ANÁLISE DE PARÂMETROS CINÉTICOS PARA CATALISADOR DA REAÇÃO DE PRODUÇÃO DE ACETALDEÍDO

Marco Antonio Almeron Bueno (PIC/CNPq/UEM), Júlia Leite Ribeiro (Coautora), Pedro Henrique Viana Pichitelli Vitor (Coautor), Isabela Dancini Pontes (Coorientadora), Marcelino Luiz Gimenes (Orientador). E-mail: mlgimenes@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

Engenharia Química/Operações Industriais e Equipamentos para Engenharia Química

Palavras-chave: reforma do etanol; desidrogenação; parâmetros cinéticos.

RESUMO

Com a busca por alternativas energéticas sustentáveis, a reforma a vapor do etanol destaca-se como uma rota promissora para a produção de hidrogênio. Nesse contexto, neste trabalho foi efetuada a reação de reforma usando-se o catalisador CuO/SiO_2, com o intuito de realizar uma avaliação cinética da reação. Para isso, foi feito um ensaio contínuo de 8 horas, com temperaturas de 200, 250, 300 e 350 °C e diferentes vazões de alimentação. A partir dos dados experimentais obtidos, foram determinadas velocidades aparentes e, por meio da equação de Arrhenius, uma energia de ativação aparente de 13,083 kJ mol^{-1}, com R^2 = 0,94154. Também foi proposta uma lei de velocidade com base em um mecanismo reacional hipotético; no entanto, a validação dessa lei, isto é, a determinação dos parâmetros e constantes de velocidade, não foi possível devido à quantidade limitada de dados experimentais disponíveis.

INTRODUÇÃO

A crescente demanda energética e os impactos ambientais dos combustíveis fósseis impulsionam a busca por fontes alternativas de energia. Nesse cenário, o gás hidrogênio (H_2) tem destaque e sua produção a partir de fontes renováveis apresenta interesse. A reforma do etanol com vapor d'água é uma rota promissora por utilizar um composto renovável e possibilitar a produção catalítica do H_2 (LIU; ZHOU; JIA, 2022).

A reforma do etanol envolve uma complexa rede de reações, podendo gerar produtos indesejáveis e espécies precursoras de coque, as quais afetam o desempenho do catalisador usado (MATTOS *et al.*, 2012). Entre as várias etapas do processo de reforma, tem-se a desidrogenação do etanol, produzindo acetaldeído e hidrogênio, o que se mostra relevante para a compreensão do processo como um todo (OGO; SEKINE, 2020; PUNASE; RAO; VIJAY, 2019).

Diante disso, este trabalho teve como objetivo avaliar a desidrogenação do etanol em diferentes temperaturas e vazões de alimentação, obtendo-se dados

experimentais de modo a ajustar uma lei de velocidade à reação, determinar os parâmetros cinéticos dessa lei e também a energia de ativação da reação.

MATERIAIS E MÉTODOS

De início, foi realizada uma sequência de ensaios em reator catalítico de leito fixo, utilizando três catalisadores distintos, previamente sintetizados e caracterizados. Antes de cada experimento, cada catalisador foi submetido a uma etapa de ativação conduzida sob fluxo de N_2 e H_2. Feita a ativação, iniciou-se a reação de reforma, utilizando-se uma solução de água e etanol como reagente. Nessa etapa, cada catalisador foi submetido à passagem da solução reagente, juntamente com N_2, ao longo de 8 horas, período durante o qual foi avaliado seu desempenho quanto à conversão do etanol e à seletividade para a formação de acetaldeído e H_2. A partir desses resultados, selecionou-se o catalisador de melhor desempenho para a etapa de avaliação cinética. Para o presente estudo, o catalisador selecionado foi de óxido de cobre suportado por sílica (CuO/SiO_2).

O catalisador selecionado foi, então, submetido a um ensaio contínuo de 8 horas. Durante esse período, a cada intervalo de 2 horas, foi estabelecida uma nova temperatura de reação, totalizando quatro condições experimentais (200, 250, 300 e 350 °C), sendo também variada a vazão de alimentação de N_2 em cada condição. As correntes de saída líquida e gasosa do reator foram analisadas por técnicas cromatográficas, possibilitando a determinação da composição dos produtos e a obtenção dos dados necessários à avaliação do comportamento cinético do sistema.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido a problemas com o módulo reacional e o cromatógrafo, não foi possível realizar toda a sequência de ensaios inicialmente prevista, limitando a quantidade de dados experimentais disponível para uma análise cinética mais robusta. Dessa forma, os resultados obtidos no ensaio de 8 horas foram utilizados para determinar as concentrações de etanol na corrente de saída e, a partir destas, calcular as conversões experimentais e as respectivas velocidades aparentes de reação nas diferentes condições de temperatura.

A proposição da lei de velocidade foi realizada a partir de um mecanismo reacional hipotético, constituído por cinco etapas envolvendo adsorção do etanol, reações superficiais e dessorção de H_2. A partir desse mecanismo, aplicando-se a abordagem dedutiva apresentada por Fogler (2009), foi obtida a seguinte expressão para a velocidade da reação:

$$-r_A = \frac{k_2 C_T^2 \left[K_A P_A - \frac{P_D P_E}{K_2 K_3 K_4 K_D}\right]}{\left[1 + K_A P_A + \left(\frac{P_E}{K_4}\right)^{1/2} + \frac{P_D}{K_D} + \frac{P_D}{K_D K_3}\left(\frac{P_E}{K_4}\right)^{1/2}\right]^2} \quad (1)$$

A quantidade limitada de dados experimentais não permite validar adequadamente o mecanismo proposto ou confirmar se a Equação (1) é capaz de representar o comportamento real do sistema. Por conta disso, não foi possível determinar com confiabilidade a constante específica de reação em diferentes temperaturas e obter a energia de ativação (E_a) estritamente cinética associada à reação.

