Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola de Química
Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Modelagem cinética da desidratação de metanol a dimetil éter

Beatriz Maria Natal Batista Abreu

Dissertação de Mestrado

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Agosto de 2015

Beatriz Maria Natal Batista Abreu

MODELAGEM CINÉTICA DA DESIDRATAÇÃO DE METANOL A DIMETIL ÉTER

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

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

Rio de Janeiro
2015

Abreu, Beatriz Maria Natal Batista.

Modelagem cinética da desidratação de metanol a dimetil éter / Beatriz Maria Natal Batista Abreu – 2015

107 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2015.

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva e Leonardo Travalloni

1. Modelagem cinética. 2. Desidratação. 3. Metanol. 4. Dimetil éter. 5. Dissertação. (Mestrado – UFRJ/EQ). I. Silva, Mônica Antunes Pereira da e Travalloni, Leonardo (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. III. Modelagem cinética da desidratação de metanol a dimetil éter.

Modelagem cinética da desidratação de metanol a dimetil éter

Beatriz Maria Natal Batista Abreu

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada em 25 de agosto de 2015

Prof^{a}. Dr^{a}. Mônica Antunes Pereira da Silva (Orientadora)

Prof. Dr. Leonardo Travalloni (Orientador)

Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi

Prof^{a}. Dr^{a}. Cristiane Assumpção Henriques

Prof. Dr. Mauricio Bezerra de Souza Junior

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Agosto de 2015

Aos meus pais, Márcia e Fernando;

e minha irmã, Isabela.

Muito obrigada por todo o amor e dedicação!

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo, fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

"Mais ágil que todo o movimento, é a sabedoria: ela atravessa e penetra tudo, graças à sua pureza. Ela é um sopro do poder de Deus, uma irradiação límpida da glória do Todo-Poderoso; assim, nenhuma mancha pode insinuar-se nela. É ela uma efusão da luz eterna, um espelho sem mancha da atividade de Deus, e uma imagem de sua bondade. Embora única, tudo pode; imutável em si mesma, renova todas as coisas."

Sabedoria 7, 24-27

AGRADECIMENTOS

A Deus, por minha vida e por estar sempre comigo, mesmo nos momentos mais difíceis. É d'Ele a vitória alcançada em minha vida.

Aos meus pais, Márcia e Fernando, por serem referências e alicerces, sempre demonstrando muito amor, dedicação e incentivo. Seria impossível a realização deste trabalho sem a presença de vocês em minha vida. Esta vitória também é de vocês!

À minha irmã, Isabela, por ser minha fiel companheira, presente em todos os momentos, e por ser tão importante para mim. Enfim, por ser um exemplo a seguir!

Aos meus orientadores, Mônica Antunes Pereira da Silva e Leonardo Travalloni, pela orientação, disponibilidade, apoio e pela grande contribuição em minha formação acadêmica ao longo desses anos. Agradeço também pela paciência e compreensão, que alimentaram minha perseverança para finalizar este trabalho. Foi muito bom vivenciar e aprender a partir da grande sabedoria e conhecimento de vocês!

A todos do AMRJ-233, que desde o início me apoiaram e incentivaram. Agradeço especialmente ao ETM Gravina, Engenheiro Jacob, Comandante Roberto, Katheline, Mariana, Diana e André, pois, sempre que precisei, ajudaram-me a conciliar trabalho e mestrado, "sustentando o fogo para minha vitória".

Aos colegas de laboratório, especialmente ao Renan Saud, pela amizade desde os tempos de I-221, e Flávia Braggio, pelas consultorias a qualquer momento no *WhatsApp*, e todos que estiveram presentes compartilhando momentos de amizade e descontração.

Aos componentes da banca examinadora, pela valiosa presença.

A todos os que contribuíram, de forma direta ou indireta, para a realização deste trabalho.

ABREU, Beatriz Maria Natal Batista. **Modelagem cinética da desidratação de metanol a dimetil éter**. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Dimetil éter (DME) é um conhecido refrigerante e propelente aerossol, além de ser um combustível alternativo, limpo e econômico, apresentando uma reduzida emissão de NO_x e de compostos sulfurados e nenhuma emissão de particulados na atmosfera. Este éter pode ser produzido basicamente por desidratação catalítica de metanol ou conversão direta do gás natural. O presente trabalho é focado na cinética de desidratação catalítica de metanol a DME, empregando diferentes condições reacionais e catalisadores (γ-Al_2O_3 e as zeólitas ZSM-5 e ZSM-5 modificada com sódio e potássio). O principal objetivo foi avaliar diferentes modelos cinéticos do tipo lei de potências, Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal, de modo a identificar modelos capazes de se ajustarem aos dados experimentais, além de fornecerem parâmetros cinéticos com significado físico. Os resultados mostraram que são necessários poucos parâmetros para descrever o comportamento reacional, de forma que modelos cinéticos com 4 parâmetros proporcionaram bons ajustes para alguns dos catalisadores analisados. Entretanto, a elevada acidez da zeólita ZSM-5, aliada às altas conversões alcançadas e à consideração de erro relativo experimental constante, resultou em ajustes pouco satisfatórios dos modelos cinéticos avaliados. Nos modelos que admitiram a adsorção das espécies, a adsorção de metanol mostrou ser importante e predominante sobre a da água. A reversibilidade da reação mostrou-se relevante em experimentos com conversões mais elevadas, enquanto para experimentos em que a conversão foi muito baixa, pôde-se admitir reação irreversível.

Palavras-chave: Modelagem cinética. Desidratação. Metanol. Dimetil éter.

ABREU, Beatriz Maria Natal Batista. **Kinetic modeling of methanol dehydration to dimethyl ether**. Rio de Janeiro, 2015. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Dimethyl ether (DME) is a known aerosol propellant and refrigerant, and is an alternative, clean and economical fuel, with low emission of NO_x and sulfur compounds and no emission of particulates to the atmosphere. This ether can be produced by catalytic dehydration of methanol or direct conversion of natural gas. This work is focused on a kinetic study of the catalytic dehydration of methanol to DME, using different reaction conditions and catalysts (γ-Al_2O_3, ZSM-5, and ZSM-5 modified with sodium and potassium). The aim of this work was to investigate different kinetic models such as power law, Langmuir-Hinshelwood, and Eley-Rideal, in order to identify models that fit the experimental data and provide kinetic parameters with physical meaning. The results showed that few parameters are required to describe the reaction behavior, so that kinetic models with 4 parameters provided good fits for some of the evaluated catalysts. However, the high acidity of ZSM-5, combined with the high conversions achieved and the consideration of constant experimental relative error, resulted in unsatisfactory fits of the evaluated kinetic models. In models which admitted the adsorption of species, methanol adsorption was shown to be important and prevalent on water adsorption. The reversibility of the reaction seemed to be relevant in experiments with higher conversions, while for experiments in which the conversion was very low, the reaction could be assumed irreversible.

Keywords: Kinetic modeling. Dehydration. Methanol. Dimethyl ether.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 13

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 15

2.1 DIMETIL ÉTER 15
2.1.1 Importância do DME 15
2.1.2 Propriedades do DME 16
2.1.3 Matérias-primas para a produção de DME 17
2.1.4 Rotas de produção do dimetil éter 18
2.1.5 Indústria do DME 21
2.2 DESIDRATAÇÃO DE METANOL 22
2.2.1 Catalisadores 22
2.2.2 Fatores operacionais para a produção de DME 28
2.2.3 Estudos catalíticos e modelagem cinética 29

3 METODOLOGIA 46

3.1 DADOS EXPERIMENTAIS EMPREGADOS 46
3.1.1 Descrição das unidades 47
3.1.2 Catalisadores 47
3.1.3 Procedimento experimental 48
3.2 MODELAGEM CINÉTICA 50
3.2.1 Modelo de lei de potências 51
3.2.2 Modelos de Langmuir-Hinshelwood 52
3.2.3 Modelo de Eley-Rideal 56
3.3 ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS 60
3.3.1 Cálculo do erro experimental 62
3.3.2 Cálculo da constante de equilíbrio de reação 65

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 66

4.1 CATALISADOR NA40 66
4.2 CATALISADOR K60 70
4.2.1 Modelos de lei de potências 71
4.2.2 Modelos de Langmuir-Hinshelwood 74
4.3 CATALISADOR ZSM-5 77
4.3.1 Modelos de lei de potências 79
4.3.2 Modelo de Langmuir-Hinshelwood 83
4.4 CATALISADOR γ-AL_2O_3 86
4.4.1 Modelos de lei de potências 88
4.4.2 Modelos de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal 90

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES 94

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 96

APÊNDICE A 103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Matérias-primas e aplicações do DME (adaptado de ADACHI *et al*., 2000). 17
Figura 2.2 Fluxograma do processo da síntese indireta – etapa 2: desidratação de metanol (adaptado de AZIZI *et al*., 2014). 19
Figura 2.3 Fluxograma do processo da síntese direta (adaptado de AZIZI *et al.*, 2014). 21
Figura 2.4 Efeito da temperatura sobre a desidratação do metanol usando-se ZSM-5 e γ-alumina a WHSV = 30 h^{-1} (adaptado de TAVAN *et al.*, 2013). 25
Figura 2.5 Unidades básicas da zeólita (MARTINS e CARDOSO, 2006). 26
Figura 2.6 Mecanismo da hidrogenação de metanol a DME (LU *et al*., 2004). 34
Figura 2.7 Desidratação de MeOH - Mecanismo I (adaptado de HA *et al*., 2011). 37
Figura 2.8 Mecanismo para a reação de desidratação de metanol (GATES e JOHANSON, 1969). 38
Figura 2.9 Mecanismo para a reação de desidratação de metanol (KIVIRANTA-PAAKKONEN *et al*., 1998). . 38
Figura 3.1 Conversão em função da temperatura empregando ZSM-5. 63
Figura 3.2 Conversão em função da temperatura empregando γ-Al_2O_3. 64
Figura 4.1 Ajuste do modelo 1 – Na40. 68
Figura 4.2 Ajuste do modelo 2 – Na40. 68
Figura 4.3 Ajuste do modelo 1 – K60. 71
Figura 4.4 Ajuste do modelo 2 – K60. 72
Figura 4.5 Ajuste do modelo 4 – K60. 72
Figura 4.6 Ajuste do modelo 5 – K60. 74
Figura 4.7 Ajuste do modelo 6 – K60. 74
Figura 4.8 Perfil de variação das constantes de equilíbrio de adsorção com a temperatura – Modelo 5 – K60. ... 76
Figura 4.9 Perfil de variação da constante de equilíbrio de adsorção com a temperatura – Modelo 6 – K60. 77
Figura 4.10 Ajuste do modelo 1 – ZSM-5. 80
Figura 4.11 Ajuste do modelo 2 – ZSM-5. 80
Figura 4.12 Ajuste do modelo 4 – ZSM-5. 81
Figura 4.13 Ajuste do modelo 11 – ZSM-5. 81
Figura 4.14 Ajuste do modelo 13 – ZSM-5. 82
Figura 4.15 Ajuste do modelo 10 – ZSM-5. 84
Figura 4.16 Perfil de variação da constante de equilíbrio de adsorção com a temperatura – Modelos 10 e 11 – ZSM-5. 85
Figura 4.17 Perfil de variação da constante de equilíbrio de adsorção com a temperatura – Modelo 13 – ZSM-5. 86
Figura 4.18 Ajuste do modelo 1 – γ-Al_2O_3. 88
Figura 4.19 Ajuste do modelo 2 - γ-Al_2O_3. 89
Figura 4.20 Ajuste do modelo 4 - γ-Al_2O_3. 89
Figura 4.21 Ajuste do modelo 7 - γ-Al_2O_3. 90
Figura 4.22 Ajuste do modelo 9 - γ-Al_2O_3. 91
Figura 4.23 Ajuste do modelo 11 - γ-Al_2O_3. 91
Figura 4.24 Perfil de variação da constante de equilíbrio de adsorção com a temperatura - γ-Al_2O_3. 93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Propriedades do DME e outros combustíveis. 16
Tabela 2.2 Parâmetros cinéticos estimados por HA *et al*. (2011). 37
Tabela 2.3 Expressões para o termo de atenuação da atividade catalítica (θ) para cada modelo (adaptado de SIERRA *et al*., 2013). 41
Tabela 2.4 Modelos cinéticos estudados para a desidratação de metanol a DME. 45
Tabela 3.1 Condições experimentais empregadas por BARBOSA (2005) e HA *et al.* (2011). 46
Tabela 3.2 Modelos testados para cada catalisador. 59
Tabela 3.3 Constante de equilíbrio de reação em função da temperatura. 65
Tabela 4.1 Modelos avaliados para a desidratação de metanol – Na40. 67
Tabela 4.2 Parâmetros estimados para os modelos do tipo lei de potências – Na40. 69
Tabela 4.3 Modelos avaliados para a desidratação de metanol – K60. 70
Tabela 4.4 Parâmetros estimados para os modelos do tipo lei de potências – K60. 73
Tabela 4.5 Parâmetros ajustáveis para os modelos do tipo Langmuir-Hinshelwood – K60. 75
Tabela 4.6 Parâmetros cinéticos para os modelos do tipo Langmuir-Hinshelwood – K60. 76
Tabela 4.7 Modelos avaliados para a desidratação de metanol – ZSM-5. 77
Tabela 4.8 Parâmetros estimados para os modelos do tipo lei de potências – ZSM-5. 83
Tabela 4.9 Parâmetros ajustáveis para os modelos de lei de potências com efeito da adsorção – ZSM-5. 83
Tabela 4.10 Parâmetros cinéticos para os modelos de lei de potências com efeito da adsorção – ZSM-5. 83
Tabela 4.11 Parâmetros estimados para o modelo de Langmuir-Hinshelwood – ZSM-5. 84
Tabela 4.12 Modelos avaliados para a desidratação de metanol – γ-Al_2O_3. 86
Tabela 4.13 Parâmetros estimados para os modelos do tipo lei de potências – γ-Al_2O_3. 90
Tabela 4.14 Parâmetros ajustáveis para os modelos que consideram adsorção – γ-Al_2O_3. 92
Tabela 4.15 Parâmetros cinéticos para os modelos que consideram adsorção – γ-Al_2O_3. 92

NOMENCLATURA

$(-r_M)$ = taxa de reação relativa ao metanol (mol/kg.s)
A = área cromatográfica (pA.s)
ASTM = *American Society for Testing and Materials*
C = concentração molar (mol/L)
DME = dimetil éter
E_a = energia de ativação aparente da reação (kJ/mol)
F = fator de sensibilidade relativa
FCC = craqueamento catalítico fluido
FObj = função objetivo
GLP = gás liquefeito de petróleo
GNL = gás natural liquefeito
K = constante de equilíbrio de adsorção (bar^{-1})
k_0 = fator pré-exponencial (unidade variável)
K60 = zeólita ZSM-5 modificada com potássio
K_{eq} = constante de equilíbrio de reação
K_S = constante de equilíbrio da reação superficial
LHSV = velocidade espacial de líquido (h^{-1})
M = metanol
M* = massa molar (g/mol)
MTD = metanol a dimetil éter (*methanol to dimethyl ether*)
MTG = metanol a gasolina (*methanol to gasoline*)
MTO = metanol a olefinas (*methanol to olefin*)
N = nitrogênio
$\dot{n}$ = vazão molar (mol/s)
Na40 = zeólita ZSM-5 modificada com sódio
NO_x = óxidos de nitrogênio
P = pressão (bar)
Q = calor de adsorção (kJ/mol)
R = constante universal dos gases ideais (J/mol.K)
R^2 = coeficiente de determinação
SAR = razão sílica/alumina
STD = gás de síntese a dimetil éter (*synthesis gas to dimethyl ether)*
SYNGAS = gás de síntese
T = temperatura (K)
W = água
w = vazão mássica (g/s)
WHSV = velocidade espacial mássica (h^{-1})
X = conversão de metanol
$\Delta H°_{298K}$ = entalpia padrão de reação (kJ/mol)

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, dois grandes desafios de cunho energético são enfrentados pela sociedade: a mudança climática, induzida pelo aquecimento global, e a ameaça da redução de fontes de energia baratas disponíveis, especialmente combustíveis líquidos utilizados em transportes. Tais desafios conduzem o setor de pesquisas para os combustíveis alternativos em relação aos combustíveis fósseis.

No Brasil e no mundo, é crescente a busca por fontes de energia mais limpas, que liberam uma menor quantidade de gases do efeito estufa, causadores de chuva ácida, durante sua combustão. O dimetil éter (DME) pode ser produzido a partir de matérias-primas renováveis, atendendo aos requisitos mencionados anteriormente.

Recentemente, o dimetil éter tem recebido atenção especial devido ao seu potencial uso como um combustível multipropósito (ZHU *et al*., 2010). É uma substância incolor, atóxica, não corrosiva, não carcinogênica e limpa (biodegradável), com o ponto de ebulição de -25 °C (KHALEEL, 2010). Adicionalmente, DME tem sido largamente utilizado como propelente aerossol a fim de substituir compostos clorofluorcarbonos, responsáveis pela destruição da camada de ozônio. Além disso, é uma matéria-prima estratégica que pode substituir o metanol na obtenção de olefinas e ser usada na produção de hidrogênio para células combustíveis através da reforma a vapor. Ainda, este composto tem potencial como substituto do óleo diesel, uma vez que apresenta elevado número de cetano, permitindo um bom desempenho do motor e demandando apenas pequenas alterações no motor a diesel. Desta forma, uma grande quantidade de DME será requisitada, com o objetivo de atender à demanda global em um futuro próximo (SEMELSBERGER *et al.*, 2006).

Dimetil éter pode ser produzido basicamente por dois processos: desidratação catalítica de metanol (*methanol to dimethyl ether* – MTD) e conversão direta do gás de síntese. O primeiro processo tem sido industrializado desde as últimas décadas e o segundo ainda está em desenvolvimento para a mudança da escala piloto para a industrial. O desenvolvimento de catalisadores novos e mais baratos para o processo MTD é de grande interesse industrial. Adicionalmente, o processo MTD é parte dos processos MTO (*methanol to olefin*) e MTG (*methanol to gasoline*) (ROYAEE *et al.*, 2008). Desta maneira, a obtenção de modelos cinéticos para o processo MTD é fundamental, pois possibilita um maior entendimento do comportamento do sistema reacional, fornecendo importantes subsídios para o projeto dos

reatores para a produção deste combustível promissor, sendo esta a motivação deste e de outros estudos recentes.

A desidratação de metanol sobre um catalisador sólido ácido é uma reação importante para a síntese de DME, de modo que reatores do tipo gás-sólido são popularmente utilizados nesta rota em plantas químicas (ZHANG *et al*., 2013). Diante deste contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a cinética intrínseca da reação de desidratação de metanol a dimetil éter em um sistema contínuo e avaliar modelos cinéticos para diferentes tipos de catalisadores sólidos ácidos, como zeólitas e alumina. Os modelos foram ajustados a dados experimentais da literatura e os parâmetros cinéticos estimados foram avaliados quanto a seu significado físico e comparados aos reportados na literatura.

O conteúdo deste trabalho foi dividido em cinco capítulos. O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica acerca dos processos de síntese de DME, diretamente a partir de gás de síntese ou a partir do metanol, sendo detalhada a reação de desidratação de metanol, incluindo os principais estudos catalíticos e modelos cinéticos empregados para descrever o comportamento desta reação. O Capítulo 3 apresenta o equacionamento dos diferentes modelos cinéticos avaliados e a metodologia adotada para a estimação dos parâmetros de cada modelo. No Capítulo 4, apresentam-se os resultados e a discussão referentes ao ajuste dos parâmetros cinéticos para cada modelo avaliado em função do catalisador analisado. Por fim, o Capítulo 5 apresenta as conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Dimetil éter

2.1.1 Importância do DME

Considerado o combustível do século XXI, seu reconhecimento é percebido com a emissão, pela ASTM Internacional, de uma especificação padrão para DME para fins combustíveis, em 2014. A especificação ASTM D7901 engloba motores especificamente concebidos ou modificados para DME e para sua mistura com GLP. A aprovação de uma especificação ASTM para DME é um marco importante para a introdução deste como combustível, proporcionando aos seus produtores, fabricantes de motores, desenvolvedores de infraestrutura e outros envolvidos uma referência importante sobre a qual basear o seu trabalho (ABOUTDME, 2015).

Como combustível, DME apresenta vantagens técnicas e ambientais significativas. Apresenta elevado número de cetano, muito baixas emissões de NO_x e CO, é livre de enxofre e não produz fuligem. No entanto, uma preocupação técnica com o DME é a baixa capacidade de lubrificação, sendo prejudicial a bombas e injetores, o que pode ser contornado com o uso de aditivos em pequenas quantidades (AZIZI *et al.*, 2014).

A China é, de longe, o maior consumidor mundial de DME, representando cerca de 90% do consumo global, dando-lhe um uso semelhante ao do propano nos Estados Unidos, sendo produzido a partir de carvão. Em 2014, a cidade de Xangai anunciou planos para um programa piloto para queimar DME em carros e caminhões comerciais, em uma tentativa de reduzir as emissões de particulados e também a dependência das importações de petróleo. Desde julho de 2008, os impostos sobre o DME na China diminuíram de 17 para 13 %, um indício do reconhecimento deste éter como fonte de energia. Suécia e Estados Unidos também têm desenvolvido programas piloto para o uso de DME como combustível (METHANOL, 2015).

Apesar de se mostrar muito promissor, a concorrência do DME com o diesel não é uma questão simples, pois o diesel é amplamente disponível devido à infraestrutura de distribuição existente. Além do etanol, todos os outros novos combustíveis para transporte têm lutado para ganhar aprovação, dadas as necessidades de infraestrutura. Assim, mesmo havendo bolsões onde a economia se inclina para DME, o diesel tem vantagens significativas, o que torna a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias para o DME de grande valia, para que se torne cada vez mais competitivo e ganhe espaço no mercado.

2.1.2 Propriedades do DME

O dimetil éter ou éter dimetílico é o mais simples dos éteres, com fórmula CH_3OCH_3. É uma substância volátil, que forma uma fase líquida quando em pressões superiores a 0,5 MPa, sendo, portanto, comumente manuseado e estocado como líquido (AZIZI *et al.*, 2014). A Tabela 2.1 apresenta um comparativo entre propriedades do DME e de outros combustíveis.

Tabela 2.1 Propriedades do DME e outros combustíveis.

PROPRIEDADES	DME	PROPANO	BUTANO	METANO	METANOL	DIESEL
Massa molar (g/mol)	46,07	44,09	58,12	16,04	32,04	170-200
Ponto de ebulição (°C)	-25,1	-42,0	-0,5	-161,5	64,6	180-370
Densidade (g/cm^3 a 20 °C)	0,67	0,49	0,57	-	0,79	0,84
Densidade específica	1,59	1,52	2,01	0,55	-	-
Calor de vaporização (kcal/kg)	111,7	101,8	92,1	121,9	262	60
Pressão de vapor (bar a 25 °C)	6,1	9,3	2,4	246	-	-
Velocidade máxima de combustão (cm/s)	49	41	38	36	52	-
Temperatura de autoignição (°C)	235	457	430	540	464	316
Limite de explosão (%v/v)	3,4-18,6	2,1-9,5	1,9-8,4	5,0-15,0	7,3-36,0	1,0-6,0
Número de cetano	55-60	5	10	0	5	40-55
Entalpia específica (kcal/kg)	6800	11100	10930	12000	4800	10000

Fonte: KATO, 2002.

Este éter queima com uma chama azul e apresenta propriedades semelhantes às do propano e butano, o que lhe permite ser utilizado como GLP para aquecimento e cozimento caseiros (ZHANG *et al.*, 2010). No entanto, diferentemente destes hidrocarbonetos, o DME não requer um odorante, pois possui um odor característico de éter (SEMELSBERGER *et al.*, 2006).

Por diversas razões, DME é conhecido como um combustível multipropósito e limpo. São elas:

- Diferentemente de outros éteres, apresenta manipulação e armazenamento seguros, já que não forma peróxidos explosivos;

- Uma vez que apresenta apenas ligações C–H e C–O, não apresentando ligação C–C, e contém cerca de 35 % de oxigênio, suas emissões de produtos de combustão como CO e hidrocarbonetos não queimados são menores que as do gás natural;

- Apresenta pressão de vapor similar à do GLP, podendo ser usado na infraestrutura de transporte e armazenamento já existente do GLP;

- DME pode ser usado como pesticida, agente de polimento e agente antiferrugem, sendo também um material atrativo para a produção de alquil aromáticos, uma fonte adequada de hidrogênio utilizado nas células a combustível e um intermediário importante na produção de dimetil sulfato, acetato de metila, olefinas leves e outros compostos (AZIZI *et al.*, 2014).

2.1.3 Matérias-primas para a produção de DME

ADACHI *et al*. (2000) apresentam em um diagrama as possíveis matérias-primas para a síntese de dimetil éter e seus principais usos (Figura 2.1). Verifica-se que o éter dimetílico pode ser obtido a partir do carvão, gás natural, resíduo de óleo pesado e biomassa. Nota-se ainda que estes são transformados em gás de síntese, que pode ser convertido em metanol e então a DME ou pode ser diretamente convertido a DME.

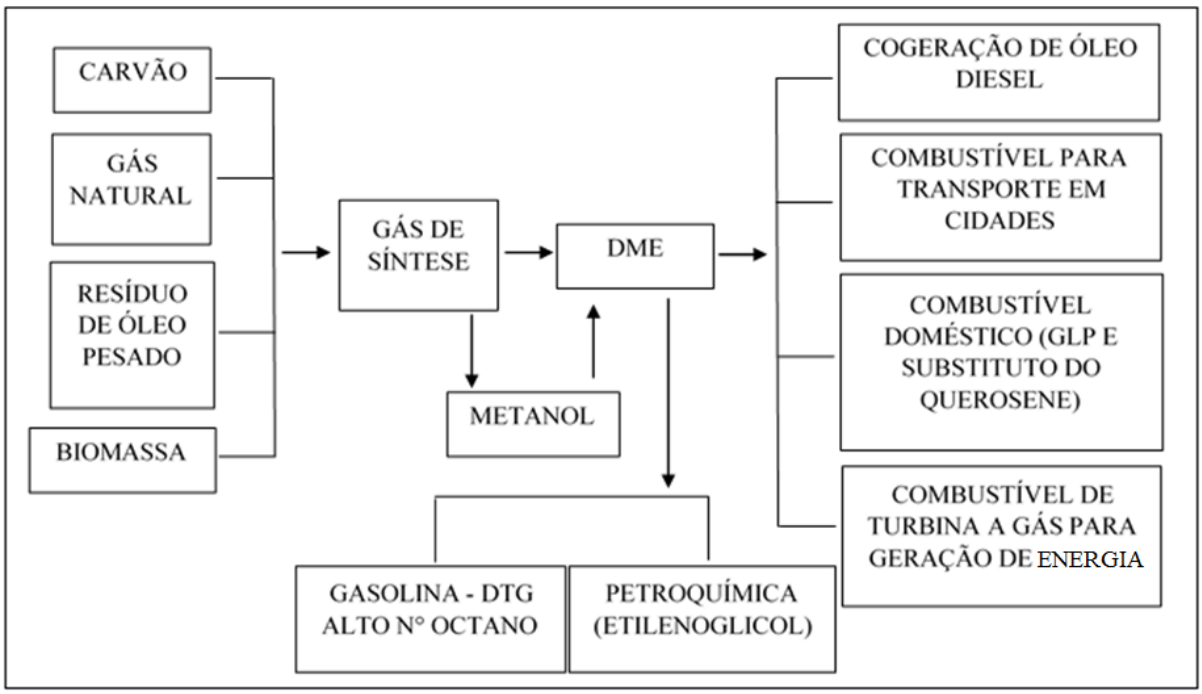

Figura 2.1 Matérias-primas e aplicações do DME (adaptado de ADACHI *et al*., 2000).

De acordo com ADACHI *et al*. (2000), a produção de DME a partir do carvão é a transformação do carvão em um combustível cujo uso não requer um tratamento para a redução das cinzas geradas no processamento do carvão, o que representava um sério problema no Japão. Já a conversão de gás natural em DME ao invés de GNL (gás natural liquefeito) é capaz de promover uma aceleração e uma redução no custo de exploração das reservas de gás natural distantes dos centros consumidores na Ásia e outros lugares.

2.1.4 Rotas de produção do dimetil éter

O éter dimetílico é produzido pela desidratação bimolecular catalítica do metanol, utilizando-se catalisadores sólidos ácidos. Ambos os sítios ácidos de Lewis e Brönsted podem catalisar a reação de metanol a DME. Sílicas-aluminas, γ-alumina e diferentes tipos de zeólitas, como mordenita, ZSM-5 e Y, apresentam boa conversão de metanol e seletividade a DME em altas temperaturas e pressões. No entanto, um bom catalisador para a reação de desidratação do álcool metílico deveria funcionar na menor temperatura possível, a fim de evitar a subsequente desidratação de DME a olefinas ou outros hidrocarbonetos (HOSSEININEJAD *et al.*, 2012).

Conforme já apresentado na Figura 2.1, DME pode ser produzido por duas rotas distintas: a primeira, chamada de rota indireta, utiliza o metanol produzido para promover sua desidratação e a segunda rota é conhecida como a rota direta, na qual DME é produzido em um único estágio, fazendo-se uso de um catalisador bifuncional. Uma das principais etapas da síntese do DME é a produção do gás de síntese, que consiste de hidrogênio e monóxido de carbono, e é produzido industrialmente a partir de hidrocarbonetos, tipicamente gás natural, através da reforma a vapor ou gaseificação (AZIZI *et al.*, 2014).

<u>Método da síntese indireta</u>

Tradicionalmente, DME tem sido produzido a partir do gás de síntese (SYNGAS) em um processo de dois estágios, em que o metanol é produzido do SYNGAS, purificado e então convertido a DME em outro reator. O esquema deste processo é mostrado na Figura 2.2. A reação do processo comercial de produção de DME a partir da desidratação de metanol é apresentada na Equação 1:

$$2\ CH_3OH \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O \qquad \Delta H°_{298K} = -23{,}5\ kJ/mol \qquad (1)$$

A desidratação de metanol é favorecida em baixas temperaturas, pelo fato de ser uma reação exotérmica, e a formação de subprodutos, tais como etileno, monóxido de carbono, hidrogênio e/ou coque é significativa em altas temperaturas.

