



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO ETIL *TERC*-BUTIL ÉTER (ETBE)  
COMO ADITIVO PARA GASOLINAS AUTOMOTIVAS NA  
FORMA AZEOTRÓPICA (ETBE/EtOH)**

Dissertação de Mestrado

**Eliana Weber de Menezes**

Porto Alegre, Janeiro 2005



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DO ETIL *TERC*-BUTIL ÉTER (ETBE)  
COMO ADITIVO PARA GASOLINAS AUTOMOTIVAS NA  
FORMA AZEOTRÓPICA (ETBE/EtOH)**

**Eliana Weber de Menezes**

Trabalho realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, dentro do programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Porto Alegre, Janeiro 2005

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA e aprovada em sua forma final, pelo orientador e pela Comissão examinadora, no Curso de Pós-Graduação em Química.

---

Orientador: Prof. Dr. Dimitrios Samios

---

Co-orientador: Prof. Dr. Renato Cataluña Veses

Comissão Examinadora:

Prof<sup>a</sup>. Dra. Clarisse M. S. Piatnicki

---

Prof<sup>a</sup>. Dra. Elina Bastos Caramão

---

Prof. Dr. Nilson Romeo Marcílio

---

---

Prof. Dr. Adriano Lisboa Monteiro  
Coordenador do PPGQ - UFRGS

*Dedico às pessoas que amo e que  
incondicionalmente estarão ao meu lado,  
meus pais:  
João Valdemir de Menezes e  
Norma Weber de Menezes.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me iluminar neste caminho.

Aos professores Dimitrios Samios e Renato Cataluña, pela oportuna orientação neste trabalho.

Agradeço especialmente ao Prof. Renato Cataluña, pela sua pertinácia na busca de recursos financeiros, de fontes diversas, os quais possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho, bem como, pela sua presença constante e solícita na execução e elaboração do mesmo. Agradeço por sua dedicação, incentivo, apoio, tolerância e auxílio em toda parte experimental e pelo tempo e atenção dedicados às discussões dos resultados.

Ao Prof. Dimitrios, pelas valiosas sugestões durante a elaboração deste trabalho.

Aos professores membros da banca examinadora desta dissertação: Prof<sup>a</sup> Clarisse M. S. Piatnicki (IQ/UFRGS), Elina Bastos Caramão (IQ/UFRGS) e Nilson Romeu Marcílio (Eng. Química – UFRGS), por gentilmente aceitarem o convite.

Aos meus pais, João e Norma, pelo amor, carinho, compreensão e doação. Este trabalho é um presente de agradecimento. Também agradeço aos meus queridos irmãos, Márcio, Róbson e Jácson, pelo afeto e pelo incentivo ao longo desta jornada.

Aos colegas de laboratório: Rosângela da Silva, Ricardo Ortega e Henrique Lorenzi, pela amizade e bom convívio.

Aos colegas do Laboratório de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis do IQ/UFRGS, especialmente ao Alexandro Flores Helgeira, pela disponibilidade e atenção dispensadas.

Aos funcionários do Setor de Compras e Verbas (SCV) do Instituto de Química, Raul, Alexandre e Marcos, pelos auxílios prestados, bom convívio, incentivo e amizade.

A Refinaria Alberto Pasqualine (REFAP), pelo fornecimento das gasolinas bases e a Companhia Petroquímica do Sul (Copesul) pelo fornecimento do isobuteno (reagente), os quais foram de fundamental importância para execução da parte experimental.

Ao Flávio Michel, eng. Responsável pelo Laboratório de Físico-química da Copesul, por disponibilizar a infra-estrutura e equipamentos para as análises de octanagem e PVR;

Ao André, funcionário do Laboratório de Cromatografia da Copesul, pela disponibilidade e auxílio nas análises cromatográficas GC-FID e GC-MSD.

A todas as pessoas, amigos e parentes que de alguma forma contribuíram para o sucesso desta etapa em minha vida.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO

### Artigos:

MENEZES, E. W.; CATALUÑA, R.; SILVA, R.; SAMIOS, D.; PIATNICKI, C. M. S. Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline. *Fuel*, **2005**. (artigo aceito, em fase de publicação).

MENEZES, E. W.; CATALUÑA, R.; SILVA, R.; SAMIOS, D. Thermal Conductivity of Gas by Pulse Injection Techniques Using Specific Thermal Conductivity Detector (TCD). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, Brasil, v. 15, n. 6, p. 839-843, **2004**.

### Resumos recém submetidos:

MENEZES, E. W.; CATALUÑA, R.; SAMIOS, D. Síntese do ETBE (Etil *terc*-Butil Éter) na forma azeotrópica (ETBE/EtOH) e com alto grau de pureza. In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2005**, Poços de Caldas.

MENEZES, E. W.; CATALUÑA, R.; SAMIOS, D.; SILVA, R. Mistura Azeotrópica (ETBE/EtOH) como aditivo para gasolinas automotivas. In: 28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2005**, Poços de Caldas.

### Resumos publicados em Anais de Eventos:

MENEZES, E. W.; CATALUÑA, R.; LORENZI, H. S. Etil *terc*-Butil Éter (ETBE) como aditivo para gasolinas automotivas na forma azeotrópica (ETBE/EtOH). In: XVI Salão de Iniciação Científica, **2004**, Porto Alegre.

MENEZES, E. W.; CATALUÑA, R.; SAMIOS, D.; SILVA, R. Síntese do Etil *terc*-Butil Éter (ETBE) em escala semi-piloto e avaliação dos parâmetros da reação. In: XXVI Congresso Latinoamericano de Química/27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2004**, Salvador. v. 1, TC-001.

MENEZES, E. W.; CATALUÑA, R.; SAMIOS, D.; SILVA, R. Características da qualidade da gasolina formulada com aditivos oxigenados e não oxigenados. In: 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2003**, Poços de Caldas. v. 1, TC-051.

MENEZES, E. W.; CATALUÑA, R.; SAMIOS, D.; PIATNICKI, C. M. S. Equilíbrio Líquido-Vapor em sistemas ETBE/Etanol/Água. In: 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, **2002**, Poços de Caldas. v. 1, FQ-020.

MENEZES, E. W.; CATALUÑA, R.; SAMIOS, D.; PIATNICKI, C. M. S.; AFONSO, E. D. Síntese e aplicação do ETBE como aditivo para gasolinas automotivas. In: XLH Congresso Brasileiro de Química, **2002**, Rio de Janeiro. v. 1, p. 192.

## SUMÁRIO

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA A PARTIR DESTA DISSERTAÇÃO.....	III
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VIII
ÍNDICE DE TABELAS.....	X
ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA.....	XII
RESUMO.....	XIV
ABSTRACT.....	XV
1. OBJETIVOS DO TRABALHO.....	1
2. INTRODUÇÃO.....	2
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. Gasolina.....	5
3.1.1 Requisitos da qualidade da gasolina.....	5
3.1.1.1 Densidade da gasolina.....	6
3.1.1.2 Volatilidade da gasolina.....	8
3.1.1.2.1 Curva de destilação.....	8
3.1.1.2.1.1 Relação da curva de destilação com as características de desempenho motor.....	10
3.1.1.2.2 Pressão de vapor.....	11
3.1.1.3 Octanagem da gasolina.....	12
3.1.1.3.1 Relação da octanagem com as propriedades estruturais dos hidrocarbonetos presentes na composição das gasolinas automotivas.....	14
3.2 Compostos melhoradores da octanagem das gasolinas automotivas.....	15
3.2.1 Compostos Organometálicos: alquil-chumbo e outros.....	16
3.2.2 Compostos oxigenados.....	17
3.2.2.1 Metil <i>terc</i> -butil éter (MTBE) e <i>Terc</i> -amil metil éter (TAME).....	20
3.2.2.2 Etanol.....	22
3.2.3 Etil <i>terc</i> -butil éter (ETBE).....	24
3.2.3.1 ETBE como agente de mistura.....	24
3.2.3.2 Toxidez.....	25
3.2.3.3 Síntese do ETBE.....	27
3.2.3.4 Reação Química.....	28
3.2.3.5 Rotas para síntese do ETBE.....	30
3.2.3.6 Termodinâmica e Cinética da reação de eterificação do ETBE.....	34

3.2.3.6.1	Constantes de Equilíbrio e propriedades termodinâmicas.....	34
3.2.3.6.2	Cinética da reação de eterificação do ETBE.....	35
4.	PARTE EXPERIMENTAL.....	39
4.1	Materiais.....	39
4.2	Equipamentos.....	40
4.3	Metodologias.....	41
4.3.1	Sistema de Reação.....	41
4.3.1.1	Resina de troca iônica (catalisador).....	41
4.3.1.2	Protótipo 1.....	42
4.3.1.2.1	Alimentação do sistema reacional e cálculo da relação molar EtOH/i-C <sub>4</sub> da carga.....	43
4.3.1.2.2	Controle do fluxo dos reagentes para o sistema reacional.....	44
4.3.1.2.3	Cálculo da conversão de isobuteno.....	45
4.3.1.3	Protótipo 2.....	46
4.3.1.3.1	Alimentação do sistema reacional.....	48
4.3.1.3.2	Controle do fluxo dos reagentes para o sistema reacional.....	48
4.3.1.3.2.1	Determinação da vazão máxima de etanol através do controlador de fluxo de 200 mL/h.....	48
4.3.1.3.2.2	Determinação da vazão máxima da mistura de hidrocarbonetos C <sub>4</sub> através do controlador de fluxo de 500 mL/h.....	49
4.3.1.3.3	Velocidade espacial do reator.....	50
4.3.1.3.4	Relação molar EtOH/i-C <sub>4</sub> da carga de alimentação do sistema reacional.....	51
4.3.1.3.5	Cálculo da conversão de isobuteno.....	52
4.3.1.4	Determinação dos fatores de resposta molares.....	56
4.3.1.5	Avaliação do equilíbrio químico da reação – Protótipo 2.....	58
4.3.1.6	Método UNIFAC para a determinação dos coeficientes de atividade.....	59
4.3.1.7	Determinação dos produtos secundários da reação.....	60
4.3.2	Determinação dos diagramas de equilíbrio ETBE/Etanol/Água.....	62
4.3.2.1	Diagrama de equilíbrio líquido/vapor da mistura ETBE/Etanol.....	62
4.3.2.2	Diagrama de equilíbrio líquido/líquido da mistura ETBE/Etanol/Água.....	63
4.3.3	Processo de purificação – Obtenção do ETBE com auto grau de pureza.....	64
4.3.4	Composições das gasolinas bases.....	66
4.3.5	Formulações das gasolinas bases (G1 e G2) com os compostos oxigenados (Etanol, ETBE e Azeótropo ETBE/EtOH).....	67
4.3.6	Avaliação das características físico-químicas das gasolinas bases (G1 e G2) formuladas com os	



compostos oxigenados (Etanol, ETBE e Azeótropo ETBE/Etanol).....	69
4.3.6.1 Densidades relativas a 20/4 °C.....	69
4.3.6.2 Volatilidade.....	70
4.3.6.2.1 Destilação.....	70
4.3.6.2.2 Pressão de vapor Reid (PVR).....	71
4.3.6.3 Octanagem (RON e MON).....	72
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
5.1. Sistema reacional.....	74
5.1.1 Protótipo 1.....	75
5.1.1.1 Avaliação dos parâmetros da reação.....	75
5.1.2 Protótipo 2.....	79
5.1.2.1 Avaliação da conversão de isobuteno.....	79
5.1.2.2 Balanço mássico da reação.....	82
5.1.2.3 Avaliação dos parâmetros da reação – Protótipo 2.....	83
5.1.2.4 Avaliação das relações $K_x$ e $K_y$ da reação – Protótipo 2.....	85
5.1.2.5 Proposta para a determinação experimental dos coeficientes de atividade.....	91
5.1.2.6 Produtos secundários da reação.....	92
5.2 Diagramas de equilíbrio ETBE/Etanol/Água.....	93
5.2.1 Diagrama de equilíbrio líquido/vapor ETBE/Etanol.....	93
5.2.2 Diagrama de equilíbrio líquido/líquido ETBE/Etanol/Água.....	95
5.3 Processo de purificação – Obtenção do ETBE com alto grau de pureza.....	96
5.4 Formulações das gasolinas bases com os compostos oxigenados (ETBE, Etanol e Azeótropo ETBE/EtOH).....	98
5.4.1 Avaliação das composições das gasolinas bases (G1 e G2).....	98
5.4.2 Características físico-químicas das formulações.....	100
5.4.2.1 Densidade relativa a 20/4 °C.....	100
5.4.2.2 Volatilidade.....	104
5.4.2.2.1 Curvas de Destilação.....	104
5.4.2.2.2 Pressões de Vapor Reid (PVR's).....	109
5.4.2.3 Octanagem (RON e MON).....	112
5.4.2.3.1 Método RON ( <i>Research Octane Number</i> ) ou Método Pesquisa –ASTM D 2699.....	113
5.4.2.3.2 Método MON ( <i>Motor Octane Number</i> ) ou Método Motor – ASTM D 2700.....	114
6. CONCLUSÕES.....	117
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	119

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	120
9. ANEXOS.....	126
Anexo 1. Tabela de especificações das gasolinas automotivas comercializadas no Brasil, conforme o Regulamento Técnico ANP N° 5/2001.....	126
Anexo 2. Cromatograma expandido – Produtos secundários da reação: RM EtOH/i-C <sub>4</sub> 1,5 e temperatura de reação de 87 °C.....	128

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Curva de destilação <i>versus</i> características de desempenho motor.....	10
Figura 2. Números de octano (RON's) de várias famílias de hidrocarbonetos.....	14
Figura 3. Rota de síntese convencional da produção industrial de ETBE.....	30
Figura 4. (a) Síntese do ETBE via destilação reativa; (b) Configuração da coluna de destilação reativa.....	32
Figura 5. Protótipo 1 – Diagrama de fluxo para síntese do ETBE.....	42
Figura 6. Curva de calibração para a determinação da vazão de líquido em função da escala do Controlador de Fluxo de Gás (CFG).....	44
Figura 7. Protótipo 2.....	46
Figura 8. Curva de calibração para o controlador de fluxo de etanol.....	48
Figura 9. Curva de calibração para o controlador de fluxo da mistura de hidrocarbonetos C <sub>4</sub> .....	50
Figura 10. Diagrama de fluxo da unidade de purificação do processo de produção do ETBE.....	65
Figura 11. Perfis de temperatura de reação para a relação molar EtOH/i-C <sub>4</sub> de 1,02, velocidade espacial 1,2 h <sup>-1</sup> e temperatura externa do reator de 40 °C.....	76
Figura 12. Perfis de temperatura de reação para a relação molar EtOH/i-C <sub>4</sub> de 1,26, temperatura externa do reator de 80 °C e velocidades espaciais 1,2 h <sup>-1</sup> (a) e 3,7 h <sup>-1</sup> (b).....	77
Figura 13. Perfis de temperatura de reação para a relação molar EtOH/i-C <sub>4</sub> de 1,36, velocidade espacial 1,2 h <sup>-1</sup> e temperatura externa do reator de 40 °C.....	78
Figura 14. Perfis cromatográficos obtidos por GC-TCD, nos quais as letras <i>a</i> e <i>b</i> correspondem: (a) cromatograma da carga de hidrocarbonetos C <sub>4</sub> ; (b) cromatograma dos produtos da reação, obtido nas seguintes condições: RM 1,3, temperatura externa do reator 55 °C, temperatura da reação 65°C e conversão de isobuteno 0,917. Os números de 1 a 6 correspondem aos sinais cromatográficos dos hidrocarbonetos, na seguinte ordem: (1) isobutano, (2) n-butano, (3) 2-trans-buteno, (4) buteno-1, (5) isobuteno e (6) 2-cis-buteno. O número zero (0), corresponde ao sinal cromatográfico do ar atmosférico.....	80
Figura 15. Perfis de avanço da reação em função da temperatura da reação, considerando a determinação da conversão de isobuteno a partir dos métodos: balanço de massa do isobuteno na reação, relações molares EtOH/ETBE; ETBE/i-C <sub>4</sub> , EtOH/i-C <sub>4</sub> e variação do número de moles de i-C <sub>4</sub> na entrada e saída do sistema reacional, para a relação molar EtOH/i-C <sub>4</sub> de 1,1 e temperaturas externas do reator de 40 a 80 °C.....	81
Figura 16. Avanço da reação em função das temperaturas médias das reações, considerando as distintas	

relações molares EtOH/i-C <sub>4</sub> (1,0 a 1,5) e velocidade espacial de 0,52 h <sup>-1</sup> .....	83
Figura 17. Determinação da $\Delta_r H^\ominus$ através dos coeficientes angulares das retas.....	88/89
Figura 18. Esquema proposto para a determinação experimental dos coeficientes de atividade.....	91
Figura 19. Diagrama isobárico do equilíbrio líquido/vapor da mistura binária ETBE/Etanol, obtido experimentalmente.....	94
Figura 20. Diagrama isobárico do equilíbrio líquido/vapor da mistura binária ETBE/Etanol, obtido utilizando-se a combinação das equações <i>UNIFAC/Readlysh Kwong</i> .....	95
Figura 21. Diagrama triangular da mistura ETBE/EtOH/Água.....	96
Figura 22. Fluxograma do processo de purificação do ETBE.....	97
Figura 23. Cromatograma do ETBE obtido com 99,7 % (GC-TCD).....	98
Figura 24. Densidades relativas à 20/4 °C das formulações de G1 (a) e G2 (b) com os compostos oxigenados: etanol, nas proporções de 2, 4, 5 e 7 % (v/v), ETBE, nas proporções de 2, 5, 10, 15 e 17 % (v/v) e azeótropo (ETBE/EtOH), nas proporções de 2, 5, 8, 10 e 13 % (v/v). As linhas tracejadas indicam o comportamento ideal da mistura HC/oxigenado. As linhas cheias correspondem a regressão polinomial de 2ª ordem dos pontos correspondentes às porcentagens dos compostos oxigenados nas formulações.....	101/102
Figura 25. Curvas de destilação das gasolinas bases G1 e G2.....	104
Figura 26. Curvas de destilação das gasolinas bases, G1 (a) e G2 (b), formuladas com etanol nas proporções volumétricas de 4 e 7 % v/v.....	106
Figura 27. Curvas de destilação das gasolinas bases, G1 (a) e G2 (b), formuladas com ETBE nas proporções volumétricas de 5 e 17 % v/v.....	107
Figura 28. Curvas de destilação das gasolinas bases, G1 (a) e G2 (b), formuladas com o Azeótropo (ETBE/EtOH) nas proporções volumétricas de 5 e 13 % v/v.....	108
Figura 29. Pressões de vapor Reid das gasolinas bases, G1 (a) e G2 (b), formuladas com ETBE (2, 5, 10, 15 e 17 % v/v), Etanol (2, 4, 5 e 7 % v/v) e com o Azeótropo (2, 5, 8, 10 e 13 % v/v).....	111
Figura 30. RON das gasolinas bases, G1 (a) e G2 (b), formuladas com ETBE (2, 5, 10, 15 e 17 % v/v), Etanol (2, 4, 5 e 7 % v/v) e com o Azeótropo (2, 5, 8, 10 e 13 % v/v).....	113
Figura 31. MON das gasolinas bases, G1 (a) e G2 (b), formuladas com ETBE (2, 5, 10, 15 e 17 % v/v), Etanol (2, 4, 5 e 7 % v/v) e com o Azeótropo (2, 5, 8, 10 e 13 % v/v).....	115

