



**Modelagem cinética da conversão
de metanol em olefinas leves
sobre catalisadores ácidos**

Bruna Araújo Castro

Maria Eduarda Araújo Fernandes

Projeto Final de Curso

Orientadores

Prof.^a Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

Prof. Leonardo Travalloni, D. Sc.

Julho de 2018

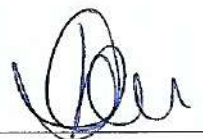
MODELAGEM CINÉTICA DA CONVERSÃO DE METANOL EM OLEFINAS LEVES SOBRE CATALISADORES ÁCIDOS

Bruna Araújo Castro

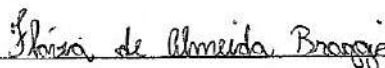
Maria Eduarda Araújo Fernandes

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

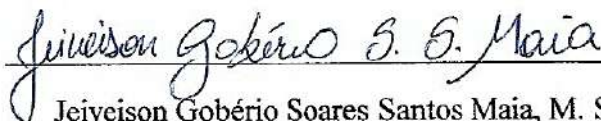
Aprovado por:



Prof.ª Kese Pontes Freitas Alberton, D. Sc.



Flávia de Almeida Braggio, M. Sc.



Jeiveison Gobério Soares Santos Maia, M. Sc.

Orientado por:



Prof.ª Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.



Prof. Leonardo Travalloni, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Julho de 2018

Castro, Bruna Araújo; Fernandes, Maria Eduarda Araújo.

Modelagem cinética da conversão de metanol em olefinas leves sobre catalisadores ácidos. Bruna Araújo Castro, Maria Eduarda Araújo Fernandes. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2018.

xii, 114 p.; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2018.

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva e Leonardo Travalloni.

1. MTO. 2. HZSM-5. 3. SAPO-34. 4. Modelagem Cinética. 5. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 6. Mônica Antunes Pereira da Silva e Leonardo Travalloni. I. Modelagem cinética da conversão de metanol em olefinas leves sobre catalisadores ácidos.

AGRADECIMENTOS

Aos nossos pais, pelo suporte, carinho e apoio ao longo de todos os anos.

Aos nossos orientadores, Mônica e Leonardo, por toda a dedicação e por estarem sempre presentes e dispostos a nos ajudar e apoiar.

Aos integrantes do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, em especial Roberta e Bruno, por todos os favores e ajuda.

Aos nossos amigos, pelo incentivo e palavras de motivação durante os momentos difíceis e por torná-los um pouco mais leves com as conversas e risadas, e pela paciência nos nossos momentos de ausência.

E, principalmente, à nossa amizade, parceria e companheirismo, sem os quais não conseguiríamos chegar até aqui.

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

MODELAGEM CINÉTICA DA CONVERSÃO DE METANOL EM OLEFINAS LEVES SOBRE CATALISADORES ÁCIDOS

Bruna Araújo Castro
Maria Eduarda Araújo Fernandes
Julho, 2018

Orientadores: Prof.^a Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.
Prof. Leonardo Travalloni, D. Sc.

Olefinas leves são a base da indústria petroquímica e são produzidas principalmente a partir da nafta de petróleo através de processos de craqueamento a vapor e craqueamento catalítico fluido. Desde a crise do petróleo na década de 1970, a pesquisa e desenvolvimento de rotas de produção de olefinas leves a partir de matérias-primas alternativas vêm crescendo continuamente. Nesse contexto, o processo de conversão de metanol em olefinas (MTO) desperta grande interesse da comunidade científica. Este trabalho é focado na cinética de conversão de metanol em olefinas, empregando catalisadores do tipo HZSM-5 e silicoaluminofosfato (SAPO-34) em condições operacionais distintas. O principal objetivo foi avaliar diferentes modelos cinéticos do tipo lei de potências e Langmuir-Hinshelwood de modo a identificar modelos capazes de se ajustarem a dados experimentais da literatura, além de fornecerem parâmetros cinéticos com significado estatístico e físico. A estimação de parâmetros foi influenciada pela quantidade de dados experimentais disponíveis, pelos agrupamentos de espécies e pela complexidade dos esquemas reacionais adotados. Modelos de lei de potências apresentaram bons ajustes aos dados e geraram parâmetros com significado físico para a maioria dos casos estudados. Já os modelos de Langmuir-Hinshelwood demonstraram maior dificuldade em descrever os dados experimentais, principalmente nos casos com um conjunto limitado de dados. Os modelos refletiram comportamentos cinéticos observados na literatura.

Palavras-chave: MTO, HZSM-5, SAPO-34, modelagem cinética.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Chemical Engineer.

KINETIC MODELING OF METHANOL CONVERSION TO LIGHT OLEFINS OVER ACID CATALYSTS

Bruna Araújo Castro
Maria Eduarda Araújo Fernandes
July, 2018

Supervisors: Prof.^a Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.
Prof. Leonardo Travalloni, D. Sc.

Light olefins are the basis of the petrochemical industry and are produced primarily from petroleum naphtha through processes of steam cracking and fluid catalytic cracking. Since the oil crisis in the 1970s, the research and development of light olefins production routes from alternative raw materials have been growing continuously. In this context, the conversion process of methanol to olefins (MTO) stimulates the interest of scientific community. This work focuses on the kinetics of MTO process using HZSM-5 and silicoaluminophosphate (SAPO-34) catalysts under different operating conditions. The main aim was to evaluate different kinetic models of power law and Langmuir-Hinshelwood in order to identify models capable of fit literature experimental data, providing kinetic parameters with statistical and physical meaning. Parameter estimation was influenced by the number of available experimental points, the lumping of species and the complexity of the adopted reaction schemes. Power law models fitted well the data and provided parameters with physical meaning in most of the studied cases. Langmuir-Hinshelwood models showed lower capacity to represent the experimental data, especially in cases with a limited data set. The models reflected kinetic behaviors reported in the literature.

Keywords: MTO, HZSM-5, SAPO-34, kinetic modeling.

ÍNDICE

1. Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	2
2.1. Gás natural	2
2.2. Gás de síntese e metanol	3
2.3. Olefinas.....	3
2.4. Processo de conversão do metanol em olefinas (MTO)	4
2.4.1. Histórico do processo MTO	4
2.4.2. Mecanismos da reação MTO.....	5
2.4.3. Catalisadores.....	7
2.5. Modelagem cinética.....	7
2.6. Método numérico para estimação de parâmetros.....	26
3. Metodologia.....	27
3.1. Dados experimentais empregados.....	27
3.1.1 Descrição das unidades de reação	27
3.1.2 Catalisadores.....	28
3.1.3 Procedimento experimental.....	28
3.2. Modelagem cinética.....	29
3.1.1 Modelo de lei de potências.....	30
3.1.1.1 Reator de mistura ideal (CSTR).....	30
3.1.1.2 Reator tubular ideal (PFR).....	34
3.1.2 Modelo de Langmuir-Hinshelwood.....	38
3.3. Estimação de parâmetros.....	38
4. Resultados e Discussão	41
4.1. Modelo de Lei de Potências	41
4.1.1. Reator de mistura ideal (CSTR).....	41
4.1.2. Reator tubular ideal (PFR)	48
4.2. Modelo de Langmuir-Hinshelwood	61
4.2.1. Reator de mistura ideal (CSTR).....	61
4.2.2. Reator tubular ideal (PFR).....	64
5. Conclusões.....	72
6. Sugestões para trabalhos futuros.....	74
Referências Bibliográficas	75
Apêndice A – Dados experimentais utilizados.....	82
Apêndice B – Procedimento de cálculo do erro experimental.....	86
Apêndice C – Resultados sem significância estatística.....	87
Apêndice D – Matrizes de correlação dos parâmetros estimados.....	94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Mecanismo de <i>pool</i> de hidrocarboneto proposto Dahl e Kolboe (1994, 1996).....	6
Figura 2.2 Conceito de duplo ciclo para a conversão do metanol sobre HZSM-5 (adaptado de Khanmohammadi <i>et al.</i> (2016)).	7
Figura 2.3 Esquema reacional adaptado de Bos <i>et al.</i> (1995).....	10
Figura 2.4 Esquema reacional adaptado de Aguayo <i>et al.</i> (2010).	11
Figura 2.5 Esquema reacional adaptado de Jiang <i>et al.</i> (2014).....	13
Figura 2.6 Esquemas reacionais adaptados de Gayubo <i>et al.</i> (2000).	14
Figura 2.7 Esquema reacional adaptado de Gayubo <i>et al.</i> (2005).	15
Figura 2.8 Esquema reacional adaptado de Gayubo <i>et al.</i> (2003a).....	15
Figura 2.9 Esquema reacional adaptado de Kaarsholm <i>et al.</i> (2010).....	17
Figura 2.10 Esquema reacional adaptado de Fatourehchi <i>et al.</i> (2011).....	19
Figura 2.11 Esquema reacional adaptado de Jianglong e Huixin (2013).	19
Figura 2.12 Esquema reacional adaptado de Ying <i>et al.</i> (2015).....	20
Figura 3.1 Esquema reacional A.	30
Figura 3.2 Esquema reacional B.....	32
Figura 3.3 Esquema reacional C.....	34
Figura 3.4 Esquema reacional D.	35
Figura 3.5 Esquema reacional E.	36
Figura 3.6 Esquema reacional F.	37
Figura 3.7 Representação esquemática da estimação de parâmetros.	40
Figura 4.1 Ajuste do modelo de lei de potências ao esquema reacional A (LP-A2).....	43
Figura 4.2 Ajuste do modelo de lei de potências ao esquema reacional B (LP-B1).	45
Figura 4.3 Ajuste do modelo de lei de potências ao esquema reacional C (LP-C2).	47
Figura 4.4 Ajuste do modelo de lei de potências ao esquema reacional D com alimentação de (a) metanol puro; (b) H ₂ O:MeOH (molar) = 2:1; (c) H ₂ O:MeOH (molar) = 4:1.....	51
Figura 4.5 Ajuste do modelo de lei de potências ao esquema reacional E com alimentação de (a) metanol puro; (b) H ₂ O:MeOH (molar) = 2:1; (c) H ₂ O:MeOH (molar) = 4:1.....	55
Figura 4.6 Ajuste do modelo de lei de potências ao esquema reacional F com alimentação de (a) metanol puro; (b) H ₂ O:MeOH (molar) = 2:1; (c) H ₂ O:MeOH (molar) = 4:1.....	59
Figura 4.7 Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood ao esquema reacional C (LH-C1).....	63
Figura 4.8 Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood ao esquema reacional D (LH-D3).	66
Figura 4.9 Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood ao esquema reacional E (LH-E2).	67
Figura 4.10 Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood ao esquema reacional F (LH-F6).....	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Parâmetros cinéticos obtidos por Gayubo <i>et al.</i> (2003a).....	16
Tabela 2.2 Parâmetros cinéticos de Kaarsholm <i>et al.</i> (2010).....	18
Tabela 2.3 Parâmetros cinéticos de Ying <i>et al.</i> (2015).....	20
Tabela 2.4 Condições operacionais e modelagem cinética do processo MTO na literatura.	22
Tabela 2.5 Modelagem cinética do processo MTO via lei de potências.	24
Tabela 2.6 Modelagem cinética do processo MTO via Langmuir-Hinshelwood.....	25
Tabela 3.1 Condições experimentais empregadas por Kaarsholm <i>et al.</i> (2010) e Ying <i>et al.</i> (2015).....	29
Tabela 3.2 Massa molar para os agrupamentos do esquema reacional B.	32
Tabela 4.1 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional A.....	42
Tabela 4.2 Parâmetros obtidos para o modelo LP-A2.....	42
Tabela 4.3 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional B.	44
Tabela 4.4 Parâmetros obtidos para o modelo LP-B1.....	44
Tabela 4.5 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional C.	46
Tabela 4.6 Parâmetros obtidos para o modelo LP-C2.....	47
Tabela 4.7 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional D(a).....	49
Tabela 4.8 Parâmetros obtidos para o modelo LP-D2(a).	49
Tabela 4.9 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional D(b).	50
Tabela 4.10 Parâmetros obtidos para o modelo LP-D1(b).	50
Tabela 4.11 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional D(c).....	50
Tabela 4.12 Parâmetros obtidos para o modelo LP-D3(c).....	51
Tabela 4.13 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional E(a).	53
Tabela 4.14 Parâmetros obtidos para o modelo LP-E2(a).....	53
Tabela 4.15 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional E(b).....	53
Tabela 4.16 Parâmetros obtidos para o modelo LP-E3(b).....	54
Tabela 4.17 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional E(c).	54
Tabela 4.18 Parâmetros obtidos para o modelo LP-E3(c).	54
Tabela 4.19 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional F(a).	57
Tabela 4.20 Parâmetros obtidos para o modelo LP-F6(a).	57
Tabela 4.21 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional F(b).	58
Tabela 4.22 Parâmetros obtidos para o modelo LP-F5(b).	58
Tabela 4.23 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional F(c).	58
Tabela 4.24 Parâmetros obtidos para o modelo LP-F4(c).	59
Tabela 4.25 Resumo dos resultados para o modelo de lei de potências.	60
Tabela 4.26 Resultados de modelagem de Langmuir-Hinshelwood baseados no esquema reacional A.	61
Tabela 4.27 Resultados de modelagem de Langmuir-Hinshelwood baseados no esquema reacional B.	61
Tabela 4.28 Resultados de modelagem de Langmuir-Hinshelwood baseados no esquema reacional C.	62
Tabela 4.29 Parâmetros obtidos para o modelo LH-C1.	62

Tabela 4.30 Resultados de modelagem de Langmuir-Hinshelwood baseados no esquema reacional D.	65
Tabela 4.31 Parâmetros obtidos para o modelo LH-D3.	65
Tabela 4.32 Resultados de modelagem Langmuir-Hinshelwood baseados no esquema reacional E.	67
Tabela 4.33 Parâmetros obtidos para o modelo LH-E2.	67
Tabela 4.34 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional F.	69
Tabela 4.35 Parâmetros obtidos para o modelo LH-F6.	69
Tabela 4.36 Resumo dos resultados para o modelo de Langmuir-Hinshelwood.	71

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

a	atividade do catalisador
a_j	função de ativação do catalisador para a reação j
a_i	parâmetros ajustáveis da equação de Arrhenius
a_w	parâmetros ajustáveis da equação de Van't Hoff
b_i	parâmetros ajustáveis da equação de Arrhenius
b_w	parâmetros ajustáveis da equação de Van't Hoff
B	n-butano
BET	Brunauer, Emmett, Teller
C_2	hidrocarbonetos com dois átomos de carbono
$C_2^=$	eteno
$C_3^=$	propeno
C_4	hidrocarbonetos com quatro átomos de carbono
C_5	hidrocarbonetos com cinco átomos de carbono
C_5^+	hidrocarbonetos com cinco átomos de carbono ou mais
C_6	hidrocarbonetos com seis átomos de carbono
C_6^+	hidrocarbonetos com seis átomos de carbono ou mais
C	excesso de carbono não quantificado
C_x^+	espécie de hidrocarbonetos de elevada massa molar
C_i	concentração molar do componente i na saída do reator
C_i^0	concentração molar do componente i na entrada do reator
CHA	estrutura catalítica do tipo chabazita
DME	dimetil éter
E	número de experimentos realizados
E_i	energia de ativação aparente
φ_i	função de desativação catalítica
G	gasolina, pseudocomponente composto por C_5^+ alifáticos e aromáticos
GN	gás natural
k_i	constante da taxa de reação do componente i
k_j	constante da taxa de reação global j
k_i^0	fator pré-exponencial da equação de Arrhenius
K_w^0	fator pré-exponencial da equação de Van't Hoff da água

K_w	constante de equilíbrio de adsorção da água
LP	modelo de lei de potências
LH	modelo de Langmuir-Hinshelwood
MDOH	metanol + dimetil éter
MeOH	metanol
MFI	rede catalítica contendo unidades pentasil
MM_i	massa molar da espécie i
MTG	metanol a gasolina (<i>methanol to gasoline</i>)
MTH	metanol a hidrocarbonetos (<i>methanol to hydrocarbons</i>)
MTO	metanol a olefinas (<i>methanol to olefins</i>)
MTP	metanol a propeno (<i>methanol to propylene</i>)
MWHSV	velocidade espacial horária mássica de metanol
N	número total de espécies presentes
n_i	fator estequiométrico para a espécie i em relação ao metanol
n_{ij}	ordem da reação
O	olefinas leves
P	parafinas
P_i	pressão parcial do componente i
PP	polipropileno
Q_w	calor de adsorção da água
R	constante universal dos gases ideais
R^*	composto intermediário
R^2	coeficiente de determinação
RMN	ressonância magnética nuclear
r_i	taxa global de reação do componente i
r_j	taxa da reação j
S	sítios ativos do catalisador
σ^2	variância da medida de fração mássica
T	temperatura
T_R	temperatura de referência
τ	tempo espacial
θ_w	fração dos sítios catalíticos não ocupados pela água
W	água

X_i	fração molar do componente i
Y_i^0	fração mássica da espécie i na entrada do reator
Y_i	fração mássica da espécie i na saída do reator
Y_w	fração mássica de água na alimentação

1. Introdução

Olefinas leves, principalmente eteno e propeno, são consideradas a base da indústria petroquímica. Sua produção ocorre majoritariamente a partir da nafta de petróleo através de processos de craqueamento a vapor e craqueamento catalítico fluido. O estudo e desenvolvimento de rotas de produção de olefinas leves a partir de matérias-primas alternativas se iniciaram na crise do petróleo na década de 1970 e têm crescido constantemente. O metanol é uma das matérias-primas mais atrativas, uma vez que já possui tecnologia consolidada de produção a partir de carvão, gás natural e biomassa via gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$).

Pesquisadores da Mobil iniciaram em 1985 o desenvolvimento de um processo de conversão de metanol em gasolina (*methanol to gasoline* - MTG) através do uso de zeólitas e, posteriormente, de metanol em olefinas (*methanol to olefins* – MTO). Desta forma, o processo MTO tem incentivado diversas linhas de pesquisas. Atualmente, existem dois processos explorados comercialmente: o das companhias UOP e Norsk Hydro, que utiliza catalisadores de silicoaluminofosfato (SAPO-34), e o desenvolvido pela Lurgi, mais conhecido como MTP (*methanol to propylene*), o qual emprega zeólitas do tipo HZSM-5 (STÖCKER, 1999; MARTINEZ-ESPIN *et al.*, 2017).

Diversos catalisadores já foram testados na reação MTO, sendo que HZSM-5 e SAPO-34 são os mais utilizados. Pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de compreender melhor os efeitos das variáveis relevantes ao processo, como propriedades do catalisador e parâmetros operacionais (temperatura, velocidade espacial, etc.) na conversão de metanol e na distribuição dos produtos formados e, especialmente, na seletividade a olefinas leves. Assim, o estudo da cinética e mecanismos reacionais do processo MTO se faz necessário. A tentativa de correlacionar as diferentes variáveis relevantes é feita com o auxílio da modelagem cinética das reações envolvidas.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar a cinética intrínseca da conversão de metanol em olefinas leves em diferentes sistemas catalíticos e avaliar modelos cinéticos do tipo lei de potências e Langmuir-Hinshelwood em dois tipos de reatores (aproximados como reator de mistura perfeita e reator tubular ideal). Os modelos foram ajustados a dados experimentais da literatura e os parâmetros cinéticos estimados foram avaliados quanto ao seu significado físico e comparados aos reportados na literatura.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Gás natural

O gás natural (GN) é uma mistura de hidrocarbonetos, predominantemente gasosos em condições normais, podendo conter desde metano até heptano. O GN possui grande versatilidade e sua utilização se distribui entre diferentes setores de consumo, tanto com fins energéticos, como energia elétrica, industrial e veicular, quanto não energéticos, utilizado como matéria-prima nas indústrias petroquímicas e de fertilizantes (MME e EPE, 2017; ANP, 2018).

O consumo global de gás natural aumentou 1,5% em 2016 e sua produção se manteve praticamente estável. Na Europa, o aumento no consumo foi de cerca de 6% devido à sua crescente competitividade frente ao carvão e ao setor nuclear. China e Oriente Médio registraram um aumento de 7,7 e 3,5%, respectivamente, principalmente devido à ampliação da infraestrutura e da disponibilidade de gás (BP, 2017).

No Brasil, em 2016, o gás natural representava cerca de 12% da matriz energética nacional (EPE, 2017). Devido a projetos focados em energia hídrica, o consumo do gás para fins energéticos sofreu uma redução de 8% em relação ao ano anterior (BP, 2017; EPE, 2017). No setor industrial, também houve um declínio no consumo, acompanhando o baixo desempenho da indústria em 2016. No entanto, em 2017, o consumo de GN no setor industrial cresceu cerca de 1%, indicando o reaquecimento deste mercado (EPE, 2018).

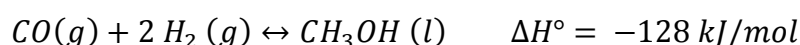
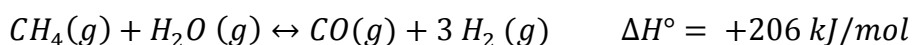
No mercado nacional, o Rio de Janeiro lidera a produção de GN, representando 47% da produção interna, e, também, é onde se localiza o maior mercado consumidor. Em 2016, a produção média do Rio foi de 45,4 milhões de m³/dia, enquanto a de São Paulo, segundo maior produtor, não ultrapassou 15,9 milhões de m³/dia (FIRJAN, 2017).

Apesar de a aplicação do gás natural como matéria-prima ser bem menor do que o seu emprego para fins energéticos, sua transformação gera insumos de alto valor agregado, como fertilizantes, metanol, poliamidas, poliuretano e negro de fumo. Em alguns casos, esse valor agregado chega a ser 6 vezes o preço do GN (FIRJAN, 2017).

2.2. Gás de síntese e metanol

Gás de síntese é o nome dado à mistura, em qualquer composição, de gás hidrogênio e monóxido de carbono. A proporção entre esses dois componentes na mistura pode variar de acordo com o tipo de alimentação e o processo de produção. A principal e mais econômica rota de produção de gás de síntese é a reforma a vapor utilizando gás natural como matéria-prima. Este processo é constituído de duas etapas, sendo a primeira um pré-tratamento para remoção de compostos sulfurados contidos no GN, que podem envenenar os catalisadores, e a segunda é a conversão no produto de interesse.

Existem diversas aplicações para o gás de síntese, sendo as principais na produção de amônia e metanol. Para a produção de metanol, há uma razão molar ótima de H₂:CO igual a 2:1. Após a reação, uma purificação do metanol bruto é realizada empregando uma ou mais colunas (até 4) de destilação, dependendo do grau de pureza desejado. As reações de reforma a vapor do metano e de formação de metanol a partir do gás de síntese são:



Diversos produtos químicos podem ser obtidos a partir de metanol, como éter dimetílico (DME), formaldeído, éter metil terc-butílico, ácido acético, metilaminas, metil éster, metilcloretos e hidrocarbonetos (através dos processos MTG e MTO) (STÖCKER, 1999).

2.3. Olefinas

As olefinas leves são os petroquímicos básicos mais importantes da indústria química. Tal importância é devido à presença da dupla ligação nas moléculas, o que as torna quimicamente reativas, possibilitando diversas reações químicas e, conseqüentemente, a produção de uma variedade de produtos. As olefinas leves que mais se destacam na indústria são o eteno e o propeno (LEITE, 2013).

O propeno é o segundo petroquímico básico de maior produção mundial e pode ser utilizado como matéria-prima na fabricação de uma infinidade de produtos químicos orgânicos. Porém, sua principal aplicação é na produção do polipropileno (PP), sendo cerca de 65% do propeno produzido mundialmente destinados à fabricação desse polímero (NEXANT, 2012; IHS, 2017).

O PP é um polímero versátil cujas aplicações incluem fibras, têxteis, peças de veículos, dispositivos elétricos e utensílios domésticos (CERESANA, 2014). Desta forma, o aumento do consumo de propeno é muito relacionado à melhoria dos padrões de vida dos países emergentes, como a China, onde a crescente urbanização promove o uso de polímeros e produtos químicos.

O consumo mundial de propeno tem crescido numa taxa de 4% ao ano nos últimos 5 anos. Cerca de 74% do consumo mundial estão concentrados no nordeste da Ásia (principalmente a China), na América do Norte (principalmente os Estados Unidos) e na Europa Ocidental. O mercado prevê um crescimento significativo da demanda total de propeno nos Estados Unidos e, principalmente, na China entre os anos de 2016-2021. O maior mercado consumidor continuará sendo a indústria de polipropileno e a demanda chinesa por esse plástico deverá aumentar em mais de 5% até 2021 (IHS, 2017).

2.4. Processo de conversão do metanol em olefinas (MTO)

2.4.1. Histórico do processo MTO

O processo MTO (metanol para olefinas) foi desenvolvido a partir da expansão do conceito de duas tecnologias anteriores: MTH (metanol para hidrocarbonetos) e MTG (metanol para gasolina). Estes processos foram desenvolvidos pela Mobil nas décadas de 1970-80 com o objetivo inicial de converter carvão em gasolina de alta octanagem utilizando zeólitas ácidas, como a HZSM-5 (STÖCKER, 1999; MARTINEZ-ESPIN *et al.*, 2017). Mais tarde, através de tentativas de interromper o processo MTG com o objetivo de obter olefinas leves, que são intermediárias desta reação, descobriu-se que, dependendo do catalisador e das condições operacionais utilizadas, é possível controlar a reação e permitir a conversão de metanol – oriundo de carvão, gás natural ou biomassa – em olefinas, dando origem, assim, ao processo MTO (STÖCKER, 1999; MENTZEL *et al.*, 2012; YE *et al.*, 2015).

A primeira versão industrial do processo MTO foi desenvolvida pela UOP com a Norsk Hydro na década de 1990, utilizando catalisadores de silicoaluminofosfato (SAPO-34) e reatores de leito fluidizado a baixas pressões (VORA *et al.*, 1997; CHEN *et al.*, 2005). A UOP comercializou o processo MTO, enquanto a Lurgi desenvolveu um processo mais especializado na produção de propeno, o MTP (metanol para propeno). Esse processo utiliza um reator de

leito fixo e HZSM-5 como catalisador. A primeira fábrica de MTP foi estabelecida na China em 2010, com capacidade de produção anual de 500.000 toneladas (MENTZEL *et al.*, 2012).

Em 2013, foi iniciada a primeira planta de MTO avançado em escala comercial na China, pela Wison Clean Energy e a Honeywell (UOP, 2014). O processo avançado consiste na combinação do processo MTO da UOP/Hydro com o processo de craqueamento de olefinas desenvolvido pela Total Petrochemicals e UOP, o que permite o aumento considerável do rendimento em olefinas leves, com um menor custo de produção, menor consumo de catalisador e o menor custo operacional. Em 2017, o vice-presidente da UOP afirmou que é esperado que a China invista mais de 100 bilhões de dólares em tecnologia de conversão de carvão para químicos nos próximos cinco anos (UOP, 2017).

2.4.2. Mecanismos da reação MTO

Apesar do grande número de pesquisas realizadas nos últimos 30 anos acerca do mecanismo da reação MTO, este ainda não é totalmente compreendido devido à grande complexidade da distribuição de produtos e à dificuldade de identificação de seus intermediários reativos. Até hoje, mais de 20 diferentes mecanismos foram propostos para elucidar de que forma a ligação C-C inicial é formada a partir de um reagente C₁ (WANG *et al.*, 2013; KHANMOHAMMADI *et al.*, 2016).

Atualmente, o mecanismo de *pool* de hidrocarbonetos (Figura 2.1), proposto por Dahl e Kolboe (1994, 1996), é o mais aceito para explicar a formação de hidrocarbonetos a partir de metanol (BJØRGEN *et al.*, 2009; KHANMOHAMMADI *et al.*, 2016). Este mecanismo consiste em uma série de reações onde o metanol reage continuamente com o *pool* via metilação, formando a ligação C-C e, subsequente, levando a formação de olefinas. As olefinas leves, como eteno e propeno, são produzidas a partir do craqueamento autocatalítico de olefinas superiores e regeneram as espécies iniciais de hidrocarbonetos, completando o ciclo catalítico (DAHL e KOLBOE, 1994, 1996; STÖCKER, 1999; BJØRGEN *et al.*, 2009).

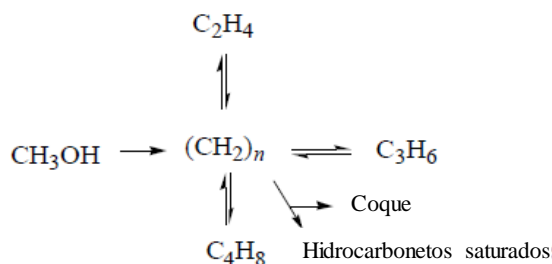


Figura 2.1 Mecanismo de *pool* de hidrocarbonetos proposto por Dahl e Kolboe (1994, 1996).

A principal característica deste mecanismo é que algumas espécies do *pool* possuem centros ativos que funcionam como cocatalisadores para formação de olefinas dentro dos poros das zeólitas. Através de análises de ressonância magnética nuclear (RMN), diversos estudos demonstram que os alquilbenzenos ou suas formas protonadas são os principais motores catalíticos deste mecanismo (BJØRGEN *et al.*, 2009; OLSBYE *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2013; KHANMOHAMMADI *et al.*, 2016). A natureza e concentração destes alquilbenzenos intermediários determinam a composição dos produtos formados, bem como a taxa de desativação durante o processo, porém, eles variam de acordo com a topologia dos poros do catalisador utilizado (SVELLE *et al.*, 2006).

Para a zeólita H-beta, o intermediário mais reativo na formação de olefinas é o íon heptametilbenzênio e, para o catalisador H-SAPO-34, o hexametilbenzeno desempenha este papel (OLSBYE *et al.*, 2012). Já para a HZSM-5, um estudo detalhado foi realizado e um refinamento do mecanismo de *pool* de hidrocarbonetos foi proposto por Svelle *et al.* (2006, 2007). Os autores introduziram o conceito de reação em duplo ciclo, envolvendo dois ciclos catalíticos distintos, um baseado em olefinas e outro em aromáticos, conforme a Figura 2.2. Assim, foi demonstrado que, para a HZSM-5, o mecanismo de formação de eteno é diferente do de propeno. Para o eteno, o *pool* de hidrocarbonetos baseado em aromáticos foi a principal fonte, enquanto o ciclo à base de olefinas favorece a formação de propeno e olefinas superiores (BJØRGEN *et al.*, 2009). Além disso, Svelle *et al.* (2006, 2007) também mostraram que propeno e olefinas superiores são formados, em grande parte, por metilação e interconversão de olefinas, assim como reações de craqueamento.

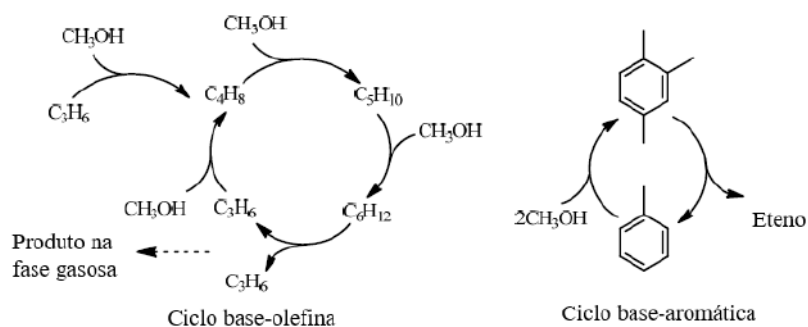


Figura 2.2 Conceito de duplo ciclo para a conversão de metanol sobre HZSM-5 (adaptado de Khanmohammadi *et al.* (2016)).

2.4.3. Catalisadores

A seletividade aos produtos formados durante a reação MTO está intimamente ligada à escolha do catalisador a ser utilizado, uma vez que a arquitetura dos poros do catalisador pode determinar os intermediários do mecanismo reacional.

O catalisador SAPO-34 é um silicoaluminofosfato de poros pequenos, possuindo uma estrutura do tipo chabazita (CHA) com poros de aproximadamente 3,8 Å e simetria romboédrica. Possui grande seletividade a olefinas devido à sua elevada acidez (WILSON e BARGER, 1999; BENVINDO, 2006). Porém, seus pequenos poros são bloqueados com facilidade, levando a uma rápida desativação dos sítios catalíticos (HIROTA *et al.*, 2010; OLSBYE *et al.*, 2012).

A zeólita HZSM-5 é um aluminossilicato de poros médios e com alto teor de silício ($\text{Si}/\text{Al} > 15$) (GIANNETTO, 1990). É constituída por um sistema tridimensional de canais elípticos e sinuosos, com aberturas de 5,6 x 5,3 Å e 5,5 x 5,1 Å, respectivamente, e possui um tipo de rede contendo unidades pentasil, conhecida como MFI (OLSON *et al.*, 1981). Por possuir poros médios, a HZSM-5 geralmente leva à formação de espécies pesadas, como parafinas e aromáticos (WILSON e BARGER, 1999).

2.5. Modelagem cinética

A modelagem cinética consiste no desenvolvimento de um modelo que descreva de forma aproximada um experimento, permitindo explicar eventos passados e prever de alguma forma

o comportamento do sistema sob outras condições (SCHWAAB e PINTO, 2007). Esse estudo consiste na determinação de parâmetros referentes a uma reação, através dos quais é possível otimizar as variáveis que influenciam a velocidade de reação. Assim, o conhecimento da cinética de reação é fundamental para o projeto de reatores e otimização de processos.

Como o modelo cinético depende do esquema reacional, a tarefa de modelagem do processo MTO se torna bastante difícil dada a incerteza sobre os mecanismos reacionais envolvidos e a grande complexidade da distribuição dos produtos formados. O grande número de parâmetros de ajuste e a limitação dos dados experimentais levam a altos graus de liberdade e baixa precisão, o que dificulta o desenvolvimento de um modelo cinético detalhado. Desta forma, diversos modelos têm sido propostos com base em agrupamentos de hidrocarbonetos com comportamentos cinéticos semelhantes de modo a simplificar a identificação dos produtos (BOS *et al.*, 1995; GAYUBO *et al.*, 2000, 2003a, 2005; AGUAYO *et al.*, 2010; HIROTA *et al.*, 2010; KAARSHOLM *et al.*, 2010; HADI *et al.*, 2013; JIANGLONG e HUIXIN, 2013; YING *et al.*, 2015).

Os modelos cinéticos com agrupamentos classificam os reagentes e produtos em certos grupos e tratam cada grupo como um pseudocomponente, que é chamado de *lump*. Estes modelos provaram ser eficazes e úteis no tratamento de reações de metanol a hidrocarbonetos. O primeiro modelo cinético agrupado foi proposto por Chen e Reagan (1979) com base em um mecanismo autocatalítico. Neste modelo, os autores discriminam apenas a reação de desidratação de metanol a DME, seguida pela transformação de DME a “olefinas C₂-C₅” e, então, a “parafinas” e “aromáticos”.

Os modelos cinéticos propostos para descrever dados experimentais podem ser baseados na equação estequiométrica de cada reação ou derivados do mecanismo detalhado de formação dos produtos através de etapas elementares (ALWAHABI e FROMENT, 2004; SEDIGHI *et al.*, 2014). O primeiro tipo é o mais utilizado por ser mais prático e adequado para o projeto de reatores, uma vez que abrange propriedades significativas do sistema e usualmente possui um pequeno número de parâmetros. Modelos do segundo tipo têm um poder preditivo mais alto, ou seja, não dependem da faixa das condições experimentais utilizadas, como no primeiro tipo. No entanto, eles estão sujeitos à falta de consenso sobre o mecanismo de formação da primeira ligação C-C e sobre as rotas de formação de olefinas leves (KHADZHIEV *et al.*, 2015), conforme mencionado anteriormente.

A determinação de expressões de taxa de reação para o processo MTO tem sido alvo de estudos de diversos grupos de pesquisa, adotando desde modelos mais simples, como lei de potências (BOS *et al.*, 1995; AGUAYO *et al.*, 2010; NAJAFABADI *et al.*, 2012; JIANG *et al.*, 2014; SEDIGHI *et al.*, 2014; ROSTAMI *et al.*, 2016; AZARHOOSH *et al.*, 2018) até os mais complexos como os do tipo Langmuir-Hinshelwood (GAYUBO *et al.*, 2000, 2003a, 2005; KAARSHOLM *et al.*, 2010; FATOUREHCHI *et al.*, 2011; JIANGLONG e HUIXIN, 2013; YING *et al.*, 2015), nos quais são avaliados não só os parâmetros cinéticos, mas também os relacionados à adsorção seletiva de moléculas. Alguns estudos também propõem modelos cinéticos de desativação catalítica desenvolvidos conjuntamente com os modelos de reação (BOS *et al.*, 1995; GAYUBO *et al.*, 2003b, 2005, 2007; YING *et al.*, 2015; ROSTAMI *et al.*, 2016). Entretanto, a desativação catalítica não é o alvo do presente trabalho.

2.5.1. Modelo de Lei de Potências

O modelo de lei de potências (LP) apresenta a forma mais simples de expressão de taxa de reação de ordem n_{ij} , o qual se ajusta adequadamente à maioria dos dados de conversão catalítica. Um modelo clássico de LP é descrito por:

$$r_i = k_j \prod Y_i^{n_{ij}} \quad (2.1)$$

tal que r_i é a taxa global de reação do componente i , k_j é a constante da reação global j , Y_i é a fração mássica do reagente i e n_{ij} é a ordem da reação (AGUAYO *et al.*, 2010; NAJAFABADI *et al.*, 2012; JIANG *et al.*, 2014; SEDIGHI *et al.*, 2014; ROSTAMI *et al.*, 2016; AZARHOOSH *et al.*, 2018). A taxa global de reação também pode ser calculada em termos de fração molar (X_i), concentração molar (C_i) ou pressão parcial (P_i), dependendo da natureza dos dados experimentais em que a modelagem cinética foi baseada. As unidades de cada constante de reação dependem da ordem da reação proposta pela modelagem.

Bos *et al.* (1995) desenvolveram um modelo cinético para a reação MTO empregando SAPO-34 em um reator de leito fixo, considerando o efeito do coque na reação. Seu esquema reacional (Figura 2.3), composto de 12 reações e 6 grupos de produtos, além de coque, é tido como referência para outros estudos cinéticos (GAYUBO *et al.*, 2000; YING *et al.*, 2015), pois considera reações de oligomerização e craqueamento entre as espécies. As espécies com as

maiores massas molares foram agrupadas de acordo com seu número de átomos de carbono: C₄ (quatro átomos) e C₅⁺ (cinco ou mais átomos).

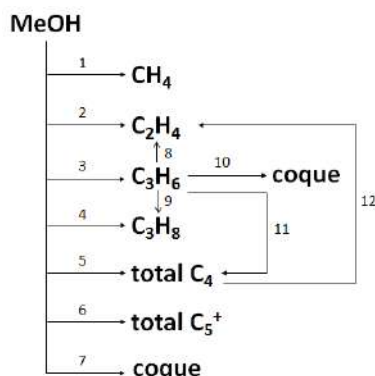


Figura 2.3 Esquema reacional adaptado de Bos *et al.* (1995).

Todas as reações partindo do metanol (1-7) e duas partindo do propeno (9 e 10) são consideradas como de primeira ordem e as demais (8, 11 e 12) de segunda ordem. Os autores explicam que a reação 8 não é considerada de primeira ordem devido ao mecanismo de crescimento de cadeia, no qual propeno e metanol são adsorvidos na superfície catalítica, sofrendo o subsequente craqueamento a eteno (DAHL e KOLBOE, 1993). As expressões de taxa de reação propostas por Bos *et al.* (1995) são descritas a seguir:

$$r_i = k_i P_{MeOH}, \quad i = 1 - 7 \quad (2.2)$$

$$r_i = k_i P_{C_3H_6} P_{MeOH}, \quad i = 8, 11 \quad (2.3)$$

$$r_i = k_i P_{C_3H_6}, \quad i = 9 - 10 \quad (2.4)$$

$$r_{12} = k_{12} P_{C_4} P_{MeOH} \quad (2.5)$$

Aguayo *et al.* (2010) propuseram um modelo cinético baseado em um esquema reacional (Figura 2.4) de 7 *lumps*, através do qual foi quantificada a distribuição de produtos da transformação de metanol em hidrocarbonetos em altas temperaturas (400-550°C) sobre zeólitas HZSM-5. O modelo proposto se ajustou bem aos dados experimentais obtidos em um reator de leito fixo e o aumento da temperatura elevou o rendimento em olefinas C₂-C₄, representadas pela sigla O. Neste esquema, C₅⁺ alifáticos e aromáticos estão agrupados em um único pseudocomponente denominado G. A natureza autocatalítica do processo e os resultados experimentais encontrados pelos pesquisadores levaram ao entendimento de que olefinas leves (O) seriam intermediários no esquema cinético, podendo ser convertidas em n-butano (B) e parafinas (P) através do mecanismo do *pool* de hidrocarbonetos. As taxas de reação do estudo

de Aguayo *et al.* (2010) seguem o modelo de lei de potências apresentado na Equação 2.1, do qual apenas as reações 10 e 11 são consideradas como de segunda ordem.

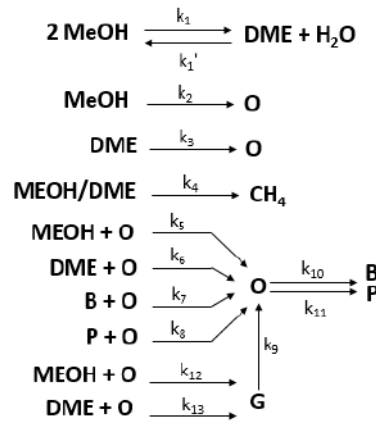
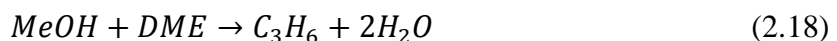
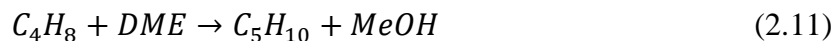
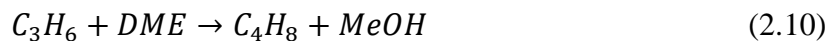
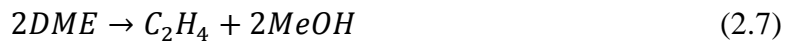


Figura 2.4 Esquema reacional adaptado de Aguayo *et al.* (2010).