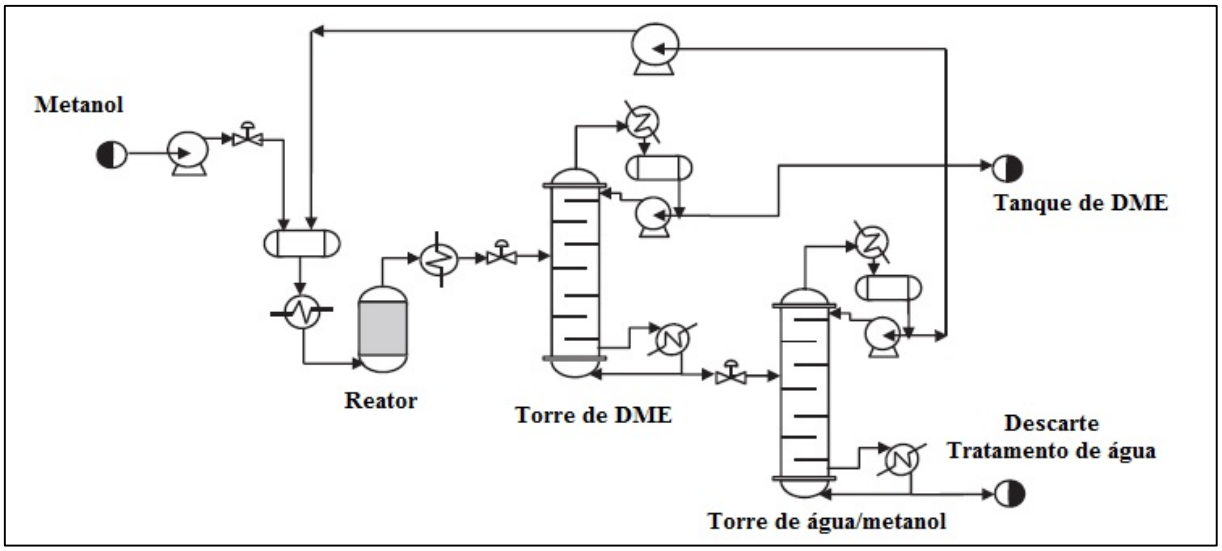

Figura 2.2 Fluxograma do processo da síntese indireta – etapa 2: desidratação de metanol (adaptado de AZIZI *et al*., 2014).

Método da síntese direta

Recentemente, um processo combinado de síntese e desidratação de metanol foi desenvolvido a fim de produzir DME diretamente do SYNGAS em um único reator. A síntese direta do éter, partindo-se de SYNGAS contendo H_2, CO e CO_2, segue principalmente duas rotas gerais: uma com reação de *shift* (reação de deslocamento do gás d'água) (Equação 2) e outra sem (Equação 3). A Equação 2 envolve quatro reações básicas, incluindo as Equações 4–7:

$$3CO + 3H_2 \rightarrow CH_3OCH_3 + CO_2 \qquad (2)$$

$$2CO + 4H_2 \rightarrow CH_3OCH_3 + H_2O \qquad (3)$$

Síntese de metanol a partir de CO:

$$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH \qquad \Delta H°_{298K} = -90{,}4 \text{ kJ/mol} \qquad (4)$$

Síntese de metanol a partir de CO_2:

$$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O \qquad \Delta H°_{298K} = -49{,}4 \text{ kJ/mol} \qquad (5)$$

Reação de *shift*:

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H°_{298K} = -41{,}0 \text{ kJ/mol} \qquad (6)$$

Desidratação do metanol:

$$2CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O \qquad \Delta H°_{298K} = -23{,}0 \text{ kJ/mol} \qquad (7)$$

Nas reações apresentadas anteriormente, a conversão de equilíbrio atinge seu máximo quando a relação H_2/CO na corrente de alimentação corresponde ao valor estequiométrico, que vale 1,0 para a Equação 2 e 2,0 para as Equações 3 e 4 (AZIZI *et al*., 2014).

De acordo com as reações mencionadas, tanto a síntese de metanol como a reação de *shift* ocorrem no processo de SYNGAS a DME (*synthesis gas to DME* - STD), sendo que a primeira é de extrema importância para a própria formação do éter dimetílico, enquanto a segunda produz CO_2, que é o principal subproduto (WANG *et al*., 2006). Tal subproduto pode ser usado na reforma do metano para produzir gás de síntese com razão molar H_2/CO igual a 1,0, baseado na estequiometria da Equação 8.

$$2CH_4 + O_2 + CO_2 \rightarrow 3CO + 3H_2 + H_2O \qquad (8)$$

A reação global do processo STD é altamente exotérmica e, portanto, a temperatura deve ser regulada para evitar qualquer descontrole. Embora o método de síntese direta tenha um desperdício mínimo de gás natural, é uma das mais complexas reações de conversão de metano. Através de absorção, *flash* e destilação, H_2, N_2, CH_4 e CO_2 são removidos, metanol é recuperado e o produto final, DME, é obtido. Além disso, como a síntese de metanol é um processo limitado termodinamicamente, o consumo de metanol na reação subsequente para formar o éter desloca o equilíbrio da síntese de metanol para uma maior conversão do álcool (NIE *et al*., 2005). A separação de DME e CO_2 torna-se cada vez mais difícil quando metanol está presente no sistema. Assim, em um processo proposto por YUAYUAN *et al.* (2009), o metanol e a água produzidos na reação de um estágio são primeiramente condensados e absorvidos pela água, para, finalmente, a corrente líquida contendo DME ser destilada. Tal processo mostrou-se viável para a obtenção de DME com alto grau de pureza. O fluxograma deste processo é apresentado na Figura 2.3.

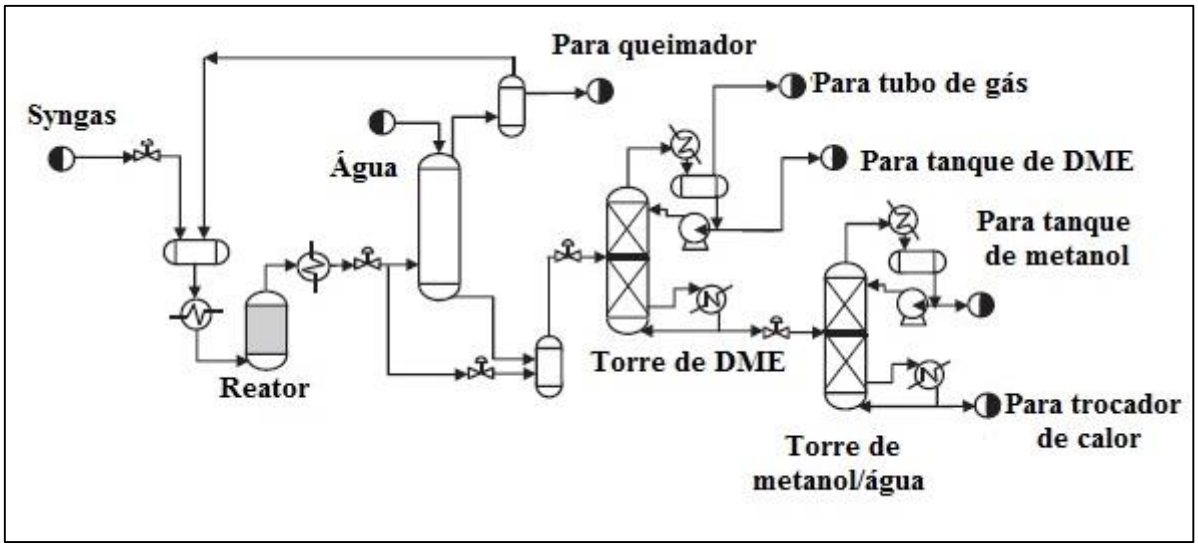

Figura 2.3 Fluxograma do processo da síntese direta (adaptado de AZIZI *et al.*, 2014).

<u>Comparação entre os métodos e busca de novas rotas</u>

Comparado ao processo de desidratação de metanol para síntese de DME, o processo direto permite uma maior conversão de CO e o projeto de um único reator resulta em custos bem menores (WANG *et al.*, 2013). No entanto, o processo de separação para o DME com alta pureza é mais complexo em função da presença de SYNGAS não reagido e CO_2 formado no processo de síntese em um estágio. Além disso, devido à reação de *shift*, que consome quantidades estequiométricas de CO para formar CO_2 e H_2, a síntese direta de DME não é muito apropriada para fins comerciais (AZIZI *et al.*, 2014).

Atualmente, novos métodos para a síntese de DME têm sido desenvolvidos, incluindo a síntese a partir de metano em dois estágios, empregando catalisador de Rh-SiO_2 no primeiro estágio e um catalisador de um metal clorado suportado em sílica no segundo estágio (OLAH *et al.*, 1985; YOU *et al.*, 2009). Através de outra rota, DME também pode ser sintetizado a partir de brometo de metila, empregando como catalisador SbF_5/grafite ou um óxido metálico (PRAKASH *et al.*, 2009; ZHA *et al.*, 2013).

2.1.5 Indústria do DME

Os desafios para a comercialização bem-sucedida de um novo combustível como o DME são consideráveis, primariamente devido à competição não só dos combustíveis tradicionais, com sua ampla rede de distribuição, mercado e infraestrutura estabelecidos, mas também de outros combustíveis alternativos. Um desafio significativo envolve os riscos inerentes em concretizar uma produção em escala comercial e distribuição de facilidades antes que o mercado esteja completamente desenvolvido. No entanto, o DME é capaz de superar este

desafio em função da relativa simplicidade da sua síntese a partir de metanol, que já possui um mercado estabelecido, e também em função da comercialização de DME como um aditivo no GLP, utilizando a infraestrutura de distribuição de GLP já existente, isto é, as facilidades de enchimento de cilindros, os próprios cilindros e os aparelhos de combustão doméstica, apenas com pequenas alterações.

Em 2011, a demanda global de DME foi estimada em 3 milhões de toneladas por ano. Há expectativa de que esta cresça até 7 milhões de toneladas por ano em 2015, enquanto a capacidade global de produção é de cerca de 10 a 12 milhões de toneladas por ano. Estima-se que a mistura de DME ao GLP represente 90% da demanda total de DME, sendo o restante relativo ao uso como propelente e refrigerante. Noventa por cento desta demanda correspondem à China. O mercado de DME combustível representa o segmento de uso final de metanol de crescimento mais rápido, de 32% ao ano, e esta tendência que se verificou na China é esperada também em lugares onde o custo de energia é alto (FLEISH *et al.*, 2012).

2.2 Desidratação de metanol

2.2.1 Catalisadores

A busca de novos catalisadores para a produção de dimetil éter tem sido o foco de diversos estudos. Tais catalisadores devem ter alta seletividade ao DME e baixa tendência a formar hidrocarbonetos e coque. Em relação ao método da síntese indireta, os catalisadores empregados são os sólidos ácidos, incluindo γ-Al_2O_3, sílicas-aluminas, TiO_2-ZrO_2, resinas de troca iônica, boemita (AlOOH) e zeólitas, como ZSM-5, Y, mordenitas, SAPO, MCM, ferrierita, chabazita e beta.

Recentemente, catalisadores heterogêneos poliméricos, baseados na resina Nafion, têm atraído bastante atenção na conversão de metanol a DME. Experimentos foram conduzidos na fase vapor, utilizando-se leitos de resina Nafion ou nanocompósitos de Nafion/sílica de diferentes composições. Tais catalisadores forneceram uma conversão de 40% de metanol e não foi observada nenhuma perda de atividade ou formação de coque (VARISLI e DOGU, 2008; CIFTCI *et al*., 2010).

Fosfato de alumínio ($AlPO_4$) também tem se mostrado um catalisador promissor na síntese de DME devido à sua baixa deposição de coque e formação de subprodutos (YARIPOUR *et al.*, 2005; LUDMANY *et al*., 2004). A atividade catalítica de $AlPO_4$ na desidratação de metanol depende do método de preparo, composição química (razão molar Al/P) e temperatura de ativação (YARIPOUR *et al.*, 2005; KUMAR *et al.*, 2006).

PTASZEK e GRZESIK (2010) relatam que, quando água é misturada ao metanol, temperaturas superiores são exigidas, uma vez que sua presença causa um aumento na energia de ativação. Tal fato pode ser atribuído a um mascaramento dos sítios ativos do catalisador γ-Al_2O_3. Um aumento na temperatura resulta não apenas na dessorção de água, mas também na geração de sítios fortes de Lewis, que são fortemente ativos no processo de desidratação. Estes podem catalisar a desidratação de álcool a hidrocarbonetos, que são subprodutos da reação.

O estudo realizado por JAIN *et al.* (1967), acerca do efeito da qualidade e quantidade dos sítios ativos no mecanismo de desidratação do álcool, confirmou o papel desempenhado pelos sítios ácidos fortes e fracos. Enquanto sítios ácidos fracos (de Lewis) previnem quase completamente a geração de olefinas em altas temperaturas, sítios ácidos fortes (de Brönsted) asseguram uma eficiente conversão de metanol a hidrocarbonetos. Assim, dependendo das condições experimentais, a desidratação de álcoois sobre catalisadores ácidos pode produzir éter e/ou hidrocarbonetos (PTASZEK e GRZESIK, 2010).

Atualmente, diversas pesquisas têm focado no desenvolvimento de catalisadores novos e mais complexos que apresentem uma maior estabilidade. No entanto, isso induz à adição de muitas etapas na preparação, resultando em custos adicionais e maior produção de resíduos durante a síntese do catalisador. Além disso, é difícil limitar a desidratação de metanol a apenas DME. De fato, a presença de catalisador ácido leva à formação consecutiva de hidrocarbonetos, tais como olefinas ou alcanos, em função das condições de temperatura e pressão (AZIZI *et al*., 2014).

Comparação entre os catalisadores

De acordo com BLASZKOWSKI e VAN SANTEN (1997), o mecanismo de reação da desidratação de metanol a DME é diferente em um catalisador de alumina e em uma zeólita. A atividade catalítica da alumina está associada ao par ácido/base de Lewis formado durante a desidratação superficial. Neste caso, os ânions de oxigênio, ricos em elétrons, demonstram um caráter básico e os cátions de alumínio, elétron-deficientes, apresentam um caráter ácido. Em contrapartida, a atividade catalítica em zeólitas ácidas está relacionada ao par ácido de Brönsted/base de Lewis. Sítios ácidos de Brönsted estão envolvidos em reações de transferência de prótons, enquanto os sítios básicos de Lewis são capazes de estabilizar os íons carbônio ou carbênio formados na superfície ou receber prótons, regenerando o sítio ácido.

A atividade de um catalisador sólido ácido para a reação de desidratação do álcool é principalmente influenciada pela densidade e força dos sítios ácidos. Os sólidos ácidos com

acidez moderada (γ-Al_2O_3, zeólitas, materiais mesoporosos, etc.) possuem boa atividade e seletividade para a eterificação do metanol (BOZGA *et al*., 2013).

Para o catalisador γ-Al_2O_3, RAOOF *et al*. (2008) realizaram o processo de síntese indireta de DME em um reator adiabático de leito fixo, com o objetivo de investigar o efeito da água na desativação da alumina. A mistura de metanol-água presente na alimentação resultou em uma perda de atividade aproximadamente 12,5 vezes maior em relação à alimentação de metanol puro. A redução na atividade catalítica foi relacionada ao bloqueio dos sítios ativos devido à adsorção competitiva de metanol e água na superfície do catalisador.

Um grande desafio no uso de ZSM-5 na desidratação de metanol foi verificado por VISHWANATHAN *et al*. (2004). Estes observaram que, dentre diversos catalisadores para síntese de DME testados, ZSM-5 (Si/Al = 5–15) foi o que apresentou uma melhor performance em termos de estabilidade e atividade e que, apesar da existência de sítios ácidos fortes, era bastante resistente à formação de coque, devido à seletividade de forma. No entanto, a seletividade a DME não foi de 100%, formando-se hidrocarbonetos como produtos secundários, que são gerados nos sítios ácidos fortes na superfície do catalisador. Desta forma, para minimizar a formação de hidrocarbonetos e aumentar a seletividade a DME, é necessário diminuir a força ácida do catalisador. A grande vantagem apresentada pela zeólita foi sua grande estabilidade mesmo na presença de água, o que é explicado por sua natureza hidrofóbica, característica que não é comum à γ-Al_2O_3. Ainda que ZSM-5 apresente uma estabilidade em água maior que γ-Al_2O_3, a formação de hidrocarbonetos reduz a seletividade a DME, representando uma grande desvantagem deste catalisador. Em relação aos subprodutos formados, estes podem posteriormente gerar coque em reações em série e, consequentemente, bloquear os poros da zeólita, causando sua desativação. Entretanto, esta desativação é lenta, devido à alta pressão parcial de hidrogênio, que atenua o mecanismo da formação de coque (EREÑA *et al*., 2005). Tal mecanismo pode ser controlado pelo emprego de concentrações adequadas de Na na zeólita, a fim de moderar a densidade de sítios de Brönsted, reduzindo sua força ácida.

TAVAN *et al.* (2013) realizaram uma comparação entre o desempenho de ZSM-5 e γ-Al_2O_3 na desidratação do álcool metílico ao éter dimetílico em pressão atmosférica. A Figura 2.4 exibe o comportamento da conversão de metanol para diversas temperaturas e ambos os catalisadores. Para a amostra de γ-Al_2O_3, a conversão aumenta a 80% com o aumento da temperatura de 200 a 300 °C, permanecendo praticamente constante a 350 °C; acima desta temperatura, a conversão reduz lentamente devido ao caráter exotérmico da reação. A Figura 2.4 também revela que a conversão de metanol para ZSM-5 é muito baixa em uma faixa de 155

a 200 °C. Aumentando-se a temperatura a 225 °C, a conversão de metanol atinge um máximo (82%) e depois permanece constante. Em temperaturas mais elevadas (272 °C, por exemplo), produtos indesejados são formados, reduzindo a seletividade a DME.

A partir da Figura 2.4, conclui-se que ZSM-5 apresenta maior atividade e acidez que o catalisador γ-Al_2O_3, além de ser mais ativa em menores temperaturas, o que a torna atrativa economicamente. TAVAN *et al.* (2013) concluíram que a ZSM-5 foi o melhor catalisador para a produção de DME em fase vapor e a utilizaram para estimação de custos e procedimentos de simulação.

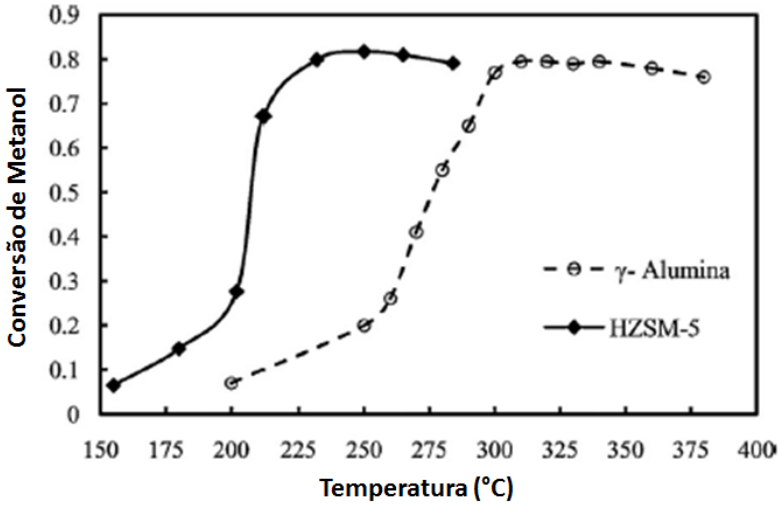

Figura 2.4 Efeito da temperatura sobre a desidratação do metanol usando-se ZSM-5 e γ-alumina a WHSV = 30 h^{-1} (adaptado de TAVAN *et al.*, 2013).

Zeólitas

São aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, predominantemente cálcio, potássio, magnésio e sódio (CLARKE, 1980). Consistem de estruturas cristalinas com arranjos periódicos em cavidades e canais, que têm amplo uso industrial como catalisadores, adsorventes e trocadores iônicos (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

Material zeolítico em uma faixa de temperatura de 250 a 400 °C e pressões superiores a 18 bar é adequado para catalisar a desidratação de metanol (HOSSEINI *et al.*, 2012). Em comparação com outros catalisadores, zeólitas, em geral, possuem alta área específica, proveniente da sua interface cristalina microporosa (CHEN *et al.*, 2013). No entanto, a estrutura estreita dos microporos pode restringir a difusão do DME através dos poros. Como resultado, as zeólitas podem perder sua atividade e seletividade rapidamente, devido à formação de subprodutos e deposição de coque na superfície do catalisador (WANG *et al.*, 2013).

Uma vez que as zeólitas são constituídas de átomos de Si e Al, quando um cátion Al^{3+} substitui um átomo Si^{4+}, ocorre o surgimento de uma carga negativa, que é contrabalanceada por um cátion (M^+), geralmente um metal alcalino ou alcalino terroso (Figura 2.5). Com o próton (H^+) como cátion, o material zeolítico torna-se muito ácido. Portanto, a acidez do catalisador é proporcional à quantidade de Al (DYER, 1988).

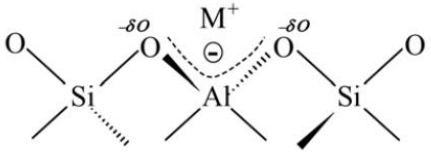

Figura 2.5 Unidades básicas da zeólita (MARTINS e CARDOSO, 2006).

A acidez das zeólitas é afetada por sua composição. Zeólitas com baixo teor de alumínio, logo uma baixa densidade de ânions na rede cristalina, apresentam sítios ácidos isolados, cuja força não é reduzida por uma interação mútua. O conteúdo de alumínio nas zeólitas pode ser controlado por um tratamento pós-síntese, como no tratamento de desaluminização, que leva à formação da ultraestável Y (USY), utilizada na catálise do processo de FCC. A quantidade de alumínio também pode ser modificada pela alteração das condições de sua síntese, embora cada estrutura zeolítica apresente uma faixa de composição preferencial (DI RENZO e FAJULA, 2005).

Em catálise, a eficiência das zeólitas é uma função de determinadas características, tais como:

i. Alta área específica e capacidade de adsorção;
ii. Propriedades de adsorção que variam em um amplo espectro, desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
iii. Uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, ácidos ou básicos, cuja força e concentração podem ser controladas conforme o emprego desejado;
iv. Canais e cavidades de tamanhos compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria;
v. Complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição.

O fenômeno da seletividade nas zeólitas pode ser usado para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

Outra característica importante das zeólitas é a estabilidade térmica, que aumenta com o aumento da razão Si/Al, e permite que estas sejam empregadas em diversos processos a elevadas temperaturas, sem que haja o colapso da estrutura zeolítica (RIBEIRO, 2005).

- **ZSM-5**

A ZSM-5 possui diversas aplicações industriais devido à sua alta seletividade em certas reações catalíticas e ao alto grau de estabilidade térmica e ácida (MIGNONI *et al.*, 2007). Um exemplo de sua aplicação é a isomerização, alquilação de hidrocarbonetos, processos MTG e MTO, hidrocraqueamento, craqueamento de olefinas, entre outros (DI RENZO e FAJULA, 2005).

Dentre os catalisadores zeolíticos ácidos utilizados na desidratação de metanol, ZSM-5, que exibe maior estabilidade e atividade que γ-Al_2O_3, é reportada como o catalisador mais promissor para a síntese de DME a partir de SYNGAS (GE *et al.*, 1998). De acordo com QI *et al.* (2001), a atividade e a seletividade de ZSM-5 podem ser aumentadas a partir do uso da zeólita como suporte em um catalisador de óxido de Cu-Mo, para a síntese direta de DME.

Sílicas-aluminas

Alumina é um material de baixo custo, usado como catalisador e suporte catalítico. Também é utilizada para preparação de cerâmicas baseadas em alumina. Sua grande variedade de uso deve-se ao fato de existir na forma de α-alumina e nas formas de transição, incluindo a γ-alumina (KIM *et al.*, 2008).

A γ-Al_2O_3 é um catalisador muito atrativo, devido a seu baixo custo, elevada área específica, ótima estabilidade térmica e mecânica e alta seletividade a DME. Além disso, apresenta alta atividade catalítica para a formação de DME, devido ao seu baixo conteúdo de sítios muito ácidos, que tendem fortemente a adsorver água, diminuindo sua atividade (AZIZI *et al.*, 2014). Tal atividade e estabilidade podem ser aumentadas com o uso de aditivos de diferentes óxidos metálicos, por exemplo, Nb_2O_5 (BOZGA *et al.*, 2013).

BERTEAU e DELMON (1991) verificaram que alumina pura (e sílicas-aluminas com teor de alumina $\geq$ 80%) apresentam apenas acidez de Lewis e sílicas-aluminas com teor de alumina menor que 70% (exceto SA-100, isto é, sílica pura) apresentam ambos os sítios de Brönsted e Lewis. Nas aluminas puras, a acidez de Lewis consiste de um átomo de alumínio que está coordenado incompletamente (aceptor de elétrons). Nas sílicas-aluminas, sítios de Brönsted e Lewis originam da substituição isomorfa do silício tetravalente por um alumínio trivalente na estrutura da sílica. Devido ao átomo de alumínio, normalmente hexacoordenado,

ter sido forçado a adotar uma estrutura tetracoordenada, este tende a adquirir um par de elétrons, comportando-se assim como um ácido de Lewis na ausência de água e como um ácido de Brönsted na presença de água.

Em relação à basicidade, BERTEAU e DELMON (1991) observaram que esta decresce de acordo com a redução do teor de alumina. Alumina pura (SA-00) aparentou ser o catalisador com maior densidade de sítios básicos, quando comparado aos catalisadores de distintas razões de sílica-alumina em sua composição. Sílicas-aluminas apresentaram uma densidade de sítios básicos de duas a quatro vezes menor que a alumina pura. A basicidade das sílicas-aluminas consiste de íons de oxigênio e grupos hidroxilas que desenvolvem uma ampla gama de forças.

MOLLAVALI *et al.* (2008) ressaltam que, no catalisador γ-Al_2O_3, os sítios ácidos são tanto de Brönsted como de Lewis, e que os sítios de Brönsted são capazes de catalisar a desidratação de álcoois a éteres. Além disso, na γ-Al_2O_3, há uma interconversão entre os tipos de sítios, em função da adsorção/dessorção de água, e sempre há quantidade suficiente de água adsorvida na alumina para converter sítios de Lewis em sítios de Brönsted.

2.2.2 Fatores operacionais para a produção de DME

RAOOF *et al.* (2008) estudaram o efeito da temperatura na reação catalítica de desidratação de metanol a dimetil éter em um reator de leito fixo adiabático, empregando o catalisador γ-Al_2O_3. Uma vez que a reação é exotérmica, a temperatura do leito catalítico aumentou da temperatura da alimentação até um valor máximo. Além disso, foi observado que a temperatura de operação do reator aumentou de forma relativamente linear com o aumento da temperatura da alimentação. Este estudo mostrou que a conversão de metanol a DME não foi significativa para temperaturas na alimentação inferiores a 230 °C e atingiu um valor máximo de 85% a 250 °C. ROWNAGHI *et al.* (2012), empregando a zeólita ZSM-5, indicaram que, apesar de uma maior temperatura reacional aumentar a conversão de metanol, a seletividade a DME é diminuída com o aumento da temperatura de 270 a 320 °C.

ZHANG *et al.* (2011) avaliaram o efeito da LHSV sobre a desidratação de metanol a DME utilizando catalisador Al_2O_3, variando a velocidade espacial de 0,9 a 2,1 h^{-1}, em pressão atmosférica e temperatura na faixa de 240 a 340 °C. Foi observado que a conversão de metanol diminuiu com o aumento da vazão de metanol em temperaturas abaixo de 290 °C, o que foi atribuído ao fato de a conversão estar muito próxima à conversão de equilíbrio em temperaturas acima de 290 °C. Em relação à pressão, ZHANG *et al.* (2011) notaram que esta mostrou ter um pequeno efeito sobre a conversão de metanol, quando comparado aos efeitos proporcionados pela temperatura e velocidade espacial.

Além dos fatores descritos anteriormente, a remoção de água é um fator importante, pois na síntese indireta de DME, água é um produto lateral da desidratação de metanol. Dessa forma, um excesso de água desloca o equilíbrio no sentido de hidratação de DME, reduzindo a atividade inicial da desidratação e também a seletividade a DME.

2.2.3 Estudos catalíticos e modelagem cinética

Existem diversos estudos sobre a cinética e o mecanismo de reação da síntese de DME pela desidratação de metanol, com o uso de catalisadores sólidos ácidos. A maioria dos autores concorda em que o mecanismo de reação segue o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood (GATES e JOHANSON, 1971) ou o modelo de Eley-Rideal (KIVIRANTA-PAAKKONEN *et al.*, 1998), com os produtos água e DME atuando como inibidores da reação.

Muitos modelos apresentados na literatura mostram que a água formada durante a reação inibe a mesma, e que a inibição provocada pelo DME é muito pequena quando comparada à causada pela água (HOSSEININEJAD *et al.*, 2012). A adsorção de compostos mais polares, tais como água e metanol, em sítios ácidos é muito mais forte que a de compostos menos polares, como DME, devido à diferença significativa nas constantes dielétricas dos componentes (AN *et al.*, 2004).

BANDIERA e NACCACHE (1991) estudaram a produção de DME a partir de metanol sobre a zeólita H-mordenita desaluminizada. O catalisador, com razão Si/Al > 80, foi carregado no reator e tratado *in situ* a 500 °C sob fluxo de oxigênio. A reação em fase vapor foi conduzida em um reator de leito empacotado, sob pressão atmosférica e com temperatura variando de 200 a 300 °C. Na maior temperatura, a conversão obtida foi cerca de 16 %, valor bem inferior ao limite termodinâmico. Desta forma, todo o experimento foi realizado admitindo reator diferencial. Nas condições reacionais, efeitos de transferência de massa não eram significativos.

Os dados foram representados por um modelo de Langmuir-Hinshelwood, o qual sugeria que a adsorção ocorria em dois sítios distintos, um ácido e um básico adjacente, onde metanol formava as espécies $[CH_3{\cdot}OH_2]^+$ e $[CH_3O]^-$, respectivamente, as quais, por condensação, formavam DME e água. Verificou-se que éter e água apresentavam uma adsorção competitiva com metanol, particularmente a baixas temperaturas. O modelo de Langmuir-Hinshelwood se ajustou bem aos dados a 250 e 300 °C, embora não tenha se ajustado adequadamente aos dados a 200 °C e maiores pressões. Tal modelo se ajustou bem aos dados a 200 °C ao considerar que os produtos DME e água permaneciam adsorvidos nos sítios ativos. Ainda, o efeito de inibição promovido pela água a 200 °C foi confirmado pelas conversões obtidas para misturas de metanol e água, pois se notou uma diminuição na taxa reacional quando

a pressão parcial de água foi aumentada, o que não foi observado a 300 °C. O valor encontrado para energia de ativação aparente foi 80,3 kJ/mol.

BANDIERA e NACCACHE (1991) observaram que, quando a taxa reacional não está limitada por efeitos difusionais nem termodinâmicos, a ordem relativa de metanol permanece entre 0,5 e 1. Além disso, essa ordem de reação aumenta com a temperatura e diminui com a pressão parcial de metanol, concluindo-se que a reação obedece a um modelo de Langmuir-Hinshelwood que considera:

i. A etapa limitante da reação envolve a combinação de duas espécies, formadas por adsorção de duas moléculas de metanol, uma em um sítio ácido de Brönsted e a outra em um sítio básico O^{2-} adjacente:

$$CH_3\text{-}OH + H^+ \leftrightarrow [CH_3{\cdot}OH_2]^+ \quad (9)$$

$$CH_3O\text{-}H + O^{2-} \leftrightarrow [CH_3O]^- + [OH]^- \quad (10)$$

ii. Dimetil éter (e/ou água) compete com metanol pelo sítio protônico:

$$(CH_3)_2O + H^+ \leftrightarrow [(CH_3)_2{\cdot}OH]^+ \quad (11)$$

Ocorre também a regeneração do centro ativo através das reações:

$$H_2O + [OH]^- \leftrightarrow [H_3O]^+ + O^{2-} \quad (12)$$

$$[H_3O]^+ \leftrightarrow H_2O + H^+ \quad (13)$$

A taxa de reação apresentada por BANDIERA E NACCACHE (1991) é então:

$$(-r_M) = k_S \frac{a_1 a_2 P_M^2}{1 + bP_{DME} + [a_1 + (1 + bP_{DME})a_2]P_M + a_1 a_2 P_M^2} \quad (14)$$

onde:

k_S é a constante da taxa de reação superficial;

P_M *e* P_{DME} são as pressões parciais de metanol e DME, respectivamente.

