

# MODELAGEM CINÉTICA DA DESIDRATAÇÃO DE ISOPROPANOL SOBRE ZEÓLITA BETA

H. ENZWEILER<sup>1</sup>, E. B. COUTINHO<sup>2</sup> e M. SCHWAAB<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Físico-Química

<sup>3</sup> Universidade Federal Santa Maria, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: marcioschwaab@gmail.com

**RESUMO** – A desidratação de isopropanol, muito utilizada como reação modelo para a determinação da acidez de sítios ativos, pode ser empregada para a síntese de propeno a partir de uma fonte renovável. A forma ácida da zeólita Beta, obtida através de síntese hidrotérmica, seguida de troca iônica, foi utilizada como catalisador. A zeólita foi caracterizada por difração de raios-X e fisissorção de N<sub>2</sub>. A reação foi estudada variando-se composição e vazão da alimentação. Nos testes reacionais, propeno foi formado preferencialmente, com apenas pequenas concentrações de éter di-isopropílico a baixas temperaturas, sendo obtidas conversões completas do álcool em algumas condições. Dois modelos cinéticos, baseados em mecanismos do tipo Langmuir-Hinshelwood, foram propostos e ajustados aos dados experimentais, sendo seus parâmetros estimados. Foi obtido um modelo cinético simplificado, após a eliminação de parâmetros não significativos, capaz de representar muito bem a composição dos produtos de reação.

## 1. INTRODUÇÃO

Alcoóis, especialmente isopropanol, são largamente utilizados como reagentes de reação modelo para a determinação de propriedades de catalisadores heterogêneos (Bedia *et al.*, 2010). A conversão do isopropanol pode ocorrer por duas rotas, dependendo das características dos sítios ativos do sólido. Em sítios ácidos ocorre a desidratação do álcool, formando propeno e éter di-isopropílico. Já em sítios básicos/metálicos ocorre a desidrogenação do isopropanol. Enquanto a seletividade para a reação de desidratação em relação à desidrogenação indica a característica ácido-básica do catalisador, a razão entre os produtos propeno e éter está relacionada à força dos sítios ácidos (Trejo *et al.*, 2012). Dentre os catalisadores ácidos existentes, as zeólitas são amplamente utilizadas, devido a suas propriedades ácidas e sua seletividade de forma. Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, com estrutura tridimensional formada por tetraedros de SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub>, ligados pelos átomos de oxigênio. Dentre as zeólitas, a zeólita Beta apresenta acidez de moderada a forte, seletividade para olefinas e estabilidade catalítica, propriedades desejadas na reação de desidratação de isopropanol. O objetivo principal deste trabalho é a modelagem cinética da reação de desidratação de isopropanol sobre zeólita Beta. Para tanto, o catalisador foi sintetizado e caracterizado. Os testes catalíticos foram realizados em diferentes condições

experimentais. Os modelos cinéticos propostos foram ajustados aos dados experimentais.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Síntese e caracterização da zeólita Beta

A zeólita Beta foi sintetizada como descrito em Enzweiler *et al.* (2013), utilizando sílica extraída de cinzas de casca de arroz, pseudoboemita e hidróxido de tetraetilamônio como fontes de silício e alumínio e direcionador de estrutura. A estrutura cristalina do catalisador foi identificada por difração de raios-X, em um difratômetro de raios-X Rigaku modelo Miniflex, com radiação Cu K $\alpha$  e fonte de energia com 30 kV e 10 mA. A adsorção/dessorção estática de N<sub>2</sub> a 77 K foi utilizada para análise das propriedades texturais em equipamento ASAP 2020 (Micromeritics).

### 2.2. Testes catalíticos de desidratação de isopropanol

Os testes catalíticos eram realizados em unidade de reação em leito fixo com fluxo contínuo. A unidade era constituída de forno, com controle digital de temperatura e reator de vidro em “U”. Os reagentes e produtos da reação eram analisados por cromatografia gasosa, Shimadzu (GC-17A) equipado com coluna capilar HP-PLOT-Q (Agilent Technologies) e com detector tipo ionização em chama (FID). O isopropanol (Synth, pureza  $\geq 99,5$  %) era alimentado através do borbulhamento de N<sub>2</sub> em um saturador, contendo o reagente, mantido a temperatura controlada em banho termostático.