Vera-Castaneda (1985) propôs um esquema reacional no qual nenhum agrupamento foi realizado e, segundo o autor, todas as etapas são possíveis termodinamicamente. Neste esquema eteno é um produto primário formado a partir dos oxigenados e, a partir destes, o crescimento de cadeia ocorre conforme as reações apresentadas a seguir:



Diversos pesquisadores basearam-se no esquema de Vera-Castaneda (1985) para formular suas modelagens cinéticas. Najafabadi *et al.* (2012) estudaram o processo MTO empregando catalisadores do tipo SAPO-34. Os autores basearam seu modelo cinético nas 10 primeiras

reações (Equações 2.6 – 2.15) de Vera-Castaneda (1985). A estimação de parâmetros foi realizada com um bom ajuste do modelo aos dados. Em alguns casos, como DME e olefinas C₅, o erro na determinação dos parâmetros foi grande, o que foi associado à baixa acurácia dos dados experimentais utilizados. O efeito da água como coalimentação foi avaliado variando-se sua proporção molar de 0-4 em relação ao metanol. Foi verificado que a presença de água na mistura reacional desloca o equilíbrio da reação de desidratação de metanol para a esquerda. Consequentemente, o rendimento em eteno aumenta à medida que a quantidade de água na alimentação aumenta, uma vez que metanol é a principal fonte para a produção de eteno.

Também baseados no esquema reacional de Vera-Castaneda (1985) (Equações 2.6 – 2.16), Rostami *et al.* (2016) avaliaram o desempenho da reação MTO sobre SAPO-34 em um reator de leito fixo numa faixa de temperatura de 400-460°C e velocidade espacial horária mássica de metanol (MWHSV) variando de 1 a 4 h⁻¹. A partir dos resultados obtidos, um modelo cinético foi desenvolvido assumindo que todas as taxas de reação são dependentes da quantidade de coque depositada na superfície do catalisador, o que é considerado através de uma função de desativação catalítica (φ_i):

$$r_j = k_j \varphi_i \prod_i P_i^{n_{ij}} \quad (2.19)$$

Azarhoosh *et al.* (2018) sintetizaram catalisadores do tipo H-SAPO-34 e avaliaram sua performance durante a reação MTO. Para tanto, um modelo cinético de lei de potências foi proposto considerando o decréscimo da atividade catalítica ao longo do tempo. As Equações 2.6 – 2.18 foram usadas como base deste modelo e os parâmetros cinéticos foram estimados utilizando o método de algoritmo genético. Os resultados obtidos mostraram boa consistência entre o modelo e os dados experimentais, com coeficiente de determinação igual a 0,9992, comprovando a adequação ao esquema de Vera-Castaneda (1985) para descrever a reação MTO sobre silicoaluminofosfatos.

Jiang *et al.* (2014) introduziram o conceito de reator de leito móvel no processo MTP. Para tanto, um modelo cinético modificado baseado em HZSM-5 foi desenvolvido. Metanol e DME foram tratados como uma única espécie, denominada MDOH, e o esquema reacional foi baseado no mecanismo do *pool* de hidrocarbonetos. Assim, eteno, propeno, e os grupos C₄ e C₅⁺ são os produtos primários formados a partir de MDOH independentemente. O mecanismo do duplo ciclo, mais especificamente o ciclo de olefinas, também foi considerada para a elaboração do esquema reacional (Figura 2.5). A modelagem cinética foi feita com base na

Equação 2.1 e apenas a reação 8 foi admitida como de segunda ordem. Os parâmetros foram estimados em MATLAB[®] dentro de um intervalo de confiança de 95%. Os resultados mostraram que a produção de eteno e parafinas praticamente não é afetada pela temperatura reacional.

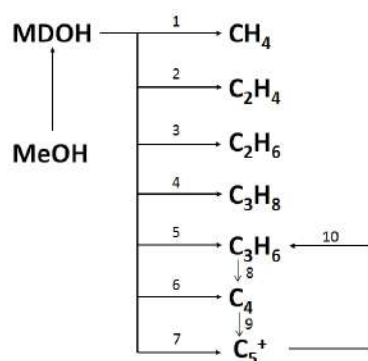


Figura 2.5 Esquema reacional adaptado de Jiang *et al.* (2014).

Sedighi *et al.* (2014) elaboraram um modelo cinético de etapas elementares para descrever a conversão de metanol em olefinas empregando SAPO-34 como catalisador. Etapas químicas bem detalhadas são necessárias para prever com segurança o comportamento do catalisador em relação ao mecanismo da reação e à distribuição de produtos. Assim, sem agrupar espécies ou etapas, o trabalho investigou a formação individual de cada olefina (eteno, propeno e butenos) em função do tempo espacial em diferentes temperaturas. Com a estimação de parâmetros, os autores obtiveram algumas energias de ativação aparentes negativas (entalpias de formação), as quais foram justificadas como a diferença entre as energias de ativação das reações direta e reversa. Quando essa diferença resulta num valor negativo, ficaria evidente a presença de uma reação direta exotérmica. Neste caso, o aumento da temperatura diminui a constante de equilíbrio da reação.

2.5.2. Modelo de Langmuir-Hinshelwood

O modelo de Langmuir-Hinshelwood (LH) admite que reações ocorram a partir de espécies adsorvidas nos sítios ativos de um catalisador (SCHMAL, 2009). Para descrever a adsorção competitiva entre água e metanol nos sítios catalíticos durante a reação MTO, o modelo de Langmuir-Hinshelwood deve ser considerado nas expressões de taxas de reação. Vale ressaltar que o DME possui uma pequena constante de equilíbrio de adsorção quando comparada à do

metanol e à da água (AN *et al.*, 2004; HOSSEININEJAD *et al.*, 2012). Por este motivo, para o processo MTO, apenas água e metanol foram considerados.

O efeito da água no meio reacional como um inibidor de cada etapa cinética pode ser representado através do seguinte termo:

$$\theta_w = \frac{1}{1 + K_w Y_w} \quad (2.20)$$

onde θ_w é a fração dos sítios catalíticos não ocupados pela água, K_w é a constante de equilíbrio de adsorção da água e Y_w é a fração mássica de água na alimentação.

Um grupo espanhol (GAYUBO *et al.*, 2000; 2003a; 2005) estudou a conversão MTO/MTG sobre diferentes catalisadores levando em consideração o efeito da água na cinética reacional. Gayubo *et al.* (2000) simplificaram o esquema reacional proposto por Bos *et al.* (1995) (Figura 2.3), eliminando as etapas mais lentas e agrupando as parafinas em um único pseudocomponente, além de desconsiderar o coque no esquema reacional (Figura 2.6a). Eles observaram que a coalimentação de água inibe a formação de olefinas. Durante a estimação de parâmetros, foi verificada a existência de alguns parâmetros sem significância estatística ou tendendo a zero, o que os levaram a simplificar o esquema, conforme está ilustrado na Figura 2.6b.

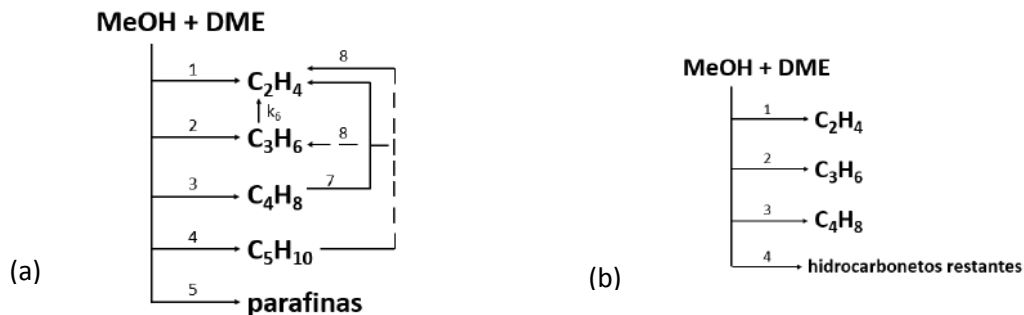


Figura 2.6 Esquemas reacionais adaptados de Gayubo *et al.* (2000).

Gayubo *et al.* (2005) estudaram a simulação do processo MTO sobre SAPO-18 através de um modelo cinético em três etapas: (1) iniciação (desidratação de metanol), (2) formação de um composto intermediário ativo, (3) formação de olefinas a partir deste intermediário e oxigenados (MeOH/DME) e degradação do intermediário. Este esquema se utiliza do mecanismo de *pool* de hidrocarbonetos como base para a formação do composto intermediário (R^*). Foi comprovado que a presença de água no meio reacional reduz a taxa de desativação

do catalisador. O modelo se mostrou útil para o projeto de reatores, uma vez que SAPO-18 pode ser uma alternativa ao uso do SAPO-34.

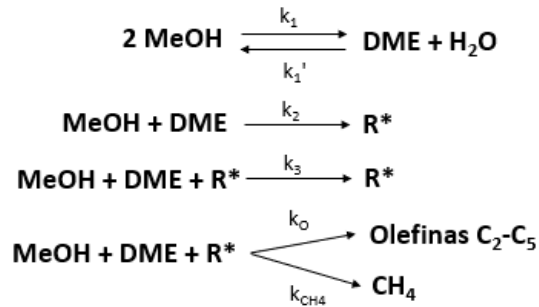


Figura 2.7 Esquema reacional adaptado de Gayubo *et al.* (2005).

Gayubo *et al.* (2003a) estudaram a cinética das etapas de transformação de metanol em hidrocarbonetos utilizando a zeólita HZSM-5 como catalisador, com o objetivo de avaliar o efeito da água na cinética reacional. O modelo proposto pelos autores (Figura 2.8) considera o metanol e o DME separadamente devido às suas diferentes reatividades. Além disso, um agrupamento de hidrocarbonetos, constituído principalmente pelo *lump* de gasolina na faixa de C₅-C₁₁ e denominado como “G” no esquema reacional, é levado em consideração, assim como o seu craqueamento a olefinas leves (eteno e propeno). O estudo do modelo cinético proposto utilizou os resultados obtidos em um reator isotérmico de leito fixo, com uma faixa de temperatura entre 300 e 450 °C, para uma ampla faixa de valores de MWHSV, utilizando duas razões de água / metanol na alimentação (0 e 1, em base mássica).

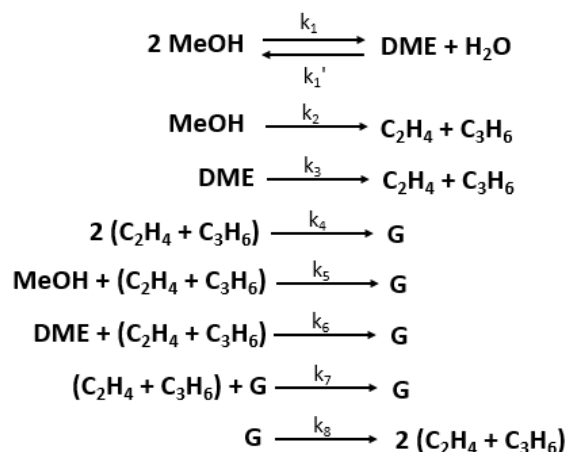


Figura 2.8 Esquema reacional adaptado de Gayubo *et al.* (2003a).

O modelo cinético de Gayubo *et al.* (2003a) contempla as seguintes equações de taxa de reação para o metanol, DME e olefinas leves, respectivamente:

$$r_{MeOH} = \frac{-k_1 Y_{MeOH}^2 + (k_1/K) Y_{DME} Y_w - (k_2 + k_5 Y_{(C_2H_4+C_3H_6)}) Y_{MeOH}}{1 + K_w Y_w} \quad (2.21)$$

$$r_{DME} = \frac{k_1 Y_{MeOH}^2 - (k_1/K) Y_{DME} Y_w - (k_3 + k_6 Y_{(C_2H_4+C_3H_6)}) Y_{DME}}{1 + K_w X_w} \quad (2.22)$$

$$r_{(C_2H_4+C_3H_6)} = \frac{k_2 Y_{MeOH} + k_3 Y_{DME} - k_4 Y_{(C_2H_4+C_3H_6)}^2 - (k_5 Y_{MeOH} + k_6 Y_{DME} + k_7 Y_G) Y_{(C_2H_4+C_3H_6)} + k_8 Y_G}{1 + K_w Y_w} \quad (2.23)$$

A Tabela 2.1 apresenta os parâmetros cinéticos estimados por Gayubo *et al.* (2003a).

Tabela 2.1 Parâmetros cinéticos obtidos por Gayubo *et al.* (2003a).

Parâmetro	k_i^0 a 400 °C (h ⁻¹)	E_i (kJ/mol)
k ₁	88,73 ± 7,89	53,1 ± 4,2
k ₂	11,98 ± 2,16	102,4 ± 7,10
k ₃	119,18 ± 3,29	n.d.
k ₄	9,42 ± 3,07	38,45 ± 13,80
k ₅	34,82 ± 6,80	89,45 ± 63,00
k ₆	265,48 ± 1,60	n.d.
k ₇	6,89 ± 4,90	27,6 ± 16,3
k ₈	0,60 ± 0,10	127,50 ± 57,25
K _w	1,0 ± 0,3*	n.d.

*[K_w] = m³/mol; n.d. = não disponível.

Os resultados reportados pelos autores mostraram que a água diminui a etapa de desidratação do metanol a éter dimetílico de maneira mais pronunciada, sugerindo que a água compete com a adsorção do metanol nos sítios ácidos. Por outro lado, a redução pela água na cinética das etapas subsequentes do processo, em que as olefinas e o *lump* de gasolina são formados, é menor.

Kaarsholm *et al.* (2010) investigaram a cinética do processo MTO em um reator de leito fluidizado utilizando um catalisador ZSM-5 modificado com fósforo. Todos os experimentos foram conduzidos a temperaturas entre 400 e 550 °C, e a alimentação consistiu de metanol puro ou misturas de metanol com água ou argônio. O modelo cinético foi desenvolvido assumindo-se o mecanismo de *pool* de hidrocarbonetos, no qual as olefinas são formadas através de reações reversíveis com espécies de hidrocarbonetos de elevada massa molar, que são representadas por um único componente, C_x⁺. O metano é formado diretamente a partir do MeOH e, como CO e CO₂ não são quantificados, o excesso de carbono proveniente dessa reação é assumido como

uma única espécie, C. O esquema cinético adotado para modelar a reação (Figura 2.9) considera rápida a reação entre metanol e DME para gerar uma composição de equilíbrio. Todas as reações, com exceção do equilíbrio MeOH / DME, foram consideradas de primeira ordem e a influência da água também foi admitida.

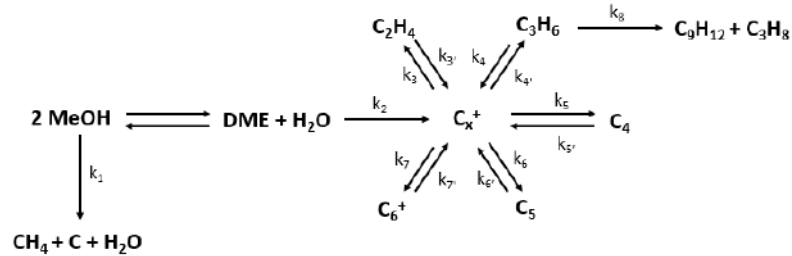


Figura 2.9 Esquema reacional adaptado de Kaarsholm *et al.* (2010).

O modelo cinético de Kaarsholm *et al.* (2010) contempla as seguintes equações de taxa de reação:

$$-r_1 = k_1 C_{MeOH} \theta_W \quad (2.24)$$

$$-r_2 = k_2 C_{DME} \theta_W \quad (2.25)$$

$$-r_3 = k_3 C_{C_x^+} \theta_W \quad (2.26)$$

$$-r_{3'} = k_{3'} C_{C_2H_4} \theta_W \quad (2.27)$$

$$-r_4 = k_4 C_{C_x^+} \theta_W \quad (2.28)$$

$$-r_{4'} = k_{4'} C_{C_3H_6} \theta_W \quad (2.29)$$

$$-r_5 = k_5 C_{C_x^+} \theta_W \quad (2.30)$$

$$-r_{5'} = k_{5'} C_{C_4H_8} \theta_W \quad (2.31)$$

$$-r_6 = k_6 C_{C_x^+} \theta_W \quad (2.32)$$

$$-r_{6'} = k_{6'} C_{C_5H_{10}} \theta_W \quad (2.33)$$

$$-r_7 = k_7 C_{C_x^+} \theta_W \quad (2.34)$$

$$-r_{7'} = k_{7'} C_{C_6H_{12}} \theta_W \quad (2.35)$$

$$-r_8 = k_8 C_{C_3H_6} \theta_W \quad (2.36)$$

Os parâmetros cinéticos obtidos por Kaarsholm *et al.* (2010) são apresentados na Tabela 2.2. É importante destacar que os autores não informaram os intervalos de confiança de seus parâmetros estimados. As taxas de reação do C_x^+ para olefinas leves a 500 °C têm ordens de grandeza de 4 a 5 vezes maiores que as reações reversas, o que indica uma concentração muito

baixa das espécies de *pool* de hidrocarbonetos. Os valores das energias de ativação diminuem com o aumento da massa molar das olefinas, o que corrobora os resultados experimentais, pois a elevação da temperatura levou a um aumento na concentração de olefinas leves. Segundo os autores, o modelo é capaz de representar bem as tendências gerais, porém necessita de melhorias para simular as concentrações das espécies, principalmente para as frações de parafinas e C_6^+ .

Tabela 2.2 Parâmetros cinéticos de Kaarsholm *et al.* (2010).

Parâmetro	k_i^0 (L/g _{cat} min)	E_i (kJ/mol)
k_1	207,60	36,82
k_2	540,00	63,60
k_3	1,62E+07	84,52
$k_{3'}$	876,00	87,86
k_4	1,66E+05	47,95
$k_{4'}$	3,90E+03	81,21
k_5	5226,00	29,04
$k_{5'}$	13,80	59,08
k_6	43,80	2,89
$k_{6'}$	7,98E-03	16,40
k_7	151,20	6,65
$k_{7'}$	810,00	21,88
k_8	6,66E-03	6,19
K_w	216,00*	50,63

* $[K_w] = L/mol$

Fatourehchi *et al.* (2011) estudaram o processo MTO usando SAPO-34 como catalisador. Os experimentos foram realizados em um reator de leito fixo diferencial a temperaturas de 375 a 425 °C e sob pressão de 4 bar. A alimentação consistiu em uma mistura equimolar de metanol e água. Os autores adotaram um esquema reacional bem simples, apresentado na Figura 2.10, no qual as moléculas de metanol adsorvem-se nos sítios ativos do catalisador (S) e difundem-se pela superfície, levando à formação de $CH_3OH \cdot S$ (intermediário). Esse intermediário interage com outra espécie $CH_3OH \cdot S$ formando $DME \cdot S$. A decomposição do $DME \cdot S$ pode assumir três rotas diferentes: o $DME \cdot S$ pode deixar o sítio ativo e formar éter dimetílico, ou pode converter-se em eteno ou reagir com outro intermediário $CH_3OH \cdot S$ para produzir propeno. Os autores reportaram que a taxa de reação do propeno diminui com o aumento da temperatura. Tal fato é explicado pela provável conversão de propeno em outros subprodutos, cujas taxas são mais sensíveis a temperatura do que a formação do propeno.

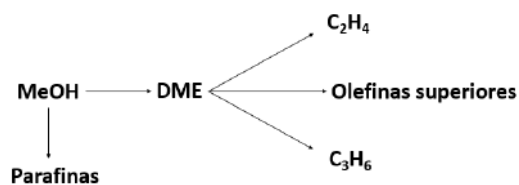


Figura 2.10 Esquema reacional adaptado de Fatourehchi *et al.* (2011).

Jianglong e Huixin (2013) propuseram um modelo cinético para o processo MTO utilizando SAPO-34 como catalisador, considerando o efeito da água e a deposição de coque. O esquema reacional investigado pelos autores (Figura 2.11) considera o metanol e o DME como um único agrupamento de oxigenados, uma vez que a origem das olefinas é incerta. Como a quantidade de metano, CO e CO₂ é pequena, eles também foram agrupados como “C₁”. Jianglong e Huixin (2013) assumiram cinética de primeira ordem para todas as reações, exceto para a reação 6, na qual a taxa de formação de eteno a partir de propeno depende da concentração de propeno e metanol no meio e, portanto, é considerada de segunda ordem. Os autores concluíram que a água na alimentação não só reduz a concentração de metanol, como também diminui a desativação do catalisador. As concentrações previstas pelo modelo apresentaram erros relativos médios menores que 10% em comparação com os valores experimentais. Dessa forma, o modelo cinético possui uma boa capacidade de prever o comportamento dos componentes no reator de leito fixo.

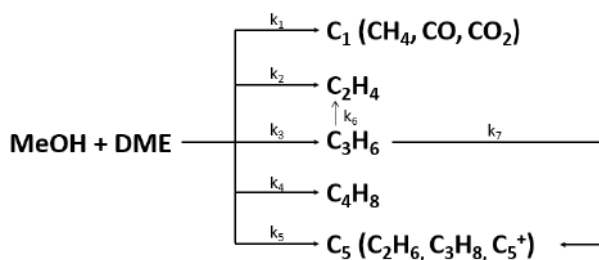


Figura 2.11 Esquema reacional adaptado de Jianglong e Huixin (2013).

Ying *et al.* (2015) estudaram a conversão de metanol em olefinas utilizando SAPO-34 como catalisador, para avaliar principalmente o efeito do teor de coque na atividade do catalisador e seletividade aos produtos. Utilizou-se alimentação de metanol puro e misturas de água-metanol com razão molar de 2 e 4, temperaturas de 450 a 490 °C e MWHSV variando de 30 a 955 g_{MeOH}/(g_{cat}h). O modelo cinético proposto pelos autores é uma simplificação do elaborado por Bos *et al.* (1995) e não considera as reações secundárias do propeno e do C₄, que não mostraram importância para o trabalho em questão. O esquema reacional está apresentado na Figura 2.12.

Os produtos são agrupados em 7 *lumps*: metano, eteno, propeno, propano, C₄, C₅⁺ (incluindo hidrocarbonetos C₅, C₆ e etano) e coque.

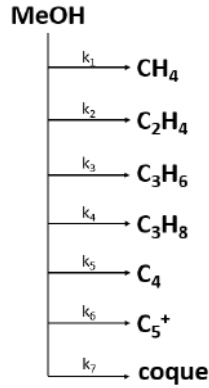


Figura 2.12 Esquema reacional adaptado de Ying *et al.* (2015).

O modelo cinético de Ying *et al.* (2015) contempla as seguintes equações de taxa de reação:

$$r_{CH_4} = k_1 \theta_W C_{MeOH} MM_{CH_4} \quad (2.37)$$

$$r_{C_2H_4} = \frac{1}{2} k_2 \theta_W C_{MeOH} MM_{C_2H_4} \quad (2.38)$$

$$r_{C_3H_6} = \frac{1}{3} k_3 \theta_W C_{MeOH} MM_{C_3H_6} \quad (2.39)$$

$$r_{C_3H_8} = \frac{1}{3} k_4 \theta_W C_{MeOH} MM_{C_3H_8} \quad (2.40)$$

$$r_{C_4} = \frac{1}{4} k_5 \theta_W C_{MeOH} MM_{C_4} \quad (2.41)$$

$$r_{C_5^+} = \frac{1}{5} k_6 \theta_W C_{MeOH} MM_{C_5^+} \quad (2.42)$$

onde MM_i é a massa molar do componente i .

Os parâmetros cinéticos estão apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Parâmetros cinéticos de Ying *et al.* (2015).

Parâmetro	k_i^0 (L/g _{cat} min)	E_i (kJ/mol)
k_1	0,10	117,70
k_2	4,93	56,90
k_3	7,32	41,90
k_4	0,52	13,40
k_5	2,60	31,20
k_6	1,02	45,80
k_7	2,31	53,30
K_w	3,05	-

Foi observado que a energia de ativação aparente para o propano é inferior às demais, o que pode ser explicado pela reação ser propensa a gerar mais propano a baixas temperaturas (WEI *et al.*, 2012). Os resultados obtidos pelos autores indicam que o modelo cinético proposto é capaz de prever as concentrações dos produtos medidas experimentalmente no reator de leito fixo, apresentando erros relativos inferiores a 5% para as principais espécies, como eteno, propeno, buteno e metanol.

Enfim, nota-se um grande interesse da comunidade científica no processo MTO e em sua modelagem cinética. A Tabela 2.4 apresenta de forma resumida os diversos modelos e condições empregadas em estudos presentes na literatura. As Tabelas 2.5 e 2.6 apresentam os parâmetros cinéticos estimados para modelos de lei de potências e de Langmuir-Hinshelwood, respectivamente, para as reações mais comuns aos esquemas reacionais propostos pela literatura (referentes à formação de produtos a partir de metanol, na maioria dos casos).

Tabela 2.4 Condições operacionais e modelagem cinética do processo MTO na literatura.

Referência	Catalisador	Reator	H ₂ O/MeOH (molar)	MWHSV (h ⁻¹)	T (°C)	Modelo
Bos <i>et al.</i> (1995)	SAPO-34	leito fixo	0	1 - 1000	450	$r_i = k_j P_i$
Gayubo <i>et al.</i> (2000)	SAPO-34	leito fixo	0 - 3 ^a	2 - 100	400 - 475	$r_i = k_j \theta_w Y_i$ $\theta_w = \frac{1}{1+K_w Y_w}$
Gayubo <i>et al.</i> (2003a)	HZSM-5	leito fixo	0 e 1 ^a	2 - 25	300 - 450	$r_i = k_j \theta_w Y_i$ $\theta_w = \frac{1}{1+K_w Y_w}$
Gayubo <i>et al.</i> (2005)	SAPO-18	leito fluidizado	0 - 7 ^a	3 - 11	325 - 450	$r_i = k_j \theta_w Y_i$ $\theta_w = \frac{1}{1+K_w Y_w}$
Kaarsholm <i>et al.</i> (2010)	HZSM-5	leito fluidizado	0 e 0,002	0,2 - 4	400 - 550	$r_j = k_j \theta_w C_i$ $\theta_w = \frac{1}{1+K_w X_w}$
Aguayo <i>et al.</i> (2010)	HZSM-5	leito fixo	0	0,42	400 - 550	$r_i = k_j \prod Y_i^{n_{ij}}$
Fatourehch <i>et al.</i> (2011)	SAPO-34	leito fixo	1	3 - 13	375 - 425	$r_i = \frac{k_i K_{DME} K_{MeOH}^n P_{MeOH}^n}{P_w \left(1 + K_{MeOH} P_{MeOH} + \left(\frac{K_{DME} K_{MeOH}^2 P_{MeOH}^2}{P_w} \right) \right)^{n-1}}$
Najafabadi <i>et al.</i> (2012)	SAPO-34	leito fixo	0 - 4	10 - 37	400 - 450	$r_j = k_j \prod C_i^{n_{ij}}$

^a Em massa.

Tabela 2.4 Condições operacionais e modelagem cinética do processo MTO na literatura (continuação).

Referência	Catalisador	Reator	H ₂ O/MeOH (molar)	MWHSV (h ⁻¹)	T (°C)	Modelo
Jianglong e Huxin (2013)	SAPO-34	leito fixo	0 - 1	4 - 53	375 - 475	$r_i = \sum k_i X_{MeOH} \theta_w a$ $\theta_w = \frac{1}{1+K_w X_w}$
Jiang <i>et al.</i> (2014)	HZSM-5	leito móvel	0	5 - 120	400 - 500	$r_j = k_j \prod Y_i^{n_{ij}}$
Sedighi <i>et al.</i> (2014)	SAPO-34	leito fixo	4	10 - 37	400 - 450	$r_j = k_j \prod C_i^{n_{ij}}$
Ying <i>et al.</i> (2015)	SAPO-34	leito fixo	0 - 4	30 - 955	450 - 490	$r_i = n_i k_j \theta_w C_{MeOH} M M_i$ $\theta_w = \frac{1}{1+K_w X_w}$
Rostami <i>et al.</i> (2016)	SAPO-34	leito fixo	0	1 - 4	400 - 460	$r_j = k_j \varphi_i \prod P_i^{n_{ij}}$
Azarhoosh <i>et al.</i> (2018)	H-SAPO-34	leito fixo	0	3 - 6	400 - 500	$r_j = k_j a_j \prod P_i^{n_{ij}}$

Tabela 2.5 Modelagem cinética do processo MTO via lei de potências.

Referência	Catalisador	Modelo	Ordem	E _i (kJ/mol)	k _i ⁰
Bos <i>et al.</i> (1995)	SAPO-34	$r_i = k_j P_z$	1	n.d.	C ₂ H ₄ : 149,5 C ₃ H ₆ : 297,2 C ₄ : 103,8 (h ⁻¹ bar ⁻¹)
Aguayo <i>et al.</i> (2010)	HZSM-5	$r_i = k_j \prod Y_i^{n_{ij}}$	1 ou 2	O _(MeOH) : 4,6 ^a O _(DME) : 186 ^b	O _(MeOH) : 1,2E-05 ^a O _(DME) : 1,9E-05 ^b (mol/g h)
Najafabadi <i>et al.</i> (2012)	SAPO-34	$r_j = k_j \prod C_i^{n_{ij}}$	1 ou 2	C ₂ H ₄ : 112,5 C ₃ H ₆ : 64,5 C ₄ : 82,2	C ₂ H ₄ : 1,9E+06 (m ³ /g h) C ₃ H ₆ : 3,7E+05 ((m ³) ² /mol g h) C ₄ : 2,7E+06 ((m ³) ² /mol g h)
Jiang <i>et al.</i> (2014)	HZSM-5	$r_j = k_j \prod Y_i^{n_{ij}}$	1	C ₂ H ₄ : 40,25 C ₃ H ₆ : 43,86 C ₄ : 42,4 C ₅ ⁺ : 39,46	C ₂ H ₄ : 3,89 C ₃ H ₆ : 1,76 C ₄ : 8,91 C ₅ ⁺ : 8,73 (mol/g min)
Sedighi <i>et al.</i> (2014)	SAPO-34	$r_j = k_j \prod C_i^{n_{ij}}$	1	n.d.	n.d.
Rostami <i>et al.</i> (2016)	SAPO-34	$r_j = k_j \varphi_i \prod P_i^{n_{ij}}$	1	C ₂ H ₄ : 50,98 C ₃ H ₆ : 32,13 C ₄ : 23,36	C ₂ H ₄ : 14,08 C ₃ H ₆ : 11,82 C ₄ : 13,07 (mol/g atm h)
Azarhoosh <i>et al.</i> (2018)	SAPO-34	$r_j = k_j a_j \prod P_i^{n_{ij}}$	1	C ₂ H ₄ : 15,51 C ₃ H ₆ : 23,85 C ₄ : 14,56	C ₂ H ₄ : 0,59 C ₃ H ₆ : 1,34 C ₄ : 0,20 (mol/g atm h)

^a Olefinas leves produzidas a partir de MeOH; ^b Olefinas leves produzidas a partir de DME; n.d. = não disponível.

Tabela 2.6 Modelagem cinética do processo MTO via Langmuir-Hinshelwood.

Referência	Catalisador	Modelo	Ordem	E _i (kJ/mol)	k _i ⁰
Gayubo <i>et al.</i> (2000)	SAPO-34	$r_i = k_j \theta_w Y_i$ $\theta_w = \frac{1}{1 + K_w X_w}$	1	C ₂ H ₄ : 70 C ₃ H ₆ : 55 C ₄ : 41 C _{hidrocarbonetos} : 20 - 25	C ₂ H ₄ : 10,5 C ₃ H ₆ : 13,7 C ₄ : 5,49 (h ⁻¹)
Gayubo <i>et al.</i> (2003a)	HZSM-5	$r_i = k_j \theta_w Y_i$ $\theta_w = \frac{1}{1 + K_w X_w}$	1	(C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆) _{MeOH} : 102,4 ^a (C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆) _G : 127,5 ^c	(C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆) _{MeOH} : 11,98 ^a (C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆) _{DME} : 119,18 ^b (C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆) _G : 0,6 ^c (h ⁻¹)
Gayubo <i>et al.</i> (2005)	SAPO-18	$r_i = k_j \theta_w Y_i$ $\theta_w = \frac{1}{1 + K_w X_w}$	1	(C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆): 57,16	(C ₂ H ₄ +C ₃ H ₆): 7,023 h ⁻¹
Kaarsholm <i>et al.</i> (2010)	HZSM-5	$r_j = k_j \theta_w C_i$ $\theta_w = \frac{1}{1 + K_w X_w}$	1	C ₂ H ₄ : 84,52 C ₃ H ₆ : 47,95 C ₄ : 29,04	C ₂ H ₄ : 1,62E+07 C ₃ H ₆ : 1,66E+05 C ₄ : 5226 (L/g _{cat} min)
Fatourehch <i>et al.</i> (2011)	SAPO-34	$r_i = \frac{k_i K_{DME} K_{MeOH}^n P_{MeOH}^n}{P_w \left(1 + K_{MeOH} P_{MeOH} + \left(\frac{K_{DME} K_{MeOH}^2 P_{MeOH}^2}{P_w} \right) \right)^{n-1}}$	3	C ₂ H ₄ : 50,6	C ₂ H ₄ : 31,8 mol/ (g h)
Jianglong e Huxin (2013)	SAPO-34	$r_i = \sum k_i X_{MeOH} \theta_w a$ $\theta_w = \frac{1}{1 + K_w X_w}$	1	C ₂ H ₄ : 89,5 C ₃ H ₆ : 77,7 C ₄ : 63,6	C ₂ H ₄ : 9,2E+07 C ₃ H ₆ : 1,5E+07 C ₄ : 4,7E+05 (h ⁻¹)
Ying <i>et al.</i> (2015)	SAPO-34	$r_i = n_i k_j \theta_w C_{MeOH} M M_i$ $\theta_w = \frac{1}{1 + K_w X_w}$	1	C ₂ H ₄ : 56,9 C ₃ H ₆ : 41,9 C ₄ : 31,2	C ₂ H ₄ : 4,9 C ₃ H ₆ : 7,3 C ₄ : 31,2 (L/g _{cat} min)

^a Olefinas leves produzidas a partir de MeOH; ^b Olefinas leves produzidas a partir de DME; ^c Olefinas leves produzidas a partir de gasolina.

2.6. Método numérico para estimação de parâmetros

Na estimação de parâmetros de modelos complexos, raramente soluções analíticas são obtidas, sendo necessária a utilização de métodos numéricos que determinem um ponto ótimo, ou seja, métodos que minimizem uma função objetivo previamente estabelecida. Porém, muitos métodos necessitam de uma estimativa inicial e, quando aplicados a espaços multimodais, muitas vezes convergem para ótimos locais, mascarando os valores reais dos parâmetros (MEDEIROS, 2005; SCHWAAB, 2005).

Para este tipo de problema, o ideal é a aplicação de técnicas de otimização de busca randômica (métodos heurísticos). A principal característica desses métodos é a capacidade de realizar uma busca global aleatória em toda a região de interesse com grande número de avaliações da função objetivo, a fim de maximizar a probabilidade de se encontrar um ótimo global (SCHWAAB e PINTO, 2007). Outra vantagem destes métodos é o fato de não necessitarem de uma estimativa inicial. Segundo Schwaab (2005), um dos métodos heurísticos de otimização com maior destaque é o enxame de partículas, que apresenta melhores resultados na minimização de funções do que outros métodos heurísticos tradicionais, como o de Monte Carlo, recozimento simulado e algoritmo genético.

O método de enxame de partículas é um algoritmo inspirado no comportamento gregário de animais. Inicialmente, cada partícula do enxame possui uma posição e velocidade aleatória, constituindo uma população de soluções candidatas. As partículas vão se comunicando entre si e, a cada iteração, podem alterar sua velocidade e trajetória, movendo-se através do espaço paramétrico delimitado. Assim, o movimento de cada partícula em cada iteração depende de sua inércia, do melhor ponto que a partícula encontrou até o momento e do melhor ponto que o conjunto de partículas encontrou. Após certo número de iterações, espera-se que as partículas converjam para o ótimo global da função objetivo (SCHWAAB *et al.*, 2008).

3. Metodologia

3.1. Dados experimentais empregados

Os dados experimentais utilizados para a estimação de parâmetros cinéticos (Apêndice A) foram retirados de trabalhos publicados por Kaarsholm *et al.* (2010) e Ying *et al.* (2015) com o objetivo de determinar energias de ativação aparentes, constantes das velocidades específicas e constantes de equilíbrio de adsorção a partir de diferentes modelos e comparar com os valores obtidos pelos autores.

O conjunto de dados fornecidos por Kaarsholm *et al.* (2010) é formado por 28 pontos experimentais com alimentação de metanol puro e 4 pontos com coalimentação de água, totalizando 32 pontos. Já Ying *et al.* (2015) forneceram um conjunto de dados experimentais com 43 pontos, sendo 18 destes com alimentação de metanol puro e os demais com coalimentação de água. A descrição do procedimento experimental utilizado pelos autores é apresentada a seguir.

3.1.1 Descrição das unidades de reação

No trabalho de Kaarsholm *et al.* (2010) as reações foram conduzidas em reator de leito fluidizado de quartzo de 46 mm de diâmetro. A temperatura de reação foi controlada por dois termopares: o primeiro situado no exterior do reator, enquanto o segundo estava em contato com o meio reacional. A alimentação de líquido (metanol ou metanol/água) foi feita através de uma bomba de pistão duplo com vazão constante de 0,01 mL/min, enquanto a alimentação gasosa (argônio) se deu através de um controlador de vazão Brooks com vazão máxima de 2 mL/min. Antes de ser injetada, a alimentação era pré-aquecida ao passar por uma serpentina de aço inoxidável imersa em um banho de areia a 200°C, seguida de uma linha mantida a 120-150 °C. O efluente da reação foi analisado por um espectrômetro de massas Hiden WIC-20 e um cromatógrafo a gás Varian CP3800.

Ying *et al.* (2015) conduziram suas reações em reator de leito fixo de quartzo de 4 mm de diâmetro interno. Antes de cada reação, o catalisador foi aquecido a 500 °C e mantido por 1 hora sob atmosfera de nitrogênio. Após esse tempo, a temperatura foi ajustada para a temperatura de reação. A solução aquosa de metanol foi injetada por uma bomba pistão seguida

de um vaporizador e, então, alimentada ao reator. Todos os produtos formados na reação foram mantidos aquecidos e analisados em um cromatógrafo a gás Agilent 7890A equipado com um detector FID e uma coluna PoraPLOT Q-HT de dimensões 25 m x 0,53 mm x 0,02 mm.

3.1.2 Catalisadores

O catalisador utilizado por Kaarsholm *et al.* (2010) foi uma HZSM-5 modificada utilizando 10% de uma zeólita Y CBV28014 da Zeolyst, embebida em uma matriz de Si/Al contendo Al_2O_3 72% m/m (Catapal B da Sasol), suspensão coloidal de SiO_2 (Levasil 100S/30% da AkzoNobel) e caulim. O catalisador foi seco e calcinado sob fluxo de ar por 4 h a 550°C. Após isso, foi impregnado com 1,5% m/m de fósforo com uma solução aquosa de $(\text{NH}_3)_2\text{HPO}_4$. O diâmetro médio das partículas do catalisador foi 108 μm e a densidade das partículas, 1270 kg/m^3 .

No trabalho apresentado por Ying *et al.* (2015) foi utilizado um catalisador DMTO comercial da Chia Tai Energy Materials que foi preparado a partir da aglomeração da peneira molecular SAPO-34 com cargas inertes. Informações específicas sobre síntese e caracterização do catalisador foram omitidas pelos autores devido à confidencialidade comercial. As únicas informações fornecidas foram o diâmetro médio das partículas (82,3 μm), área específica BET (263,55 m^2/g) e densidade das partículas (1220 kg/m^3).

3.1.3 Procedimento experimental

Os experimentos conduzidos por Kaarsholm *et al.* (2010) utilizaram massas de catalisador entre 20 e 330 g e uma velocidade mínima de fluidização de 0,0051 m/s. A alimentação consistiu de metanol puro e misturas de metanol com água ou argônio. A vazão total de entrada ficou na faixa 0,5-3,6 mL/min, o que corresponde a velocidades superficiais entre 1,3 e 10 cm/s nas condições operacionais utilizadas. Todos os experimentos foram realizados com temperaturas de reação de 400-550 °C e durante períodos de 4-5 h de reação, nos quais os efeitos de desativação irreversível dos sítios catalíticos foram verificados em testes anteriores e se mostraram desprezíveis, bem como quaisquer limitações difusionais.

Ying *et al.* (2015) obtiveram seus resultados experimentais em pressão atmosférica e variando a temperatura de reação entre 450 e 490 °C. A MWHSV também foi avaliada na faixa

de 30-955 h⁻¹. Para analisar a influência da água sobre os produtos gerados na reação, além do metanol puro, a alimentação também foi diluída nas razões molares água/metanol de 2 e 4.

A Tabela 3.1 reúne de forma resumida as principais características e condições experimentais empregadas em cada estudo.

Tabela 3.1 Condições experimentais empregadas por Kaarsholm *et al.* (2010) e Ying *et al.* (2015).

Referência	Catalisador	Leito	Razão molar água/metanol	MWHSV (h ⁻¹)	Temperatura (°C)
Kaarsholm <i>et al.</i> (2010)	HZSM-5	Fluidizado	0 e 2,24	0,2-4	400-550
Ying <i>et al.</i> (2015)	SAPO-34	Fixo	0, 2 e 4	30-955	450-490

3.2. Modelagem cinética

Neste trabalho, empregou-se inicialmente o modelo mais simples para descrever o comportamento das reações, lei de potências de primeira ordem em relação a cada reagente. Em seguida, utilizou-se um modelo mais complexo, do tipo Langmuir-Hinshelwood admitindo a adsorção de água.

Como a cinética do processo MTO é complexa, diversos pesquisadores têm adotado diferentes esquemas para descrever as reações. Para o presente estudo, foram utilizados três esquemas reacionais da literatura, baseados nos propostos por Kaarsholm *et al.* (2010), Ying *et al.* (2015) e Gayubo *et al.* (2003a). Algumas adaptações nos esquemas foram necessárias para torná-los consistentes com os dados utilizados, uma vez que estes possuem diferentes grupos de produtos obtidos. Todas as reações foram consideradas irreversíveis e, além disso, em alguns casos, simplificações nos esquemas foram realizadas até que fosse possível estimar parâmetros com significância estatística (ou seja, parâmetros cujos intervalos de confiança não incluíssem o zero). Todos os casos simplificados são descritos no Capítulo 4.

3.1.1 Modelo de lei de potências

O modelo de lei de potências foi explorado nos esquemas reacionais estudados. Como os dados experimentais usados neste trabalho foram extraídos de dois artigos que empregaram dois tipos de reatores, os balanços materiais empregados na modelagem devem estar de acordo com o reator correspondente.