E quando DME não está adsorvido no próton (T ≥ 250 °C), o valor de b é zero e:

$$(-r_M) = k_S \frac{a_1 a_2 P_M^2}{1 + (a_1 + a_2)P_M + a_1 a_2 P_M^2} \quad (15)$$

Admitindo-se que a cobertura superficial pelas espécies $[(CH_3)_2{\cdot}OH]^+$ e/ou $[CH_3O]^-$ é significativa, os termos $(a_1+a_2)P_M$ e $a_1a_2P_M^2$ são muito maiores que um e tem-se:

$$(-r_M) = k_S \frac{AP_M}{1 + AP_M} \tag{16}$$

onde

$$A = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \tag{17}$$

Considerando a adsorção de DME (e/ou água), $bP_{DME} >> a_1P_M$ e $>> a_1a_2P_M^2$ a 200°C, obtendo-se:

$$(-r_M) = k_S \frac{a_1 a_2 P_M}{(a_1 + a_2) + a_2 b P_{DME}} = k_S \frac{AP_M}{1 + A\frac{b}{a_1}P_{DME}} \tag{18}$$

Um trabalho muito citado na literatura é o realizado por BERCIC e LEVEC (1992), no qual se estudaram as taxas intrínseca e global da desidratação de metanol sobre γ-Al_2O_3. A reação foi conduzida em um reator diferencial de leito fixo, com pressão de 146 kPa e na faixa de temperatura de 290 a 360 °C. Diversos modelos cinéticos foram avaliados, no entanto, o que melhor se ajustou aos dados experimentais foi um modelo de Langmuir-Hinshelwood com a reação superficial como etapa limitante e considerando adsorção dissociativa de metanol. A energia de ativação aparente encontrada foi de 143,7 kJ/mol, enquanto os calores de adsorção de metanol e água foram 70,5 e 42,1 kJ/mol, respectivamente.

BERCIC e LEVEC (1992) empregaram um catalisador BAYER SAS 350 γ-Al_2O_3 no formato de esferas de 3 mm, que foram maceradas e peneiradas para minimizar limitações difusionais. A área específica (BET) deste catalisador em *pellet* foi de 247 m^2/g. A concentração inicial de reagente variou de 15 a 90 % (molar) de metanol e de 0 a 50 % (molar) de água, para que as condições de elevadas conversões de metanol encontradas na indústria fossem simuladas. Nitrogênio foi utilizado como gás inerte, a vazão volumétrica de entrada foi mantida em 65,3 cm^3/s, metanol foi alimentado via evaporador e as conversões obtidas foram de 2 a 15 %, de acordo com as massas de catalisador empregadas (0,2–2,4 g).

De acordo com BERCIC e LEVEC (1992), a raiz quadrada do termo relativo à adsorção de metanol indica que a reação está submetida a uma adsorção dissociativa de metanol na superfície do catalisador e o modelo cinético baseado em Langmuir-Hinshelwood é:

$$(-r_M) = \frac{k_S K_M^2 (C_{M-}^2 C_W C_{DME}/K_{eq})}{(1 + 2(K_M C_M)^{1/2} + K_W C_W)^4} \tag{19}$$

onde:

k_S é a constante da taxa de reação superficial;

K_M, K_W e K_{DME} são as constantes de equilíbrio de adsorção de metanol, água e DME;

K_{eq} é a constante de equilíbrio de reação;

C_M, C_W e C_{DME} são as concentrações de metanol, água e DME.

Nesta equação, o termo relativo à adsorção de DME foi negligenciado, uma vez que sua constante de equilíbrio de adsorção foi muito pequena quando comparada às constantes de metanol e água (GATES e JOHANSON, 1971). Além disso, o termo que representa a reversibilidade da reação mostrou-se irrelevante no valor da força motriz, assim sendo, assumiu-se reação irreversível. Entretanto, a reversibilidade deve ser considerada quando as equações são utilizadas para modelagem de um reator industrial ou em escala piloto, já que, nestes casos, as conversões são maiores.

BARBOSA (2005) estudou a utilização de três grupos de catalisadores sólidos ácidos na desidratação de metanol a DME: zeólitas (H-mordenita, ZSM-5, HNaY, NaY, CBV 760, CBV 780 e H-beta), sílicas-aluminas (alumina PURAL SB, SIRAL 30, SIRAL 40 e SIRAL 50) e zircônias (γ-alumina, 10% ZrO_2-Al_2O_3, 20% ZrO_2-Al_2O_3 e ZrO_2). As reações foram realizadas em um reator de leito fixo a pressão atmosférica e temperatura variando de 110 a 250 °C para as zeólitas, 150 a 200 °C para as sílicas-aluminas e 160 a 280 °C para as zircônias. As energias de ativação aparentes para os grupos foram de 24, 26 e 33 kJ/mol, respectivamente. Estas foram calculadas a partir de uma regressão linear da equação de Arrhenius, considerando a taxa de reação de segunda ordem para o metanol. Foi verificado que a conversão de metanol aumentou com o aumento da acidez dos catalisadores pertencentes ao grupo das zeólitas, sendo a ZSM-5 a que apresentou a maior quantidade de sítios ácidos fortes. Dentro do grupo das sílicas-aluminas, o catalisador alumina PURAL foi o mais ativo, devido à alta densidade de sítios ácidos de Lewis. Para o grupo das zircônias, a γ-Al_2O_3 apresentou maior atividade, em função da elevada força ácida de seus sítios.

MAS *et al.* (2006) exploraram a desidratação catalítica de metanol ao éter dimetílico em fase vapor, utilizando γ-Al_2O_3 em um reator de leito fixo. Os experimentos foram conduzidos a temperaturas de 250 a 350 °C e pressões de 2 a 5 MPa, empregando duas vazões volumétricas. A concentração de metanol no gás de entrada foi de 18,6 % (molar) em uma mistura de argônio, nitrogênio e hélio. O modelo utilizado foi o apresentado por BERCIC e LEVEC (1992) (Equação 19), que propiciou um ajuste adequado aos dados experimentais. No entanto, os parâmetros cinéticos encontrados não foram consistentes. A fim de contornar isto, valores com

significado físico foram utilizados como estimativas iniciais da etapa de otimização dos parâmetros, resultando em um ajuste ligeiramente pior. Apesar disso, os novos parâmetros cinéticos estimados mostraram-se razoáveis fisicamente. Os valores encontrados para a energia de ativação e calores de dessorção de metanol, água e DME foram 106, 61, 24 e 37 kJ/mol, respectivamente. O valor mais elevado para o calor de adsorção de metanol é justificado pelo fato de metanol adsorvido existir em um estado quase iônico; assim, a ligação com este composto é mais forte.

MOLLAVALI *et al.* (2008) analisaram a conversão de metanol a DME na fase vapor em um reator diferencial de leito fixo, empregando γ-Al_2O_3, com temperaturas variando de 270 a 370 °C e pressões de 0,1 a 1,6 MPa. Para que fosse mantida a isotermicidade do leito catalítico, a alumina foi diluída com carbeto de silício. Antes da reação, o catalisador foi pré-tratado *in situ* sob fluxo de nitrogênio com simultâneo aquecimento. Antecedendo o estudo cinético, testes para verificar os efeitos das resistências à transferência de massa intra e extrapartícula foram realizados, para que limitações difusionais fossem minimizadas durante as reações, que empregaram misturas de metanol, água e nitrogênio.

O mecanismo adotado por MOLLAVALI *et al.* (2008) para obter a equação da taxa de reação foi o apresentado primeiramente por LU *et al.* (2004), conforme Figura 2.6. Baseado em critérios estatísticos, o modelo cinético proposto por MOLLAVALI *et al.* (2008) considerou todas as reações em equilíbrio, à exceção da segunda etapa, que ocorre lentamente, sendo, assim, a etapa limitante.

$$CH_3OH(a) + HX \leftrightarrow HXCH_3OH$$

$$HXCH_3OH \leftrightarrow CH_3^+X^- + H_2O(a)$$

$$CH_3^+X^- + HXCH_3OH \leftrightarrow HXCH_3 \ldots \overset{\overset{CH_3^+}{\vdots}}{O} \cdots H + X^-$$

$$HXCH_3 \ldots \overset{\overset{CH_3^+}{\vdots}}{O} \cdots H \leftrightarrow HXCH_3 \ldots \overset{\overset{CH_3}{\vdots}}{O} \cdots H^+$$

$$HXCH_3 \ldots \overset{\overset{CH_3}{\vdots}}{O} \cdots H^+ \leftrightarrow HXCH_3 \ldots O \ldots CH_3 + H^+$$

$$HXCH_3 \cdot \cdot \cdot O \cdot \cdot \cdot CH_3 \leftrightarrow CH_3OCH_3 + HX$$

$$H^+ + X^- \leftrightarrow HX$$

Figura 2.6 Mecanismo da hidrogenação de metanol a DME (LU *et al.*, 2004).

Diante das considerações mencionadas anteriormente, o modelo da taxa de reação obtido foi a Equação 20. Outro modelo avaliado por MOLLAVALI *et al.* (2008) foi o de BERCIC e LEVEC (1992) (Equação 19). Ambos os modelos se ajustaram de forma satisfatória aos dados experimentais, não havendo diferença entre estes em relação a critérios estatísticos e algoritmo de otimização. Os valores encontrados para energia de ativação e calores de adsorção de metanol e água foram similares e consistentes para os dois modelos, sendo 57,7, 64,3 e 5,2 kJ/mol para o modelo proposto por MOLLAVALI *et al.* (2008):

$$(-r_M) = \frac{k_S P_M (1 - P_{DME} P_W / K_{eq} P_M^2)}{1 + K_M P_M + P_W / K_W} \qquad (20)$$

PTASZEK e GRZESIK (2010) estudaram a reação de síntese de DME a partir de metanol, via desidratação catalítica, empregando γ-Al_2O_3 comercial e temperaturas variando de 140 a 255 °C. O objetivo deste estudo foi desenvolver um modelo cinético que se ajustasse satisfatoriamente à reação com o menor número de parâmetros. Os experimentos foram realizados a pressão atmosférica e concentração inicial de metanol variando de 0,15 a 0,55 g/L.

O catalisador foi submetido a um processo de ativação sob aquecimento e fluxo de ar e, posteriormente, de nitrogênio. A reação estava livre de limitações difusionais e todas as conversões obtidas foram menores que a conversão de equilíbrio.

Na estimação de parâmetros, uma vez que o efeito inibitório produzido pela água variava de acordo com a temperatura, PTASZEK e GRZEISIK (2010) realizaram a estimação para dois grupos de dados experimentais: um para temperaturas menores (140–200 °C) e outro para temperaturas maiores (205–255 °C). Os autores consideraram primeiramente um modelo considerando que todas as espécies se encontravam adsorvidas. No entanto, como resultado da estimação, observou-se que era possível desconsiderar os termos referentes à adsorção de metanol e DME, pois estes se mostraram irrelevantes diante do termo de adsorção da água, chegando-se à seguinte equação:

$$(-r_M) = k_S \frac{K_M(C_M^2 - \frac{C_{DME}C_W}{K(T)})}{(1 + K_W C_W)} \qquad (21)$$

onde a constante de equilíbrio químico foi dada por:

$$K(T) = \frac{1{,}5447.10^4}{T} + 65{,}522 lnT - 0{,}11001T + 3{,}0676.10^{-5}T^2 - 387{,}771 \qquad (22)$$

A energia de ativação determinada foi 10,3 ± 0,2 kJ/mol, o calor de adsorção de metanol foi muito menor que o de água e este último mostrou-se dependente da temperatura. Assim sendo, encontraram-se -0,100 ± 0,005 kJ/mol para o calor de adsorção de metanol e -5,0 ± 0,1 kJ/mol e -4,0 ± 0,1 kJ/mol para o calor de adsorção de água nas faixas de 140 a 200 °C e 205 a 255 °C, respectivamente. O maior valor absoluto para a menor temperatura indica que a água bloqueia os sítios ativos do catalisador, reduzindo, portanto, a taxa de desidratação.

ZHANG *et al.* (2011) analisaram a desidratação de metanol a DME sobre catalisador comercial de Al_2O_3 em um reator integral de leito fixo, onde as conversões obtidas foram até aproximadamente 85%. Os experimentos foram realizados com a temperatura na faixa de 240 a 340 °C, velocidade espacial (LHSV) de 0,9 a 2,1 h^{-1} e pressões entre 0,1 e 1,0 MPa. Metanol puro foi bombeado a um evaporador antes de entrar no reator. O catalisador utilizado apresentava uma área específica de 237 m^2/g. Nas condições empregadas, constatou-se que não havia efeitos difusionais intra e extrapartícula.

Um novo modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood foi desenvolvido. Assumiu-se que a reação superficial é a etapa limitante e que ocorre a adsorção dissociativa de metanol na

superfície de Al_2O_3. O modelo foi representado pela Equação 23. Para fins de comparação, ZHANG *et al.* (2011) também estimaram parâmetros a partir do modelo apresentado por MOLLAVALI *et al.* (2008) (Equação 20).

$$(-r_M) = \frac{k_S P_M (1 - P_{DME} P_W / K_{eq} P_M^2)}{(1 + (K_M P_M)^{1/2} + K_W P_W)^2} \tag{23}$$

A Equação 20 admite a reversibilidade da reação e é baseada no modelo de Langmuir-Hinshelwood em que a adsorção ocorre de forma não dissociativa e, por isso, foi escolhida para ser comparada com a Equação 23. Comparando-se os ajustes aos dados experimentais de ambas as equações, a Equação 23 foi superior e foi obtido um valor de 67,21 kJ/mol para a energia de ativação da reação, -60,61 kJ/mol para o calor de adsorção de metanol e -40,31 kJ/mol para o calor de adsorção de água. Além disso, foi verificado que temperatura e vazão têm efeitos significativos sobre a conversão de metanol, enquanto a pressão mostrou ter um pequeno efeito sobre a mesma nas condições utilizadas.

HA *et al.* (2011) investigaram a cinética de desidratação de metanol utilizando duas modificações de ZSM-5 com metais alcalinos distintos, visando a formação de DME a partir de uma mistura de metanol e água. Dois mecanismos intrínsecos foram propostos e, de acordo com os resultados obtidos, duas moléculas de metanol adsorvidas na superfície da ZSM-5 reagem simultaneamente com os sítios ácidos para produzir um intermediário, que reage na etapa limitante (R2) e se rearranja, dividindo-se em intermediários menores, os quais passam para a etapa seguinte, com ou sem produção de água.

Os catalisadores empregados foram Na40, a zeólita modificada com sódio, e K60, modificada com potássio. Antes da reação, estes foram submetidos a um pré-tratamento sob fluxo de nitrogênio e aquecimento. Metanol foi injetado por meio de uma bomba dosadora e a reação foi realizada em um reator de leito fixo a 1,0 MPa. As temperaturas empregadas foram de 220 a 250 °C para Na40 e 245 a 345 °C para K60. Diferentes composições na alimentação, bem como diversas velocidades espaciais, foram utilizadas.

Os novos mecanismos propostos por HA *et al*. (2011) tiveram como objetivo demonstrar a adsorção simultânea de duas moléculas de metanol e a presença do íon metilcarboxônio ($CH_3OH_2^+$), que foi confirmado por espectroscopia na região do infravermelho. Por motivos estatísticos, o mecanismo I (Figura 2.7) foi o mais adequado, tendo R2 como a etapa limitante, e a equação da taxa que descreve a reação sendo dada pela Equação 24. Os valores encontrados neste trabalho são apresentados na Tabela 2.2.

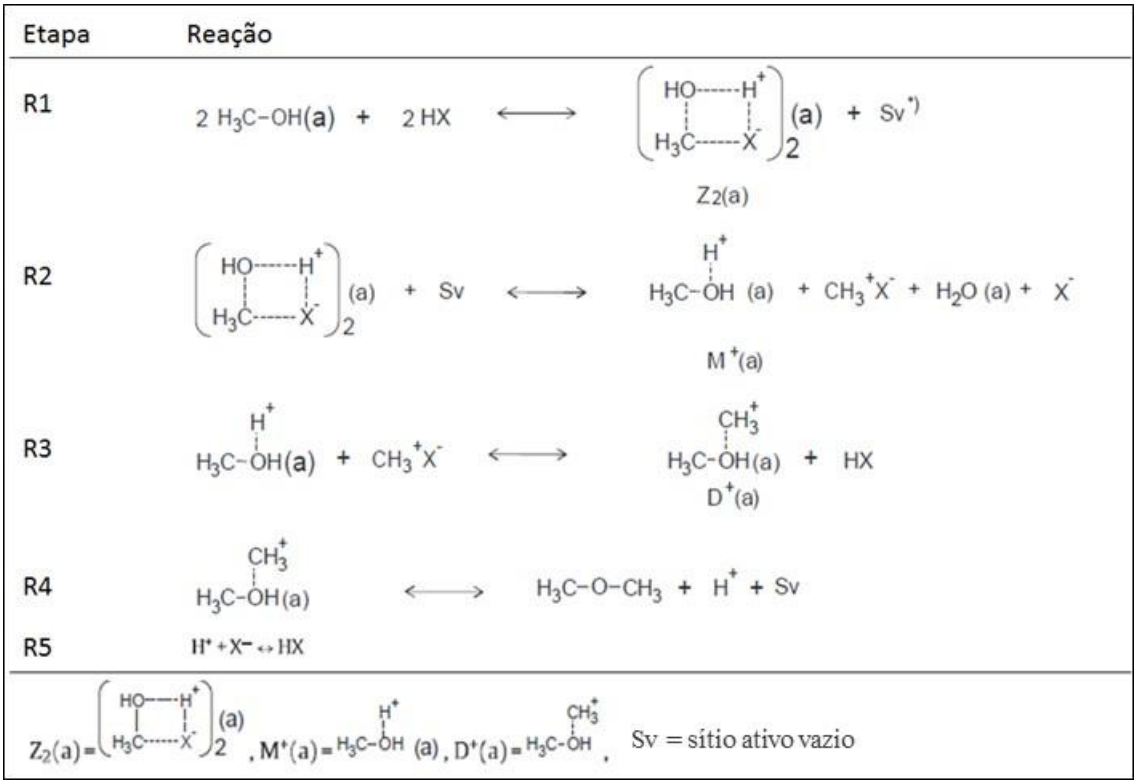

Figura 2.7 Desidratação de MeOH - Mecanismo I (adaptado de HA *et al.*, 2011).

$$(-r_M) = k_S K_M^2 \frac{(P_M^2 - P_{DME} P_W / K_{eq})}{(1 + K_M P_M + K_W P_W)^2} \qquad (24)$$

Tabela 2.2 Parâmetros cinéticos estimados por HA *et al.* (2011).

	E_a (kJ/mol)	Q_M (kJ/mol)	Q_W (kJ/mol)
Na40	55,06	-105,1	-92,00
K60	52,20	-99,39	-100,3

Conforme observado por HOSSEININEJAD *et al*. (2012), dois tipos de modelos cinéticos (Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal) utilizam diferentes etapas limitantes de reação, chegando a diferentes equações de taxa de reação para a desidratação de metanol. No mecanismo sugerido por GATES e JOHANSON (1971), é assumido que duas moléculas de metanol ocupam dois sítios catalíticos adjacentes (Figura 2.8). Por outro lado, no modelo de Eley-Rideal proposto por KIVIRANTA-PAAKKONEN *et al.* (1998), apenas uma molécula de

metanol adsorve no sítio ácido, que reage com uma segunda molécula do seio do líquido (Figura 2.9).

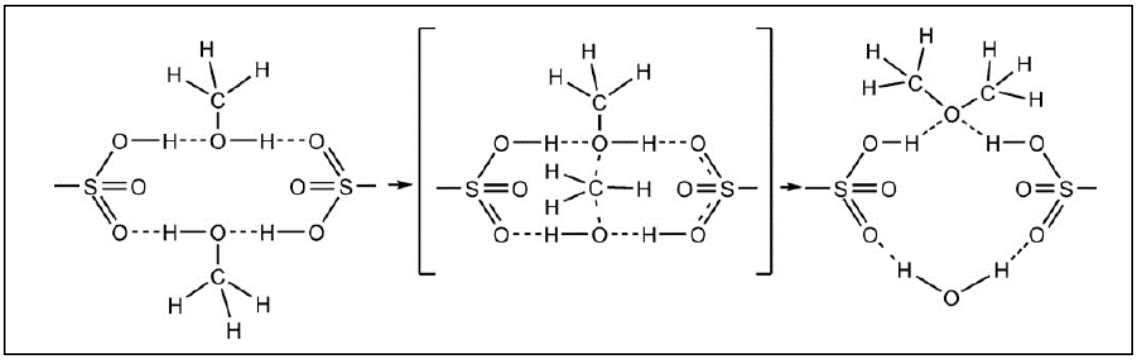

Figura 2.8 Mecanismo para a reação de desidratação de metanol (GATES e JOHANSON, 1969).

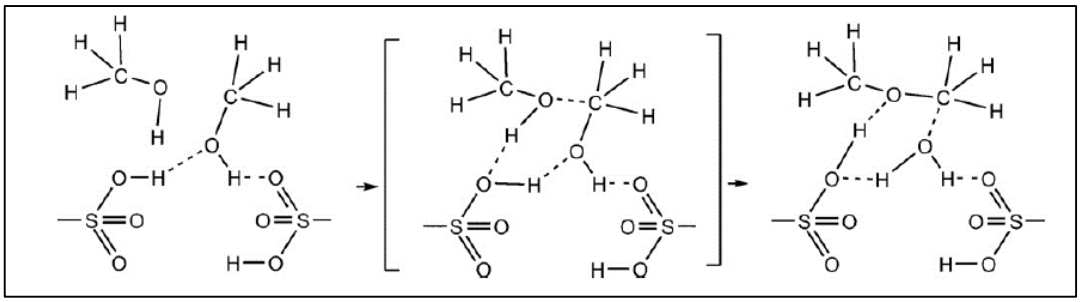

Figura 2.9 Mecanismo para a reação de desidratação de metanol (KIVIRANTA-PAAKKONEN *et al.*, 1998).

Genericamente, os modelos citados anteriormente podem ser representados pela Equação 25.

$$(-r_M) = \frac{k_S K_M^2 C_M^2}{(1 + K_M C_M + (K_W C_W)^n + K_{DME} C_{DME})^m} \qquad (25)$$

O expoente *m* vale 2 para o modelo de Langmuir-Hinshelwood e 1 para o modelo de Eley-Rideal, uma vez que se admitiu adsorção não dissociativa de metanol. O expoente *n* vale 0,5, 1 ou 2 e é escolhido de forma a proporcionar o melhor ajuste aos dados experimentais.

HOSSEININEJAD *et al.* (2012) testaram a atividade de uma série de catalisadores sólidos ácidos comerciais para a desidratação de metanol a DME em fase líquida, por exemplo, γ-Al_2O_3, zeólitas HY, ZSM-5, mordenita e resinas de troca iônica (Amberlyst 15, 35, 36 e 70). As reações foram conduzidas em um reator batelada, em temperaturas de 110 a 135 °C e pressão de 0,9 MPa. Nas condições testadas, γ-Al_2O_3 e as zeólitas não apresentaram atividade significativa, ao contrário do comportamento exibido pelas resinas.

A cinética da desidratação de metanol, baseada na taxa inicial de reação, sobre a resina Amberlyst 35 foi estudada na ausência de limitações difusionais. A fim de determinar a influência da concentração de metanol na taxa de reação, o reator foi carregado com diferentes massas de catalisador (4–12 g de resina com área específica de 50 m^2/g), na faixa de 110 a 130 °C, e 120 g de solução de metanol / THF (solvente) com concentração variando de 5 a 24,6 mol/L. Foi verificado que a concentração de metanol não ocasionou nenhum efeito sobre a taxa de reação, que permaneceu praticamente constante, o que pode ser justificado pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, conforme Equação 26, considerando a reação superficial como a etapa limitante. Uma vez que duas moléculas de metanol ocupam sítios ácidos adjacentes no catalisador, a reação pode ocorrer entre estas duas, sendo a taxa de reação independente da concentração de metanol, na ausência de água na solução inicial. Neste caso, a Equação 25, para os modelos de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal, resulta nas Equações 26 e 27, respectivamente. Ainda, após uma regressão linear, verificou-se que o modelo de Langmuir-Hinshelwood se ajustou melhor aos dados experimentais, além de, em altas concentrações de metanol, ter resultado em um valor de $K_M C_M >> 1$, justificando a forma final da Equação 26. O valor encontrado por estes autores para a energia de ativação foi de 98 kJ/mol.

$$(-r_M) = \frac{k_S K_M^2 C_M^2}{(1 + K_M C_M)^2} => (-r_M) = k_S \tag{26}$$

$$(-r_M) = \frac{k_S K_M^2 C_M^2}{1 + K_M C_M} \tag{27}$$

Com o objetivo de determinar o efeito da concentração inicial de água na taxa de reação, HOSSEININEJAD *et al.* (2012) carregaram o reator com 4 g de catalisador Amberlyst 35 e 120 g de solução água / metanol em concentrações de 1,5–3,5 mol/L. O reator foi pressurizado a 0,9 MPa e aquecido a 130 °C. Seus resultados demonstraram que a concentração inicial de água tem efeito significativo sobre a taxa de reação, onde a molécula de água apresentou um caráter inibitório, competindo com as moléculas de metanol pelos sítios ácidos, havendo uma relação inversa entre a taxa de reação inicial e a concentração de água na mistura reacional (AN *et al.*, 2004; KIVIRANTA-PAAKKONEN *et al.*, 1998). Na presença de água, a equação da taxa de reação (Equação 25) pode ser simplificada à Equação 28, uma vez que $n = 1$ propiciou o melhor ajuste. A partir dos parâmetros calculados para esta equação, chegou-se a um valor de Q igual a 24,6 kJ/mol, onde $Q = Q_M - Q_W$ é a diferença entre os calores de adsorção de metanol e água.

$$(-r_M) = \frac{k_S K_M^2 C_M^2}{(K_M C_M + K_W C_W)^2} \quad (28)$$

SIERRA *et al*. (2013) avaliaram a cinética da desidratação de metanol empregando γ-Al_2O_3, admitindo reação elementar. Em seu estudo, foi considerada a presença de água no meio reacional e sua adsorção, devido à grande capacidade de adsorção do catalisador, através da inserção de um termo na equação da taxa de reação, considerando a inibição parcial dos sítios ativos. Treze modelos cinéticos foram avaliados, dentre eles, um modelo que não considera a inibição desempenhada pela molécula de água na cinética da reação, e outros que admitiram um efeito exponencial ou um efeito hiperbólico da água. De acordo com o teste de Fisher, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o que considerou um efeito exponencial de água, metanol e DME.

O equipamento experimental utilizado foi um reator de leito fixo e os produtos foram analisados em linha por cromatografia gasosa. As condições experimentais empregadas foram: pressão de 0,15 a 4,0 MPa, temperatura de 150 a 450 °C e tempo espacial de 0,005 a 1,0 (g de catalisador) h (g de metanol)$^{-1}$. O efeito atenuante da água no meio reacional foi avaliado utilizando-se diferentes misturas de metanol e água na alimentação do reator (fração molar de água = 0–0,8).

A Tabela 2.3 apresenta os diferentes modelos testados por SIERRA *et al*. (2013). Cabe ressaltar que θ é o termo inserido na equação da taxa de reação para quantificar o efeito atenuante da adsorção dos produtos reacionais (principalmente água). Na Tabela 2.3, os termos *m, n, q* e *x* são parâmetros cinéticos ajustáveis. Portanto, a taxa de reação é dada por:

$$(-r_M) = k_S(P_M^2 - \frac{P_{DME} P_W}{K})\theta \quad (29)$$

onde *K* é a constante de equilíbrio apresentada por AGUAYO *et al*. (2007).

$$K = \exp(-9{,}76 + \frac{3{,}20.10^3}{T} + 1{,}07 lnT - 6{,}57.10^{-4}T + 4{,}90.10^{-8}T^2 + \frac{6{,}05.10^3}{T^2}) \quad (30)$$

Tabela 2.3 Expressões para o termo de atenuação da atividade catalítica (θ) para cada modelo (adaptado de SIERRA *et al*., 2013).

Modelo	θ	Equação
0	1	(31)
	Efeito Exponencial	
1	$e^{-K_W P_W}$	(32)
2	$e^{-K_W P_W^n}$	(33)
3	$e^{-K_W P_W^n} e^{-K_M P_M}$	(34)
4	$e^{-K_W P_W^n} e^{-K_M P_M^m}$	(35)
5	$e^{-K_W P_W^n} e^{-K_M P_M^m} e^{-K_{DME} P_{DME}}$	(36)
6	$e^{-K_W P_W^n} e^{-K_M P_M^m} e^{-K_{DME} P_{DME}^q}$	(37)
	Efeito Hiperbólico	
7	$\frac{1}{1 + K_W P_W^n}$	(38)
8	$\frac{1}{1 + K_W P_W^n + K_M P_M}$	(39)
9	$\frac{1}{1 + K_W P_W^n + K_M P_M^m}$	(40)
10	$\frac{1}{1 + K_W P_W^n + K_M P_M^m + K_{DME} P_{DME}}$	(41)
11	$\frac{1}{1 + K_W P_W^n + K_M P_M^m + K_{DME} P_{DME}^q}$	(42)
12	$\frac{1}{(1 + K_W P_W^n + K_M P_M^m + K_{DME} P_{DME}^q)^x}$	(43)

Dentre todos os modelos testados por SIERRA *et al.* (2013), o melhor ajuste foi obtido para o modelo 6, que considera um termo de atenuação devido à adsorção competitiva de água, metanol e DME, levando à seguinte equação para a taxa de reação:

$$(-r_M) = k_S(P_M^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K})e^{-K_W P_W^n}e^{-K_M P_M^m}e^{-K_{DME}P_{DME}^q} \qquad (44)$$

Para este modelo, os parâmetros cinéticos obtidos a uma temperatura de referência de 300 ºC foram E_a = 263,6 kJ/mol, Q_W = 3,60 kJ/mol e Q_D = 7,20 kJ/mol.

TAVAN *et al.* (2013) realizaram um estudo de desidratação do metanol, visando avaliar modelos cinéticos e comparar o desempenho dos catalisadores ZSM-5 e γ-Al_2O_3, com áreas específicas de 405 e 183 m^2/g, respectivamente, empregando-se metanol puro, sem adição de água na alimentação, em condições industriais. A atividade catalítica das amostras para esta reação foi avaliada em um microrreator de leito fixo, a pressão atmosférica e temperatura entre 150 e 400 °C. Metanol foi alimentado ao vaporizador por uma bomba de HPLC. Em termos de conversão, observou-se que a zeólita foi superior à alumina, devido à sua maior acidez.

