675	324,02675	
1,5	1156	79,7	311,00354	324,38372	324,56039	324,56264	324,56267	324,56267	324,56267	
2	1154	79,6	311,54254	324,92174	325,09818	325,10042	325,10045	325,10045	325,10045	
2,5	1152	79,4	312,08341	325,46163	325,63784	325,64007	325,64010	325,64010	325,64010	
3	1150	79,3	312,62616	326,00341	326,17938	326,18161	326,18163	326,18164	326,18164	
3,5	1149	79,2	312,89825	326,27500	326,45085	326,45308	326,45311	326,45311	326,45311	
4	1147	79,1	313,44384	326,81961	326,99523	326,99746	326,99748	326,99748	326,99748	
4,5	1146	79,0	313,71735	327,09263	327,26814	327,27036	327,27038	327,27038	327,27038	
5	1144	78,9	314,26581	327,64011	327,81538	327,81759	327,81762	327,81762	327,81762	
6	1142	78,7	314,81619	328,18950	328,36454	328,36675	328,36678	328,36678	328,36678	
7	1140	78,6	315,36850	328,74083	328,91563	328,91783	328,91786	328,91786	328,91786	
8	1138	78,5	315,92275	329,29410	329,46867	329,47086	329,47089	329,47089	329,47089	
9	1136	78,3	316,47895	329,84931	330,02365	330,02584	330,02587	330,02587	330,02587	
10	1134	78,2	317,03711	330,40650	330,58060	330,58278	330,58281	330,58281	330,58281	
12	1132	78,0	317,59725	330,96565	331,13952	331,14169	331,14172	331,14172	331,14172	
14	1129	77,8	318,44118	331,80810	331,98161	331,98378	331,98381	331,98381	331,98381	
16	1126	77,6	319,28960	332,65504	332,82821	332,83037	332,83040	332,83040	332,83040	
18	1123	77,4	320,14255	333,50652	333,67933	333,68149	333,68151	333,68151	333,68151	
20	1120	77,2	321,00008	334,36257	334,53502	334,53717	334,53720	334,53720	334,53720	
25	1113	76,7	323,01895	336,37799	336,54962	336,55174	336,55177	336,55177	336,55177	

Figura A-3. 3: Planilha Excel utilizada para a obtenção do volume molar de H₂ a partir da Equação A-3.7