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Características das frações de hidrocarbonetos (HC) da gasolina e suas influências no desempenho motor.....	10
Tabela 2. Características dos oxigenados utilizados nas formulações das gasolinas.....	18
Tabela 3. Propriedades físico-químicas dos éteres terciários.....	19
Tabela 4. Propriedades físico-químicas do etanol e da gasolina.....	22
Tabela 5. Emissões de poluentes em função do teor de álcool etílico anidro na gasolina.....	23
Tabela 6. Valores experimentais, obtidos na literatura, para a constante de equilíbrio da reação de síntese do ETBE.....	34
Tabela 7. Valores experimentais para a entalpia da reação da síntese do ETBE.....	34
Tabela 8. Composição molar média da carga de hidrocarbonetos C <sub>4</sub> , obtida por GC-TCD.....	39
Tabela 9. Características das gasolinas bases (G1 e G2) segundo o certificado de análise fornecido pela REFAP.....	40
Tabela 10. Percentuais mássicos de oxigênio dos aditivos Etanol, ETBE e Azeótropo (ETBE/EtOH).....	68
Tabela 11. Condições do ensaio de destilação, conforme o grupo 2.....	70
Tabela 12. Condições dos testes para as medidas de RON e MON.....	73
Tabela 13. Parâmetros da reação para obtenção do ETBE – Protótipo 1.....	75
Tabela 14. Parâmetros da reação para obtenção do ETBE – Protótipo 2.....	84
Tabela 15. Composições, conversões no equilíbrio e constantes de equilíbrio, segundo Françoisse e Thyron <sup>96</sup> .....	87
Tabela 16. Composições, conversões e constantes de equilíbrio, obtidas experimentalmente neste trabalho.....	87
Tabela 17. Comparação das constantes de equilíbrio obtidas experimentalmente neste trabalho e por Izquierdo, <i>et al.</i> <sup>45</sup> , ambos utilizando o corte de olefinas C <sub>4</sub> .....	88
Tabela 18. Composição da gasolina G1 por grupo de hidrocarbonetos (% vol.).....	99
Tabela 19. Composição da gasolina G2 por grupo de hidrocarbonetos (% vol.).....	99
Tabela 20. Comparação dos resultados das composições das gasolinas bases (G1 e G2), obtidas pela análise cromatográfica (GC-FID) neste trabalho e pelo laboratório da REPAP.....	99
Tabela 21. Densidades relativas a 20/4 °C das gasolinas bases, compostos oxigenados e formulações.....	100
Tabela 22. Especificações das gasolinas bases (G1 e G2) conforme os critérios europeus e nacionais.....	105

Tabela 23. Pressões de vapor Reid (kPa) das gasolinas bases (G1 e G2), compostos oxigenados e formulações.....	110
--	-----

## ABREVIATURA E SIMBOLOGIA

A-15: resina Amberlyst 15

AEAC: álcool etílico anidro combustível

Copesul: Companhia Petroquímica do Sul

C<sub>4</sub>: hidrocarbonetos com 4 átomos de carbono

C<sub>8</sub>: hidrocarbonetos com 8 átomos de carbono

CFR: *Cooperative Fuel Research*

DEE: dietil éter

DIB: diisobuteno

DVPE: *Dry Vapour Pressure Equivalent* – medida da pressão de vapor

EEIB: éter etil *iso*-butílico

EtOH: etanol

ETBE: etil *terc*-butil éter

ER: Eley-Rideal - mecanismo cinético

FCC: craqueamento catalítico com leito fluidizado

GC-FID: “gas chromatography with flame ionization detector” ou CG-DIC: cromatografia gasosa com detector de ionização de chama

GC-TCD: “gas chromatography with thermic conductivity detector” ou GC-DCT: cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica

GC-MSD: “gas chromatography with mass selectivity detector” ou CG-DSM: cromatografia gasosa com detector seletivo de massas

HC: hidrocarbonetos

IAD: índice antidetonante

IB, i-C<sub>4</sub>: isobuteno

IPTBE: isopropil *terc*-butil éter

LHHW: Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson – mecanismo cinético

MON: *Motor Octane Number* – medida da octanagem

MTBE: metil *terc*-butil éter

MMT: metil ciclo pentadienil manganês tricarbonil

NO<sub>x</sub>: óxidos de nitrogênio

PVR: pressão de vapor Reid (medida da volatilidade à 37,8°C)

REFAP: Refinaria Alberto Pasqualini S.A

RM: relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub>

RON: *Research Octane Number* – medida da octanagem

SBA: *sec*-butil álcool

TAME: *terc*-amil metil éter

TAEE: *terc*-amil etil éter

TEL: chumbo *tetra*-etila

TBA: *terc*-butil éter

UNIFAC: *universal quasi-chemical functional-group activity coefficients* ou UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient

VE: velocidade espacial ( $\text{h}^{-1}$ )

VOC: compostos orgânicos voláteis

$K_x$ : relação das frações molares dos componentes ETBE, EtOH e *i*-C<sub>4</sub>, nas condições de saída do reator

$K_\gamma$ : relação dos coeficientes de atividade dos componentes ETBE, EtOH e *i*-C<sub>4</sub>, nas condições de saída do reator

$K_a$ : produto de  $K_x$  e  $K_\gamma$

$x$ : fração molar

$\gamma$ : coeficiente de atividade

G1: gasolina base rica em compostos aromáticos

G2: gasolina base rica em compostos isoparafínicos

$\xi$ : conversão de isobuteno

T: temperatura ( $^{\circ}\text{C}$  ou K)

$T_{mR}$ : temperatura média de reação

$\Delta H$ : entalpia da reação ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$E_a$ : energia de ativação ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )



## RESUMO

O Etil *terc*-butil éter (ETBE) na forma purificada e azeotrópica (ETBE/EtOH), foi produzido em escala semi-piloto, em reator de fluxo e operação contínua. Como reagentes, utilizaram-se isobuteno (do corte de olefinas C<sub>4</sub>) e etanol e, como catalisador a resina Amberlyst 15. As condições da reação foram avaliadas a partir de diferentes relações molares EtOH/i-C<sub>4</sub> (1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4 e 1,5), temperaturas de reação (48 a 88 °C) e conversões de isobuteno. A partir da variação destes parâmetros, obtiveram-se os dados termodinâmicos (constante de equilíbrio e entalpia) da reação. A destilação do efluente do sistema reacional, resultou em uma mistura azeotrópica (ETBE/EtOH) de mínima temperatura com composição molar de ETBE igual a 0,63, ponto de ebulição de 66,5 °C, densidade relativa a 20/4 °C de 0,7554 e pressão de vapor Reid, 32,6 kPa. Os compostos oxigenados (ETBE, etanol e a mistura azeotrópica (ETBE/EtOH)) e suas formulações com gasolinas de diferentes composições químicas, foram avaliadas em relação à densidade, volatilidade (curvas de destilação e pressão de vapor) e octanagem. As formulações com a mistura azeotrópica mostraram que este composto oxigenado apresenta vantagens em relação ao etanol (baixa volatilidade, verificada nas curvas de destilação e pressão de vapor), bem como em relação ao ETBE (alta octanagem e menor custo de produção). Conforme os resultados obtidos, a mistura azeotrópica (ETBE/EtOH) pode ser perfeitamente utilizada como composto oxigenado em gasolinas automotivas, a fim de melhorar as características antidetonantes e minimizar as emissões de compostos orgânicos voláteis.

## ABSTRACT

Ethyl *tert*-butyl ether (ETBE) in the purified and in the azeotropic forms (ETBE/EtOH) was produced in semi-pilot, using flow-reactor and continuous operation. Isobutene (olefinic C<sub>4</sub> cut) and ethanol were used as reactants and the catalyst was the resin Amberlyst 15. The reaction was evaluated according to different EtOH/i-C<sub>4</sub> mole ratios (1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4 and 1,5), reaction temperatures (48 to 88 °C) and isobutene conversions. The thermodynamic data (equilibrium constant and enthalpy) of the reaction were obtained by variation of these parameters. The distillation of the reactor output resulted in the separation of the light parts (C<sub>4</sub>, etc) from the azeotropic mixture (ETBE/EtOH) of minimum temperature with molar composition of ETBE 0,63, boiling point 66,5 °C, relative density to 20/4 °C 0,7554 and vapor pressure Reid 32,6 kPa. The oxygenated compounds (ETBE, ethanol and the azeotropic mixture (ETBE/EtOH)) and its formulations with gasolines of different chemical compositions, were evaluated in relation to density, volatility (distillation curves and vapor pressure) and octane number. The formulations with the azeotropic mixture showed advantages in relationship to the ethanol (low volatility, verified in the distillation and vapor pressure curves) as well as in relationship to ETBE (high octanagem and smaller production cost). According to the obtained results, the azeotropic mixture (ETBE/EtOH) can be perfectly used as an oxygenated compound in gasolines, in order to improve the antiknock characteristics and to minimize the emissions of volatile organic compounds.

## 1. OBJETIVOS DO TRABALHO

Os objetivos específicos deste trabalho, foram:

- ◆ Desenvolver uma metodologia para a síntese do ETBE na sua forma azeotrópica (ETBE/EtOH) e com alto grau de pureza, utilizando-se uma planta semi-piloto;
- ◆ Estudar os parâmetros termodinâmicos (constante de equilíbrio e entalpia) do sistema reacional;
- ◆ Obter os diagramas de equilíbrio líquido-vapor e líquido-líquido dos sistemas ETBE/EtOH e ETBE/EtOH/H<sub>2</sub>O;
- ◆ Avaliar o efeito da mistura azeotrópica (ETBE/EtOH), bem como do ETBE e do EtOH, nas propriedades físico-químicas (densidade, volatilidade e octanagem) em gasolinas com diferentes composições químicas.

## 2. INTRODUÇÃO

Desde a remoção dos compostos de alquil-chumbo, por razões ambientais e de saúde pública, os compostos oxigenados têm reconhecida importância como componentes na formulação de gasolinas automotivas, não somente como melhoradores da octanagem das gasolinas, mas também por reduzirem as emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados, minimizando a emissão de compostos orgânicos voláteis. A introdução de um percentual mínimo de oxigênio na formulação de gasolinas, têm sido exigida na legislação da maioria dos países que apresentam áreas de baixa qualidade do ar.

Os compostos oxigenados utilizados mundialmente, são classificados em duas classes: os álcoois e os éteres, ambos possuindo características desejadas de octanagem e reduções de emissões de monóxido de carbono. Em alguns países os éteres são preferidos em relação aos álcoois (basicamente álcool etílico anidro) devido às suas características de mistura, como: baixa volatilidade e compatibilidade com os hidrocarbonetos constituintes da gasolina. Os álcoois são substancialmente mais polares do que os éteres e os hidrocarbonetos da gasolina e, conseqüentemente, podem resultar na separação de fase na presença de qualquer água no sistema de distribuição da gasolina. Além disso, apesar da baixa pressão de vapor como compostos individuais, os álcoois conduzem a pressões de vapor elevadas quando em mistura com as gasolinas, contribuindo para a emissão de compostos orgânicos voláteis.

Os éteres terciários, tais como metil *terc*-butil éter (MTBE), etil *terc*-butil éter (ETBE) e *terc*-amil metil éter (TAME), apresentam vantagens em relação ao etanol, devido a baixa pressão de vapor Reid (PVR), baixo calor latente de vaporização e baixa solubilidade em água. Dentre estes éteres, o mais comum é o MTBE. Este composto têm sido extensivamente utilizado, devido aos aspectos econômicos favoráveis à sua produção, como baixo custo do metanol e pronta disponibilidade do isobuteno a partir do corte de olefinas C<sub>4</sub>. No entanto, a extensão de crédito fiscal do etanol ao ETBE permitiu que este pudesse competir com o MTBE em termos econômicos. Com relação a estes dois éteres, é importante salientar que o ETBE é considerado um composto semi-renovável, uma vez que a matéria-prima para sua produção, o etanol, é derivado da biomassa, enquanto que o MTBE, é produzido a partir do metanol, derivado do gás natural. Desta forma, a produção do ETBE, diminui a dependência do metanol (a partir do fracionamento do petróleo) e também contribui para a redução do efeito estufa.

Comparando-se com o MTBE, o ETBE excede em importância, em termos de octanagem, além de ser mais atrativo em termos de volatilidade e solubilidade, uma vez que apresenta menor PVR de mistura (gasolina/oxigenado) e menor solubilidade em água, se comparado com o MTBE e etanol. Além disso, a tecnologia de produção do MTBE pode ser estendida à síntese do ETBE. Algumas refinarias da Europa e Estados Unidos, já produzem simultaneamente MTBE e ETBE, dependendo do preço do álcool no mercado.

Industrialmente, o MTBE e o ETBE são obtidos em fase líquida, pela adição de metanol ou etanol ao isobuteno (usualmente presente em uma mistura de isômeros C<sub>4</sub>). Ambas reações de esterificação são reversíveis, moderadamente exotérmicas e usualmente catalisadas por uma resina de intercâmbio iônico ácida. O mesmo esquema de fluxo, equipamentos e catalisador podem ser utilizados em ambos os processos. Além disso, os aspectos termodinâmicos e cinéticos da reação são similares.

No Brasil, utiliza-se álcool etílico anidro combustível como composto oxigenado na formulação das gasolinas automotivas. Atualmente, o percentual volumétrico de etanol em mistura com a gasolina é de  $25 \pm 1$  % v/v, sendo este valor regulamentado e fiscalizado pela Agência Nacional do Petróleo (ANP).

O etanol, apresenta maior octanagem de mistura que os éteres ramificados, no entanto, apresenta elevada volatilidade, sendo esta propriedade verificada usualmente através de curvas de destilação e pressão de vapor. O etanol, forma azeótropos de mínima temperatura com os hidrocarbonetos da gasolina, os quais vaporizam-se mais facilmente, como resultado, este efeito aumenta a vaporização da mistura gasolina/etanol, aumentando sua pressão de vapor e aumentando as emissões de compostos orgânicos voláteis.

Existem plantas de produção do ETBE nos Estados Unidos, porém a maior produção concentra-se na Europa. Após restrições quanto ao uso do MTBE, devido a sua toxicidade e contaminação de águas urbanas, as plantas de produção deste éter estão, aos poucos, sendo convertidas para a produção de ETBE ou isooctano. O ETBE é um composto promissor em países produtores de etanol, onde este álcool encontra-se disponível no mercado e com um preço competitivo, como é o caso do Brasil.

Durante o processo de produção/purificação do ETBE, forma-se a mistura azeotrópica ETBE/Etanol. Não há dados na literatura relativos à utilização desta mistura azeotrópica como composto oxigenado para gasolinas automotivas. O presente trabalho, propõe o ETBE como

aditivo para gasolinas, na forma azeotrópica (ETBE/EtOH) e avalia os aspectos relacionados à sua síntese, bem como, o seu efeito nas propriedades físico-químicas (densidade, volatilidade e octanagem) em gasolinas com diferentes composições químicas.

## 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 GASOLINA

A gasolina automotiva é uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos, com ponto de ebulição de 30 °C a 220 °C e conteúdo de carbono na faixa de C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub><sup>1-2</sup>. Se obtida diretamente da destilação atmosférica do petróleo (fração mais volátil), a gasolina, não atende à demanda de mercado, pois é rica em compostos de baixa octanagem. Sua produção é baseada na mistura de vários componentes obtidos de diferentes processos de refino do petróleo e, algumas vezes, com compostos de processos petroquímicos de baixo valor agregado<sup>3</sup>. Dentre os processos de refino, desenvolvidos para aumentar o rendimento e melhorar a qualidade da gasolina, destacam-se: o craqueamento (térmico e catalítico), alquilação, dimerização, isomerização e reforma catalítica. Adicionalmente, a gasolina passa por processos de melhoramento de suas características, assim como a diminuição do teor de enxofre e nitrogênio através do hidrotreatamento. Como resultado, os principais componentes da gasolina, são: *n*-alcanos e especialmente isoalcanos, hidrocarbonetos cíclicos (naftenos), alquenos, hidrocarbonetos monoaromáticos alquilados, uma pequena fração de hidrocarbonetos aromáticos bicíclicos e oxigenados<sup>3</sup>.

A gasolina é uma mistura balanceada de diversos componentes orgânicos para obter um combustível conveniente para uso em motores automotivos de combustão interna que operam com o ciclo Otto. A variedade de compostos químicos presentes na gasolina, combinada com a presença de aditivos, atribuem diferentes características ao combustível. Cada tipo de gasolina é quimicamente diferente; sua composição irá variar de acordo com a origem e qualidade do petróleo, dos processos de refino e dos processos de tratamento posteriores.

#### 3.1.1 Requisitos da qualidade da gasolina

A dirigibilidade de um automóvel, seu desempenho, confiabilidade e durabilidade dependem de vários fatores tecnológicos incluindo os critérios de qualidade do combustível, que estão diretamente relacionados com suas propriedades físico-químicas e octanagem. A gasolina adequada para os motores de combustão interna, de ignição por centelha (ciclo Otto), deve apresentar as seguintes características:

- Entrar em combustão por meio da centelha da vela, de forma homogênea e progressiva, sem detonar, proporcionando bom desempenho motor, sem ocasionar danos;

- Vaporizar-se suficientemente com o motor frio, enviando para o motor a quantidade necessária de vapor para partir sem nenhuma dificuldade;
- Não vaporizar excessivamente antes de alcançar o sistema de injeção, para evitar problemas operacionais na bomba de gasolina e no sistema de injeção, tais como interrupção do fluxo de combustível para o motor;
- Produzir o mínimo de resíduos por combustão e de depósitos por oxidação, a fim de evitar entupimento e danos às peças do motor;
- Apresentar aspecto límpido, indicando ausência de depósitos;
- Não ser corrosiva, para evitar desgastes no motor;
- Não formar quantidade excessiva de poluentes durante a queima, para não produzir danos ambientais;
- Oferecer segurança e possuir baixo teor de produtos tóxicos.