Para o catalisador γ-Al_2O_3, foi avaliado o modelo proposto por BERCIC e LEVEC (1992) (Equação 19). Entretanto, foi observado que este modelo não foi válido para temperaturas inferiores a 310 °C, pois as constantes reacionais neste modelo foram desenvolvidas para a faixa de temperatura de 320 a 360 °C e metanol impuro na carga, sendo necessário o desenvolvimento de uma nova equação de taxa para menores temperaturas. Dentre todos os modelos avaliados, o modelo de lei de potências admitindo reação reversível de primeira ordem foi o que apresentou um desvio menor entre os dados calculados e os experimentais, conforme Equação 45.

$$(-r_M) = k_S C_M - k_S{}' C_W \qquad (45)$$

Por sua vez, para a zeólita ZSM-5, para bem descrever os dados, foi necessário o uso de um mecanismo de adsorção. Dois modelos cinéticos propostos por HA *et al.* (2011) e um apresentado por MOLLAVALI *et al.* (2008) também foram empregados e os parâmetros cinéticos foram calculados para temperaturas entre 212 e 252 °C. A Equação 46 apresenta o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais. Neste modelo, a formação do íon carbênio (CH_3X^-) é considerada como a etapa limitante.

$$(-r_M) = k_S K_M \frac{P_M - \frac{P_{DME}P_W}{P_M K_{eq}}}{(1 + K_M P_M + K_W P_W)} \qquad (46)$$

A energia de ativação obtida por TAVAN *et al*. (2013) foi 69,6 kJ/mol e os calores de adsorção de metanol e água foram -108,1 e -89,4 kJ/mol, respectivamente, mostrando-se similares aos valores reportados por LEE *et al*. (1997), 115 ± 5 e 90 ± 10 kJ/mol.

ZHANG *et al*. (2013) avaliaram a desidratação do metanol a DME sobre um catalisador comercial de γ-Al_2O_3 (área específica de 251 m^2/g) em um intervalo de temperatura de 240 a 340 °C e pressões entre 0,1 e 1,0 MPa. Metanol puro foi bombeado até um evaporador e direcionado ao reator, onde os únicos produtos observados foram DME e água. Nos experimentos cinéticos, efeitos de difusão interna e externa foram considerados desprezíveis.

Os efeitos das diferentes condições operacionais na reação foram investigados em um reator integral de leito fixo. Dois modelos de Langmuir-Hinshelwood foram avaliados e o que considerou adsorção dissociativa do metanol, conforme Equação 47, promoveu um ajuste satisfatório aos dados experimentais.

$$(-r_M) = \frac{k_S P_M (1 - \frac{P_{DME} P_W}{K_{eq} P_M^2})}{(1 + (K_M P_M)^{1/2} + K_W P_W)^2} \qquad (47)$$

Foi observado que a conversão de metanol aumentou com o aumento da temperatura, apresentando um ótimo na faixa de 290 a 340 °C. Também foi observado que, na faixa de 240 a 290 °C, a conversão de metanol diminuiu com o aumento de sua concentração na alimentação. Para a energia de ativação, foi obtido um valor de 62,4 kJ/mol e, para os calores de adsorção, foram obtidos os valores de -58,5 e -47,8 kJ/mol para metanol e água, respectivamente.

A Tabela 2.4 apresenta de forma resumida os diversos modelos e condições empregadas em estudos presentes na literatura. Conforme já mencionado, as equações que consideram a reversibilidade da reação devem ser empregadas em condições industriais, nas quais as concentrações de produtos são elevadas e o termo do produto destas concentrações torna-se relevante (ZHANG *et al.*, 2011). Por outro lado, em condições não empregadas comercialmente, as conversões podem ser baixas e a reversibilidade não precisa ser considerada. De acordo com o exposto na Tabela 2.4, todos os modelos apresentados consideraram a reversibilidade da reação.

Observando-se atentamente a Tabela 2.4, nota-se que os modelos estudados apresentam algumas semelhanças básicas, à exceção dos modelos 6 e 7. O modelo 6 considera um termo atenuante de caráter exponencial relativo à adsorção dos compostos e o modelo 7 não admite nenhuma adsorção. Para os demais modelos, a grande diferença reside no fato de os modelos 2, 3 e 8 serem do tipo Eley-Rideal, que assume a adsorção de apenas uma molécula de metanol,

enquanto a outra permanece no seio do fluido. Nota-se ainda que a única diferença entre os modelos 2 e 8 é a presença explícita da constante de equilíbrio de adsorção de metanol no numerador. Por outro lado, os modelos 1, 4 e 5 são do tipo Langmuir-Hinshelwood, uma vez que se admite que a reação ocorre a partir de duas moléculas de metanol adsorvidas em sítios adjacentes, de forma dissociativa ou não dissociativa. Os modelos 1 e 4 consideram adsorção dissociativa da molécula de metanol, enquanto os modelos 2, 3, 5 e 8 consideram sua adsorção não dissociativa. Além disso, observando-se o denominador das equações de taxa, observa-se que somente o modelo 3 não considera adsorção competitiva entre metanol e água, sendo relevante para este modelo apenas a adsorção da molécula de água. Em todos os modelos, admitiu-se que a etapa limitante é a reação superficial. Apesar das diversas formas de modelos apresentados provenientes de diferentes considerações, a forma final de cada um foi determinada em função do melhor ajuste aos dados experimentais e significado físico dos parâmetros cinéticos obtidos.

Tabela 2.4 Modelos cinéticos estudados para a desidratação de metanol a DME.

	Equação da taxa de reação ($-r_M$)	Catalisador	P (MPa) T (°C)	Referência
1	$\frac{k_S K_M^2 (C_{M-} C_W C_{DME}/K_{eq})}{(1+2(K_M C_M)^{1/2}+K_W C_W)^4}$	γ-Al_2O_3	P = 0,146 T = 290-360	BERCIC e LEVEC (1992)
2	$\frac{k_S P_M (1-P_{DME}P_W/(K_{eq}P_M^2))}{1+K_M P_M + P_W/K_W}$	γ-Al_2O_3	P = 0,1-1,6 T = 270-370	MOLLAVALI *et al*. (2008)
3	$k_S \frac{K_M (C_M^2 - \frac{C_{DME}C_W}{K_{eq}})}{(1+K_W C_W)}$	γ-Al_2O_3	P = 0,1 T = 140-255	PTASZEK e GRZEISIK (2010)
4	$\frac{k_S P_M (1-P_{DME}P_W/K_{eq}P_M^2)}{(1+(K_M P_M)^{1/2}+K_W P_W)^2}$	Al_2O_3	P = 0,1-1,0 T = 240-340	ZHANG *et al.* (2011)
5	$k_S K_M^2 \frac{(P_M^2 - P_{DME}P_W/K_{eq})}{(1+K_M P_M + K_W P_W)^2}$	ZSM-5	P =1,0 T = 245-345	HA *et al.* (2011)
6	$k_S (P_M^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}}) e^{-K_W P_W^n} e^{-K_M P_M^m} e^{-K_{DME} P_{DME}^q}$	γ-Al_2O_3	P = 0,15-4,0 T = 150-450	SIERRA *et al.* (2013)
7	$k_S C_M - k_S' C_W$	γ-Al_2O_3	P = 0,1 T = 150-400	TAVAN *et al.* (2013)
8	$\frac{k_S K_M P_M (1-P_{DME}P_W/(K_{eq}P_M^2))}{(1+K_M P_M + K_W P_W)}$	ZSM-5	P = 0,1 T = 150-400	TAVAN *et al.* (2013)

3 METODOLOGIA

3.1 Dados experimentais empregados

Os dados experimentais utilizados para a estimação de parâmetros (Apêndice A) foram retirados de trabalhos publicados (BARBOSA, 2005; HA *et al*., 2011), com o objetivo de determinar a energia de ativação aparente e os calores de adsorção e comparar os valores obtidos a partir de diferentes modelos. Conforme observado na Tabela 3.1, é importante ressaltar que o conjunto de dados fornecidos por BARBOSA (2005) e HA *et al.* (2011) proporciona um estudo amplo acerca da desidratação de metanol a DME, uma vez que esses autores empregaram, além de catalisadores com propriedades ácidas bastante distintas, diferentes condições de temperatura, pressão, composição de alimentação do reator e faixa de conversões alcançadas. Nota-se a grande diferença entre as conversões alcançadas em cada trabalho; enquanto HA *et al.* (2011) limitaram-se a conversões mais baixas, BARBOSA (2005) conduziu seus experimentos até altas conversões.

Tabela 3.1 Condições experimentais empregadas por BARBOSA (2005) e HA *et al.* (2011).

Catalisador	Alimentação	Pressão (bar)	Temperatura (°C)	Conversão máxima (%)
γ-Al_2O_3 BARBOSA (2005)	metanol e nitrogênio	1,01	160–280	75
ZSM-5 BARBOSA (2005)			110–190	85
Na40 HA *et al*. (2011)	metanol, nitrogênio e água	10	220–250	29
K60 HA *et al*. (2011)			245–345	23

O conjunto de dados fornecidos por BARBOSA (2005) para a ZSM-5 é formado por 33 pontos, obtidos em quatro corridas experimentais. No entanto, para a γ-Al_2O_3, o conjunto é formado por 26 pontos, obtidos em cinco corridas experimentais. Por sua vez, os dados experimentais fornecidos por HA *et al*. (2011) formam dois conjuntos, um empregando a zeólita ZSM-5 modificada com potássio (K60), com 17 pontos experimentais (representando médias

de 17 grupos de réplicas), e outro empregando a zeólita ZSM-5 modificada com sódio (Na40), também com 17 pontos (sem réplicas).

A descrição do procedimento experimental utilizado pelos autores é apresentada a seguir.

3.1.1 Descrição das unidades

No trabalho de BARBOSA (2005), as reações de desidratação de metanol foram realizadas em um reator tubular de vidro em forma de U, com leito fixo de catalisador e na presença de um termopar do tipo K. O reator era mantido dentro de um forno de alumínio revestido de porcelana, em que o controle da temperatura era feito por um programador digital. A unidade de reação era constituída ainda por um saturador, responsável pela evaporação do reagente e introdução do mesmo no reator. O saturador possuía três entradas, uma para o gás carreador (N_2, com vazão fixa de 30 mL/min), outra para o metanol e uma terceira entrada para um termopar. O saturador estava acoplado a um banho termostático com controle digital de temperatura a 22,0 ± 0,1°C, que permitiu uma pressão parcial de metanol de 0,141 atm. A unidade possuía também um cromatógrafo a gás (HP 6890 Plus) acoplado em linha, que era utilizado para análise dos produtos de reação. A linha de gás, que conduzia os produtos ao cromatógrafo, permanecia aquecida a 100 °C, com o objetivo de manter os produtos em fase gasosa, evitando condensação. O cromatógrafo era composto por uma coluna capilar HP1 (comprimento de 60 m, diâmetro interno de 0,32 mm) e detector de ionização de chama a 200 °C.

No trabalho de HA *et al*. (2011), a unidade era formada por um reator tubular de aço inoxidável com leito fixo, diâmetro interno de 8 mm e comprimento de 30 cm, no qual a mistura reacional era introduzida via bomba dosadora. Os produtos de reação eram analisados por um cromatógrafo a gás acoplado em linha ao reator, equipado com um detector de condutividade térmica e um de ionização de chama.

3.1.2 Catalisadores

Os catalisadores comerciais empregados por BARBOSA (2005) foram ZSM-5 e γ-Al_2O_3. As áreas específicas BET da zeólita e da alumina equivaliam a 345 e 220 m^2/g, respectivamente. A zeólita tinha relação SAR (SiO_2/Al_2O_3) igual a 23,6. A densidade de sítios ácidos, medida pela técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD de NH_3), foi de 6,84 e 0,90 mmol/g para ZSM-5 e γ-Al_2O_3, respectivamente.

HA *et al.* (2001) empregaram a zeólita ZSM-5 modificada com sódio e potássio, Na40 e K60, em que 40 representa a razão molar 100×Na/Al e 60 representa a razão molar 100×K/Al.

A relação SAR para ambos os catalisadores era igual a 80. A densidade de sítios ácidos, também medida pela técnica de TPD de NH_3, foi de 0,756 mmol/g para o catalisador Na40 (VISHWANATHAN *et al.*, 2004).

3.1.3 Procedimento experimental

No trabalho de BARBOSA (2005), cerca de 0,05 g de catalisador foram empregados nos testes catalíticos, de modo a formar um leito com a menor altura possível, possibilitando sua isotermicidade e minimizando os efeitos difusivos. Os catalisadores, previamente calcinados, passaram por uma etapa de secagem *in situ* utilizando nitrogênio e, após esta, foi realizada a injeção da corrente de alimentação, constituída de metanol e nitrogênio, com uma vazão de 30 mL/min. A pressão total do sistema foi mantida em 1 atm, a pressão parcial de metanol na entrada era de 0,141 atm e a faixa de temperatura empregada foi de 110 a 190 °C para a zeólita e 160 a 280 °C para a alumina. Desta maneira, em todos os experimentos se empregou a mesma composição na alimentação, avaliando-se apenas o efeito da temperatura.

As áreas dos cromatogramas obtidos nos experimentos de BARBOSA (2005) foram convertidas em pressões parciais através do fator de sensibilidade relativa de DIETZ (1967). Este é um fator de correção, função da resposta da substância ao dispositivo de detecção. O fator fornecido para metanol é igual a 0,23, no entanto, o fator para o DME não foi fornecido por DIETZ (1967), mas foi calculado a partir de uma mistura padrão de metanol e DME, utilizando-se o fator de metanol como referência. Assim, o valor calculado para o DME foi de 0,275.

A conversão de metanol foi determinada a partir da razão entre a taxa de consumo de metanol e sua vazão molar na entrada (Equação 48). Esta razão pode ser calculada a partir da área cromatográfica e do fator de sensibilidade relativa (Equação 49). Por sua vez, a pressão parcial de metanol ao final da reação, bem como a pressão parcial dos produtos formados, é obtida através de uma relação direta com a conversão (Equações 50 e 51). Devido à estequiometria da reação e uma vez que a carga do reator era formada apenas por metanol e inerte, a pressão parcial de água era igual à pressão parcial de DME (Equação 51).

$$X = \frac{\dot{n}_M^R}{\dot{n}_M^E} = \frac{2\,\dot{n}_{DME}^S}{\dot{n}_M^S + 2\,\dot{n}_{DME}^S} = \frac{2\,w_{DME}^S/M_{DME}^*}{w_M^S/M_M^* + 2\,w_{DME}^S/M_{DME}^*} \tag{48}$$

$$X = \frac{2\,A_{DME}/(F_{DME}M_{DME}^*)}{A_M/(F_M M_M^*) + 2\,A_{DME}/(F_{DME}M_{DME}^*)} \tag{49}$$

$$P_M = P_M^E(1 - X) \tag{50}$$

$$P_{DME} = P_W = P_M^E \frac{X}{2} \tag{51}$$

onde:

Variáveis	Índices
X: conversão	R: reagido
$\dot{n}$*:* vazão molar	E: entrada
w: vazão mássica	S: saída
M:* massa molar	M: metanol
A: área cromatográfica	DME: dimetil éter
F: fator de sensibilidade relativa	N: nitrogênio
P: pressão	W: água

No trabalho de HA *et al.* (2011), os catalisadores foram calcinados e submetidos a uma secagem sob fluxo de nitrogênio. Nos experimentos com Na40, foi utilizado 0,1 g do catalisador, a variação da concentração de água na alimentação foi de 0 a 95,7 % m/m, a velocidade espacial de metanol variou de 170 a 508 h^{-1} e a faixa de temperatura empregada foi de 220 a 250 °C. Para o catalisador K60, utilizaram-se 0,06 g de catalisador, com variação da concentração de água na alimentação de 0 a 26,8 % m/m, velocidade espacial de metanol variando de 20 a 130 h^{-1} e faixa de temperatura de 245 a 345 °C. Em todos os experimentos, o leito catalítico operava de forma isotérmica e a pressão total foi mantida em 10 bar, utilizando-se N_2 como gás de arraste. Em relação a possíveis limitações difusionais, HA *et al.* (2011) investigaram o efeito da resistência à transferência de massa interna baseando-se no critério de Weisz-Prater e o efeito da resistência à transferência de massa externa analisando o número de Biot. Através destes critérios de avaliação, HA *et al*. (2011) concluíram que os efeitos de difusão interna e externa poderiam ser considerados desprezíveis.

O conjunto dos dados experimentais fornecidos por HA *et al.* (2011) era formado pelas condições de temperatura, vazão e composição mássica da alimentação, velocidade espacial de metanol e conversão. As pressões parciais de metanol e água na entrada foram determinadas conforme a Equação 52, onde *i* indica metanol ou água. As pressões parciais de metanol e DME na saída do reator foram obtidas de acordo com as Equações 50 e 51, respectivamente. No

entanto, uma vez que, em alguns experimentos, havia alimentação de água, sua pressão parcial na saída do reator foi calculada a partir da Equação 53.

$$P_i^E = w_i/M_i^* \frac{P}{w_M/M_M^* + w_W/M_W^* + w_N/M_N^*} \tag{52}$$

$$P_W = P_M^E \left(\frac{P_W^E}{P_M^E} + \frac{X}{2} \right) \tag{53}$$

3.2 Modelagem cinética

No estudo cinético de uma reação, as limitações devidas à transferência de massa intra e extrapartícula são indesejáveis e devem ser diminuídas ou eliminadas, conforme verificado nos procedimentos experimentais descritos anteriormente. Na determinação de parâmetros cinéticos, evitam-se problemas de difusão, operando-se sob condições cinéticas, de forma que a taxa global do processo é determinada pela velocidade da reação química na superfície do catalisador, sendo, portanto, a etapa limitante do processo (SCHMAL, 2009).

Para o presente estudo, inicialmente foi empregado o modelo de lei de potências para descrever o comportamento da reação. Em seguida, procedeu-se à avaliação de modelos mais complexos, do tipo Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal. No processo de estimação de parâmetros, uma vez que a reação foi conduzida em fase vapor, ao invés de concentrações, foram utilizadas as pressões parciais de cada espécie, considerando-se a idealidade dos gases.

A seguir, é apresentada a reação e os balanços molares dos componentes presentes na mesma:

$$2\ CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$$

$$(-r_1') = -\frac{dC_M}{d\tau'} \tag{54}$$

$$r_2{}' = \frac{dC_{DME}}{d\tau'} = \frac{dC_W}{d\tau'} = \frac{(-r_1{}')}{2} \tag{55}$$

$$(-r_1) = -\frac{1}{\rho}\frac{dC_M}{d\tau} = -\frac{1}{PM^*}\frac{dP_M}{d\tau} \tag{56}$$

$$\rho = \frac{PM^*}{RT} \tag{57}$$

sendo

$$C_M = \frac{P_M}{RT} \tag{58}$$

onde:

$(-r_1{}')$ é a taxa de desaparecimento de metanol em base volumétrica;

C_i é a concentração molar da espécie *i* (*i* = M, DME, W);

τ' é o tempo espacial em base volumétrica;

$r_2{}'$ é a taxa de formação de DME e água em base volumétrica;

$(-r_1)$ é a taxa de desaparecimento de metanol em base mássica;

ρ é a massa específica média da fase vapor;

P é a pressão total do sistema;

M^*é a massa molar média da fase vapor;

P_M é a pressão parcial de metanol;

τ é o tempo espacial em base mássica;

T é a temperatura;

R é a constante universal dos gases ideais.

3.2.1 Modelo de lei de potências

De acordo com este modelo, a taxa de uma reação reversível pode ser descrita pela diferença entre o produto das pressões parciais das espécies reagentes e o produto das pressões parciais das espécies produtos, cada uma delas elevada a uma potência. Para o caso da desidratação de metanol a DME, tem-se:

$$(-r_M) = k_S {P_M}^{n1} - k_S' {P_{DME}}^{n2} {P_W}^{n3} \tag{59}$$

Nesta equação:

$(-r_M)$ é a taxa de desaparecimento de metanol;

k_S é a velocidade específica da reação direta;

k_S' é a velocidade específica da reação reversa.

Considerando a reação elementar e reescrevendo a Equação 59 em função da constante de equilíbrio de reação, a Equação 60 é obtida.

$$(-r_M) = k_S({P_M}^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}}) \quad (60)$$

onde

$$K_{eq} = \frac{k_S}{k'_S} \quad (61)$$

Foram testadas diferentes variações deste modelo, ora considerando reação reversível elementar (Equação 60), ora considerando reação irreversível elementar, além de reação reversível com os parâmetros *n*1, *n*2 e *n*3 indeterminados (Equação 59), ou seja, a serem estimados.

3.2.2 Modelos de Langmuir-Hinshelwood

Com o objetivo de descrever a adsorção dos compostos nos sítios catalíticos durante a reação, expressões de taxa de reação baseadas no modelo de Langmuir-Hinshelwood são utilizadas. Neste mecanismo, sugere-se que a reação ocorre entre duas espécies adsorvidas na superfície de um catalisador. É possível distinguir os modelos do tipo Langmuir-Hinshelwood de acordo com as considerações feitas a respeito do sítio catalítico de adsorção. Os modelos apresentados a seguir consideram a adsorção dos compostos em um único tipo de sítio, sendo a adsorção de metanol dissociativa ou não. Vale ressaltar que, devido à fraca adsorção do DME quando comparada à do metanol e à da água (AN *et al.*, 2004; HOSSEININEJAD *et al.*, 2012), nos modelos a seguir, não foi considerada a adsorção do produto DME.

No caso da reação de desidratação, cabe destacar algumas considerações prévias para os modelos avaliados, bem como explicitar o significado de cada um dos termos das equações que seguirão:

- A etapa de adsorção de metanol, bem como a etapa de dessorção da água, ocorre em equilíbrio;
- A reação superficial é reversível e a etapa lenta, ou seja, aquela que controla o processo.

Nas expressões:

- ✓ S é um sítio catalítico ativo livre;
- ✓ M indica o reagente metanol livre na fase vapor;
- ✓ $m \cdot S$ representa o metanol adsorvido no sítio catalítico (dissociado ou não);
- ✓ DME indica o produto DME livre na fase vapor;
- ✓ W indica o produto água livre na fase vapor;
- ✓ $W \cdot S$ representa a água adsorvida no sítio catalítico;

- ✓ δ é o coeficiente estequiométrico do sítio ativo que adsorve o metanol. Este parâmetro pode assumir valores distintos de acordo com o modelo avaliado, conforme será visto;
- ✓ $(-r_M)_{ads}$ é a taxa de adsorção do metanol;
- ✓ $(-r_W)_{des}$ é a taxa de dessorção de água;
- ✓ k_M e k_W são, respectivamente, as constantes de taxa de adsorção do metanol e da água no sítio catalítico;
- ✓ $k_M^{'}$ e $k_W^{'}$ são, respectivamente, as constantes de taxa de dessorção do metanol e da água do sítio catalítico;
- ✓ k_S e $k_s^{'}$ são as constantes de taxa da reação superficial nos sentidos direto e reverso;
- ✓ K_M e K_W são, respectivamente, as constantes de equilíbrio de adsorção do metanol e da água;
- ✓ K_S é a constante de equilíbrio da reação superficial;
- ✓ K_{eq} é a constante de equilíbrio termodinâmico da reação;
- ✓ P_M, P_{DME} e P_W representam, respectivamente, as pressões parciais de metanol, DME e água livres na fase vapor;
- ✓ $C_{m\cdot S}$ e $C_{W\cdot S}$ representam, respectivamente, as concentrações de metanol e água adsorvidos nos sítios catalíticos;
- ✓ C_S e C_t são as respectivas concentrações de sítios livres e sítios totais presentes no catalisador.

Uma vez definidas as premissas e os termos inerentes às equações, pode-se descrever a desidratação de metanol por meio das seguintes etapas, acompanhadas de suas respectivas expressões de taxa:

Adsorção de metanol

$$M + \delta\, S \leftrightarrow \delta\, m \cdot S$$

$$(-r_M)_{ads} = k_M P_M C_S^{\delta} - k_M^{'} C_{m\cdot S}^{\delta} \tag{62}$$

Reação superficial

$$\delta\, m \cdot S + \delta\, m \cdot S \leftrightarrow DME + W \cdot S + (2\delta - 1)S$$

$$(-r_M) = k_S {C_{m\cdot S}}^{2\delta} - k_S{}' P_{DME} C_{W\cdot S} C_S^{(2\delta-1)} \tag{63}$$

Dessorção de água

$$W \cdot S \leftrightarrow W + S$$

$$(-r_W)_{des} = k_W^{'} C_{W\cdot S} - k_W P_W C_S \tag{64}$$

Conforme já mencionado, assume-se que as etapas de adsorção e dessorção de cada substância estão em equilíbrio, de modo que as taxas líquidas destas etapas são nulas:

$$(-r_M)_{ads} = 0 \tag{65}$$

$$(-r_W)_{des} = 0 \tag{66}$$

Portanto, pode-se escrever:

$$k_M P_M {C_S}^{\delta} = k_M^{'} {C_{m \cdot S}}^{\delta} \tag{67}$$

$$C_{m \cdot S} = C_S \sqrt[\delta]{\frac{k_M}{k_M^{'}} P_M} \tag{68}$$

$$C_{m \cdot S} = C_S \sqrt[\delta]{K_M P_M} \tag{69}$$

$$k_W^{'} C_{W \cdot S} = k_W P_W C_S \tag{70}$$

$$C_{W \cdot S} = \frac{k_W}{k_W^{'}} P_W C_S \tag{71}$$

$$C_{W \cdot S} = K_W P_W C_S \tag{72}$$

Um balanço dos sítios ativos totais presentes no catalisador fornece:

$$C_t = C_{m \cdot S} + C_{W \cdot S} + C_S \tag{73}$$

Substituindo as equações anteriores, relativas ao equilíbrio, neste balanço:

$$C_t = C_S \sqrt[\delta]{K_M P_M} + K_W P_W C_S + C_S \tag{74}$$

$$C_S = \frac{C_t}{1 + \sqrt[\delta]{K_M P_M} + K_W P_W} \tag{75}$$

Logo:

$$C_{m \cdot S} = \frac{C_t \sqrt[\delta]{K_M P_M}}{1 + \sqrt[\delta]{K_M P_M} + K_W P_W} \tag{76}$$

$$C_{W \cdot S} = \frac{C_t K_W P_W}{1 + \sqrt[\delta]{K_M P_M} + K_W P_W} \tag{77}$$

Substituindo na expressão para a taxa de reação superficial, obtém-se a seguinte equação geral para a taxa de reação em relação ao metanol:

$$(-r_M) = \frac{k_S {C_t}^{2\delta} (K_M P_M)^2}{\left(1 + \sqrt[\delta]{K_M P_M} + K_W P_W\right)^{2\delta}} - \frac{k_S{}' P_{DME} {C_t}^{2\delta} K_W P_W}{\left(1 + \sqrt[\delta]{K_M P_M} + K_W P_W\right)^{2\delta}} \qquad (78)$$

Incorporando-se o termo da constante de equilíbrio de reação (K_{eq}) e relacionando-o à constante de equilíbrio de adsorção de metanol, tem-se:

$$(-r_M) = \frac{k_S {C_t}^{2\delta} K_M^2 \left(P_M^2 - \frac{P_W P_{DME}}{K_{eq}}\right)}{\left(1 + \sqrt[\delta]{K_M P_M} + K_W P_W\right)^{2\delta}} \qquad (79)$$

onde

$$K_S = \frac{k_S}{k_S^{'}} = \left(\frac{P_{DME} C_{W \cdot S} C_S^{(2\delta - 1)}}{C_{m \cdot S}^{2\delta}}\right)_{eq} = \frac{K_W K_{eq}}{K_M^2} \qquad (80)$$

$$K_{eq} = \left(\frac{P_W P_{DME}}{P_M^2}\right)_{eq} \qquad (81)$$

<u>Mecanismo não dissociativo</u>

No caso de um modelo não dissociativo, $\delta = 1$, de modo que a expressão da taxa de reação pode ser reescrita como:

$$(-r_M) = \frac{k_S K_M^2 \left(P_M^2 - \frac{P_W P_{DME}}{K_{eq}}\right)}{(1 + K_M P_M + K_W P_W)^2} \qquad (82)$$

onde o termo C_t^2 foi incorporado ao fator pré-exponencial da constante de taxa de reação superficial (k_S^0). Uma vez que o produto $k_S K_M^2$ somente envolve constantes, é possível substituí-lo por um único parâmetro, denominado K_{global}, de modo a se obter a seguinte expressão para o modelo não dissociativo:

$$(-r_M) = \frac{K_{global} \left(P_M^2 - \frac{P_W P_{DME}}{K_{eq}}\right)}{(1 + K_M P_M + K_W P_W)^2} \qquad (83)$$

Nota-se que a Equação 82 é a mesma equação para taxa de reação apresentada por HA *et al.* (2011).

Mecanismo dissociativo

Neste caso, $\delta = 2$ e, procedendo de maneira análoga a partir da expressão geral obtida anteriormente, tem-se a seguinte equação para descrever a taxa de reação de metanol em um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood dissociativo:

$$(-r_M) = \frac{k_S K_M^2 \left(P_M^2 - \frac{P_W P_{DME}}{K_{eq}}\right)}{\left(1 + \sqrt{K_M P_M} + K_W P_W\right)^4} \tag{84}$$

onde o termo C_t^4 foi incorporado ao fator pré-exponencial da constante de taxa de reação superficial (k_S^0). Novamente, agrupando-se o produto das constantes em um único parâmetro K_{global} a fim de facilitar o procedimento numérico, chega-se a:

$$(-r_M) = \frac{K_{global} \left(P_M^2 - \frac{P_W P_{DME}}{K_{eq}}\right)}{\left(1 + \sqrt{K_M P_M} + K_W P_W\right)^4} \tag{85}$$

Nota-se que a Equação 84 é semelhante à equação para taxa de reação apresentada por BERCIC E LEVEC (1992), a menos de um fator 2 junto ao termo $\sqrt{K_M P_M}$.

3.2.3 Modelo de Eley-Rideal

O modelo de Eley-Rideal é similar ao de Langmuir-Hinshelwood, porém assume que somente um dos reagentes é adsorvido no sítio ativo, enquanto o outro permanece em fase gasosa. O modelo apresentado a seguir considera a adsorção dos compostos em um único tipo de sítio, com adsorção não dissociativa de metanol. Também neste caso, não foi considerada a adsorção de DME.