3.1.1.1 Reator de mistura ideal (CSTR)

Kaarsholm *et al.* (2010) utilizaram em seus experimentos um reator com leito fluidizado, que, neste trabalho, será aproximado por um reator de mistura perfeita (CSTR). Para tanto, foi considerada a hipótese de operação isotérmica e massa específica constante. Com base na taxa de reação adotada por Gayubo *et al.* (2003a), Gayubo *et al.* (2007), Silva *et al.* (2014) e Ying *et al.* (2015), a equação do balanço usada para este tipo de reator foi:

$$r_i = \frac{Y_i - Y_i^0}{\tau} \quad (3.1)$$

onde r_i é a taxa de reação da espécie i (h^{-1}), Y_i e Y_i^0 são as frações mássicas da espécie i na saída e na entrada do reator, respectivamente, e τ é o tempo espacial (h).

A seguir são apresentados os três esquemas reacionais que foram adaptados para os dados experimentais de Kaarsholm *et al.* (2010):

Esquema reacional A

O esquema reacional proposto por Kaarsholm *et al.* (2010) foi simplificado pela remoção de um intermediário reativo, reações reversas e formação de coque, cuja quantidade não foi relatada por esses autores. Esse esquema está representado na Figura 3.1.

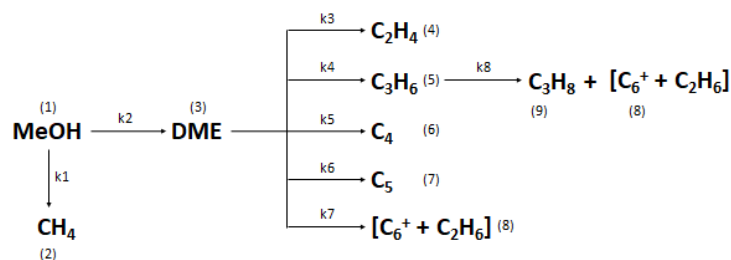


Figura 3.1 Esquema reacional A.

O modelo adotado para este esquema é:

$$r_i = k_j Y_i \quad (3.2)$$

onde k_j é a constante de velocidade específica da reação j (h^{-1}). A partir deste modelo e da Equação 3.1 obtêm-se as seguintes equações de balanço para o esquema reacional A:

$$r_1 = \frac{Y_1 - Y_1^0}{\tau} = -(k_1 + k_2)Y_1 \quad (3.3)$$

$$r_2 = \frac{Y_2 - Y_2^0}{\tau} = k_1 Y_1 \quad (3.4)$$

$$r_3 = \frac{Y_3 - Y_3^0}{\tau} = k_2 Y_1 - (k_3 + k_4 + k_5 + k_6 + k_7)Y_3 \quad (3.5)$$

$$r_4 = \frac{Y_4 - Y_4^0}{\tau} = k_3 Y_3 \quad (3.6)$$

$$r_5 = \frac{Y_5 - Y_5^0}{\tau} = k_4 Y_3 - k_8 Y_5 \quad (3.7)$$

$$r_6 = \frac{Y_6 - Y_6^0}{\tau} = k_5 Y_3 \quad (3.8)$$

$$r_7 = \frac{Y_7 - Y_7^0}{\tau} = k_6 Y_3 \quad (3.9)$$

$$r_8 = \frac{Y_8 - Y_8^0}{\tau} = k_7 Y_3 + k_8 Y_5 \quad (3.10)$$

$$r_9 = \frac{Y_9 - Y_9^0}{\tau} = k_8 Y_5 \quad (3.11)$$

Neste esquema reacional, a estequiometria das etapas 7 e 8 não é bem definida. Assim, nas Equações 3.3-3.11, Y_i representa frações mássicas na base da quantidade de metanol equivalente à cada espécie i , isto é:

$$Y_i = \frac{\frac{X_i \cdot n_i \cdot MM_1}{MM_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{X_i \cdot n_i \cdot MM_1}{MM_i}} \quad (3.12)$$

onde X_i é a fração mássica da espécie i , n_i é o fator estequiométrico para a espécie i em relação ao metanol, MM_1 é a massa molar do metanol, MM_i é a massa molar da espécie i e N é o número total de espécies.

Esquema reacional B

A Figura 3.2 apresenta o esquema reacional em paralelo adaptado da proposta de Ying *et al.* (2015). Como estes autores não relataram a formação de DME, este composto foi agrupado com o metanol.

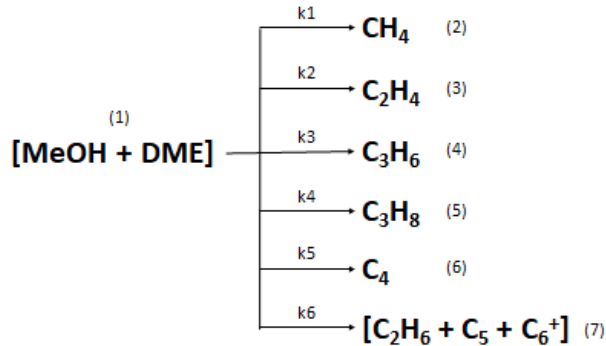


Figura 3.2 Esquema reacional B.

Para esse esquema reacional, foi usado o seguinte modelo de lei de potências com ajuste estequiométrico, baseado na modelagem de Ying *et al.* (2015):

$$r_i = n_i k_j C_1 M M_i = \frac{n_i k_j C_1^0 Y_1 M M_i}{Y_1^0} \quad (3.13)$$

onde n_i é o fator estequiométrico para a espécie i , C_1 e C_1^0 são as concentrações de metanol (mol/L) na saída e na alimentação, respectivamente, Y_1 e Y_1^0 são as frações mássicas de metanol na saída e na alimentação, respectivamente, e $M M_i$ é a massa molar da espécie i (g/mol). Como alguns produtos do esquema reacional B representam agrupamentos de espécies, para cada agrupamento foi adotada a massa molar da olefina com o respectivo número de átomos de carbono, conforme a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Massa molar para os agrupamentos do esquema reacional B.

Agrupamento	Massa Molar (g/mol)
1	32,04
2	16,04
3	28,05
4	42,08
5	44,10
6	56,00
7	70,00

Igualando a Equação 3.1 ao modelo (Equação 3.13), obtêm-se as equações de balanço para o esquema reacional B:

$$r_1 = \frac{Y_1 - Y_1^0}{\tau} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \frac{C_1^0 Y_1 M M_1}{Y_1^0} \quad (3.14)$$

$$r_2 = \frac{Y_2 - Y_2^0}{\tau} = k_1 \frac{C_1^0 Y_1 M M_2}{Y_1^0} \quad (3.15)$$

$$r_3 = \frac{Y_3 - Y_3^0}{\tau} = \frac{1}{2} k_2 \frac{C_1^0 Y_1 M M_3}{Y_1^0} \quad (3.16)$$

$$r_4 = \frac{Y_4 - Y_4^0}{\tau} = \frac{1}{3} k_3 \frac{C_1^0 Y_1 M M_4}{Y_1^0} \quad (3.17)$$

$$r_5 = \frac{Y_5 - Y_5^0}{\tau} = \frac{1}{3} k_4 \frac{C_1^0 Y_1 M M_5}{Y_1^0} \quad (3.18)$$

$$r_6 = \frac{Y_6 - Y_6^0}{\tau} = \frac{1}{4} k_5 \frac{C_1^0 Y_1 M M_6}{Y_1^0} \quad (3.19)$$

$$r_7 = \frac{Y_7 - Y_7^0}{\tau} = \frac{1}{5} k_6 \frac{C_1^0 Y_1 M M_7}{Y_1^0} \quad (3.20)$$

Esquema reacional C

Para o esquema reacional proposto por Gayubo *et al.* (2003a) foi necessário realizar alguns agrupamentos das espécies, como é observado na Figura 3.3. No esquema original desses autores, as olefinas C₂-C₄ foram agrupadas como um produto leve e os demais hidrocarbonetos foram agrupados como um um produto pesado. Porém, como os dados de Kaarsholm *et al.* (2010) não permitem diferenciar olefinas e parafinas de 4 carbonos, os hidrocarbonetos C₄ foram incluídos no produto pesado (espécie 4), bem como as parafinas leves.

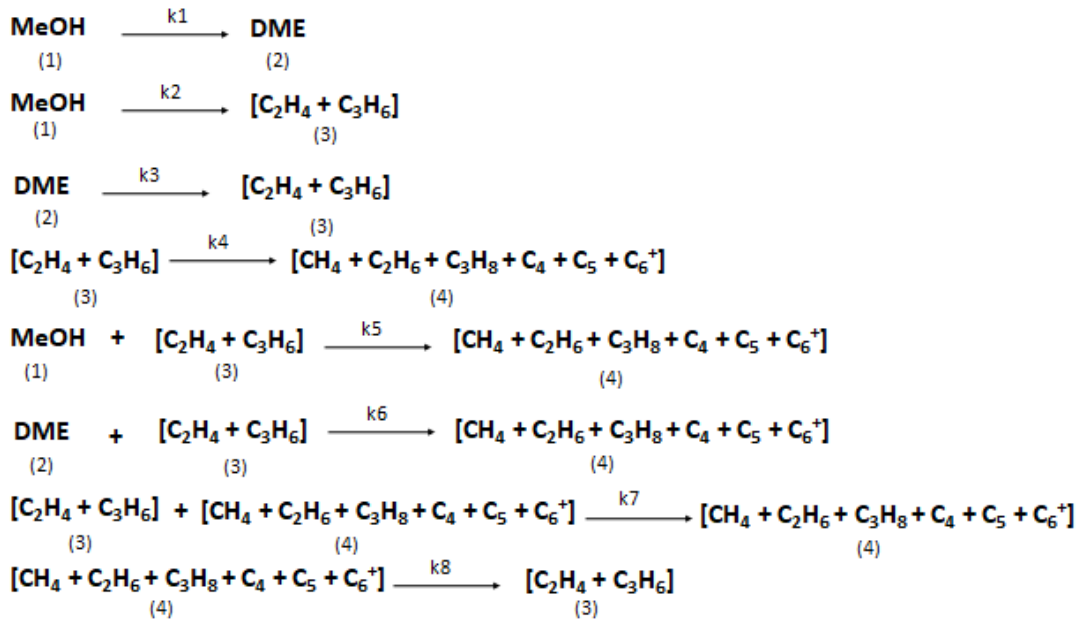


Figura 3.3 Esquema reacional C.

Partindo-se das Equações 3.1 e 3.2, obtêm-se as seguintes equações para o esquema reacional C:

$$r_1 = \frac{Y_1 - Y_1^0}{\tau} = -(k_1 + k_2)Y_1 - k_5Y_1Y_3 \quad (3.21)$$

$$r_2 = \frac{Y_2 - Y_2^0}{\tau} = k_1Y_1 - k_3Y_2 - k_6Y_2Y_3 \quad (3.22)$$

$$r_3 = \frac{Y_3 - Y_3^0}{\tau} = k_2Y_1 + k_3Y_2 + k_8Y_4 - k_4Y_3 - k_5Y_1Y_3 - k_6Y_2Y_3 - k_7Y_3Y_4 \quad (3.23)$$

$$r_4 = \frac{Y_4 - Y_4^0}{\tau} = k_4Y_3 + k_5Y_1Y_3 + k_6Y_2Y_3 - k_8Y_4 \quad (3.24)$$

Novamente, dada a indefinição da estequiometria na maioria das etapas reacionais, Y_i representa, nas Equações 3.21-3.24, frações mássicas na base da quantidade de metanol equivalente à cada espécie i (Equação 3.12).

3.1.1.2 Reator tubular ideal (PFR)

Para a modelagem cinética dos dados obtidos no reator tubular de Ying *et al.* (2015), as seguintes premissas foram adotadas: não há mistura, escoamento unidirecional e em regime permanente, não há variação da concentração ao longo do raio, massa específica e temperatura

constantes. O balanço de massa da espécie i para este tipo de reator, conforme apresentado por Ying *et al.* (2015), é dado pela seguinte equação:

$$r_i = \frac{dY_i}{d\tau} \quad (3.25)$$

onde r_i é a taxa de reação da espécie i (h^{-1}), Y_i é a fração mássica da espécie i e τ é o tempo espacial (h).

A seguir são apresentados os três esquemas reacionais que foram adaptados para os dados experimentais de Ying *et al.* (2015).

Esquema reacional D

A Figura 3.4 apresenta o esquema reacional proposto por Ying *et al.* (2015), desconsiderando apenas o coque em relação ao esquema original, pois sua quantidade não foi relatada pelos autores.

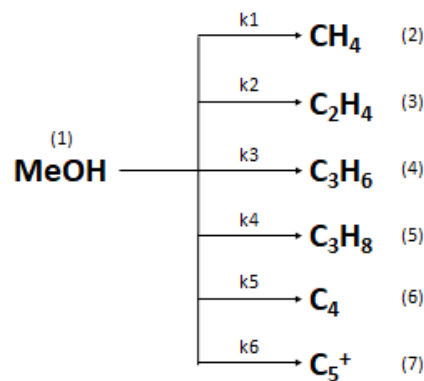


Figura 3.4 Esquema reacional D.

Utilizando o modelo de lei de potências de primeira ordem com ajuste estequiométrico (Equação 3.13) proposto por Ying *et al.* (2015) e igualando à Equação 3.25, obtêm-se as seguintes equações de balanço para o esquema reacional D:

$$r_1 = \frac{dY_1}{d\tau} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \frac{C_1^0 Y_1 M M_1}{Y^0} \quad (3.26)$$

$$r_2 = \frac{dY_2}{d\tau} = k_1 \frac{C_1^0 Y_1 M M_2}{Y_1^0} \quad (3.27)$$

$$r_3 = \frac{dY_3}{d\tau} = \frac{1}{2} k_2 \frac{C_1^0 Y_1 M M_3}{Y_1^0} \quad (3.28)$$

$$r_4 = \frac{dY_4}{d\tau} = \frac{1}{3} k_3 \frac{C_1^0 Y_1 M M_4}{Y_1^0} \quad (3.29)$$

$$r_5 = \frac{dY_5}{d\tau} = \frac{1}{3} k_4 \frac{C_1^0 Y_1 M M_5}{Y_1^0} \quad (3.30)$$

$$r_6 = \frac{dY_6}{d\tau} = \frac{1}{4} k_5 \frac{C_1^0 Y_1 M M_6}{Y_1^0} \quad (3.31)$$

$$r_7 = \frac{dY_7}{d\tau} = \frac{1}{5} k_6 \frac{C_1^0 Y_1 M M_7}{Y_1^0} \quad (3.32)$$

Esquema reacional E

Como nos dados experimentais de Ying *et al.* (2015) não foi relatada a formação de DME, tornou-se necessária a adaptação do esquema proposto por Kaarsholm *et al.* (2010) conforme mostra a Figura 3.5.

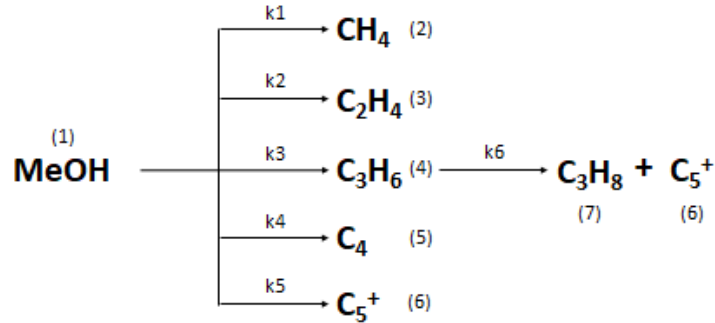


Figura 3.5 Esquema reacional E.

Partindo-se das Equações 3.2 e 3.25, obtêm-se as seguintes equações de balanço para o esquema reacional E:

$$r_1 = \frac{dY_1}{d\tau} = -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5)Y_1 \quad (3.33)$$

$$r_2 = \frac{dY_2}{d\tau} = k_1 Y_1 \quad (3.34)$$

$$r_3 = \frac{dY_3}{d\tau} = k_2 Y_1 \quad (3.35)$$

$$r_4 = \frac{dY_4}{d\tau} = k_3 Y_1 - k_6 Y_4 \quad (3.36)$$

$$r_5 = \frac{dY_5}{d\tau} = k_4 Y_1 \quad (3.37)$$

$$r_6 = \frac{dY_6}{d\tau} = k_5 Y_1 + k_6 Y_4 \quad (3.38)$$

$$r_7 = \frac{dY_7}{d\tau} = k_6 Y_4 \quad (3.39)$$

onde as frações mássicas Y_i são expressas com base no metanol consumido.

Esquema reacional F

Da mesma forma como foi feito para o esquema reacional E, para adaptar o esquema reacional proposto por Gayubo *et al.* (2003a) foram desconsideradas as reações que envolviam DME e os agrupamentos foram realizados com base nas espécies existentes nos dados experimentais de Ying *et al.* (2015). A Figura 3.6 apresenta o esquema reacional F.

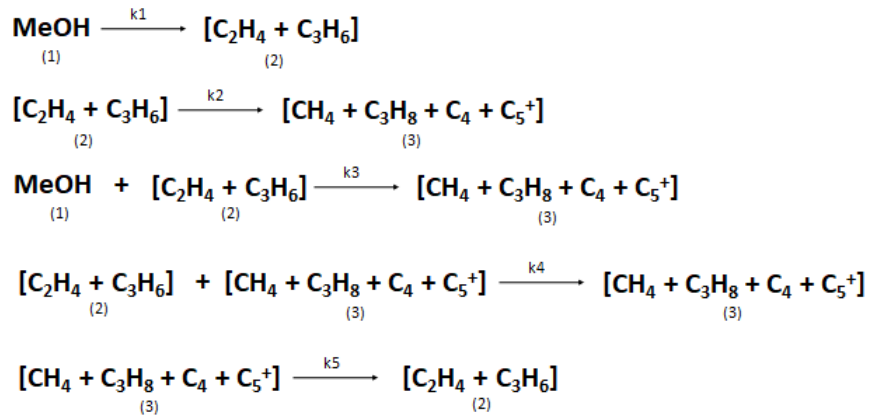


Figura 3.6 Esquema reacional F.

Partindo-se das Equações 3.2 e 3.25, obtêm-se as seguintes equações de balanço para o esquema reacional F:

$$r_1 = \frac{dY_1}{d\tau} = -k_1 Y_1 - k_3 Y_1 Y_2 \quad (3.40)$$

$$r_2 = \frac{dY_2}{d\tau} = k_1 Y_1 - k_2 Y_2 - k_3 Y_1 Y_2 - k_4 Y_2 Y_3 + k_5 Y_3 \quad (3.41)$$

$$r_3 = \frac{dY_3}{d\tau} = k_2 Y_2 + k_3 Y_1 Y_2 - k_5 Y_3 \quad (3.42)$$

onde as frações mássicas Y_i estão expressas na base de metanol equivalente.

3.1.2 Modelo de Langmuir-Hinshelwood

Com o objetivo de descrever a adsorção dos compostos nos sítios catalíticos durante a reação, as expressões de taxa de reação foram baseadas no modelo de Langmuir-Hinshelwood. A influência da água na alimentação da reação MTO pode ser considerada como um caso de adsorção simples. O efeito da água no meio reacional como um inibidor de cada etapa cinética pode ser considerado multiplicando-se as equações do modelo de lei de potências pelo termo:

$$\theta_w = \frac{1}{1 + K_w Y_w} \quad (3.43)$$

onde θ_w é a fração dos sítios catalíticos não ocupados pela água, K_w é a constante de equilíbrio de adsorção da água e Y_w é a fração mássica de água na alimentação (KAARSHOLM *et al.*, 2010; YING *et al.*, 2015)

3.3. Estimação de parâmetros

Nos modelos estudados, o efeito exercido pela temperatura sobre as constantes das velocidades específicas das reações e a constante de equilíbrio de adsorção da água foi representado pelas equações de Arrhenius (Equação 3.44) e Van't Hoff (Equação 3.45), em formas parametrizadas de modo a permitir a estimação de parâmetros menos correlacionados entre si (SCHWAAB *et al.*, 2008):

$$k_i = \exp\left(-a_i + b_i \left(1 - \frac{T_R}{T}\right)\right) \quad (3.44)$$

$$K_w = \exp\left(-a_w + b_w \left(1 - \frac{T_R}{T}\right)\right) \quad (3.45)$$

onde T_R é uma temperatura de referência (a média da faixa de temperaturas de cada conjunto de dados) e a_i , b_i , a_w e b_w são parâmetros ajustáveis relacionados aos fatores pré-exponenciais k_i^0 e K_w^0 , à energia de ativação aparente E_i e ao calor de adsorção Q_w , de acordo com as seguintes equações:

$$E_i = RT_R b_i \quad (3.46)$$

$$Q_w = RT_R b_w \quad (3.47)$$

$$k_i^0 = \exp(-a_i + b_i) \quad (3.48)$$

$$K_w^0 = \exp(-a_w + b_w) \quad (3.49)$$

Os parâmetros dos modelos cinéticos (a_i , b_i , a_w e b_w) foram estimados a partir dos dados experimentais (KAARSHOLM *et al.*, 2010; YING *et al.*, 2015), com a utilização do Enxame de Partículas, um método heurístico de otimização, combinado ao método determinístico de Gauss-Newton. O método do enxame foi utilizado com até 500 iterações e 50 partículas (de modo a atingir a convergência), fator de inércia constante em 0,75 e parâmetros cognitivo e social iguais a 1,5 (SCHWAAB, 2005). O sistema de equações algébricas de balanço no reator CSTR (Equação 3.1) foi resolvido por uma rotina baseada no método de Newton (PRESS *et al.*, 1992). A rotina utilizada para a integração numérica das equações diferenciais de balanço no reator PFR (Equação 3.25) foi a Dassl (PETZOLD, 1983). A função objetivo utilizada foi a de mínimos quadrados ponderados, para a qual as seguintes hipóteses são assumidas (SCHWAAB, 2005):

- i. O modelo é perfeito e os experimentos são bem feitos, de modo que os valores reais e desconhecidos das variáveis são iguais aos valores calculados pelo modelo;
- ii. Os erros dos dados experimentais seguem distribuição normal;
- iii. Os experimentos são realizados de forma independente;
- iv. Os desvios das variáveis dependentes não estão correlacionados entre si e as variáveis independentes são conhecidas com grande precisão.

A função de mínimos quadrados ponderados pode ser representada como:

$$F_{obj} = \sum_i^N \sum_j^E \frac{(Y_{ij}^{experimental} - Y_{ij}^{modelo})^2}{\sigma_{ij}^2} \quad (3.50)$$

onde Y refere-se à fração mássica de cada espécie analisada, N é o número total de espécies presentes, E é o número de experimentos realizados e σ^2 é a variância da medida de fração mássica. Em outras palavras, o objetivo é minimizar a diferença entre os valores obtidos experimentalmente e os preditos pelos modelos cinéticos, aplicados a cada experimento e às diversas espécies presentes. O procedimento de otimização foi repetido para diferentes faixas de busca dos parâmetros e com diferentes números de partículas, visando encontrar o menor valor da função objetivo.

Para permitir a análise estatística dos resultados da estimação, foram calculados valores de erro experimental a partir de dados experimentais obtidos no Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos (LDPC-EQ) onde esse trabalho foi desenvolvido, pois as referências dos dados empregados não informaram sobre o erro de seus resultados nem forneceram réplicas de seus experimentos. Tais dados correspondem a 3 réplicas da conversão MTO com catalisador

HZSM-5 modificado com 3,2% m/m de fósforo, temperatura de reação de 400°C, MWHSV de 176 h⁻¹, pressão parcial de metanol de 0,35 atm e tempo de reação de 15 min. Primeiramente, determinou-se a variância relativa das medidas das frações mássicas dos produtos, dividindo a variância absoluta pela média das réplicas. Em seguida, a variância relativa de cada produto foi extrapolada para os pontos experimentais da literatura utilizados neste trabalho e multiplicada pela fração mássica do respectivo produto, de modo a obter a variância absoluta de cada ponto. Assim, assumiu-se que o erro seria sempre proporcional à medida de fração mássica, independentemente da condição experimental. O procedimento de cálculo do erro experimental é ilustrado no Apêndice B. A partir dessa estimativa de erro, os intervalos de confiança dos parâmetros estimados foram obtidos para um nível de confiança de 95%.

Portanto, a estimação de parâmetros foi realizada para cada modelo (lei de potências ou Langmuir-Hinshelwood) e dividido de acordo com as equações de balanço de massa de cada reator, conforme o conjunto de dados experimentais de origem (Kaarsholm *et al.*, 2010 ou Ying *et al.*, 2015). Por último, foram utilizados os esquemas reacionais baseados nos propostos por Kaarsholm *et al.* (2010), Ying *et al.* (2015) e Gayubo *et al.* (2003a) e com as adaptações mencionadas anteriormente, gerando os esquemas de A a F. Os esquemas A e E foram baseados no esquema original de Kaarsholm *et al.* (2010), os esquemas B e D no de Ying *et al.* (2015) e o esquemas C e F no de Gayubo *et al.* (2003a), conforme o esquema da Figura 3.7.

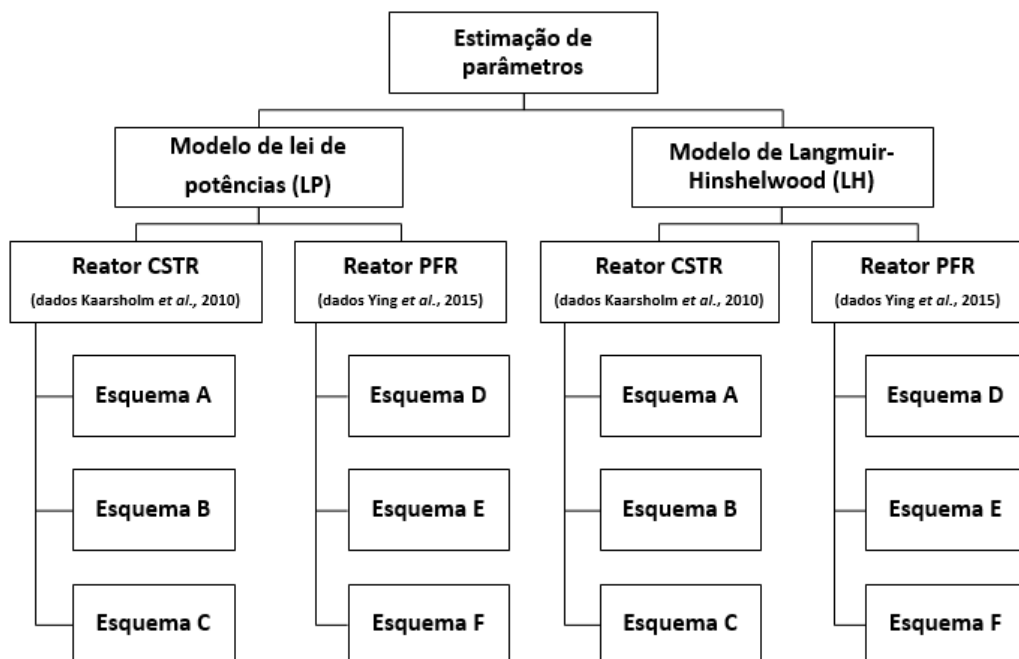


Figura 3.7 Representação esquemática da estimação de parâmetros.

4. Resultados e Discussão

Os modelos de lei de potências (LP) e Langmuir-Hinshelwood (LH) foram avaliados para estimação de parâmetros a partir de dados experimentais, conforme apresentado no Capítulo 3. Os modelos que se mostraram estatisticamente não significativos, isto é, com parâmetros cujas faixas de confiança incluíam o zero, foram simplificados até que fosse possível estimar os parâmetros com significância estatística. Cada tentativa de estimação de parâmetros foi nomeada de acordo com o seu modelo cinético (LP ou LH), seu esquema reacional (A, B, C, etc.) e numerada de acordo com a ordem das simplificações. Todos os resultados não significativos estatisticamente são apresentados no Apêndice C. Apenas resultados com significância estatística são apresentados neste capítulo, incluindo os gráficos de ajuste dos modelos. As matrizes de correlação entre os parâmetros de todas as tentativas de estimação são apresentadas no Apêndice D.

4.1. Modelo de Lei de Potências

4.1.1. Reator de mistura ideal (CSTR)

Para a estimação de parâmetros para um reator de leito fluidizado, utilizando a aproximação de CSTR, foram utilizados os dados experimentais obtidos por Kaarsholm *et al.* (2010) com catalisador ZSM-5.

Esquema reacional A

Com base no modelo de LP para o esquema reacional A (Figura 3.1), adaptado de Kaarsholm *et al.* (2010), algumas simplificações se fizeram necessárias para a estimação de parâmetros estatisticamente significativos. Para o esquema reacional completo, o modelo (LP-A1) apresentou dois parâmetros b_i da equação de Arrhenius (Equação 3.44) sem significância estatística (para as reações 7 e 8). Como estes parâmetros estão associados à energia de ativação aparente (E_i) da reação, este resultado pode indicar o pequeno efeito da temperatura sobre a constante da velocidade específica destas etapas, para os dados experimentais disponíveis. Como o parâmetro b_8 tendia a zero, ele foi removido a fim de simplificar o modelo (LP-A2),

obtendo-se então parâmetros com significância estatística e redução da função objetivo original (Tabela 4.1). A partir disso, os parâmetros da Tabela 4.2 foram estimados.

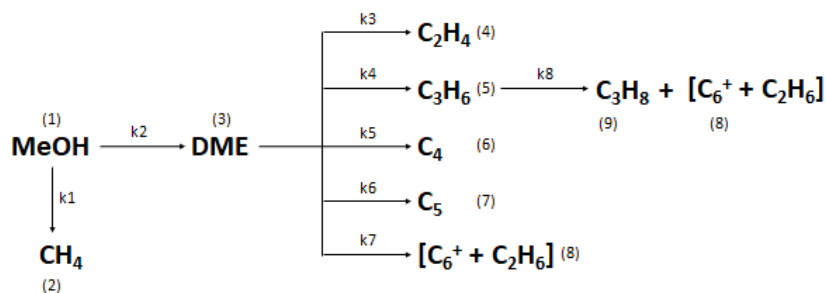


Figura 3.1 Esquema reacional A.

Tabela 4.1 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional A.

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LP-A1	Completo	0,196521E+06	b ₇ e b ₈ sem significância estatística
LP-A2	Sem b ₈	0,177463E+06	Parâmetros estatisticamente significativos

Tabela 4.2 Parâmetros obtidos para o modelo LP-A2.

Reações		a	b	ln(k _i ⁰)	k _i a 450 °C (h ⁻¹)	E _i (kJ/mol)
<i>MeOH</i> → <i>CH</i> ₄	<i>k</i> ₁	-1,88 ± 0,02	19,6 ± 0,4	21,5	6,55	122
<i>MeOH</i> → <i>DME</i>	<i>k</i> ₂	2,67 ± 0,02	6,5 ± 0,4	3,9	0,07	41
<i>DME</i> → <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄	<i>k</i> ₃	2,4 ± 0,1	15 ± 2	13,0	0,09	96
<i>DME</i> → <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆	<i>k</i> ₄	3,9 ± 0,1	11 ± 3	6,7	0,02	66
<i>DME</i> → <i>C</i> ₄	<i>k</i> ₅	3,4 ± 0,1	8 ± 2	4,3	0,03	48
<i>DME</i> → <i>C</i> ₅	<i>k</i> ₆	2,8 ± 0,1	5 ± 3	2,4	0,06	33
<i>DME</i> → [<i>C</i> ₆ ⁺ + <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₆]	<i>k</i> ₇	2,5 ± 0,1	4 ± 3	1,2	0,08	23
<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆ → <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₈ + [<i>C</i> ₆ ⁺ + <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₆]	<i>k</i> ₈	-3,88 ± 0,01	-	3,9	48,21	-

A Figura 4.1 exibe a qualidade do ajuste do modelo LP-A2 aos dados experimentais, onde pode-se observar um ajuste razoável.

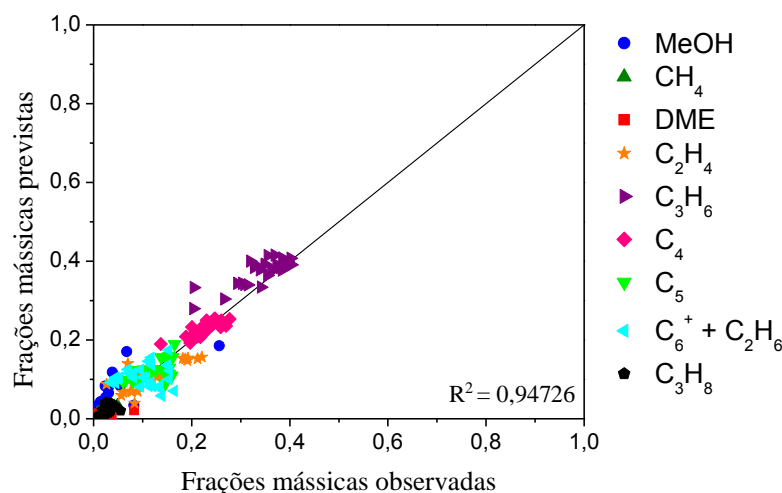


Figura 4.1 Ajuste do modelo de lei de potências ao esquema reacional A (LP-A2).

Comparando-se os parâmetros cinéticos estimados com os obtidos por Kaarsholm *et al.* (2010), a energia de ativação aparente da reação 3 (96 kJ/mol) foi o único parâmetro que se aproximou do reportado pelos autores (84,52 kJ/mol). Todos os outros valores de energia de ativação aparente mostraram-se superiores aos da literatura. Porém, tanto neste trabalho como no de Kaarsholm *et al.* (2010), a energia de ativação aparente diminuiu com o aumento da massa molar dos hidrocarbonetos. Apesar de o esquema reacional A ser baseado no proposto por Kaarsholm *et al.* (2010) e os dados experimentais utilizados serem os mesmos, as adaptações feitas podem ter influenciado a estimação dos parâmetros. Por exemplo, a espécie intermediária C_x^+ , reportada no artigo, não foi considerada neste trabalho por não estar quantificada nos dados experimentais, assim como o coque. É importante ressaltar que o trabalho de Kaarsholm *et al.* (2010) não forneceu os intervalos de confiança de seus parâmetros estimados, de forma que sua confiabilidade não pode ser avaliada.

Foram obtidos os seguintes valores de energia de ativação aparente: 96 kJ/mol para o eteno, 66 kJ/mol para o propeno e 23-48 kJ/mol para hidrocarbonetos superiores. Estes resultados são similares aos reportados por Gayubo *et al.* (2000), cujos valores variam desde 55 até 70 kJ/mol para eteno e propeno e de 20 a 25 kJ/mol para hidrocarbonetos superiores. As diferenças encontradas podem ser atribuídas aos diferentes catalisadores utilizados. O trabalho de Gayubo *et al.* (2000) baseou-se no catalisador SAPO-34 e a diferença dos sítios ativos deste catalisador em comparação com os da HZSM-5 pode influenciar as energias de ativação, bem como o mecanismo de formação dos produtos.

Aguayo *et al.* (2010), que estudaram a conversão de metanol em hidrocarbonetos utilizando como catalisador HZSM-5 a 400-550 °C, encontraram as maiores energias de ativação aparente

para a formação de olefinas leves a partir de DME e para formação de metano por decomposição de oxigenados, nos valores de 186 ± 22 e 111 ± 14 kJ/mol, respectivamente. Observa-se que no modelo LP-A2 as maiores energias de ativação aparente também foram obtidas para essas reações e o valor relativo à formação de metano é similar ao relatado por Aguayo *et al.* (2010).

Esquema reacional B

Com base no esquema reacional B (Figura 3.2), adaptado de Ying *et al.* (2015), o modelo LP-B1 (esquema completo) foi testado e, sem necessitar de nenhuma simplificação, foi obtida a função objetivo (Tabela 4.3) e os parâmetros da Tabela 4.4 foram estimados.

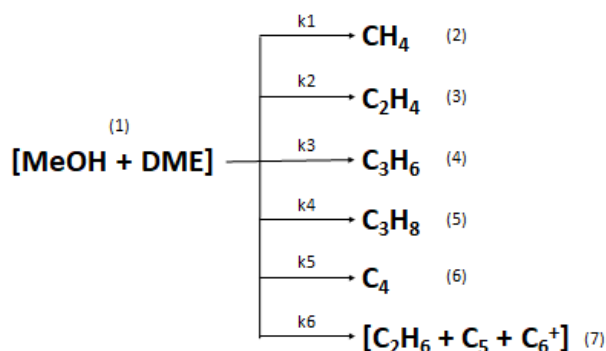


Figura 3.2 Esquema reacional B.

Tabela 4.3 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional B.

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LP-B1	Completo	0,263382E+06	Parâmetros estatisticamente significativos

Tabela 4.4 Parâmetros obtidos para o modelo LP-B1.

Reações		a	b	$\ln(k_i^0)$	k_i a 450 °C (h ⁻¹)	E_i (kJ/mol)
$[MeOH + DME] \rightarrow CH_4$	k_1	$-45,70 \pm 0,02$	$21,3 \pm 0,5$	21,8	1,58	133
$[MeOH + DME] \rightarrow C_2H_4$	k_2	$1,76 \pm 0,02$	$12,4 \pm 0,5$	10,7	0,17	78
$[MeOH + DME] \rightarrow C_3H_6$	k_3	$-1,0 \pm 0,4$	$7,2 \pm 6,8$	8,2	2,80	45
$[MeOH + DME] \rightarrow C_3H_8$	k_4	$0,179 \pm 0,03$	$7,9 \pm 0,6$	6,7	0,84	43
$[MeOH + DME] \rightarrow C_4$	k_5	$2,63 \pm 0,02$	$6,9 \pm 0,5$	4,2	0,07	43
$[MeOH + DME] \rightarrow [C_2H_6 + C_5 + C_6^+]$	k_6	$2,17 \pm 0,03$	$6,0 \pm 0,5$	3,8	0,11	37

A Figura 4.2 apresenta o ajuste promovido pelo modelo LP-B1. Nota-se que este modelo não foi capaz de descrever os dados experimentais de forma satisfatória, apresentando um coeficiente de determinação muito baixo.

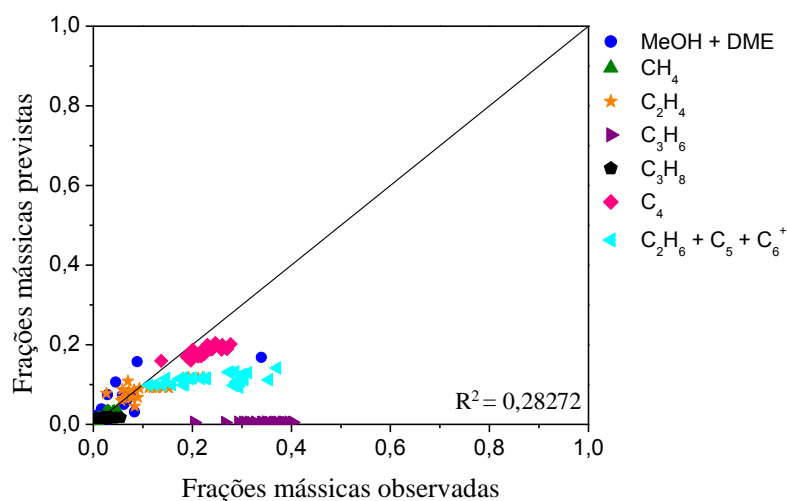


Figura 4.2 Ajuste do modelo de lei de potências ao esquema reacional B (LP-B1).

Dentre os parâmetros cinéticos obtidos para o esquema reacional B, apenas as energias de ativação das reações de formação de eteno e propeno foram similares às energias encontradas por Kaarsholm *et al.* (2010). O agrupamento dos oxigenados pode não ser apropriado para representar os dados utilizados. O ideal seria considerar o metanol e o DME separadamente, uma vez que possuem reatividades diferentes (DEWAELE *et al.*, 1999). De fato, isso foi feito no esquema reacional A, que propiciou um bom ajuste. Dessa forma, a comparação de energias de ativação no modelo LB-B1 foi dificultada.

Comparando os resultados de Ying *et al.* (2015), baseados no esquema reacional B, com os estimados para o modelo LP-B1, não há grande semelhança entre os parâmetros cinéticos. Apenas a energia de ativação aparente de formação de propeno apresentou um valor próximo ao de Ying *et al.* (2015), o qual é de 41,9 kJ/mol. Essa divergência pode estar relacionada ao emprego de diferentes catalisadores nos experimentos de Ying *et al.* (2015), que usaram SAPO-34, e nos de Kaarsholm *et al.* (2010), que usaram HZSM-5 e em cujos resultados se baseia o modelo LP-B1. Vale ressaltar que, embora o tipo de reator não exerça influência nos parâmetros cinéticos, o catalisador empregado é um fator relevante para o resultado da estimação dos parâmetros.

Jiang *et al.* (2014) conduziram experimentos de conversão de metanol em propeno (MTP) empregando HZSM-5 em um reator de leito móvel e avaliaram o modelo de lei de potências. Com um esquema reacional em paralelo semelhante ao esquema B, esses autores obtiveram energias de ativação aparente para propeno, C₄ e parafinas nos valores de 43, 42 e 39 kJ/mol, respectivamente. Esses resultados são semelhantes aos obtidos para o modelo correspondente

deste trabalho (LP-B1), corroborando o fato de o catalisador ser um dos principais fatores de influência na reação MTO.

Esquema reacional C

O esquema reacional C (Figura 3.3), com grandes agrupamentos de espécies, foi adaptado de Gayubo *et al.* (2003a). O modelo para o esquema completo (LP-C1) apresentou quatro parâmetros sem significância estatística (a_3 , b_3 , a_6 e b_6). Como o parâmetro b_3 tendia a zero, este foi removido. Após a remoção de b_3 , a função objetivo diminuiu (Tabela 4.4) e os parâmetros da Tabela 4.5 foram estimados com significância estatística.