Nos experimentos de desidratação de isopropanol a forma ácida da zeólita Beta foi utilizada como catalisador. Para garantir que o catalisador estava seco no início da reação, a zeólita era submetida a um tratamento *in situ* a 200 °C, sob fluxo de N<sub>2</sub>. As condições reacionais foram variadas de acordo com um planejamento experimental fatorial completo a dois níveis com triplicata no ponto central. Os experimentos eram realizados em seis temperaturas de reação (130, 150, 160, 170, 180 e 200 °C). As variáveis operacionais foram fixadas de acordo com o planejamento experimental apresentado na Tabela 1.

Tabela 1 – Planejamento experimental para desidratação de isopropanol

Experimento	Temperatura do saturador (°C)	Vazão de N <sub>2</sub> (mL/min)	Experimento	Temperatura do saturador (°C)	Vazão de N <sub>2</sub> (mL/min)
E1	10 (-1)	35 (-1)	E5	15 (0)	55 (0)
E2	10 (-1)	75 (1)	E6	15 (0)	55 (0)
E3	20 (-1)	35 (-1)	E7	15 (0)	55 (0)
E4	20 (-1)	75 (1)			

(Valor normalizado das variáveis)

### 2.3. Modelos cinéticos

A desidratação de isopropanol envolve duas reações com produtos distintos: olefina e éter.

As velocidades de reação de formação de propeno ( $r_{prope}$ ) e de éter di-isopropílico ( $r_{eter}$ ) foram definidas de acordo com os mecanismos de reação. Inicialmente considerou-se que o sistema, apesar da presença do catalisador heterogêneo, seguia o comportamento de reações homogêneas. O modelo resultante é chamado de pseudo-homogêneo. Outros modelos foram desenvolvidos a partir dos mecanismos de reações heterogêneas, através do método de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (Figueiredo e Ribeiro, 1989).

O mecanismo da desidratação de isopropanol formando propeno foi descrito por três etapas elementares, assim como o mecanismo de formação de éter di-isopropílico. As etapas são a adsorção de isopropanol no sítio ácido (\*) da zeólita Beta, R1, seguida das etapas de reação superficial que levam à formação de propeno (R2.1) ou de éter (R2.2); e finalmente a dessorção dos produtos, propeno (R3.1) e éter (R3.2). Foram consideradas duas hipóteses, a primeira admitindo que a água formada não tenha afinidade com a superfície do catalisador, mantendo-se na fase gasosa, e a segunda considerando a adsorção desta nos sítios da zeólita Beta, R4. Para a formulação dos modelos considerou-se que há apenas um tipo de sítio ácido na zeólita Beta e que os compostos adsorvem de maneira competitiva.

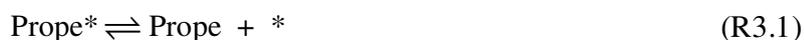
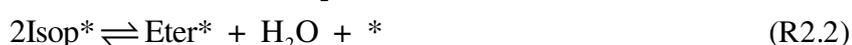
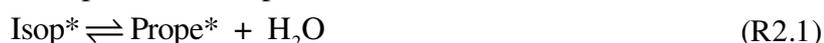
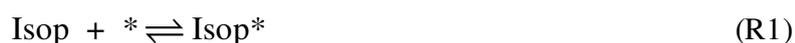


Tabela 2 – Modelos cinéticos para reação de desidratação de isopropanol.