Então, como alternativa, os dados disponíveis permitiram determinar uma velocidade aparente média (r_{app}) para cada temperatura (T), considerando os ensaios realizados em duplicata. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de r_{app} e T para determinação da E_a aparente.

T (°C)	r_{app} (mol gcat^{-1} min^{-1})
200	$6{,}951\times10^{-4} \pm 4{,}27\times10^{-5}$
250	$7{,}934\times10^{-4} \pm 7{,}48\times10^{-5}$
300	$1{,}231\times10^{-3} \pm 1{,}07\times10^{-5}$
350	$1{,}473\times10^{-3} \pm 1{,}07\times10^{-5}$

Os valores médios de velocidade aparente apresentados na Tabela 1 foram empregados na determinação da energia de ativação aparente por meio da forma linearizada da equação de Arrhenius. Para isso, estabeleceu-se a relação entre o logaritmo natural da velocidade aparente, ln (r_{app}), e o inverso da temperatura absoluta, 1/T, conforme apresentado na Figura 1.

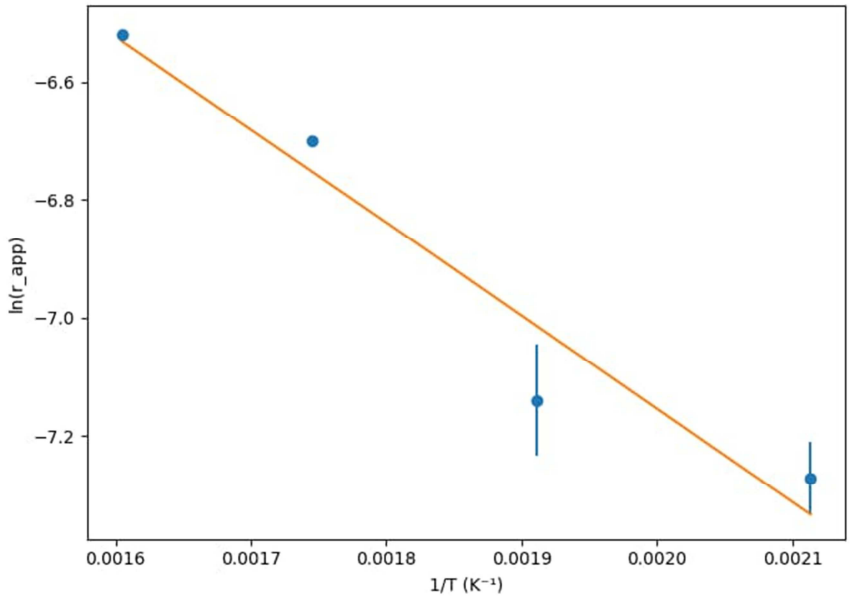


Figura 1 - Gráfico de ln (r_{app}) versus 1/T.

A partir do ajuste linear obtido, determinou-se uma energia de ativação aparente de 13,083 kJ mol^{-1}, com coeficiente de determinação R^2 = 0,94154. Mesmo

que o ajuste apresente uma correlação satisfatória entre as variáveis, o resultado deve ser interpretado com cautela. A energia obtida representa um parâmetro aparente do sistema nas condições estudadas e não pode ser interpretada como a energia de ativação intrínseca da reação, uma vez que a quantidade limitada de dados não permite validar experimentalmente a lei de velocidade proposta nem separar os efeitos associados às diferentes etapas e fenômenos envolvidos no processo. Esse valor reduzido sugere a forte influência de efeitos difusivos (limitações de transferência de massa) nas condições operacionais avaliadas

CONCLUSÕES

Os ensaios realizados com o catalisador CuO/SiO_2 para avaliação do comportamento cinético possibilitaram a obtenção de velocidades aparentes em diferentes temperaturas. A partir desses dados, conseguiu-se determinar uma energia de ativação aparente de 13,083 kJ mol^{-1}, com R^2 = 0,94154, o que indica correlação satisfatória entre velocidade aparente e temperatura nas condições estudadas.

Apesar disso, a quantidade limitada de dados experimentais à disposição, em razão de problemas operacionais, impossibilitou a validação do mecanismo reacional proposto e da lei de velocidade. Por conta disso, o valor obtido para a energia de ativação deve ser interpretado exclusivamente como um parâmetro aparente, de modo que, para se obter uma caracterização cinética mais robusta do sistema, são necessários experimentos adicionais.

REFERÊNCIAS

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas.** 4. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

LIU, Q.; ZHOU, H.; JIA, Z. Hydrogen production by ethanol reforming on supported Ni–Cu catalysts. **ACS Omega**, v. 7, n. 5, p. 4577–4584, 2022.

MATTOS, L. V.; JACOBS, G.; DAVIS, B.H.; NORONHA, F. B. Production of hydrogen from ethanol: Review of reaction mechanism and catalyst deactivation. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 4094–4123, 2012.

OGO, S.; SEKINE, Y. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A review. **Fuel Processing Technology**, v. 199, nov. 2019, p. 106238, 2020.

PUNASE, K. D.; RAO, N.; VIJAY, P. A review on mechanistic kinetic models of ethanol steam reforming for hydrogen production using a fixed bed reactor. **Chemical Papers**, v. 73, n. 5, p. 1027–1042, 2019.