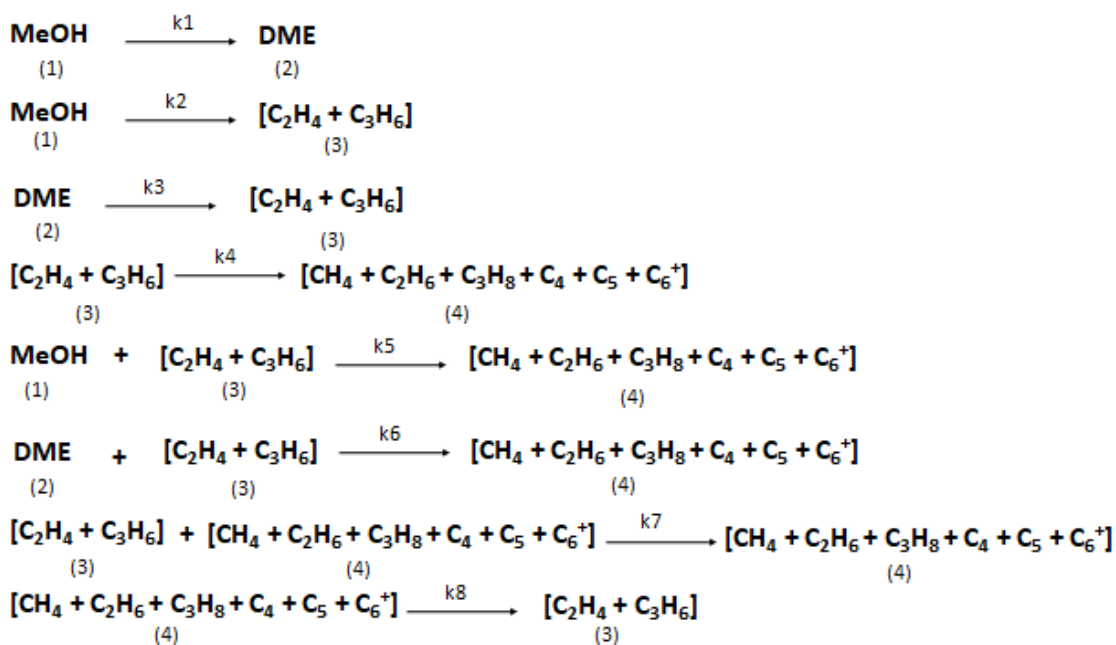


Figura 3.3. Esquema reacional C.

Tabela 4.5 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional C.

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LP-C1	Completo	0,724959E+04	a_3 , b_3 , a_6 e b_6 sem significância estatística
LP-C2	Sem b_3	0,627302E+04	Parâmetros estatisticamente significativos

Tabela 4.6 Parâmetros obtidos para o modelo LP-C2.

Reações		a	b	ln(k _i ⁰)	k _i a 450 °C (h ⁻¹)	E _i (kJ/mol)
<i>MeOH</i> → <i>DME</i>	<i>k</i> ₁	2,6 ± 0,1	30 ± 1	27,6	7,12E-02	189
<i>MeOH</i> → [<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄ + <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆]	<i>k</i> ₂	3,62 ± 0,09	8,6 ± 0,4	5,0	2,67E-02	54
<i>DME</i> → [<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄ + <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆]	<i>k</i> ₃	6,2 ± 0,3	-	-6,2	2,11E-03	-
[<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄ + <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆] → [<i>CH</i> ₄ + <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₆ + <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₈ + <i>C</i> ₄ + <i>C</i> ₅ + <i>C</i> ₆ ⁺]	<i>k</i> ₄	14,5 ± 0,9	9,8 ± 0,5	-4,8	4,63E-07	61
<i>MeOH</i> + [<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄ + <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆] → [<i>CH</i> ₄ + <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₆ + <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₈ + <i>C</i> ₄ + <i>C</i> ₅ + <i>C</i> ₆ ⁺]	<i>k</i> ₅	1,40 ± 0,09	15 ± 1	13,2	2,47E-01	91
<i>DME</i> + [<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄ + <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆] → [<i>CH</i> ₄ + <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₆ + <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₈ + <i>C</i> ₄ + <i>C</i> ₅ + <i>C</i> ₆ ⁺]	<i>k</i> ₆	4,9 ± 0,3	8,3 ± 0,4	3,3	7,07E-03	52
[<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄ + <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆] + [<i>CH</i> ₄ + <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₆ + <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₈ + <i>C</i> ₄ + <i>C</i> ₅ + <i>C</i> ₆ ⁺] → [<i>CH</i> ₄ + <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₆ + <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₈ + <i>C</i> ₄ + <i>C</i> ₅ + <i>C</i> ₆ ⁺]	<i>k</i> ₇	-4,1 ± 0,2	11,6 ± 0,5	15,7	5,78E+01	73
[<i>CH</i> ₄ + <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₆ + <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₈ + <i>C</i> ₄ + <i>C</i> ₅ + <i>C</i> ₆ ⁺] → [<i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄ + <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆]	<i>k</i> ₈	14,3 ± 0,9	14,7 ± 0,5	0,4	5,90E-07	92

A Figura 4.3 apresenta o ajuste do modelo LP-C2 aos dados experimentais. Este modelo apresentou um ajuste satisfatório, com coeficiente de determinação igual a 0,96729, tratando-se da melhor adequação aos valores experimentais dentre os modelos de lei de potências estudados para este conjunto de dados, tanto em relação à função objetivo como ao coeficiente de determinação. Comparando este modelo com o LP-A2, que contém o mesmo número de parâmetros (15), conclui-se que o esquema reacional C é mais adequado que o A para representar os dados empregados. Embora o esquema C se baseie em agrupamentos dos produtos de reação, ele considera classes de reações características do processo MTO, como oligomerização autocatalítica e craqueamento, o que pode ter favorecido o modelo LP-C2.

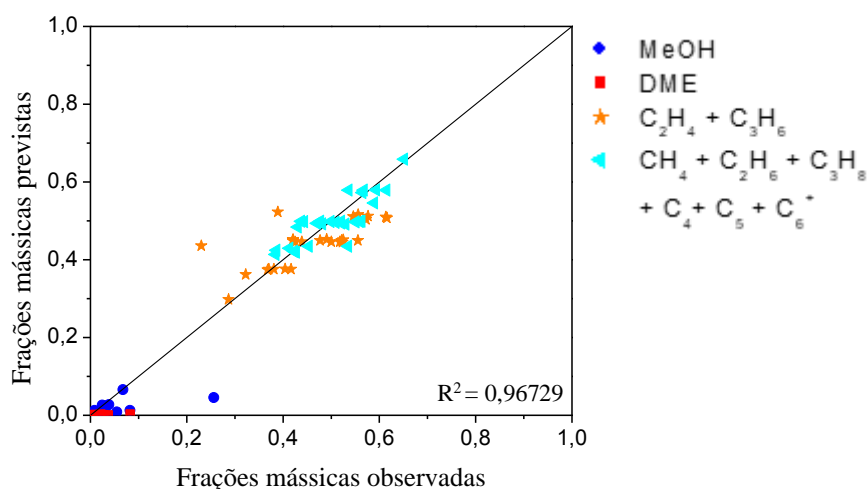


Figura 4.3 Ajuste do modelo de lei de potências ao esquema reacional C (LP-C2).

A comparação dos parâmetros cinéticos estimados com os de Gayubo *et al.* (2003a) é dificultada pela utilização de diferentes conjuntos de dados experimentais. Além disso, esses autores basearam suas estimações no modelo de Langmuir-Hinshelwood. Ainda assim, observa-se no presente trabalho uma elevada energia de ativação aparente para o craqueamento de gasolina (reação 8), o que é corroborado por Gayubo *et al.* (2003a), que verificaram um grande efeito da temperatura nessa reação. Os autores, ao estimar os parâmetros cinéticos em três temperaturas distintas, constataram que a razão entre as constantes de velocidade da oligomerização (reação 4) e do craqueamento diminui com o aumento da temperatura, o que promove um aumento na seletividade a olefinas leves. Isso se reflete numa energia de ativação de oligomerização menor que a de craqueamento, o que também foi obtido neste trabalho.

Aguayo *et al.* (2010), empregando condições operacionais semelhantes às de Kaarsholm *et al.* (2010), propuseram um esquema reacional com grandes agrupamentos, análogo ao de Gayubo *et al.* (2003a). Os valores de energia de ativação aparente estimados por Aguayo *et al.* (2010) mostraram-se inferiores aos obtidos para o modelo LP-C2. Comparativamente, o esquema reacional de Gayubo *et al.* (2003a) possui poucos grupamentos, mais condensados que os de Aguayo *et al.* (2010), o que pode ser a causa dessa disparidade.

Najafabadi *et al.* (2012), utilizando SAPO-34 e condições operacionais semelhantes às adotadas por Kaarsholm *et al.* (2010), obtiveram os menores valores de energia de ativação aparente para as reações entre DME e olefinas leves. Do mesmo modo, a reação 6 do modelo LP-C2 também gerou o valor mais baixo dentre as energias de ativação estimadas. Porém, no trabalho de Najafabadi *et al.* (2012) as olefinas são levadas em conta separadamente, mostrando que a reação entre DME e eteno é preferencial em relação à de DME e propeno, o que não pôde ser avaliado no presente projeto uma vez que estas espécies estão agrupadas.

4.1.2. Reator tubular ideal (PFR)

Para a estimação de parâmetros utilizando PFR foram empregados os dados de Ying *et al.* (2015), referentes ao catalisador SAPO-34. Esses dados experimentais foram divididos em três grupos segundo a alimentação da reação: (a) H₂O:MeOH = 0:1 (metanol puro); (b) H₂O:MeOH = 2:1; (c) H₂O:MeOH = 4:1 (em base molar). Desta forma, estes três grupos foram testados separadamente em cada esquema reacional, pois o modelo de lei de potências não considera o

efeito de competição da adsorção da água, que depende da quantidade de água presente no meio reacional.

Esquema reacional D

O esquema reacional D (Figura 3.4) foi adaptado de Ying *et al.* (2015).

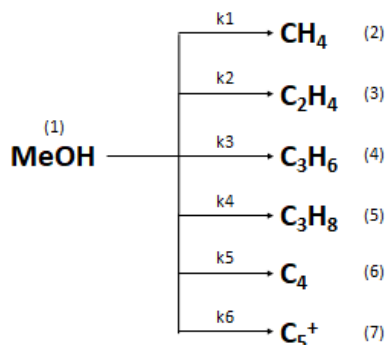


Figura 3.4 Esquema reacional D

(a) $H_2O:MeOH = 0:1$ (metanol puro)

Para o esquema reacional completo com alimentação de metanol puro, os seguintes resultados foram obtidos: o parâmetro b_3 , da reação de formação de propeno, tendeu a zero para o modelo LP-D1(a). Este parâmetro foi então eliminado (modelo LP-D2(a)), a função objetivo diminuiu conforme a Tabela 4.6 e os parâmetros da Tabela 4.7 foram estimados. Assim, o gráfico de ajuste do modelo foi obtido (Figura 4.4(a)).

Tabela 4.7 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional D(a).

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LP-D1(a)	Completo	0,442022E+05	b_3 sem significância estatística
LP-D2(a)	Sem b_3	0,441641E+05	Parâmetros estatisticamente significativos

Tabela 4.8 Parâmetros obtidos para o modelo LP-D2(a).

Reações		a	b	$\ln(k_i^0)$	k_i a 450 °C (h ⁻¹)	E_i (kJ/mol)
$MeOH \rightarrow CH_4$	k_1	$-2,59 \pm 0,01$	$12,3 \pm 0,3$	14,9	13,35	76
$MeOH \rightarrow C_2H_4$	k_2	$-5,89 \pm 0,01$	$7,8 \pm 0,4$	13,7	360,90	48
$MeOH \rightarrow C_3H_6$	k_3	$-2,9 \pm 0,2$	-	2,9	18,69	-
$MeOH \rightarrow C_3H_8$	k_4	$-3,47 \pm 0,02$	$1,4 \pm 0,9$	4,8	32,04	9
$MeOH \rightarrow C_4$	k_5	$-5,06 \pm 0,01$	$3,6 \pm 0,5$	8,6	156,88	22
$MeOH \rightarrow C_5^+$	k_6	$-3,65 \pm 0,04$	5 ± 2	8,3	38,38	28

(b) $H_2O:MeOH = 2:1$

Para o esquema reacional completo e alimentação com duas vezes mais água do que metanol, não houve necessidade de simplificação (Tabela 4.9) e os parâmetros da Tabela 4.10 foram obtidos, todos com significância estatística. A Figura 4.4(b) apresenta o ajuste do modelo.

Tabela 4.9 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional D(b).

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LP-D1(b)	Completo	0,215296E+05	Parâmetros estatisticamente significativos

Tabela 4.10 Parâmetros obtidos para o modelo LP-D1(b).

Reações		a	b	$\ln(k_i^0)$	k_i a 450 °C (h^{-1})	E_i (kJ/mol)
$MeOH \rightarrow CH_4$	k_1	$-2,26 \pm 0,01$	$16,3 \pm 0,4$	18,6	9,62	101
$MeOH \rightarrow C_2H_4$	k_2	$-5,53 \pm 0,01$	$16,6 \pm 0,5$	22,1	251,80	102
$MeOH \rightarrow C_3H_6$	k_3	$-3,3 \pm 0,1$	23 ± 6	25,9	26,35	140
$MeOH \rightarrow C_3H_8$	k_4	$-2,87 \pm 0,03$	13 ± 1	16,0	17,63	81
$MeOH \rightarrow C_4$	k_5	$-4,56 \pm 0,02$	$12,0 \pm 0,7$	16,5	95,96	74
$MeOH \rightarrow C_5^+$	k_6	$-3,47 \pm 0,05$	6 ± 2	9,7	32,00	39

(c) $H_2O:MeOH = 4:1$

Para o esquema reacional completo e alimentação com quatro vezes mais água do que metanol, algumas simplificações foram necessárias. Primeiramente, o modelo para o esquema completo (LP-D1(c)) apresentou dois parâmetros sem significância estatística (b_3 e b_4). Como b_4 tendia a zero, este parâmetro foi eliminado (LP-D2(c)). Após esta simplificação, a função objetivo diminuiu, conforme a Tabela 4.11, porém os parâmetros b_3 e b_6 continuaram não apresentando significância estatística. Mais uma simplificação (LP-D3(c)) se fez necessária a partir da eliminação de b_3 . Assim, os parâmetros da Tabela 4.12 foram estimados e o gráfico de ajuste do modelo está apresentado na Figura 4.4(c).

Tabela 4.11 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional D(c).

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LP-D1(c)	Completo	0,224130E+05	b_3 e b_4 sem significância estatística
LP-D2(c)	Sem b_4	0,219273E+05	b_3 e b_6 sem significância estatística
LP-D3(c)	Sem b_3 e b_4	0,219573E+05	Parâmetros estatisticamente significativos

Tabela 4.12 Parâmetros obtidos para o modelo LP-D3(c).

Reações		a	b	$\ln(k_i^0)$	k_i a 450 °C (h ⁻¹)	E _i (kJ/mol)
$MeOH \rightarrow CH_4$	k_1	$-2,39 \pm 0,01$	$5,3 \pm 0,3$	7,7	10,95	33
$MeOH \rightarrow C_2H_4$	k_2	$-5,53 \pm 0,01$	$8,4 \pm 0,4$	13,9	251,89	52
$MeOH \rightarrow C_3H_6$	k_3	$-3,83 \pm 0,07$	-	3,8	46,27	-
$MeOH \rightarrow C_3H_8$	k_4	$-3,15 \pm 0,02$	-	3,1	23,25	-
$MeOH \rightarrow C_4$	k_5	$-4,67 \pm 0,01$	$2,5 \pm 0,6$	7,2	106,22	16
$MeOH \rightarrow C_5^+$	k_6	$-3,43 \pm 0,05$	2 ± 2	5,6	30,99	13

A Figura 4.4 apresenta a qualidade do ajuste do modelo LP-D aos dados experimentais, para as três razões molares H₂O:MeOH estudadas.

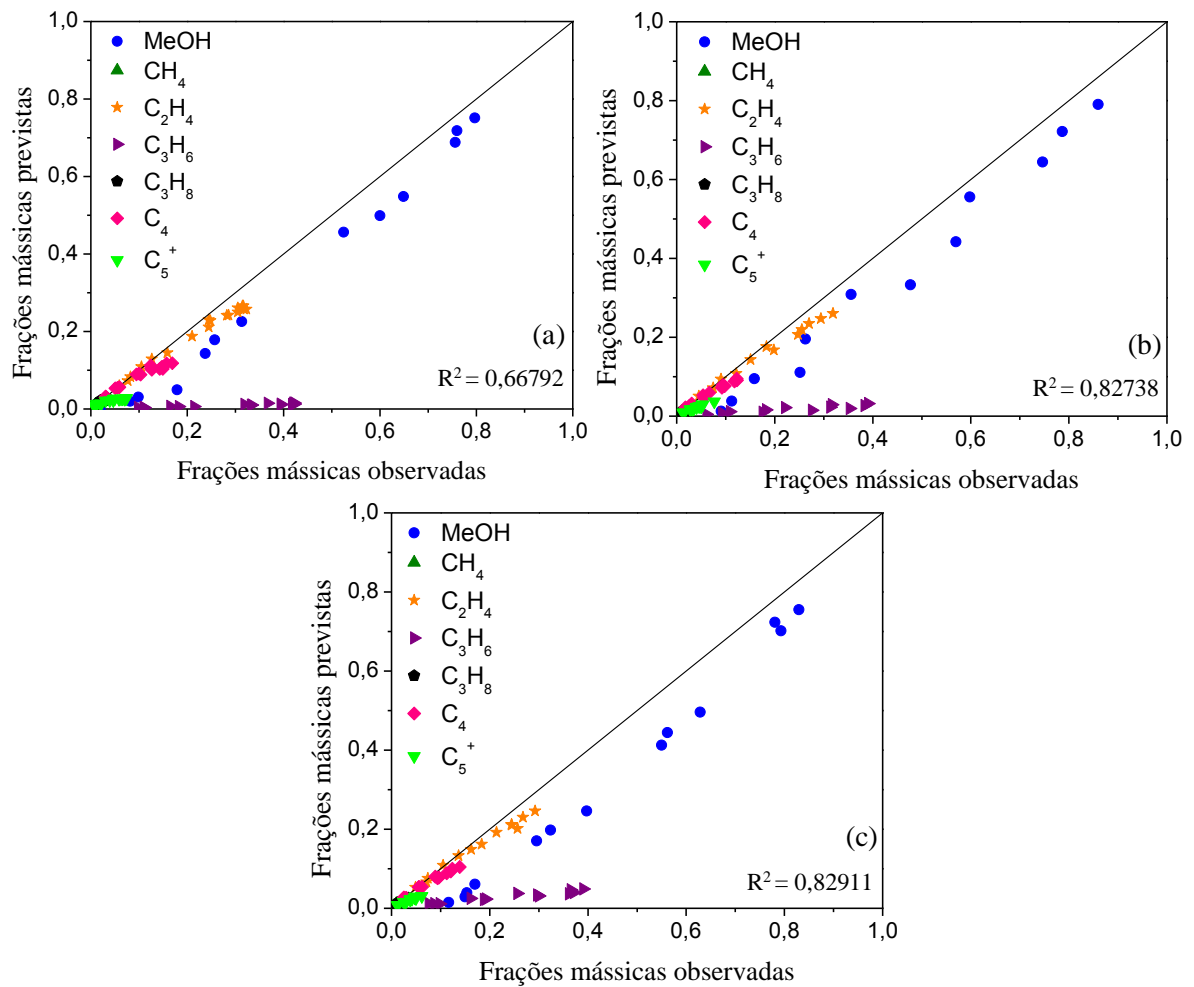


Figura 4.4 Ajuste do modelo de lei de potências ao esquema reacional D com alimentação de (a) metanol puro; (b) H₂O:MeOH (molar) = 2:1; (c) H₂O:MeOH (molar) = 4:1.

Conforme a Figura 4.4, os maiores desvios dos modelos baseados no esquema D estão relacionados à formação de propeno. O modelo LP-D2(a) foi o que mais se aproximou dos resultados obtidos por Ying *et al.* (2015), que reportaram valores de 56,9 kJ/mol, 13,4 kJ/mol e 31,20 kJ/mol para as energias de ativação das reações de formação do eteno, propano e C₄, respectivamente. É importante ressaltar que Ying *et al.* (2015) não forneceram os intervalos de confiança de seus parâmetros estimados, de forma que sua significância estatística não pôde ser avaliada. Outro ponto relevante é o fato de Ying *et al.* (2015) terem considerado o conjunto completo de dados experimentais para uma modelagem cinética de Langmuir-Hinshelwood. Neste trabalho, por outro lado, o conjunto de dados foi dividido de acordo com a quantidade de água na alimentação com o objetivo de verificar a influência da água nos parâmetros do modelo de lei de potências.

Gayubo *et al.* (2000, 2003, 2007) reportaram em seus estudos, tanto com o catalisador SAPO-34 quanto com a ZSM-5, que a presença da água na alimentação reduz a constante de velocidade das reações. De fato, para o esquema D, foi constatada uma redução da maioria das constantes de velocidade com a adição de água à alimentação. No entanto, o aumento do teor de água do valor intermediário (LP-D1(b)) para o maior valor (LP-D3(c)) não teve um impacto significativo sobre a maioria desses parâmetros. A exceção a esse comportamento foi a formação de propeno, cuja velocidade aumentou com o aumento do teor de água, porém essa reação não foi bem representada por esse esquema reacional. Vale ressaltar que a literatura investiga a influência da água através do modelo Langmuir-Hinshelwood, provavelmente mais adequado por considerar a adsorção competitiva das espécies nos sítios catalíticos.

Esquema reacional E

O esquema reacional E (Figura 3.5) foi adaptado de Kaarsholm *et al.* (2010).

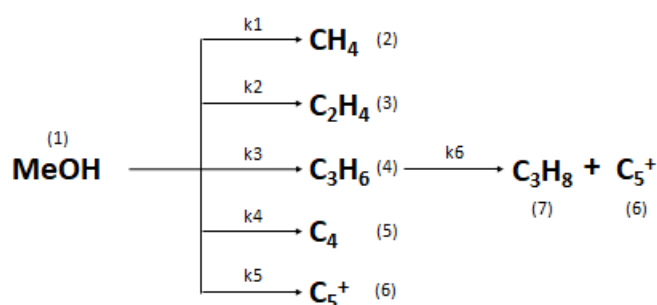


Figura 3.5 Esquema reacional E.

(a) H₂O:MeOH = 0:1 (metanol puro)

Para o esquema reacional completo com alimentação de metanol puro, o modelo LP-E1(a) foi testado inicialmente e obteve-se o parâmetro b₆ tendendo a zero. A simplificação deste esquema (LP-E2(a)) foi feita eliminando este parâmetro. O histórico da função objetivo pode ser observado na Tabela 4.13, e os parâmetros estimados, na Tabela 4.14. O ajuste do modelo está representado na Figura 4.5(a).

Tabela 4.13 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional E(a).

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LP-E1(a)	Completo	0,156728E+05	b ₆ sem significância estatística
LP-E2(a)	Sem b ₆	0,156724E+05	Parâmetros estatisticamente significativos

Tabela 4.14 Parâmetros obtidos para o modelo LP-E2(a).

Reações		a	b	ln(k _i ⁰)	k _i a 450 °C (h ⁻¹)	E _i (kJ/mol)
<i>MeOH</i> → <i>CH</i> ₄	k ₁	-1,60 ± 0,01	10,4 ± 0,3	12,0	4,97	64
<i>MeOH</i> → <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄	k ₂	-5,09 ± 0,01	6,3 ± 0,4	11,4	161,94	39
<i>MeOH</i> → <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆	k ₃	-5,48 ± 0,01	3,5 ± 0,5	9,0	238,69	22
<i>MeOH</i> → <i>C</i> ₄	k ₄	-4,27 ± 0,01	2,5 ± 0,5	6,7	71,31	15
<i>MeOH</i> → <i>C</i> ₅ ⁺	k ₅	-3,10 ± 0,03	6 ± 1	9,0	22,14	36
<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆ → <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₈ + <i>C</i> ₅ ⁺	k ₆	-1,38 ± 0,02	-	1,4	3,98	-

(b) H₂O:MeOH = 2:1

Para o esquema reacional completo e alimentação com duas vezes mais água do que metanol, algumas simplificações foram necessárias para a estimação dos parâmetros. O modelo para o esquema completo (LP-E1(b)) foi testado e dois parâmetros (b₅ e b₆) não apresentaram significância estatística. Como b₆ era próximo de zero, este foi eliminado e o modelo LP-E2(b) foi testado. Novamente, o parâmetro b₅ apresentou falta de significância estatística. Uma nova simplificação (LP-E3(b)) foi necessária, eliminando b₅ desta vez. Assim, a evolução da função objetivo pode ser observada na Tabela 4.15 e os parâmetros estimados na Tabela 4.16. O ajuste do modelo está representado na Figura 4.5(b).

Tabela 4.15 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional E(b).

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LP-E1(b)	Completo	0,485705E+04	b ₅ e b ₆ sem significância estatística
LP-E2(b)	Sem b ₆	0,486259E+04	b ₅ sem significância estatística
LP-E3(b)	Sem b ₅ e b ₆	0,485674E+04	Parâmetros estatisticamente significativos

Tabela 4.16 Parâmetros obtidos para o modelo LP-E3(b).

Reações		a	b	ln(k _i ⁰)	k _i a 450 °C (h ⁻¹)	E _i (kJ/mol)
<i>MeOH</i> → <i>CH</i> ₄	<i>k</i> ₁	-0,86 ± 0,01	12,7 ± 0,3	13,5	2,36	78
<i>MeOH</i> → <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄	<i>k</i> ₂	-4,30 ± 0,01	13,0 ± 0,4	17,3	73,94	80
<i>MeOH</i> → <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆	<i>k</i> ₃	-4,59 ± 0,01	12,6 ± 0,6	17,2	98,45	78
<i>MeOH</i> → <i>C</i> ₄	<i>k</i> ₄	-3,35 ± 0,01	8,6 ± 0,5	12,0	28,56	53
<i>MeOH</i> → <i>C</i> ₅ ⁺	<i>k</i> ₅	-2,44 ± 0,03	-	2,4	11,47	-
<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆ → <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₈ + <i>C</i> ₅ ⁺	<i>k</i> ₆	-1,75 ± 0,03	-	1,7	5,73	-

(c) H₂O:MeOH = 4:1

Da mesma forma como no esquema E(b), o modelo para o esquema reacional completo e alimentação com quatro vezes mais água do que metanol apresentou os parâmetros b₅ e b₆ sem significância estatística e as simplificações LP-E2(c) e LP-E3(c) foram necessárias para a estimação adequada dos parâmetros. Assim, a evolução da função objetivo pode ser observada na Tabela 4.17 e os parâmetros estimados na Tabela 4.18. O ajuste do modelo está representado na Figura 4.5(c).

Tabela 4.17 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional E(c).

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LP-E1(c)	Completo	0,965576E+04	b ₅ e b ₆ sem significância estatística
LP-E2(c)	Sem b ₅	0,958251E+04	b ₆ sem significância estatística
LP-E3(c)	Sem b ₅ e b ₆	0,958249E+04	Parâmetros estatisticamente significativos

Tabela 4.18 Parâmetros obtidos para o modelo LP-E3(c).

Reações		a	b	ln(k _i ⁰)	k _i a 450 °C (h ⁻¹)	E _i (kJ/mol)
<i>MeOH</i> → <i>CH</i> ₄	<i>k</i> ₁	-0,93 ± 0,01	3,9 ± 0,3	4,8	2,53	24
<i>MeOH</i> → <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄	<i>k</i> ₂	-4,26 ± 0,01	6,3 ± 0,4	10,6	70,71	39
<i>MeOH</i> → <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆	<i>k</i> ₃	-4,65 ± 0,01	2,6 ± 0,5	7,3	104,34	16
<i>MeOH</i> → <i>C</i> ₄	<i>k</i> ₄	-3,40 ± 0,01	0,9 ± 0,5	4,3	29,86	6
<i>MeOH</i> → <i>C</i> ₅ ⁺	<i>k</i> ₅	-2,26 ± 0,03	-	2,3	9,54	-
<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆ → <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₈ + <i>C</i> ₅ ⁺	<i>k</i> ₆	-1,81 ± 0,02	-	1,8	6,10	-

A Figura 4.5 apresenta a qualidade do ajuste dos modelos LP-E2(a), LP-E3(b) e LP-E3(c) aos dados experimentais.

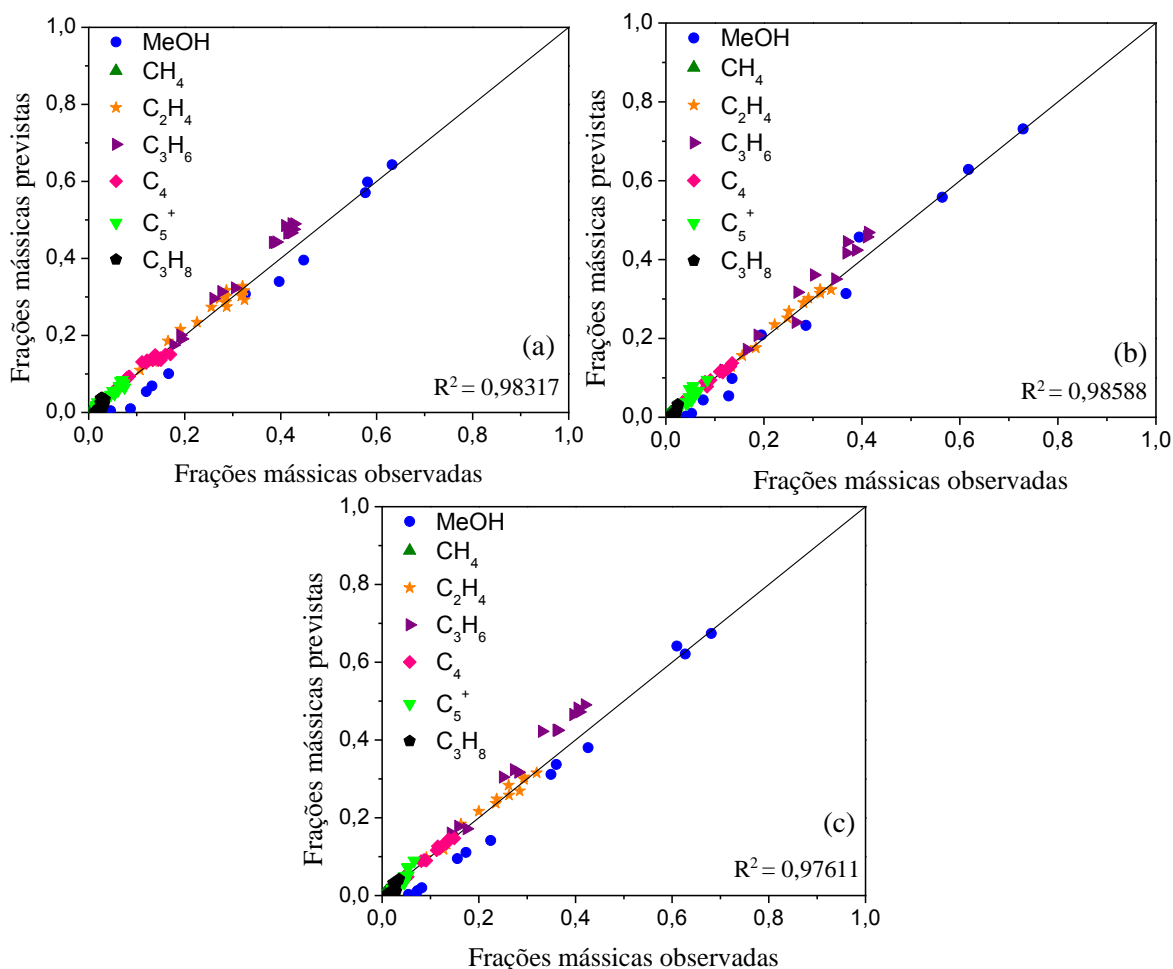


Figura 4.5 Ajuste do modelo de lei de potências ao esquema reacional E com alimentação de (a) metanol puro; (b) H₂O:MeOH (molar) = 2:1; (c) H₂O:MeOH (molar) = 4:1.

Todos os modelos baseados no esquema E apresentaram boas correlações, sendo que o modelo LP-E3(b) apresentou a melhor adequação aos dados experimentais, considerando os valores de função objetivo, bem como de coeficiente de determinação. Para este esquema reacional, também foi observada a redução da maioria das constantes de velocidade com a adição de água na alimentação, assim como um efeito pouco significativo em relação ao aumento do teor de água entre o valor intermediário e o maior. Neste caso, a exceção é a formação de C₃H₈ e C₅⁺ a partir de propeno (reação 6), cuja velocidade aumentou suavemente com o teor de água. Entretanto, esse comportamento pode não ser significativo, pois não foi possível estimar os parâmetros b_6 a partir dos dados empregados, para as três divisões do esquema reacional E. Essa simplificação sugere uma baixa energia de ativação para essa reação e, conseqüentemente, uma baixa influência da temperatura em sua velocidade. Kaarsholm *et al.* (2010) também reportaram dificuldade em estimar parâmetros para as frações de massa molar elevada, que podem ser parafinas, olefinas ou aromáticos, considerando o seu modelo

inadequado para representá-las. Como os mecanismos de formação desses produtos são diferentes, os autores sugerem que eles deveriam ser considerados separadamente na modelagem cinética.

Segundo Jianglong e Huixin (2013), a presença de água na alimentação promove um grande efeito na taxa de reação no processo MTO. Em comparação com o metanol puro, a presença de água diminui a taxa de reação devido à diluição do metanol. Tal comportamento é observado ao comparar as constantes de taxa estimadas para o modelo LP-E2(a) e o modelo LP-E3(b), com exceção da reação 6. No entanto, os valores obtidos pelos autores para as constantes de taxa, assim como para as energias de ativação aparente, diferem significativamente dos valores estimados neste trabalho.

Esquema reacional F

O esquema reacional F (Figura 3.6) foi adaptado de Gayubo *et al.* (2003a).

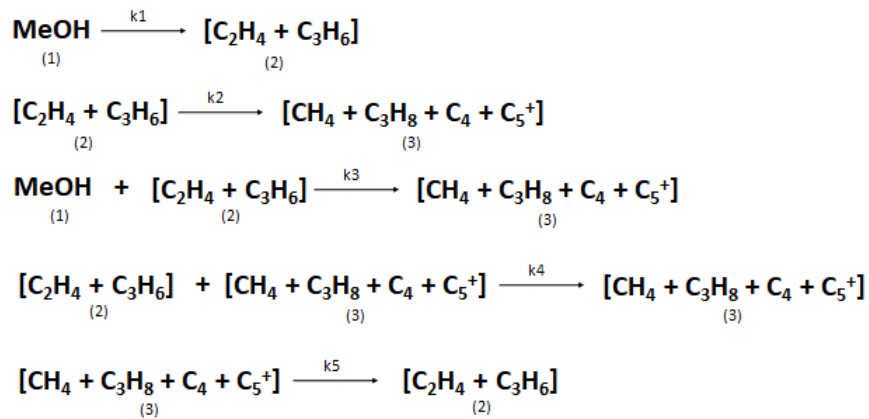


Figura 3.6 Esquema reacional F.

(a) H₂O:MeOH = 0:1 (metanol puro)

Para o esquema reacional completo e alimentação com metanol puro, diversas simplificações foram necessárias para a estimação adequada dos parâmetros. A ordem das simplificações e a evolução da função objetivo são apresentadas na Tabela 4.19. Após eliminar cinco parâmetros (b₂, b₃, b₄, a₃ e a₄), o modelo LP-F6(a) finalmente forneceu todos os parâmetros com significância estatística (Tabela 4.20) e seu ajuste aos dados está apresentado na Figura 4.6(a). A falta de significância estatística de ambos os parâmetros de Arrhenius (a_i e b_i) para uma mesma reação, como é o caso das reações 3 e 4 do esquema F, sugere a pequena

influência destas reações para a formação dos respectivos produtos. Como neste caso as reações 3 e 4 geram o mesmo grupamento ($\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4 + \text{C}_5^+$), este resultado indica uma formação mais significativa deste grupamento através da reação 2. Porém, o efeito da temperatura sobre essa reação (parâmetro b_2) também não pôde ser estimado.

Tabela 4.19 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional F(a).

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LP-F1(a)	Completo	0,147127E+04	b_2, a_3, b_3, a_4, b_4 e b_5 sem significância estatística
LP-F2(a)	Sem b_2	0,145380E+04	a_3, b_3, a_4 e b_4 sem significância estatística
LP-F3(a)	Sem b_2 e b_3	0,145658E+04	a_3, a_4 e b_4 sem significância estatística
LP-F4(a)	Sem b_2, b_3 e b_4	0,145400E+04	a_3 e a_4 sem significância estatística
LP-F5(a)	Sem b_2, b_3, b_4 e a_3	0,146095E+04	a_4 sem significância estatística
LP-F6(a)	Sem b_2, b_3, b_4, a_3 e a_4	0,145368E+04	Parâmetros estatisticamente significativos

Tabela 4.20 Parâmetros obtidos para o modelo LP-F6(a).

Reações		a	b	$\ln(k_i^0)$	k_i a 450 °C (h^{-1})	E_i (kJ/mol)
$\text{MeOH} \rightarrow [\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6]$	k_1	$-6,03 \pm 0,01$	$5,6 \pm 0,6$	11,6	416,63	34
$[\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6] \rightarrow [\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4 + \text{C}_5^+]$	k_2	$-8,8 \pm 0,8$	-	8,8	6454,87	-
$\text{MeOH} + [\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6] \rightarrow [\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4 + \text{C}_5^+]$	k_3	-	-	-	-	-
$[\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6] + [\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4 + \text{C}_5^+] \rightarrow [\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4 + \text{C}_5^+]$	k_4	-	-	-	-	-
$[\text{CH}_4 + \text{C}_3\text{H}_8 + \text{C}_4 + \text{C}_5^+] \rightarrow [\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6]$	k_5	$-9,9 \pm 0,8$	$1,8 \pm 0,4$	11,7	20064,55	11

(b) $\text{H}_2\text{O}:\text{MeOH} = 2:1$

Para o esquema completo e alimentação com duas vezes mais água do que metanol, diversas simplificações foram necessárias para a estimação adequada dos parâmetros, assim como ocorreu para a alimentação de metanol puro. A ordem das simplificações e a evolução da função objetivo são apresentadas na Tabela 4.21. Após eliminar os parâmetros b_2, b_3, b_4 e a_3 , o modelo LP-F5(b) forneceu todos os parâmetros com significância estatística (Tabela 4.22) e seu ajuste está ilustrado na Figura 4.6(b).

Tabela 4.21 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional F(b).

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LP-F1(b)	Completo	0,495058E+03	b ₂ , b ₃ , a ₄ , b ₄ e b ₅ sem significância estatística
LP-F2(b)	Sem b ₂	0,460064E+03	a ₃ , b ₃ e b ₄ sem significância estatística
LP-F3(b)	Sem b ₂ e b ₃	0,459823E+03	a ₃ e b ₄ sem significância estatística
LP-F4(b)	Sem b ₂ , b ₃ e b ₄	0,462264E+03	a ₃ sem significância estatística
LP-F5(b)	Sem b ₂ , b ₃ , b ₄ e a ₃	0,462144E+03	Parâmetros estatisticamente significativos

Tabela 4.22 Parâmetros obtidos para o modelo LP-F5(b).

Reações		a	b	ln(ki ⁰)	k _i a 450 °C (h ⁻¹)	E _i (kJ/mol)
$MeOH \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k ₁	-5,31 ± 0,02	7,9 ± 0,9	13,2	203,18	49
$[C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k ₂	-8,3 ± 0,7	-	8,3	3862,11	-
$MeOH + [C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k ₃	-	-	-	-	-
$[C_2H_4 + C_3H_6] + [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k ₄	-2,8 ± 0,3	-	2,8	16,71	-
$[CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k ₅	-9,41 ± 0,08	5,1 ± 0,5	14,5	12149,58	32

(c) H₂O:MeOH = 4:1

Assim como nos casos anteriores do esquema reacional F, para o esquema completo e alimentação com quatro vezes mais água do que metanol, foram necessárias diversas simplificações para a estimação adequada dos parâmetros. A ordem das simplificações e a evolução da função objetivo são apresentadas na Tabela 4.23. Após eliminar os parâmetros b₃, b₂ e a₃, o modelo LP-F4(c) forneceu todos os parâmetros com significância estatística (Tabela 4.24) e seu ajuste é apresentado na Figura 4.6(c).

Tabela 4.23 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional F(c).

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LP-F1(c)	Completo	0,834888E+03	a ₂ , b ₂ , b ₃ , a ₄ , b ₄ , a ₅ , b ₅ sem significância estatística
LP-F2(c)	Sem b ₃	0,758949E+03	b ₂ , a ₃ e b ₅ sem significância estatística
LP-F3(c)	Sem b ₃ e b ₂	0,744657E+03	a ₃ sem significância estatística
LP-F4(c)	Sem b ₃ , b ₂ e a ₃	0,743136E+03	Parâmetros estatisticamente significativos

Tabela 4.24 Parâmetros obtidos para o modelo LP-F4(c).

Reações		a	b	$\ln(k_i^0)$	k_i a 450 °C (h ⁻¹)	E_i (kJ/mol)
$MeOH \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_1	$-5,26 \pm 0,01$	$4,23 \pm 0,09$	9,5	193,41	26
$[C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_2	$-13,1 \pm 0,4$	-	13,1	$4,76E+05$	-
$MeOH + [C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_3	-	-	-	-	-
$[C_2H_4 + C_3H_6] + [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_4	$-3,1 \pm 0,1$	$9,9 \pm 0,4$	13,0	22,76	61
$[CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_5	$-14,2 \pm 0,5$	$4,14 \pm 0,05$	18,3	$1,46E+06$	26

A Figura 4.6 apresenta a qualidade do ajuste dos modelos LP-F6(a), LP-F5(b) e LP-F4(c) aos dados experimentais.