Para atender à esses requisitos de qualidade, são especificados valores para determinadas características/propriedades da gasolina, as quais permitem assegurar o correto funcionamento do motor. Dentre essas propriedades destacam-se a densidade, volatilidade e octanagem da gasolina, as quais serão abordadas neste trabalho. Os demais requisitos de qualidade, incluem: conteúdo de enxofre, goma, benzeno, dentre outros.

### **3.1.1.1 Densidade da gasolina**

A densidade é uma importante propriedade do combustível, pois está diretamente relacionada com o teor energético total contido em um determinado volume do mesmo <sup>4</sup>, ou seja, quanto maior a densidade, maior é a massa de combustível para um mesmo volume considerado. Grandes variações na densidade levam a uma significativa variação na massa do combustível admitido, dificultando a obtenção de uma mistura ar/combustível balanceada.

A densidade influi, de certo modo, na potência do motor e no respectivo consumo, uma vez que os sistemas formadores da mistura ar/combustível são dimensionados para trabalharem com líquidos de densidade variando de 0,710 a 0,750 g/cm<sup>3</sup>. Desta forma, se o combustível adotado apresentar uma baixa densidade, a massa de combustível introduzido para um volume fixo será menor, resultando na diminuição da potência, acarretando um fornecimento de combustível menor do que o necessário para o mesmo volume de ar introduzido e, conseqüentemente, uma elevação no consumo <sup>5</sup>. Na hipótese do combustível possuir uma densidade maior, ocorre o



fenômeno inverso, ou seja, o motor consumirá menos, perderá potência e tenderá a apresentar um superaquecimento.

A densidade da gasolina automotiva é usualmente medida conforme os métodos ASTM D 1298 <sup>6</sup> e ASTM D 4052 <sup>7</sup>. No primeiro método, utiliza-se um densímetro de imersão, no segundo método, a densidade é determinada utilizando-se um densímetro digital.

As especificações para a densidade da gasolina sem chumbo são bastante uniformes mundialmente. Na Europa, as gasolinas Eurosuper apresentam valores de densidade entre 0,725 e 0,780 kg/dm<sup>3</sup>. Nos Estados Unidos, tais valores variam entre 0,745 e 0,765 kg/dm<sup>3</sup>, respectivamente. No Japão, o limite máximo estabelecido é de 0,783 kg/dm<sup>3</sup> <sup>8</sup>. No Brasil, conforme o Regulamento Técnico ANP N° 5/2001 <sup>9</sup>, as densidades das gasolinas tipo A (gasolina sem a adição de etanol anidro) e tipo C (gasolina com teor de etanol de 25 % ± 1 v/v), não tem um valor pré-estabelecido. No entanto, no Rio Grande Sul, as gasolinas tipo C apresentam densidades na faixa de 0,740 a 0,760 kg/dm<sup>3</sup>, conforme resultados do Laboratório de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Mundialmente, mais de 80 % da gasolina consumida, apresenta densidade variando na faixa de 0,735 a 0,765 kg/dm<sup>3</sup>. Em geral, a densidade aumenta com o conteúdo aromático, de modo que, gasolinas com alta octanagem normalmente apresentam densidades elevadas. Porém, a adição de compostos oxigenados à gasolina, como MTBE ( $\rho_{15}=0,741$  kg/dm<sup>3</sup>) resultam no aumento da octanagem sem variação na sua densidade <sup>8</sup>.

Uma certa faixa de densidade da gasolina é necessária para satisfazer as condições de operação do veículo. Isto é levado em conta pelos fabricantes de automóveis quando projetam os sistemas de entrada do combustível e quando escolhem a taxa de fluxo apropriada para os vários componentes (bocais, injetores) do veículo.

Na prática, o controle efetuado pelo sensor lambda, que mede a concentração de oxigenados nos gases de descarga, não é afetado pelas variações na densidade da gasolina. No entanto, para veículos antigos, equipados com carburadores e, para veículos mais novos, que operam temporariamente em condições abaixo da relação ar-combustível (por exemplo, partida a frio), variações na densidade podem ter efeito sobre a razão ar-combustível. Desta forma, para veículos equipados com carburador, elevadas densidades do combustível, provocam uma redução na vaporização do combustível, podendo causar operação instável em casos extremos.

Na prática, é desejável uma gasolina com a densidade mais elevada possível, dentro dos limites de especificação, uma vez que esta fornece maior valor de entalpia de combustão por unidade de volume e o menor consumo de combustível específico, em litros por 100 km. Estima-se que um aumento de 1 % na densidade, resulta em uma redução de 1 % no consumo do combustível <sup>8</sup>.

### **3.1.1.2 Volatilidade da gasolina**

Nos motores de combustão interna com ignição por centelha, a gasolina é bombeada até as válvulas injetoras, onde é aspirada junto com o ar atmosférico e, subseqüentemente, vaporizada antes de entrar nos cilindros, ou seja, nos coletores de admissão (com exceção dos motores com injeção direta, onde o combustível é injetado diretamente no cilindro). A volatilidade da gasolina influencia no projeto de ignição do motor, particularmente em relação ao tamanho e forma dos coletores de admissão, temperatura do coletor e ar de admissão necessário para a operação satisfatória na condição próxima à estequiométrica. O aumento da volatilidade tende a melhorar a máxima potência e a eficiência do motor, desde que o desempenho permita, pois, admitindo-se o ar mais frio, a densidade da mistura ar/combustível aumenta, possibilitando a queima de mais massa de combustível <sup>10</sup>.

A volatilidade da gasolina é determinada analiticamente através da sua curva de destilação e pressão de vapor.

#### **3.1.1.2.1 Curva de destilação**

A gasolina é composta de uma mistura com grande número de hidrocarbonetos classificados como leves, médios e pesados, de acordo com seus pesos moleculares. Ao ser aquecida, durante o processo de destilação, estes hidrocarbonetos vaporizam em temperaturas diferentes, gerando a curva de destilação.

A curva de destilação representa a mudança no volume da fração destilada, à pressão atmosférica, como uma função da temperatura, quando medida com equipamento padronizado, conforme as normas técnicas ASTM D 86 <sup>11</sup> e ISO 3405 <sup>12</sup>. O método é freqüentemente denominado “destilação ASTM” e consiste em destilar 100 mL de gasolina (sob condições específicas de acordo com sua natureza), condensar o destilado e registrar as temperaturas às quais as várias porcentagens da amostra destilaram. A mudança na temperatura é plotada

graficamente, como uma função da quantidade destilada, considerando os seguintes pontos: ponto inicial da destilação (PI) - corresponde à temperatura em que ocorre a primeira gota do destilado; as temperaturas das várias porcentagens de destilação (5 %, 10 %, 20 %, ..., 90 %, 95 %, ...); ponto final da destilação (PF) - corresponde à temperatura em que ocorre a última gota do destilado; níveis de perdas (em %) e nível de resíduo.

Para classificar a volatilidade de uma gasolina, a variável escolhida não é a porcentagem destilada, mas a porcentagem *evaporada*. Esta, inclui como consequência, as perdas relacionadas com a volatilidade dos constituintes. Os critérios de evaporação podem ser expressos como:

- a temperatura correspondente a uma determinada porcentagem evaporada, por exemplo T10, que representa a temperatura de 10 % evaporado;
- a porcentagem evaporada correspondente a uma determinada temperatura, por exemplo, E70, que representa a porcentagem evaporada a 70 °C.

O segundo critério, é normalmente utilizado nas especificações das gasolinas européias. Para classificar o final da curva de destilação, os pontos T90 e T95 (temperaturas correspondentes a 90 % e 95 % evaporados) são preferidos em vez do ponto final (PF), cuja determinação experimental é bastante imprecisa. Nos demais países utiliza-se o primeiro critério de especificação, conforme a norma ASTM D 86.

Carricone <sup>10</sup>, verificou a influência dos pontos T10, T50 e T90 % evaporados nas performances dinâmicas de dois motores ciclo Otto equipados com injeção multiponto de combustível. Os testes foram realizados com gasolinas isentas de compostos oxigenados, visando determinar a influência dos pontos da destilação ASTM para se obter a máxima economia e máxima potência em toda a faixa de utilização do motor. Segundo o autor, quanto maior a volatilidade do ponto T50 % evaporado, melhor é a distribuição da mistura ar/combustível dentro da câmara de combustão; para o ponto T90 % evaporado, quanto maior a volatilidade neste ponto, maior é o tempo de aceleração, menor é a potência e maior o consumo específico em toda a faixa de rotação do motor.

A destilação ASTM também é utilizada para avaliar a adulteração da gasolina, conforme os padrões de qualidade especificados pelos órgãos regulamentadores de cada país. A legislação brasileira estabelece os limites para a qualidade das gasolinas comercializadas no país (ver anexo 1) e especifica as temperaturas máximas da destilação correspondentes aos pontos T10 (65 °C), T50 (80 °C) e T90 (190 °C) % evaporados e ponto final de ebulição (220 °C) <sup>9</sup>.

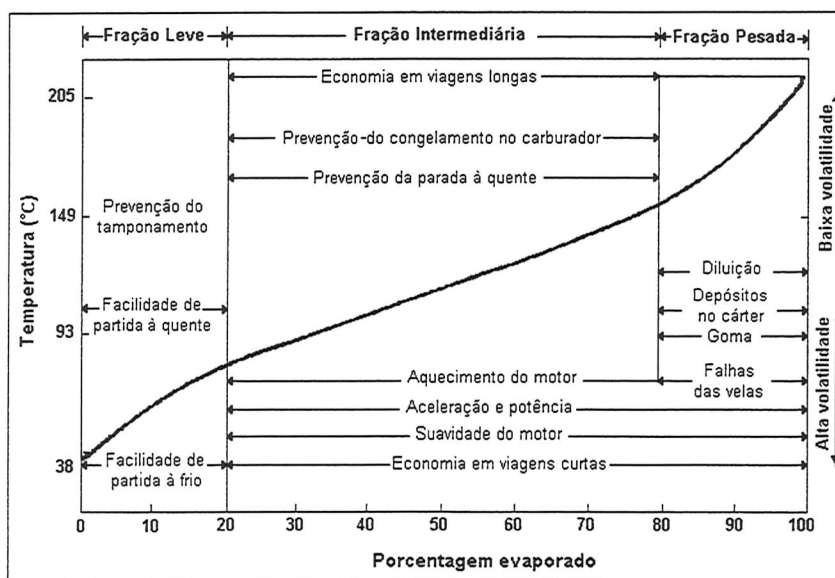
Oliveira F.S. *et al.*<sup>13</sup> verificaram a adulteração de gasolinas brasileiras associando os dados das temperaturas das frações evaporadas com o modelo quimiométrico SIMCA (*Soft Independent Modeling of Class Analogy*). Os autores sugerem este método como uma alternativa para caracterizar e quantificar a adulteração de gasolinas automotivas.

### 3.1.1.2.1.1 Relação da curva de destilação com as características de desempenho motor

A correta formulação da gasolina contribui para que o veículo apresente adequada dirigibilidade. A Tabela 1 apresenta as características das frações de hidrocarbonetos da gasolina e suas influências no desempenho do motor. A Figura 1 apresenta a relação entre as temperaturas da curva de destilação e as características de desempenho motor.

**Tabela 1.** Características das frações de hidrocarbonetos (HC) da gasolina e suas influências no desempenho do motor.

Frações de HC na gasolina	Porcentagem das frações na gasolina	Influência no motor
Leves	0 a 20 %	Responsáveis pela facilidade de partida à frio do motor.
Médias	20 a 80%	Responsáveis pela redução do período de aquecimento do motor e acelerações.
Pesadas	80 a 100%	Responsáveis pelo desenvolvimento de potência e economia de combustível.



**Figura 1.** Curva de destilação *versus* características de desempenho motor. Fonte: CAT-RN-LEC<sup>4</sup>.

De acordo com a Figura 1, a temperatura correspondente ao ponto 10 % evaporado indica a quantidade de componentes leves na gasolina. Uma baixa temperatura conduz a uma fácil partida a frio. No entanto, caso a concentração de frações leves seja excessiva, pode ocorrer o tamponamento da tubulação de entrada do carburador devido a formação de bolhas de vapor e aumento dos vapores no tanque de combustível, afetando o funcionamento do motor.

A temperatura de 50 % evaporado, é um bom indicativo de desempenho motor, sob condições de partida à frio. Uma menor temperatura para este ponto conduz a uma melhor performance <sup>14</sup>. Entretanto, existindo altas proporções de hidrocarbonetos leves na gasolina, estes, ao se vaporizarem, poderão absorver calor do ar suficiente para produzir congelamento da umidade do ar sobre as borboletas do carburador, acarretando emperramento de suas válvulas e conseqüente parada do motor. No entanto, este fenômeno só ocorre em determinadas condições ambientais, tais como alta umidade do ar e temperatura próxima à do congelamento <sup>4</sup>.

As temperaturas dos pontos de 10 % e 90 % evaporados são também indicadores de performance de aquecimento, sob condições de partida a frio, mas em menor grau que a temperatura do ponto 50 % evaporado.

As temperaturas para os pontos 90 % evaporado e o ponto final de ebulição indicam a quantidade de componentes com pontos de ebulição relativamente altos na gasolina. Altas temperaturas para estes pontos, que estão normalmente relacionadas com componentes de alta densidade, alto poder calorífico e alto índice de octano podem contribuir para melhorar a economia do combustível e a resistência à detonação. Contudo, se estes pontos forem muito altos, pode ocorrer formação de depósitos na câmara de combustão e no sistema de admissão de combustível.

Um valor máximo é especificado para o resíduo da destilação, para evitar a inclusão de componentes com altos pontos de ebulição, que são indesejáveis por não queimarem completamente na câmara de combustão causando diluição do óleo do cárter.

#### **3.1.1.2.2 Pressão de vapor**

A pressão de vapor de uma mistura complexa, a uma dada temperatura, é a pressão na qual o equilíbrio líquido-vapor é estabelecido. A volatilidade da gasolina está diretamente relacionada à sua pressão de vapor. Quanto menor for a temperatura de início da vaporização, maior será a sua pressão de vapor e maior devem ser os cuidados para o manuseio do produto. Medindo-se a

pressão de vapor exercida pelos compostos de baixo ponto de ebulição, por meio de aparelhos e condições padronizadas, obtêm-se um indicativo do comportamento da gasolina quanto à emissão de vapores suficientes para a partida do motor a uma determinada temperatura. Se a pressão de vapor for excessiva, poderá ocorrer interrupção do fluxo normal de combustível no motor, devido à formação de bolhas de vapor, este fenômeno é conhecido como “vapor-lock”<sup>15</sup>.

O método Reid é o mais freqüentemente utilizado para a determinação da pressão de vapor da gasolina. Ambos procedimentos, o europeu (EN 12)<sup>16</sup> e o americano (ASTM D 323)<sup>17</sup>, consistem em determinar a pressão desenvolvida pelos vapores emitidos a partir de amostras de combustíveis na temperatura de 37,8 °C (100 °F), estes métodos, no entanto, não são aplicáveis para gasolinas contendo compostos oxigenados, para as quais as pressões de vapor são determinadas conforme o método teste ASTM D 5482<sup>18</sup>. Outros métodos utilizados para a determinação da volatilidade da gasolina, incluem o método Grabner, conforme a ASTM D 5191<sup>19</sup> e a razão vapor/líquido ( $V/L$ ), conforme a ASTM D 2533<sup>20</sup>.

Para garantir uma boa performance do motor, a volatilidade do combustível não deve ser nem muito elevada e nem muito baixa. Uma volatilidade imprópria diminuirá o desempenho do veículo, uma vez que várias condições operacionais serão afetadas: partida e aquecimento em baixas e altas temperaturas, estabilidade, desempenho e aceleração. Desta forma, para garantir a boa performance do motor, a gasolina deve apresentar uma distribuição correta do conteúdo de frações leves, médias e pesadas, em sua composição química.

### 3.1.1.3 Octanagem da gasolina

O número de octanagem da gasolina é uma medida de sua qualidade e performance como combustível, sob variadas condições de funcionamento do motor. As gasolinas são normalmente identificadas por dois tipos de octanagem: RON (*Research Octane Number*) e MON (*Motor Octane Number*). O índice antidetonante (IAD) corresponde à média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos RON e MON. Tradicionalmente, as medidas de RON e MON, são determinadas utilizando-se um motor teste padrão CFR (*Cooperative Fuel Research*), monocilíndrico, com taxa de compressão variável, conforme as normas técnicas ASTM D 2699<sup>21</sup> (específica para o RON) e ASTM D 2700<sup>22</sup> (específica para o MON). Segundo estas normas, o RON e o MON são determinados de forma comparativa com uma mistura padrão contendo dois hidrocarbonetos puros escolhidos como referência: ao isooctano (2,2,4-trimetil pentano –

altamente resistente à explosão) é dado arbitrariamente o número de octanas igual a 100 e ao *n*-heptano (baixa resistência à auto-ignição) por convenção é dado o número de octanas igual a 0 (zero). A razão da utilização destes dois hidrocarbonetos é que ambos apresentam propriedades físico-químicas similares, tais como volatilidade, ponto de ebulição e densidade. As misturas combinadas das frações volumétricas dessas duas substâncias fornecem os valores intermediários da escala de octanagem. Os testes são efetuados comparando-se a frequência de intensidade de auto-ignição da gasolina (amostra teste), com misturas padrões de isooctano e *n*-heptano com octanagem superior e inferior à da amostra. Em ambos os métodos o motor é operado com velocidade constante de 600 rpm (para o RON) e 900 rpm (para o MON) e a taxa de compressão é aumentada até a auto-ignição da mistura gasolina/ar na câmara de combustão. Desta forma, quanto maior a resistência do combustível á compressão, sem entrar em auto-ignição, maior é a sua octanagem.

Métodos alternativos para a determinação da octanagem da gasolina, têm sido desenvolvidos com o intuito de reduzir o tempo de análise, custo de análise e volume de amostra utilizada nos testes. A rapidez, facilidade, baixo custo e precisão na determinação da octanagem são aspectos importantes para a especificação da qualidade das gasolinas nas refinarias. No entanto, os órgãos regulamentadores da qualidade das gasolinas produzidas mundialmente, exigem que as análises de octanagem sejam efetuadas em motor CFR.