Para o modelo de Eley-Rideal, foram adotadas as mesmas considerações feitas para o de Langmuir-Hinshelwood no que se refere às etapas de adsorção do metanol, dessorção da água e reação superficial. Novamente, definidas as premissas, pode-se descrever a desidratação de metanol por meio das seguintes etapas, acompanhadas de suas respectivas expressões de taxa:

Adsorção de uma molécula de metanol

$$M + S \leftrightarrow m \cdot S$$

$$(-r_M)_{ads} = k_M P_M C_S - k_M^{'} C_{m \cdot S} \tag{86}$$

Reação superficial

$$m \cdot S + M \leftrightarrow DME + W \cdot S$$

$$(-r_M) = k_S C_{m \cdot S} P_M - k_S{}' P_{DME} C_{W \cdot S} \tag{87}$$

Dessorção de água

$$W \cdot S \leftrightarrow W + S$$

$$(-r_W)_{des} = k_W^{'} C_{W \cdot S} - k_W P_W C_S \tag{88}$$

Conforme já mencionado, assume-se que as etapas de adsorção e dessorção de cada substância estão em equilíbrio, de modo que as taxas líquidas destas etapas são nulas:

$$(-r_M)_{ads} = 0 \tag{89}$$

$$(-r_W)_{des} = 0 \tag{90}$$

Portanto, pode-se escrever:

$$k_M P_M C_S \quad = k_M^{'} C_{m \cdot S} \tag{91}$$

$$C_{m \cdot S} = \frac{k_M}{k_M^{'}} P_M C_S \tag{92}$$

$$C_{m \cdot S} = K_M P_M C_S \tag{93}$$

$$k_W^{'} C_{W \cdot S} = k_W P_W C_S \tag{94}$$

$$C_{W \cdot S} = \frac{k_W}{k_W^{'}} P_W C_S \tag{95}$$

$$C_{W \cdot S} = K_W P_W C_S \tag{96}$$

Um balanço dos sítios ativos totais presentes no catalisador fornece:

$$C_t = C_{m \cdot S} + C_{W \cdot S} + C_S \tag{97}$$

Substituindo as equações anteriores, relativas ao equilíbrio, neste balanço:

$$C_t = K_M P_M C_S + K_W P_W C_S + C_S \tag{98}$$

$$C_S = \frac{C_t}{1 + K_M P_M + K_W P_W} \tag{99}$$

Logo:

$$C_{m\cdot S} = \frac{C_t K_M P_M}{1 + K_M P_M + K_W P_W} \tag{100}$$

$$C_{W\cdot S} = \frac{C_t K_W P_W}{1 + K_M P_M + K_W P_W} \tag{101}$$

Substituindo na expressão para a taxa de reação superficial, obtém-se a seguinte equação para a taxa de reação em relação ao metanol:

$$(-r_M) = \frac{k_S C_t K_M P_M^2}{1 + K_M P_M + K_W P_W} - \frac{k_S{}' P_{DME} C_t K_W P_W}{1 + K_M P_M + K_W P_W} \tag{102}$$

Incorporando-se o termo da constante de equilíbrio de reação (K_{eq}) e relacionando-o à constante de equilíbrio de adsorção de metanol, tem-se:

$$(-r_M) = \frac{k_S K_M \left(P_M^2 - \frac{P_W P_{DME}}{K_{eq}}\right)}{1 + K_M P_M + K_W P_W} \tag{103}$$

$$K_S = \frac{k_S}{k_S'} = \left(\frac{P_{DME} C_{W\cdot S}}{C_{m\cdot S} P_M}\right)_{eq} = \frac{K_W K_{eq}}{K_M} \tag{104}$$

onde

$$K_{eq} = \left(\frac{P_W P_{DME}}{P_M^2}\right)_{eq} \tag{105}$$

onde o termo C_t foi incorporado ao fator pré-exponencial da constante de taxa da reação superficial (k_S^0). Uma vez que o produto $k_S K_M$ somente envolve constantes, é possível substituí-lo por um único parâmetro K_{global}, de modo a se obter a seguinte expressão para o modelo:

$$(-r_M) = \frac{K_{global} \left(P_M^2 - \frac{P_W P_{DME}}{K_{eq}}\right)}{1 + K_M P_M + K_W P_W} \tag{106}$$

Nota-se que a Equação 103 é similar à equação para taxa de reação apresentada por PTASZEK e GRZESIK (2010), exceto quanto ao termo de adsorção de metanol no denominador, que foi desprezado pelos autores.

Com o intuito de se obter uma melhor descrição do comportamento reacional, variações dos modelos demonstrados anteriormente foram testadas, a exemplo dos modelos citados na literatura, conforme a Tabela 2.4. A escolha dessas variações foi realizada com base nos catalisadores empregados na própria literatura. Outras simplificações dos modelos foram avaliadas (Tabela 3.2); a saber, modelos que consideram a irreversibilidade da reação ou a adsorção de apenas um dos compostos.

Tabela 3.2 Modelos testados para cada catalisador.

Modelo Testado	K_{global}	Catalisador
$(-r_M) = k_S({P_M}^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}})$	-	Na40, K60, ZSM-5, γ-Al_2O_3
$(-r_M) = k_S{P_M}^2$	-	Na40, K60, ZSM-5, γ-Al_2O_3
$(-r_M) = k_S{P_M}^{n1} - k_S'{P_{DME}}^{n2}{P_W}^{n3}$	-	Na40, K60, ZSM-5, γ-Al_2O_3
$(-r_M) = K_{global}\frac{\left(P_M^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}}\right)}{(1 + K_M P_M + K_W P_W)^2}$	$k_S K_M^2$	Na40, K60, ZSM-5
$(-r_M) = K_{global}\frac{P_M - \frac{P_{DME}P_W}{P_M K_{eq}}}{(1 + K_M P_M + K_W P_W)}$	$k_S K_M$	ZSM-5
$(-r_M) = \frac{K_{global}\left(P_M^2 - \frac{P_W P_{DME}}{K_{eq}}\right)}{\left(1 + 2\sqrt{K_M P_M} + K_W P_W\right)^4}$	$k_S K_M^2$	ZSM-5, γ-Al_2O_3
$k_S(P_M^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}})e^{-K_W P_W^n}e^{-K_M P_M^m}e^{-K_{DME}P_{DME}^q}$	-	ZSM-5
$(-r_M) = \frac{k_S P_M\left(1 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}P_M^2}\right)}{1 + K_M P_M + P_W/K_W}$	-	γ-Al_2O_3

Tabela 3.2 Modelos testados para cada catalisador (continuação).

Modelo Testado	K_{global}	Catalisador
$(-r_M) = \frac{K_{global}\left(P_M^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K(T)}\right)}{(1 + K_W P_W)}$	$k_S K_M$	γ-Al_2O_3
$(-r_M) = \frac{k_S P_M \left(1 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}P_M^2}\right)}{\left(1 + \sqrt{K_M P_M} + K_W P_W\right)^2}$	-	γ-Al_2O_3

3.3 Estimação de parâmetros

Com o objetivo de reduzir a correlação paramétrica, utilizou-se uma reparametrização da equação da taxa de reação irreversível para o modelo de lei de potências (Equação 107). As Equações 108 e 109 indicam essa reparametrização, conforme proposto por SCHWAAB e PINTO (2008). A temperatura de referência foi a temperatura média dos experimentos e a pressão parcial de referência para o metanol foi a pressão média do conjunto de dados.

$$(-r_M) = k_S {P_M}^{n1} \tag{107}$$

$$(-r_M) = exp\left(A_{ref} - \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right) + n_1 ln\left(\frac{P_M}{P_{M,ref}}\right)\right) \tag{108}$$

$$A_{ref} = \ln(k_S^0) - \frac{E_a}{RT_{ref}} + n_1 \ln(P_{M,ref}) \tag{109}$$

onde:

$P_{M,ref}$ é a pressão parcial de referência para metanol (bar);

E_a é a energia de ativação aparente da reação (J/mol);

R é a constante universal dos gases ideais (J/mol.K);

T é a temperatura (K);

T_{ref} é a temperatura de referência (K).

Para os demais modelos, a velocidade específica de reação k_S e as constantes de equilíbrio de adsorção K_i (i = M, W) estão relacionadas com a temperatura T (em kelvin) através

das equações de Arrhenius e Van't Hoff, respectivamente, em formas parametrizadas de modo a permitir a estimação de parâmetros menos correlacionados entre si (SCHWAAB *et al.*, 2008):

$$k_S = exp\left(a_S + b_S\left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right) \tag{110}$$

$$K_i = exp\left(a_i + b_i\left(1 - \frac{T_{ref}}{T}\right)\right) \tag{111}$$

Conforme sintetizado na Tabela 3.2, nos modelos que consideram adsorção, o produto de constantes foi englobado em um único parâmetro (K_{global}), a fim de evitar a superparametrização dos modelos, de forma que, para a determinação dos parâmetros a_S e b_S, cálculos posteriores foram realizados (Equações 112–115):

- Caso 1: $K_{global} = k_S K_M^2$

$$a_S = a_{global} - 2\, a_M \tag{112}$$

$$b_S = b_{global} - 2\, b_M \tag{113}$$

- Caso 2: $K_{global} = k_S K_M$

$$a_S = a_{global} - a_M \tag{114}$$

$$b_S = b_{global} - b_M \tag{115}$$

onde a_S, b_S, a_i e b_i são parâmetros ajustáveis relacionados aos fatores pré-exponenciais k_S^0 e K_i^0, à energia de ativação aparente (E_a) e aos calores de adsorção de metanol e água (Q_i), de acordo com as seguintes equações:

$$E_a = RT_{ref} b_S \tag{116}$$

$$Q_i = RT_{ref} b_i \tag{117}$$

$$k_S^0 = \exp(b_S + a_S) \tag{118}$$

$$K_i^0 = \exp(b_i + a_i) \tag{119}$$

Os parâmetros dos modelos cinéticos foram estimados a partir dos dados experimentais através de um procedimento numérico híbrido (NORONHA *et al.*, 1993; SCHWAAB *et al.*, 2008), o qual combina um método heurístico de otimização (enxame de partículas) com um

método determinístico (Gauss-Newton), visando à minimização da função objetivo de mínimos quadrados ponderados (Equação 120). O procedimento de estimação foi repetido para diferentes faixas de busca dos parâmetros, de modo a aumentar a probabilidade de encontrar o mínimo global da função objetivo.

$$FObj = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NC} \frac{(C_{ij}^{e} - C_{ij}\,(x_i, \alpha))^2}{\sigma_{ij}^2} \tag{120}$$

onde:

NE é o número de experimentos;

NC é o número de espécies cujas concentrações foram avaliadas;

C^e é a concentração observada;

C é a concentração calculada;

x é uma variável independente (temperatura, tempo espacial ou pressão parcial de uma espécie na alimentação);

α é o conjunto de parâmetro ajustáveis do modelo;

σ_{ij}^2 é a variância dos dados experimentais.

O algoritmo utilizado para a integração numérica das equações diferenciais de balanço (Equação 56) foi o Dassl (PETZOLD, 1989), adotando tolerâncias absoluta e relativa iguais a 10^{-6}. O intervalo de confiança para os parâmetros estimados foi obtido para um nível de confiança de 95%. O método do enxame foi utilizado com 1000 iterações e 100 partículas, fator de inércia constante em 0,75 e parâmetros cognitivo e social iguais a 1,5 (SCHWAAB, 2005). No método de Gauss-Newton, a tolerância da função objetivo foi de 10^{-8}. Convém ressaltar que, para estimação de parâmetros, HA *et al.* (2011) utilizaram o algoritmo de Levenberg-Marquardt ou *trust-region-reflective*, implementado em MATLAB.

3.3.1 Cálculo do erro experimental

De forma a possibilitar a análise estatística dos resultados da estimação de parâmetros, foram calculados os valores do erro inerente ao procedimento experimental. Para os dados fornecidos por BARBOSA (2005), o erro experimental das pressões parciais de metanol e DME foi calculado a partir de duplicatas realizadas para cada catalisador. No caso da desidratação de metanol empregando o catalisador ZSM-5, a condição experimental central da faixa de temperatura explorada, de 180 °C, foi usada para o cálculo do erro experimental. No entanto, a

estimativa dos erros experimentais para a reação empregando γ-Al_2O_3 foi realizada a 201 °C. Devido ao método de análise cromatográfica, que não detecta água, e devido à estequiometria de 1/1 para DME/água formados durante a reação, o erro experimental calculado para o éter foi também empregado para a água.

A metodologia utilizada para a obtenção do erro experimental é descrita a seguir:

1. Cálculo das médias e variâncias das pressões parciais de metanol e DME nas condições centrais;
2. Cálculo da variância relativa das pressões parciais (variância dividida pela média);
3. Extrapolação das variâncias relativas para todas as condições experimentais, de modo a obter suas variâncias absolutas.

As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam o acompanhamento de réplicas em função da temperatura, empregando ZSM-5 e γ-Al_2O_3, respectivamente, usadas para o cálculo do erro experimental.

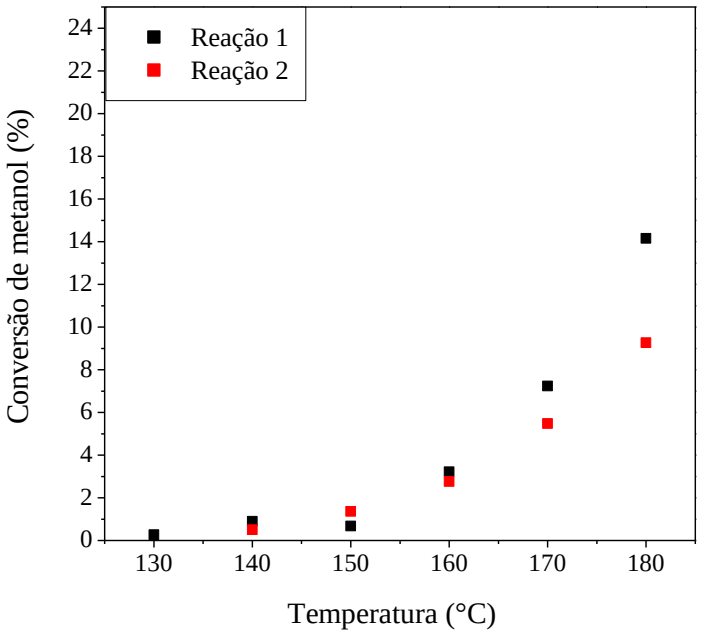

Figura 3.1 Conversão em função da temperatura empregando ZSM-5.

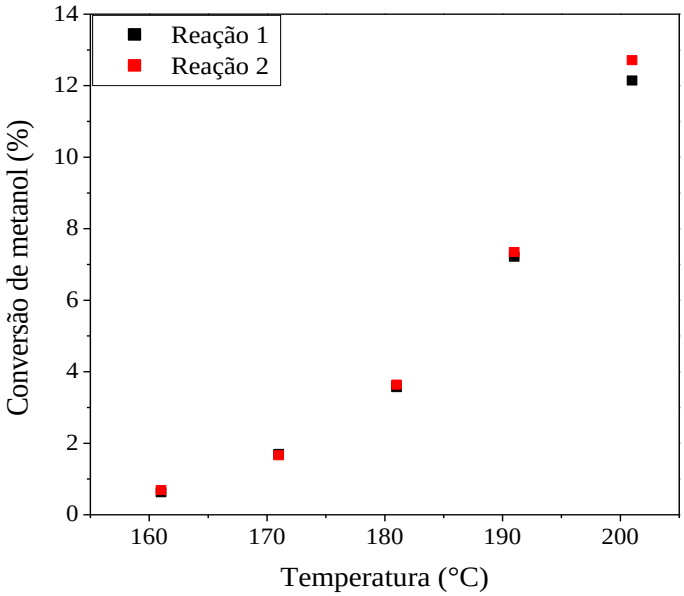

Figura 3.2 Conversão em função da temperatura empregando γ-Al_2O_3.

Para o catalisador K60, os dados fornecidos por HA *et al.* (2011) consistiam em réplicas para 17 condições experimentais. Assim, na estimação de parâmetros, foram utilizadas as médias de cada conjunto de réplicas, de forma que a estimativa do erro experimental se baseou no cálculo da variância absoluta das pressões parciais para a condição experimental correspondente. Entretanto, para o catalisador Na40, o conjunto de dados fornecido por HA *et al.* (2011) não apresentava réplicas de nenhum experimento. Desta forma, o erro experimental utilizado na estimação de parâmetros para este catalisador foi proveniente das réplicas realizadas com o catalisador K60 na temperatura de 245 °C (menor temperatura utilizada para K60), que está dentro da faixa de temperaturas utilizadas para Na40 (220 a 250 °C). Uma variância relativa média foi obtida para 245 °C e extrapolada para todas as condições empregadas para o catalisador Na40, de modo a obter variâncias absolutas.

A importância do cálculo do erro experimental reside na possibilidade de se realizar uma análise estatística dos parâmetros estimados, uma vez que o resultado apresenta um intervalo de confiança de cada parâmetro. Estimações que resultam em parâmetros com faixas de confiança muito amplas apresentam pouca ou nenhuma significância estatística. Cabe mencionar que os resultados reportados por BARBOSA (2005) e HA *et al.* (2011) não incluem qualquer menção à faixa de confiança dos parâmetros estimados, de modo que não se pode avaliar a confiabilidade dos mesmos.

3.3.2 Cálculo da constante de equilíbrio de reação

Conforme exposto anteriormente, nota-se que os modelos de taxa de reação apresentam a constante de equilíbrio de reação (K_{eq}), sendo necessário, portanto, o cálculo da mesma para cada temperatura empregada. Esta constante, bem como a conversão de equilíbrio, foi determinada a partir de um cálculo de equilíbrio químico no simulador HYSYS, fazendo uso da equação de estado SRK (SOAVE, 1972). O cálculo da conversão de equilíbrio foi realizado para cada composição de alimentação utilizada (Apêndice A) e teve como objetivo verificar se, nas condições empregadas, a reação estava sob influência de limitação termodinâmica. A Tabela 3.3 apresenta a constante de equilíbrio de reação em função da temperatura utilizada.

Tabela 3.3 Constante de equilíbrio de reação em função da temperatura.

Temperatura (°C)	K_{eq}	Temperatura (°C)	K_{eq}	Temperatura (°C)	K_{eq}
110	78,98	**180**	28,19	**245**	14,15
120	66,55	**190**	25,01	**250**	13,52
130	56,59	**200**	22,06	**265**	11,87
140	48,52	**210**	19,99	**285**	10,10
150	41,92	**220**	18,01	**305**	8,71
160	36,49	**230**	16,30	**325**	7,59
170	31,97	**240**	14,82	**345**	6,68

Para as condições experimentais empregadas por BARBOSA (2005), as conversões de equilíbrio calculadas foram superiores a 87% para ambos os catalisadores avaliados. Por outro lado, em relação às condições experimentais empregadas por HA *et al.* (2011), para a zeólita Na40, a menor conversão de equilíbrio calculada foi de 20%, enquanto para a zeólita K60, esta foi de 53%. Vale ressaltar que todas as conversões obtidas pelos autores foram menores que as respectivas conversões de equilíbrio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos para a modelagem cinética da reação de desidratação de metanol utilizando os catalisadores Na40 e K60 (HA *et al.*, 2011), e ZSM-5 e γ-Al_2O_3 (BARBOSA, 2005).

4.1 Catalisador Na40

A Tabela 4.1 apresenta os modelos cinéticos avaliados para o catalisador Na40, baseados no próprio modelo utilizado por HA *et al.* (2011), que considera adsorção não dissociativa de metanol, e modelos mais simples, como os de lei de potências.

Os modelos de lei de potências (modelos 1 e 2) mostraram-se apropriados, pois apresentaram parâmetros estatisticamente significativos, com faixas de confiança que não incluíam o zero. Cabe ressaltar que os resultados apresentados na Tabela 4.1 são relativos somente a uma análise inicial dos valores dos parâmetros e suas faixas de confiança, não levando em consideração as constantes físicas calculadas a partir desses parâmetros, que também podem indicar a adequação dos modelos. Além disto, devido à presença de água na alimentação do reator, optou-se por considerar a reversibilidade da reação em todos os modelos que consideram adsorção.

Os modelos 3 e 5 mostraram-se superparametrizados, isto é, apresentaram parâmetros em número superior ao necessário para descrever os dados experimentais dentro de seu erro. Tal fato resulta na alta correlação entre os parâmetros, o que dificulta a localização do ótimo global da função objetivo. Desta forma, embora os intervalos de busca dos parâmetros tenham sido variados, não foi possível determinar um conjunto de intervalos que satisfizesse a todos os parâmetros e, assim, não foi possível obter a convergência do método de estimação. Em virtude da inadequação destes modelos para a descrição do processo, procedeu-se a expressões mais simples, assumindo que a adsorção de um composto predominava sobre a do outro (modelos 6 e 7) e que a reversibilidade era irrelevante no modelo de lei de potências (modelo 4). Entretanto, os modelos 6 e 7 também foram indicados como superparametrizados e o modelo 4, com ordem de metanol a ser determinada, resultou em parâmetros sem relevância estatística, uma vez que suas faixas de confiança incluíam o valor zero.

Tabela 4.1 Modelos avaliados para a desidratação de metanol – Na40.

Modelo	Equação da taxa de reação $(-r_M)$	Observações	Resultado
1	$k_S({P_M}^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}})$	MLP[a] Elementar reversível	Modelo apropriado
2	$k_S{P_M}^2$	MLP[a] Elementar irreversível	Modelo apropriado
3	$k_S{P_M}^{n1} - k_S'{P_{DME}}^{n2}{P_W}^{n3}$	MLP[a] Ordens n1, n2 e n3 para metanol, DME e água	Modelo superparametrizado
4	$k_S{P_M}^{n1}$	MLP[a] Ordem n1 para metanol	Parâmetros sem significância estatística
5	$K_{global}\frac{\left(P_M^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}}\right)}{(1 + K_M P_M + K_W P_W)^2}$	MLH ND[b] Adsorção de metanol e água	Modelo superparametrizado
6	$K_{global}\frac{\left(P_M^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}}\right)}{(1 + K_M P_M)^2}$	MLH ND[b] Adsorção de metanol	Modelo superparametrizado
7	$K_{global}\frac{\left(P_M^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}}\right)}{(1 + K_W P_W)^2}$	MLH ND[b] Adsorção de água	Modelo superparametrizado

a: Modelo de lei de potências;
b: Modelo de Langmuir-Hinshelwood não dissociativo.

As Figuras 4.1 e 4.2 exibem uma comparação entre os valores experimentais de pressão parcial de metanol e produtos (DME e água) e os calculados a partir dos modelos 1 e 2. Pode-se constatar que estes modelos se ajustaram de forma satisfatória aos dados experimentais, indicando que o modelo de lei de potências é capaz de descrever o comportamento da reação com este catalisador.

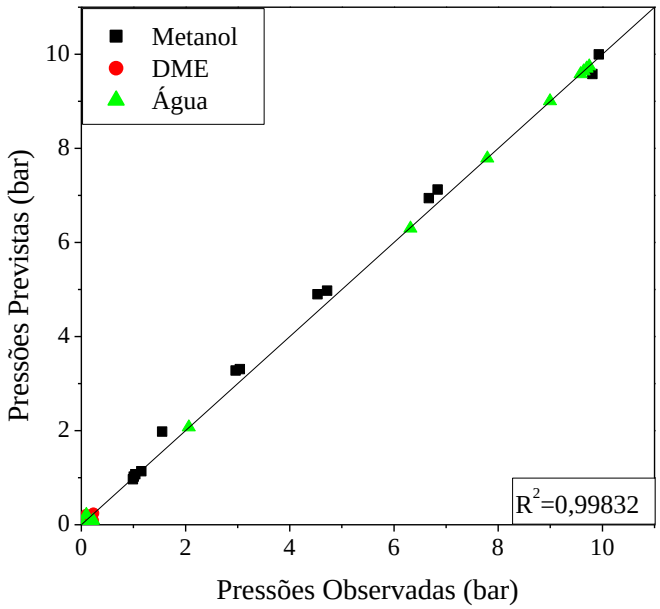

Figura 4.1 Ajuste do modelo 1 – Na40.

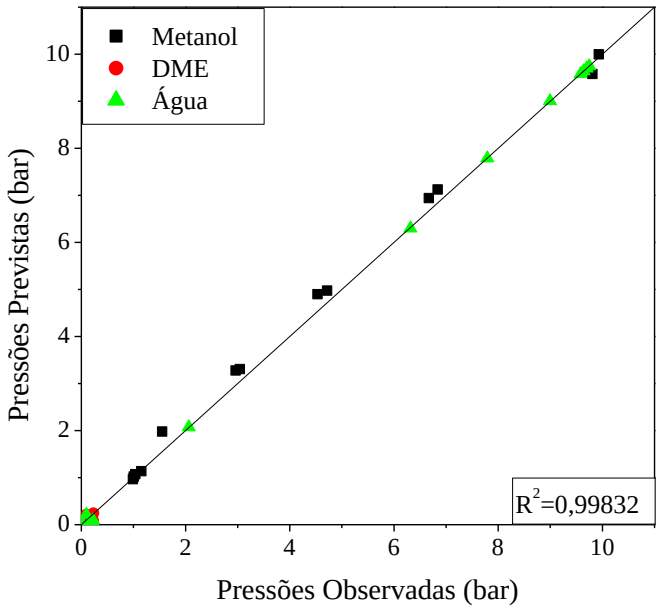

Figura 4.2 Ajuste do modelo 2 – Na40.

Os parâmetros estimados para os modelos 1 e 2, bem como as energias de ativação da desidratação de metanol (E_a), são apresentados na Tabela 4.2. Ressalta-se que, apesar da capacidade de gerar parâmetros significativos e predizer satisfatoriamente os dados experimentais, as energias de ativação aparentes obtidas a partir dos modelos 1 e 2 diferem significativamente dos valores reportados na literatura, destacando-se que nenhum estudo prévio apresentou o modelo de lei de potências com um ajuste satisfatório a dados

experimentais ao utilizar a zeólita ZSM-5 na desidratação de metanol. HA *et al.* (2011), para o mesmo conjunto de dados experimentais e utilizando o modelo 5, obtiveram 55,06 kJ/mol para a energia de ativação, enquanto para os modelos de lei de potências (modelos 1 e 2), os valores obtidos neste trabalho foram de 1077 e 1074 kJ/mol, respectivamente. Nota-se que o ajuste promovido pelos modelos reversível e irreversível (modelos 1 e 2) foi praticamente o mesmo (mesmo valor de R^2) e os valores encontrados para os parâmetros também foram próximos, indicando que, neste caso, poderia ser considerada a irreversibilidade da reação, uma vez que o termo de reversibilidade não promoveu nenhuma melhoria no ajuste obtido, o que também pode ser verificado através do menor valor da função objetivo obtida para o modelo que considera reação irreversível. Tal comportamento era esperado, pois, em todas as condições empregadas, as conversões obtidas eram distantes dos valores de equilíbrio calculados (Apêndice A).

Tabela 4.2 Parâmetros estimados para os modelos do tipo lei de potências – Na40.

Modelo	*a*	*b*	E_a (kJ/mol)	FObj	R^2
1	-8,73±0,02	255±1	1077	155222	0,99832
2	-8,72±0,02	254±1	1074	155185	0,99832

Conclui-se, portanto, que o modelo de lei de potências não é um bom modelo para a desidratação de metanol a DME nas condições avaliadas, pois não considera a adsorção de metanol, que é significativa, tampouco os efeitos de competição entre metanol e água, que também são importantes, uma vez que, em diversos ensaios, a água está presente na alimentação, justificando os resultados destoantes obtidos para a energia de ativação aparente. Além disso, tem-se a consideração de gás ideal que o presente trabalho adotou para expressar as equações diferenciais de balanço e que, aparentemente, não foi utilizada por HA *et al.* (2011). Destaca-se, também, que o conjunto de dados experimentais fornecido por HA *et al.* (2011) apresenta um número reduzido de dados, percebendo-se uma grande variação da concentração de água na alimentação e baixas conversões alcançadas. Desta maneira, conclui-se que as poucas condições experimentais exploradas foram selecionadas de modo impróprio para representar o comportamento cinético na sua amplitude, devido às baixas conversões, acarretando na obtenção de parâmetros cinéticos sem significado físico perante a metodologia empregada neste trabalho. Ainda, destaca-se que o valor reportado pelos autores não está associado a nenhuma informação de erro paramétrico, de forma que sua confiabilidade não pode ser avaliada.

4.2 Catalisador K60

Os modelos avaliados para este catalisador foram os mesmos testados para o Na40, que são mostrados na Tabela 4.3, juntamente com cada resultado obtido. Para o catalisador K60, a maioria dos modelos avaliados (modelos 1, 2, 4–6) mostrou-se apropriada, seguindo apenas o critério de obtenção de parâmetros com significância estatística. Por sua vez, o modelo 3 (com 7 parâmetros) mostrou-se superparametrizado, indicando que não são necessários tantos parâmetros para descrever os dados experimentais dentro de seu erro. Já o modelo 7 mostrou-se inadequado para descrever o comportamento reacional, devido à baixa sensibilidade da função objetivo em relação a seus parâmetros, sugerindo que a adsorção de metanol é importante e não deve ser desprezada. Novamente, devido à presença de água na alimentação do reator, optou-se por considerar a reversibilidade da reação em todos os modelos que consideram adsorção.

Tabela 4.3 Modelos avaliados para a desidratação de metanol – K60.

Modelo	Equação da taxa de reação $(-\boldsymbol{r_M})$	Observações	Resultado
1	$k_S({P_M}^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}})$	MLP[a] Elementar reversível	Modelo apropriado
2	$k_S{P_M}^2$	MLP[a] Elementar irreversível	Modelo apropriado
3	$k_S{P_M}^{n1} - k_S'{P_{DME}}^{n2}{P_W}^{n3}$	MLP[a] Ordens n1, n2 e n3 para metanol, DME e água	Modelo superparametrizado
4	$k_S{P_M}^{n1}$	MLP[a] Ordem n1 para metanol	Modelo apropriado

a: Modelo de lei de potências.

Tabela 4.3 Modelos avaliados para a desidratação de metanol – K60 (continuação).

Modelo	Equação da taxa de reação $(-r_M)$	Observações	Resultado
5	$K_{global}\dfrac{\left(P_M^2-\frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}}\right)}{(1+K_MP_M+K_WP_W)^2}$	MLH ND[b] Adsorção de metanol e água	Modelo apropriado
6	$K_{global}\dfrac{\left(P_M^2-\frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}}\right)}{(1+K_MP_M)^2}$	MLH ND[b] Adsorção de metanol	Modelo apropriado
7	$K_{global}\dfrac{\left(P_M^2-\frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}}\right)}{(1+K_WP_W)^2}$	MLH ND[b] Adsorção de água	Modelo inapropriado

b: Modelo de Langmuir-Hinshelwood não dissociativo.

4.2.1 Modelos de lei de potências

As Figuras 4.3 a 4.5 apresentam os ajustes obtidos para os modelos 1, 2 e 4, mostrados na Tabela 4.3.