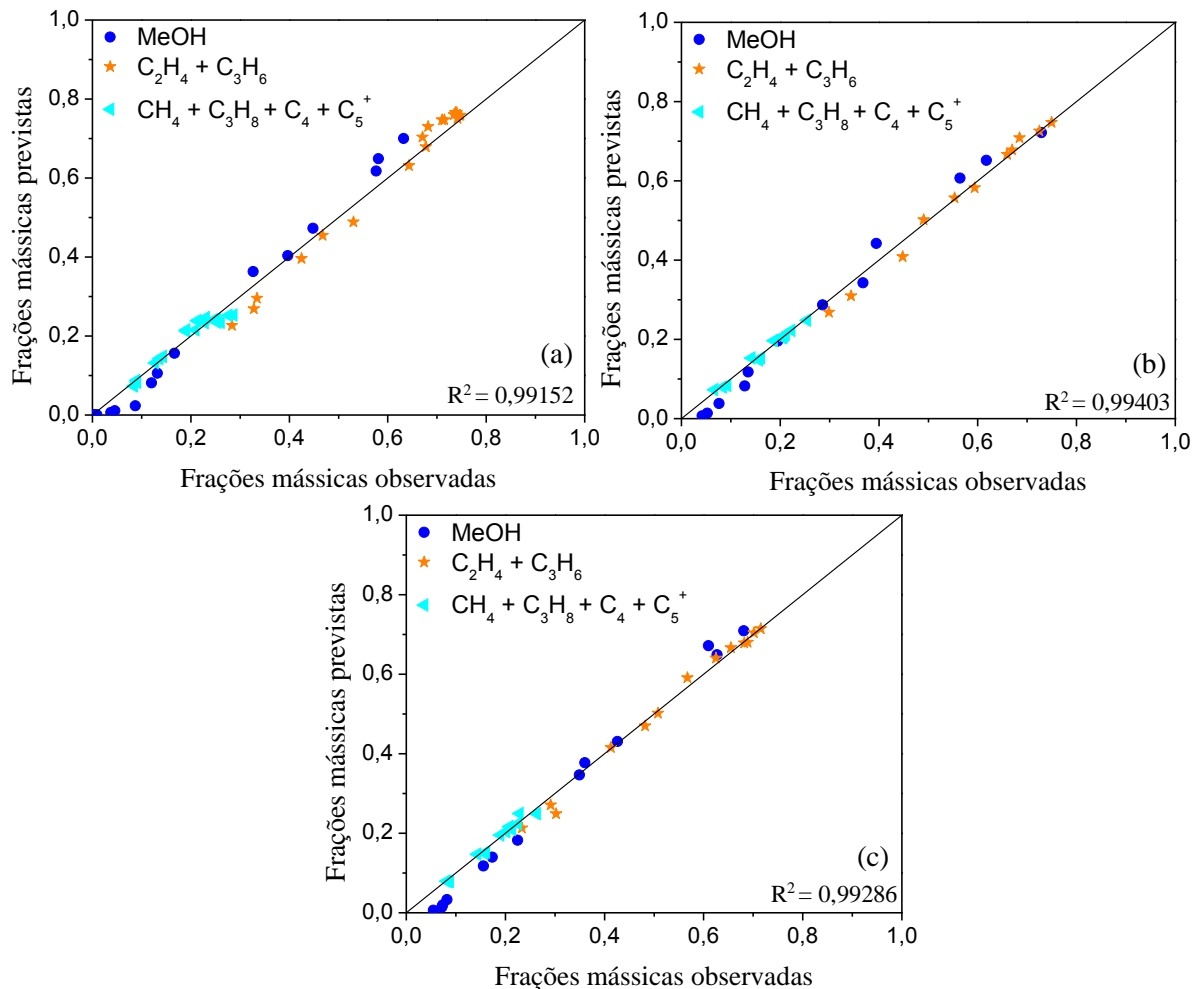


Figura 4.6 Ajuste do modelo de lei de potências ao esquema reacional F com alimentação de (a) metanol puro; (b) H₂O:MeOH (molar) = 2:1; (c) H₂O:MeOH (molar) = 4:1.

Percebe-se que para os três modelos foi necessário realizar diversas simplificações para obter um resultado com significância estatística. Isso demonstra que o esquema reacional F completo estava superparametrizado, isto é, apresentava parâmetros em número superior ao necessário para descrever os dados experimentais dentro de seu erro.

Comparando-se as simplificações feitas para cada modelo, é possível observar que a reação 3 foi eliminada nos três casos, o que sugere a irrelevância desta etapa para este esquema reacional. Como o grupamento $[CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$ também é formado nas reações 2 (oligomerização) e 4 (autocatalítica), a reação 3, com MeOH e olefinas leves como reagentes, pode ser redundante. Assim, a rota preferencial de formação de olefinas a partir de DME e olefinas leves, observada por Najafabadi *et al.* (2012) para o mesmo tipo de catalisador (SAPO-34), não pôde ser observada neste modelo, uma vez que não há discriminação entre os compostos oxigenados (MeOH e DME).

O modelo LP-F5(b), para o teor intermediário de água, apresentou a melhor adequação aos dados experimentais, dados os valores de função objetivo, bem como de coeficiente de determinação, da mesma forma como foi observado para o esquema reacional E. Porém, vale ressaltar que este modelo obteve a menor função objetivo dentre todos os esquemas reacionais estudados para a abordagem de lei de potências, sugerindo uma boa concordância entre os dados experimentais de Ying *et al.* (2015) e o esquema reacional F sem a reação 3. Tal resultado é digno de nota, pois o modelo LP-F5(b) contém apenas 6 parâmetros, enquanto os melhores modelos para os esquemas reacionais D e E (LP-D1(b) e LP-E3(b)) contêm 12 e 10 parâmetros, respectivamente.

A Tabela 4.25 compila os resultados de função objetivo, coeficiente de determinação e número de parâmetros dos modelos avaliados para a abordagem de lei de potências.

Tabela 4.25 Resumo dos resultados para o modelo de lei de potências.

Dados	Esquema	Modelo	F _{obj}	R ²	Nº de parâmetros
Kaarsholm <i>et al.</i> (2010)	Kaarsholm <i>et al.</i> (2010)	LP-A2	0,177463E+06	0,94726	15
	Ying <i>et al.</i> (2015)	LP-B1	0,263382E+06	0,28272	12
	Gayubo <i>et al.</i> (2003)	LP-C2	0,627302E+04	0,96729	15
Ying <i>et al.</i> (2015)	Ying <i>et al.</i> (2015)	LP-D1(b)	0,215296E+05	0,82738	12
	Kaarsholm <i>et al.</i> (2010)	LP-E3(b)	0,485674E+04	0,98588	10
	Gayubo <i>et al.</i> (2003)	LP-F5(b)	0,462144E+03	0,99403	6

4.2. Modelo de Langmuir-Hinshelwood

4.2.1. Reator de mistura ideal (CSTR)

Para a estimação de parâmetros utilizando o modelo de Langmuir-Hinshelwood para um reator de leito fluidizado, aproximado como um CSTR, foram utilizados os dados experimentais obtidos por Kaarsholm *et al.* (2010) com catalisador ZSM-5.

Esquemas reacionais A e B

Com base no modelo de LH para o esquema reacional A (Figura 3.1), adaptado de Kaarsholm *et al.* (2010), e para o esquema B (Figura 3.2), adaptado de Ying *et al.* (2015), algumas simplificações foram feitas para estimar parâmetros cinéticos significativos. Para ambos os esquemas reacionais completos, o parâmetro a_w (relacionado à adsorção de água) foi estimado com faixas de confiança que incluíam o zero. Isso se reflete em um erro do parâmetro maior do que o próprio valor estimado. Mesmo com a variação das faixas de busca dos parâmetros não foi possível a localização do ótimo global da função objetivo e a convergência do método de estimação. Assim, não foi possível obter valores com significância estatística.

As Tabelas 4.26 e 4.27 apresentam as simplificações realizadas. O pequeno conjunto de quatro pontos experimentais com coalimentação de água/metanol, extraídos do trabalho de Kaarsholm *et al.* (2010), dificultou a estimação de parâmetros estatisticamente significativos no modelo de Langmuir-Hinshelwood para os esquemas reacionais A e B. Para realizar tais modelagens com significância estatística, provavelmente seriam necessários mais dados com alimentação de água, além dos disponíveis no trabalho de Kaarsholm *et al.* (2010).

Tabela 4.26 Resultados de modelagem de Langmuir-Hinshelwood baseados no esquema reacional A.

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LH-A1	Completo	0,219116E+06	b_5, b_6, b_7, a_w e b_w sem significância estatística
LH-A2	Sem b_w	0,400148E+06	$b_3, a_4, b_4, b_5, b_6, b_7, a_8, b_8$ e a_w sem significância estatística
LH-A3	Sem b_w e b_4	0,235397E+06	b_2 e a_w sem significância estatística
LH-A4	Sem b_w, b_4 e b_2	0,221155E+06	a_w sem significância estatística

Tabela 4.27 Resultados de modelagem de Langmuir-Hinshelwood baseados no esquema reacional B.

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LH-B1	Completo	0,394849E+06	a_w e b_w sem significância estatística
LH-B2	Sem b_w	0,394932E+06	a_w sem significância estatística

Esquema reacional C

O esquema reacional C (Figura 3.3) foi adaptado de Gayubo *et al.* (2003a). O modelo LH-C1 (esquema completo) foi testado e, sem necessitar de nenhuma simplificação, foi obtida a função objetivo (Tabela 4.28) e os parâmetros da Tabela 4.29 foram estimados.

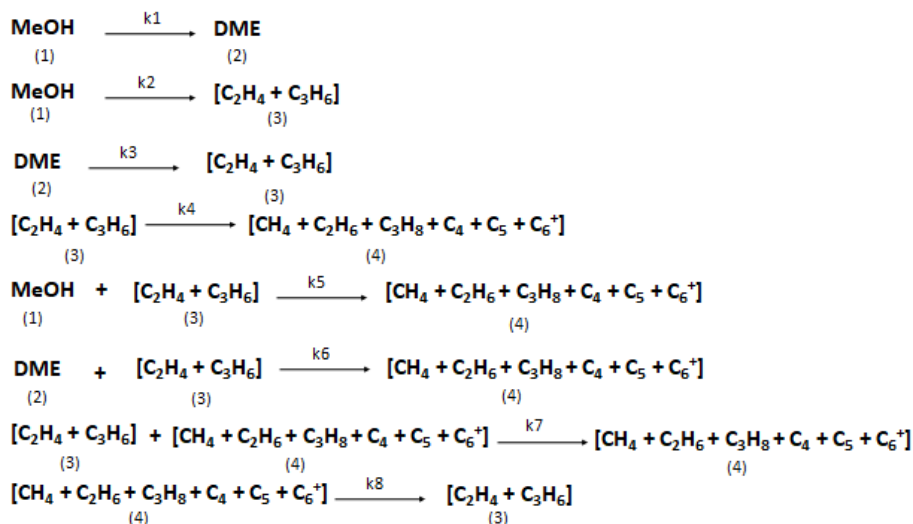


Figura 3.3 Esquema reacional C.

Tabela 4.28 Resultados de modelagem de Langmuir-Hinshelwood baseados no esquema reacional C.

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LH-C1	Completo	0,730959E+04	Parâmetros estatisticamente significativos

Tabela 4.29 Parâmetros obtidos para o modelo LH-C1.

Reações		a	b	ln(k _i ⁰)	k _i a 450 °C (h ⁻¹)	E _i (kJ/mol)	Q _w (kJ/mol)
MeOH → DME	k ₁	2,0 ± 0,2	-4,7 ± 0,4	-6,7	0,14	-29	-
MeOH → [C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆]	k ₂	3,85 ± 0,08	16 ± 1	12,3	0,02	101	-
DME → [C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆]	k ₃	3,3 ± 0,3	6,6 ± 0,8	3,3	0,04	41	-
[C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆] → [CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈ + C ₄ + C ₅ + C ₆ ⁺]	k ₄	14,5 ± 0,8	-12 ± 1	-27,0	5,12E-07	-78	-
MeOH + [C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆] → [CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈ + C ₄ + C ₅ + C ₆ ⁺]	k ₅	0,9 ± 0,2	12 ± 2	11,5	0,42	77	-
DME + [C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆] → [CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈ + C ₄ + C ₅ + C ₆ ⁺]	k ₆	3,5 ± 0,6	-6,5 ± 0,6	-10,0	0,03	-41	-
[C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆] + [CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈ + C ₄ + C ₅ + C ₆ ⁺] → [CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈ + C ₄ + C ₅ + C ₆ ⁺]	k ₇	-3,5 ± 0,1	2,8 ± 0,4	6,2	32,34	17	-
[CH ₄ + C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈ + C ₄ + C ₅ + C ₆ ⁺] → [C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆]	k ₈	14,3 ± 0,8	-7 ± 1	-21,7	6,33E-07	-47	-
Adsorção de água	K _w	1,4 ± 0,2	-26 ± 4	-27,6	0,24 ^a	-	-164

^a K_w é adimensional.

A Figura 4.7 ilustra a qualidade do ajuste do modelo LH-C1, onde se observa sua capacidade de prever satisfatoriamente os dados experimentais.

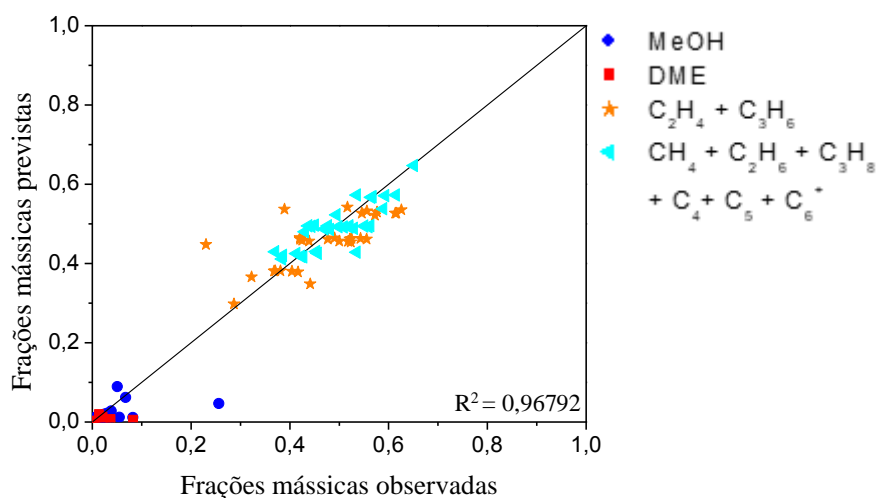


Figura 4.7 Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood ao esquema reacional C (LH-C1).

Apesar de o conjunto de dados experimentais ser o mesmo utilizado para os esquemas reacionais A e B, foi possível obter parâmetros estatisticamente significativos para o esquema reacional C. Kaarsholm *et al.* (2010), para o mesmo conjunto de dados experimentais mas utilizando o esquema reacional A, obtiveram 84,52 kJ/mol e 47,95 kJ/mol para as energias de ativação aparentes das reações de formação de eteno e propeno a partir de DME, respectivamente. O valor obtido a partir do modelo LH-C1 para a formação de olefinas a partir de DME foi de 41,46 kJ/mol, próximo ao valor de Kaarsholm *et al.* (2010) para a formação de propeno. Isso pode estar relacionado às maiores frações de propeno do que de eteno nos dados desses autores, conforme o Apêndice A (a fração média de propeno é quase o triplo da de eteno).

Empregando como catalisador SAPO-34 e condições operacionais semelhantes às adotadas por Kaarsholm *et al.* (2010), Najafanadi *et al.* (2012) obtiveram 112 kJ/mol para a energia de ativação da formação de eteno a partir de MeOH e Rostami *et al.* (2016), 51 kJ/mol para a formação de eteno a partir de DME, semelhantes às estimadas para o modelo LH-C1. É válido ressaltar a coincidência destes valores, pois foram provenientes de modelos com considerações distintas, uma vez que Najafanadi *et al.* (2012) e Rostami *et al.* (2016) utilizaram um modelo de lei de potências e o modelo LH-C1 é do tipo Langmuir-Hinshelwood.

Pode-se observar neste modelo a existência de valores negativos para energias de ativação aparentes. Sedighi *et al.* (2014) realizaram a modelagem cinética do processo MTO e também obtiveram valores negativos de energia de ativação durante a estimação de seus parâmetros.

Segundo os autores, este resultado revela a existência de reações reversas com energias de ativação maiores do que as reações diretas. Ou seja, o valor negativo seria a diferença entre as energias das reações direta e reversa. Além disso, os valores negativos indicam que as reações reversas sejam endotérmicas, pois possuiriam uma maior sensibilidade à variação de temperatura e, portanto, maiores energias de ativação. De fato, Kaarsholm *et al.* (2010) previram reações reversíveis para o seu conjunto de dados experimentais, porém, em todos os casos, a reação direta possuía energia de ativação superior à da reação reversa.

Outra explicação para os valores negativos de energia de ativação aparente deriva da própria estrutura do modelo de Langmuir-Hinshelwood. Nesse tipo de modelo, uma energia de ativação aparente é a soma da energia de ativação real, que é positiva, com os calores de adsorção dos reagentes, negativos (FOGLER, 2006). Apenas o calor de adsorção da água foi estimado (negativo, como esperado), pois considerou-se que as constantes de equilíbrio de adsorção das demais espécies eram menos significativas. Porém, os calores de adsorção de metanol e DME podem estar combinados às energias de ativação das reações 1 e 6, resultando nos valores negativos. Por outro lado, as reações 4 e 8 também apresentaram valores negativos, embora não envolvam explicitamente os oxigenados ou a água. É possível que intermediários reativos do *pool* de hidrocarbonetos também contribuam para os valores negativos, ao se adsorverem nos sítios catalíticos. Ainda é possível que a água tenha um papel no mecanismo de reação (Gayubo *et al.*, 2003a).

4.2.2. Reator tubular ideal (PFR)

Para a estimação de parâmetros utilizando a modelagem de um PFR foram utilizados os dados de Ying *et al.* (2015), referentes a catalisador SAPO-34.

Esquema reacional D

O esquema reacional D (Figura 3.4) foi adaptado de Ying *et al.* (2015) e algumas simplificações se fizeram necessárias para a estimação de parâmetros significativos. Inicialmente, o modelo para o esquema completo (LH-D1) apresentou dois parâmetros sem significância estatística (b_3 e b_w). A primeira simplificação do esquema reacional (LH-D2) se deu com a eliminação de b_3 , o que levou a um decréscimo da função objetivo, porém b_w ainda

tendia a zero. Com a eliminação desse parâmetro, relativo à etapa de adsorção da água, os demais parâmetros puderam ser estimados adequadamente, como pode ser observado nas Tabelas 4.30 e 4.31.

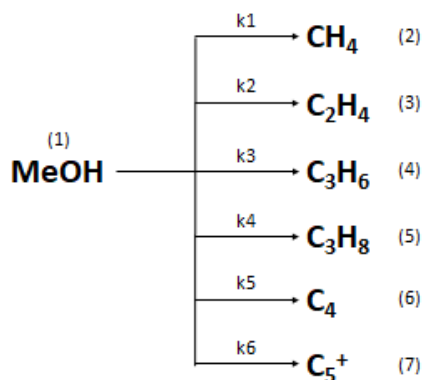


Figura 3.4. Esquema reacional D

Tabela 4.30 Resultados de modelagem de Langmuir-Hinshelwood baseados no esquema reacional D.

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LH-D1	Completo	0,980533E+05	b ₃ e b _w sem significância estatística
LH-D2	Sem b ₃	0,975023E+05	b _w sem significância estatística
LH-D3	Sem b ₃ e b _w	0,975007E+05	Parâmetros estatisticamente significativos

Tabela 4.31 Parâmetros obtidos para o modelo LH-D3.

Reações		a	b	ln(k _i ⁰)	k _i a 450 °C (h ⁻¹)	E _i (kJ/mol)	Q _w (kJ/mol)
MeOH → CH ₄	k ₁	-2,58 ± 0,01	11,4 ± 0,2	14,0	13,24	70	-
MeOH → C ₂ H ₄	k ₂	-5,83 ± 0,01	10,3 ± 0,2	16,1	339,89	63	-
MeOH → C ₃ H ₆	k ₃	-3,55 ± 0,06	-	3,5	34,91	-	-
MeOH → C ₃ H ₈	k ₄	-3,55 ± 0,06	4,3 ± 0,6	7,6	28,24	26	-
MeOH → C ₄	k ₅	-4,95 ± 0,01	5,5 ± 0,4	10,4	140,97	34	-
MeOH → C ₅ ⁺	k ₆	-3,68 ± 0,03	4 ± 1	7,9	39,54	26	-
Adsorção de água	K _w	0,83 ± 0,04	-	-0,8	0,44 ^a	-	-

^aK_w é adimensional.

A Figura 4.8 apresenta a qualidade do ajuste do modelo LH-D3 aos dados experimentais.

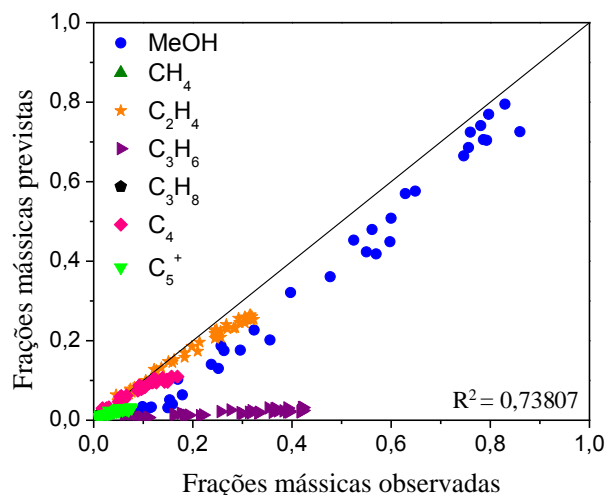


Figura 4.8 Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood ao esquema reacional D (LH-D3).

Pode-se observar que, no modelo LH-D3, as energias de ativação obtidas para as reações de formação de eteno e C_4 são semelhante às reportadas por Ying *et al.* (2015), com uma diferença de apenas 10%. Estes autores obtiveram energias de ativação aparente de 56,90 kJ/mol e 31,20 kJ/mol, respectivamente. Apesar da proximidade entre os valores encontrados e os reportados na literatura, o modelo LH-D3 apresentou um ajuste pouco satisfatório aos dados experimentais, especialmente para o propeno, com um coeficiente de determinação igual a 0,73807. Isto indica que o modelo de Langmuir-Hinshelwood não representa adequadamente a conversão de metanol com base neste esquema reacional, assim como foi verificado para os modelos de lei de potências (LP-D2(a), LP-D1(b) e LP-D3(c)).

Esquema reacional E

O esquema reacional E (Figura 3.5) foi adaptado de Kaarsholm *et al.* (2010) e, para o esquema completo (LH-E1), apenas o parâmetro b_w , relativo à etapa de adsorção da água, se mostrou insatisfatório, tendendo a zero. Com a sua eliminação (LH-E2), os demais parâmetros foram estimados e a função objetivo minimizada, conforme as Tabelas 4.32 e 4.33.

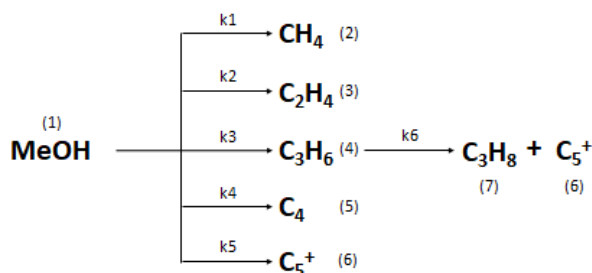


Figura 3.5 Esquema reacional E.

Tabela 4.32 Resultados de modelagem Langmuir-Hinshelwood baseados no esquema reacional E.

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LH-E1	Completo	0,429587E+05	b _w sem significância estatística
LH-E2	Sem b _w	0,428022E+05	Parâmetros estatisticamente significativos

Tabela 4.33 Parâmetros obtidos para o modelo LH-E2.

Reações		a	b	ln(k _i ⁰)	k _i a 450 °C (h ⁻¹)	E _i (kJ/mol)	Q _w (kJ/mol)
<i>MeOH</i> → <i>CH</i> ₄	k ₁	-1,56 ± 0,01	9,6 ± 0,2	11,2	4,75	59	-
<i>MeOH</i> → <i>C</i> ₂ <i>H</i> ₄	k ₂	-4,94 ± 0,01	8,9 ± 0,2	13,8	140,05	55	-
<i>MeOH</i> → <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆	k ₃	-5,40 ± 0,01	5,6 ± 0,3	11,0	221,41	35	-
<i>MeOH</i> → <i>C</i> ₄	k ₄	-4,12 ± 0,01	4,0 ± 0,3	8,2	61,87	25	-
<i>MeOH</i> → <i>C</i> ₅ ⁺	k ₅	-3,11 ± 0,02	5,1 ± 0,7	8,2	22,35	31	-
<i>C</i> ₃ <i>H</i> ₆ → <i>C</i> ₃ <i>H</i> ₈ + <i>C</i> ₅ ⁺	k ₆	-1,25 ± 0,01	-5,0 ± 0,6	-3,8	3,48	-31	-
Adsorção de água	K _w	-0,36 ± 0,02	-	0,4	1,44 ^a	-	-

^aK_w é adimensional.

Desta forma, a Figura 4.9 apresenta a qualidade do ajuste do modelo LH-E2 aos dados experimentais.

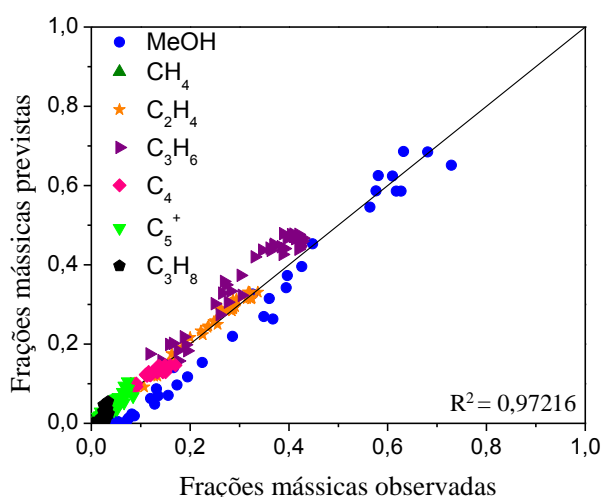


Figura 4.9 Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood ao esquema reacional E (LH-E2).

O modelo LH-E2 se ajustou de maneira satisfatória aos dados experimentais, com coeficiente de determinação igual a 0,97216. Além disso, os parâmetros cinéticos estimados para as reações de formação de eteno, propeno, C₄ e C₅⁺ são similares ao reportados por Ying *et al.* (2015), cujos dados experimentais foram extraídos para realizar esta modelagem, apesar da pequena diferença entre os esquemas reacionais em cada caso. Como foi removido apenas o

parâmetro relacionado ao efeito da temperatura sobre a adsorção da água, pode-se concluir que o esquema reacional E e o modelo cinético correspondente se ajustaram bem ao conjunto de dados experimentais.

A reação 6 do modelo LH-E2 apresentou uma energia de ativação aparente negativa, indicando uma reação reversa com energia de ativação superior à da reação direta (SEDIGHI *et al.*, 2014) ou uma influência da adsorção de outras espécies, como intermediários reativos do *pool* de hidrocarbonetos. Como mencionado anteriormente, Kaarsholm *et al.* (2010) consideraram algumas reações reversíveis no seu esquema reacional, no qual se baseou o esquema E. No entanto, a reação 6 é uma das poucas em que a reversibilidade não foi indicada. Ying *et al.* (2015) não sugeriram nenhuma reação reversível para seu conjunto de dados experimentais.

Esquema reacional F

O esquema reacional F (Figura 3.6) foi adaptado de Gayubo *et al.* (2003a) e algumas simplificações se fizeram necessárias para a estimação de parâmetros significativos. A ordem das simplificações e a evolução da função objetivo são apresentadas na Tabela 4.34. Após eliminar os parâmetros b_3 , b_4 , a_4 , b_5 e b_w , o modelo LH-F6 finalmente forneceu todos os parâmetros com significância estatística (Tabela 4.35) e seu ajuste está na Figura 4.10.

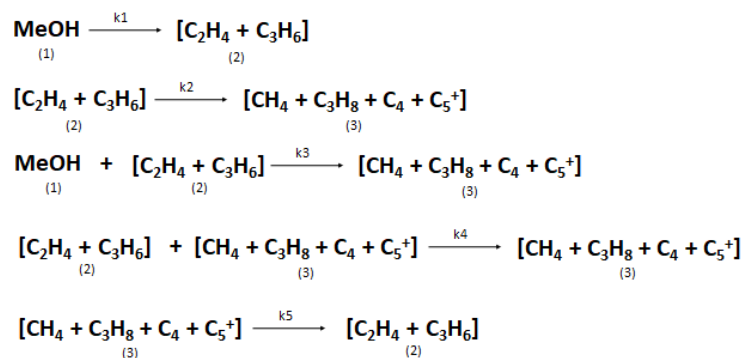


Figura 3.6 Esquema reacional F.

Tabela 4.34 Resultados de modelagem de lei de potências baseados no esquema reacional F.

Modelo	Descrição	Função objetivo	Resultado
LH-F1	Completo	0,133529E+05	b ₂ , a ₄ , b ₄ , a ₅ e b _w sem significância estatística
LH-F2	Sem b ₄	0,133953E+05	b ₂ , a ₄ , a ₅ e b _w sem significância estatística
LH-F3	Sem b ₄ e a ₄	0,123719E+05	b _w sem significância estatística
LH-F4	Sem b ₄ , a ₄ e b _w	0,322074E+04	b ₂ , b ₃ e b ₅ sem significância estatística
LH-F5	Sem b ₃ , b ₄ , a ₄ e b _w	0,321859E+04	b ₅ sem significância estatística
LH-F6	Sem b ₃ , b ₄ , a ₄ , b ₅ e b _w	0,335599E+04	Parâmetros estatisticamente significativos

Tabela 4.35 Parâmetros obtidos para o modelo LH-F6.

Reações		a	b	ln(k _i ⁰)	k _i a 450 °C (h ⁻¹)	E _i (kJ/mol)	Q _w (kJ/mol)
$MeOH \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k ₁	-6,03 ± 0,01	7,3 ± 0,3	13,3	414,08	45	-
$[C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k ₂	-12,4 ± 0,6	-4,2 ± 0,2	8,2	2,52E+05	-26	-
$MeOH + [C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k ₃	-3,5 ± 0,1	-	3,5	3,29E+01	-	-
$[C_2H_4 + C_3H_6] + [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k ₄	-	-	-	-	-	-
$[CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k ₅	-13,6 ± 0,6	-	13,6	7,80E+05	-	-
Adsorção de água	K _w	-0,61 ± 0,03	-	0,6	1,84 ^a	-	-

^aK_w é adimensional.

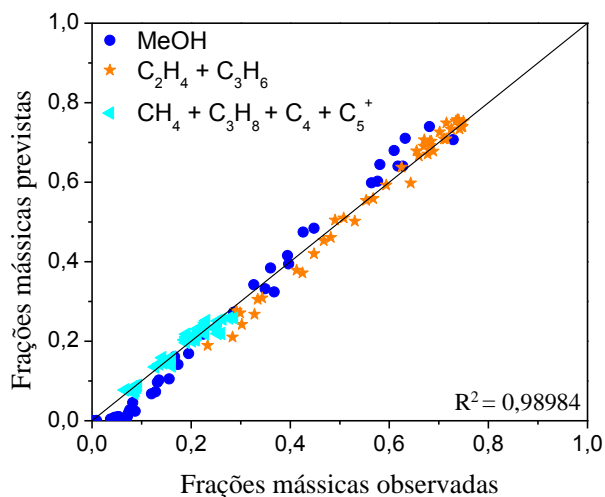


Figura 4.10 Ajuste do modelo de Langmuir-Hinshelwood ao esquema reacional F (LH-F6).

A constante de equilíbrio de adsorção da água alcançou seu maior valor neste modelo. Em todos os esquemas reacionais utilizados com o modelo de Langmuir-Hinshelwood para os dados de Ying *et al.* (2015), o parâmetro b_w foi obtido sem significância estatística, tendo sido eliminado a seguir. Tal fato sugere o pequeno efeito da temperatura na adsorção de água para

este conjunto de dados, o que também foi observado por Gayubo *et al.* (2003a), Kaarsholm *et al.* (2007) e Ying *et al.* (2015). Estes últimos autores não estimaram o calor de adsorção da água, corroborando a dificuldade de captar o efeito da temperatura sobre esse processo na modelagem, a partir dos dados disponíveis.

Segundo Gayubo *et al.* (2003a), o efeito da temperatura sobre o papel atenuante da água na reação MTO/MTG não é significativo, isto é, em altas temperaturas a adsorção da água nos sítios ácidos do catalisador não é a causa da atenuação. A água também poderia participar de alguma maneira do mecanismo de formação dos produtos na reação MTO/MTG, mas esse efeito não é bem estabelecido.

O modelo LH-F6 foi o que apresentou os melhores valores de função objetivo e de coeficiente de determinação dentre os esquemas reacionais estudados para a abordagem de Langmuir-Hinshelwood. Esse modelo contém apenas 7 parâmetros, enquanto os modelos referentes aos esquemas D e E (LH-D3 e LH-E2) contêm 12 e 13 parâmetros, respectivamente. Dessa forma, o esquema reacional F (Gayubo *et al.*, 2003a) mostrou-se mais adequado para os dados de Ying *et al.* (2015), assim como foi observado para sua modelagem via lei de potências. A superparametrização inicial do modelo LH-F6 foi solucionada com a eliminação de 5 parâmetros e, assim, a reação 4 (autocatalítica) foi desconsiderada da modelagem. Vale lembrar que, nos modelos de lei de potências para o esquema F, a reação 3 foi a eliminada, embora a reação 4 também tenha sido eliminada para alimentação sem água. Essa divergência mostra como o modelo cinético adotado influencia nos parâmetros estimados e, conseqüentemente, na adequação do esquema reacional proposto. No caso do esquema reacional F, os modelos de lei de potências (LP-F6(a), LP-F5(b) e LP-F4(c)) representaram os dados de forma mais satisfatória, com um número de parâmetros (5 a 7) igual ou menor que o do modelo de Langmuir-Hinshelwood.

A Tabela 4.36 compila os resultados de função objetivo, coeficiente de determinação e número de parâmetros dos modelos avaliados para a abordagem de Langmuir-Hinshelwood.

Tabela 4.36 Resumo dos resultados para o modelo de Langmuir-Hinshelwood.

Dados	Esquema	Modelo	F_{obj}	R²	Nº de parâmetros
Kaarsholm <i>et al.</i> (2010)	Kaarsholm <i>et al.</i> (2010)	LH-A	n.a.	n.a.	n.a.
	Ying <i>et al.</i> (2015)	LH-B	n.a.	n.a.	n.a.
	Gayubo <i>et al.</i> (2003)	LH-C1	0,730959E+04	0,96792	18
Ying <i>et al.</i> (2015)	Ying <i>et al.</i> (2015)	LH-D3	0,975007E+05	0,73807	12
	Kaarsholm <i>et al.</i> (2010)	LH-E2	0,428022E+05	0,97216	13
	Gayubo <i>et al.</i> (2003)	LH-F6	0,335599E+04	0,98984	7

n.a.: não avaliado.

5. Conclusões

Neste trabalho foi estudada a cinética da conversão de metanol em olefinas leves empregando catalisadores do tipo HZSM-5 e SAPO-34 em condições operacionais distintas. A partir de dados experimentais extraídos de Kaarsholm *et al.* (2010) e Ying *et al.* (2015) e utilizando esquemas reacionais baseados em seus trabalhos, bem como no de Gayubo *et al.* (2003), foi possível estimar parâmetros cinéticos utilizando dois tipos de modelos (lei de potências e Langmuir-Hinshelwood) e comparar os resultados com a literatura.

Os modelos de lei de potências representaram razoavelmente bem o conjunto de dados experimentais extraídos de Kaarsholm *et al.* (2010), exceto o modelo LP-B1, baseado no esquema reacional de Ying *et al.* (2015), que apresentou um ajuste de baixa qualidade. Já os modelos de Langmuir-Hinshelwood não foram capazes de representar de forma satisfatória este mesmo conjunto de dados para os esquemas reacionais A e B. Esse resultado é compreensível, pois havia um pequeno número de pontos experimentais com alimentação de água, impossibilitando a estimação de parâmetros com significados estatístico e físico para a adsorção da água. É importante ressaltar que a espécie intermediária C_x^+ proposta por Kaarsholm *et al.* (2010) não foi considerada no presente trabalho, uma vez que os autores não forneceram seus dados de fração mássica.

Para os dados experimentais extraídos de Ying *et al.* (2015), tanto o modelo de lei de potências quanto o de Langmuir-Hinshelwood apresentaram bons ajustes, com exceção dos modelos baseados no próprio esquema de Ying *et al.* (2015), esquema reacional D. Este esquema reacional, apenas com reações em paralelo, não representou de forma adequada o comportamento do processo MTO para nenhum dos conjuntos de dados e nenhum dos modelos estudados. Uma possível justificativa para esses resultados é o fato de esse esquema ser muito simples diante da complexidade do processo MTO.

Além disso, o modelo LP-F4(b) foi o que apresentou a menor função objetivo e o maior coeficiente de determinação dentre todos os modelos testados no presente trabalho, com uma das menores quantidades de parâmetros, sugerindo uma boa representação dos dados experimentais de Ying *et al.* (2015) pelo esquema reacional proposto por Gayubo *et al.* (2003). Tal esquema considera reações de oligomerização, craqueamento e uma etapa autocatalítica, representando de forma mais adequada o mecanismo envolvido na reação MTO.

Diante do exposto, conclui-se que o bom desempenho da modelagem cinética para a conversão de metanol em olefinas dependeu de alguns fatores, como a quantidade de dados experimentais (especialmente os relativos à coalimentação de água), a forma de agrupamentos de espécies e a complexidade dos esquemas reacionais. Apesar disso, a modelagem realizada forneceu parâmetros comparáveis com a literatura, refletindo comportamentos cinéticos observados pelos pesquisadores.

6. Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar outros esquemas reacionais para o processo MTO.
- Incluir na modelagem cinética o efeito da desativação do catalisador.
- Estudar a modelagem cinética para outros tipos de catalisador (por exemplo, zeólita beta e SAPO-18).
- Investigar o efeito das propriedades de um mesmo tipo catalisador sobre os parâmetros cinéticos do processo MTO.

Referências Bibliográficas

AGUAYO, A. T.; MIER, D.; GAYUBO, A. G.; BILBAO, J. **Kinetics of Methanol Transformation into Hydrocarbons on a HZSM-5 Zeolite Catalyst at High Temperature (400-550°C)**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 12371–12378, 2010.

ALWAHABI, S. M.; FROMENT, G. F. **Single event kinetic modeling of the methanol-to-olefins process on SAPO-34**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 43, p. 5098–5111, 2004.

AN, W.; CHUANG, K. T.; SANGER, A. R. **Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether by Catalytic distillation**. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 82, p. 948–955, 2004.

ANP. **Gás Natural**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/gas-natural>>. Acesso em: 6 jun. 2018.

AZARHOOSH, M. J.; HALLADJ, R.; ASKARI, S. **A Dynamic Kinetic Model for Methanol to Light Olefins Reactions over a Nanohierarchical SAPO-34 Catalyst: Catalyst Synthesis, Model Presentation, and Validation at the Bench Scale**. *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 50, p. 149–163, 2018.

BENVINDO, F. S. **Síntese e caracterização de peneiras moleculares do tipo SAPO-34 e MeAPSO-34**. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006.

BJØRGEN, M.; JOENSEN, F.; LILLERUD, K. P.; OLSBYE, U.; SVELLE, S. **The mechanisms of ethene and propene formation from methanol over high silica H-ZSM-5 and H-beta**. *Catalysis Today*, v. 142, p. 90–97, 2009.

BOS, A. N. R.; TROMP, P. J. J.; AKSE, H. N. **Conversion of Methanol to Lower Olefins. Kinetic Modeling, Reactor Simulation, and Selection**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 34, p. 3808–3816, 1995.

BP. **BP Statistical Review of World Energy June 2017**. *British Petroleum*. Londres, 2017. Disponível em: <<https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>>

CERESANA. **Market Study: Propylene Value Chain China**. Ceresana Consulting, 2014.

CHEN, J. Q.; BOZZANO, A.; GLOVER, B.; FUGLERUD, T.; KVISLE, S. **Recent**

advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. *Catalysis Today*, v. 106, p. 103–107, 2005.

CHEN, N. Y.; REAGAN, W. J. **Evidence of autocatalysis in methanol to hydrocarbon reactions over zeolite catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 59, p. 123–129, 1979.

DAHL, I. M.; KOLBOE, S. **On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34.** *Catalysis Letters*, v. 20, p. 329–336, 1993.

DAHL, I. M.; KOLBOE, S. **On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34.** *Journal of Catalysis*, v. 149, p. 458–464, 1994.

DAHL, I. M.; KOLBOE, S. **On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34.** *Journal of Catalysis*, v. 309, p. 304–309, 1996.

DEWAELE, O.; GEERS, V. L.; FROMENT, G. F.; MARIN, G. B. **The conversion of methanol to olefins: A transient kinetic study.** *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 4385–4395, 1999.

EPE. **Balço energético nacional 2017.** *Empresa de Pesquisa Energética*. Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <http://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-46/topico-82/Relatorio_Final_BEN_2017.pdf>

EPE. **Balço Energético Nacional 2018.** *Empresa de Pesquisa Energética*. Rio de Janeiro, 2018. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2018>>. Acesso em: 6 jun. 2018

FATOUREHCHI, N.; SOHRABI, M.; ROYAEE, S. J.; MIRAREFIN, S. M. **Preparation of SAPO-34 catalyst and presentation of a kinetic model for methanol to olefin process (MTO).** *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 811–816, 2011.

FIRJAN. **Perspectivas do Gás Natural no Rio de Janeiro 2017-2018.** Rio de Janeiro. Sistema FIRJAN, 2017.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering.** 4^a ed. Nova Jersey: Prentice Hall, 2006.

GAYUBO, A. G.; AGUAYO, A. T.; SÁNCHEZ DEL CAMPO, A. E.; TARRÍO, A. M.;

BILBAO, J. **Kinetic modeling of methanol transformation into olefins on a SAPO-34 catalyst.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 39, p. 292–300, 2000.

GAYUBO, A. G.; AGUAYO, A. T.; CASTILLA, M.; MORAN, A. L.; BILBAO, J. **Role of water in the kinetic modeling of methanol transformation into hydrocarbons on HZSM-5 zeolite.** *Chemical Engineering Communications*, v. 191, p. 944–967, 2003a.

GAYUBO, A. G.; AGUAYO, A. T.; OLAZAR, M.; VIVANCO, R.; BILBAO, J. **Kinetics of the irreversible deactivation of the HZSM-5 catalyst in the MTO process.** *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 5239–5249, 2003b.

GAYUBO, A. G.; AGUAYO, A. T.; ALONSO, A.; ATUTXA, A.; BILBAO, J. **Reaction scheme and kinetic modelling for the MTO process over a SAPO-18 catalyst.** *Catalysis Today*, v. 106, p. 112–117, 2005.