Alguns métodos analíticos têm sido desenvolvidos para a predição da octanagem (RON e MON) das gasolinas automotivas. Dentre estes, destacam-se: a cromatografia gasosa <sup>23-29</sup>, a espectroscopia de infra-vermelho <sup>30-34</sup> e a espectrometria de ressonância magnética nuclear de próton (RMN) <sup>35-37</sup>. Embora apresentem bons resultados e vantagens (baixo custo da análise e manutenção do equipamento, menor tempo de análise, boa reprodutibilidade e facilidade operacional) em relação aos métodos convencionais (ASTM D 2699 e ASTM D 2700), os métodos analíticos não são reconhecidos para a especificação das gasolinas automotivas, segundo os órgãos fiscalizadores da qualidade deste produto.

No Brasil as gasolinas comuns são especificadas pelo método MON e pelo IAD. As gasolinas premium são especificadas somente pelo IAD. A octanagem das gasolinas brasileiras é equivalente à das gasolinas encontradas nos Estados Unidos e Europa.

É possível aumentar a octanagem da gasolina pela adição de alguns compostos, denominados anti-detonantes. Um dos primeiros aditivos utilizados, foi o tetra etil-chumbo. Este

aditivo, é capaz de retardar a auto-ignição da mistura. Porém, sua utilização foi restringida na maioria dos países, desde a década de 80, devido a sua extrema toxicidade e a utilização de catalisadores para o tratamento dos gases de descarga. Outros aditivos foram produzidos com o mesmo objetivo, dentre os quais destacam-se os compostos oxigenados. Estes compostos serão descritos nas seções subsequentes.

### 3.1.1.3.1 Relação da octanagem com as propriedades estruturais dos hidrocarbonetos presentes na composição das gasolinas automotivas

Os valores de RON e MON dos hidrocarbonetos, são estritamente dependentes de suas estruturas químicas. Uma visão geral das características do RON de cada grupo de hidrocarbonetos é apresentado na Figura 2.

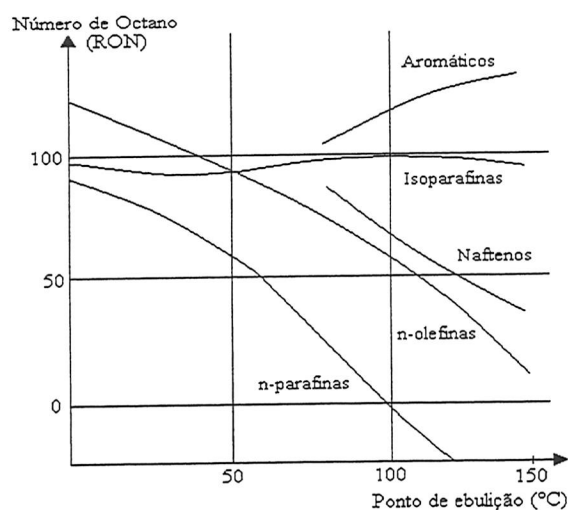


Figura 2. Números de octano (RON's) de várias famílias de hidrocarbonetos. Fonte: Guibet <sup>8</sup>.

De acordo com a figura acima, observa-se que o RON das **n-parafinas** é muito alto para os constituintes mais leves, no entanto, diminui progressivamente com o aumento da cadeia molecular e finaliza com o n-heptano, por definição. As ramificações (número e complexidade das cadeias laterais) sempre aumentam o RON. O MON das parafinas é algumas vezes maior e às vezes menor do que o RON, com diferenças geralmente insignificantes. Entretanto, há algumas exceções; por exemplo, o MON (52,4) do 3-etilhexano é muito superior ao RON (33,5) <sup>8</sup>. As ramificações também constituem um fator importante no aumento do MON.



Os número de octanas das **olefinas**, assim como das parafinas, são estreitamente dependentes do tamanho e ramificações das cadeias moleculares. Os RON's das olefinas são geralmente superiores aos das parafinas com a mesma estrutura e peso molecular. A ocorrência de duplas ligações próximas do centro das moléculas tende a aumentar o RON, pelo menos para as primeiras olefinas da série molecular. O MON das olefinas é quase sempre menor do que o RON (o n-octeno é uma das raras exceções) <sup>8</sup>.

Os **naftenos** sempre apresentam números de octanas (ambos RON e MON) superiores aos correspondentes hidrocarbonetos de cadeia aberta. Por exemplo, o n-hexano apresenta menor RON (24,8) do que o ciclohexano (RON=83) <sup>8</sup>.

Todos os hidrocarbonetos **aromáticos** apresentam RON superior a 100 (de 115 a 120). O MON destes hidrocarbonetos é igualmente superior a 100, no entanto 10 números inferiores ao RON. É quase impossível discernir diferenças significativas na octanagem da maioria dos constituintes aromáticos da gasolina, tais como: benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno, cumeno, dentro outros. Todos os compostos aromáticos apresentam excelente resistência à auto-ignição.

**Álcoois e éteres** também têm elevados números de octanagem, os quais são usualmente maiores do que 100. Para a mesma classe de oxigenados, álcoois por exemplo, os números de octanas variam com o tamanho e as ramificações dos hidrocarbonetos substituintes, como previamente discutidos. Desta forma, os valores do RON e MON diminuem linearmente a partir do metanol para o n-butanol e n-hexanol. Da mesma forma os valores de octanagem do isopropanol são maiores do que o n-propanol; Também uma considerável diferença pode ser observada no comportamento do dietil éter (DEE) e metil *terc*-butil éter (MTBE). O MON é sempre menor do que o RON para todos os compostos oxigenados e a sensibilidade (RON-MON) pode ser 15 a 20 octanos <sup>8</sup>.

### 3.2 COMPOSTOS MELHORADORES DA OCTANAGEM DAS GASOLINAS AUTOMOTIVAS

Os compostos utilizados como melhoradores da octanagem das gasolinas, são denominados antidetonantes. Dentre estes, destacam-se os compostos organometálicos e oxigenados, os quais serão apresentados subseqüentemente.

### 3.2.1 Compostos Organometálicos: alquil-chumbo e outros

Durante a 1ª guerra mundial, procurou-se reduzir a tendência das gasolinas à auto-ignição. Os primeiros aditivos propostos para este fim, foram iodina e anilina. Posteriormente, atenção especial foi dedicada aos compostos organometálicos, especialmente aos compostos de *tetra*-etil chumbo (TEL).

A descoberta das propriedades de compressão dos compostos de alquil-chumbo foi difundida mundialmente. Em 1920, o RON da gasolina era de aproximadamente 60; com o conteúdo de chumbo de 0,8 g Pb/L, o RON aumentou cerca de 15 %, permitindo o crescimento de 2 a 3 números na taxa de compressão <sup>8</sup>.

De 1935 a 1970, as gasolinas utilizadas mundialmente continham alquil-chumbo, com limite máximo permissível de 0,50 a 0,60 g Pb/L. Nesta época, gasolinas com RON=90 tinham um aumento da octanagem de 6-7 números, com a utilização do tetra etil-chumbo. Esta prática, reduzia o custo do processamento da gasolina em 1-2 % <sup>8</sup>.

No início dos anos 70, os EUA começaram a instalar conversores catalíticos em veículos novos como uma alternativa para a redução das emissões automotivas. Desde então, o conteúdo de chumbo na gasolina foi reduzido à níveis de traços (menor que 0,013 g Pb/L), devido a problemas ambientais causados pela sua toxicidade e, principalmente, devido ao envenenamento dos conversores catalíticos. Japão e Canadá seguiram a mesma rota em 1975 e 1977, respectivamente. Na Europa, especialmente Inglaterra, a partir dos anos 80, as concentrações de chumbo na gasolina foram reduzidas devido à toxicidade do mesmo; os conversores catalíticos, juntamente com as gasolinas isentas de chumbo, começaram a surgir no mercado europeu a partir de 1989 <sup>8</sup>.

Desde janeiro de 1992, a gasolina brasileira é isenta de chumbo. A diminuição da octanagem da gasolina em virtude da redução do chumbo *tetra*-etila foi compensada devido ao aumento do teor de álcool etílico anidro na gasolina, o qual, entre outros aspectos, melhora o índice antidetonante. Atualmente, o conteúdo de Pb em gasolinas automotivas européias é rigorosamente controlado, tendo como limite máximo 0,15 g Pb/L.

Os efeitos deletérios do chumbo sobre o organismo humano são perfeitamente conhecidos. Os gases de combustão da gasolina aditivada com compostos à base de chumbo contribuem para o aumento da poluição por este metal.

Muitos compostos foram testados nos últimos anos a fim de encontrar um produto que atendesse o mercado de gasolinas com preço competitivo e substituisse os compostos de alquil chumbo. Nesta perspectiva, surgiu o interesse pelo composto metil ciclopentadienil manganês tricarbonil (MMT), o qual foi comercializado com o nome de AK33X e inicialmente utilizado em conjunto com os compostos de alquil chumbo. Com a introdução das gasolinas sem chumbo nos EUA e Canadá, o MMT foi proposto como melhorador da octanagem em veículos equipados com conversores catalíticos. Embora apresente um efeito menos tóxico aos conversores catalíticos, em relação ao chumbo, o MMT não recebeu aprovação da Agência de Proteção Ambiental (Environmental Protection Agency - EPA) para uso geral nos EUA <sup>38-40</sup>. Em 1996, o MMT era utilizado no Canadá, em níveis de 0,0185 g Mn/L <sup>8</sup>.

Além do MMT, surgiram outros compostos com propriedades antidetonantes similares aos compostos de alquil chumbo, destacando-se: pentacarbonil ferro [Fe(CO)<sub>5</sub>]; ferroceno <sup>41</sup> ou dicitoclopentadienilferro [Fe(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]; carbonil níquel [Ni(CO)] e tetraetil estanho [Sn(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]. No entanto, nenhum destes compostos apresenta larga produção industrial, devido aos aspectos de toxicidade, custo e efeitos secundários relacionados ao uso. Os compostos da classe terras raras (*ytterbium, praseodymium, neodymium*) também tem sido propostos como antidetonantes <sup>8</sup>.

Dentre os compostos não-metálicos, iodina, anilina e n-metilnilina, apresentam efeitos benéficos e são conhecidos desde os anos 50. Entretanto, estes compostos são insuficientemente efetivos para uso corrente em gasolinas automotivas.

### 3.2.2 Compostos oxigenados

A remoção dos aditivos de tetra-alquil chumbo da gasolina possibilitou o uso de conversores catalíticos de três-vias para redução das emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não queimados e óxidos de nitrogênio. No entanto, a remoção deste aditivo reduziu notavelmente o número de octanas do combustível. A solução imediata para este problema foi elevar as concentrações de isoparafinas e compostos aromáticos na formulação da gasolina. A solução inovadora se deu com a utilização de uma nova classe de compostos com alta octanagem, denominados oxigenados <sup>42</sup>.

De acordo com a ASTM D 4814 “Standard Specification for Automotive Spark-ignition Engine Fuel” um oxigenado é definido como um composto orgânico contendo um átomo de oxigênio, tal como álcool ou éter, o qual pode ser usado como combustível ou como aditivo no

combustível. Estes compostos passaram a representar um papel importante na formulação da gasolina como substitutos aos compostos de alquil chumbo, a partir de 1970. Além de aumentar a octanagem da gasolina, a adição dos compostos oxigenados tem por finalidade reduzir as emissões de monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC) não queimados no escape dos automóveis <sup>42</sup>.

Os álcoois leves, tais como metanol e etanol, foram os primeiros aditivos a serem utilizados na gasolina, devido a sua pronta disponibilidade no mercado, como intermediários de reações químicas. Os compostos de alquil-*terc*-alquil éteres, surgiram posteriormente. As primeiras plantas para a produção de MTBE (metil *terc*-butil éter), em escala industrial, foram construídas na Itália e na Alemanha, nos anos de 1973 e 1976, respectivamente <sup>43</sup>.

Dentre os compostos oxigenados mais utilizados como melhoradores da octanagem da gasolina destacam-se os álcoois (principalmente etanol) e éteres ramificados como: metil *terc*-butil éter (MTBE), etil *terc*-butil éter (ETBE), isopropil *terc*-butil éter (IPTBE), *terc*-amil metil éter (TAME) e *terc*-amil etil éter (TAEE). Todos os combustíveis oxigenados reduzem as emissões de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados nos gases de descarga dos automóveis, no entanto alguns oxigenados possuem melhores características de mistura do que outros. A Tabela 2 apresenta alguns éteres e álcoois com alta octanagem. Dentre os compostos mais utilizados para formulação de gasolinas, destacam-se: MTBE, ETBE, TAME e Etanol. Metanol e TBA (*terc*-butil álcool) atualmente estão em descontinuidade, TAEE apresenta-se como possível candidato <sup>42</sup>. A Tabela 3 apresenta as propriedades físico-químicas dos éteres terciários utilizados nas formulações de gasolinas.

**Tabela 2.** Características dos oxigenados utilizados nas formulações de gasolinas.

Compostos oxigenados	IAD*	(PVR)** de mistura (kPa)	Ponto de Ebulição (°C)	Conteúdo de oxigênio (% p/p)	Limites de mistura	
					% vol	% p/p oxigênio
<i>Éteres</i>						
MTBE	109	55-69	55	18,2	15	2,7
TAME	104	20-35	86-7	15,7	16,7	2,7
ETBE	110	20-35	72-3	15,7	17,2	2,7
TAEE	105	7-14	101-2	13,8	-	-
<i>Álcoois</i>						
Metanol	116	345-414	65	49,9	-	3,7
Etanol	113	117-152	78	34,7	10	3,7
TBA	101	68-103	83	21,6	-	-

\* Índice anti-detonante (RON+MON)/2 dos compostos oxigenados puros

\*\* Pressão de vapor Reid dos compostos oxigenados em mistura com a gasolina Fonte: Ancillotti, *et al.*<sup>42</sup>, Evans e Edlund<sup>44</sup>

**Tabela 3.** Propriedades físico-químicas dos éteres terciários.

Éter	ETBE	MTBE	TAME	TAAE
	Etil <i>terc</i> -Butil	Metil <i>terc</i> -Butil	<i>terc</i> -Amil Metil	<i>terc</i> -Amil Etil
Fórmula	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OC <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
Peso molecular	102	88	102	116
Densidade 20/4 °C	0,7404	0,7405	0,7703	0,7657
Ponto de ebulição a 760mmHg, °C	72,8	55,2	86,3	101
Calor de vaporização, cal./g	74,3	76,8	78,0	73,1
Calor específico (líquido, 25 °C), cal/g/°C	0,51	0,51	0,52	0,50
Tensão superficial a 24 °C, dynes/cm	19,8	19,4	22,6	21,9
Solubilidade do éter na água a 20 °C, g/100g sol	1,2	4,8	1,15	0,4
Solubilidade da água no éter a 20 °C, g/100g sol	0,5	1,5	0,6	0,2

Fonte: Evans e Edlund<sup>44</sup>

No mercado internacional, o MTBE tornou-se o composto químico de maior ascendência nos anos 80, devido principalmente, ao custo relativamente baixo do metanol e a pronta disponibilidade do isobuteno a partir do craqueamento catalítico e das frações de craqueamento a vapor. Entretanto, a extensão do crédito fiscal do etanol ao ETBE permitiu que este possa competir com o MTBE em termos econômicos. Além de exibir propriedades de mistura gasolina/éter superiores ao MTBE (principalmente alta octanagem e baixa volatilidade), o ETBE é classificado como um aditivo semi-renovável, já que a matéria-prima (etanol) para sua produção é derivada da biomassa.

O etanol é o aditivo oxigenado utilizado no Brasil. Além de alterar significativamente a curva de destilação, quando misturado à gasolina, aumenta a parcela de compostos orgânicos voláteis. Apresenta pressão de vapor Reid (PVR) menor do que a gasolina, no entanto, quando misturado a esta, aumenta o PVR.

Devido à sua elevada volatilidade em mistura com a gasolina (provocada pela formação de azeótropos com os hidrocarbonetos), bem como sua elevada toxicidade, as legislações governamentais de vários países restringiram a utilização do metanol. Na Europa, de acordo com a diretiva de 05 de dezembro de 1985 (85/536/EEC), o nível máximo de metanol permitido era de 3 % em volume. Nos Estados Unidos, a adição de metanol em gasolina automotiva, é permitida, mas limitada em 5 % (vol.). Neste caso, o uso de co-solventes especiais é obrigatório, com um conteúdo mínimo de 2,5 % (vol.). O conteúdo total de oxigênio é também especificado em 3,7 % (massa). Outros produtos oxigenados, tais como álcoois alifáticos, glicóis, éteres e poliéteres, também podem ser adicionados à gasolina, desde que o nível total de oxigênio não exceda o limite de 3,7 % (massa)<sup>8</sup>.

### 3.2.2.1 Metil *terc*-butil éter (MTBE) e *Terc*-amil metil éter (TAME)

Estes dois compostos oxigenados, são produzidos a partir da adição de metanol ao isobuteno e isoamilenos (2-metil buteno-1 e 2-metil buteno-2), ambos hidrocarbonetos presentes nos cortes C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> de unidades de craqueamento térmico e catalítico.

A demanda crescente de MTBE foi condicionada pela disponibilidade de isobuteno, a partir de correntes de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>, provenientes dos processos de craqueamento catalítico, para produção de gasolina e etileno. A restrição da matéria-prima na produção de MTBE foi superada com a produção de isobuteno a partir da desidrogenação do isobutano. Outro processo de produção do isobuteno é a partir da isomerização de olefinas de cadeia linear. A disponibilidade do metanol é um elemento chave na produção do MTBE. Diferentemente do isobuteno, o metanol é produzido extensivamente em muitos locais, a partir do gás natural ou outras fontes de carbono, utilizando o processo de Fischer-Tropsch com gás de síntese.

Em 1995, a capacidade de produção de MTBE, alcançou aproximadamente 30 milhões de tons/ano, sendo que os Estados Unidos respondeu por 53 % deste valor. Devido ao volume de produção e às suas propriedades de mistura, o MTBE tornou-se o aditivo oxigenado mais utilizado no mercado externo. Porém as limitações de volatilidade para gasolinas reformadas, com especificações de PVR no verão e inverno, permitiram a introdução de outros compostos oxigenados com PVR de mistura inferiores ao MTBE, como os éteres ramificados ETBE e TAME.