Modelo	Hipótese	Velocidade de reação ( $r_{prope}$ ) e ( $r_{eter}$ )
D1	Pseudo-homogêneo	$r_{prope} = k_{prope} \left( P_{isop} - \frac{P_{prope} P_{H_2O}}{K_{eq,prope}} \right); \quad r_{eter} = k_{eter} \left( P_{isop}^2 - \frac{P_{eter} P_{H_2O}}{K_{eq,eter}} \right)$
D2	Não há adsorção da água	$r_{prope} = \frac{k_{2,1} K_1 \left( P_{isop} - \frac{P_{prope} P_{H_2O}}{K_{eq,prope}} \right)}{\left( 1 + K_1 P_{isop} + K_{3,1} P_{prope} + K_{3,2} P_{eter} \right)}; \quad r_{eter} = \frac{k_{2,2} K_1 \left( K_1 P_{isop}^2 - \frac{P_{eter} P_{H_2O}}{K_{eq,eter}} \right)}{\left( 1 + K_1 P_{isop} + K_{3,1} P_{prope} + K_{3,2} P_{eter} \right)^2}$
D3	Há adsorção da água	$r_{prope} = \frac{k_{2,1} K_1 \left( P_{isop} - \frac{P_{prope} P_{H_2O}}{K_{eq,prope}} \right)}{\left( 1 + K_1 P_{isop} + K_{3,1} P_{prope} + K_{3,2} P_{eter} + K_4 P_{H_2O} \right)}; \quad r_{eter} = \frac{k_{2,2} K_1 \left( K_1 P_{isop}^2 - \frac{P_{eter} P_{H_2O}}{K_{eq,eter}} \right)}{\left( 1 + K_1 P_{isop} + K_{3,1} P_{prope} + K_{3,2} P_{eter} + K_4 P_{H_2O} \right)^2}$

A partir destas etapas de reação, foram formulados os modelos cinéticos para a velocidade de desidratação de isopropanol. Nos dois modelos de cinética heterogênea assumiu-se que as etapas determinantes da velocidade de reação eram as reações de superfície formando os

produtos. Contudo, os modelos diferem entre si por considerar ou não a etapa de adsorção de água nos sítios ativos do catalisador. Os modelos formulados para as velocidades de reação encontram-se na Tabela 2.

## 2.4. Estimação de parâmetros

O sistema reacional foi representado por modelos típicos de reator tubular com fluxo empistonado. O modelo do reator composto por um sistema de equações diferenciais foi resolvido numericamente com o auxílio da rotina DASSL (Petzold, 1989). Os modelos cinéticos propostos foram ajustados aos dados experimentais das frações molares de isopropanol, propeno e éter di-isopropílico na fração orgânica na saída do reator. E os parâmetros estimados foram as constantes cinéticas ( $\ln(k_m^{T_{ref}})$  e  $E_m/(R.T_{ref})$ ) na forma da equação de Arrhenius reparametrizada, Equação 1 (Schwaab e Pinto, 2007), e as constantes de equilíbrio das etapas intermediárias ( $\ln(K_n^{T_{ref}})$  e  $\Delta H_n/(R.T_{ref})$ ). As constantes de equilíbrio são funções da temperatura, assim como as constantes cinéticas, e variam conforme a equação de van't Hoff reparametrizada, Equação 2. A temperatura de referência foi de 160 °C. Na estimação de parâmetros os valores das constantes de equilíbrio das reações globais de formação de propeno e éter foram calculados a partir de dados termodinâmicos. A estimação foi realizada através da minimização da função objetivo de mínimos quadrados ponderados, com o uso de um algoritmo híbrido de otimização composto por um método estocástico acoplado a um método determinístico, em que a melhor solução encontrada pelo método do Enxame de Partículas (Kennedy e Eberhart, 1995) era utilizada como estimativa inicial para um método do tipo Gauss-Newton.

$$k_m = \exp \left[ \ln(k_m^{T_{ref}}) + \frac{E_m}{RT_{ref}} \left( \frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (1)$$

$$K_n = \exp \left[ \ln(K_n^{T_{ref}}) + \frac{\Delta H_n}{RT_{ref}} \left( \frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (2)$$