GAYUBO, A. G.; AGUAYO, A. T.; ALONSO, A.; BILBAO, J. **Kinetic modeling of the methanol-to-olefins process on a silicoaluminophosphate (SAPO-18) catalyst by considering deactivation and the formation of individual olefins.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 1981–1989, 2007.

GIANNETTO, G. P. **Zeolitas : características, propiedades y aplicaciones industriales.** 1^a ed. Caracas: Innovación Tecnológica, 1990.

HADI, N.; NIAEI, A.; NABAVI, S. R.; FARZI, A. **Kinetic Study of Methanol to Propylene Process on High Silica H-ZSM5 Catalyst.** *Iranian Journal of Chemical Engineering*, v. 10, p. 17, 2013.

HIROTA, Y.; MURATA, K.; MIYAMOTO, M.; EGASHIRA, Y.; NISHIYAMA, N. **Light olefins synthesis from methanol and dimethylether over SAPO-34 nanocrystals.** *Catalysis Letters*, v. 140, p. 22–26, 2010.

HOSSEININEJAD, S.; AFACAN, A.; HAYES, R. E. **Catalytic and kinetic study of methanol dehydration to dimethyl ether.** *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, p. 825–833, 2012.

IHS. **Propylene.** 2017. Disponível em: <<https://ihsmarkit.com/products/propylene-chemical-economics-handbook.html>>. Acesso em: 1 abr. 2018.

JIANG, B.; FENG, X.; YAN, L.; JIANG, Y.; LIAO, Z.; WANG, J.; YANG, Y. **Methanol to**

propylene process in a moving bed reactor with byproducts recycling: Kinetic study and reactor simulation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 53, p. 4623–4632, 2014.

JIANGLONG, P.; HUIXIN, W. **Kinetic modeling of methanol to olefins (MTO) process on SAPO-34 catalyst.** *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, v. 15, p. 86–90, 2013.

KAARSHOLM, M.; JOENSEN, F.; NERLOV, J.; CENNI, R.; CHAOUKI, J.; PATIENCE, G. S. **Phosphorous modified ZSM-5: Deactivation and product distribution for MTO.** *Chemical Engineering Science*, v. 62, p. 5527–5532, 2007.

KAARSHOLM, M.; RAFII, B.; JOENSEN, F.; CENNI, R.; CHAOUKI, J.; PATIENCE, G. S. **Kinetic modeling of methanol-to-olefin reaction over ZSM-5 in fluid bed.** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 29–38, 2010.

KHADZHIEV, S. N.; MAGOMEDOVA, M. V.; PERESYPKINA, E. G. **Kinetic models of methanol and dimethyl ether conversion to olefins over zeolite catalysts (Review).** *Petroleum Chemistry*, v. 55, p. 503–521, 2015.

KHANMOHAMMADI, M.; AMANI, S.; BAGHERI GARMARUDI, A.; NIAEI, A. **Methanol-to-propylene process: Perspective of the most important catalysts and their behavior.** *Chinese Journal of Catalysis*, v. 37, p. 325–339, 2016.

LEITE, L. F. **Olefinas Leves - Tecnologia, Mercado e Aspectos Econômicos.** 1ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2013.

MARTINEZ-ESPIN, J. S.; MORTÉN, M.; JANSSENS, T. V. W.; SVELLE, S.; BEATO, P.; OLSBYE, U. **New insights into catalyst deactivation and product distribution of zeolites in the methanol-to-hydrocarbons (MTH) reaction with methanol and dimethyl ether feeds.** *Catal. Sci. Technol.*, v. 6, p. 2314–2331, 2017.

MEDEIROS, J. A. C. C. **Exame de partículas como ferramenta de otimização em problemas complexos de engenharia nuclear.** Rio de Janeiro. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

MENTZEL, U. V.; HØJHOLT, K. T.; HOLM, M. S.; FEHRMANN, R.; BEATO, P. **Conversion of methanol to hydrocarbons over conventional and mesoporous H-ZSM-5**

and H-Ga-MFI: Major differences in deactivation behavior. *Applied Catalysis A: General*, v. 417–418, p. 290–297, 2012.

MME; EPE. **Plano Decenal de Expansão de Energia 2026.** Brasília. Ministério de Minas e Energia; Empresa de Pesquisa Energética, 2017.

NAJAFABADI, A. T.; FATEMI, S.; SOHRABI, M.; SALMASI, M. **Kinetic modeling and optimization of the operating condition of mto process on sapo-34 catalyst.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 18, p. 29–37, 2012.

NEXANT. **Evolving Propylene Sources – Solution to Supply Shortages?.** *CHEMSYSTEMS Prospectus.* Nova York. Nexant, 2012. Disponível em: <http://thinking.nexant.com/sites/default/files/report/field_attachment_prospectus/201201/STMC11_Evolving_Propylene_Pros.pdf>

OLSBYE, U.; SVELLE, S.; BJRGEN, M.; BEATO, P.; JANSSENS, T. V. W.; JOENSEN, F.; BORDIGA, S.; LILLERUD, K. P. **Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity.** *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 51, p. 5810–5831, 2012.

OLSON, D. H.; KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L.; MEIER, W. M. **Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5.** *Journal of Physical Chemistry*, v. 85, p. 2238–2243, 1981.

PETZOLD, L. R. **A Description of DASSL: a Differential-algebraic system solver.** *Scientific Computing*, p. 65–68, 1983.

PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FLANNERY, B. P. **Numerical Recipes in FORTRAN: the art of scientific computing.** Cambridge: University Press, 1992.

ROSTAMI, R. B.; LEMRASKI, A. S.; GHAVIPOUR, M.; BEHBAHANI, R. M.; SHAHRAKI, B. H.; HAMULE, T. **Kinetic modelling of methanol conversion to light olefins process over silicoaluminophosphate (SAPO-34) catalyst.** *Chemical Engineering Research and Design*, v. 106, p. 347–355, 2016.

SCHMAL, M. **Cinética e Reatores: Aplicação a Engenharia Química.** Rio de Janeiro: Editora Synergia, 2009.

SCHWAAB, M. **Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de**

estimação de parâmetros. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.

SCHWAAB, M.; BISCAIA, E. C.; MONTEIRO, J. L.; PINTO, J. C. **Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization.** *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 1542–1552, 2008.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de Dados Experimentais I: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros.** 1ª ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2007.

SEDIGHI, M.; BAHRAMI, H.; TOWFIGHI, J. **Kinetic modeling formulation of the methanol to olefin process: Parameter estimation.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, p. 3108–3114, 2014.

SILVA, E. G.; HENRIQUES, C. A.; LIMA, E. R. A. **Cinética da conversão do metanol em hidrocarbonetos catalisada por HZSM-5.** *Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química.* Florianópolis, 2014

STÖCKER, M. **Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, p. 3–48, 1999.

SVELLE, S.; JOENSEN, F.; NERLOV, J.; OLSBYE, U.; LILLERUD, K. P.; KOLBOE, S.; BJØRGEN, M. **Conversion of methanol into hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: Ethene formation is mechanistically separated from the formation of higher alkenes.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 128, p. 14770–14771, 2006.

SVELLE, S.; OLSBYE, U.; JOENSEN, F.; BJØRGEN, M. **Conversion of methanol to alkenes over medium- and large-pore acidic zeolites: Steric manipulation of the reaction intermediates governs the ethene/propene product selectivity.** *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, p. 17981–17984, 2007.

UOP. **Honeywell's UOP Helping Meet Petrochemicals Demand in China with Breakthrough Coal-to-Plastics Technology.** Disponível em: <https://www.uop.com/?press_release=honeywells-uop-helping-meet-petrochemicals-demand-in-china-with-breakthrough-coal-to-plastics-technology>. Acesso em: 17 abr. 2018.

UOP. **Jiangsu Sailboat Petrochemicals Company Starts Honeywell UOP Methanol-To-Olefins Unit.** Disponível em: <https://www.uop.com/?press_release=jiangsu-sailboat-petrochemicals-company-starts-honeywell-uop-methanol-to-olefins-unit>. Acesso em: 17 abr.

2018.

VERA-CASTANEDA, E. **Study of the methanol conversion to ethylene and propylene using small pore size zeolites.** Texas A and M Univ., College Station (USA). TX, USA, 1985.

VORA, B.; MARKER, T.; BARGER, P.; NILSEN, H.; KVISLE, S.; FUGLERUD, T. **Economic Route for Natural Gas Conversion to Ethylene and Propylene.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 107, p. 87–98, 1997.

WANG, C. M.; WANG, Y. D.; XIE, Z. K. **Insights into the reaction mechanism of methanol-to-olefins conversion in HSAPO-34 from first principles: Are olefins themselves the dominating hydrocarbon pool species?** *Journal of Catalysis*, v. 301, p. 8–19, 2013.

WEI, Y.; YUAN, C.; LI, J.; XU, S.; ZHOU, Y.; CHEN, J.; WANG, Q.; XU, L.; QI, YUE; ZHANG, QING; LIU, Z. **Coke formation and carbon atom economy of methanol-to-olefins reaction.** *ChemSusChem*, v. 5, p. 906–912, 2012.

WILSON, S.; BARGER, P. **The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, p. 117–126, 1999.

YE, M.; LI, H.; ZHAO, Y.; ZHANG, T.; LIU, Z. **MTO Processes Development: The Key of Mesoscale Studies.** *Advances in Chemical Engineering*, v. 47, p. 279–335, 2015.

YING, L.; YUAN, X.; YE, M.; CHENG, Y.; LI, X. **A seven lumped kinetic model for industrial catalyst in DMTO process.** *Chemical Engineering Research and Design*, v. 100, p. 179–191, 2015.

Apêndice A – Dados experimentais utilizados

Dados experimentais adaptados de Kaarsholm *et al.* (2010) – Catalisador HZSM-5

T (K)	$\tau = 1/\text{MWHSV}$ (h)	Frações mássicas (Y_i)									
		MeOH	C ₁	DME	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄	C ₅	C ₆ ⁺	C ₂	C ₃
675	2,52	0,0249	0,0043	0,0369	0,0836	0,2035	0,2464	0,1649	0,2043	0,0015	0,0296
723	2,52	0,0089	0,0081	0,0062	0,0775	0,2928	0,2603	0,1613	0,1489	0,0024	0,0336
723	5,03	0,0140	0,0104	0,0021	0,0754	0,3411	0,2471	0,1545	0,1299	0,0019	0,0237
723	3,77	0,0015	0,0080	0,0009	0,0902	0,3143	0,2773	0,1535	0,1185	0,0016	0,0343
723	2,52	0,0824	0,0095	0,0009	0,0782	0,3029	0,2301	0,1374	0,1381	0,0014	0,0191
723	2,23	0,0509	0,0096	0,0136	0,0675	0,3737	0,2264	0,1424	0,0953	0,0017	0,0190
724	1,26	0,0306	0,0080	0,0365	0,0609	0,3074	0,2358	0,1499	0,1488	0,0017	0,0204
726	0,42	0,0676	0,0054	0,0210	0,0565	0,2661	0,2155	0,1548	0,1989	0,0006	0,0135
772	3,77	0,0013	0,0134	0,0001	0,1121	0,3271	0,2701	0,1397	0,0852	0,0046	0,0463
772	3,77	0,0016	0,0123	0,0002	0,1196	0,3805	0,2404	0,1285	0,0862	0,0030	0,0278
773	2,52	0,0030	0,0215	0,0000	0,1284	0,3484	0,2370	0,1216	0,0987	0,0067	0,0347
773	2,52	0,0015	0,0117	0,0000	0,1264	0,3951	0,2216	0,1086	0,1060	0,0023	0,0266
773	5,03	0,0063	0,0158	0,0000	0,1400	0,3836	0,2371	0,1139	0,0635	0,0054	0,0344
773	2,52	0,0075	0,0323	0,0000	0,1525	0,4030	0,2298	0,0873	0,0540	0,0058	0,0278
773	0,25	0,2565	0,0073	0,0829	0,0263	0,2040	0,1369	0,1089	0,1736	0,0006	0,0030
773	0,63	0,0238	0,0097	0,0048	0,0821	0,3389	0,2246	0,1516	0,1454	0,0014	0,0178
773	2,23	0,0045	0,0143	0,0018	0,1326	0,4107	0,2240	0,1203	0,0620	0,0037	0,0262

T (K)	$\tau = 1/MWHSV$ (h)	Frações mássicas (Y_i)									
		MeOH	C ₁	DME	C ₂ ⁻	C ₃ ⁻	C ₄	C ₅	C ₆ ⁺	C ₂	C ₃
774	5,03	0,0011	0,0162	0,0000	0,1522	0,3657	0,2288	0,1015	0,0932	0,0056	0,0357
774	2,52	0,0272	0,0295	0,0042	0,1522	0,3727	0,2007	0,1155	0,0763	0,0034	0,0183
774	0,42	0,0382	0,0091	0,0070	0,0714	0,3540	0,2179	0,1601	0,1278	0,0011	0,0134
774	1,25	0,0140	0,0093	0,0026	0,0934	0,3274	0,2249	0,1455	0,1578	0,0019	0,0232
775	2,52	0,0004	0,0200	0,0000	0,1414	0,3493	0,2592	0,1088	0,0586	0,0071	0,0552
775	0,63	0,0311	0,0084	0,0278	0,0585	0,3623	0,2150	0,1542	0,1354	0,0007	0,0066
819	2,52	0,0010	0,0393	0,0000	0,1909	0,3549	0,2021	0,0655	0,1087	0,0114	0,0262
822	1,67	0,0020	0,0260	0,0019	0,2171	0,4088	0,1848	0,0924	0,0443	0,0051	0,0176
823	5,03	0,0009	0,0422	0,0000	0,1820	0,3902	0,2015	0,0913	0,0578	0,0094	0,0246
823	3,77	0,0004	0,0285	0,0000	0,2120	0,4017	0,2037	0,0804	0,0391	0,0051	0,0291
823	0,42	0,0546	0,0329	0,0213	0,0698	0,3195	0,1968	0,1462	0,1456	0,0026	0,0106
823	2,52	0,0313	0,0256	0,0000	0,1869	0,3689	0,1880	0,0843	0,0934	0,0040	0,0175
825	3,77	0,0007	0,0291	0,0000	0,1922	0,3845	0,2116	0,0805	0,0471	0,0122	0,0421
826	1,11	0,0187	0,0612	0,0078	0,1342	0,3827	0,1978	0,1198	0,0542	0,0073	0,0163
827	5,03	0,0001	0,0489	0,0000	0,2206	0,3950	0,1976	0,0604	0,0344	0,0171	0,0259

Dados experimentais adaptados de Ying *et al.* (2015) – Catalisador SAPO-34

T (K)	$\tau =$ 1/MWHSV (h)	C_{MeOH}^0 (mol/L)	Y_{MeOH}^0	Frações mássicas (Y_i)						
				MeOH	C_1	C_2^-	C_3^-	C_3	C_4	C_5^+
723	0,0010	0,017	1,00	0,7968	0,0021	0,0590	0,0975	0,0073	0,0300	0,0074
723	0,0021	0,017	1,00	0,6488	0,0056	0,1048	0,1647	0,0134	0,0509	0,0118
723	0,0052	0,017	1,00	0,3133	0,0063	0,2102	0,3187	0,0215	0,0996	0,0304
723	0,0105	0,017	1,00	0,1792	0,0082	0,2449	0,3672	0,0269	0,1240	0,0496
723	0,0209	0,017	1,00	0,0202	0,0103	0,2824	0,4225	0,0335	0,1573	0,0738
723	0,0314	0,017	1,00	0,0073	0,0095	0,2859	0,4200	0,0354	0,1691	0,0729
748	0,0010	0,016	1,00	0,7597	0,0034	0,0767	0,1111	0,0077	0,0319	0,0095
748	0,0021	0,016	1,00	0,5999	0,0046	0,1267	0,1828	0,0118	0,0552	0,0191
748	0,0052	0,016	1,00	0,2573	0,0088	0,2447	0,3337	0,0219	0,0945	0,0392
748	0,0105	0,016	1,00	0,0986	0,0099	0,3051	0,3942	0,0203	0,1248	0,0471
748	0,0209	0,016	1,00	0,0143	0,0107	0,3177	0,4225	0,0254	0,1470	0,0626
748	0,0314	0,016	1,00	0,0050	0,0112	0,3230	0,4188	0,0263	0,1495	0,0664
763	0,0010	0,016	1,00	0,7561	0,0040	0,0824	0,1097	0,0071	0,0308	0,0100
763	0,0021	0,016	1,00	0,5248	0,0067	0,1587	0,2144	0,0144	0,0592	0,0218
763	0,0052	0,016	1,00	0,2373	0,0118	0,2480	0,3318	0,0213	0,1032	0,0467
763	0,0105	0,016	1,00	0,0818	0,0118	0,3051	0,3941	0,0222	0,1267	0,0583
763	0,0209	0,016	1,00	0,0147	0,0135	0,3147	0,4176	0,0259	0,1429	0,0707
763	0,0314	0,016	1,00	0,0047	0,0141	0,3164	0,4172	0,0285	0,1491	0,0700
723	0,0020	0,006	0,47	0,8598	0,0015	0,0450	0,0608	0,0024	0,0176	0,0129

T (K)	$\tau =$ 1/MWHSV (h)	C_{MeOH}^0 (mol/L)	Y_{MeOH}^0	Frações mássicas (Y_i)						
				MeOH	C_1	C_2^-	C_3^-	C_3	C_4	C_5^+
723	0,0050	0,006	0,47	0,5978	0,0046	0,1217	0,1756	0,0103	0,0556	0,0345
723	0,0100	0,006	0,47	0,3558	0,0077	0,1982	0,2761	0,0169	0,0924	0,0529
723	0,0200	0,006	0,47	0,1587	0,0109	0,2555	0,3531	0,0226	0,1226	0,0767
748	0,0020	0,005	0,47	0,7865	0,0029	0,0744	0,0922	0,0041	0,0259	0,0141
748	0,0050	0,005	0,47	0,5698	0,0057	0,1506	0,1824	0,0101	0,0541	0,0273
748	0,0100	0,005	0,47	0,2629	0,0094	0,2476	0,3134	0,0190	0,0978	0,0500
748	0,0200	0,005	0,47	0,1123	0,0110	0,2944	0,3833	0,0241	0,1229	0,0519
763	0,0020	0,005	0,47	0,7466	0,0039	0,0904	0,1086	0,0048	0,0306	0,0150
763	0,0050	0,005	0,47	0,4770	0,0077	0,1834	0,2209	0,0130	0,0664	0,0317
763	0,0100	0,005	0,47	0,2515	0,0099	0,2699	0,3168	0,0172	0,0941	0,0408
763	0,0200	0,005	0,47	0,0910	0,0120	0,3190	0,3904	0,0239	0,1180	0,0457
723	0,0020	0,003	0,31	0,8295	0,0028	0,0487	0,0758	0,0049	0,0252	0,0131
723	0,0049	0,003	0,31	0,6286	0,0059	0,1052	0,1613	0,0137	0,0558	0,0296
723	0,0099	0,003	0,31	0,3974	0,0090	0,1835	0,2561	0,0234	0,0890	0,0415
723	0,0198	0,003	0,31	0,1698	0,0096	0,2568	0,3649	0,0266	0,1238	0,0484
723	0,0297	0,003	0,31	0,1163	0,0135	0,2446	0,3908	0,0343	0,1389	0,0615
748	0,0020	0,003	0,31	0,7808	0,0032	0,0714	0,0981	0,0051	0,0297	0,0117
748	0,0049	0,003	0,31	0,5618	0,0057	0,1366	0,1925	0,0164	0,0622	0,0247
748	0,0099	0,003	0,31	0,3238	0,0090	0,2137	0,2964	0,0226	0,0964	0,0383
748	0,0198	0,003	0,31	0,1535	0,0115	0,2678	0,3716	0,0273	0,1205	0,0477
763	0,0020	0,003	0,31	0,7929	0,0036	0,0741	0,0873	0,0051	0,0252	0,0118
763	0,0049	0,003	0,31	0,5502	0,0062	0,1622	0,1880	0,0102	0,0556	0,0276
763	0,0099	0,003	0,31	0,2957	0,0099	0,2448	0,3002	0,0177	0,0937	0,0381
763	0,0198	0,003	0,31	0,1498	0,0124	0,2923	0,3613	0,0222	0,1124	0,0496

Apêndice B – Procedimento de cálculo do erro experimental

O cálculo da variância absoluta da fração mássica de cada espécie foi realizado a partir da variância relativa obtida de réplicas disponíveis no laboratório onde este trabalho foi realizado, pois não se dispunha do erro experimental dos estudos utilizados como referências para este trabalho.

Sejam as 3 réplicas apresentadas a seguir:

Experimento	Frações mássicas das espécies									
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	DME	MeOH	C ₄	C ₅	C ₆ ⁺
1	0,0010	0,0191	0,0001	0,0917	0,0035	0,2775	0,4673	0,0580	0,0370	0,0448
2	0,0011	0,0205	0,0001	0,0822	0,0030	0,3111	0,4392	0,0548	0,0328	0,0552
3	0,0010	0,0193	0,0001	0,0874	0,0029	0,2735	0,4695	0,0567	0,0348	0,0547
Média	0,0010	0,0196	0,0001	0,0871	0,0031	0,2873	0,4587	0,0565	0,0349	0,0516
Variância absoluta	4,1E-10	4,2E-07	3,3E-11	1,5E-05	7,1E-08	2,8E-04	1,9E-04	1,7E-06	2,9E-06	2,3E-05
Variância relativa	3,9E-07	2,1E-05	2,9E-07	1,7E-04	2,3E-05	9,9E-04	4,2E-04	3,0E-05	8,4E-05	4,5E-04

$$\text{onde Variância relativa} = \frac{\text{Variância absoluta}}{\text{Média}}.$$

Para os pontos experimentais da literatura utilizados nesse trabalho, a variância absoluta de cada produto é obtida multiplicando-se a fração mássica do respectivo produto pela variância relativa correspondente, independentemente da condição reacional. Por exemplo, para alguns produtos dos três primeiros pontos experimentais de Ying *et al.* (2015):

Experimento	MeOH		C ₂ H ₄		C ₃ H ₆	
	Fração mássica	Variância	Fração mássica	Variância	Fração mássica	Variância
A	0,7968	3,31E-04	0,059	1,27E-06	0,0975	1,68E-05
B	0,6488	2,69E-04	0,1048	2,25E-06	0,1647	2,84E-05
C	0,3133	1,30E-04	0,2102	4,52E-06	0,3187	5,49E-05

Apêndice C – Resultados sem significância estatística

- Parâmetros obtidos no modelo de lei de potências para o esquema reacional A:

Reações		LP-A1	
		a	b
$MeOH \rightarrow CH_4$	k_1	$1,0 \pm 0,3$	28 ± 6
$MeOH \rightarrow DME$	k_2	$5,7 \pm 0,3$	14 ± 6
$DME \rightarrow C_2H_4$	k_3	$2,3 \pm 0,1$	14 ± 2
$DME \rightarrow C_3H_6$	k_4	$3,9 \pm 0,1$	9 ± 2
$DME \rightarrow C_4$	k_5	$3,3 \pm 0,1$	6 ± 2
$DME \rightarrow C_5$	k_6	$2,8 \pm 0,1$	4 ± 2
$DME \rightarrow [C_6^+ + C_2H_6]$	k_7	$2,6 \pm 0,1$	2 ± 2
$C_3H_6 \rightarrow C_3H_8 + [C_6^+ + C_2H_6]$	k_8	$-3,90 \pm 0,02$	$7E-08 \pm 0,3$

- Parâmetros obtidos no modelo de lei de potências para o esquema reacional C:

Reações		LP-C1	
		a	b
$MeOH \rightarrow DME$	k_1	$11,87 \pm 0,01$	$29,13 \pm 0,04$
$MeOH \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_2	$8,252 \pm 0,003$	$6,95 \pm 0,01$
$DME \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_3	30 ± 704	$0,5 \pm 7$
$[C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4 + C_5 + C_6^+]$	k_4	$10,9 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,4$
$MeOH + [C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4 + C_5 + C_6^+]$	k_5	$9,97 \pm 0,03$	22 ± 2
$DME + [C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4 + C_5 + C_6^+]$	k_6	-8 ± 257	29 ± 2106
$[C_2H_4 + C_3H_6] + [CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4 + C_5 + C_6^+] \rightarrow [CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4 + C_5 + C_6^+]$	k_7	-15 ± 4	37 ± 48
$[CH_4 + C_2H_6 + C_3H_8 + C_4 + C_5 + C_6^+] \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_8	$10,6 \pm 0,5$	$9,4 \pm 0,3$

- Parâmetros obtidos no modelo de lei de potências para o esquema reacional D:

Reações		LP-D1 (a)	
		a	b
$MeOH \rightarrow CH_4$	k_1	$-2,58 \pm 0,01$	$12,5 \pm 0,3$
$MeOH \rightarrow C_2H_4$	k_2	$-5,89 \pm 0,01$	$7,9 \pm 0,4$
$MeOH \rightarrow C_3H_6$	k_3	$-2,5 \pm 0,3$	$6E-03 \pm 11$
$MeOH \rightarrow C_3H_8$	k_4	$-3,47 \pm 0,02$	$1,4 \pm 0,9$
$MeOH \rightarrow C_4$	k_5	$-5,06 \pm 0,01$	$3,6 \pm 0,5$
$MeOH \rightarrow C_5^+$	k_6	$-3,74 \pm 0,04$	5 ± 2

Reações		LP-D1 (c)		LP-D2 (c)	
		a	b	a	b
$MeOH \rightarrow CH_4$	k_1	$-2,47 \pm 0,01$	$4,6 \pm 0,4$	$-2,48 \pm 0,01$	$4,6 \pm 0,3$
$MeOH \rightarrow C_2H_4$	k_2	$-5,52 \pm 0,01$	$7,5 \pm 0,5$	$-5,62 \pm 0,01$	$7,5 \pm 0,4$
$MeOH \rightarrow C_3H_6$	k_3	$-4,33 \pm 0,05$	1 ± 2	$-3,94 \pm 0,07$	2 ± 3
$MeOH \rightarrow C_3H_8$	k_4	$-3,23 \pm 0,02$	0 ± 1	$-3,24 \pm 0,02$	
$MeOH \rightarrow C_4$	k_5	$-4,76 \pm 0,01$	$1,6 \pm 0,7$	$-4,75 \pm 0,01$	$1,6 \pm 0,6$
$MeOH \rightarrow C_5^+$	k_6	$-3,29 \pm 0,06$	5 ± 3	$-3,52 \pm 0,05$	1 ± 2

- Parâmetros obtidos no modelo de lei de potências para o esquema reacional E:

Reações		LP-E1 (a)	
		a	b
$MeOH \rightarrow CH_4$	k_1	$-1,60 \pm 0,01$	$10,4 \pm 0,4$
$MeOH \rightarrow C_2H_4$	k_2	$-5,09 \pm 0,01$	$6,2 \pm 0,4$
$MeOH \rightarrow C_3H_6$	k_3	$-5,48 \pm 0,01$	$3,5 \pm 0,5$
$MeOH \rightarrow C_4$	k_4	$-4,27 \pm 0,01$	$2,4 \pm 0,5$
$MeOH \rightarrow C_5^+$	k_5	$-3,10 \pm 0,03$	6 ± 1
$C_3H_6 \rightarrow C_3H_8 + C_5^+$	k_6	$-1,38 \pm 0,02$	$1E-07 \pm 0,9$

Reações		LP-E1 (b)		LP-E2 (b)	
		a	b	a	b
$MeOH \rightarrow CH_4$	k_1	$-0,86 \pm 0,01$	$12,7 \pm 0,3$	$-0,86 \pm 0,01$	$12,7 \pm 0,3$
$MeOH \rightarrow C_2H_4$	k_2	$-4,30 \pm 0,01$	$13,1 \pm 0,4$	$-4,30 \pm 0,01$	$13,0 \pm 0,4$
$MeOH \rightarrow C_3H_6$	k_3	$-4,59 \pm 0,01$	$12,7 \pm 0,6$	$-4,60 \pm 0,01$	$12,6 \pm 0,6$
$MeOH \rightarrow C_4$	k_4	$-3,35 \pm 0,01$	$8,7 \pm 0,6$	$-3,35 \pm 0,01$	$8,6 \pm 0,6$
$MeOH \rightarrow C_5^+$	k_5	$-2,44 \pm 0,03$	$4E-02 \pm 1$	$-2,43 \pm 0,03$	$2E-08 \pm 1$
$C_3H_6 \rightarrow C_3H_8 + C_5^+$	k_6	$-1,75 \pm 0,03$	$1E-07 \pm 1$	$-1,77 \pm 0,03$	

Reações		LP-E1 (c)		LP-E2 (c)	
		a	b	a	b
$MeOH \rightarrow CH_4$	k_1	$-0,93 \pm 0,01$	$4,0 \pm 0,3$	$-0,93 \pm 0,01$	$3,8 \pm 0,3$
$MeOH \rightarrow C_2H_4$	k_2	$-4,25 \pm 0,01$	$6,6 \pm 0,4$	$-4,26 \pm 0,01$	$6,3 \pm 0,4$
$MeOH \rightarrow C_3H_6$	k_3	$-4,67 \pm 0,01$	$3,2 \pm 0,5$	$-4,65 \pm 0,01$	$2,6 \pm 0,5$
$MeOH \rightarrow C_4$	k_4	$-3,38 \pm 0,01$	$1,4 \pm 0,5$	$-3,40 \pm 0,01$	$0,9 \pm 0,5$
$MeOH \rightarrow C_5^+$	k_5	$-2,44 \pm 0,03$	$0,1 \pm 1$	$-2,26 \pm 0,03$	
$C_3H_6 \rightarrow C_3H_8 + C_5^+$	k_6	$-1,86 \pm 0,02$	$1E-08 \pm 0,9$	$-1,81 \pm 0,02$	$2E-06 \pm 0,9$

- Parâmetros obtidos no modelo de lei de potências para o esquema reacional F:

Reações		LP-F1 (a)		LP-F2 (a)		LP-F3 (a)	
		a	b	a	b	a	b
$MeOH \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_1	$-6,03 \pm 0,01$	$4,9 \pm 0,7$	$-6,03 \pm 0,01$	$5,6 \pm 0,6$	$-6,03 \pm 0,01$	$5,6 \pm 0,6$
$[C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_2	$-8,2 \pm 0,5$	14 ± 18	$-8,9 \pm 0,9$		-10 ± 2	
$MeOH + [C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_3	6 ± 179	4 ± 1781	$11 \pm 2E+04$	3 ± 21	16 ± 1189	
$[C_2H_4 + C_3H_6] + [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_4	29 ± 11799	27 ± 14407	$13 \pm 2E+04$	$20 \pm 9E+05$	7 ± 40	29 ± 208
$[CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_5	$-9,3 \pm 0,5$	15 ± 19	$-10,0 \pm 0,9$	$1,8 \pm 0,4$	-11 ± 2	$1,9 \pm 0,4$

Reações		LP-F4 (a)		LP-F5 (a)	
		a	b	a	b
$MeOH \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_1	$-6,03 \pm 0,01$	$5,6 \pm 0,6$	$-6,05 \pm 0,01$	$5,6 \pm 0,6$
$[C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_2	$-8,6 \pm 0,6$		$-8,1 \pm 0,4$	
$MeOH + [C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_3	37 ± 2536			
$[C_2H_4 + C_3H_6] + [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_4	19 ± 548		13 ± 218	
$[CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_5	$-9,7 \pm 0,6$	$1,8 \pm 0,4$	$-9,2 \pm 0,4$	$1,8 \pm 0,4$

Reações		LP-F1 (b)		LP-F2 (b)	
		a	b	a	b
$MeOH \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_1	$-5,31 \pm 0,02$	$7,9 \pm 0,7$	$-5,31 \pm 0,02$	$7,9 \pm 0,7$
$[C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_2	-9 ± 4	13 ± 154	-10 ± 9	
$MeOH + [C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_3	-2 ± 2	12 ± 69	$26 \pm 3E+04$	11 ± 7268
$[C_2H_4 + C_3H_6] + [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_4	$15 \pm 6E+05$	$30 \pm 2E+05$	$-2,6 \pm 0,5$	17 ± 26
$[CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_5	-11 ± 4	18 ± 155	-12 ± 9	$4,8 \pm 0,6$

Reações		LP-F3 (b)		LP-F4 (b)	
		a	b	a	b
$MeOH \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_1	$-5,31 \pm 0,02$	$7,9 \pm 0,6$	$-5,32 \pm 0,02$	$7,9 \pm 0,7$
$[C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_2	$-7,8 \pm 0,7$		$-8,1 \pm 0,9$	
$MeOH + [C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_3	$15 \pm 6E+06$		$15 \pm 6E+06$	
$[C_2H_4 + C_3H_6] + [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_4	$-2,8 \pm 0,4$	13 ± 17	$-2,8 \pm 0,5$	
$[CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_5	$-9,0 \pm 0,7$	$5,0 \pm 0,6$	$-9,3 \pm 0,9$	$5,2 \pm 0,5$

Reações		LP-F1 (c)		LP-F2 (c)		LP-F3 (c)	
		a	b	a	b	a	b
$MeOH \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_1	$-5,26 \pm 0,02$	$4,1 \pm 0,7$	$-5,27 \pm 0,01$	$4,2 \pm 0,7$	$-5,27 \pm 0,01$	$4,2 \pm 0,7$
$[C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_2	-11 ± 17	5 ± 16	-9 ± 2	$5E-07 \pm 86$	$-11,5 \pm 0,7$	
$MeOH + [C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_3	$-2,9 \pm 0,4$	$1E-04 \pm 19$	9 ± 4884		9 ± 646	
$[C_2H_4 + C_3H_6] + [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_4	15 ± 17	$9 \pm 2E+04$	$-3,1 \pm 0,2$	9 ± 9	$-3,2 \pm 0,2$	9 ± 1
$[CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_5	-12 ± 17	9 ± 16	-10 ± 2	4 ± 87	$-12,7 \pm 0,7$	$4,1 \pm 0,6$

- Parâmetros obtidos no modelo de Langmuir-Hinshelwood para o esquema reacional A:

Reações		LH-A1		LH-A2	
		a	b	a	b
$MeOH \rightarrow CH_4$	k_1	$-2,04 \pm 0,01$	$20,8 \pm 0,3$	$-2,04 \pm 0,02$	$18,3 \pm 0,3$
$MeOH \rightarrow DME$	k_2	$2,49 \pm 0,02$	$7,6 \pm 0,3$	$2,48 \pm 0,02$	$5,0 \pm 0,3$
$DME \rightarrow C_2H_4$	k_3	$3,5 \pm 0,3$	9 ± 6	6 ± 5	15 ± 110
$DME \rightarrow C_3H_6$	k_4	$4,9 \pm 0,3$	5 ± 6	-9 ± 1183	-7 ± 674
$DME \rightarrow C_4$	k_5	$4,4 \pm 0,3$	1 ± 6	7 ± 5	7 ± 110
$DME \rightarrow C_5$	k_6	$3,9 \pm 0,3$	-1 ± 6	7 ± 5	5 ± 110
$DME \rightarrow [C_6^+ + C_2]$	k_7	$3,6 \pm 0,3$	-3 ± 6	7 ± 5	6 ± 110
$C_3H_6 \rightarrow C_3H_8 + [C_6^+ + C_2]$	k_8	$-3,70 \pm 0,01$	$-3,5 \pm 0,3$	-3 ± 515	-2 ± 211
Adsorção de água	k_w	-13 ± 7212	-33 ± 42668	-12 ± 456	

Reações		LH-A3		LH-A4	
		a	b	a	b
$MeOH \rightarrow CH_4$	k_1	$0,6 \pm 0,2$	18 ± 4	$1,52 \pm 0,02$	$13,65 \pm 0,05$
$MeOH \rightarrow DME$	k_2	$5,3 \pm 0,2$	4 ± 4	$3,04 \pm 0,02$	
$DME \rightarrow C_2H_4$	k_3	$2,53 \pm 0,07$	$4,7 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,2$	$4,9 \pm 0,2$
$DME \rightarrow C_3H_6$	k_4	$4,06 \pm 0,07$		$5,2 \pm 0,2$	
$DME \rightarrow C_4$	k_5	$3,52 \pm 0,07$	$-2,5 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,2$	$-3,1 \pm 0,1$
$DME \rightarrow C_5$	k_6	$2,98 \pm 0,07$	$3,7 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,2$	$-5,7 \pm 0,2$
$DME \rightarrow [C_6^+ + C_2]$	k_7	$2,90 \pm 0,07$	$-6,8 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,2$	$-8,1 \pm 0,4$
$C_3H_6 \rightarrow C_3H_8 + [C_6^+ + C_2]$	k_8	$-3,76 \pm 0,01$	$-3,0 \pm 0,2$	$-3,72 \pm 0,01$	$-3,0 \pm 0,2$
Adsorção de água	k_w	-20 ± 26336		-13 ± 22689	

- Parâmetros obtidos no modelo de Langmuir-Hinshelwood para o esquema reacional B:

Reações		LH-B1		LH-B2	
		a	b	a	b
$[MeOH + DME] \rightarrow CH_4$	k_1	3 ± 1	7 ± 2	$5,3 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,2$
$[MeOH + DME] \rightarrow C_2H_4$	k_2	6 ± 1	-3 ± 2	$8,2 \pm 0,3$	$-5,0 \pm 0,2$
$[MeOH + DME] \rightarrow C_3H_6$	k_3	-9 ± 7	-17 ± 15	$-5,9 \pm 0,5$	-9 ± 1
$[MeOH + DME] \rightarrow C_3H_8$	k_4	5 ± 1	-8 ± 2	$6,9 \pm 0,3$	$-10,9 \pm 0,3$
$[MeOH + DME] \rightarrow C_4$	k_5	$2,63 \pm 0,02$	8 ± 1	$9,6 \pm 0,3$	$-10,9 \pm 0,3$
$[MeOH + DME] \rightarrow [C_2H_6 + C_5 + C_6^+]$	k_6	-8 ± 2	6 ± 1	$7,8 \pm 0,3$	$-10,9 \pm 0,6$
Adsorção de água	K_w	-5 ± 39	-20 ± 215	-23 ± 42	

- Parâmetros obtidos no modelo de Langmuir-Hinshelwood para o esquema reacional D:

Reações		LH-D1		LH-D2	
		a	b	a	b
$MeOH \rightarrow CH_4$	k_1	$-2,55 \pm 0,01$	$11,7 \pm 0,3$	$-2,58 \pm 0,01$	$11,4 \pm 0,3$
$MeOH \rightarrow C_2H_4$	k_2	$-5,82 \pm 0,01$	$10,4 \pm 0,4$	$-5,82 \pm 0,01$	$10,2 \pm 0,4$
$MeOH \rightarrow C_3H_6$	k_3	$-3,0 \pm 0,1$	-2 ± 4	$-3,54 \pm 0,06$	
$MeOH \rightarrow C_3H_8$	k_4	$-3,33 \pm 0,01$	$4,4 \pm 0,6$	$-3,34 \pm 0,01$	$4,3 \pm 0,6$
$MeOH \rightarrow C_4$	k_5	$-4,96 \pm 0,01$	$5,5 \pm 0,4$	$-4,95 \pm 0,01$	$5,5 \pm 0,4$
$MeOH \rightarrow C_5^+$	k_6	$-3,80 \pm 0,02$	4 ± 1	$-3,67 \pm 0,03$	4 ± 1
Adsorção de água	K_w	$0,87 \pm 0,04$	$-3E-06 \pm 2$	$0,85 \pm 0,04$	$-7E-07 \pm 2$

- Parâmetros obtidos no modelo de Langmuir-Hinshelwood para o esquema reacional E:

Reações		LH-E1	
		a	b
$MeOH \rightarrow CH_4$	k_1	$-1,53 \pm 0,01$	$10,3 \pm 0,3$
$MeOH \rightarrow C_2H_4$	k_2	$-4,91 \pm 0,01$	$9,5 \pm 0,3$
$MeOH \rightarrow C_3H_6$	k_3	$-5,37 \pm 0,01$	$6,6 \pm 0,4$
$MeOH \rightarrow C_4$	k_4	$-4,10 \pm 0,01$	$5,0 \pm 0,4$
$MeOH \rightarrow C_5^+$	k_5	$-3,02 \pm 0,02$	$5,9 \pm 0,8$
$C_3H_6 \rightarrow C_3H_8 + C_5^+$	k_6	$-1,26 \pm 0,01$	$-5,0 \pm 0,6$
Adsorção de água	K_w	$-0,29 \pm 0,02$	$-1E-06, \pm 0,8$

- Parâmetros obtidos no modelo de Langmuir-Hinshelwood para o esquema reacional F:

Reações		LH-F1		LH-F2		LH-F3	
		a	b	a	b	a	b
$MeOH \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_1	$-6,03 \pm 0,01$	$4,9 \pm 0,7$	$-6,26 \pm 0,01$	$5,8 \pm 0,6$	$-6,26 \pm 0,01$	$5,7 \pm 0,6$
$[C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_2	$-8,2 \pm 0,5$	14 ± 18	$-2,8 \pm 0,3$	-5 ± 11	$-5,92 \pm 0,09$	$-0,9 \pm 0,8$
$MeOH + [C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_3	6 ± 179	4 ± 1781	$-6,02 \pm 0,02$	$1,6 \pm 0,9$	$-6,04 \pm 0,03$	2 ± 1
$[C_2H_4 + C_3H_6] + [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_4	29 ± 11799	27 ± 14407	26 ± 2249			
$[CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_5	$-9,3 \pm 0,5$	15 ± 19	$-3,6 \pm 0,3$	-3 ± 14	$-6,96 \pm 0,09$	$3,5 \pm 0,8$
Adsorção de água	K_w	$-0,62 \pm 0,03$	$-0,002 \pm 1,3$	$-0,60 \pm 0,03$	$-0,01 \pm 1$	$-0,65 \pm 0,03$	$-4E-10 \pm 1$

Reações		LH-F4		LH-F5	
		a	b	a	b
$MeOH \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_1	$-6,02 \pm 0,01$	$5,8 \pm 0,3$	$-6,02 \pm 0,01$	$5,9 \pm 0,3$
$[C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_2	-10 ± 2	-8 ± 17	-11 ± 5	$-2,9 \pm 0,9$
$MeOH + [C_2H_4 + C_3H_6] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_3	$-2,0 \pm 0,8$	6 ± 19	$-2,3 \pm 0,6$	
$[C_2H_4 + C_3H_6] + [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+]$	k_4				
$[CH_4 + C_3H_8 + C_4 + C_5^+] \rightarrow [C_2H_4 + C_3H_6]$	k_5	-11 ± 2	-5 ± 17	-12 ± 5	$0,6 \pm 0,9$
Adsorção de água	K_w	$-0,59 \pm 0,03$		$-0,59 \pm 0,03$	