O MTBE é obtido pela adição de metanol ao isobuteno. A reação de eterificação é reversível, moderadamente exotérmica (com calor de reação em fase líquida de  $-37,3$  kJ/mol a 298 K) <sup>45</sup> e usualmente catalisada por uma resina ácida sulfônica macroporosa. As temperaturas de reação concentram-se na faixa de 60 a 80 °C e pressões de 1,5 a 2 MP. Nestas condições de operação e utilizando-se uma resina de troca iônica como catalisador, a seletividade é muito alta, porém alguns sub-produtos, tais como: dimetil éter, metil sec-butil éter e diisobuteno, podem ocorrer na síntese do MTBE se a temperatura for alta o suficiente e a razão molar metanol/isobuteno for maior do que a estequiométrica <sup>46,47</sup>. O estudo do processo de produção, termodinâmica e cinética da eterificação do MTBE, tem sido apresentado por Fité, *et al.* <sup>48</sup>, Al-Amer <sup>49</sup>, Grieken, *et al.* <sup>50</sup>, Fité, *et al.* <sup>51</sup> e Tejero, *et al.* <sup>52</sup>. As plantas de produção do MTBE podem ser facilmente adaptadas para a produção de ETBE.

No exterior o MTBE surgiu como a melhor oferta para os compostos oxigenados, pois possui menor pressão de vapor Reid (PVR) que as gasolinas formuladas com etanol, alto número de octanas, elevada capacidade energética e baixo custo de produção <sup>53</sup>. Começou a ser utilizado nos EUA, como substituinte ao chumbo. No entanto, o seu uso ficou restrito a algumas regiões norte-americanas problemáticas em termos de poluição atmosférica, como Nova Iorque, Filadélfia, Los Angeles e Califórnia. O seu uso generalizado deveu-se ao fato de aumentar as performances do combustível com baixo custo de produção.

Estudos indicam que o MTBE é cancerígeno, em altas concentrações. Nos últimos anos, a utilização do MTBE tem sofrido restrições por parte da EPA (Agência Norte-Americana para o Ambiente). Além disso, como o MTBE é solúvel em água e é fracamente absorvido pelo solo, migra muito rapidamente até às águas subterrâneas, contaminando-as facilmente. Por este motivo o MTBE tem sido amplamente detectado no lençol freático de áreas urbanas, bem como em águas superficiais, conferindo um desagradável odor e sabor à água, apresentando-se como uma significativa ameaça a saúde <sup>54-60</sup>. De acordo com Hong, *et al.* <sup>61</sup>, os produtos da degradação do MTBE são: dióxido de carbono, *terc*-butanol, *terc*-butil formiato, acetona, ácido fórmico, metil acetato e formaldeído. As características do MTBE quanto à solubilidade em água, limites de odor e sabor e produtos de degradação são apresentados por Rossel, *et al.* <sup>62</sup>.

O TAME é obtido pela reação do metanol com dois isoamilenos reativos (2-metil-2-buteno e 2-metil-1-buteno). Apesar de boas qualidades de octanagem, o TAME não é um verdadeiro provedor de octanas, uma vez que é produzido a partir de duas olefinas de alta octanagem, presentes na composição da gasolina e provenientes do craqueamento catalítico desta. A contribuição líquida de octanagem do TAME corresponde à diferença entre a contribuição de octanagem do TAME produzido e a perda da contribuição de octanagem dos isoamilenos reagidos. Todavia sua pequena contribuição de octanagem é importante para satisfazer 3 requisitos das formulações com gasolinas: introduzir um átomo de oxigênio na mistura, reduzir a volatilidade da gasolina e remover as olefinas altamente voláteis e reativas fotoquimicamente. A capacidade potencial do TAME está estritamente relacionada com a reatividade do isoamileno presente na gasolina leve, das plantas de craqueamento catalítico. Uma contribuição secundária adicional do TAME é a capacidade de ser formado a partir do C<sub>5</sub> proveniente do craqueamento a vapor da nafta, para produção de etileno, após a hidrogenação seletiva para remover dienos.

### 3.2.2.2 Etanol

Atualmente o etanol é o composto oxigenado mais utilizado mundialmente. No Brasil, utiliza-se uma mistura contendo 25 %  $\pm$  1 % de etanol anidro e 75 %  $\pm$  1 % de gasolina. A porcentagem volumétrica de etanol adicionado à gasolina brasileira, varia de acordo com a sazonalidade da safra de etanol no mercado interno e é rigorosamente fiscalizada pela Agência Nacional do Petróleo (ANP).

A diferença de composição química entre o etanol e os hidrocarbonetos que compõem a gasolina faz com que as características físico-químicas do ponto de vista de um combustível sejam distintas entre si, conforme pode ser observado na Tabela 4.

**Tabela 4.** Propriedades físico-químicas do etanol e da gasolina.

Propriedades	Etanol	Gasolina <sup>a</sup>
Densidade a 15,6/15,6 °C	0,794	0,72 a 0,78
Ponto de ebulição, °C	78	27 a 220
Pressão de vapor, kPa	17	48-103
MON	92	80-84
RON	111	91-95
Solubilidade na água	Total	Nula
Relação ar/comb. Estequiométrica	9,0:1	14,7:1
Poder calorífico inferior, kJ/kg	26 743	43 950
Poder calorífico da mistura ar/comb., kJ/kg	2 980 <sup>b</sup>	3 001 <sup>b</sup>
Calor latente de vaporização, kJ/kg	921	347

<sup>a</sup> Valores médios

<sup>b</sup> Poder calorífico na relação ar/combustível estequiométrica

Fonte: B. téc. PETROBRÁS <sup>63</sup>

A adição de etanol à gasolina produz alterações sensíveis em algumas propriedades físico-químicas da gasolina, tais como volatilidade, octanagem e poder calorífico.

A adição de etanol à gasolina causa uma sensível mudança na sua curva de destilação, pela formação de um patamar, a partir do ponto 5 % de líquido evaporado, até um percentual que depende do teor do álcool na mistura <sup>63</sup>.

O etanol possui pressão de vapor menor do que a da gasolina, no entanto, quando misturado a esta, forma azeótropos com os hidrocarbonetos leves, os quais possuem temperaturas de ebulição menores do que a dos dois componentes isoladamente. Entretanto, observa-se maior influência em misturas com teores de etanol inferiores a 5 % vol.. Para concentrações superiores a este valor, o aumento da pressão de vapor tende a se estabilizar <sup>63,64</sup>.

Conforme observado na Tabela 4, o etanol possui índice anti-detonante maior do que o da gasolina, e quando adicionado a esta, tem a propriedade de aumentar o poder anti-detonante da



mistura. Sua influência sobre esse parâmetro varia de acordo com a composição da gasolina base e é tanto maior quanto menor for o índice de octano desta. À medida que componentes de maior octanagem são incorporados à gasolina, menor é o efeito causado pela adição de etanol. Seu efeito sobre o índice de octano da mistura é mais acentuado quando esta propriedade é medida pelo método MON do que quando medida pelo método RON <sup>63</sup>.

A tolerância à água da mistura gasolina/etanol é função da composição da gasolina base, do teor de etanol na mistura e da temperatura ambiente; sendo tanto mais elevada quanto maior o teor de compostos aromáticos na composição da gasolina e de etanol na mistura e, quanto mais elevada a temperatura ambiente <sup>63</sup>. Embora as misturas gasolina/etanol tenham alguma tolerância à água, cuidados devem ser tomados durante a transferência e estocagem, de modo a evitar contaminação com água em proporções danosas.

Como podemos observar na Tabela 4, o poder calorífico do etanol é menor do que o da gasolina. Conseqüentemente, o poder calorífico da mistura será menor do que da gasolina base. Essa diferença sugere um aumento de consumo do combustível com a utilização da mistura gasolina/etanol. No entanto, este efeito não é significativo, como constatado em testes efetuados em veículos que utilizam combustíveis com diversos teores de etanol <sup>63</sup>.

Com relação ao aspecto ambiental, a simples adição de etanol anidro à gasolina reduz proporcionalmente os níveis de emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não queimados (HC) e óxidos de nitrogênio (NO<sub>x</sub>), conforme observado na Tabela 5.

**Tabela 5.** Emissões de poluentes em função do teor de álcool etílico anidro na gasolina

Teor de AEAC*, % vol.	CO (ppm)	NO <sub>x</sub> (ppm)	HC (ppm)
15	15	1,5	1,8
20	13	1,4	1,6
25	10	1,2	1,5
30	7,5	1,0	1,4
35	7,2	1,0	1,6
40	5,6	0,8	1,6

AEAC \*: álcool etílico anidro combustível  
 Fonte: B. téc. PETROBRÁS <sup>63</sup>

Embora o aparecimento de aldeídos nos gases de descarga de veículos movidos a combustíveis à base de etanol seja ainda um ponto de controvérsia, testes realizados na Faculdade de Medicina de São Paulo em cobaias expostas aos gases de escapamento de motores a álcool e a gasolina concluíram que a toxidez crônica dos gases de combustão do etanol é menor do que a dos gases da gasolina. Esse trabalho concluiu também que o aumento da toxidez crônica se deve

principalmente ao maior teor de hidrocarbonetos não queimados nos gases de escape dos motores à gasolina.

### 3.2.3 Etil *terc*-Butil Éter - ETBE

O etil *terc*-butil éter (ETBE) é considerado um biocombustível, uma vez que a matéria-prima para sua produção (etanol), é derivado da biomassa. O processo reacional da síntese do ETBE, é similar ao do MTBE, sendo que as mesmas unidades podem ser alternativamente utilizadas para sua produção. O ETBE teve sua ascensão na França a partir dos anos 90, como uma alternativa ao MTBE<sup>59</sup>. Comparando-se a adição de ETBE e etanol na gasolina, a adição de ETBE resulta em significativas vantagens: a pressão de vapor de mistura do ETBE é mantida ou ligeiramente reduzida e é muito pouco tolerante à água.

#### 3.2.3.1 ETBE como agente de mistura

O ETBE apresenta elevada octanagem como composto puro, sendo o seu valor superior ao número de octanas da gasolina base. Desta forma sua adição promove o aumento da octanagem da gasolina, obtendo-se um ganho maior para gasolinas com baixa octanagem. O aumento das octanagens RON e MON é proporcional a concentração de ETBE nas formulações, de modo que, quanto maior a concentração de ETBE, maior será a octanagem de mistura.

O efeito da adição de ETBE com relação ao RON e MON da gasolina, é análogo ao etanol, ou seja, quanto menor o número de octanas da gasolina base, maior é o aumento resultante.

Silva, *et al.*<sup>64</sup>, verificaram o efeito dos compostos oxigenados (etanol, ETBE e MTBE) e compostos não oxigenados (tolueno e isooctano) nas propriedades de octanagem e volatilidade de duas gasolinas base com diferentes composições químicas. No estudo, os autores utilizaram uma gasolina rica em compostos aromáticos e outra rica em compostos isoparafínicos. As formulações foram efetuadas nas concentrações volumétricas de 5, 10, 15, 20 e 25 % v/v de cada aditivo. Os autores observaram que o ganho das octanagens (RON e MON) foi maior para a gasolina isoparafínica, uma vez que estes hidrocarbonetos conferem menor resistência à auto-ignição se comparada com os hidrocarbonetos aromáticos. Com relação aos compostos oxigenados e não-oxigenados, a ordem decrescente de octanagem RON para ambas as gasolinas foi: etanol>ETBE>MTBE>tolueno>isooctano. Já, a ordem decrescente de octanagem MON, foi: etanol=ETBE=MTBE>tolueno=isooctano. Para ambas gasolinas, os compostos oxigenados

apresentaram maiores efeitos nas octanagens de mistura, se comparados com os hidrocarbonetos, tolueno e isoctano.

O aumento no ponto de ebulição da mistura gasolina/ETBE e o mais baixo PVR, combinados com a ausência de azeótropos (hidrocarbonetos/ETBE), resulta em uma baixa tendência à formação de “vapor lock” e menores perdas por evaporação <sup>65</sup>.

Dependendo da composição da gasolina base, a adição de ETBE, reduz ou mantém o PVR da mesma, diferentemente do que ocorre para as formulações com MTBE e etanol. Este efeito foi observado por Silva, *et al.* <sup>64</sup> e constitui uma das principais vantagens da utilização deste éter como agente de mistura, com relação aos demais compostos oxigenados.

Devido ao álcool ser altamente higroscópico, sua adição na gasolina resulta na separação em uma fase orgânica e outra aquosa, ocasionando problemas no funcionamento do motor. Estes problemas são prevenidos pela adição de ETBE. A baixa solubilidade do ETBE em água e da água no ETBE, faz com que este éter seja mais efetivo que MTBE e etanol <sup>65</sup>.

Conforme as Tabelas 2 e 3, o conteúdo de oxigênio do ETBE é menor que do MTBE; já a relação ar-combustível é maior, portanto, para veículos carburados, não há necessidade de modificar o carburador. Adicionalmente, o elevado calor de combustão do ETBE pode reduzir o consumo de combustível <sup>65</sup>. Além disso, o ETBE não apresenta problemas de ignição com a partida do motor à frio ou durante a aceleração, não havendo formação de gelo no carburador, uma vez que o seu calor latente de vaporização é baixo, se comparado com MTBE e etanol. Assumindo que a analogia entre ETBE e MTBE está correta, espera-se que o ETBE tenha menor tendência à formação de polímeros na câmara de combustão.

Quanto ao aspecto ambiental, é comprovado que as gasolinas formuladas com ETBE diminuem as emissões de CO, HC e NO<sub>x</sub>. Evans e Edlund <sup>44</sup> observaram que a tendência à formação de peróxidos é maior para o ETBE do que para o MTBE, embora esses autores não tenham indicado se esta tendência torna o uso de ETBE mais perigoso. Milas <sup>66</sup> também mostrou que estes éteres formam peróxidos quando expostos à radiação UV.

### 3.2.3.2 Toxicidez

Um importante fator na avaliação dos riscos à exposição humana, frente aos compostos oxigenados, é a sua concentração e a duração da exposição à estes compostos. Esta exposição se dará, principalmente, a partir do abastecimento (devido às perdas evaporativas) ou outras

atividades associadas à gasolina. Visto que o MTBE apresenta maior pressão de vapor que os demais éteres utilizados como melhoradores da octanagem da gasolina, especialmente ETBE, os riscos da exposição humana frente a este composto, são maiores.

A toxicocinética do MTBE tem sido intensamente estudada em roedores, no entanto, há informações limitadas sobre a toxicidade do ETBE e demais éteres em animais e nos seres humanos.

Dekant, *et al.*<sup>67</sup>, estudaram a toxicocinética e biotransformação do MTBE, ETBE e TAME, em roedores e humanos. Segundo estes autores, os testes foram efetuados por exposição à inalação com os compostos oxigenados. A biotransformação do MTBE e ETBE, foi estudada nos microsossomos do fígado dos roedores (através da enzima citocromo P450). Os principais metabólitos formados pela oxidação dos éteres, são *t*-butanol e formaldeído (para o MTBE) e *t*-butanol e acetaldeído (para o ETBE). A participação da enzima citocromo P450 na oxidação de éteres, foi investigada por Brady *et al.*<sup>68</sup>, Turini *et al.*<sup>69</sup>, Guengerich *et al.*<sup>70</sup> e Berthou *et al.*<sup>71</sup> De acordo com Dekant, *et al.*<sup>67</sup>, a liberação por exalação e biotransformação dos metabólitos para a urina, é mais rápida em ratos do que em humanos. A biotransformação do MTBE e ETBE é qualitativamente e quantitativamente similar em humanos e em roedores após exposição à inalação sob condições idênticas. Os resultados destes estudos sugeriram que os metabólitos reativos e potencialmente tóxicos, não são formados durante a biotransformação destes éteres e o efeito tóxico das combinações por ligações covalentes das macromoléculas celulares é pouco provável, devido à rápida eliminação (pela urina) dos metabólitos formados. Segundo os autores, a toxicidade crônica destes éteres é baixa, baseado nas predições feitas a partir das estruturas destes metabólitos. De uma forma geral, a toxicidade dos éteres (MTBE, ETBE e TAME) é baixa, sendo que o principal efeito tóxico, tem sido observado pela depressão do sistema nervoso central; este efeito foi observado após curto-período de exposição à estes éteres.

O mecanismo da ação depressora dos álcoois e éteres e suas interações com o receptor GABA<sub>A</sub> (ácido<sub>A</sub>  $\gamma$ -aminobutírico) tem sido estudado por Pocock e Richard<sup>71</sup> e Krasowski e Harrison<sup>72</sup>. Um estudo sobre a influência dos compostos oxigenados (MTBE, ETBE e TAME) e seus metabólitos sobre receptor GABA<sub>A</sub> (ácido<sub>A</sub>  $\gamma$ -aminobutírico), em roedores, foi desenvolvido por Martin *et al.*<sup>73</sup>. Os resultados sugeriram um papel potencial do receptor GABA<sub>A</sub> no efeito neurotóxico causado pelos compostos oxigenados. A ordem decrescente de estímulo do receptor

GABA<sub>A</sub> foi: MTBE = TAME > *terc*-amil álcool (TAA) = ETBE > *terc*-butil álcool (TBA) > etanol.

A toxicidade do ETBE e do TAME também foi analisada por White *et al.* <sup>75</sup>. De acordo com os autores, o estudo foi realizado em ratos, expostos à inalação dos éteres (ETBE e TAME) em concentrações de 0, 500, 2000 e 4000 ppm, no período de 6 horas por dia, 5 dias por semana, durante 4 semanas. Os animais expostos a inalação com ETBE, na faixa de concentração citada, não morreram durante o estudo e não foram observadas mudanças no peso dos animais. No entanto, alguns animais expostos à altas concentrações de TAME (4000 ppm), morreram por inalação do éter e ganharam peso (devido ao aumento do fígado) durante os testes. Às mortes ocorreram devido a intensa depressão do sistema nervoso central. Além disso, observações clínicas com grupos expostos ao TAME, nas concentrações de 4000 ppm, incluíram: sedação, coma, ataxia, hiper-irritabilidade, hipo-atividade e efeitos sobre a postura, além do aumento da glândula supra-renal, aumento do rim, dos testículos, do cérebro e do pulmão. Os animais expostos a 4000 ppm de ETBE, apresentaram sinais mais moderados, porém apareceram sedados e apresentaram moderada ataxia durante a exposição. No entanto, após 15 minutos de término à exposição de 4000 ppm de ETBE, os animais apresentavam-se normais. Uma bateria de observações funcionais (avaliação das funções neuromusculares e percepção sensorial) confirmaram as observações clínicas. O estudo toxicológico, mostrou que o ETBE apresenta menor potencial de risco à saúde se comparado com o TAME.

Estudos adicionais sobre a toxicologia do ETBE são necessários para o entendimento dos riscos potenciais à saúde humana na presença deste éter.