I14 f _g =D14-H14												
A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	
Parâmetros - CO								R =	83,14	cm ³ bar mol ⁻¹ K ⁻¹		
Temperatura reduzida CO			2,24342	Temperatura = T =				25	°C			
Pressão reduzida CO			1,43					298,15	K			
Cálculos utilizando Newton-Raphson												
a (Tri ; wi)			0,523663515 K									
ai =			781077,5885 cm6 bar mol-2 K1/2									
bi =			27,35958479 cm3 mol-1									
				$\bar{V}_{i,k+1} = \bar{V}_{i,k} - \frac{\left(\frac{RT}{P} - \frac{a_i(\bar{V}_{i,k} - b_i)}{P\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i)} + b_i - \bar{V}_{i,k} \right) (P\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i))^2}{a_i P \bar{V}_{i,k}^2 - 2 a_i b_i P \bar{V}_{i,k} - a_i b_i^2 P - (P\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i))^2}$								
CuZnAl			Vo = RT/P									
Tempo (min)	Pressão (psi)	Pressão (bar)	V0	termo1	termo2	denominador	quociente	V1	termo1	termo2	denominador	
14	0	1166	80,4	308,33627	0,98573	7,E+13	-6,E+13	-1,06019	309,39645836	-0,00020	7,E+13	-7,E+13
15	0,5	1161	80,0	309,66416	0,96549	7,E+13	-6,E+13	-1,03822	310,70238136	-0,00019	7,E+13	-7,E+13
16	1	1158	79,8	310,46640	0,95334	7,E+13	-7,E+13	-1,02504	311,49143569	-0,00019	7,E+13	-7,E+13
17	1,5	1156	79,7	311,00354	0,94524	7,E+13	-7,E+13	-1,01625	312,01978364	-0,00019	7,E+13	-7,E+13
18	2	1154	79,6	311,54254	0,93714	7,E+13	-7,E+13	-1,00746	312,54999221	-0,00018	7,E+13	-7,E+13
19	2,5	1152	79,4	312,08341	0,92903	7,E+13	-7,E+13	-0,99866	313,08207110	-0,00018	7,E+13	-7,E+13
20	3	1150	79,3	312,62616	0,92092	7,E+13	-7,E+13	-0,98987	313,61603008	-0,00017	7,E+13	-7,E+13
21	3,5	1149	79,2	312,89825	0,91686	7,E+13	-7,E+13	-0,98547	313,88371767	-0,00017	7,E+13	-7,E+13
22	4	1147	79,1	313,44384	0,90875	7,E+13	-7,E+13	-0,97667	314,42051524	-0,00017	7,E+13	-7,E+13
23	4,5	1146	79,0	313,71735	0,90469	7,E+13	-7,E+13	-0,97227	314,68962770	-0,00017	7,E+13	-7,E+13
24	5	1144	78,9	314,26581	0,89658	7,E+13	-7,E+13	-0,96348	315,22928622	-0,00016	7,E+13	-7,E+13
25	6	1142	78,7	314,81619	0,88846	7,E+13	-7,E+13	-0,95468	315,77086458	-0,00016	7,E+13	-7,E+13
26	7	1140	78,6	315,36850	0,88034	7,E+13	-7,E+13	-0,94588	316,31437290	-0,00016	7,E+13	-7,E+13
27	8	1138	78,5	315,92275	0,87222	7,E+13	-7,E+13	-0,93707	316,85982137	-0,00015	7,E+13	-7,E+13
28	9	1136	78,3	316,47895	0,86409	7,E+13	-7,E+13	-0,92827	317,40722023	-0,00015	7,E+13	-7,E+13
29	10	1134	78,2	317,03711	0,85597	7,E+13	-7,E+13	-0,91947	317,95657982	-0,00015	7,E+13	-7,E+13
30	12	1132	78,0	317,59725	0,84784	7,E+13	-7,E+13	-0,91066	318,50791054	-0,00014	7,E+13	-7,E+13
31	14	1129	77,8	318,14118	0,83564	7,E+13	-7,E+13	-0,89745	319,33862543	-0,00014	7,E+13	-7,E+13
32	16	1126	77,6	319,28960	0,82344	7,E+13	-7,E+13	-0,88424	320,17383462	-0,00014	7,E+13	-7,E+13
33	18	1123	77,4	320,14255	0,81123	7,E+13	-7,E+13	-0,87102	321,01357416	-0,00013	7,E+13	-7,E+13
34	20	1120	77,2	321,00008	0,79901	7,E+13	-7,E+13	-0,85780	321,85788048	-0,00013	8,E+13	-7,E+13
35	25	1113	76,7	323,01895	0,77049	8,E+13	-7,E+13	-0,82695	323,84589593	-0,00012	8,E+13	-7,E+13

Figura A-3. 4: Planilha Excel utilizada para a obtenção do volume molar de CO a partir da Equação A-3.11.