Apêndice D – Matrizes de correlação dos parâmetros estimados

- Matriz de correlação dos parâmetros obtidos no modelo de lei de potências para o esquema reacional A:

LP-A1	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆	a ₇	b ₇	a ₈	b ₈
a ₁	1,00	0,09	1,00	0,09	-0,10	0,05	-0,09	0,05	-0,10	0,05	-0,09	0,05	-0,07	0,05	-0,03	0,01
b ₁	0,09	1,00	0,10	1,00	0,02	-0,06	0,02	-0,05	0,03	-0,06	0,02	-0,05	0,02	-0,03	0,01	-0,02
a ₂	1,00	0,10	1,00	0,09	-0,10	0,05	-0,09	0,05	-0,10	0,05	-0,09	0,05	-0,07	0,05	-0,03	0,01
b ₂	0,09	1,00	0,09	1,00	0,02	-0,06	0,02	-0,05	0,03	-0,06	0,02	-0,06	0,02	-0,03	0,01	-0,02
a ₃	-0,10	0,02	-0,10	0,02	1,00	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,69	0,99	-0,69	0,98	-0,68	-0,02	0,02
b ₃	0,05	-0,06	0,05	-0,06	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,68	1,00	-0,68	0,99	0,02	-0,03
a ₄	-0,09	0,02	-0,09	0,02	1,00	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,69	0,99	-0,68	0,98	-0,68	-0,04	0,03
b ₄	0,05	-0,05	0,05	-0,05	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,68	1,00	-0,68	0,98	0,02	-0,04
a ₅	-0,10	0,03	-0,10	0,03	1,00	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,69	0,99	-0,69	0,98	-0,68	-0,02	0,02
b ₅	0,05	-0,06	0,05	-0,06	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,68	1,00	-0,68	0,99	0,02	-0,02
a ₆	-0,09	0,02	-0,09	0,02	0,99	-0,68	0,99	-0,68	0,99	-0,68	1,00	-0,69	0,98	-0,68	-0,02	0,02
b ₆	0,05	-0,05	0,05	-0,06	-0,69	1,00	-0,68	1,00	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,68	0,99	0,02	-0,02
a ₇	-0,07	0,02	-0,07	0,02	0,98	-0,68	0,98	-0,68	0,98	-0,68	0,98	-0,68	1,00	-0,67	0,00	0,01
b ₇	0,05	-0,03	0,05	-0,03	-0,68	0,99	-0,68	0,98	-0,68	0,99	-0,68	0,99	-0,67	1,00	0,01	-0,01
a ₈	-0,03	0,01	-0,03	0,01	-0,02	0,02	-0,04	0,02	-0,02	0,02	-0,02	0,02	0,00	0,01	1,00	-0,62
b ₈	0,01	-0,02	0,01	-0,02	0,02	-0,03	0,03	-0,04	0,02	-0,02	0,02	-0,02	0,01	-0,01	-0,62	1,00

LP-A2	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆	a ₇	b ₇	a ₈
a ₁	1,00	-0,56	0,98	-0,57	-0,09	0,06	-0,08	0,06	-0,09	0,06	-0,09	0,06	-0,06	0,05	-0,03
b ₁	-0,56	1,00	-0,55	0,99	0,06	-0,07	0,06	-0,07	0,06	-0,07	0,06	-0,07	0,05	-0,05	0,00
a ₂	0,98	-0,55	1,00	-0,57	-0,10	0,06	-0,09	0,06	-0,09	0,06	-0,09	0,06	-0,06	0,05	-0,03
b ₂	-0,57	0,99	-0,57	1,00	0,07	-0,08	0,06	-0,07	0,07	-0,07	0,06	-0,07	0,05	-0,05	0,00
a ₃	-0,09	0,06	-0,10	0,07	1,00	-0,65	1,00	-0,65	1,00	-0,65	0,99	-0,65	0,98	-0,64	-0,01
b ₃	0,06	-0,07	0,06	-0,08	-0,65	1,00	-0,64	1,00	-0,65	1,00	-0,64	1,00	-0,64	0,99	0,00
a ₄	-0,08	0,06	-0,09	0,06	1,00	-0,64	1,00	-0,65	1,00	-0,65	0,99	-0,64	0,97	-0,64	-0,03
b ₄	0,06	-0,07	0,06	-0,07	-0,65	1,00	-0,65	1,00	-0,65	1,00	-0,64	1,00	-0,63	0,98	0,00
a ₅	-0,09	0,06	-0,09	0,07	1,00	-0,65	1,00	-0,65	1,00	-0,65	1,00	-0,65	0,98	-0,64	-0,01
b ₅	0,06	-0,07	0,06	-0,07	-0,65	1,00	-0,65	1,00	-0,65	1,00	-0,64	1,00	-0,64	0,99	0,00
a ₆	-0,09	0,06	-0,09	0,06	0,99	-0,64	0,99	-0,64	1,00	-0,64	1,00	-0,64	0,97	-0,64	-0,01
b ₆	0,06	-0,07	0,06	-0,07	-0,65	1,00	-0,64	1,00	-0,65	1,00	-0,64	1,00	-0,63	0,98	0,00
a ₇	-0,06	0,05	-0,06	0,05	0,98	-0,64	0,97	-0,63	0,98	-0,64	0,97	-0,63	1,00	-0,63	0,01
b ₇	0,05	-0,05	0,05	-0,05	-0,64	0,99	-0,64	0,98	-0,64	0,99	-0,64	0,98	-0,63	1,00	0,01
a ₈	-0,03	0,00	-0,03	0,00	-0,01	0,00	-0,03	0,00	-0,01	0,00	-0,01	0,00	0,01	0,01	1,00

- Matriz de correlação dos parâmetros obtidos no modelo de lei de potências para o esquema reacional B:

LP-B1	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆
a ₁	1,00	-0,64	0,94	-0,61	0,21	-0,14	0,80	-0,52	0,96	-0,62	0,86	-0,57
b ₁	-0,64	1,00	-0,60	0,95	-0,14	0,20	-0,51	0,80	-0,61	0,97	-0,54	0,88
a ₂	0,94	-0,60	1,00	-0,64	0,14	-0,10	0,76	-0,49	0,92	-0,59	0,81	-0,53
b ₂	-0,61	0,95	-0,64	1,00	-0,11	0,12	-0,50	0,77	-0,59	0,93	-0,52	0,84
a ₃	0,21	-0,14	0,14	-0,11	1,00	-0,44	0,12	-0,09	0,12	-0,11	-0,19	0,03
b ₃	-0,14	0,20	-0,10	0,12	-0,44	1,00	-0,09	0,10	-0,10	0,11	0,04	-0,16
a ₄	0,80	-0,51	0,76	-0,50	0,12	-0,09	1,00	-0,57	0,78	-0,51	0,69	-0,46
b ₄	-0,52	0,80	-0,49	0,77	-0,09	0,10	-0,57	1,00	-0,50	0,79	-0,44	0,71
a ₅	0,96	-0,61	0,92	-0,59	0,12	-0,10	0,78	-0,50	1,00	-0,62	0,82	-0,54
b ₅	-0,62	0,97	-0,59	0,93	-0,11	0,11	-0,51	0,79	-0,62	1,00	-0,53	0,85
a ₆	0,86	-0,54	0,81	-0,52	-0,19	0,04	0,69	-0,44	0,82	-0,53	1,00	-0,59
b ₆	-0,57	0,88	-0,53	0,84	0,03	-0,16	-0,46	0,71	-0,54	0,85	-0,59	1,00

- Matriz de correlação dos parâmetros obtidos no modelo de lei de potências para o esquema reacional C:

LP-C1	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆	a ₇	b ₇	a ₈	b ₈
a ₁	1,00	0,21	0,02	0,06	0,04	-0,01	0,10	0,14	0,16	0,20	-0,01	-0,02	-0,06	0,07	0,10	0,12
b ₁	0,21	1,00	0,12	-0,68	-0,68	0,04	0,39	-0,68	-0,51	-0,31	0,75	0,67	0,07	-0,11	0,40	-0,75
a ₂	0,02	0,12	1,00	-0,04	-0,16	-0,02	0,12	-0,12	0,06	0,02	0,18	0,18	-0,03	0,01	0,11	-0,04
b ₂	0,06	-0,68	-0,04	1,00	0,39	0,00	-0,47	0,85	0,57	0,91	-0,53	-0,35	-0,13	0,29	-0,47	0,77
a ₃	0,04	-0,68	-0,16	0,39	1,00	0,01	-0,57	0,34	0,16	0,11	-0,94	-0,61	-0,03	0,09	-0,57	0,36
b ₃	-0,01	0,04	-0,02	0,00	0,01	1,00	0,02	0,05	0,01	0,02	-0,07	-0,02	0,10	0,48	0,02	0,01
a ₄	0,10	0,39	0,12	-0,47	-0,57	0,02	1,00	-0,51	-0,43	-0,38	0,72	0,54	0,05	-0,15	1,00	-0,52
b ₄	0,14	-0,68	-0,12	0,85	0,34	0,05	-0,51	1,00	0,72	0,71	-0,50	-0,57	-0,04	0,21	-0,52	0,90
a ₅	0,16	-0,51	0,06	0,57	0,16	0,01	-0,43	0,72	1,00	0,46	-0,28	-0,33	-0,12	0,20	-0,44	0,88
b ₅	0,20	-0,31	0,02	0,91	0,11	0,02	-0,38	0,71	0,46	1,00	-0,26	-0,08	-0,13	0,31	-0,38	0,57
a ₆	-0,01	0,75	0,18	-0,53	-0,94	-0,07	0,72	-0,50	-0,28	-0,26	1,00	0,66	0,04	-0,16	0,72	-0,50
b ₆	-0,02	0,67	0,18	-0,35	-0,61	-0,02	0,54	-0,57	-0,33	-0,08	0,66	1,00	0,00	-0,04	0,54	-0,65
a ₇	-0,06	0,07	-0,03	-0,13	-0,03	0,10	0,05	-0,04	-0,12	-0,13	0,04	0,00	1,00	0,14	0,05	-0,11
b ₇	0,07	-0,11	0,01	0,29	0,09	0,48	-0,15	0,21	0,20	0,31	-0,16	-0,04	0,14	1,00	-0,15	0,22
a ₈	0,10	0,40	0,11	-0,47	-0,57	0,02	1,00	-0,52	-0,44	-0,38	0,72	0,54	0,05	-0,15	1,00	-0,52
b ₈	0,12	-0,75	-0,04	0,77	0,36	0,01	-0,52	0,90	0,88	0,57	-0,50	-0,65	-0,11	0,22	-0,52	1,00

LP-C2	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆	a ₇	b ₇	a ₈	b ₈
a ₁	1,00	-0,44	-0,63	0,22	0,52	-0,19	-0,32	-0,33	0,48	-0,14	0,08	0,22	-0,15	-0,19	-0,28
b ₁	-0,44	1,00	0,28	-0,43	-0,31	0,45	0,12	0,62	-0,11	-0,04	-0,12	-0,27	-0,42	0,45	0,12
a ₂	-0,63	0,28	1,00	-0,18	-0,30	0,14	0,07	0,04	-0,27	0,06	0,05	-0,18	0,12	0,15	-0,01
b ₂	0,22	-0,43	-0,18	1,00	0,29	0,10	0,46	-0,36	0,08	-0,04	-0,28	-0,33	0,17	0,10	0,47
a ₃	0,52	-0,31	-0,30	0,29	1,00	0,37	-0,29	0,06	-0,17	-0,39	0,38	-0,33	0,31	0,37	-0,27
a ₄	-0,19	0,45	0,14	0,10	0,37	1,00	-0,13	0,58	-0,10	-0,73	0,18	-0,87	0,07	1,00	-0,14
b ₄	-0,32	0,12	0,07	0,46	-0,29	-0,13	1,00	0,01	-0,35	0,53	-0,72	-0,12	-0,24	-0,13	0,96
a ₅	-0,33	0,62	0,04	-0,36	0,06	0,58	0,01	1,00	-0,37	-0,14	0,09	-0,28	-0,03	0,58	-0,02
b ₅	0,48	-0,11	-0,27	0,08	-0,17	-0,10	-0,35	-0,37	1,00	-0,33	0,17	0,20	-0,20	-0,10	-0,32
a ₆	-0,14	-0,04	0,06	-0,04	-0,39	-0,73	0,53	-0,14	-0,33	1,00	-0,38	0,66	-0,16	-0,73	0,47
b ₆	0,08	-0,12	0,05	-0,28	0,38	0,18	-0,72	0,09	0,17	-0,38	1,00	0,09	0,53	0,18	-0,74
a ₇	0,22	-0,27	-0,18	-0,33	-0,33	-0,87	-0,12	-0,28	0,20	0,66	0,09	1,00	-0,05	-0,87	-0,14
b ₇	-0,15	-0,42	0,12	0,17	0,31	0,07	-0,24	-0,03	-0,20	-0,16	0,53	-0,05	1,00	0,06	-0,23
a ₈	-0,19	0,45	0,15	0,10	0,37	1,00	-0,13	0,58	-0,10	-0,73	0,18	-0,87	0,06	1,00	-0,14
b ₈	-0,28	0,12	-0,01	0,47	-0,27	-0,14	0,96	-0,02	-0,32	0,47	-0,74	-0,14	-0,23	-0,14	1,00

- Matriz de correlação dos parâmetros obtidos no modelo de lei de potências para o esquema reacional D:

LP-D1(a)	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆
a ₁	1,00	0,16	0,73	0,10	0,35	0,03	0,33	0,04	0,53	0,07	0,18	0,02
b ₁	0,16	1,00	0,10	0,73	0,03	0,36	0,04	0,33	0,07	0,54	0,02	0,19
a ₂	0,73	0,10	1,00	0,13	0,00	0,04	0,29	0,04	0,45	0,06	0,13	0,02
b ₂	0,10	0,73	0,13	1,00	0,04	0,02	0,04	0,29	0,06	0,46	0,02	0,13
a ₃	0,35	0,03	0,00	0,04	1,00	-0,16	0,00	0,02	-0,11	0,04	-0,36	0,06
b ₃	0,03	0,36	0,04	0,02	-0,16	1,00	0,02	0,00	0,04	-0,10	0,06	-0,36
a ₄	0,33	0,04	0,29	0,04	0,00	0,02	1,00	0,00	0,21	0,03	0,06	0,01
b ₄	0,04	0,33	0,04	0,29	0,02	0,00	0,00	1,00	0,03	0,21	0,01	0,06
a ₅	0,53	0,07	0,45	0,06	-0,11	0,04	0,21	0,03	1,00	0,06	0,08	0,01
b ₅	0,07	0,54	0,06	0,46	0,04	-0,10	0,03	0,21	0,06	1,00	0,01	0,08
a ₆	0,18	0,02	0,13	0,02	-0,36	0,06	0,06	0,01	0,08	0,01	1,00	-0,01
b ₆	0,02	0,19	0,02	0,13	0,06	-0,36	0,01	0,06	0,01	0,08	-0,01	1,00

LP-D2(a)	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆
a ₁	1,00	0,16	0,73	0,10	0,37	0,33	0,04	0,53	0,08	0,17	0,03
b ₁	0,16	1,00	0,09	0,77	0,09	0,04	0,36	0,06	0,62	0,00	0,35
a ₂	0,73	0,09	1,00	0,13	0,02	0,29	0,04	0,45	0,07	0,12	0,03
b ₂	0,10	0,77	0,13	1,00	0,04	0,04	0,29	0,06	0,46	0,01	0,14
a ₃	0,37	0,09	0,02	0,04	1,00	0,01	0,02	-0,10	0,02	-0,36	0,00
a ₄	0,33	0,04	0,29	0,04	0,01	1,00	0,00	0,20	0,03	0,05	0,01
b ₄	0,04	0,36	0,04	0,29	0,02	0,00	1,00	0,03	0,21	0,01	0,06
a ₅	0,53	0,06	0,45	0,06	-0,10	0,20	0,03	1,00	0,07	0,07	0,03
b ₅	0,08	0,62	0,07	0,46	0,02	0,03	0,21	0,07	1,00	0,02	0,04
a ₆	0,17	0,00	0,12	0,01	-0,36	0,05	0,01	0,07	0,02	1,00	0,01
b ₆	0,03	0,35	0,03	0,14	0,00	0,01	0,06	0,03	0,04	0,01	1,00

LP-D1(b)	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆
a ₁	1,00	0,00	0,61	-0,03	0,48	0,15	0,21	-0,01	0,40	-0,02	0,19	0,00
b ₁	0,00	1,00	-0,03	0,60	0,13	0,46	-0,01	0,21	-0,02	0,40	0,01	0,20
a ₂	0,61	-0,03	1,00	0,10	0,13	0,04	0,17	-0,01	0,32	-0,01	0,11	0,00
b ₂	-0,03	0,60	0,10	1,00	0,04	0,11	-0,01	0,17	-0,01	0,31	0,00	0,12
a ₃	0,48	0,13	0,13	0,04	1,00	0,56	0,04	0,01	-0,01	0,00	-0,26	-0,08
b ₃	0,15	0,46	0,04	0,11	0,56	1,00	0,01	0,03	0,00	-0,01	-0,09	-0,25
a ₄	0,21	-0,01	0,17	-0,01	0,04	0,01	1,00	0,13	0,11	0,00	0,04	0,00
b ₄	-0,01	0,21	-0,01	0,17	0,01	0,03	0,13	1,00	0,00	0,11	0,00	0,04
a ₅	0,40	-0,02	0,32	-0,01	-0,01	0,00	0,11	0,00	1,00	0,09	0,06	0,00
b ₅	-0,02	0,40	-0,01	0,31	0,00	-0,01	0,00	0,11	0,09	1,00	0,00	0,06
a ₆	0,19	0,01	0,11	0,00	-0,26	-0,09	0,04	0,00	0,06	0,00	1,00	0,01
b ₆	0,00	0,20	0,00	0,12	-0,08	-0,25	0,00	0,04	0,00	0,06	0,01	1,00

LP-D1(c)	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆
a ₁	1,00	0,02	0,64	0,01	0,56	-0,05	0,26	0,01	0,45	0,01	0,16	0,01
b ₁	0,02	1,00	0,01	0,65	-0,05	0,55	0,01	0,27	0,01	0,46	0,01	0,17
a ₂	0,64	0,01	1,00	0,02	0,19	-0,02	0,21	0,00	0,35	0,00	0,10	0,00
b ₂	0,01	0,65	0,02	1,00	-0,02	0,18	0,00	0,22	0,00	0,36	0,00	0,10
a ₃	0,56	-0,05	0,19	-0,02	1,00	-0,19	0,07	-0,01	0,04	0,00	-0,25	0,00
b ₃	-0,05	0,55	-0,02	0,18	-0,19	1,00	-0,01	0,08	-0,01	0,04	0,00	-0,26
a ₄	0,26	0,01	0,21	0,00	0,07	-0,01	1,00	-0,09	0,14	0,00	0,04	0,00
b ₄	0,01	0,27	0,00	0,22	-0,01	0,08	-0,09	1,00	0,00	0,15	0,00	0,04
a ₅	0,45	0,01	0,35	0,00	0,04	-0,01	0,14	0,00	1,00	-0,08	0,05	0,00
b ₅	0,01	0,46	0,00	0,36	0,00	0,04	0,00	0,15	-0,08	1,00	0,00	0,06
a ₆	0,16	0,01	0,10	0,00	-0,25	0,00	0,04	0,00	0,05	0,00	1,00	0,05
b ₆	0,01	0,17	0,00	0,10	0,00	-0,26	0,00	0,04	0,00	0,06	0,05	1,00

LP-D2(c)	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆
a ₁	1,00	0,02	0,64	0,01	0,53	-0,05	0,26	0,44	0,01	0,19	0,00
b ₁	0,02	1,00	0,01	0,63	-0,05	0,53	0,03	0,01	0,43	0,00	0,18
a ₂	0,64	0,01	1,00	0,02	0,15	-0,02	0,21	0,34	0,00	0,11	0,00
b ₂	0,01	0,63	0,02	1,00	-0,02	0,13	0,02	0,00	0,33	0,00	0,11
a ₃	0,53	-0,05	0,15	-0,02	1,00	-0,17	0,06	0,01	0,00	-0,26	0,02
b ₃	-0,05	0,53	-0,02	0,13	-0,17	1,00	-0,01	-0,01	0,00	0,02	-0,27
a ₄	0,26	0,03	0,21	0,02	0,06	-0,01	1,00	0,14	0,02	0,05	0,00
a ₅	0,44	0,01	0,34	0,00	0,01	-0,01	0,14	1,00	-0,08	0,07	0,00
b ₅	0,01	0,43	0,00	0,33	0,00	0,00	0,02	-0,08	1,00	0,00	0,06
a ₆	0,19	0,00	0,11	0,00	-0,26	0,02	0,05	0,07	0,00	1,00	-0,13
b ₆	0,00	0,18	0,00	0,11	0,02	-0,27	0,00	0,00	0,06	-0,13	1,00

LP-D3(c)	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	a ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆
a ₁	1,00	0,07	0,64	0,02	0,53	0,27	0,45	0,01	0,19	-0,02
b ₁	0,07	1,00	0,03	0,66	0,09	0,05	0,01	0,51	-0,02	0,39
a ₂	0,64	0,03	1,00	0,02	0,15	0,21	0,35	0,00	0,12	-0,01
b ₂	0,02	0,66	0,02	1,00	0,02	0,03	0,00	0,34	0,00	0,15
a ₃	0,53	0,09	0,15	0,02	1,00	0,06	0,01	0,00	-0,26	-0,04
a ₄	0,27	0,05	0,21	0,03	0,06	1,00	0,14	0,02	0,05	0,01
a ₅	0,45	0,01	0,35	0,00	0,01	0,14	1,00	-0,07	0,07	0,00
b ₅	0,01	0,51	0,00	0,34	0,00	0,02	-0,07	1,00	0,00	0,06
a ₆	0,19	-0,02	0,12	0,00	-0,26	0,05	0,07	0,00	1,00	-0,09
b ₆	-0,02	0,39	-0,01	0,15	-0,04	0,01	0,00	0,06	-0,09	1,00

- Matriz de correlação dos parâmetros obtidos no modelo de lei de potências para o esquema reacional E:

LP-E1(a)	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆
a ₁	1,00	0,13	0,79	0,08	0,84	0,09	0,64	0,07	0,29	0,03	-0,03	-0,01
b ₁	0,13	1,00	0,08	0,79	0,09	0,84	0,07	0,64	0,03	0,28	-0,01	-0,03
a ₂	0,79	0,08	1,00	0,10	0,70	0,08	0,60	0,06	0,22	0,02	-0,01	0,01
b ₂	0,08	0,79	0,10	1,00	0,08	0,70	0,06	0,60	0,02	0,22	0,01	-0,01
a ₃	0,84	0,09	0,70	0,08	1,00	0,11	0,53	0,06	0,12	0,02	0,01	-0,01
b ₃	0,09	0,84	0,08	0,70	0,11	1,00	0,06	0,53	0,02	0,12	-0,01	0,00
a ₄	0,64	0,07	0,60	0,06	0,53	0,06	1,00	0,07	0,19	0,02	-0,02	-0,01
b ₄	0,07	0,64	0,06	0,60	0,06	0,53	0,07	1,00	0,02	0,19	-0,01	-0,02
a ₅	0,29	0,03	0,22	0,02	0,12	0,02	0,19	0,02	1,00	0,11	-0,21	-0,05
b ₅	0,03	0,28	0,02	0,22	0,02	0,12	0,02	0,19	0,11	1,00	-0,05	-0,21
a ₆	-0,03	-0,01	-0,01	0,01	0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-0,21	-0,05	1,00	0,26
b ₆	-0,01	-0,03	0,01	-0,01	-0,01	0,00	-0,01	-0,02	-0,05	-0,21	0,26	1,00

LP-E2(a)	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆
a ₁	1,00	0,13	0,79	0,08	0,84	0,09	0,64	0,07	0,29	0,03	-0,03
b ₁	0,13	1,00	0,08	0,79	0,09	0,84	0,07	0,64	0,03	0,28	0,00
a ₂	0,79	0,08	1,00	0,11	0,70	0,08	0,60	0,06	0,22	0,02	-0,01
b ₂	0,08	0,79	0,11	1,00	0,08	0,70	0,06	0,60	0,02	0,22	0,01
a ₃	0,84	0,09	0,70	0,08	1,00	0,11	0,53	0,06	0,12	0,02	0,01
b ₃	0,09	0,84	0,08	0,70	0,11	1,00	0,06	0,53	0,02	0,12	-0,01
a ₄	0,64	0,07	0,60	0,06	0,53	0,06	1,00	0,08	0,19	0,02	-0,01
b ₄	0,07	0,64	0,06	0,60	0,06	0,53	0,08	1,00	0,02	0,19	0,00
a ₅	0,29	0,03	0,22	0,02	0,12	0,02	0,19	0,02	1,00	0,10	-0,21
b ₅	0,03	0,28	0,02	0,22	0,02	0,12	0,02	0,19	0,10	1,00	0,01
a ₆	-0,03	0,00	-0,01	0,01	0,01	-0,01	-0,01	0,00	-0,21	0,01	1,00

LP-E1(b)	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆
a ₁	1,00	-0,05	0,67	-0,07	0,75	0,00	0,49	-0,05	0,27	-0,02	-0,06	-0,01
b ₁	-0,05	1,00	-0,07	0,66	0,00	0,74	-0,05	0,48	-0,02	0,27	-0,01	-0,06
a ₂	0,67	-0,07	1,00	0,03	0,57	0,00	0,44	-0,03	0,18	-0,01	-0,03	0,01
b ₂	-0,07	0,66	0,03	1,00	0,00	0,56	-0,03	0,43	-0,01	0,18	0,01	-0,03
a ₃	0,75	0,00	0,57	0,00	1,00	0,17	0,38	-0,01	0,08	-0,01	-0,02	-0,01
b ₃	0,00	0,74	0,00	0,56	0,17	1,00	-0,01	0,37	-0,01	0,08	-0,01	-0,02
a ₄	0,49	-0,05	0,44	-0,03	0,38	-0,01	1,00	0,05	0,15	-0,01	-0,03	-0,01
b ₄	-0,05	0,48	-0,03	0,43	-0,01	0,37	0,05	1,00	-0,01	0,15	-0,01	-0,03
a ₅	0,27	-0,02	0,18	-0,01	0,08	-0,01	0,15	-0,01	1,00	-0,13	-0,25	0,00
b ₅	-0,02	0,27	-0,01	0,18	-0,01	0,08	-0,01	0,15	-0,13	1,00	0,00	-0,24
a ₆	-0,06	-0,01	-0,03	0,01	-0,02	-0,01	-0,03	-0,01	-0,25	0,00	1,00	0,30
b ₆	-0,01	-0,06	0,01	-0,03	-0,01	-0,02	-0,01	-0,03	0,00	-0,24	0,30	1,00

LP-E2(b)	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆
a ₁	1,00	-0,05	0,67	-0,07	0,75	0,00	0,49	-0,05	0,26	-0,02	-0,06
b ₁	-0,05	1,00	-0,07	0,66	-0,01	0,74	-0,05	0,48	-0,02	0,26	0,01
a ₂	0,67	-0,07	1,00	0,03	0,57	0,00	0,44	-0,03	0,18	-0,01	-0,04
b ₂	-0,07	0,66	0,03	1,00	0,00	0,56	-0,03	0,43	-0,01	0,18	0,02
a ₃	0,75	-0,01	0,57	0,00	1,00	0,16	0,38	-0,01	0,08	-0,01	-0,01
b ₃	0,00	0,74	0,00	0,56	0,16	1,00	-0,01	0,37	-0,01	0,08	-0,01
a ₄	0,49	-0,05	0,44	-0,03	0,38	-0,01	1,00	0,05	0,14	-0,01	-0,03
b ₄	-0,05	0,48	-0,03	0,43	-0,01	0,37	0,05	1,00	-0,01	0,14	0,00
a ₅	0,26	-0,02	0,18	-0,01	0,08	-0,01	0,14	-0,01	1,00	-0,14	-0,26
b ₅	-0,02	0,26	-0,01	0,18	-0,01	0,08	-0,01	0,14	-0,14	1,00	0,07
a ₆	-0,06	0,01	-0,04	0,02	-0,01	-0,01	-0,03	0,00	-0,26	0,07	1,00

LP-E3(b)	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	a ₆
a ₁	1,00	-0,04	0,67	-0,07	0,75	0,00	0,49	-0,05	0,26	-0,06
b ₁	-0,04	1,00	-0,07	0,64	0,00	0,75	-0,05	0,46	0,02	-0,01
a ₂	0,67	-0,07	1,00	0,03	0,57	0,00	0,44	-0,03	0,18	-0,04
b ₂	-0,07	0,64	0,03	1,00	0,00	0,56	-0,03	0,42	0,01	0,01
a ₃	0,75	0,00	0,57	0,00	1,00	0,17	0,38	-0,01	0,08	-0,01
b ₃	0,00	0,75	0,00	0,56	0,17	1,00	-0,01	0,36	0,00	-0,01
a ₄	0,49	-0,05	0,44	-0,03	0,38	-0,01	1,00	0,06	0,15	-0,03
b ₄	-0,05	0,46	-0,03	0,42	-0,01	0,36	0,06	1,00	0,01	-0,01
a ₅	0,26	0,02	0,18	0,01	0,08	0,00	0,15	0,01	1,00	-0,25
a ₆	-0,06	-0,01	-0,04	0,01	-0,01	-0,01	-0,03	-0,01	-0,25	1,00

LP-E1(c)	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆
a ₁	1,00	0,04	0,70	0,02	0,79	0,01	0,53	0,02	0,25	0,01	-0,07	0,00
b ₁	0,04	1,00	0,02	0,71	0,01	0,80	0,02	0,54	0,01	0,26	0,00	-0,07
a ₂	0,70	0,02	1,00	0,02	0,61	0,00	0,47	0,01	0,16	0,00	-0,05	0,00
b ₂	0,02	0,71	0,02	1,00	0,00	0,61	0,01	0,48	0,00	0,17	0,00	-0,06
a ₃	0,79	0,01	0,61	0,00	1,00	-0,05	0,42	0,00	0,08	0,00	-0,02	0,00
b ₃	0,01	0,80	0,00	0,61	-0,05	1,00	0,00	0,43	0,00	0,08	0,00	-0,01
a ₄	0,53	0,02	0,47	0,01	0,42	0,00	1,00	-0,05	0,14	0,00	-0,04	0,00
b ₄	0,02	0,54	0,01	0,48	0,00	0,43	-0,05	1,00	0,00	0,15	0,00	-0,04
a ₅	0,25	0,01	0,16	0,00	0,08	0,00	0,14	0,00	1,00	-0,12	-0,28	0,03
b ₅	0,01	0,26	0,00	0,17	0,00	0,08	0,00	0,15	-0,12	1,00	0,02	-0,27
a ₆	-0,07	0,00	-0,05	0,00	-0,02	0,00	-0,04	0,00	-0,28	0,02	1,00	-0,13
b ₆	0,00	-0,07	0,00	-0,06	0,00	-0,01	0,00	-0,04	0,03	-0,27	-0,13	1,00

LP-E2(c)	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	a ₆	b ₆
a ₁	1,00	0,04	0,70	0,03	0,79	0,01	0,53	0,02	0,26	-0,07	0,00
b ₁	0,04	1,00	0,03	0,70	0,01	0,80	0,03	0,53	0,04	-0,01	0,00
a ₂	0,70	0,03	1,00	0,03	0,61	0,00	0,47	0,01	0,16	-0,04	0,00
b ₂	0,03	0,70	0,03	1,00	0,00	0,61	0,01	0,47	0,02	0,00	0,00
a ₃	0,79	0,01	0,61	0,00	1,00	-0,05	0,42	0,00	0,08	-0,02	0,00
b ₃	0,01	0,80	0,00	0,61	-0,05	1,00	0,00	0,42	0,01	0,00	0,01
a ₄	0,53	0,03	0,47	0,01	0,42	0,00	1,00	-0,05	0,15	-0,04	0,00
b ₄	0,02	0,53	0,01	0,47	0,00	0,42	-0,05	1,00	0,02	0,00	0,00
a ₅	0,26	0,04	0,16	0,02	0,08	0,01	0,15	0,02	1,00	-0,28	0,00
a ₆	-0,07	-0,01	-0,04	0,00	-0,02	0,00	-0,04	0,00	-0,28	1,00	-0,13
b ₆	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	-0,13	1,00

LP-E3(c)	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	a ₆
a ₁	1,00	0,04	0,70	0,03	0,79	0,01	0,53	0,02	0,26	-0,07
b ₁	0,04	1,00	0,03	0,70	0,01	0,80	0,03	0,53	0,04	-0,01
a ₂	0,70	0,03	1,00	0,03	0,61	0,00	0,47	0,01	0,16	-0,04
b ₂	0,03	0,70	0,03	1,00	0,00	0,61	0,01	0,47	0,02	0,00
a ₃	0,79	0,01	0,61	0,00	1,00	-0,05	0,42	0,00	0,08	-0,02
b ₃	0,01	0,80	0,00	0,61	-0,05	1,00	0,00	0,42	0,01	0,00
a ₄	0,53	0,03	0,47	0,01	0,42	0,00	1,00	-0,05	0,15	-0,04
b ₄	0,02	0,53	0,01	0,47	0,00	0,42	-0,05	1,00	0,02	0,00
a ₅	0,26	0,04	0,16	0,02	0,08	0,01	0,15	0,02	1,00	-0,28
a ₆	-0,07	-0,01	-0,04	0,00	-0,02	0,00	-0,04	0,00	-0,28	1,00

- Matriz de correlação dos parâmetros obtidos no modelo de lei de potências para o esquema reacional F:

LP-F1(a)	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅
a ₁	1,00	0,04	-0,40	0,12	0,03	-0,04	-0,05	0,00	-0,39	0,12
b ₁	0,04	1,00	0,11	-0,38	0,02	0,06	-0,03	0,07	0,11	-0,38
a ₂	-0,40	0,11	1,00	-0,56	0,09	-0,12	-0,07	-0,05	1,00	-0,56
b ₂	0,12	-0,38	-0,56	1,00	-0,09	0,12	-0,01	0,12	-0,56	1,00
a ₃	0,03	0,02	0,09	-0,09	1,00	-0,08	-0,06	-0,03	0,09	-0,10
b ₃	-0,04	0,06	-0,12	0,12	-0,08	1,00	0,31	0,68	-0,12	0,13
a ₄	-0,05	-0,03	-0,07	-0,01	-0,06	0,31	1,00	-0,48	-0,07	-0,02
b ₄	0,00	0,07	-0,05	0,12	-0,03	0,68	-0,48	1,00	-0,05	0,13
a ₅	-0,39	0,11	1,00	-0,56	0,09	-0,12	-0,07	-0,05	1,00	-0,56
b ₅	0,12	-0,38	-0,56	1,00	-0,10	0,13	-0,02	0,13	-0,56	1,00

LP-F2(a)	a ₁	b ₁	a ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅
a ₁	1,00	0,04	-0,42	0,02	0,05	-0,02	-0,03	-0,42	0,05
b ₁	0,04	1,00	0,02	0,11	0,01	-0,11	-0,09	0,02	0,38
a ₂	-0,42	0,02	1,00	0,04	0,06	-0,04	-0,09	1,00	0,02
a ₃	0,02	0,11	0,04	1,00	0,15	-1,00	-0,31	0,04	0,30
b ₃	0,05	0,01	0,06	0,15	1,00	-0,15	-0,16	0,06	0,02
a ₄	-0,02	-0,11	-0,04	-1,00	-0,15	1,00	0,32	-0,04	-0,30
b ₄	-0,03	-0,09	-0,09	-0,31	-0,16	0,32	1,00	-0,10	-0,17
a ₅	-0,42	0,02	1,00	0,04	0,06	-0,04	-0,10	1,00	0,03
b ₅	0,05	0,38	0,02	0,30	0,02	-0,30	-0,17	0,03	1,00

LP-F3(a)	a ₁	b ₁	a ₂	a ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅
a ₁	1,00	0,04	-0,43	-0,04	-0,06	0,03	-0,43	0,04
b ₁	0,04	1,00	0,01	-0,08	0,06	0,00	0,01	0,37
a ₂	-0,43	0,01	1,00	-0,04	0,03	0,06	1,00	0,00
a ₃	-0,04	-0,08	-0,04	1,00	0,09	-0,02	-0,04	-0,23
a ₄	-0,06	0,06	0,03	0,09	1,00	-0,02	0,03	0,17
b ₄	0,03	0,00	0,06	-0,02	-0,02	1,00	0,07	-0,03
a ₅	-0,43	0,01	1,00	-0,04	0,03	0,07	1,00	0,00
b ₅	0,04	0,37	0,00	-0,23	0,17	-0,03	0,00	1,00

LP-F4(a)	a ₁	b ₁	a ₂	a ₄	a ₅	b ₅
a ₁	1,00	0,03	-0,43	-0,04	-0,42	0,03
b ₁	0,03	1,00	0,00	0,02	0,00	0,36
a ₂	-0,43	0,00	1,00	-0,06	1,00	-0,02
a ₃	-0,05	0,16	-0,02	0,06	-0,02	0,27
a ₄	-0,04	0,02	-0,06	1,00	-0,06	0,05
a ₅	-0,42	0,00	1,00	-0,06	1,00	-0,02
b ₅	0,03	0,36	-0,02	0,05	-0,02	1,00

LP-F5(a)	a1	b1	a2	a4	a5	b5
a1	1,00	0,04	-0,43	0,02	-0,42	0,04
b1	0,04	1,00	0,01	0,09	0,02	0,35
a2	-0,43	0,01	1,00	0,03	1,00	0,00
a4	0,02	0,09	0,03	1,00	0,03	0,24
a5	-0,42	0,02	1,00	0,03	1,00	0,01
b5	0,04	0,35	0,00	0,24	0,01	1,00

LP-F6(a)	a1	b1	a2	a5	b5
a1	1,00	0,04	-0,43	-4,30E-01	3,64E-02
b1	0,04	1,00	0,01	0,01	0,35
a2	-0,43	0,01	1,00	1,00	0,00
a5	-0,43	0,01	1,00	1,00	0,00
b5	0,04	0,35	0,00	0,00	1,00

LP-F1(b)	a1	b1	a2	b2	a3	b3	a4	b4	a5	b5
a1	1,00	-0,06	-0,33	0,21	-0,26	0,16	0,30	-0,31	-0,33	0,21
b1	-0,06	1,00	0,14	-0,29	0,09	-0,17	-0,10	0,14	0,14	-0,29
a2	-0,33	0,14	1,00	-0,69	0,03	-0,14	-0,18	0,22	1,00	-0,69
b2	0,21	-0,29	-0,69	1,00	-0,20	0,06	0,30	-0,32	-0,69	1,00
a3	-0,26	0,09	0,03	-0,20	1,00	-0,25	-0,61	0,71	0,02	-0,20
b3	0,16	-0,17	-0,14	0,06	-0,25	1,00	0,41	-0,60	-0,14	0,06
a4	0,30	-0,10	-0,18	0,30	-0,61	0,41	1,00	-0,92	-0,18	0,30
b4	-0,31	0,14	0,22	-0,32	0,71	-0,60	-0,92	1,00	0,22	-0,32
a5	-0,33	0,14	1,00	-0,69	0,02	-0,14	-0,18	0,22	1,00	-0,69
b5	0,21	-0,29	-0,69	1,00	-0,20	0,06	0,30	-0,32	-0,69	1,00

LP-F2(b)	a1	b1	a2	a3	b3	a4	b4	a5	b5
a1	1,00	0,16	-0,37	0,02	0,35	0,00	-0,04	-0,37	-0,07
b1	0,16	1,00	-0,08	-0,25	0,49	-0,20	-0,26	-0,08	0,24
a2	-0,37	-0,08	1,00	-0,05	-0,13	-0,24	-0,10	1,00	0,13
a3	0,02	-0,25	-0,05	1,00	-0,36	0,42	0,57	-0,05	0,04
b3	0,35	0,49	-0,13	-0,36	1,00	-0,42	-0,50	-0,13	-0,20
a4	0,00	-0,20	-0,24	0,42	-0,42	1,00	0,77	-0,24	-0,08
b4	-0,04	-0,26	-0,10	0,57	-0,50	0,77	1,00	-0,10	-0,22
a5	-0,37	-0,08	1,00	-0,05	-0,13	-0,24	-0,10	1,00	0,13
b5	-0,07	0,24	0,13	0,04	-0,20	-0,08	-0,22	0,13	1,00

LP-F3(b)	a ₁	b ₁	a ₂	a ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅
a ₁	1,00	-0,01	-0,34	-0,12	0,14	0,11	-0,33	0,00
b ₁	-0,01	1,00	-0,03	0,07	0,03	0,01	-0,03	0,39
a ₂	-0,34	-0,03	1,00	0,03	-0,31	-0,15	1,00	0,10
a ₃	-0,12	0,07	0,03	1,00	-0,11	-0,25	0,03	0,09
a ₄	0,14	0,03	-0,31	-0,11	1,00	0,59	-0,32	-0,18
b ₄	0,11	0,01	-0,15	-0,25	0,59	1,00	-0,15	-0,43
a ₅	-0,33	-0,03	1,00	0,03	-0,32	-0,15	1,00	0,10
b ₅	0,00	0,39	0,10	0,09	-0,18	-0,43	0,10	1,00

LP-F4(b)	a ₁	b ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	b ₅
a ₁	1,00	-0,02	-0,34	-0,05	0,04	-0,34	0,03
b ₁	-0,02	1,00	0,03	0,43	0,36	0,03	0,40
a ₂	-0,34	0,03	1,00	0,14	-0,09	1,00	0,08
a ₃	-0,05	0,43	0,14	1,00	0,77	0,14	0,02
a ₄	0,04	0,36	-0,09	0,77	1,00	-0,10	0,00
a ₅	-0,34	0,03	1,00	0,14	-0,10	1,00	0,09
b ₅	0,03	0,40	0,08	0,02	0,00	0,09	1,00

LP-F5(b)	a ₁	b ₁	a ₂	a ₄	a ₅	b ₅
a ₁	1,00	-0,42	0,81	-0,09	0,86	0,09
b ₁	-0,42	1,00	-0,65	0,13	-0,63	0,28
a ₂	0,81	-0,65	1,00	-0,07	0,99	0,06
a ₄	-0,09	0,13	-0,07	1,00	-0,14	0,00
a ₅	0,86	-0,63	0,99	-0,14	1,00	0,08
b ₅	0,09	0,28	0,06	0,00	0,08	1,00