### 3.2.3.3 Síntese do ETBE

Norris e Rigby <sup>76</sup>, em 1932, publicaram o primeiro trabalho a respeito da síntese do ETBE, a partir do etanol e *terc*-butanol em ácido sulfúrico. No entanto, o primeiro estudo da síntese a partir do etanol com isobuteno, foi realizado em 1936, por Evans e Edlund <sup>44</sup>.

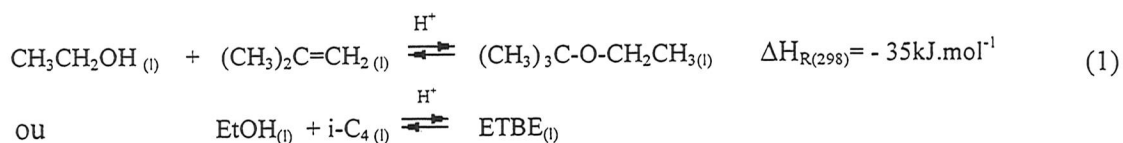
Conforme a literatura, o ETBE pode ser produzido em fase líquida, sob condições moderadas de temperatura e pressão, pela adição de etanol ao isobuteno na presença de: *ácidos minerais* (ácido sulfúrico <sup>77,81-82</sup> e ácido fluorídrico <sup>77</sup>), *ácido p-toluenossulfônico* <sup>80</sup>, *heteropoliácidos de tungstênio ou molibdênio estabilizado com fósforo (P) ou boro (B)* <sup>78</sup>, *carvão sulfonado* (Zeo-carb H, Nalcite X e Nalcite AX <sup>77, 81-82</sup>) e *resinas de troca iônica ácidas* <sup>77,78, 81</sup>.

<sup>83-88</sup>. No entanto, os processos industriais descrevem a produção do ETBE empregando catalisadores heterogêneos, particularmente resinas de troca iônica ácida. A catálise homogênea, praticamente não é utilizada na referida síntese <sup>44,89</sup>.

Tau e Davis <sup>90</sup> propuseram a síntese do ETBE nas fases líquida e vapor, com as resinas ácidas: Amberlyst 15 (A-15), Amberlyst 35 (A-35), fluorocarbonosulfônica (FCSA- *fluorocarbonsulphuric acid polymer*) e ácido fenilfosfórico (PPA- suportado em carvão ativado) e, com as zeólitas: ZSM-5 (com Si/Al igual a 60) e S115 (com Si/Al igual a 800). Na fase vapor todos os catalisadores, com exceção da A-15, resultaram em menor atividade. Na fase líquida, FCSA e ZSM-5, mostraram desempenho próximo a A-15, porém à altas temperaturas. A resina comercial A-15, apresentou melhor atividade e seletividade para a formação do ETBE, nas fases líquida e vapor.

### 3.2.3.4 Reação Química

A reação de síntese do ETBE é uma eterificação reversível do etanol (EtOH) com isobuteno (i-C<sub>4</sub>; 2-metilpropeno). Ocorre em fase líquida, é moderadamente exotérmica e usualmente catalisada por um composto próton doador, tal como uma resina de troca iônica ácida. Pode ser obtida utilizando-se isobuteno com alto grau de pureza ou uma mistura de olefinas C<sub>4</sub> (tipicamente obtida de uma unidade de craqueamento) contendo basicamente isobuteno como um componente dentro de uma mistura de outros butenos não reativos. Embora a reação apresente maior quantidade de subprodutos, por motivos econômicos, industrialmente é preferível a utilização do isobuteno contido nas correntes de C<sub>4</sub>. A reação química de eterificação a partir do isobuteno e do etanol, na presença de um catalisador, encontra-se representada abaixo:



Atualmente, todos os licenciadores de processos de eterificação utilizam, basicamente, o mesmo tipo de catalisador, independentemente da configuração do reator. O catalisador é uma resina de troca iônica macrorreticular baseada em um copolímero de divinilbenzeno estireno sulfonato, tal como *Amberlyst 15* <sup>53</sup>.

A reação é reversível e exotérmica com calor de reação ( $\Delta H_R$ ), em fase líquida, em torno de  $-35 \text{ kJ/mol}$  <sup>91</sup>. O processo de produção ocorre em condições moderadas de temperatura visando

altas conversões e minimizando a formação de produtos secundários. As temperaturas de reação concentram-se na faixa de 60 °C a 80 °C com pressões entre 1,5 e 2 MPa <sup>91-92</sup>. Nestas condições de operação, embora a seletividade do catalisador seja bastante alta, alguns sub-produtos, tais como: diisobuteno e dietil éter podem ser formados se a temperatura for elevada e a razão molar etanol/isobuteno, for distante da razão estequiométrica. A conversão do sistema de reação é limitada pelo equilíbrio. Para baixas temperaturas (abaixo de 60 °C) a velocidade de reação é lenta necessitando-se de um sistema reacional muito grande. Para temperaturas acima de 80 °C ocorrem reações secundárias indesejáveis, reduzindo a conversão no equilíbrio.

É importante que não haja água no sistema, a fim de evitar a formação competitiva de *terc*-butil álcool (TBA) na reação de síntese do ETBE. Para tal, se faz necessário o uso de etanol anidro ( $H_2O < 0,5 \%$ ), o contrário resultaria no decréscimo da conversão de isobuteno, conseqüentemente a diminuição da pureza do éter <sup>93-94</sup>.

As reações secundárias que ocorrem no processo de obtenção do ETBE são: a dimerização do isobuteno, com formação de di-isobuteno (DIB≡2,4,4-trimetil-1-penteno≡ isoocteno); a hidratação do isobuteno, com a formação de *terc*-butil álcool (TBA≡2-metil-2-propanol) e a formação de éteres secundários como *di*-etil éter (DEE) e éter etil *iso*-butílico (EEIB) <sup>95-96</sup>.

A reação de dimerização do isobuteno, ocorre devido a reação de duas moléculas de isobuteno ou a reação de uma de isobuteno com uma de buteno-1. Estas reações são favorecidas por altas temperaturas e baixas relações molares de etanol/isobuteno <sup>92,96</sup>, as quais permitem que moléculas de isobuteno fiquem mais “livres” para reagir entre si ou com buteno-1. Esta reação pode ser eliminada mantendo a concentração de etanol acima de 4 % da relação estequiométrica, de forma que a superfície do catalisador seja essencialmente coberta com etanol <sup>91</sup>.

A reação entre isobuteno e água - hidratação do isobuteno para a formação de *terc*-butil álcool (TBA) no reator, depende da quantidade de água no meio reacional <sup>91,93-96</sup>. Sendo a água um veneno temporário para o catalisador, o ETBE só é formado a partir do momento em que os sítios ativos do catalisador estiverem livres da mesma, o que ocorre com a formação do TBA. Os efeitos danosos do envenenamento provocado pela água tornam-se menos acentuados com o aumento da temperatura. Entretanto, somente pequenas quantidades são produzidas (frações molares de 0,001 de TBA para relações molares acima de 1<sup>96</sup>), o qual não afeta a qualidade e o comportamento do número de octanas do produto final, ETBE.

As outras reações secundárias, que ocorrem em menor escala, são: a formação de SBA (*sec*-butil álcool), EEIB (éter etil iso-butílico) e de DEE (*di*-etil éter). Considerando que a reação do etanol com buteno-1 tenha comportamento similar a do metanol com buteno-1 para formação do MIBE (metil *iso*-butil éter), a formação de EEIB pode ser favorecida por altas concentrações de buteno-1 na carga de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>. O DEE é resultante da eterificação do etanol, ocorrendo tanto em fase líquida quanto em fase vapor. Entretanto, somente quando a reação ocorre em fase vapor temos quantidades detectáveis do sub-produto.

### 3.2.3.5 Rotas para a síntese do ETBE

O processo convencional da síntese do ETBE consiste basicamente nos seguintes estágios: (a) pré-tratamento da corrente de alimentação de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>, (b) reação, (c) purificação e (d) recuperação dos produtos não reagidos<sup>94</sup>. O diagrama de fluxo simplificado do processo, é apresentado na Figura 3<sup>53,94</sup>.

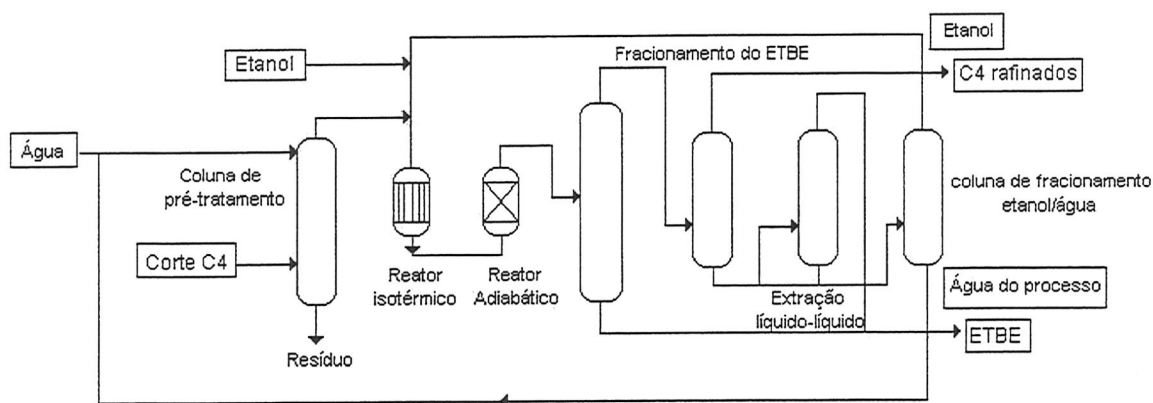


Figura 3. Rota de síntese convencional da produção industrial de ETBE.

A corrente de alimentação de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>, rica em isobuteno, é proveniente de cortes de olefinas C<sub>4</sub>, de *unidades de FCC* (craqueamento catalítico com leito fluidizado, com 15-35 % de isobuteno, dependendo do tipo de catalisador utilizado), *unidades de craqueamento à vapor* (com 40-45 % de isobuteno) ou *unidades de desidrogenação do isobutano* (com 40-55 % de isobuteno)<sup>97</sup>. Os contaminantes da corrente de C<sub>4</sub> (quaisquer sais, compostos básicos fortes ou compostos básicos fracos, os quais podem ter efeito adverso em grupos de ácidos sulfônicos



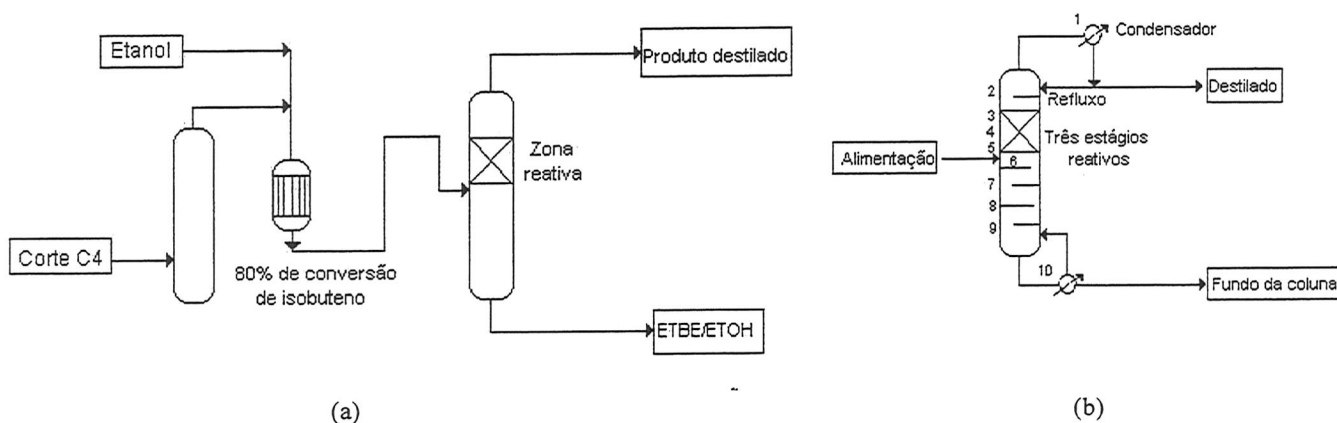
contidos na resina de troca iônica, mesmo em concentrações muito baixas) são removidos através da extração em contracorrente, com água, em uma unidade de lavagem. Esta etapa consiste no primeiro estágio do processo, pré-tratamento da carga. A corrente de C<sub>4</sub>, sai do topo da unidade de lavagem e vai para os reatores do ETBE. O etanol alimentado deve ser essencialmente puro para minimizar a hidratação do isobuteno. O segundo estágio, reação, é conduzido em dois reatores seqüenciais, para garantir altas conversões no processo. Nos reatores, a reação ocorre na presença de uma resina de troca iônica em temperatura e pressão de operação moderadas. As correntes de alimentação passam através de dois reatores em série: um reator tubular que opera isotermicamente (onde é realizada a maior parte da conversão com grande liberação de energia) e um reator de leito fixo que opera adiabaticamente com temperatura inferior, para garantir alta conversão de isobuteno. Nesta configuração, obtêm-se altas conversões de isobuteno em ETBE. O primeiro reator opera a 90 °C, enquanto que o segundo reator opera entre 50 °C a 60 °C. O efluente do segundo reator é então purificado por destilação no terceiro estágio do processo. O produto do fundo da coluna de fracionamento, contém ETBE com alto grau de pureza. O produto do topo (contendo as correntes de C<sub>4</sub> juntamente com o ETBE e etanol) é então processado em uma segunda coluna de fracionamento, no qual o *produto do topo* contém essencialmente os hidrocarbonetos C<sub>4</sub> não reativos da alimentação do corte C<sub>4</sub> original e, o *produto do fundo*, contém ETBE e etanol não reagido. Uma coluna de extração líquido-líquido, com água em contracorrente, é utilizada para extrair o etanol e evitar a formação do azeótropo. Como produto do topo da coluna de extração, obtêm-se ETBE/etanol/água, com alta concentração de ETBE e, como produto de fundo, ETBE/etanol/água, com baixa concentração de ETBE. O etanol é então purificado em uma unidade de extração com benzeno ou tolueno e, então, reciclado para a alimentação do sistema reacional. A água pode ser novamente utilizada na coluna de extração.

Assim como no processo de síntese do MTBE, a conversão de ETBE também tem equilíbrio limitado, sendo obtido em média 94 % de conversão nas condições acima citadas.

Atualmente, para minimizar os custos de implantação e operação, vários autores propõem a destilação reativa (também chamada destilação catalítica) como uma rota alternativa para a síntese do ETBE, oferecendo alta conversão e baixo custo de implantação/operação, se comparada com a síntese convencional<sup>91,94,98-100</sup>.

O processo de destilação reativa, combina os estágios de reação e purificação em uma única unidade do processo. O segundo reator é eliminado e altas conversões são obtidas. O alto grau de

reciclo interno, proporcionado pelo sistema de destilação reativa, favorece as condições termodinâmicas da reação, particularmente desloca o equilíbrio para a formação do ETBE <sup>94</sup>. O processo de destilação reativa também apresenta melhor rendimento energético do que o sistema convencional, uma vez que o calor gerado através da reação exotérmica, fornece o aquecimento da carga e contribui para a vaporização interna na coluna, aumentando o reciclo sem necessidade de refervimento <sup>94,101</sup>. A elevada conversão, bem como, elevada pureza do éter, podem ser obtidas simultaneamente em um única unidade <sup>94,98,101</sup>. A maior parte da reação (80 %) é executada no reator tubular, isotérmico, operando em condições moderadas de temperatura (próximo a 90 °C) e pressão (1500 a 2000 kPa, para garantir que todos os componentes permaneçam em fase líquida). A alimentação da coluna de destilação reativa, é rica em ETBE, porém contém etanol e isobuteno. Os produtos do fundo da coluna de destilação reativa, consistem em ETBE, juntamente com uma pequena quantidade de etanol. No topo da coluna obtém-se os hidrocarbonetos não reativos juntamente com uma pequena quantidade de isobuteno e etanol. O produto destilado pode ou não requerer maiores processos, dependendo de sua composição e configuração. O esquema deste processo é apresentado na Figura 4 (sem a unidade de recuperação do etanol).



**Figura 4.** (a) Síntese do ETBE via destilação reativa; (b) Configuração da coluna de destilação reativa. Fonte: Sneesby, *et al.* <sup>91</sup> e Sneesby, *et al.* <sup>94</sup>

Os protótipos de destilação reativa para a síntese do ETBE, encontrados na literatura, são baseados em simulações computacionais, utilizando-se expressões matemáticas a partir dos equilíbrios das fases líquida e vapor do sistema não ideal (ETBE/isobuteno/etanol) para descrever o comportamento termodinâmico e cinético do sistema reacional em diferentes condições de

operação. Tais modelos matemáticos, baseiam-se no processo de destilação convencional, sendo que equações suplementares são adicionadas ao modelo reacional. Como o sistema éter-alqueno-álcool, em fase líquida, não é ideal, é necessário uma seleção cuidadosa das propriedades físicas exigidas para assegurar uma simulação satisfatória.

Sneesby *et al.*<sup>91-94</sup>, utilizaram os simuladores Pro/II<sup>102</sup> e SpeedUp<sup>103</sup>, juntamente com as equações MESH (balanço material, equilíbrio líquido/vapor, frações molares e entalpia) e MERQ (balanço material, equilíbrio líquido/vapor, balanço energético, transferência de massa) para o estudo da simulação de colunas de destilação reativas aplicadas à síntese do ETBE. As equações do sistema global para o modelo de destilação reativa, incluiu 578 variáveis e 504 equações lineares e não lineares. O modelo SpeedUp, ofereceu melhor flexibilidade e melhores resultados, no entanto, exige um grande conhecimento do sistema operacional do “*software*”.

Young e Lee<sup>98</sup> simularam dinamicamente o processo de síntese do ETBE, via destilação reativa e utilizaram os métodos UNIFAC (“*universal quasi-chemical functional-group activity coefficients*”) e SRK (Soave-Redlich-Kwong) para estimar as propriedades termodinâmicas da reação (atividade, coeficientes de atividade, entalpia, e capacidade calorífica dos reagentes e produtos), o modelo LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) foi adotado para a cinética da reação.