Após a escolha do melhor modelo cinético, foi analisado o efeito das variáveis operacionais foi analisado através deste modelo cinético selecionado. Para tanto, foram escolhidas as variáveis operacionais a fração molar de isopropanol na alimentação e a velocidade mássica espacial por hora. A vazão molar de isopropanol na alimentação foi mantida fixa e as outras variáveis foram calculadas a partir das variáveis operacionais.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Caracterização da zeólita Beta

A caracterização do catalisador por difração de raios-X indicou a formação de zeólita Beta (Yin *et al.*, 2013). A zeólita Beta também foi caracterizada com relação às suas propriedades texturais por adsorção/dessorção de nitrogênio a 77 K, apresentando área específica de 395 m<sup>2</sup>/g, volume total de poros de 0,246 cm<sup>3</sup>/g e raio médio de poros de 36 Å.

#### 3.2. Reação de desidratação de isopropanol

A forma ácida da zeólita Beta foi utilizada como catalisador, sendo empregados 10 mg em cada teste catalítico. Os experimentos foram efetuados de maneira independente e as variáveis operacionais foram ajustadas de acordo com o planejamento experimental. Nos experimentos E1 e E2, realizados com a menor temperatura do saturador, a alimentação continha menor fração molar de isopropanol; em contrapartida, na alimentação dos experimentos E3 e E4, maior temperatura do saturador, usou-se a maior fração molar de isopropanol.

A conversão de isopropanol nas diferentes temperaturas de reação em cada uma das sete condições experimentais é apresentada na Figura 1. A condição experimental que possibilitou a maior conversão em menores temperaturas foi àquela correspondente ao experimento E1, como esperado, já que este experimento foi realizado com a menor vazão total na alimentação, isto é maior tempo de contato entre mistura reacional e leito catalítico. O experimento que resultou nas menores conversões em todas as temperaturas inferiores a 200 °C foi o E4, pois neste experimento foram empregadas na alimentação maior fração de álcool e maior vazão. De maneira geral, observa-se o aumento da conversão com o aumento da temperatura. Todos os experimentos atingiram conversões próximas a 100% em temperaturas mais elevadas.

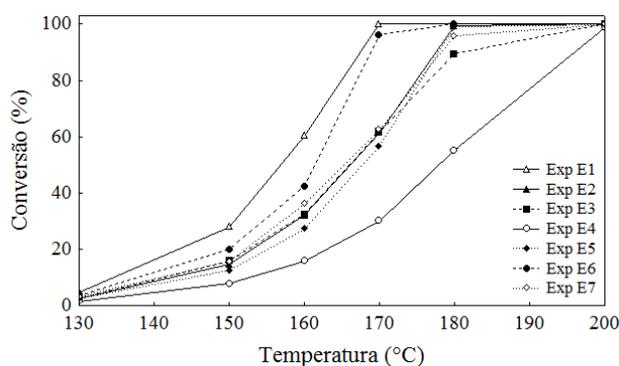


Figura 1 – Conversão de isopropanol em diferentes temperaturas os experimentos E1-E7.

Como não foi observada a formação de acetona em nenhum dos experimentos de desidratação, pode-se considerar que este catalisador apresenta apenas sítios ácidos. Propeno é o

produto preferencial, principalmente em temperaturas elevadas. Além disso, a razão entre os produtos de desidratação, propeno e éter di-isopropílico, que foi superior a 0,8 para todas as condições experimentais, indica que a zeólita Beta possui acidez de moderada a alta.

### 3.3. Modelagem cinética

As variáveis dependentes dos modelos cinéticos foram os valores de fração molar de isopropanol, propeno e éter di-isopropílico. Para o melhor ajuste dos dados experimentais foram formulados, além do modelo pseudo-homogêneo (D1), dois modelos baseados nos mecanismos de Langmuir-Hinshelwood para cinética heterogênea. Observou-se que os modelos D2 e D3 proporcionaram ajustes significativamente melhores que o modelo D1, sendo este considerado insuficiente para a predição das frações molares dos compostos envolvidos na reação de desidratação de isopropanol.