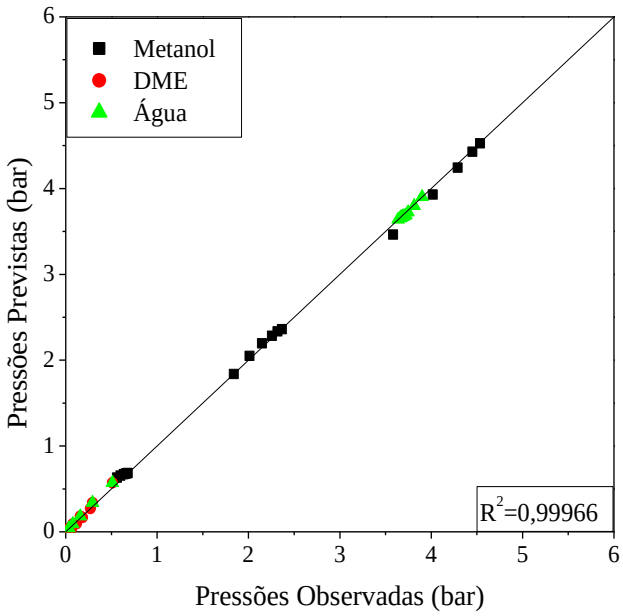

Figura 4.3 Ajuste do modelo 1 – K60.

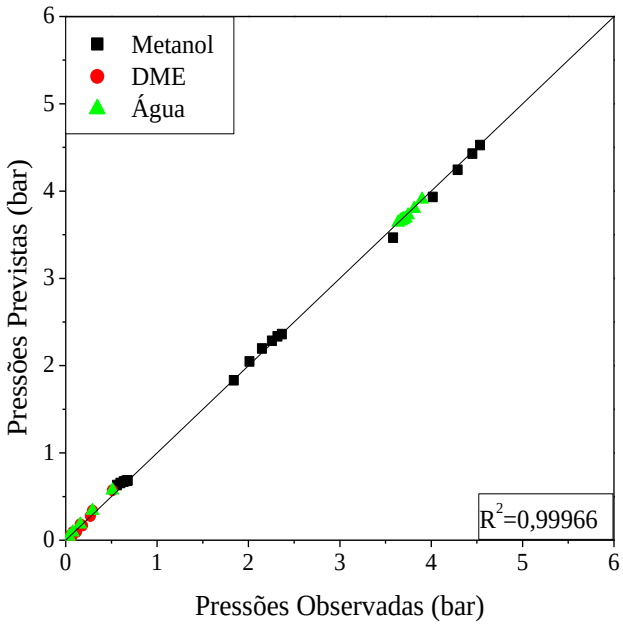

Figura 4.4 Ajuste do modelo 2 – K60.

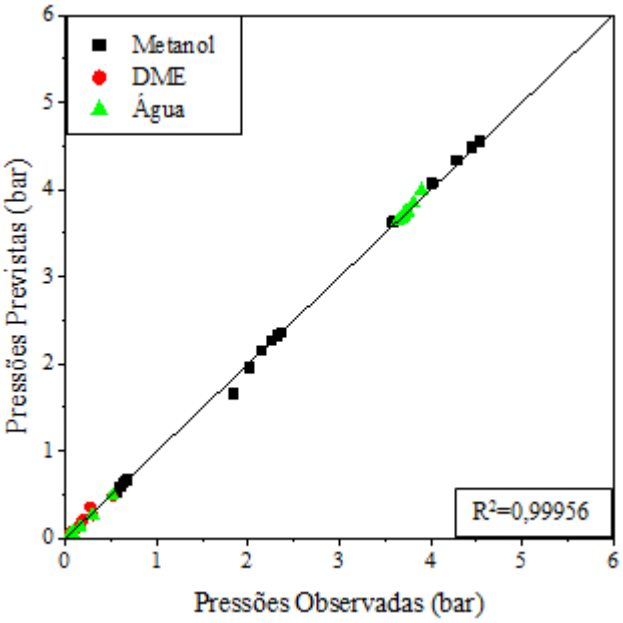

Figura 4.5 Ajuste do modelo 4 – K60.

Os parâmetros estimados para os modelos 1, 2 e 4, bem como as energias de ativação aparentes da desidratação de metanol (E_a), são apresentados na Tabela 4.4, que exibe ainda os valores de função objetivo e coeficiente de determinação para cada modelo. Percebe-se que os modelos avaliados se ajustaram aos dados experimentais satisfatoriamente e geraram valores de energia de ativação aparente similares aos reportados na literatura. HOSSEININEJAD *et al.*

(2012), empregando como catalisador a resina Amberlyst 35 e condições operacionais semelhantes às adotadas por HA *et al.* (2011), obtiveram 98 kJ/mol para a energia de ativação aparente, semelhante às calculadas para os modelos 1, 2 e 4. É válido ressaltar a coincidência destes valores, pois foram provenientes de modelos com considerações distintas, uma vez que HOSSEININEJAD *et al.* (2012) utilizaram um modelo de Langmuir-Hinshelwood e os modelos 1, 2 e 4 são do tipo lei de potências. HA *et al.* (2011) relataram, para a zeólita modificada com potássio, um valor de 52,2 kJ/mol para a energia de ativação a partir do modelo 5. Este valor representa cerca de 55 % dos valores calculados para os modelos 1, 2 e 4. Tal diferença pode ser explicada pela consideração de gás ideal na expressão das equações diferenciais de balanço, o que aparentemente não foi feito por HA *et al.* (2011), e também pela distinção dos modelos utilizados para obtenção destes valores.

Comparando-se os modelos 1 e 2, que possuem o mesmo número de parâmetros, é possível notar que os parâmetros obtidos foram similares e que o modelo que considera reação irreversível (modelo 2) apresentou um menor valor de função objetivo, sugerindo que, nas condições empregadas, a reversibilidade da reação pode ser desprezada. Esta consideração é viável, pois as conversões alcançadas foram muito inferiores às conversões de equilíbrio calculadas para as condições utilizadas (Apêndice A).

Em relação ao modelo 4, observa-se que, conforme o esperado, mediante um aumento no número de parâmetros, ocorreu uma diminuição do valor da função objetivo. Entretanto, houve uma grande redução, indicando que o ajuste da ordem de reação do metanol proporciona uma melhor descrição do comportamento reacional. A ordem estimada para o metanol foi de 1,24±0,02, indicando que a taxa de reação é menos sensível à pressão parcial de metanol do que seria para uma reação elementar. Pode-se concluir, portanto, que os modelos de lei de potências, neste caso, foram adequados para descrever a cinética de desidratação de metanol a DME.

Tabela 4.4 Parâmetros estimados para os modelos do tipo lei de potências – K60.

Modelo	***a***	***b***	**E_a (kJ/mol)**	**FObj**	**R^2**
1	-5,04±0,01	19,9±0,2	94	6284	0,99966
2	-5,04±0,01	19,8±0,2	94	6264	0,99966
Modelo	***A***	***n***	**E_a (kJ/mol)**	**FObj**	**R^2**
4	-3,25±0,01	1,24±0,02	96±1	1268	0,99956

4.2.2 Modelos de Langmuir-Hinshelwood

O modelo de Langmuir-Hinshelwood com adsorção não dissociativa de metanol, proposto por HA *et al.* (2011), foi avaliado (modelo 5), bem como sua simplificação (modelo 6). As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam os ajustes dos modelos 5 e 6 da Tabela 4.3. A partir destas figuras, constata-se que ambos os modelos, admitidos anteriormente como apropriados, proporcionaram excelentes ajustes aos dados experimentais.

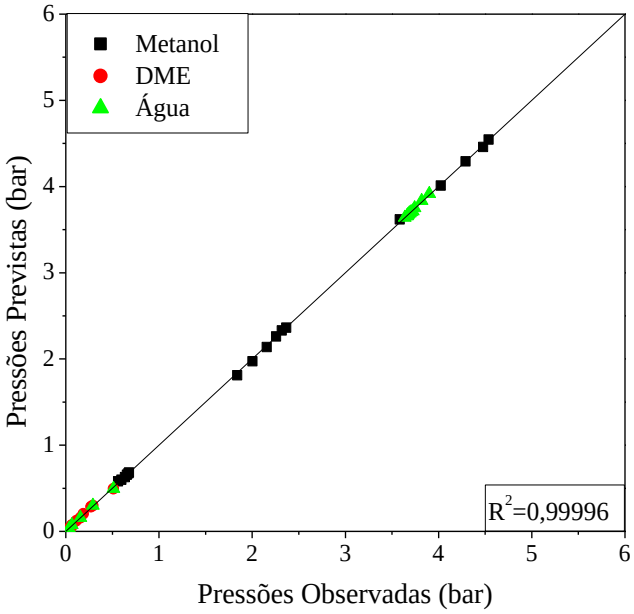

Figura 4.6 Ajuste do modelo 5 – K60.

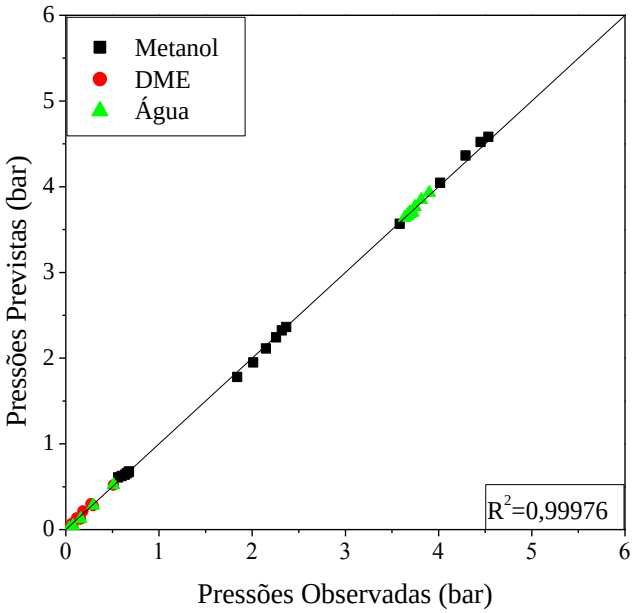

Figura 4.7 Ajuste do modelo 6 – K60.

A Tabela 4.5 exibe os parâmetros *a* e *b* estimados para os modelos 5 e 6, e a Tabela 4.6 apresenta os valores de energia de ativação aparente, calores de adsorção de metanol e água (Q_M e Q_W), função objetivo e coeficiente de determinação para esses modelos. Para cada modelo, a energia de ativação aparente da reação foi obtida a partir dos valores de b_{global} e b_M, conforme as Equações 113 e 116.

Observando-se a Figura 4.6 e a Tabela 4.6, nota-se que, além do ajuste satisfatório aos dados experimentais, o modelo 5 resultou em parâmetros cinéticos da mesma ordem de grandeza dos obtidos por HA *et al.* (2011), que obtiveram -99,39 e -100,3 kJ/mol para os calores de adsorção de metanol e água, respectivamente. Ainda em relação aos calores de adsorção, os resultados indicam se tratar de um processo exotérmico, em consonância com diversos autores (HA *et al.*, 2011; TAVAN *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2013). Comparando-se os modelos 5 e 6, o primeiro, que contempla a adsorção de metanol e água, resultou em um menor valor de energia de ativação, aproximando-se mais do reportado na literatura. No entanto, comparando-se a energia de ativação obtida para o modelo 5 neste trabalho com o valor obtido por HA *et al.* (2011), de 52,2 kJ/mol, nota-se uma diferença de 50 %. Esta discrepância pode ser atribuída à localização de diferentes mínimos locais da função objetivo em cada trabalho, uma vez que HA *et al.* (2011) obtiveram um ajuste menos satisfatório (R^2 = 0,9792 para as conversões de metanol) que o obtido através da metodologia empregada neste trabalho (R^2 = 0,9829 para as conversões de metanol).

Face ao exposto, pode-se concluir que o modelo que considera adsorção não dissociativa de metanol e competitiva com a água (modelo 5) descreve bem o comportamento reacional para este catalisador, nas condições empregadas.

Tabela 4.5 Parâmetros ajustáveis para os modelos do tipo Langmuir-Hinshelwood – K60.

Modelo	a_M	b_M	a_W	b_W	a_{global}	b_{global}
5	0,6±0,3	-17±2	-0,5±0,3	-22±2	-0,7±0,5	-11±4
6	-0,99±0,04	-14±1	-	-	-3,40±0,03	7±1

Tabela 4.6 Parâmetros cinéticos para os modelos do tipo Langmuir-Hinshelwood – K60.

Modelo	Q_M (kJ/mol)	Q_W (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)	FObj	R^2
5	-78	-103	104	235	0,99996
6	-68	-	167	867	0,99976

Outro parâmetro físico que pode ser explorado a partir dos resultados obtidos é a constante de adsorção (K_i). Analisando os valores das constantes de metanol (K_M) e água (K_W), calculados a partir dos parâmetros estimados, pôde-se constatar sua forte sensibilidade em relação à temperatura para os modelos 5 e 6 (Figuras 4.8 e 4.9). HA *et al.* (2011) não mencionaram em que temperatura as constantes relatadas foram calculadas, no entanto, para toda a faixa de temperatura empregada, os valores determinados neste estudo foram muito menores que os relatados naquele trabalho, 7796 e 1825 bar^{-1} para metanol e água, respectivamente. De uma forma geral, a constante de equilíbrio de adsorção de metanol foi cerca de 2 a 4 vezes maior que a constante da água, confirmando a predominância da adsorção de metanol sobre a da água. Com relação a estas constantes, no entanto, convém ressaltar a escassez de dados na literatura, o que dificulta sua avaliação.

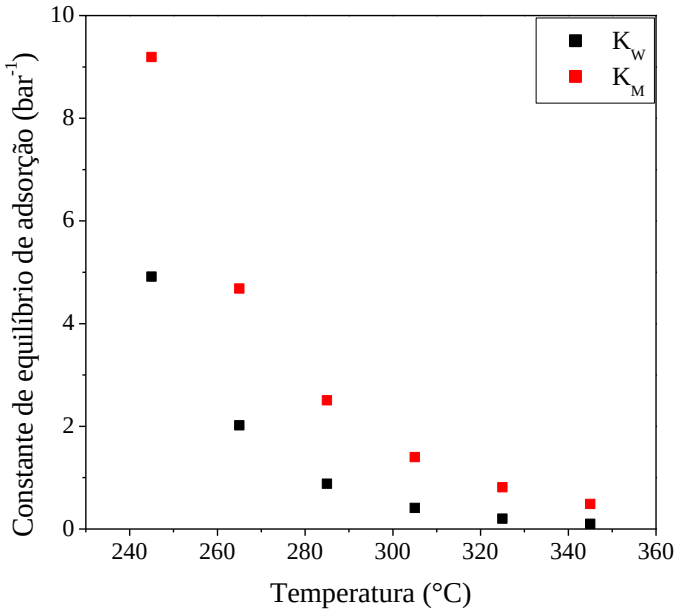

Figura 4.8 Perfil de variação das constantes de equilíbrio de adsorção com a temperatura – Modelo 5 – K60.

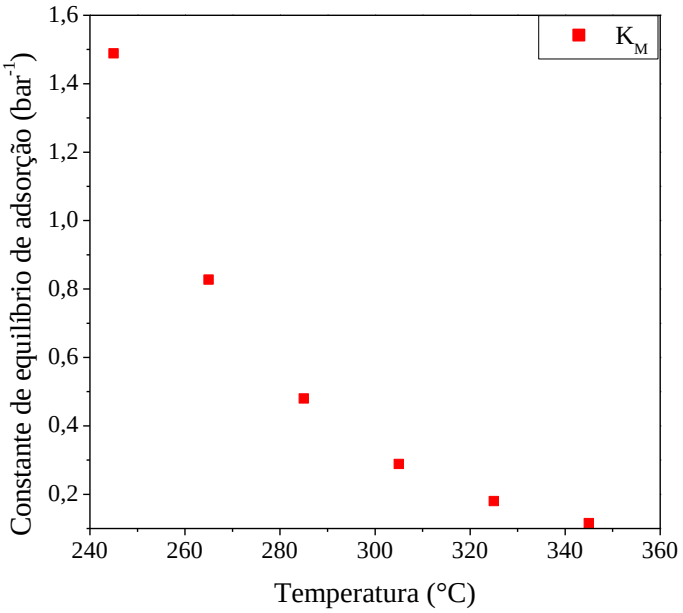

Figura 4.9 Perfil de variação da constante de equilíbrio de adsorção com a temperatura – Modelo 6 – K60.

4.3 Catalisador ZSM-5

A Tabela 4.7 apresenta a forma final dos modelos cinéticos avaliados para o catalisador ZSM-5. Estes foram baseados nos modelos mais utilizados na literatura para catalisadores ZSM-5, bem como o adotado por BERCIC e LEVEC (1992) e modelos do tipo lei de potências. Diante dos resultados insatisfatórios para os modelos citados anteriormente, os modelos de lei de potências reversível com efeito atenuante da adsorção, utilizados para γ-Al_2O_3 por SIERRA *et al.* (2013), foram avaliados neste trabalho para a zeólita ZSM-5.

Tabela 4.7 Modelos avaliados para a desidratação de metanol – ZSM-5.

Modelo	Equação da taxa de reação $(-r_M)$	Observações	Resultado
1	$k_S({P_M}^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}})$	MLP[a] Elementar reversível	Modelo apropriado
2	$k_S{P_M}^2$	MLP[a] Elementar irreversível	Modelo apropriado

a: Modelo de lei de potências.

Tabela 4.7 Modelos avaliados para a desidratação de metanol – ZSM-5 (continuação).

Modelo	Equação da taxa de reação $(-r_M)$	Observações	Resultado
3	$k_S {P_M}^{n1} - k_S' {P_{DME}}^{n2} {P_W}^{n3}$	MLP[a] Ordens n1, n2 e n3 para metanol, DME e água	Modelo superparametrizado
4	$k_S {P_M}^{n1}$	MLP[a] Ordem n1 para metanol	Modelo apropriado
5	$K_{global} \frac{\left(P_M^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}}\right)}{(1 + K_M P_M + K_W P_W)^2}$	MLH ND[b] Adsorção de metanol e água	Parâmetros sem significância estatística
6	$K_{global} \frac{\left(P_M^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}}\right)}{(1 + K_M P_M)^2}$	MLH ND[b] Adsorção de metanol	Parâmetros sem significância estatística
7	$K_{global} \frac{\left(P_M - \frac{P_{DME}P_W}{P_M K_{eq}}\right)}{(1 + K_M P_M + K_W P_W)}$	MER ND[c] Adsorção de metanol e água	Parâmetros sem significância estatística
8	$K_{global} \frac{\left(P_M - \frac{P_{DME}P_W}{P_M K_{eq}}\right)}{(1 + K_M P_M)}$	MER ND[c] Adsorção de metanol	Parâmetros sem significância estatística
9	$K_{global} \frac{\left(P_M^2 - \frac{P_W P_{DME}}{K_{eq}}\right)}{\left(1 + 2\sqrt{K_M P_M} + K_W P_W\right)^4}$	MLH D[d] Adsorção de metanol e água	Modelo superparametrizado
10	$K_{global} \frac{\left(P_M^2 - \frac{P_W P_{DME}}{K_{eq}}\right)}{\left(1 + 2\sqrt{K_M P_M}\right)^4}$	MLH D[d] Adsorção de metanol	Modelo apropriado
11	$k_S \left(P_M^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}}\right) e^{-K_M P_M^m}$	MLP[e] Adsorção de metanol	Modelo apropriado

a: Modelo de lei de potências;
b: Modelo de Langmuir-Hinshelwood não dissociativo;
c: Modelo de Eley-Rideal não dissociativo;
d: Modelo de Langmuir-Hinshelwood dissociativo;
e: Modelo de lei de potências - reação elementar reversível e efeito atenuante exponencial da adsorção.

Tabela 4.7 Modelos avaliados para a desidratação de metanol – ZSM-5 (continuação).

Modelo	Equação da taxa de reação $(-r_M)$	Observações	Resultado
12	$k_S\left(P_M^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}}\right)e^{-K_M P_M^m}e^{-K_W P_W^n}$	MLP[e] Adsorção de metanol e água	Modelo superparametrizado
13	$k_S\left(P_M^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}}\right)\frac{1}{(1+K_M P_M^m)}$	MLP[f] Adsorção de metanol	Modelo apropriado
14	$k_S\left(P_M^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}}\right)\frac{1}{(1+K_M P_M^m + K_W P_W^n)}$	MLP[f] Adsorção de metanol e água	Parâmetros sem significância estatística
15	$k_S\left(P_M^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}}\right)\frac{1}{(1+K_M P_M^m + K_W P_W)}$	MLP[f] Adsorção de metanol e água	Parâmetros sem significância estatística

e: Modelo de lei de potências - reação elementar reversível e efeito atenuante exponencial da adsorção;
f: Modelo de lei de potências - reação elementar reversível e efeito atenuante hiperbólico da adsorção.

Analisando-se a Tabela 4.7, nota-se que os modelos 1, 2, 4, 10, 11 e 13 resultaram em parâmetros com significância estatística. A dificuldade de obtenção de parâmetros com significado estatístico e físico pode ser explicada pelas características do conjunto de dados experimentais avaliado. Tal conjunto, além de conter poucos pontos experimentais, abrange uma vasta faixa de conversões, com um máximo de 85%. Devido às altas conversões empregadas na estimação de parâmetros, optou-se por considerar a reversibilidade da reação em todos os modelos que consideram adsorção. No modelo de lei de potências, a irreversibilidade foi considerada com o objetivo de confirmar a necessidade ou não de manter o termo da reversibilidade.

4.3.1 Modelos de lei de potências

As Figuras 4.10 a 4.14 apresentam os ajustes dos modelos 1, 2, 4, 11 e 13, mostrados na Tabela 4.7. Conforme demonstrado nas figuras e observando-se os coeficientes de determinação, constata-se que estes modelos não se ajustaram tão satisfatoriamente aos dados experimentais. Para os modelos 1, 2 e 4, sugere-se que a lei de potências não seja o tipo de modelo mais indicado para descrever o comportamento da reação, o que deve estar relacionado à sua simplicidade inerente, pois são desprezados efeitos de adsorção competitiva entre os

compostos, que é pronunciada em altas conversões, uma vez que há maior concentração de água no meio reacional. Por sua vez, para os modelos 11 e 13, nota-se que, mesmo com a incorporação de um efeito atenuante da adsorção na lei de potências, os ajustes aos dados experimentais também não foram muito satisfatórios, apresentando valores de coeficiente de determinação ligeiramente inferiores ao gerado para o modelo 4.

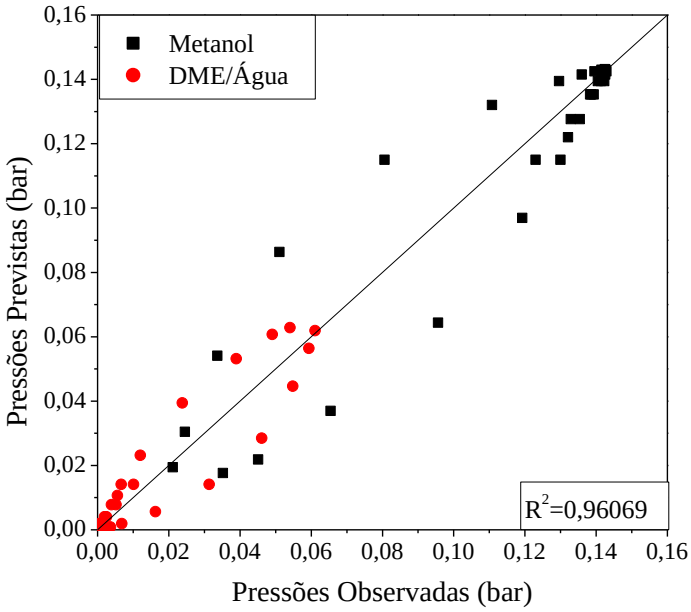

Figura 4.10 Ajuste do modelo 1 – ZSM-5.

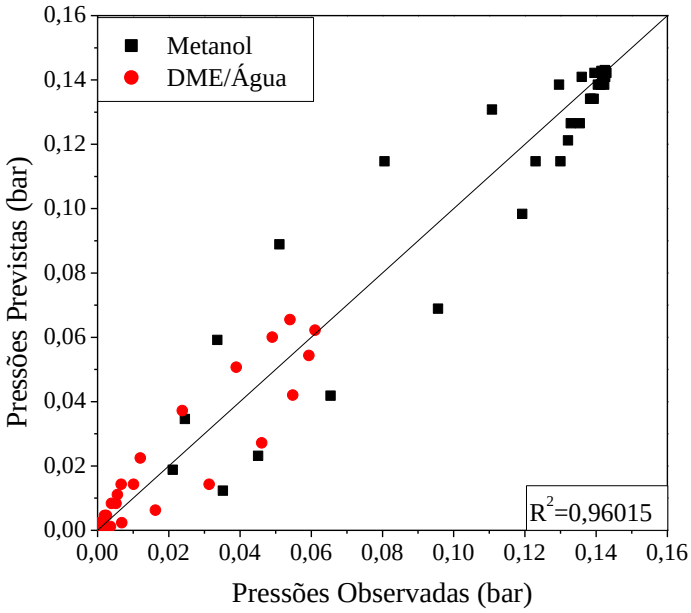

Figura 4.11 Ajuste do modelo 2 – ZSM-5.

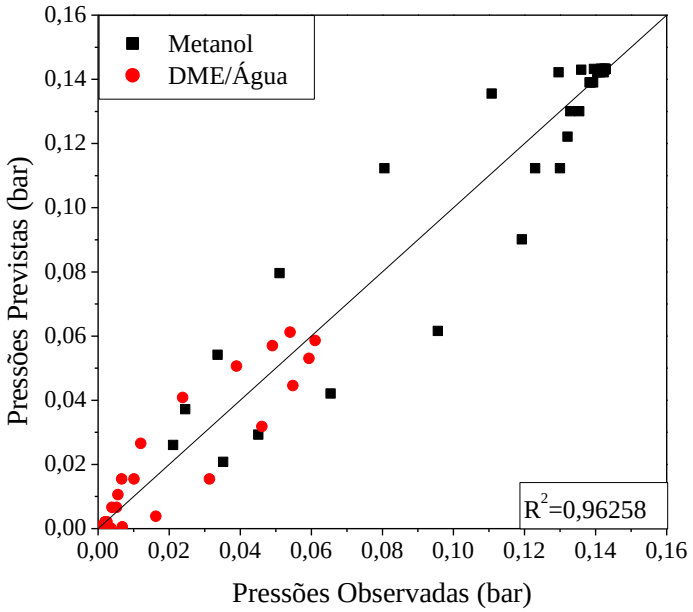

Figura 4.12 Ajuste do modelo 4 – ZSM-5.

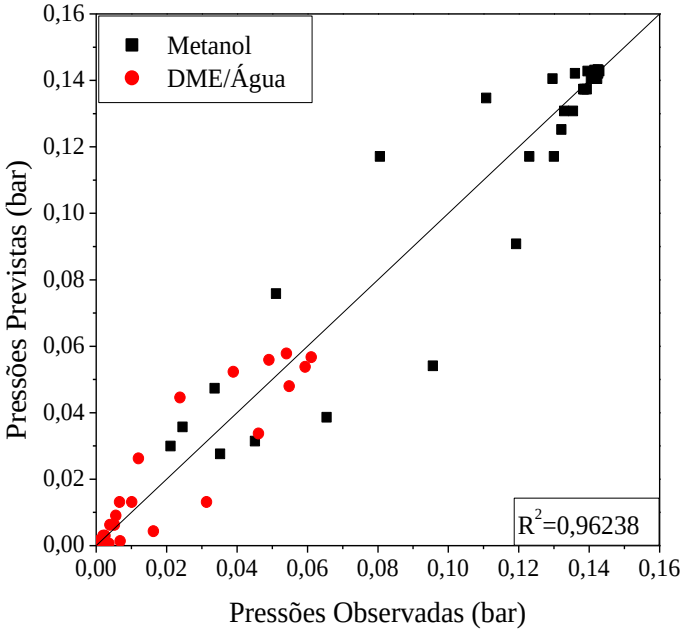

Figura 4.13 Ajuste do modelo 11 – ZSM-5.

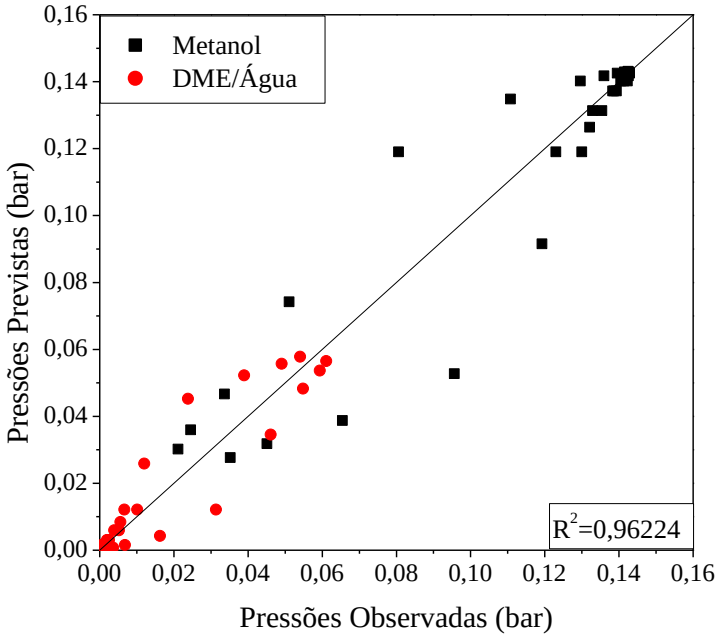

Figura 4.14 Ajuste do modelo 13 – ZSM-5.

A Tabela 4.8 exibe os parâmetros estimados e as energias de ativação aparente. Comparando-se os modelos 1 e 2, que diferem apenas pelo termo da reversibilidade, percebe-se que o modelo 1 (reversível) resultou em uma função objetivo menor, confirmando que, nestas condições, a reversibilidade não deve ser desprezada. A energia de ativação aparente para este modelo de lei de potências foi de 116 kJ/mol, superior ao valor de 69,9 kJ/mol reportado por TAVAN *et al.* (2013), que utilizaram um modelo de Eley-Rideal e também empregaram ZSM-5, pressão atmosférica e uma faixa mais ampla de temperatura. No entanto, ressalta-se que, além de a densidade total de sítios ácidos e a força ácida das zeólitas ZSM-5 empregadas em cada estudo diferirem significativamente, há a diferença de hipóteses dos modelos analisados, o que justifica a variação entre as energias de ativação aparentes obtidas. Destaca-se ainda que o valor obtido neste trabalho destoa do obtido por BARBOSA (2005), que encontrou 24 kJ/mol para a energia de ativação. No entanto, BARBOSA (2005) obteve este valor para conversões inferiores a 20% (método de taxas iniciais).

Em relação ao modelo 4, a ordem de reação estimada para o metanol foi de 5±1, bem superior aos valores tipicamente observados, na faixa de 0–2. Cabe ressaltar que a inclusão desse parâmetro não proporcionou uma melhoria significativa no modelo, conforme os valores de função objetivo (Tabela 4.8), e resultou em um valor de energia de ativação ainda mais distante dos valores mencionados na literatura.

As Tabelas 4.9 e 4.10 exibem os parâmetros estimados, as energias de ativação aparentes e os calores de adsorção de metanol para os modelos de lei de potências com efeito atenuante de adsorção (modelos 11 e 13). Para estes modelos, verifica-se que as energias de ativação obtidas foram inferiores aos valores tipicamente observados na literatura, assim como os calores de adsorção de metanol. Portanto, a inserção de mais parâmetros nos modelos típicos de lei de potências proporcionou uma pequena diminuição da função objetivo, porém, não foram observadas melhoras significativas nos ajustes aos dados experimentais, além de não terem sido gerados parâmetros cinéticos similares aos relatados.