No processo de produção do ETBE, o etanol não reagido forma uma mistura azeotrópica com ETBE, a qual não pode ser separada por destilação. O processo de purificação, envolve a separação do ETBE, mistura de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>, etanol e água. A introdução de água no processo de purificação eleva os custos de implantação e produção do éter. Por este motivo, algumas tecnologias utilizam a separação pervaporativa do etanol na mistura ETBE/etanol através de membranas especiais. A separação por pervaporação tem sido amplamente reconhecida como um processo de separação alternativo para misturas azeotrópicas<sup>104-108</sup>. Os resultados da separação da mistura ETBE/etanol pelo processo combinado de destilação/pervaporação, foram apresentados por Luo, *et al.*<sup>109</sup>, Yang e Goto<sup>110</sup>, Ortiz, *et al.*<sup>111</sup> e Praserthdam, *et al.*<sup>112</sup>.

### 3.2.3.6 Termodinâmica e Cinética da Reação de Eterificação do ETBE

#### 3.2.3.6.1 Constantes de equilíbrio e propriedades termodinâmicas

Françoisse and Thyron <sup>96</sup> investigaram experimentalmente a síntese do ETBE em fase líquida, catalisada pela resina de troca iônica Amberlyst 15 (A-15). Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de 50 a 90 °C, 2 MPa para diferentes relações molares etanol/isobuteno. Nas condições de equilíbrio, os autores obtiveram informações sobre a termodinâmica da reação e desenvolveram um modelo cinético para o mecanismo da reação. Sabendo-se que o sistema ETBE/etanol/isobuteno não é ideal, devido a alta polaridade do álcool, cujos coeficientes de atividade no equilíbrio variam de 2,5 a 3 <sup>92</sup>, a constante de equilíbrio da reação é calculada em função da atividade dos componentes no equilíbrio. Desta forma, as constantes de equilíbrio  $[K(T)]$  como função das temperaturas da reação, são obtidas a partir do produto de  $K_\gamma$  (constante de equilíbrio em função dos coeficientes de atividade  $\gamma$  dos componentes da reação no equilíbrio) por  $K_x$  (constante de equilíbrio em função das frações molares dos componentes no equilíbrio). Os coeficientes de atividade ( $\gamma$ ), geralmente são obtidos através de métodos computacionais (usualmente o método UNIFAC), para os reagentes e produtos no equilíbrio. A Tabela 6 apresenta os valores das constantes de equilíbrio da reação de síntese do ETBE, como função das diferentes temperaturas da reação, obtidas por diversos autores, considerando a não idealidade do sistema. Os dados de entalpia da reação, calculados a partir das constantes de equilíbrio são apresentados na Tabela 7.

**Tabela 6.** Valores experimentais, obtidos na literatura, para a constante de equilíbrio da reação de síntese do ETBE, em kJ. mol<sup>-1</sup>.

Temperatura	Françoisse e Thyron, 1991 <sup>96</sup>	Izquierdo et al. 1994 <sup>45</sup>	Jensen e Datta, 1995 <sup>114</sup>	Cunill F. et al. 1997 <sup>92</sup>	Valor médio
313 K (40 °C)	-	58 ± 10	74	58	65 ± 15
323 K (50 °C)	46	40 ± 7	44	34,3 ± 0,4	43 ± 8
333 K (60 °C)	26	26 ± 3	27	22,3 ± 1	26 ± 2
343 K (70 °C)	16	18 ± 1	17	17,1 ± 1,8	17 ± 3
353 K (80 °C)	11,5	13 ± 2	11	11,3 ± 0,7	12 ± 2

**Tabela 7.** Valores experimentais para a entalpia da reação ( $\Delta_r H^\circ$  kJ.mol<sup>-1</sup>) da síntese do ETBE.

Referências	Temperaturas				
	298 K (25 °C)	312 K (39 °C)	319 K (46 °C)	326 K (53 °C)	333 K (80 °C)
Rock, 1992 <sup>114</sup>	- 27,6				
Vila <i>et al.</i> , 1993 <sup>115</sup>	- 34,8	- 35,2	- 35,4	- 35,7	- 35,9
Cunill <i>et al.</i> , 1995 <sup>116</sup>		- 32,6	- 34,1	- 34,5	- 35,8

Iborra, M. *et al.* <sup>117</sup> estudaram a síntese do ETBE em fase vapor e determinaram as constantes de equilíbrio na faixa de temperatura de 319 a 373 K. Os valores para a entalpia, energia livre e entropia de formação, obtidos a partir da variação da constante de equilíbrio com a temperatura de reação, foram:  $\Delta H^\circ = -14,87 \pm 0,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\circ = -2,8 \pm 0,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$  e  $\Delta S^\circ = -40,5 \pm 1,3 \text{ cal.mol}^{-1}$ . Entretanto, uma vez que, industrialmente, a reação ocorre em fase líquida, a termodinâmica da reação no estado líquido apresenta maior interesse.

Cunill F. *et al.* <sup>91</sup> e Françoisse e Thyron <sup>96</sup>, obtiveram valores de entalpia da reação correspondentes a  $-36 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (para o intervalo de temperatura de 313-353 K) e  $-44,3 \pm 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$  (para o intervalo de temperatura de 323-353 K), os quais foram obtidos pela inclinação da reta a partir das constantes de equilíbrio em função das temperaturas das reações. A entalpia encontrada por Cunill F. *et al.* <sup>92</sup> concorda com a média dos valores encontrados por Izquierdo *et al.* <sup>45</sup>,  $\Delta H^\circ = -35,9 \pm 1,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , no intervalo de temperatura entre 313-353 K.

Alguns valores para a energia de ativação  $E_a$ ,  $\text{kJ.mol}^{-1}$  da síntese do ETBE, foram encontrados por Françoisse e Thyron <sup>96</sup> ( $81,2 \pm 6,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), Ancillotti *et al.* <sup>118</sup> ( $73,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) e Fité *et al.* <sup>119</sup> ( $79,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ). Os valores de  $\Delta S^\circ = -77,3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  e  $\Delta G^\circ = -11,7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , a  $25^\circ\text{C}$  são relatados por Cunill *et al.* <sup>116</sup>, para a síntese do ETBE em fase líquida.

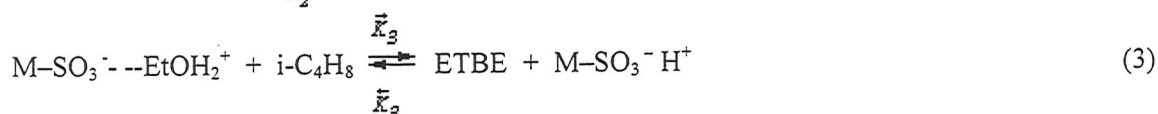
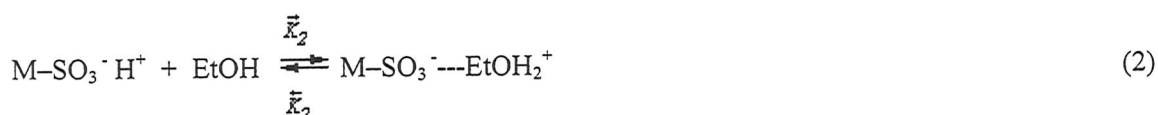
### 3.2.3.6.2 Cinética da Reação de Eterificação do ETBE

Devido ao sistema - etanol/isobuteno/ETBE - ser altamente complexo para o estudo cinético da reação de formação do ETBE, em fase líquida, são utilizados reagentes (etanol e isobuteno) com alto grau de pureza, a fim de se obter maior clareza da influência da concentração dos reagentes na taxa da reação <sup>118</sup>.

Françoisse e Thyron <sup>96</sup> desenvolveram um modelo cinético para a síntese do ETBE em fase líquida, na presença da resina macrorreticular ácida A-15, no intervalo de temperatura de 323-363 K. O estudo confirmou que o etanol é absorvido preferencialmente dentro do catalisador, devido à sua polaridade. Dois mecanismos de reação, dependendo da concentração de etanol, foram desenvolvidos para explicar a cinética da reação. A afinidade da resina por substâncias polares e a forte não idealidade da fase líquida conduzem a uma expressão cinética complexa, que é válida na presença de elevadas e baixas concentrações de etanol. O mecanismo pode ser explicado pela absorção preferencial do etanol (composto polar) que solvata os prótons e reduz a velocidade de difusão do isobuteno dentro do catalisador, evitando sua protonação. Baixas

concentrações de etanol, permitem que quantidades significantes de prótons não solvatados sejam mantidos dentro da resina, além disso, permite uma protonação mais eficiente do isobuteno. Os mecanismos cinéticos para altas e baixas concentrações de etanol, são representados a seguir:

- para concentrações elevadas de etanol: A reação global (1), pode ser vista como resultado de dois equilíbrios, expressos pelas reações (2) e (3) :

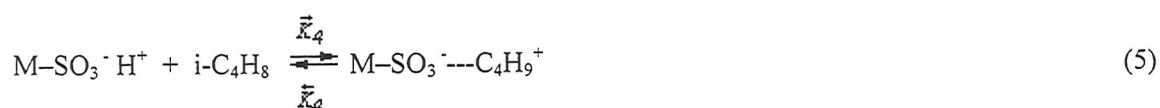


Onde M representa a matriz de poli(estireno) di-vinilbenzeno.

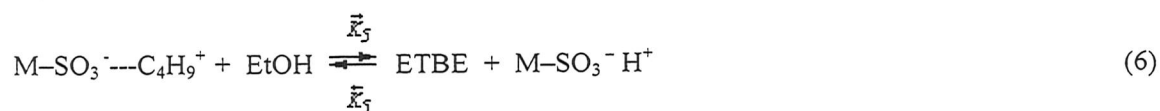
É bem conhecido que os grupos sulfônicos da resina anidra são fortemente associados com qualquer solvente apolar. No entanto, quando compostos polares, como água ou álcool, estão presentes, a rede formada pelos grupos sulfônicos é desfeita e novas ligações de hidrogênio, são formadas com a substância polar, produzindo outras espécies catiônicas (reação (2))<sup>120</sup>. A etapa limitante para a formação de ETBE, representada pela reação (3), apresenta ordem 1 com relação ao isobuteno. Na presença de um grande excesso de etanol, obtêm-se a equação (4):

$$r_1^{\circ} = k_3 C_{IB}^{\circ} \quad (4)$$

- para concentrações baixas de etanol: o excesso da olefina dentro da resina, promoverá a etapa de protonação:



Este mecanismo conduz à formação de quantidades pequenas de oligômeros nos produtos. A formação do éter ocorre através da reação entre o íon carbânion e o etanol livre, conforme representado na reação (6).



O mecanismo proposto, expresso pela reação (5), não representa a etapa limitante da velocidade global da reação, uma vez que, neste caso, o modelo conduz a uma expressão que não se ajusta aos resultados experimentais. Assumindo a equação (6) como etapa limitante, quando a concentração de etanol é baixa, podemos escrever:

$$r_2^{\circ} = k_5 C_{\text{EtOH}}^{\circ} \quad (7)$$

Porém quando a concentração de etanol aumenta, a equação (7) não apresenta resultados satisfatórios.

Considerando o exposto acima, a formação de ETBE pode ocorrer tanto pela adsorção de etanol, quanto pela adsorção de isobuteno na superfície do catalisador, sendo que para concentrações intermediárias existe uma competição entre os dois modelos apresentados e a formação de ETBE se dá através dos dois mecanismos cinéticos.

Outros estudos cinéticos da formação de ETBE, em fase líquida, são relatados na literatura. Fité *et al.*<sup>119</sup> estudaram a reação assumindo o mecanismo cinético Eley-Rideal. Neste trabalho, os autores utilizaram como catalisador a resina de troca iônica Lewatit K231 a 1,6 MPa e temperaturas na faixa de 40-90 °C. Eles mostraram que a reação é altamente sensível a temperatura e que o isobuteno tem um efeito melhorador da taxa da reação e o etanol tem um efeito inibidor. A redução da velocidade da reação, devido ao aumento da concentração do etanol, se deve à sua adsorção na maior parte dos sítios ativos; o aumento da sua concentração dificulta a difusão do isobuteno no interior da resina. O modelo cinético foi discutido a partir do mecanismo Eley-Rideal e também a partir do mecanismo LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson). No mecanismo Eley-Rideal, o isobuteno da solução reage com o etanol, adsorvido em um centro catalítico, para dar o ETBE adsorvido. No mecanismo LHHW, o etanol e o isobuteno, adsorvidos em sítios ativos próximos, reagem para dar o éter adsorvido. O passo determinante de ambos os mecanismos é a reação de adsorção. A partir dos valores das energias de ativação, os autores concluíram que o mecanismo mais provável para a síntese do ETBE, utilizando-se uma resina Lewatit K231, é o de Eley-Rideal.

O modelo cinético Eley-Rideal, para a reação de síntese do ETBE, também é citado por Cunill *et al.*<sup>116</sup> e Cunill *et al.*<sup>120</sup>, para a resina Lewatit K231.

Sneeby *et al.*<sup>91</sup>, Jhon e Lee *et al.*<sup>122</sup>, Jayadeokar e Sharma<sup>123</sup> adotaram o modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson para a cinética da síntese do ETBE em fase líquida, utilizando-se a resina A-15.

A partir destas considerações, conclui-se que altas concentrações de etanol na alimentação do sistema reacional diminuem a velocidade da reação de formação do ETBE, no entanto aumentam a sua conversão no equilíbrio. Por outro lado, baixas concentrações de etanol, aumentam a velocidade de reação, porém promovem a formação dos dímeros do isobuteno.



## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

No processo de síntese do ETBE foram utilizados como reagentes: álcool etílico absoluto P. A. Nuclear<sup>®</sup>, com densidade relativa 0,7913 (a 20 °C com relação a água, 4 °C) e teor alcoólico a 20 °C 99,5 % m/m e 99,7 % v/v (obtidos em um densímetro DMA 4500 Anton Paar) e uma carga industrial de hidrocarbonetos, oriunda do corte C<sub>4</sub> da unidade de butadieno da Companhia Petroquímica do Sul (Copesul), cuja composição molar média é apresentada na Tabela 8.

**Tabela 8.** Composição molar média da carga de hidrocarbonetos do corte C<sub>4</sub>, obtida por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (GC-TCD).

<i>Componentes</i>	<i>Concentração (% mol)</i>
isobutano	1,7
n-butano	7,6
2-transbuteno	16,9
1-buteno	33,2
isobuteno	36,0
2-cisbuteno	4,6

Como catalisador utilizou-se a resina de troca iônica *Amberlyst 15*, com granulometria entre 0,6 e 0,8 mm.

Para obtenção dos diagramas de equilíbrio, líquido/vapor e líquido/líquido, utilizou-se etanol com 99,7 % molar de pureza, determinado por GC-TCD.

Para a avaliação do efeito da aditivção dos compostos oxigenados nas gasolinas automotivas, utilizaram-se duas gasolinas bases, denominadas G1 e G2, as quais foram formuladas na Refinaria Alberto Pasqualini (REFAP S.A.) a partir de correntes de hidrocarbonetos oriundas do processamento do petróleo. As formulações foram efetuadas de modo a obter duas gasolinas com diferentes composições químicas que atendessem aos requisitos de qualidade das gasolinas européias (eurosuper), quanto aos testes de densidade relativa a 20/4 °C, destilação, pressão de vapor Reid, número de octano pesquisa (RON—*Research Octane Number*) e número de octano motor (MON—*Motor Octane Number*). As composições das gasolinas bases foram determinadas por cromatografia, utilizando-se o “software” PIANIO para a determinação das seguintes classes de hidrocarbonetos: parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftênicos, isoolefinas e olefinas. As especificações das gasolinas bases foram reportadas através

de certificados de ensaios, cujos resultados são apresentados na Tabela 9, os quais foram utilizados como base de comparação para as análises descritas nas seções 4.3.4 e 4.3.6, referentes às composições das gasolinas bases e formulações com compostos oxigenados (ETBE, etanol e a mistura azeotrópica (ETBE/etanol)).

**Tabela 9.** Características das gasolinas bases (G1 e G2), segundo o certificado de análise fornecido pela REFAP.

<i>Característica</i>		<i>G1</i>	<i>G2</i>	<i>Técnicas Normalizadas</i>
Densidade Relativa a 20/4 °C*		0,7441	0,7210	ASTM D 4052
Pressão de vapor a 37,8 °C (kgf/cm <sup>2</sup> )		0,58	0,62	ASTM D 5191
Número de octano pesquisa (RON)		98,5	96,1	ASTM D 2699
Número de octano motor (MON)		87,3	87,2	ASTM D 2700
Aromáticos (% v/v)		39,08	28,57	N 2377
Olefínicos (% v/v)		12,53	7,97	N 2377
Saturados (% v/v)		48,39	63,46	N 2377
<b>Destilação</b>				
Ponto inicial de ebulição (°C)		34,5	33,2	ASTM D 86
Porcentagem (v/v) de líquido evaporado	Evaporado à 70 °C, % (v/v)	21,8	26,0	
	Evaporado à 100 °C, % (v/v)	53	57,4	
	Evaporado à 150 °C, % (v/v)	97	98,0	
	Evaporado à 180 °C, % (v/v)	98	-	
Ponto Final de ebulição (°C)		188,2	153	

\* Densidade relativa a 20°C em relação a água, a 4°C.

## 4.2 EQUIPAMENTOS

A instrumentação para a execução deste trabalho, incluiu:

- Controladores universais de processos, Novus: modelo N1100;
- Controlador eletrônico de vazão de nitrogênio, de 500 mL/h, Bronkhorst high tech;
- Controladores eletrônicos de vazão de líquido de 200 mL/h, 500 mL/h e 1000 mL/h Bronkhorst high tech;
- Sensores de temperatura: Termopares tipo “K” e PT100;
- Sistema de Aquisição de Dados CIO-DAS 08 A/D Computer Board;
- Três cromatógrafos com detector de ionização de chama (GC-FID): Shimadzu, modelo 14B, Varian, modelo 3900 e Perkin Elmer, modelo *auto sistem XL*. Nos dois primeiros cromatógrafos, utilizou-se hélio como gás de arraste. No terceiro, utilizou-se nitrogênio. Ambos com alto grau de pureza, da White Martins.

- Um cromatógrafo com detector de condutividade térmica (GC-TCD): Shimadzu, modelo 17A, com hélio (grau analítico, da White Martins) como gás de arraste;
- Um cromatógrafo Hewlett Packard, modelo 6890, com detector seletivo de massas (MSD), modelo 5973, com hélio (grau analítico, da White Martins) como gás de arraste;
- Balança Analítica, com precisão de 0,0001 g – Ohaus, modelo AS 2005;
- Balança Semi-Analítica, com precisão de 0,01 g - BelMark, modelo 1300;
- Balança eletrônica, com capacidade de 30.000 g – Urano, modelo UDC 30000/5;
- Densímetro Automático – Anton Paar, modelo DMA 4500;
- Destilador atmosférico automático – Herzog, modelo MP 627;
- Aparelho para a determinação da Pressão de Vapor Reid – Grabner, MINIVAP VPS;
- Motor CFR (*Cooperative Fuel Research*) – Waukesha – modelo F1 (RON) e F2 (MON) combinados, 2002.