LP-F1(c)	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅
a ₁	1,00	0,27	-0,38	0,40	-0,15	-0,17	0,42	0,20	-0,38	0,40
b ₁	0,27	1,00	-0,17	0,24	-0,11	-0,24	0,35	0,24	-0,17	0,26
a ₂	-0,38	-0,17	1,00	-1,00	-0,05	0,16	-0,98	-0,01	1,00	-1,00
b ₂	0,40	0,24	-1,00	1,00	0,03	-0,17	0,99	0,03	-1,00	1,00
a ₃	-0,15	-0,11	-0,05	0,03	1,00	0,25	0,00	0,31	-0,05	0,04
b ₃	-0,17	-0,24	0,16	-0,17	0,25	1,00	-0,19	0,35	0,16	-0,18
a ₄	0,42	0,35	-0,98	0,99	0,00	-0,19	1,00	0,02	-0,98	0,99
b ₄	0,20	0,24	-0,01	0,03	0,31	0,35	0,02	1,00	-0,01	0,03
a ₅	-0,38	-0,17	1,00	-1,00	-0,05	0,16	-0,98	-0,01	1,00	-1,00
b ₅	0,40	0,26	-1,00	1,00	0,04	-0,18	0,99	0,03	-1,00	1,00

LP-F2(c)	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅
a ₁	1,00	0,01	-0,34	0,03	0,02	0,08	-0,04	-0,34	0,03
b ₁	0,01	1,00	0,02	-0,33	0,19	-0,05	0,07	0,02	-0,33
a ₂	-0,34	0,02	1,00	-0,11	0,19	-0,31	0,06	1,00	-0,11
b ₂	0,03	-0,33	-0,11	1,00	-0,24	0,08	-0,29	-0,11	1,00
a ₃	0,02	0,19	0,19	-0,24	1,00	-0,10	0,12	0,19	-0,23
a ₄	0,08	-0,05	-0,31	0,08	-0,10	1,00	-0,17	-0,31	0,08
b ₄	-0,04	0,07	0,06	-0,29	0,12	-0,17	1,00	0,06	-0,29
a ₅	-0,34	0,02	1,00	-0,11	0,19	-0,31	0,06	1,00	-0,11
b ₅	0,03	-0,33	-0,11	1,00	-0,23	0,08	-0,29	-0,11	1,00

LP-F3(c)	a ₁	b ₁	a ₂	a ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅
a ₁	1,00	0,09	-0,07	0,00	0,01	0,15	-0,07	0,07
b ₁	0,09	1,00	0,04	0,08	0,09	0,42	0,04	0,51
a ₂	-0,07	0,04	1,00	0,02	0,25	-0,14	1,00	0,02
a ₃	0,00	0,08	0,02	1,00	0,01	0,04	0,02	0,39
a ₄	0,01	0,09	0,25	0,01	1,00	-0,64	0,24	0,10
b ₄	0,15	0,42	-0,14	0,04	-0,64	1,00	-0,13	0,40
a ₅	-0,07	0,04	1,00	0,02	0,24	-0,13	1,00	0,02
b ₅	0,07	0,51	0,02	0,39	0,10	0,40	0,02	1,00

LP-F4(c)	a ₁	b ₁	a ₂	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅
a ₁	1,00	0,20	0,03	0,07	0,01	0,04	0,01
b ₁	0,20	1,00	0,24	0,06	0,36	0,25	0,44
a ₂	0,03	0,24	1,00	-0,80	0,27	1,00	0,18
a ₄	0,07	0,06	-0,80	1,00	-0,43	-0,80	-0,22
b ₄	0,01	0,36	0,27	-0,43	1,00	0,27	0,79
a ₅	0,04	0,25	1,00	-0,80	0,27	1,00	0,17
b ₅	0,01	0,44	0,18	-0,22	0,79	0,17	1,00

- Matriz de correlação dos parâmetros obtidos no modelo de Langmuir-Hinshelwood para o esquema reacional A:

LH-A1	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆	a ₇	b ₇	a ₈	b ₈	a _w	b _w
a ₁	1,00	-0,54	0,98	-0,54	-0,08	0,06	-0,08	0,06	-0,08	0,06	-0,08	0,06	-0,07	0,06	-0,04	0,03	2,70E-02	-1,05E-02
b ₁	-0,54	1,00	-0,52	0,99	0,05	-0,06	0,05	-0,05	0,05	-0,05	0,05	-0,05	0,04	-0,05	0,03	-0,04	-2,26E-02	9,24E-03
a ₂	0,98	-0,52	1,00	-0,54	-0,08	0,06	-0,08	0,06	-0,08	0,06	-0,08	0,06	-0,07	0,06	-0,04	0,03	2,29E-02	-2,37E-02
b ₂	-0,54	0,99	-0,54	1,00	0,05	-0,06	0,05	-0,05	0,05	-0,06	0,05	-0,06	0,04	-0,05	0,03	-0,04	1,20E-02	1,01E-03
a ₃	-0,08	0,05	-0,08	0,05	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,78	-0,03	0,03	-2,55E-03	8,59E-03
b ₃	0,06	-0,06	0,06	-0,06	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,78	1,00	0,03	-0,03	2,51E-03	-1,22E-02
a ₄	-0,08	0,05	-0,08	0,05	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,78	-0,04	0,03	-2,80E-03	8,50E-03
b ₄	0,06	-0,05	0,06	-0,05	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,78	1,00	0,03	-0,04	2,57E-03	-1,01E-02
a ₅	-0,08	0,05	-0,08	0,05	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,78	-0,03	0,03	-3,03E-03	9,15E-03
b ₅	0,06	-0,05	0,06	-0,06	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,78	1,00	0,03	-0,03	2,92E-03	-1,35E-02
a ₆	-0,08	0,05	-0,08	0,05	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,78	-0,03	0,03	-2,97E-03	9,27E-03
b ₆	0,06	-0,05	0,06	-0,06	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,79	1,00	-0,78	1,00	0,02	-0,03	2,76E-03	-1,23E-02
a ₇	-0,07	0,04	-0,07	0,04	1,00	-0,78	1,00	-0,78	1,00	-0,78	1,00	-0,78	1,00	-0,78	-0,02	0,02	-4,19E-04	9,75E-03
b ₇	0,06	-0,05	0,06	-0,05	-0,78	1,00	-0,78	1,00	-0,78	1,00	-0,78	1,00	-0,78	1,00	0,02	-0,02	1,03E-03	-9,99E-03
a ₈	-0,04	0,03	-0,04	0,03	-0,03	0,03	-0,04	0,03	-0,03	0,03	-0,03	0,02	-0,02	0,02	1,00	-0,49	8,00E-02	-3,74E-02
b ₈	0,03	-0,04	0,03	-0,04	0,03	-0,03	0,03	-0,04	0,03	-0,03	0,03	-0,03	0,02	-0,02	-0,49	1,00	-6,53E-02	-1,29E-02
a _w	2,70E-02	-2,26E-02	2,29E-02	1,20E-02	-2,55E-03	2,51E-03	-2,80E-03	2,57E-03	-3,03E-03	2,92E-03	-2,97E-03	2,76E-03	-4,19E-04	1,03E-03	8,00E-02	-6,53E-02	1,00E+00	-3,18E-01
b _w	-1,05E-02	9,24E-03	-2,37E-02	1,01E-03	8,59E-03	-1,22E-02	8,50E-03	-1,01E-02	9,15E-03	-1,35E-02	9,27E-03	-1,23E-02	9,75E-03	-9,99E-03	-3,74E-02	-1,29E-02	-3,18E-01	1,00E+00

LH-A2	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆	a ₇	b ₇	a ₈	b ₈	a _w
a ₁	1,00	-0,66	0,98	-0,65	-0,07	0,03	0,06	-0,02	-0,07	0,03	-0,07	0,03	-0,07	0,03	0,03	-0,04	2,28E-02
b ₁	-0,66	1,00	-0,64	0,99	0,04	-0,02	0,00	-0,07	0,04	-0,02	0,04	-0,02	0,04	-0,02	-0,05	0,06	-2,59E-02
a ₂	0,98	-0,64	1,00	-0,66	-0,08	0,03	0,06	-0,02	-0,08	0,03	-0,08	0,03	-0,08	0,03	0,03	-0,04	2,29E-02
b ₂	-0,65	0,99	-0,66	1,00	0,04	-0,02	-0,01	-0,07	0,04	-0,02	0,04	-0,02	0,04	-0,02	-0,05	0,07	-2,64E-02
a ₃	-0,07	0,04	-0,08	0,04	1,00	-0,69	0,08	-0,09	1,00	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,69	0,01	0,06	-5,47E-01
b ₃	0,03	-0,02	0,03	-0,02	-0,69	1,00	-0,04	0,07	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,01	-0,09	7,80E-01
a ₄	0,06	0,00	0,06	-0,01	0,08	-0,04	1,00	-0,31	0,08	-0,04	0,08	-0,04	0,08	-0,04	0,21	0,07	-1,25E-02
b ₄	-0,02	-0,07	-0,02	-0,07	-0,09	0,07	-0,31	1,00	-0,09	0,07	-0,09	0,07	-0,09	0,07	-0,05	-0,22	8,53E-02
a ₅	-0,07	0,04	-0,08	0,04	1,00	-0,69	0,08	-0,09	1,00	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,69	0,01	0,06	-5,47E-01
b ₅	0,03	-0,02	0,03	-0,02	-0,69	1,00	-0,04	0,07	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,01	-0,09	7,80E-01
a ₆	-0,07	0,04	-0,08	0,04	1,00	-0,69	0,08	-0,09	1,00	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,69	0,01	0,06	-5,47E-01
b ₆	0,03	-0,02	0,03	-0,02	-0,69	1,00	-0,04	0,07	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,01	-0,09	7,80E-01
a ₇	-0,07	0,04	-0,08	0,04	1,00	-0,69	0,08	-0,09	1,00	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,69	0,01	0,06	-5,47E-01
b ₇	0,03	-0,02	0,03	-0,02	-0,69	1,00	-0,04	0,07	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,69	1,00	-0,01	-0,09	7,80E-01
a ₈	0,03	-0,05	0,03	-0,05	0,01	-0,01	0,21	-0,05	0,01	-0,01	0,01	-0,01	0,01	-0,01	1,00	0,40	3,89E-02
b ₈	-0,04	0,06	-0,04	0,07	0,06	-0,09	0,07	-0,22	0,06	-0,09	0,06	-0,09	0,06	-0,09	0,40	1,00	-5,85E-02
a _w	2,28E-02	-2,59E-02	2,29E-02	-2,64E-02	-5,47E-01	7,80E-01	-1,25E-02	8,53E-02	-5,47E-01	7,80E-01	-5,47E-01	7,80E-01	-5,47E-01	7,80E-01	3,89E-02	-5,85E-02	1,00E+00

LH-A3	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆	a ₇	b ₇	a ₈	b ₈	a _w
a ₁	1,00	-0,68	1,00	-0,69	-0,07	0,07	-0,05	-0,06	0,06	-0,06	0,02	-0,02	-0,04	-0,04	0,03	2,91E-02
b ₁	-0,68	1,00	-0,68	1,00	0,03	-0,09	0,02	0,02	-0,08	0,02	-0,02	0,00	0,06	0,03	-0,04	7,52E-04
a ₂	1,00	-0,68	1,00	-0,69	-0,07	0,07	-0,05	-0,06	0,06	-0,06	0,02	-0,02	-0,04	-0,04	0,03	3,23E-02
b ₂	-0,69	1,00	-0,69	1,00	0,03	-0,09	0,02	0,02	-0,08	0,02	-0,02	0,00	0,06	0,03	-0,04	-2,66E-03
a ₃	-0,07	0,03	-0,07	0,03	1,00	-0,11	0,99	0,99	-0,07	0,98	-0,05	0,96	-0,04	0,00	-0,03	-7,46E-03
b ₃	0,07	-0,09	0,07	-0,09	-0,11	1,00	-0,02	-0,06	0,54	-0,06	0,41	-0,08	0,41	-0,13	0,22	4,83E-02
a ₄	-0,05	0,02	-0,05	0,02	0,99	-0,02	1,00	0,99	-0,03	0,98	-0,02	0,95	-0,01	-0,03	-0,01	-2,23E-03
a ₅	-0,06	0,02	-0,06	0,02	0,99	-0,06	0,99	1,00	-0,09	0,99	-0,05	0,96	-0,04	0,01	-0,03	-3,12E-03
b ₅	0,06	-0,08	0,06	-0,08	-0,07	0,54	-0,03	-0,09	1,00	-0,07	0,50	-0,09	0,51	-0,16	0,27	1,43E-02
a ₆	-0,06	0,02	-0,06	0,02	0,98	-0,06	0,98	0,99	-0,07	1,00	-0,10	0,95	-0,03	0,01	-0,03	-6,37E-03
b ₆	0,02	-0,02	0,02	-0,02	-0,05	0,41	-0,02	-0,05	0,50	-0,10	1,00	-0,05	0,27	-0,13	0,23	2,38E-02
a ₇	-0,02	0,00	-0,02	0,00	0,96	-0,08	0,95	0,96	-0,09	0,95	-0,05	1,00	-0,07	0,04	-0,05	-4,79E-04
b ₇	-0,04	0,06	-0,04	0,06	-0,04	0,41	-0,01	-0,04	0,51	-0,03	0,27	-0,07	1,00	-0,12	0,21	-6,39E-03
a ₈	-0,04	0,03	-0,04	0,03	0,00	-0,13	-0,03	0,01	-0,16	0,01	-0,13	0,04	-0,12	1,00	-0,43	-5,18E-03
b ₈	0,03	-0,04	0,03	-0,04	-0,03	0,22	-0,01	-0,03	0,27	-0,03	0,23	-0,05	0,21	-0,43	1,00	8,51E-03
a _w	2,91E-02	7,52E-04	3,23E-02	-2,66E-03	-7,46E-03	4,83E-02	-2,23E-03	-3,12E-03	1,43E-02	-6,37E-03	2,38E-02	-4,79E-04	-6,39E-03	-5,18E-03	8,51E-03	1,00E+00

LH-A4	a ₁	b ₁	a ₂	a ₃	b ₃	a ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆	a ₇	b ₇	a ₈	b ₈	a _w
a ₁	1,00	-0,09	0,98	-0,05	0,00	-0,05	-0,05	0,00	-0,05	0,00	-0,04	0,02	-0,03	0,00	3,09E-02
b ₁	-0,09	1,00	0,07	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	-2,06E-01
a ₂	0,98	0,07	1,00	-0,05	0,00	-0,05	-0,05	0,00	-0,05	0,00	-0,05	0,02	-0,03	0,00	2,34E-02
a ₃	-0,05	0,00	-0,05	1,00	-0,03	1,00	1,00	-0,02	1,00	-0,01	1,00	0,00	-0,01	-0,01	-2,60E-03
b ₃	0,00	0,01	0,00	-0,03	1,00	-0,01	-0,02	0,55	-0,02	0,42	-0,03	0,41	-0,15	0,23	-4,18E-02
a ₄	-0,05	0,00	-0,05	1,00	-0,01	1,00	1,00	-0,01	1,00	0,00	0,99	0,01	-0,02	0,00	-3,18E-03
a ₅	-0,05	0,00	-0,05	1,00	-0,02	1,00	1,00	-0,03	1,00	-0,01	1,00	0,00	-0,01	-0,01	-2,87E-03
b ₅	0,00	0,01	0,00	-0,02	0,55	-0,01	-0,03	1,00	-0,03	0,53	-0,03	0,52	-0,18	0,29	-4,67E-02
a ₆	-0,05	0,00	-0,05	1,00	-0,02	1,00	1,00	-0,03	1,00	-0,02	0,99	0,00	-0,01	-0,01	-2,82E-03
b ₆	0,00	0,01	0,00	-0,01	0,42	0,00	-0,01	0,53	-0,02	1,00	-0,02	0,29	-0,14	0,25	-1,69E-02
a ₇	-0,04	0,00	-0,05	1,00	-0,03	0,99	1,00	-0,03	0,99	-0,02	1,00	-0,01	0,00	-0,02	-2,34E-03
b ₇	0,02	0,00	0,02	0,00	0,41	0,01	0,00	0,52	0,00	0,29	-0,01	1,00	-0,12	0,22	5,06E-03
a ₈	-0,03	0,00	-0,03	-0,01	-0,15	-0,02	-0,01	-0,18	-0,01	-0,14	0,00	-0,12	1,00	-0,47	6,57E-03
b ₈	0,00	0,01	0,00	-0,01	0,23	0,00	-0,01	0,29	-0,01	0,25	-0,02	0,22	-0,47	1,00	-2,22E-02
a _w	3,09E-02	-2,06E-01	2,34E-02	-2,60E-03	-4,18E-02	-3,18E-03	-2,87E-03	-4,67E-02	-2,82E-03	-1,69E-02	-2,34E-03	5,06E-03	6,57E-03	-2,22E-02	1,00E+00

- Matriz de correlação dos parâmetros obtidos no modelo de Langmuir-Hinshelwood para o esquema reacional B:

LH-B1	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆	a _w	b _w
a ₁	1,00	-0,21	1,00	-0,22	0,24	0,40	1,00	-0,20	1,00	-0,21	1,00	-0,19	0,04	0,06
b ₁	-0,21	1,00	-0,21	1,00	0,47	0,44	-0,21	0,98	-0,21	1,00	-0,20	0,91	0,02	0,07
a ₂	1,00	-0,21	1,00	-0,21	0,24	0,40	1,00	-0,20	1,00	-0,21	1,00	-0,19	0,04	0,06
b ₂	-0,22	1,00	-0,21	1,00	0,47	0,44	-0,22	0,98	-0,22	0,99	-0,21	0,90	0,02	0,09
a ₃	0,24	0,47	0,24	0,47	1,00	0,76	0,24	0,46	0,24	0,47	0,24	0,48	0,08	0,06
b ₃	0,40	0,44	0,40	0,44	0,76	1,00	0,40	0,43	0,40	0,43	0,39	0,54	0,09	0,01
a ₄	1,00	-0,21	1,00	-0,22	0,24	0,40	1,00	-0,20	1,00	-0,21	1,00	-0,19	0,04	0,06
b ₄	-0,20	0,98	-0,20	0,98	0,46	0,43	-0,20	1,00	-0,20	0,98	-0,20	0,88	0,01	0,09
a ₅	1,00	-0,21	1,00	-0,22	0,24	0,40	1,00	-0,20	1,00	-0,21	1,00	-0,19	0,04	0,06
b ₅	-0,21	1,00	-0,21	0,99	0,47	0,43	-0,21	0,98	-0,21	1,00	-0,20	0,89	0,02	0,08
a ₆	1,00	-0,20	1,00	-0,21	0,24	0,39	1,00	-0,20	1,00	-0,20	1,00	-0,19	0,04	0,05
b ₆	-0,19	0,91	-0,19	0,90	0,48	0,54	-0,19	0,88	-0,19	0,89	-0,19	1,00	0,03	0,04
a _w	-0,04	-0,02	-0,04	-0,02	-0,08	-0,09	-0,04	-0,01	-0,04	-0,02	-0,04	-0,03	1,00	0,38
b _w	-0,06	0,07	-0,06	0,09	0,06	-0,01	-0,06	0,09	-0,06	0,08	-0,05	0,04	0,38	1,00

LH-B2	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆	a _w
a ₁	1,00	-0,16	1,00	-0,17	-0,44	-0,16	1,00	-0,04	1,00	-0,13	0,99	0,12	0,02
b ₁	-0,16	1,00	-0,15	0,88	0,02	0,02	-0,15	0,56	-0,16	0,94	-0,15	0,17	0,05
a ₂	1,00	-0,15	1,00	-0,17	-0,44	-0,16	1,00	-0,04	1,00	-0,12	0,99	0,12	0,02
b ₂	-0,17	0,88	-0,17	1,00	-0,06	0,06	-0,17	0,49	-0,18	0,82	-0,17	0,08	0,06
a ₃	-0,44	0,02	-0,44	-0,06	1,00	-0,04	-0,44	-0,04	-0,44	-0,04	-0,45	0,08	0,01
b ₃	-0,16	0,02	-0,16	0,06	-0,04	1,00	-0,16	0,13	-0,16	0,07	-0,16	-0,08	0,05
a ₄	1,00	-0,15	1,00	-0,17	-0,44	-0,16	1,00	-0,06	1,00	-0,12	0,99	0,12	0,02
b ₄	-0,04	0,56	-0,04	0,49	-0,04	0,13	-0,06	1,00	-0,05	0,55	-0,03	-0,06	0,04
a ₅	1,00	-0,16	1,00	-0,18	-0,44	-0,16	1,00	-0,05	1,00	-0,13	0,99	0,12	0,02
b ₅	-0,13	0,94	-0,12	0,82	-0,04	0,07	-0,12	0,55	-0,13	1,00	-0,11	-0,08	0,06
a ₆	0,99	-0,15	0,99	-0,17	-0,45	-0,16	0,99	-0,03	0,99	-0,11	1,00	0,06	0,01
b ₆	0,12	0,17	0,12	0,08	0,08	-0,08	0,12	-0,06	0,12	-0,08	0,06	1,00	0,03
a _w	0,02	0,05	0,02	0,06	0,01	0,05	0,02	0,04	0,02	0,06	0,01	0,03	1,00

• Matriz de correlação dos parâmetros obtidos no modelo de Langmuir-Hinshelwood para o esquema reacional C:

LH-C1	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆	a ₇	b ₇	a ₈	b ₈	a _w	b _w
a ₁	1,00	0,06	-0,44	0,18	0,16	0,30	-0,13	-0,50	-0,40	-0,13	0,50	0,07	0,20	0,02	-0,13	-0,49	2,11E-01	9,24E-02
b ₁	0,06	1,00	-0,15	0,02	0,53	0,65	-0,42	0,15	-0,54	0,25	-0,56	-0,51	-0,44	0,32	-0,42	0,18	-2,78E-01	-2,68E-01
a ₂	-0,44	-0,15	1,00	-0,25	-0,22	-0,23	0,19	0,29	0,39	0,12	-0,30	0,00	-0,10	0,02	0,19	0,27	2,18E-01	-2,32E-02
b ₂	0,18	0,02	-0,25	1,00	-0,21	0,11	0,07	-0,37	0,07	-0,24	0,39	0,26	0,41	0,17	0,07	-0,35	-5,65E-02	2,20E-01
a ₃	0,16	0,53	-0,22	-0,21	1,00	0,66	-0,59	0,10	-0,66	0,32	-0,36	-0,52	-0,04	0,02	-0,59	0,10	-3,89E-02	-1,92E-01
b ₃	0,30	0,65	-0,23	0,11	0,66	1,00	-0,37	0,16	-0,62	0,11	-0,42	-0,66	-0,12	0,28	-0,37	0,16	-1,23E-01	-1,22E-01
a ₄	-0,13	-0,42	0,19	0,07	-0,59	-0,37	1,00	-0,19	0,50	-0,15	0,26	0,48	0,10	-0,13	1,00	-0,20	1,13E-01	1,85E-01
b ₄	-0,50	0,15	0,29	-0,37	0,10	0,16	-0,19	1,00	0,23	-0,15	-0,54	-0,64	-0,33	0,15	-0,19	0,99	-1,04E-01	-8,01E-02
a ₅	-0,40	-0,54	0,39	0,07	-0,66	-0,62	0,50	0,23	1,00	-0,39	0,14	0,46	0,09	0,17	0,50	0,22	3,63E-02	1,27E-01
b ₅	-0,13	0,25	0,12	-0,24	0,32	0,11	-0,15	-0,15	-0,39	1,00	-0,37	-0,22	-0,16	-0,26	-0,15	-0,16	-1,08E-01	-2,54E-01
a ₆	0,50	-0,56	-0,30	0,39	-0,36	-0,42	0,26	-0,54	0,14	-0,37	1,00	0,68	0,36	-0,08	0,26	-0,54	3,31E-01	3,56E-01
b ₆	0,07	-0,51	0,00	0,26	-0,52	-0,66	0,48	-0,64	0,46	-0,22	0,68	1,00	0,36	0,00	0,48	-0,65	1,97E-01	2,37E-01
a ₇	0,20	-0,44	-0,10	0,41	-0,04	-0,12	0,10	-0,33	0,09	-0,16	0,36	0,36	1,00	-0,38	0,10	-0,34	1,77E-01	2,39E-01
b ₇	0,02	0,32	0,02	0,17	0,02	0,28	-0,13	0,15	0,17	-0,26	-0,08	0,00	-0,38	1,00	-0,13	0,15	-1,02E-01	-6,32E-02
a ₈	-0,13	-0,42	0,19	0,07	-0,59	-0,37	1,00	-0,19	0,50	-0,15	0,26	0,48	0,10	-0,13	1,00	-0,20	1,14E-01	1,86E-01
b ₈	-0,49	0,18	0,27	-0,35	0,10	0,16	-0,20	0,99	0,22	-0,16	-0,54	-0,65	-0,34	0,15	-0,20	1,00	-1,31E-01	-1,08E-01
a _w	2,11E-01	-2,78E-01	2,18E-01	-5,65E-02	-3,89E-02	-1,23E-01	1,13E-01	-1,04E-01	3,63E-02	-1,08E-01	3,31E-01	1,97E-01	1,77E-01	-1,02E-01	1,14E-01	-1,31E-01	1,00E+00	7,52E-01
b _w	9,24E-02	-2,68E-01	-2,32E-02	2,20E-01	-1,92E-01	-1,22E-01	1,85E-01	-8,01E-02	1,27E-01	-2,54E-01	3,56E-01	2,37E-01	2,39E-01	-6,32E-02	1,86E-01	-1,08E-01	7,52E-01	1,00E+00

- Matriz de correlação dos parâmetros obtidos no modelo de Langmuir-Hinshelwood para o esquema reacional D:

LH-D1	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆	a _w	b _w
a ₁	1,00	0,09	0,85	0,08	0,30	-0,02	0,47	0,04	0,70	0,07	0,30	0,02	0,79	0,08
b ₁	0,09	1,00	0,08	0,86	-0,01	0,30	0,04	0,48	0,06	0,71	0,02	0,30	0,08	0,79
a ₂	0,85	0,08	1,00	0,11	0,07	0,02	0,44	0,04	0,64	0,07	0,25	0,02	0,73	0,08
b ₂	0,08	0,86	0,11	1,00	0,02	0,09	0,04	0,45	0,07	0,65	0,02	0,26	0,08	0,74
a ₃	0,30	-0,01	0,07	0,02	1,00	-0,31	0,04	0,01	-0,02	0,03	-0,30	0,07	0,05	0,01
b ₃	-0,02	0,30	0,02	0,09	-0,31	1,00	0,01	0,04	0,03	-0,01	0,07	-0,29	0,01	0,06
a ₄	0,47	0,04	0,44	0,04	0,04	0,01	1,00	0,02	0,36	0,03	0,14	0,01	0,41	0,04
b ₄	0,04	0,48	0,04	0,45	0,01	0,04	0,02	1,00	0,03	0,37	0,01	0,14	0,05	0,42
a ₅	0,70	0,06	0,64	0,07	-0,02	0,03	0,36	0,03	1,00	0,06	0,20	0,02	0,60	0,07
b ₅	0,07	0,71	0,07	0,65	0,03	-0,01	0,03	0,37	0,06	1,00	0,02	0,20	0,07	0,61
a ₆	0,30	0,02	0,25	0,02	-0,30	0,07	0,14	0,01	0,20	0,02	1,00	-0,05	0,23	0,02
b ₆	0,02	0,30	0,02	0,26	0,07	-0,29	0,01	0,14	0,02	0,20	-0,05	1,00	0,02	0,24
a _w	0,79	0,08	0,73	0,08	0,05	0,01	0,41	0,05	0,60	0,07	0,23	0,02	1,00	0,10
b _w	0,08	0,79	0,08	0,74	0,01	0,06	0,04	0,42	0,07	0,61	0,02	0,24	0,10	1,00

LH-D2	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆	a _w	b _w
a ₁	1,00	0,10	0,85	0,08	0,35	0,47	0,04	0,69	0,06	0,26	0,02	0,79	0,08
b ₁	0,10	1,00	0,07	0,88	0,08	0,04	0,49	0,05	0,74	0,00	0,41	0,08	0,81
a ₂	0,85	0,07	1,00	0,10	0,12	0,43	0,04	0,63	0,06	0,22	0,03	0,73	0,08
b ₂	0,08	0,88	0,10	1,00	0,05	0,04	0,44	0,06	0,65	0,01	0,27	0,08	0,73
a ₃	0,35	0,08	0,12	0,05	1,00	0,06	0,03	0,01	0,03	-0,29	-0,02	0,10	0,03
a ₄	0,47	0,04	0,43	0,04	0,06	1,00	0,02	0,35	0,03	0,12	0,01	0,41	0,04
b ₄	0,04	0,49	0,04	0,44	0,03	0,02	1,00	0,03	0,36	0,01	0,15	0,04	0,42
a ₅	0,69	0,05	0,63	0,06	0,01	0,35	0,03	1,00	0,06	0,17	0,02	0,59	0,06
b ₅	0,06	0,74	0,06	0,65	0,03	0,03	0,36	0,06	1,00	0,01	0,18	0,06	0,61
a ₆	0,26	0,00	0,22	0,01	-0,29	0,12	0,01	0,17	0,01	1,00	-0,01	0,20	0,01
b ₆	0,02	0,41	0,03	0,27	-0,02	0,01	0,15	0,02	0,18	-0,01	1,00	0,02	0,25
a _w	0,79	0,08	0,73	0,08	0,10	0,41	0,04	0,59	0,06	0,20	0,02	1,00	0,10
b _w	0,08	0,81	0,08	0,73	0,03	0,04	0,42	0,06	0,61	0,01	0,25	0,10	1,00

LH-D3	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆	a _w
a ₁	1,00	0,06	0,85	0,03	0,35	0,47	0,01	0,69	0,02	0,26	0,00	0,79
b ₁	0,06	1,00	0,02	0,70	0,10	0,01	0,28	0,01	0,54	-0,01	0,38	0,00
a ₂	0,85	0,02	1,00	0,07	0,12	0,43	0,01	0,63	0,02	0,22	0,01	0,73
b ₂	0,03	0,70	0,07	1,00	0,04	0,01	0,22	0,02	0,37	0,01	0,14	0,01
a ₃	0,35	0,10	0,12	0,04	1,00	0,06	0,01	0,01	0,01	-0,29	-0,02	0,09
a ₄	0,47	0,01	0,43	0,01	0,06	1,00	0,00	0,35	0,01	0,12	0,00	0,40
b ₄	0,01	0,28	0,01	0,22	0,01	0,00	1,00	0,01	0,15	0,00	0,05	0,00
a ₅	0,69	0,01	0,63	0,02	0,01	0,35	0,01	1,00	0,03	0,17	0,01	0,59
b ₅	0,02	0,54	0,02	0,37	0,01	0,01	0,15	0,03	1,00	0,01	0,05	0,01
a ₆	0,26	-0,01	0,22	0,01	-0,29	0,12	0,00	0,17	0,01	1,00	-0,02	0,20
b ₆	0,00	0,38	0,01	0,14	-0,02	0,00	0,05	0,01	0,05	-0,02	1,00	0,00
a _w	0,79	0,00	0,73	0,01	0,09	0,40	0,00	0,59	0,01	0,20	0,00	1,00

- Matriz de correlação dos parâmetros obtidos no modelo de Langmuir-Hinshelwood para o esquema reacional E:

LH-E1	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆	a _w	b _w
a ₁	1,00	0,05	0,89	0,04	0,89	0,04	0,78	0,03	0,41	0,01	0,01	0,02	0,79	0,03
b ₁	0,05	1,00	0,04	0,89	0,04	0,89	0,03	0,79	0,01	0,41	0,01	0,02	0,03	0,79
a ₂	0,89	0,04	1,00	0,06	0,81	0,04	0,75	0,04	0,38	0,01	0,04	0,02	0,75	0,04
b ₂	0,04	0,89	0,06	1,00	0,04	0,81	0,04	0,75	0,01	0,38	0,02	0,06	0,04	0,75
a ₃	0,89	0,04	0,81	0,04	1,00	0,06	0,69	0,04	0,27	0,01	-0,03	0,01	0,65	0,03
b ₃	0,04	0,89	0,04	0,81	0,06	1,00	0,04	0,70	0,01	0,27	0,01	-0,02	0,03	0,66
a ₄	0,78	0,03	0,75	0,04	0,69	0,04	1,00	0,04	0,33	0,01	0,05	0,02	0,66	0,03
b ₄	0,03	0,79	0,04	0,75	0,04	0,70	0,04	1,00	0,01	0,33	0,02	0,06	0,03	0,66
a ₅	0,41	0,01	0,38	0,01	0,27	0,01	0,33	0,01	1,00	0,07	-0,12	0,00	0,33	0,01
b ₅	0,01	0,41	0,01	0,38	0,01	0,27	0,01	0,33	0,07	1,00	0,00	-0,12	0,01	0,33
a ₆	0,01	0,01	0,04	0,02	-0,03	0,01	0,05	0,02	-0,12	0,00	1,00	-0,06	0,08	0,03
b ₆	0,02	0,02	0,02	0,06	0,01	-0,02	0,02	0,06	0,00	-0,12	-0,06	1,00	0,03	0,10
a _w	0,79	0,03	0,75	0,04	0,65	0,03	0,66	0,03	0,33	0,01	0,08	0,03	1,00	0,03
b _w	0,03	0,79	0,04	0,75	0,03	0,66	0,03	0,66	0,01	0,33	0,03	0,10	0,03	1,00

LH-E2	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a ₆	b ₆	a _w
a ₁	1,00	0,04	0,89	0,03	0,89	0,03	0,78	0,02	0,43	0,00	0,01	0,01	0,79
b ₁	0,04	1,00	0,02	0,73	0,03	0,81	0,02	0,57	0,01	0,27	-0,01	-0,09	0,01
a ₂	0,89	0,02	1,00	0,05	0,81	0,03	0,75	0,02	0,40	0,00	0,04	0,01	0,75
b ₂	0,03	0,73	0,05	1,00	0,03	0,64	0,02	0,52	0,01	0,23	-0,01	-0,03	0,02
a ₃	0,89	0,03	0,81	0,03	1,00	0,05	0,69	0,02	0,29	0,00	-0,03	0,01	0,65
b ₃	0,03	0,81	0,03	0,64	0,05	1,00	0,02	0,46	0,00	0,09	-0,01	-0,11	0,01
a ₄	0,78	0,02	0,75	0,02	0,69	0,02	1,00	0,03	0,34	0,00	0,05	0,01	0,66
b ₄	0,02	0,57	0,02	0,52	0,02	0,46	0,03	1,00	0,01	0,17	0,00	0,00	0,01
a ₅	0,43	0,01	0,40	0,01	0,29	0,00	0,34	0,01	1,00	0,06	-0,12	0,00	0,34
b ₅	0,00	0,27	0,00	0,23	0,00	0,09	0,00	0,17	0,06	1,00	-0,01	-0,16	0,00
a ₆	0,01	-0,01	0,04	-0,01	-0,03	-0,01	0,05	0,00	-0,12	-0,01	1,00	-0,07	0,08
b ₆	0,01	-0,09	0,01	-0,03	0,01	-0,11	0,01	0,00	0,00	-0,16	-0,07	1,00	0,03
a _w	0,79	0,01	0,75	0,02	0,65	0,01	0,66	0,01	0,34	0,00	0,08	0,03	1,00

- Matriz de correlação dos parâmetros obtidos no modelo de Langmuir-Hinshelwood para o esquema reacional F:

LH-F1	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	b ₄	a ₅	b ₅	a _w	b _w
a ₁	1,00	0,02	0,17	-0,01	0,27	-0,01	-0,01	0,01	0,16	-0,01	0,72	0,01
b ₁	0,02	1,00	-0,03	0,11	0,01	0,29	0,05	-0,04	-0,03	0,10	0,01	0,72
a ₂	0,17	-0,03	1,00	0,20	-0,77	-0,16	-0,32	0,34	1,00	0,21	0,08	0,01
b ₂	-0,01	0,11	0,20	1,00	-0,19	-0,77	-0,57	0,51	0,21	1,00	0,00	0,08
a ₃	0,27	0,01	-0,77	-0,19	1,00	0,16	0,25	-0,26	-0,76	-0,20	0,41	-0,01
b ₃	-0,01	0,29	-0,16	-0,77	0,16	1,00	0,35	-0,32	-0,16	-0,76	0,00	0,39
a ₄	-0,01	0,05	-0,32	-0,57	0,25	0,35	1,00	-0,85	-0,33	-0,60	0,00	-0,02
b ₄	0,01	-0,04	0,34	0,51	-0,26	-0,32	-0,85	1,00	0,35	0,54	0,00	0,02
a ₅	0,16	-0,03	1,00	0,21	-0,76	-0,16	-0,33	0,35	1,00	0,22	0,07	0,01
b ₅	-0,01	0,10	0,21	1,00	-0,20	-0,76	-0,60	0,54	0,22	1,00	0,00	0,08
a _w	0,72	0,01	0,08	0,00	0,41	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	1,00	0,01
b _w	0,01	0,72	0,01	0,08	-0,01	0,39	-0,02	0,02	0,01	0,08	0,01	1,00

LH-F2	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₄	a ₅	b ₅	a _w	b _w
a ₁	1,00	0,02	0,17	-0,04	0,30	0,00	-0,04	0,16	-0,04	0,72	0,01
b ₁	0,02	1,00	-0,03	0,17	0,00	0,30	0,00	-0,03	0,16	0,01	0,72
a ₂	0,17	-0,03	1,00	0,11	-0,74	-0,14	0,37	1,00	0,10	0,08	0,01
b ₂	-0,04	0,17	0,11	1,00	-0,13	-0,74	0,48	0,11	1,00	0,01	0,08
a ₃	0,30	0,00	-0,74	-0,13	1,00	0,16	-0,23	-0,73	-0,12	0,43	-0,01
b ₃	0,00	0,30	-0,14	-0,74	0,16	1,00	-0,32	-0,14	-0,73	-0,01	0,43
a ₄	-0,04	0,00	0,37	0,48	-0,23	-0,32	1,00	0,40	0,50	0,01	0,02
a ₅	0,16	-0,03	1,00	0,11	-0,73	-0,14	0,40	1,00	0,10	0,07	0,01
b ₅	-0,04	0,16	0,10	1,00	-0,12	-0,73	0,50	0,10	1,00	0,00	0,08
a _w	0,72	0,01	0,08	0,01	0,43	-0,01	0,01	0,07	0,00	1,00	0,00
b _w	0,01	0,72	0,01	0,08	-0,01	0,43	0,02	0,01	0,08	0,00	1,00

LH-F3	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₅	b ₅	a _w	b _w
a ₁	1,00	0,01	-0,18	-0,01	0,30	0,00	-0,16	0,00	0,71	0,00
b ₁	0,01	1,00	-0,02	0,00	0,00	0,26	-0,02	0,09	0,00	0,74
a ₂	-0,18	-0,02	1,00	-0,18	-0,59	-0,01	1,00	-0,16	0,10	-0,01
b ₂	-0,01	0,00	-0,18	1,00	0,26	-0,13	-0,18	0,94	-0,01	0,05
a ₃	0,30	0,00	-0,59	0,26	1,00	-0,01	-0,60	0,23	0,30	0,00
b ₃	0,00	0,26	-0,01	-0,13	-0,01	1,00	-0,02	-0,20	-0,01	0,45
a ₅	-0,16	-0,02	1,00	-0,18	-0,60	-0,02	1,00	-0,15	0,10	-0,01
b ₅	0,00	0,09	-0,16	0,94	0,23	-0,20	-0,15	1,00	-0,01	0,05
a _w	0,71	0,00	0,10	-0,01	0,30	-0,01	0,10	-0,01	1,00	-0,01
b _w	0,00	0,74	-0,01	0,05	0,00	0,45	-0,01	0,05	-0,01	1,00

LH-F4	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	b ₃	a ₅	b ₅	a _w
a ₁	1,00	0,00	-0,22	-0,01	-0,02	0,00	-0,22	-0,01	0,77
b ₁	0,00	1,00	0,06	-0,05	0,00	-0,05	0,06	-0,04	0,01
a ₂	-0,22	0,06	1,00	0,01	-0,23	-0,02	1,00	0,01	-0,01
b ₂	-0,01	-0,05	0,01	1,00	-0,08	-0,66	0,01	1,00	0,00
a ₃	-0,02	0,00	-0,23	-0,08	1,00	-0,03	-0,23	-0,08	0,01
b ₃	0,00	-0,05	-0,02	-0,66	-0,03	1,00	-0,02	-0,66	0,00
a ₅	-0,22	0,06	1,00	0,01	-0,23	-0,02	1,00	0,01	-0,01
b ₅	-0,01	-0,04	0,01	1,00	-0,08	-0,66	0,01	1,00	0,00
a _w	0,77	0,01	-0,01	0,00	0,01	0,00	-0,01	0,00	1,00

LH-F5	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	a ₅	b ₅	a _w
a ₁	1,00	0,01	-0,22	-0,20	-0,03	-0,22	-0,20	0,78
b ₁	0,01	1,00	0,01	-0,10	-0,01	0,01	0,01	0,01
a ₂	-0,22	0,01	1,00	0,66	-0,21	1,00	0,69	-0,01
b ₂	-0,20	-0,10	0,66	1,00	0,54	0,66	0,96	0,00
a ₃	-0,03	-0,01	-0,21	0,54	1,00	-0,21	0,55	0,01
a ₅	-0,22	0,01	1,00	0,66	-0,21	1,00	0,69	-0,01
b ₅	-0,20	0,01	0,69	0,96	0,55	0,69	1,00	0,00
a _w	0,78	0,01	-0,01	0,00	0,01	-0,01	0,00	1,00

LH-F6	a ₁	b ₁	a ₂	b ₂	a ₃	a ₅	a _w
a ₁	1,00	0,01	0,06	0,01	-0,07	0,06	0,79
b ₁	0,01	1,00	-0,69	-0,09	0,95	-0,69	0,04
a ₂	0,06	-0,69	1,00	0,52	-0,72	1,00	0,03
b ₂	0,01	-0,09	0,52	1,00	-0,09	0,52	0,00
a ₃	-0,07	0,95	-0,72	-0,09	1,00	-0,72	-0,03
a ₅	0,06	-0,69	1,00	0,52	-0,72	1,00	0,03
a _w	0,79	0,04	0,03	0,00	-0,03	0,03	1,00