Foram testados os diferentes modelos cinéticos, variando-se também a quantidade de parâmetros em cada modelo, sendo a influência destes parâmetros observada no valor da função objetivo e na confiabilidade dos demais parâmetros estimados. Partindo-se do modelo mais simples, o pseudo-homogêneo (D1), foi possível observar o efeito de cada constante de equilíbrio de adsorção no ajuste dos modelos. O modelo mais simples (DS), Equações 3 e 4, estatisticamente igual ao modelo D2, inclui apenas a constante de equilíbrio da adsorção do isopropanol, além das constantes cinéticas, totalizando 6 parâmetros a serem estimados. Comparando o modelo simplificado e o completo, é possível afirmar que os termos relativos à adsorção de propeno e de éter das equações de velocidade de reação não contribuem para a melhora do ajuste, podendo ser descartados do modelo. Da mesma forma, no que se refere à predição da fração molar de propeno na saída do reator, a adição do termo relativo à adsorção da molécula de água nas equações de velocidade de reação, modelo D3, não melhorou a qualidade dos ajustes. Assim, é possível considerar que a inclusão da etapa de adsorção de água nos sítios ativos do catalisador é desnecessária na modelagem cinética da desidratação de isopropanol.

$$r_{propeno} = \frac{k_{2,1} K_1 \left( P_{isop} - \frac{P_{propeno} P_{H_2O}}{K_{eq,propeno}} \right)}{(1 + K_1 P_{isop})} \quad (3)$$

$$r_{eter} = \frac{k_{2,2} K_1 \left( K_{2,1} P_{isop}^2 - \frac{P_{eter} P_{H_2O}}{K_{eq,eter}} \right)}{(1 + K_1 P_{isop})^2} \quad (4)$$

Nenhum dos modelos cinéticos propostos possibilitou boa predição dos valores de fração molar de éter di-isopropílico, devido ao erro experimental relacionada à baixa concentração deste composto na mistura de no máximo 2,5 %. No entanto, como o propeno é o produto de interesse desta reação considerou-se que o modelo mais simples, DS, é suficiente para representar adequadamente a reação de desidratação de isopropanol. Os valores obtidos para os parâmetros desse modelo e seus respectivos desvios padrão estão relacionados na Tabela 3 e o ajuste aos

dados experimentais pode ser observado na Figura 2.

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos e desvio padrão de parâmetros do modelo DS

Parâmetro	Valor	Desvio Padrão	Parâmetro	Valor	Desvio Padrão
$\ln(K_1^{T_{ref}})$	5,98	0,82	$\Delta H_1/RT_{ref}$	49,37	16,79
$\ln(k_{2.1}^{T_{ref}})$	-1,92	0,10	$E_{2.1}/RT_{ref}$	27,41	2,58
$\ln(k_{2.2}^{T_{ref}})$	-5,26	0,17	$E_{2.2}/RT_{ref}$	3,81	21,41

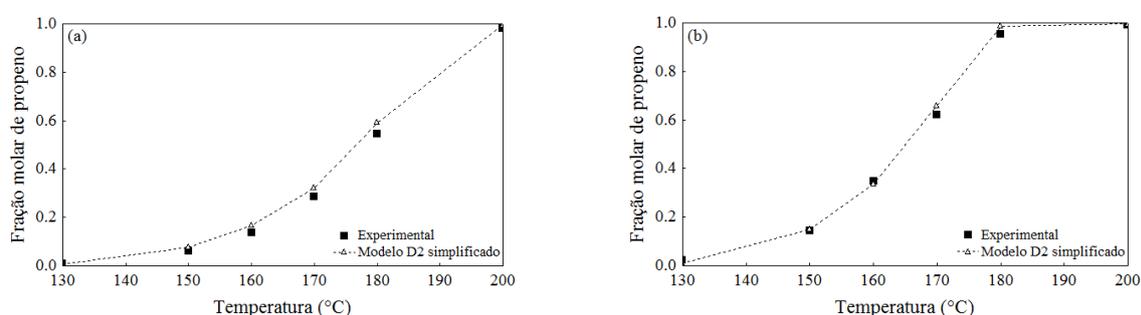


Figura 2 – Ajuste do modelo DS para as condições experimentais (a) E4 e (b) E7.