Tabela 4.8 Parâmetros estimados para os modelos do tipo lei de potências – ZSM-5.

Modelo	a_S	b_S	E_a (kJ/mol)	FObj	R^2
1	-0,36±0,08	31±2	116	692	0,96169
2	-0,34±0,08	29±1	106	759	0,96015
Modelo	***A***	***n***	**E_a (kJ/mol)**	**FObj**	**R^2**
4	-4,9±0,2	5±1	211±5	643	0,96258

Tabela 4.9 Parâmetros ajustáveis para os modelos de lei de potências com efeito da adsorção – ZSM-5.

Modelo	a_M	b_M	a_S	b_S	m
11	7±3	-5±2	2,3±1,9	4±2	3±1
13	15±5	-19±5	1,7±0,3	7±3	6±2

Tabela 4.10 Parâmetros cinéticos para os modelos de lei de potências com efeito da adsorção – ZSM-5.

Modelo	Q_M (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)	FObj	R^2
11	-18	16	599	0,96238
13	-71	27	597	0,96224

4.3.2 Modelo de Langmuir-Hinshelwood

A Figura 4.15 apresenta o ajuste promovido pelo modelo 10 (com adsorção dissociativa de metanol). Nota-se que este modelo também não foi capaz de descrever os dados experimentais de forma satisfatória.

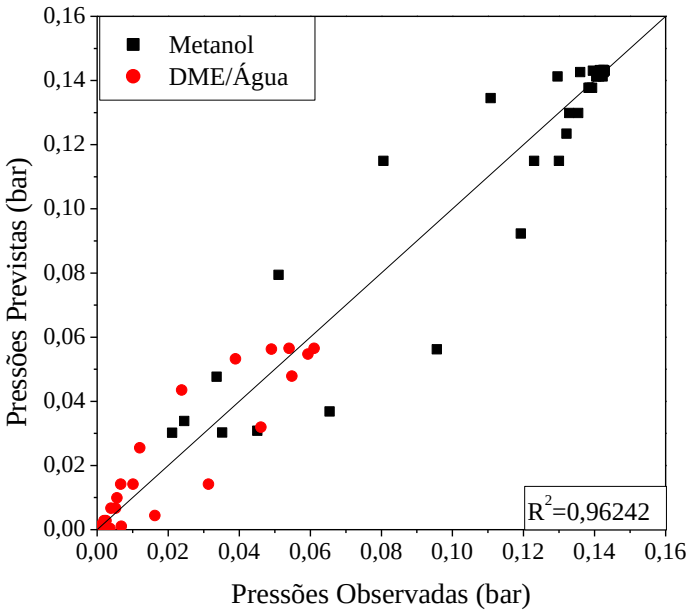

Figura 4.15 Ajuste do modelo 10 – ZSM-5.

Os parâmetros cinéticos estimados são listados na Tabela 4.11, onde se observa que o valor obtido para a energia de ativação aparente é muito superior aos valores reportados, embora o calor de adsorção de metanol, de -115 kJ/mol, seja similar aos valores -105,1 e -108 kJ/mol, encontrados por HA *et al.* (2011) e TAVAN *et al.* (2013), respectivamente. A diferença observada em relação à energia de ativação obtida por HA *et al.* (2011) pode ser justificada pelas grandes conversões alcançadas por BARBOSA (2005), ao passo que aqueles autores não exploraram conversões superiores a 29%. Além disso, HA *et al.* (2011) empregaram catalisadores modificados por sódio e potássio, com uma razão SAR de 80, além de terem inserido água na alimentação, enquanto BARBOSA (2005) utilizou ZSM-5 não modificada, com SAR de 24, e não alimentou água ao reator, o que pode ter influenciado os valores obtidos.

Tabela 4.11 Parâmetros estimados para o modelo de Langmuir-Hinshelwood – ZSM-5.

Modelo	a_M	b_M	a_{global}	b_{global}
	3±1	-31±3	5±2	-14±13
10	**E_a (kJ/mol)**	**Q_M (kJ/mol)**	**FObj**	**R^2**
	178	-115	605	0,96242

Em relação à constante de equilíbrio de adsorção de metanol, esta se mostrou altamente sensível à temperatura para o intervalo empregado (Figuras 4.16 e 4.17). Para os modelos 10, 11 e 13, as constantes calculadas para a temperatura de referência (180 °C) foram 18, 1355 e $2{,}143.10^{6}$ bar^{-1}, respectivamente. HA *et al.* (2011) relataram os valores 223,2 e 7796 bar^{-1} para as zeólitas ZSM-5 modificadas com sódio e potássio, respectivamente, embora não tenham mencionado para que temperatura este cálculo foi realizado. Nota-se, portanto, que a constante de equilíbrio de adsorção varia conforme a temperatura e o catalisador utilizado, tornando-se um parâmetro de difícil comparação.

É importante ressaltar que a dificuldade na obtenção de ajustes satisfatórios e parâmetros cinéticos similares aos obtidos em estudos diversos pode ser devida à alta acidez do catalisador utilizado, que possui uma densidade total de sítios ácidos extremamente elevada quando comparada às dos demais catalisadores avaliados, o que também é verificado pela menor razão SAR da ZSM-5 empregada por BARBOSA (2005) frente às zeólitas empregadas por HA *et al.* (2011), uma vez que a acidez pode influenciar o mecanismo e a cinética da reação. Além disso, observando-se as réplicas empregadas para a estimativa do erro experimental, nota-se que o erro absoluto aumenta com o aumento da conversão, ou seja, com a diminuição da pressão parcial de metanol, resultando em um erro relativo inversamente proporcional à pressão parcial; no entanto, para este catalisador, admitiu-se um erro relativo constante, o que pode ter prejudicado os ajustes aos dados experimentais. Em virtude desses fatos, conclui-se que a reação sobre a zeólita ZSM-5 não foi bem representada pela modelagem cinética adotada.

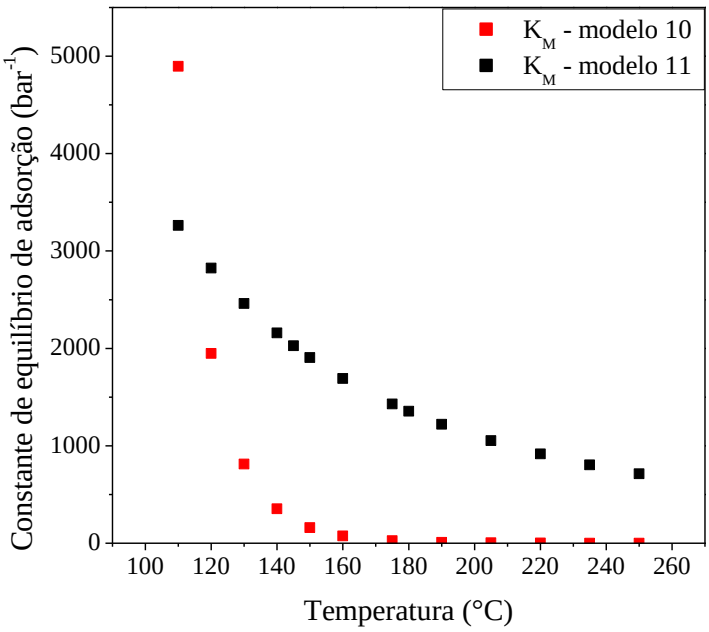

Figura 4.16 Perfil de variação da constante de equilíbrio de adsorção com a temperatura – Modelos 10 e 11 – ZSM-5.

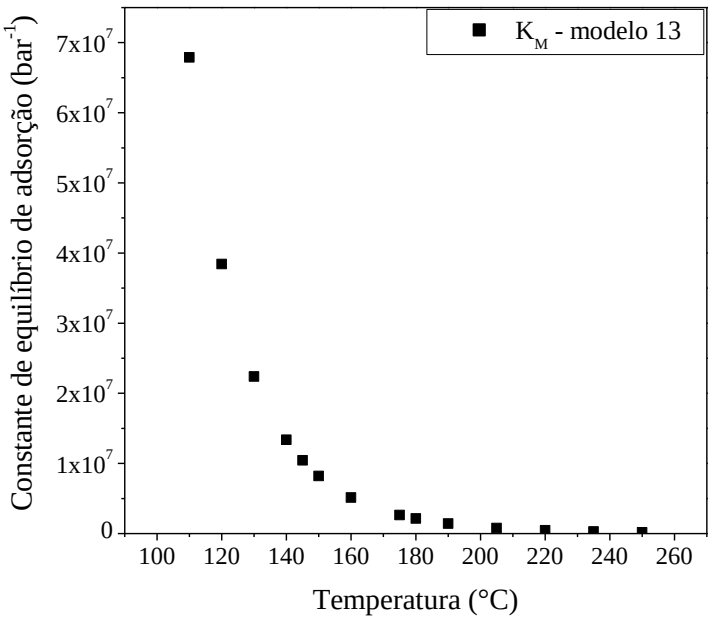

Figura 4.17 Perfil de variação da constante de equilíbrio de adsorção com a temperatura – Modelo 13 – ZSM-5.

4.4 Catalisador γ-Al_2O_3

A Tabela 4.12 apresenta a forma final dos modelos cinéticos avaliados para a γ-Al_2O_3. Estes foram baseados nos modelos mais empregados na literatura para γ-Al_2O_3, incluindo o utilizado por BERCIC e LEVEC (1992) e MOLLAVALI (2008), além de modelos do tipo lei de potências. Observa-se que, segundo o critério de obtenção de parâmetros com significado estatístico, os modelos 1, 2, 4, 7, 9 e 11 mostraram-se apropriados. Dentre os modelos que consideram adsorção, os que incluíam a adsorção de metanol e água (modelos 6, 8 e 10) foram indicados como superparametrizados, sugerindo que a competição entre metanol e água pelos sítios de adsorção não é significativa. Adicionalmente, o modelo que considerava adsorção apenas de água (modelo 5) resultou em parâmetros sem significância estatística, indicando que não é recomendado desprezar a adsorção do metanol neste tipo de modelagem.

Tabela 4.12 Modelos avaliados para a desidratação de metanol – γ-Al_2O_3.

Modelo	Equação da taxa de reação $(-r_M)$	Observações	Resultado
1	$k_S({P_M}^2 - \frac{P_{DME}P_W}{K_{eq}})$	MLP[a] Elementar reversível	Modelo apropriado

a: Modelo de lei de potências.

Tabela 4.12 Modelos avaliados para a desidratação de metanol – γ-Al_2O_3 (continuação).

Modelo	Equação da taxa de reação $(-r_M)$	Observações	Resultado
2	$k_S {P_M}^2$	MLP[a] Elementar irreversível	Modelo apropriado
3	$k_S {P_M}^{n1} - k_S' {P_{DME}}^{n2} {P_W}^{n3}$	MLP[a] Ordens n1, n2 e n3 para metanol, DME e água	Modelo superparametrizado
4	$k_S {P_M}^{n1}$	MLP[a] Ordem n1 para metanol	Modelo apropriado
5	$K_{global} \frac{\left(P_M^2 - \frac{P_{DME} P_W}{K_{eq}}\right)}{1 + K_W P_W}$	MER ND[b] Adsorção de água	Parâmetros sem significância estatística
6	$K_{global} \frac{\left(P_M^2 - \frac{P_W P_{DME}}{K_{eq}}\right)}{\left(1 + 2\sqrt{K_M P_M} + K_W P_W\right)^4}$	MLH D[c] Adsorção de metanol e água	Modelo superparametrizado
7	$K_{global} \frac{\left(P_M^2 - \frac{P_W P_{DME}}{K_{eq}}\right)}{\left(1 + 2\sqrt{K_M P_M}\right)^4}$	MLH D[c] Adsorção de metanol	Modelo apropriado
8	$k_S P_M \frac{\left(1 - \frac{P_{DME} P_W}{P_M^2 K_{eq}}\right)}{(1 + K_M P_M + K_W P_W)}$	MER ND[b] Adsorção de metanol e água	Modelo superparametrizado
9	$k_S P_M \frac{\left(1 - \frac{P_{DME} P_W}{P_M^2 K_{eq}}\right)}{(1 + K_M P_M)}$	MER ND[b] Adsorção de metanol	Modelo apropriado

a: Modelo de lei de potências;
b: Modelo de Eley-Rideal não dissociativo;
c: Modelo de Langmuir-Hinshelwood dissociativo.

Tabela 4.12 Modelos avaliados para a desidratação de metanol – γ-Al_2O_3 (continuação).

Modelo	Equação da taxa de reação $(-r_M)$	Observações	Resultado
10	$k_S P_M \frac{\left(1-\frac{P_{DME}P_W}{P_M^2 K_{eq}}\right)}{(1+\sqrt{K_M P_M}+K_W P_W)^2}$	MLH D[c] Adsorção de metanol e água	Modelo superparametrizado
11	$k_S P_M \frac{\left(1-\frac{P_{DME}P_W}{P_M^2 K_{eq}}\right)}{(1+\sqrt{K_M P_M})^2}$	MLH D[c] Adsorção de metanol	Modelo apropriado

c: Modelo de Langmuir-Hinshelwood dissociativo.

4.4.1 Modelos de lei de potências

As Figuras 4.18 a 4.20 apresentam os ajustes dos modelos 1, 2 e 4, mostrados na Tabela 4.12. Os três modelos de lei de potências aqui apresentados se ajustaram de maneira satisfatória aos dados experimentais, com coeficientes de determinação muito próximos à unidade. Comparando-se os modelos 1 e 2, que contêm o mesmo número de parâmetros e diferem apenas pelo termo de reversibilidade, pode-se concluir que o modelo reversível (modelo 1) se adéqua um pouco melhor à reação, o que é compreensível, pois as conversões alcançadas nestes experimentos foram altas, atingindo um valor máximo de 75%. Entretanto, o modelo com ordem de reação ajustável em relação ao metanol (modelo 4) proporcionou o melhor ajuste aos dados experimentais.

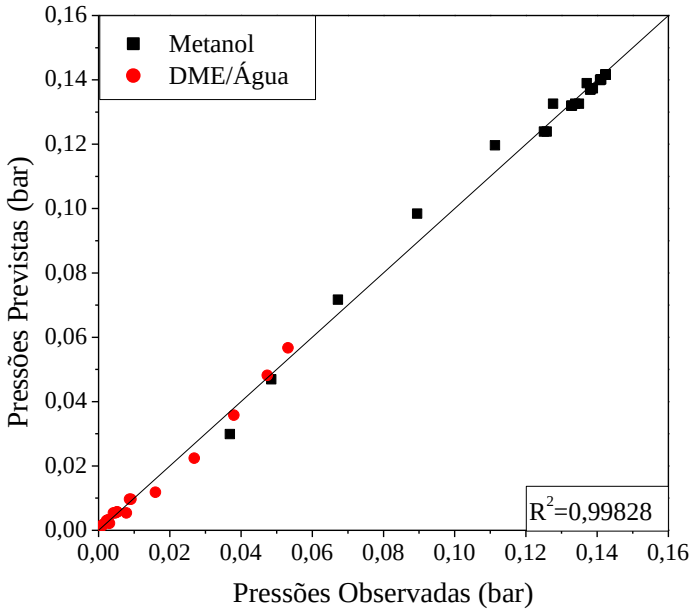

Figura 4.18 Ajuste do modelo 1 – γ-Al_2O_3.

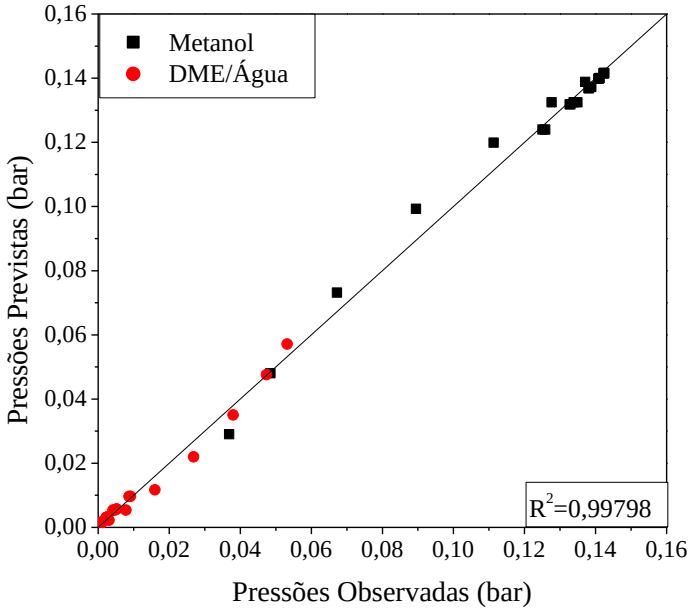

Figura 4.19 Ajuste do modelo 2 - γ-Al_2O_3.

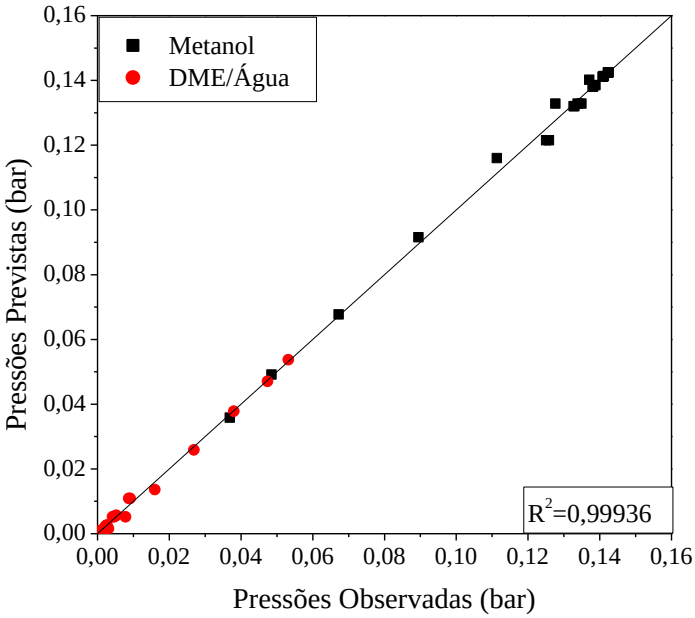

Figura 4.20 Ajuste do modelo 4 - γ-Al_2O_3.

A Tabela 4.13 mostra os parâmetros estimados e as energias de ativação aparentes. O valor obtido para a energia de ativação no modelo elementar reversível (modelo 1) foi de 109 kJ/mol, similar ao valor de 106 kJ/mol, obtido por MAS *et al.* (2006), que também empregaram γ-Al_2O_3. Ressalta-se que o valor obtido neste trabalho para a energia de ativação é 3 vezes maior que o obtido por BARBOSA (2005), que encontrou 38 kJ/mol para este catalisador. Da mesma forma que para o catalisador ZSM-5, BARBOSA (2005) obteve esta energia de ativação para conversões inferiores a 20% (método das taxas iniciais).

Em relação ao modelo 4, a ordem de reação estimada para o metanol foi de 4,0±0,1, um valor atípico, como foi observado para a ZSM-5. Nota-se que a inclusão deste parâmetro proporcionou uma grande redução da função objetivo e que a energia de ativação calculada, 153±3 kJ/mol, é similar à obtida por BERCIC e LEVEC (1992), de 143,7 kJ/mol, também empregando catalisador γ-Al_2O_3.

Tabela 4.13 Parâmetros estimados para os modelos do tipo lei de potências – γ-Al_2O_3.

Modelo	a_S	b_S	E_a (kJ/mol)	FObj	R^2
1	-0,15±0,01	27,1±0,2	109	2120	0,99828
2	-0,17±0,01	26,5±0,2	107	2528	0,99798
Modelo	***A***	***n***	**E_a (kJ/mol)**	**FObj**	**R^2**
4	-4,04±0,03	4,0±0,1	153±3	701	0,99936

4.4.2 Modelos de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal

As Figuras 4.21 a 4.23 apresentam os ajustes promovidos pelos modelos que consideram adsorção, Langmuir-Hinshelwood dissociativo (modelos 7 e 11) e Eley-Rideal não dissociativo (modelo 9). Os três modelos apresentados se ajustaram de forma satisfatória aos dados experimentais, além de terem exibido coeficientes de determinação semelhantes e próximos à unidade. O desempenho destes modelos foi similar ao de lei de potências com ordem de reação ajustável para metanol (modelo 4).

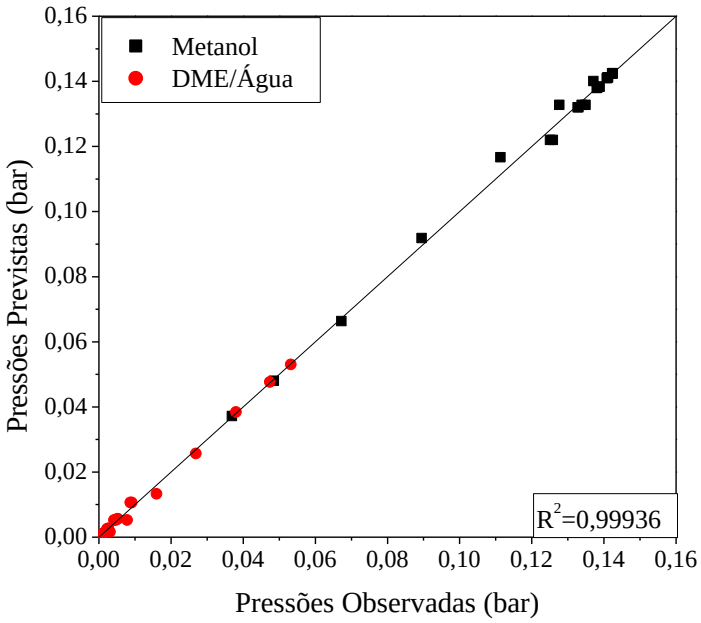

Figura 4.21 Ajuste do modelo 7 - γ-Al_2O_3.

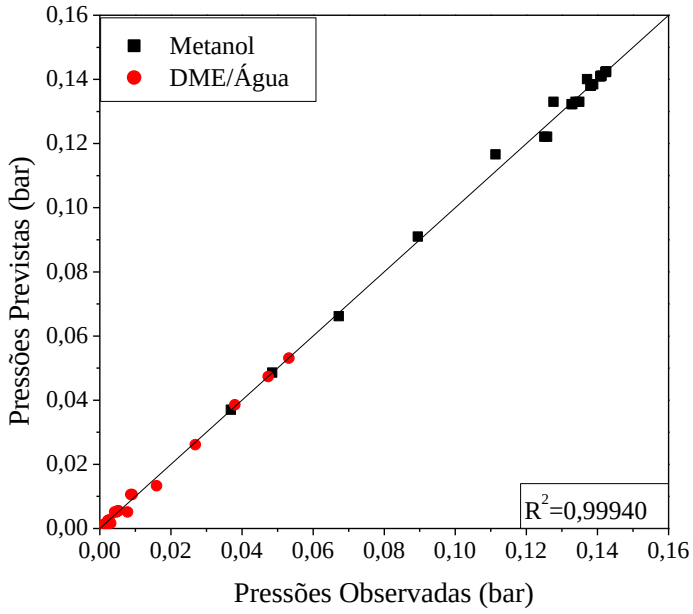

Figura 4.22 Ajuste do modelo 9 - γ-Al_2O_3.

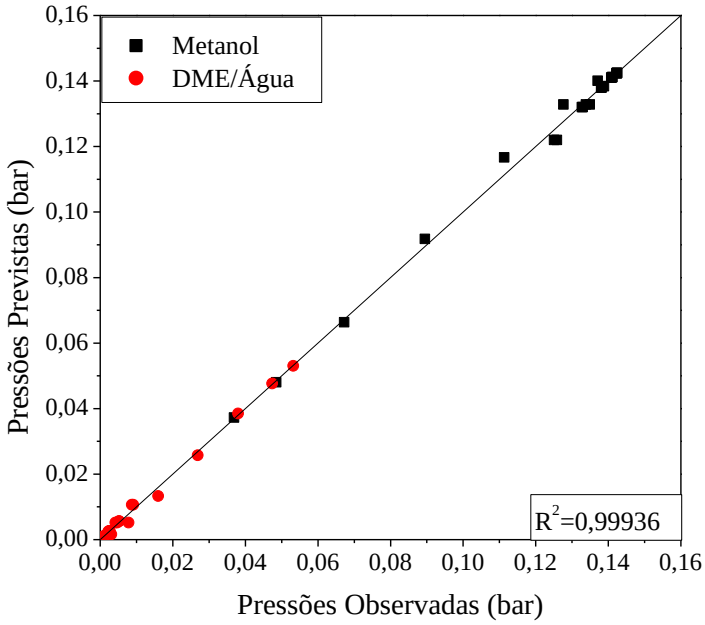

Figura 4.23 Ajuste do modelo 11 - γ-Al_2O_3.

As Tabelas 4.14 e 4.15 apresentam os parâmetros ajustáveis dos modelos avaliados e os parâmetros cinéticos calculados. Na Tabela 4.15, observa-se que os três modelos resultaram em energias de ativação distintas, assim como os valores expostos na literatura, que variam de 10,3 a 143,7 kJ/mol para o mesmo tipo de catalisador. O modelo 7, baseado no modelo de BERCIC e LEVEC (1992), resultou em 194 kJ/mol, valor superior ao relatado pelos autores, de 143,7 kJ/mol. O calor de adsorção de metanol também foi cerca de 30% maior do que o encontrado por BERCIC e LEVEC (1992), que obtiveram -70,5 kJ/mol. O modelo 9, baseado no modelo

utilizado por MOLLAVALI *et al.* (2008), resultou em 29 kJ/mol para a energia de ativação, aproximadamente metade do valor relatado por estes autores e cerca de 23% menor que o obtido por BARBOSA (2005), de 38 kJ/mol, que se limitou a utilizar pontos experimentais com conversão inferior a 20% e não considerou a adsorção das espécies. Em relação ao calor de adsorção de metanol estimado para o modelo 9, ele está de acordo com a literatura: -105,1 kJ/mol (HA *et al*., 2011) e -108 kJ/mol (TAVAN *et al*., 2013). O modelo 11, baseado no modelo utilizado por ZANG *et al.* (2011), resultou em uma energia de ativação aparente de 9 kJ/mol, valor muito próximo ao obtido por PTASZEK e GRZEISIK (2010), que reportaram 10,3 kJ/mol, empregando condições operacionais semelhantes. Quanto ao calor de adsorção de metanol, verificou-se que o valor calculado foi superior a todos os apresentados na literatura. No entanto, diferenças nos parâmetros estimados podem estar relacionadas a diferenças nas propriedades físico-químicas dos catalisadores de γ-alumina empregados em cada trabalho. Além disso, é importante ressaltar que nenhum estudo utilizado como referência fez qualquer menção à significância de seus valores estimados. Comparando-se os três modelos aqui abordados, o modelo 9 foi o que apresentou parâmetros cinéticos mais próximos aos dados da literatura, além de ter apresentado a menor função objetivo, sugerindo que, nas condições avaliadas, o comportamento reacional pode ser descrito pelo modelo de Eley-Rideal com adsorção não dissociativa de metanol nos sítios catalíticos.

Tabela 4.14 Parâmetros ajustáveis para os modelos que consideram adsorção – γ-Al_2O_3.

Modelo	a_M	b_M	a_{global}	b_{global}
7	0,723±0,002	-23,0±0,5	2,82±0,01	2,0±0,4
9	2,4±0,2	-28,5±0,6	-1,20±0,08	7,1±0,8
11	2,4±0,3	-38,6±0,7	-0,5±0,2	2±1

Tabela 4.15 Parâmetros cinéticos para os modelos que consideram adsorção – γ-Al_2O_3.

Modelo	Q_M (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)	FObj	R^2
7	-93	194	682	0,99936
9	-115	29	642	0,99940
11	-156	9	677	0,99936

No que diz respeito à constante de equilíbrio de adsorção de metanol, a Figura 4.24 exibe os valores para cada modelo em função da temperatura. Percebe-se que, além da grande redução da constante com o aumento da temperatura, há uma grande variação de acordo com o modelo escolhido. Na temperatura de referência, os valores obtidos foram 2,32, 12,71 e 13,90 bar^{-1} para os modelos 7, 9 e 11, respectivamente.

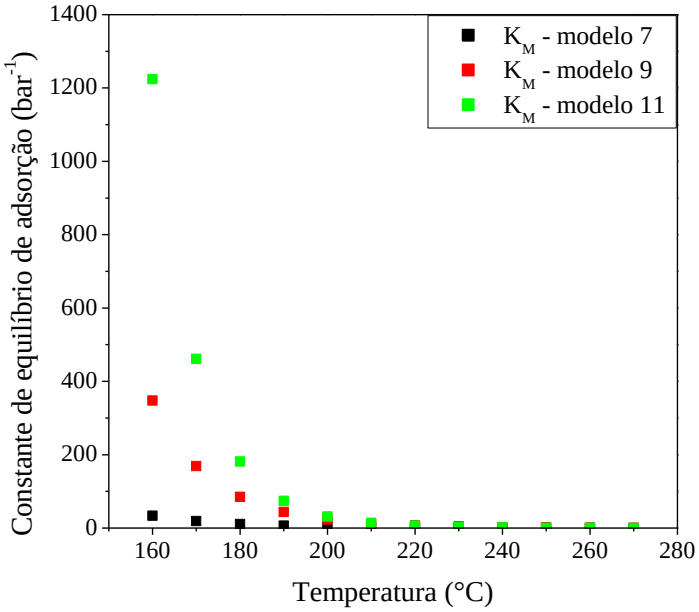

Figura 4.24 Perfil de variação da constante de equilíbrio de adsorção com a temperatura - γ-Al_2O_3.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A cinética de desidratação de metanol ao éter dimetílico em presença de diferentes catalisadores foi estudada. A partir de dados experimentais da reação em diferentes condições, procedeu-se à avaliação de vários modelos cinéticos através da estimação de seus parâmetros.

Foi observado que o modelo de lei de potências, para os catalisadores K60 e γ-Al_2O_3, resultou em ajustes satisfatórios e parâmetros cinéticos com significado físico. Os modelos de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal, por comportarem um maior número de parâmetros, apresentaram ajustes ligeiramente superiores e energias de ativação similares às relatadas na literatura, de forma que, para as condições abordadas, observou-se uma pequena diferença entre os modelos avaliados. Por sua vez, para o catalisador Na40, observou-se que, apesar dos ajustes satisfatórios obtidos, a estimação de parâmetros tornou-se um procedimento meramente matemático, acarretando em parâmetros cinéticos sem significado físico. Já para a ZSM-5, verificou-se que sua alta acidez, além da admissão de um erro relativo constante, pode ter resultado em ajustes pouco satisfatórios dos modelos cinéticos avaliados e energias de ativação e calores de adsorção atípicos.

Diante do exposto, conclui-se que o bom desempenho da modelagem cinética para a desidratação de metanol dependeu de alguns fatores, como o número de pontos experimentais, a faixa de conversão alcançada e a acidez do catalisador. Além disso, através da estimação de parâmetros e comparação de funções objetivos obtidas para modelos com mesmo número de parâmetros, foi possível verificar a influência da reversibilidade da reação na modelagem. Foi observada a importância da reversibilidade para maiores conversões de metanol, ao passo que a reversibilidade pôde ser desprezada para condições que propiciaram menores conversões. Para os modelos em que se admitiu a adsorção das espécies, a adsorção de metanol mostrou ser importante e predominante sobre a da água.