E14 $f_x = (\$H\$1*\$H\$3/\$C14)-(\$B\$7*(D14-\$B\$9)/(\$C14*D14*(D14+\$B\$9)))+\$B\$9-D14$

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	Parâmetros - CO						R =	83,14	cm ³ bar mol ⁻¹ K ⁻¹			
2	Temperatura reduzida CO		2,24342			Temperatura = T =	25	°C				
3	Pressão reduzida CO		1,43				298,15	K				
4												
5	a (Tri ; wi)	0,54281785	K									
6												
7	ai =	134567,3626	cm6 bar mol-2 K1/2									
8												
9	bi =	18,20836666	cm3 mol-1									
10												
11												
12	CuZnAl			Vo = RT/P								
13	Tempo (min)	Pressão (psi)	Pressão (bar)	V0	termo1	termo2	denominador	quociente	V1	termo1	termo2	denominador
14	0	1166	80,4	308,33627	13,38509	7,E+13	-6,E+13	-13,57224	321,90850700	-0,00693	8,E+13	-8,E+13
15	0,5	1161	80,0	309,66416	13,38264	7,E+13	-7,E+13	-13,56915	323,23330389	-0,00688	8,E+13	-8,E+13
16	1	1158	79,8	310,46640	13,38117	7,E+13	-7,E+13	-13,56729	324,03368502	-0,00685	8,E+13	-8,E+13
17	1,5	1156	79,7	311,00354	13,38019	7,E+13	-7,E+13	-13,56605	324,56958519	-0,00683	8,E+13	-8,E+13
18	2	1154	79,6	311,54254	13,37921	7,E+13	-7,E+13	-13,56481	325,10734679	-0,00681	8,E+13	-8,E+13
19	2,5	1152	79,4	312,08341	13,37823	7,E+13	-7,E+13	-13,56357	325,64697951	-0,00679	8,E+13	-8,E+13
20	3	1150	79,3	312,62616	13,37724	7,E+13	-7,E+13	-13,56233	326,18849312	-0,00677	8,E+13	-8,E+13
21	3,5	1149	79,2	312,89825	13,37675	7,E+13	-7,E+13	-13,56171	326,45995833	-0,00676	8,E+13	-8,E+13
22	4	1147	79,1	313,44384	13,37577	7,E+13	-7,E+13	-13,56047	327,00431174	-0,00674	8,E+13	-8,E+13
23	4,5	1146	79,0	313,71735	13,37528	7,E+13	-7,E+13	-13,55985	327,27720241	-0,00673	8,E+13	-8,E+13
24	5	1144	78,9	314,26581	13,37430	7,E+13	-7,E+13	-13,55861	327,82441796	-0,00671	8,E+13	-8,E+13
25	6	1142	78,7	314,81619	13,37331	7,E+13	-7,E+13	-13,55737	328,37355415	-0,00669	8,E+13	-8,E+13
26	7	1140	78,6	315,36850	13,37233	7,E+13	-7,E+13	-13,55612	328,92462107	-0,00667	8,E+13	-8,E+13
27	8	1138	78,5	315,92275	13,37135	7,E+13	-7,E+13	-13,55488	329,47762893	-0,00665	8,E+13	-8,E+13
28	9	1136	78,3	316,47895	13,37036	7,E+13	-7,E+13	-13,55364	330,03258796	-0,00663	8,E+13	-8,E+13
29	10	1134	78,2	317,03711	13,36938	7,E+13	-7,E+13	-13,55239	330,58950850	-0,00661	8,E+13	-8,E+13
30	12	1132	78,0	317,59725	13,36840	7,E+13	-7,E+13	-13,55115	331,14840094	-0,00659	8,E+13	-8,E+13
31	14	1129	77,8	318,44118	13,36692	7,E+13	-7,E+13	-13,54928	331,99045985	-0,00657	8,E+13	-8,E+13
32	16	1126	77,6	319,28960	13,36545	7,E+13	-7,E+13	-13,54742	332,83701478	-0,00654	8,E+13	-8,E+13
33	18	1123	77,4	320,14255	13,36397	7,E+13	-7,E+13	-13,54555	333,68810178	-0,00651	8,E+13	-8,E+13
34	20	1120	77,2	321,00008	13,36249	7,E+13	-7,E+13	-13,54368	334,54375726	-0,00648	8,E+13	-8,E+13
35	25	1113	76,7	323,01895	13,35904	7,E+13	-7,E+13	-13,53931	336,55826060	-0,00641	8,E+13	-8,E+13

Cálculos utilizando Newton-Raphson

$$\bar{V}_{i,k+1} = \bar{V}_{i,k} - \frac{\left(\frac{RT}{P} - \frac{a_i(\bar{V}_{i,k} - b_i)}{P\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i)} + b_i - \bar{V}_{i,k} \right) (P\bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i))^2}{a_i P \bar{V}_{i,k}^2 - 2 a_i b_i P \bar{V}_{i,k} - a_i b_i^2 P - (P \bar{V}_{i,k}(\bar{V}_{i,k} + b_i))^2}$$

Ready NUM

Figura A-3. 5: Planilha Excel utilizada para a obtenção do volume molar de H₂ a partir da Equação A-3.11.