A partir do modelo DS, mais adequado, e dos parâmetros estimados foi possível analisar melhor a influência das variáveis do processo sobre a composição dos produtos de reação. Os efeitos da fração molar de alimentação de isopropanol e da velocidade espacial mássica foram coerentes com o esperado, há aumento da fração molar de propeno com a diminuição da velocidade mássica espacial, devido ao um maior tempo de contato entre a mistura reacional e o leito catalítico, e com a diminuição da fração molar de isopropanol na alimentação, pois há uma maior quantidade de sítios ativos disponíveis.

## 4. CONCLUSÃO

Nos testes reacionais, empregando zeólita Beta como catalisador para a desidratação de isopropanol, observou-se a formação de propeno como produto principal, com formação de éter di-isopropílico apenas em pequenas quantidades. Foram propostos modelos cinéticos para a desidratação de isopropanol, sendo possível determinar que a hipótese de que há a adsorção de moléculas de água nos sítios ativos do catalisador não é necessária para o bom ajuste dos dados experimentais. Obteve-se, assim, um modelo cinético simplificado, cujos parâmetros foram estimados, que proporciona uma boa predição das frações molares do propeno na fração orgânica na saída do reator.

## 5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) e a Secretaria de Ciência Tecnologia e Inovação do RS (SCIT-RS).

## 6. NOMENCLATURA

*	Sítio ativo livre
<i>composto</i> *	Espécies adsorvidas
$E_m/RT_{ref}$	Parâmetro cinético, razão entre a energia de ativação da reação ( $E_m$ ) e o produto entre a constante dos gases ( $R$ ) e a temperatura de referência ( $T_{ref}$ )
$\Delta H_n/RT_{ref}$	Parâmetro de equilíbrio, razão entre a variação da entalpia da reação ( $\Delta H_n$ ) e o produto entre a constante dos gases ( $R$ ) e a temperatura de referência ( $T_{ref}$ )
$K_{eq,composto}$	Constante de equilíbrio da reação global
$k_m$	Constante cinética da reação $m$ , sendo $m$ a etapa limitante
$K_n$	Constante de equilíbrio da etapa $n$
$\ln(k_m^{T_{ref}})$	Parâmetro cinético, logaritmo natural da velocidade específica da reação $m$ na temperatura de referência, sendo $m$ a etapa limitante
$\ln(K_n^{T_{ref}})$	Parâmetro de equilíbrio, logaritmo natural da constante de equilíbrio da etapa $n$ na temperatura de referência
$P_j$	Pressão parcial do composto $j$

## 7. REFERÊNCIAS

- BEDIA, J.; RUIZ-ROSAS, R.; RODRÍGUEZ-MIRASOL, J.; CORDERO, T. A kinetic study of 2-propanol dehydration on carbon acid catalysts. *J Catal*, v. 271, p. 33-42, 2010.
- ENZWEILER, H.; COUTINHO, E. B.; SCHWAAB, M. Cinzas de casca de arroz como fonte alternativa de silício para a síntese de zeólita beta. *REGET*, v. 17, p. 3284-3292, 2013.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
- KENNEDY, J.; EBERHART, R. Particle swarm optimization. In: Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks, Perth, Australia, v. 4, p. 1942-1948, 1995.
- PETZOLD, L. R. *DASSL Code (Differential Algebraic System Solver)*, Computing and Mathematics Research Division, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, USA, 1989.
- SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant. *Chem Eng Sci*, v. 62, p. 2750-2764, 2007.
- TREJO, F.; RANA, M. S.; ANCHEYTA, J.; RUEDA, A. Hydrotreating catalysts on different supports and its acid-base properties. *Fuel*, v. 100, p. 163-172, 2012.