O estudo da desidratação de metanol permitiu ainda observar que os valores obtidos para as constantes de equilíbrio de adsorção de metanol e água são muito sensíveis à temperatura, sendo este um parâmetro de difícil comparação, em função dos poucos valores disponíveis na literatura.

Como sugestões para futuros trabalhos no tema, pode-se destacar a exploração de faixas de temperatura mais amplas, com o emprego de temperaturas mais elevadas, mantendo-se o foco na desidratação de metanol, porém observando-se toda a rede de reações promovida (isto é, incluindo a possibilidade de formação de hidrocarbonetos em temperaturas mais elevadas). Outra sugestão seria avaliar a síntese direta de DME a partir do gás de síntese. Para se

assemelhar às condições empregadas industrialmente, sugere-se incluir água na alimentação do reator e utilizar dados a altas conversões, mais próximas às conversões de equilíbrio. Em relação à modelagem cinética, seria possível o emprego de catalisadores com caracterizações bem definidas de suas propriedades ácidas, com o objetivo de distinguir o efeito de cada tipo de sítio catalítico na cinética da reação. Por fim, uma última sugestão seria o planejamento sequencial de experimentos para a estimação de parâmetros cinéticos, uma vez que, através deste procedimento, é possível optar por expandir a região de experimentação ou pela melhoria da precisão das medidas experimentais, com a finalidade de discriminar diferentes modelos, indicando qual deles descreve melhor os dados experimentais.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, Y.; KOMOTO, M.; WATANABE, I.; OHNO,Y.; FUJIMOTO, K. **Effective utilization of remote coal through dimethyl ether synthesis**, *Fuel*, v. 79, p. 229–234, 2000.

AGUAYO, A.T.; EREÑA, J.; MIER, D.; ARANDES, J.M.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. **Kinetic modeling of dimethyl ether synthesis in a single step on a CuO-ZnO-Al_2O_3/γ-Al_2O_3 catalyst,** *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 46, p. 5522-5530, 2007.

AN, W.; CHUANG, K.T.; SANGER, A.R. **Dehydration of methanol to dimethyl ether by catalytic distillation**, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 82, p. 948–955, 2004.

AZIZI, Z.; REZAEIMANESHB, M.; TOHIDIANA, T.; RAHIMPOURA, M.R. **Dimethyl ether: a review of technologies and production challenges**, *Chemical Engineering and Processing*, v. 82, p. 150–172, 2014.

BANDIERA, J.; NACCACHE, C. **Kinetics of methanol dehydration in dealuminated H-mordenite: model with acid and base active centres**, *Applied Catalysis*, v. 69, p. 139-148, 1991.

BARBOSA, F.G. **Avaliação e caracterização de catalisadores sólidos ácidos na síntese do dimetil éter (DME) a partir do metanol**. 151 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

BERCIC, G.; LEVEC, J. **Intrinsic and global reaction rate of methanol dehydration over gamma-alumina pellets**, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 31, p. 1035-1040, 1992.

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

BLASZKOWSKI, S.R.; VAN SANTEN, R.A. **Theoretical study of methanol to dimethyl ether formation from methanol catalyzes by zeolitic protons**, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, p. 2292-2305, 1997.

BOZGA, G.; APAN, I.T.; BOZGA, R.E. **Dimethyl ether synthesis catalysts, processes and reactors**, *Recent Patents on Catalysis*, v. 2, p. 68–81, 2013.

CHEN, H.-J.; FAN, C.-W.; YU, C.-S. **Analysis, synthesis, and design of a one-step dimethyl ether production via a thermodynamic approach**, *Applied Energy*, v. 101, p. 449–456, 2013.

CHEN, W.-H.; LIN, B.-J.; LEE, H.-M.; HUANG, M.-H. **One-step synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing CO_2 with high space velocity**, *Applied Energy*, v. 98, p. 92–101, 2012.

CIFTCI, A.; SEZGI, N.A.; DOGU, T. **Nafion-incorporated silicate structured nanocomposite mesoporous catalysts for dimethyl ether synthesis**, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 6753-6762, 2010.

CLARKE, C. **Zeolites: take off for the tuff guys**, Industrial Minerals, p. 21-32, fev. 1980.

DI RENZO, F.; FAJULA, F. **Introduction to molecular sieves: trends of evolution of the zeolite community,** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 157, p. 1-12, 2005.

DIBAN, N.; URTIAGA, A.M.; ORTIZ, I.; EREÑA, J.; BILBAO, J.; AGUAYO, A.T. **Influence of the membrane properties on the catalytic production of dimethyl ether within situ water removal for the successful capture of CO_2**, *Chemical Engineering Journal*, v. 234, p. 140–148, 2013.

DIETZ, W.A. **Response factors for gas chromatographic analyses**, *Journal of Gas Chromatography*, v. 5, p. 68–71, 1967.

DYER, A. **An introduction to zeolite molecular sieves,** *Surface and Interface Analysis*, v. 14, p. 213, 1988.

EREÑA, J.; GARONA, R.; ARANDES, J.M.; AGUAYO, A.T.; BILBAO, J. **Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO-Al_2O_3/NaHZSM-5 bifunctional catalyst**, *Catalysis Today*, v. 107–108, p. 467–473, 2005.

EREÑA, J.; SIERRA, I.; AGUAYO, A.T.; ATEKA, A.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. **Kinetic modelling of dimethyl ether synthesis from (H_2+CO_2) by considering catalyst deactivation**, *Chemical Engineering Journal*, v. 174, p. 660–667, 2011.

FLEISH, T.H.; BASU, A.; SILLS, R.A. **Introduction of a new clean global fuel: the status of DME developments in China and beyond**, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 9, p. 94-107, 2012.

GATES, B.C.; JOHANSON, L.N. **Langmuir-Hinshelwood kinetics of the dehydration of methanol catalyzed by cation exchange resin,** *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 17, p. 981-983, 1971.

GE, Q.; HUANG, Y.; QIU, F.; LI, S. **Bi-functional catalysts for conversion of synthesis gas to dimethyl ether**, *Applied Catalysis A*, v. 167, p. 23-30, 1998.

GIANNETO, P. **Zeolitas: características, propriedades y aplicaciones industriales. In: Síntese de Zeolitas** [s.l.]; Editorial Inovación Tecnológica, cap. 2 e 4, 1989.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F.R. **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**, *Fundação Calouste Gulbenkian* – Lisboa; p. 17-29, 77-87 e 133; 2004.

HA, K.S.; LEE, Y.J.; BAE, J.W.; KIM, Y.W.; WOO, M.H.; KIM, H.S.; PARK, M.J.; JUN, K.W. **New reaction pathways and kinetic parameter estimation for methanol dehydration over modified ZSM-5 catalysts,** *Applied Catalysis A*, v. 395, p. 95-106, 2011.

HAYER, F.; BAKHTIARY-DAVIJANY, H.; MYRSTAD, R.; HOLMEN, A.; PFEIFER, P.; VENVIK, H.J. **Synthesis of dimethyl ether from syngas in a microchannel reactor-simulation and experimental study**, *Chemical Engineering Journal*, v. 167, p. 610-615, 2011.

HOSSEINI, S.; TAGHIZADEH, M.; ELIASSI, A. **Optimization of hydrothermal synthesis of H-ZSM-5 zeolite for dehydration of methanol to dimethyl ether using full factorial design**, *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 21, p. 344-351, 2012.

HOSSEINI, Z.; TAGHIZADEH, M.; YARIPOUR, F. **Synthesis of nanocrystalline γ-Al_2O_3 by sol-gel and precipitation methods for methanol dehydration to dimethyl ether**, *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 20, p. 128–134, 2011.

HOSSININEJAD, 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.

HU, Y.; NIE, Z.; FANG, D. **Simulation and model design of pipe-shell reactor for the direct synthesis of dimethyl ether from syngas**, *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 17, p. 195–200, 2008.

JAIN, J.R.; PILLAI, C.N. **Catalytic dehydration of alcohols over alumina: mechanism of ether formation**, *Journal of Catalysis*, v. 9, p. 322-330, 1967.

JUN, K.-W.; SHEN, W.-J.; LEE, K.-W. **Concurrent production of methanol and dimethyl ether from carbon dioxide hydrogenation: investigation of reaction conditions,** *Bulletin of Korean Chemical Society*, v. 20, p. 993–998, 1999.

KABIR, K.B.; HEIN, K.; BHATTACHARYA, S. **Process modeling of dimethyl ether production from Victorian brown coal—integrating coal drying, gasification and synthesis processes**, *Computer Chemical Engineering*, v. 48, p. 96–104, 2013.

KATO, K. **Future outlook for GTL fuels: a Japanese perspective.** Hydrocarbon Asia, jul./ago. 2002.

KHALEEL, A. **Methanol dehydration to dimethyl ether over highly porous xero-gel alumina catalyst: flow rate effect**, *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 1505-1509, 2010.

KIM, S.; LEE, Y.; BAE, J.W.; POTDAR, H.S.; JUN, K. **Synthesis and characterization of a highly active alumina catalyst for methanol dehydration to dimethyl ether,** *Applied Catalysis A*, v. 348, p. 113-120, 2008.

KIVIRANTA-PAAKKONEN, P.K.; STRUCKMANN, L.K.; LINNEKOSKI, J.A.; KRAUSE, O.I. **Dehydration of the alcohol in the etherification of isoamylenes with methanol and ethanol**, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 18-24, 1998.

KUMAR, V.S.; PADMASRI, A.H.; SATYANARAYANA, C.V.V.; REDDY, I.A.K.; RAJU, B.D.; RAO,K.S.R. **Nature and mode of addition of phosphate precursor in the synthesis of aluminum phosphate and its influence on methanol dehydration to dimethyl ether**, *Catalysis Communications*, v. 7, p. 745-751, 2006.

LEI, Z.; ZOU, Z.; DAI, C.; LI, Q.; CHEN, B. **Synthesis of dimethyl ether (DME) by catalytic distillation**, *Chemical Engineering Science*, v. 66, p. 3195-3203, 2011.

LU, W.Z.; TENG, L.H.; XIAO, W.D. **Simulation and experiment study of dimethyl ether synthesis from syngas in a fluidized-bed reactor**, *Chemical Engineering Science*, v. 59, p. 5455–5464, 2004.

LUDMANY, A.; KUREK, S.S.; STOKLOSA, A.; WILCZYNSKI, G.; WOJTOWICZ, A.; ZAJECKI, J. **Amorphous titanium hydrogen phosphate: an inorganic sorbent and a catalyst,** *Applied Catalysis A*, v. 267; p. 149-156, 2004.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de zeólitas para uso em catálise,** *Química Nova*, v. 24, p. 885-892, 2007.

LUZ, A.B. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**, Tecnologia Mineral, RJ, CETEM/CNPq, v. 68, 1995.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. **Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas**, *Química Nova*, v. 29, p. 358–364, 2006.

MAS, C.; DINJUS, E.; EDERER, H.; HENRICH, E.; RENK, C. **Dehydration of methanol to dimethyl ether,** Forschungszentrum Karlsruhe, p. 21, 2006.

MIGLIORI, M.; ALOISE, A.; GIORDANO, G. **Methanol to dimethyl ether on H-MFI catalyst: the influence of the Si/Al ratio on kinetic parameters,** *Catalysis Today*, v. 227, p. 138-143, 2014.

MIGNONI, M.L.; DETONI, C.; PERGHER, S.B.C. **Estudo da síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais,** *Química Nova*, v. 30, p. 45-48, 2007.

MOLLAVALI, M.; YARIPOUR, F.; ATASHI, H.; SAHEBDELFAR, S. **Intrinsic kinetics study of dimethyl ether synthesis from methanol on γ-Al_2O_3 catalysts,** *Industrial Engineering Chemistry and Research*, v. 47, p. 3265-3273, 2008.

NIE, Z.; LIU, H.; LIU, D.; YI, W.; FANG, D. **Intrinsic kinetics of dimethyl ether synthesis from syngas**, *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 14, p.22-28, 2005.

NORONHA, F.B.; PINTO, J.C.; MONTEIRO, J.L.; LOBÃO, M.W.; SANTOS, T.J. **Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos**, Relatório Técnico - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1993.

OLAH, G.A.; GUPTA, B.; FARINA, M.; FELBERG, J.D.; IP, W.M.; HUSAIN, A.; KARPELES, R.; LAMMERTSAMA, K.; MELHOTRA, A.K.; TRIVEDI, N. **Electrophilic reactions at single bonds – 20 - selective monohalogenation of methane over supported acidic or platinum metal catalysts and hydrolysis of methyl halides over γ-alumina-supported metal oxide/hydroxide catalysts - a feasible path for the oxidative conversion of methane into methyl alcohol/dimethyl ether**, *Journal of the American Chemical Society*, v. 107, p. 7097-7105, 1985.

PETZOLD, L. **DASSL code**, version 1989, Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, L316, Po Box 808, Livermore, CA 94559.

PRAKASH, G.K.S.; COLMENARES, J.C.; BATAMACK, P.T.; MATHEW, T.; OLAH, G.A. **Poly(4-vinylpyridine) catalyzed hydrolysis of methyl bromide to methanol and dimethyl ether**, *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 310, p. 180–183, 2009.

PTASZEK, A.; GRZEISIK , M. **Kinetics of methanol dehydration to dimethyl ether over γ-Al_2O_3**, *Chemical and Processing Engineering*, v. 31, p. 43–51, 2010.

RAOOF, F.; TAGHIZADEH, M.; ELIASSI, A.; YARIPOUR, F. **Effects of temperature and feed composition on catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over γ-alumina**, *Fuel*, v. 87, p. 2967–2971, 2008.

RIBEIRO, O.M.S. **Desenvolvimento de um modelo cinético para a reforma catalítica do n-octano sobre o catalisador Pt/L.** 117 p. Monografia – Universidade Federal de Campina Grande, 2005.

ROWNAGHI, A.A.; REZAEI, F.; STANTE, M.; HEDLUND, J. **Selective dehydration of methanol to dimethyl ether on ZSM-5 nanocrystals**, *Applied Catalysis B*, v. 119–120, p. 56–61, 2012.

ROYAEE, S.J.; FALAMAKI, C.; SOHRABI, M.; TALESH, S.S.A. **A new Langmuir-Hinshelwood mechanism for the methanol to dimethyl ether dehydration reaction over clinoptilolite-zeolite catalyst**, *Applied Catalysis A*, v. 338, p. 114-120, 2008.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação a Engenharia Química**; Editora Synergia, cap. 3, 2009.

SCHWAAB, M. **Avaliação de algoritmos heurísticos de otimização em problemas de estimação de parâmetros**. 149 p. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

SCHWAAB, M.; BISCAIA JR., 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. **Optimum reparameterization of power function models**. *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 4631-4635, 2008.

SEMELSBERGER, T.A.; BORUP, R.L.; GREENE, H.L. **Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel,** *Journal of Power Sources*, v. 156, p. 497-511, 2006.

SIERRA, I.; EREÑA, J.; AGUAYO, A. T.; ATEKA, A.; BILBAO, J. **Kinetic modelling for the dehydration of methanol to dimethyl ether over γ-Al_2O_3,** *Chemical Engineering Transactions*, v. 32, p. 613-618, 2013.

SOAVE, G. **Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state**. *Chemical Engineering Science*, v. 27, p. 1197-1203, 1972.

TAVAN, Y.; HOSSEINI, S.H.; GHAVIPOUR, M.; KHOSRAVI NIKOU, M.R.; SHARIATI, A. **From laboratory experiments to simulation studies of methanol dehydration to**

produce dimethyl ether - part I - reaction kinetic study, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 73, p. 144-150, 2013.

VARISLI, D.; DOGU, T. **Production of clean transportation fuel dimethyl ether by dehydration of methanol over nafion catalyst**, *Gazi University Journal of Science*, v. 21, p. 37-41, 2008.

VISHWANATHAN, V.; ROH, H.; KIM, J.; JUN, K. **Surface properties and catalytic activity of TiO_2–ZrO_2 mixed oxides in dehydration of methanol to dimethyl ether**, *Catalysis Letters*, v. 96, p. 23-28, 2004.

WANG, L.; FANG, D.; HUANG, X.; ZHANG, S.; QI, Y.; LIU, Z. **Influence of reaction conditions on methanol synthesis and WGS reaction in the syngas-to-DME process**, *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 15, p. 38–44, 2006.

WANG, Y.; WANG, W.-L.; CHEN, Y.-X.; ZHENG, J.-J.; LI, R.-F. **Synthesis of dimethyl ether from syngas using a hierarchically porous composite zeolite as the methanol dehydration catalyst**, *Journal of Fuel Chemical Technology*, v. 41, p. 873–882, 2013.

YARIPOUR, F.; BAGHAEI, F.; SCHMIDT, I.; PERREGAARD, J. **Synthesis of dimethyl ether from methanol over aluminium phosphate and silica titania catalysts**, *Catalysis Communications*, v. 6, p. 542-549, 2005.

YOU, Q.; LIU, Z.; LI, W.; ZHOU, X. **Synthesis of dimethyl ether from methane mediated by HBr**, *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 18, p. 306-311, 2009.

YUANYUAN, H.; HAITAO, Z.; WEIYONG, Y.; DINGYE, F. **Modeling and simulation of production process on dimethyl ether synthesized from coal-based syngas by one-step method**, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 17, p. 108–112, 2009.

ZHA, F.; TIANA, H.; YANA, J.; CHANG, Y. **Multi-walled carbon nanotubes as catalyst promoter for dimethyl ether synthesis from CO_2 hydrogenation**, *Applied Surface Science*, v. 285, p.945–951, 2013.

ZHANG, L.; ZHANG, H.T.; YING, W.Y.; FANG, D.Y. **Intrinsic kinetics of methanol dehydration over Al_2O_3 catalyst,** *World Academy of Science, Engineering and Technology*, v. 5, p. 11–20, 2011.

ZHANG, L.; ZHANG, H.; YING, W.; FANG, D. **Dehydration of methanol to dimethyl ether over γ-Al_2O_3 catalyst: intrinsic kinetics and effectiveness factor**, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 91, p. 1538–1546, 2013.

ZHANG, X.; ZHONG, L.; GUO, Q.; FAN, H.; ZHENG, H.; XIE, K. **Influence of the calcination on the activity and stability of the Cu/ZnO/Al_2O_3 catalyst in liquid phase methanol synthesis**, *Fuel*, v. 89, p. 1348–1352, 2010.

ZHU, Y.; WANG, S.; GE, X.; LIU, Q.; LUO, Z.; CEN, K. **Experimental study of improved two step synthesis for DME production**, *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 424–429, 2010.

Sites na internet (acesso em janeiro de 2015):

https://www.aboutdme.org

https://www.methanol.org.

APÊNDICE A

Dados experimentais retirados de BARBOSA (2005) – Catalisador ZSM-5

T (°C)	Pressões instantâneas (mbar)		X_{MeOH} (%)	$X_{MeOH,eq}$ (%)
	P_{MeOH}	$P_{H2O} = P_{DME}$		
110	142,5	0,4	0,6	94,7
120	141,5	0,9	1,2	94,2
120	142,7	0,3	0,4	94,2
130	142,1	0,6	0,8	93,8
130	142,9	0,2	0,3	93,8
130	139,6	1,9	2,6	93,8
140	136,0	3,7	5,1	93,3
140	142,0	0,6	0,9	93,3
140	142,6	0,4	0,5	93,3
140	141,8	0,7	1,0	93,3
150	140,5	1,4	1,9	92,9
150	141,3	1,0	1,4	92,9
150	142,3	0,5	0,7	92,9
150	129,6	6,8	9,5	92,9
160	139,3	2,0	2,8	92,4
160	138,3	2,5	3,5	92,4
160	138,7	2,3	3,2	92,4
165	110,8	16,3	22,7	92,1
170	132,9	5,2	7,2	91,9
170	135,4	3,9	5,5	91,9
175	132,1	5,6	7,8	91,7
180	130,0	6,6	9,3	91,4
180	123,0	10,1	14,2	91,4
180	80,6	31,3	43,8	91,4
190	119,2	12,0	16,8	90,9
195	51,1	46,1	64,4	90,7
205	95,6	23,8	33,3	90,2
210	33,7	54,8	76,5	90,0
220	65,4	38,9	54,3	89,5
225	24,5	59,4	82,9	89,2
235	45,1	49,1	68,5	88,8
240	21,1	61,1	85,2	88,5
250	35,2	54,0	75,4	88,0

τ = 84,7 s; P = 1,01 bar; $P_{MeOH,0}$ = 0,14 bar;
$X_{MeOH,eq}$ obtido através de um cálculo de equilíbrio químico no simulador HYSYS.

Dados experimentais retirados de BARBOSA (2005) – Catalisador γ-Al_2O_3

T (°C)	Pressões instantâneas (mbar)		X_{MeOH} (%)	$X_{MeOH,eq}$ (%)
	P_{MeOH}	$P_{H2O} = P_{DME}$		
160	142,4	0,4	0,6	92,4
160	142,3	0,5	0,7	92,4
161	142,4	0,5	0,6	92,3
161	142,4	0,5	0,6	92,3
161	142,3	0,5	0,7	92,3
170	141,2	1,0	1,5	91,9
170	141,0	1,1	1,6	91,9
171	140,8	1,2	1,7	91,8
171	140,9	1,2	1,7	91,8
175	137,1	3,1	4,3	91,7
180	138,8	2,2	3,1	91,4
180	138,4	2,5	3,4	91,4
181	138,2	2,6	3,6	91,4
181	138,1	2,6	3,6	91,4
190	134,9	4,2	5,8	90,9
190	133,9	4,7	6,6	90,9
190	127,6	7,8	10,9	90,9
191	132,9	5,2	7,2	90,9
191	132,7	5,3	7,3	90,9
201	125,1	9,1	12,7	90,4
201	125,9	8,7	12,1	90,4
205	111,3	16,0	22,3	90,2
220	89,5	26,9	37,5	89,5
235	67,2	38,0	53,1	88,8
250	48,5	47,4	66,1	88,0
265	36,9	53,2	74,3	87,3

τ = 84,7 s; P = 1,01 bar; $P_{MeOH,0}$ = 0,14 bar;
$X_{MeOH,eq}$ obtido através de um cálculo de equilíbrio químico no simulador HYSYS.

Dados experimentais retirados de HA *et al.* (2011) – Catalisador Na40

T (°C)	τ (s)	Pressões iniciais (mbar)		Pressões instantâneas (mbar)			X_{MeOH} (%)	$X_{MeOH,eq}$ (%)
		$P_{MeOH,0}$	$P_{H2O,0}$	P_{MeOH}	P_{H2O}	P_{DME}		
220	0,3	83,9	9580,0	76,2	9583,9	3,9	9,2	19,9
220	0,3	119,8	9636,9	114,1	9639,8	2,9	4,8	24,5
220	0,3	152,7	9696,4	147,7	9699,0	2,5	3,3	28,2
220	0,3	182,7	9745,3	178,0	9747,6	2,4	2,6	30,8
230	5,1	3308,0	0,0	3043,4	132,3	132,3	8,0	88,9
230	5,6	4976,6	0,0	4717,8	129,4	129,4	5,2	88,9
230	6,3	7124,4	0,0	6839,4	142,5	142,5	4,0	88,9
230	7,1	10000,0	0,0	9930,0	35,0	35,0	0,7	88,8
240	4,7	1988,7	0,0	1553,2	217,8	217,8	21,9	88,5
240	5,1	3308,0	0,0	2960,7	173,7	173,7	10,5	88,5
240	5,6	4976,6	0,0	4533,7	221,5	221,5	8,9	88,4
240	6,3	7124,4	0,0	6668,4	228,0	228,0	6,4	88,4
240	7,1	10000,0	0,0	9810,0	95,0	95,0	1,9	88,3
250	4,1	1618,7	1830,3	1152,5	2063,4	233,1	28,8	78,9
250	2,5	1254,3	6205,6	1036,0	6314,7	109,1	17,4	64,2
250	1,8	1127,4	7733,1	1006,8	7793,5	60,3	10,7	59,6
250	1,2	1023,2	8976,8	990,4	8993,2	16,4	3,2	56,0

P = 10 bar; $X_{MeOH,eq}$ obtido através de um cálculo de equilíbrio químico no simulador HYSYS.

Dados experimentais retirados de HA *et al.* (2011) – Catalisador K60

T (°C)	τ (s)	Pressões iniciais (mbar)		Pressões instantâneas (mbar)			X_{MeOH} (%)	$X_{MeOH,eq}$ (%)
		$P_{MeOH,0}$	$P_{H2O,0}$	P_{MeOH}	P_{H2O}	P_{DME}		
245	16,1	686,5	3661,2	676,9	3666,0	4,8	1,4	63,9
245	16,1	686,5	3661,2	678,9	3665,0	3,8	1,1	63,9
245	16,1	686,5	3661,2	678,9	3665,0	3,8	1,1	63,9
265	16,1	686,5	3661,2	670,7	3669,1	7,9	2,3	61,5
265	16,1	686,5	3661,2	670,7	3669,1	7,9	2,3	61,5
265	16,1	686,5	3661,2	672,8	3668,1	6,9	2	61,5
265	16,1	686,5	3661,2	672,8	3668,1	6,9	2	61,5
285	16,1	686,5	3661,2	654,9	3677,0	15,8	4,6	59,1
285	16,1	686,5	3661,2	656,3	3676,3	15,1	4,4	59,1
285	16,1	686,5	3661,2	656,3	3676,3	15,1	4,4	59,1
285	16,1	686,5	3661,2	656,3	3676,3	15,1	4,4	59,1
285	16,1	686,5	3661,2	656,3	3676,3	15,1	4,4	59,1
305	16,1	686,5	3661,2	633,6	3687,7	26,4	7,7	56,9
305	16,1	686,5	3661,2	638,4	3685,3	24,0	7	56,9
305	16,1	686,5	3661,2	632,9	3688,0	26,8	7,8	56,9
305	16,1	686,5	3661,2	633,6	3687,7	26,4	7,7	56,9
325	16,1	686,5	3661,2	601,4	3703,8	42,6	12,4	54,8
325	16,1	686,5	3661,2	602,7	3703,1	41,9	12,2	54,8
325	16,1	686,5	3661,2	590,4	3709,3	48,1	14	54,8
325	16,1	686,5	3661,2	600,0	3704,5	43,2	12,6	54,8

P = 10 bar; $X_{MeOH,eq}$ obtido através de um cálculo de equilíbrio químico no simulador HYSYS.

Dados experimentais retirados de HA *et al.* (2011) – Catalisador K60 (continuação)

T (°C)	τ (s)	Pressões iniciais (mbar)		Pressões instantâneas (mbar)			X_{MeOH} (%)	$X_{MeOH,eq}$ (%)
		$P_{MeOH,0}$	$P_{H2O,0}$	P_{MeOH}	P_{H2O}	P_{DME}		
325	16,1	686,5	3661,2	600,0	3704,5	43,2	12,6	54,8
345	16,1	686,5	3661,2	552,6	3728,2	66,9	19,5	52,8
345	16,1	686,5	3661,2	566,3	3721,3	60,1	17,5	52,8
345	16,1	686,5	3661,2	564,3	3722,3	61,1	17,8	52,8
245	13,7	4607,0	0,0	4528,7	39,2	39,2	1,7	88,2
245	13,7	4607,0	0,0	4533,3	36,9	36,9	1,6	88,2
245	13,7	4607,0	0,0	4537,9	34,6	34,6	1,5	88,2
245	13,7	4607,0	0,0	4537,9	34,6	34,6	1,5	88,2
265	13,7	4607,0	0,0	4427,3	89,8	89,8	3,9	87,3
265	13,7	4607,0	0,0	4473,4	66,8	66,8	2,9	87,3
285	13,7	4607,0	0,0	4312,1	147,4	147,4	6,4	86,4
285	13,7	4607,0	0,0	4266,1	170,5	170,5	7,4	86,4
285	13,7	4607,0	0,0	4289,1	158,9	158,9	6,9	86,4
285	13,7	4607,0	0,0	4289,1	158,9	158,9	6,9	86,4
285	13,7	4607,0	0,0	4293,7	156,6	156,6	6,8	86,4
305	13,7	4607,0	0,0	4003,5	301,8	301,8	13,1	85,5
305	13,7	4607,0	0,0	4017,3	294,8	294,8	12,8	85,5
305	13,7	4607,0	0,0	4026,5	290,2	290,2	12,6	85,5
305	13,7	4607,0	0,0	4026,5	290,2	290,2	12,6	85,5
325	13,7	4607,0	0,0	3593,4	506,8	506,8	22	84,6
325	13,7	4607,0	0,0	3561,2	522,9	522,9	22,7	84,6
325	13,7	4607,0	0,0	3593,4	506,8	506,8	22	84,6
245	15,5	2382,0	3629,6	2365,3	3638,0	8,3	0,7	77,0
245	15,5	2382,0	3629,6	2365,3	3638,0	8,3	0,7	77,0
245	15,5	2382,0	3629,6	2365,3	3638,0	8,3	0,7	77,0
265	15,5	2382,0	3629,6	2315,3	3663,0	33,3	2,8	75,2
265	15,5	2382,0	3629,6	2320,0	3660,6	31,0	2,6	75,2
265	15,5	2382,0	3629,6	2320,0	3660,6	31,0	2,6	75,2
285	15,5	2382,0	3629,6	2255,7	3692,8	63,1	5,3	73,6
285	15,5	2382,0	3629,6	2253,3	3694,0	64,3	5,4	73,6
285	15,5	2382,0	3629,6	2262,9	3689,2	59,5	5	73,6
285	15,5	2382,0	3629,6	2253,3	3694,0	64,3	5,4	73,6
305	15,5	2382,0	3629,6	2134,2	3753,5	123,9	10,4	71,9
305	15,5	2382,0	3629,6	2143,8	3748,7	119,1	10	71,9
305	15,5	2382,0	3629,6	2155,7	3742,8	113,1	9,5	71,9
305	15,5	2382,0	3629,6	2167,6	3736,8	107,2	9	71,9
305	15,5	2382,0	3629,6	2143,8	3748,7	119,1	10	71,9
325	15,5	2382,0	3629,6	2036,6	3802,3	172,7	14,5	70,4
325	15,5	2382,0	3629,6	2017,5	3811,9	182,2	15,3	70,4
325	15,5	2382,0	3629,6	2003,2	3819,0	189,4	15,9	70,4
325	15,5	2382,0	3629,6	2015,1	3813,1	183,4	15,4	70,4
325	15,5	2382,0	3629,6	1993,7	3823,8	194,1	16,3	70,4
325	15,5	2382,0	3629,6	2003,2	3819,0	189,4	15,9	70,4
345	15,5	2382,0	3629,6	1819,8	3910,7	281,1	23,6	68,9
345	15,5	2382,0	3629,6	1857,9	3891,7	262,0	22	68,9
345	15,5	2382,0	3629,6	1841,3	3900,0	270,4	22,7	68,9

P = 10 bar; $X_{MeOH,eq}$ obtido através de um cálculo de equilíbrio químico no simulador HYSYS.