## 4.3 METODOLOGIAS

### 4.3.1 Sistema de Reação

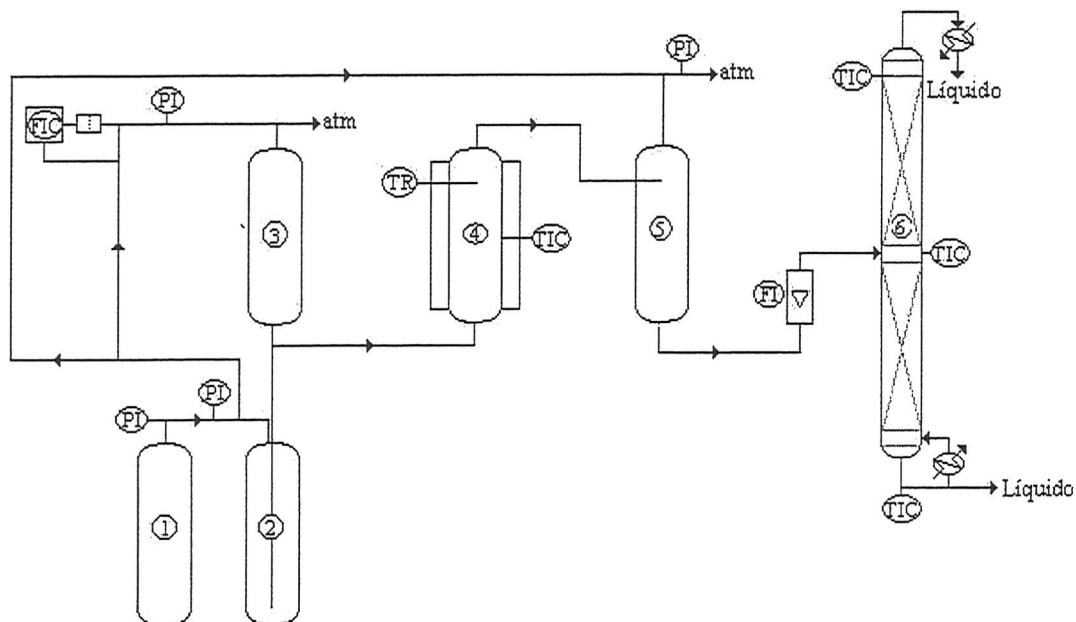
Para a produção do ETBE e levantamento dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos da reação, foram desenvolvidos dois protótipos, em escala semi-piloto. O desenvolvimento dos protótipos para o sistema reacional, encontra-se descrito nas seções seguintes.

#### 4.3.1.1 Resina de troca iônica (catalisador)

A resina *Amberlyst 15 (A-15)*, utilizada como catalisador na reação de síntese do ETBE, em ambos os protótipos, é comercializada e utilizada na forma umidificada, sendo normalmente condicionada no próprio sistema reacional. Devido à dificuldade de colocá-la no reator, procedeu-se o seu condicionamento fora do sistema reacional, processando uma lavagem com etanol à 60 °C. A operação foi efetuada colocando a resina em um balão de destilação juntamente com etanol. A temperatura foi ajustada com auxílio de uma manta térmica. Após a limpeza, a resina foi parcialmente seca em estufa à 70 °C e carregada no reator.

#### 4.3.1.2 Protótipo 1

O primeiro protótipo para o sistema de produção do ETBE, compõe-se de um sistema de reação em fluxo com operação descontínua. O diagrama esquemático do processo de produção, segundo este modelo, encontra-se representado na Figura 5.



**Figura 5.** Protótipo 1 - Diagrama de fluxo para a síntese do ETBE. (1) Nitrogênio comercial; (2) cilindro de alumínio de 12 L, com tubo pescador, contendo EtOH e hidrocarbonetos C<sub>4</sub> (36 % de isobuteno e 64 % de isômeros do isobuteno); (3) Vaso de alimentação da carga, de aço inox, com 1,15 L; (4) Reator tubular, de aço inox, com 340 cm<sup>3</sup>; (5) Vaso do produto da reação, de aço inox, com 1,15 L; (6) Coluna de destilação, de aço inox, com 2,5 m de altura, 3 cm de diâmetro interno, recheada com pérolas de vidro; (PI): indicador de pressão; (FI): indicador de fluxo; (TR): registrador de temperatura; (FIC): controlador indicador de fluxo; (TIC): controlador indicador de temperatura.

O sistema reacional é constituído por um reator (4), com capacidade de 340 cm<sup>3</sup>, totalmente preenchido com catalisador. O reator é envolvido por uma serpentina, para o pré-aquecimento da carga e uma resistência elétrica de 200 W (110 V). O controle da temperatura é realizado através de um controlador eletrônico e um termopar do tipo “K” disposto na parede externa do reator. A mistura reagente (EtOH e hidrocarbonetos C<sub>4</sub>) é alimentada na parte inferior do reator. O transcurso da reação é monitorado pelo aumento da temperatura (reação exotérmica), com auxílio de um termopar situado na saída do reator. O perfil de temperatura em função do tempo de reação, na saída do reator, é registrado por um sistema de aquisição de dados, via computador.

O vaso de carga (3) que alimenta o reator, com uma composição fixa dos reagentes, possui um volume de 1,15 L. Os produtos da reação são recolhidos em um vaso com 1,15 L (5) e o controle de pressão é efetuado na fase gasosa. A pressão de operação do reator é ajustada em 1,5 kPa, a fim de garantir que o sistema reacional opere em fase líquida. O controle de fluxo dos reagentes para o sistema reacional é efetuado através da injeção de gás (nitrogênio), com controle de fluxo mássico no vaso de alimentação da carga (3).

Para um maior controle do fluxo dos reagentes para o sistema reacional, a alimentação do sistema é efetuada com volumes fixos de 1,15 L do vaso de alimentação da carga (3), sendo este alimentado a partir de um cilindro de 12 L carregado com os reagentes, cuja relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> é pré-determinada. Desta forma, como o volume de líquido deslocado é fixo (1,15 L), além da indicação do fluxo de gás injetado para deslocar o líquido, a vazão também pode ser estimada através do tempo transcorrido entre o início e o término da reação.

Uma vez concluída a transferência dos 1,15 L dos reagentes, a partir do vaso (3), os produtos da reação são recolhidos no vaso (5), o qual é despressurizado para a atmosfera. O líquido remanescente é transferido para uma coluna fracionadora (6), com controle de fluxo do líquido, a fim de eliminar os hidrocarbonetos C<sub>4</sub> restante nos produtos da reação. O produto recolhido no fundo da coluna é analisado por GC-FID, para a determinação da conversão de isobuteno.

Para a avaliação do efeito da relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> no processo de síntese do ETBE, conforme este protótipo, foram utilizadas as seguintes relações molares: 1,02; 1,26 e 1,36, cujas velocidades espaciais, calculadas com base na equação da Figura 6, variam de 1,2 h<sup>-1</sup> a 3,7 h<sup>-1</sup>.

#### **4.3.1.2.1 Alimentação do sistema reacional e cálculo da relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> da carga**

No protótipo 1, a carga dos reagentes no cilindro de 12 L é efetuada da seguinte forma: inicialmente o cilindro vazio é pesado; etanol é carregado sob pressão ambiente e a mistura de hidrocarbonetos C<sub>4</sub> é carregada sob pressão de 1 kPa. Desta forma, conhecendo a massa do cilindro vazio ( $m_{cilindro}$ ), a massa de etanol carregada ( $m_{EtOH}$ ) e a massa total ( $m_{cilindro} + m_{EtOH} + m_{C_4}$ ), por diferença determina-se a massa de hidrocarbonetos C<sub>4</sub> carregada.

A razão molar EtOH/i-C<sub>4</sub> é calculada através da razão do número de moles de EtOH ( $n_{EtOH}$ ) e o n° de moles de i-C<sub>4</sub> ( $n_{i-C_4}$ ). O n° de moles de i-C<sub>4</sub> é calculado multiplicando-se o n° de moles de C<sub>4</sub> total ( $n_{C_4}$ ) pela fração molar de isobuteno (i-C<sub>4</sub>) presente na carga:

$$n_{EIOH} = m_{EIOH} / M_{EIOH} \quad (8)$$

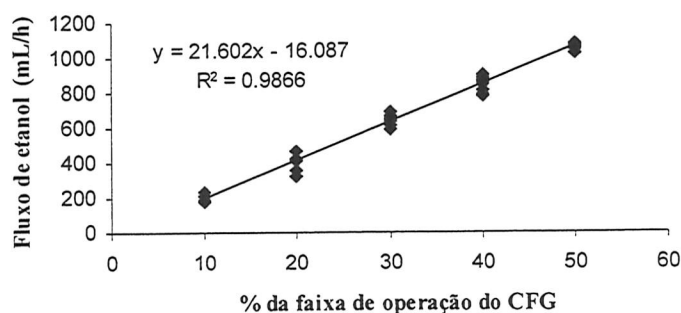
$$n_{C4} = m_{C4} / M_{C4} \quad (9)$$

$$n_{i-C4} = n_{C4} \cdot 0,36 \quad (10)$$

Para os cálculos, utilizou-se:  $M_{EIOH}=46 \text{ g.mol}^{-1}$  e  $M_{C4}=56 \text{ g.mol}^{-1}$ , os quais correspondem as massas molares médias do etanol e dos hidrocarbonetos  $C_4$ .

#### 4.3.1.2.2 Controle do fluxo dos reagentes para o sistema reacional

No protótipo 1, o controle do fluxo dos reagentes para o sistema reacional foi efetuado através da injeção de gás (nitrogênio), com controle de fluxo mássico no vaso de alimentação da carga. A curva de calibração do controlador de fluxo de gás foi realizada medindo-se a vazão de etanol para uma pressão de operação de 1,5 kPa. A Figura 6 apresenta a curva de calibração do fluxo de etanol (líquido), em função da porcentagem da faixa de operação do controlador de fluxo de gás.

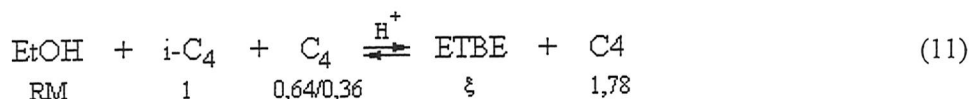


**Figura 6.** Curva de calibração para a determinação da vazão de líquido em função da escala do Controlador de Fluxo de Gás (CFG).

O fluxo de líquido, controlado através da injeção de gás no sistema, é muito suscetível à pressão de operação do sistema, entretanto, como podemos observar, é possível obter boa linearidade na vazão do líquido em função da porcentagem do valor ajustado. Sendo o volume do reator um valor constante ( $340 \text{ cm}^3$ ), sua velocidade espacial – número de volumes do reator processados na unidade de tempo - depende do fluxo de líquido ( $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) que passa no reator. Conhecendo-se o valor de “y”, da equação da curva de calibração, é possível determinar a velocidade espacial (VE) do reator.

#### 4.3.1.2.3 Cálculo da conversão de isobuteno

No protótipo 1, o avanço da reação foi calculado a partir do balanço estequiométrico da reação, conforme a equação (11):



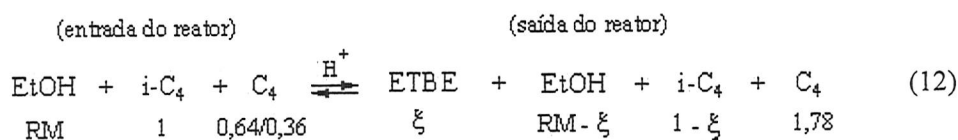
Onde:

C<sub>4</sub>: indica os hidrocarbonetos C<sub>4</sub> presente na carga, exceto o i-C<sub>4</sub> (0,36 % molar);

RM: corresponde a relação molar da carga EtOH/i-C<sub>4</sub>

Considerando-se a relação molar (RM) EtOH/i-C<sub>4</sub> e uma fração inerte de C<sub>4</sub>, a conversão de isobuteno (ξ) indica o quanto de ETBE foi produzido ou o quanto de i-C<sub>4</sub> foi consumido na reação.

Experimentalmente, a conversão de isobuteno (ξ) foi determinada, conhecendo-se a relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> da carga e a relação molar EtOH/ETBE dos produtos da reação - obtida a partir das áreas cromatográficas dos sinais referentes a estes produtos, corrigidas pelos seus respectivos fatores de resposta (FR). Para melhor compreensão do cálculo da conversão de isobuteno, a entrada e a saída do reator, são esquematicamente apresentadas na expressão (12).



A partir da razão do número de moles de EtOH pelo número de moles de ETBE, ambos na saída do reator (12), a conversão de isobuteno (ξ) foi determinada conforme as equações (13) e (14):

$$\frac{n_{\text{EtOH}}}{n_{\text{ETBE}}} = \frac{\text{RM} - \xi}{\xi} = \frac{A_{\text{EtOH}} / \text{FR}_{\text{EtOH}}}{A_{\text{ETBE}} / \text{FR}_{\text{ETBE}}} \quad (13)$$

Isolando-se (ξ) da equação (13), a conversão de isobuteno é representada como:

$$\xi = \frac{\text{RM}}{1 + \text{FR}_{\text{ETBE}} \cdot (A_{\text{EtOH}} / A_{\text{ETBE}})} \quad (14)$$

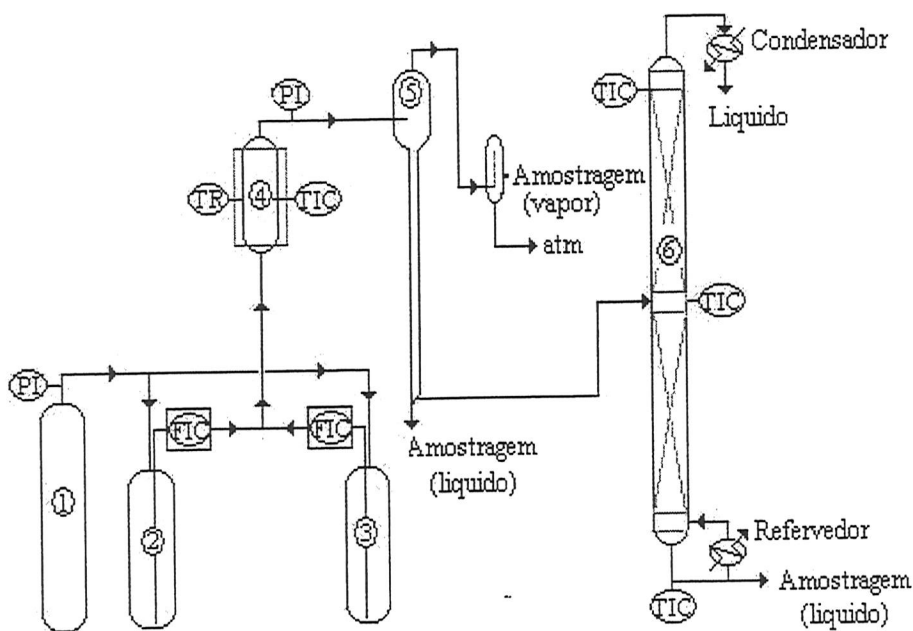
Onde:

$A_{EtOH}$  e  $A_{ETBE}$  = correspondem as áreas cromatográficas do EtOH e ETBE, obtidas por GC-FID.  
 $FR_{EtOH}$  e  $FR_{ETBE}$  = correspondem aos fatores de resposta do EtOH e ETBE, obtidas por GC-FID.

Para a determinação do avanço da reação ( $\xi$ ), utilizou-se o fator de resposta molar médio para o ETBE ( $3,4 \pm 0,1$ ) e unitário para o etanol, indicando que a área cromatográfica de um mol de ETBE é 3,4 vezes maior que a área cromatográfica gerada por 1 mol de etanol.

#### 4.3.1.3 Protótipo 2

Com base nos resultados preliminares obtidos com o protótipo 1, desenvolveu-se um segundo protótipo para o sistema reacional. As modificações realizadas no protótipo 1, concentram-se no vaso de alimentação da carga, fluxo dos reagentes para o sistema reacional e na amostragem dos produtos da reação. O diagrama esquemático do processo de produção, conforme o protótipo 2, encontra-se representado na Figura 7.



**Figura 7.** Protótipo 2 - Diagrama de fluxo para a síntese do ETBE. (1) Nitrogênio comercial; (2) cilindro de alumínio de 12 L, com tubo pescador, contendo EtOH; (3) cilindro de alumínio de 12 L, com tubo pescador, contendo a mistura de hidrocarbonetos C<sub>4</sub> (36% de isobuteno e 64% de isômeros do isobuteno); (4) Reator tubular, de aço inox, com 340 cm<sup>3</sup>; (5) Coluna de vidro, com 200 mL; (6) Coluna de destilação, de aço inox, com 2,5 m de altura, 3 cm de diâmetro interno, recheada com pérolas de vidro; (PI): indicador de pressão; (TR): registrador de temperatura; (FIC): controlador indicador de fluxo; (TIC): controlador indicador de temperatura.



Nesta nova configuração, o reator é alimentado a partir de dois cilindros de 12 L (representados pelos números 2 e 3 da Figura 7), contendo individualmente os reagentes, etanol e a mistura de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>, sob pressão de 1,5 kPa. Desta forma, o sistema passou a operar de forma contínua por um longo período, sem a necessidade de paradas intermediárias.

A composição da mistura reagente, assim como o controle do fluxo para o sistema reacional, é efetuado através de dois controladores eletrônicos de vazão de líquido, com capacidade de fluxo de 200 mL/h (para o etanol) e 500 mL/h (para a mistura de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>), valores estes, certificados a partir da calibração com água. Como os reagentes apresentam propriedades físico-químicas diferentes da água, calor específico e densidade, a utilização desta instrumentação exigiu um procedimento de calibração para a determinação do fluxo de etanol e de hidrocarbonetos C<sub>4</sub> em função da faixa de operação dos controladores de fluxo de líquido, conforme descrito nas seções 4.3.1.3.2.1 e 4.3.1.3.2.2. Conhecendo-se as vazões de etanol e da mistura de hidrocarbonetos C<sub>4</sub> correspondentes as porcentagens da faixa de operação dos controladores de fluxo, é possível trabalhar com a relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> e velocidade espacial desejadas.

Segundo o diagrama de fluxo da Figura 7, os produtos da reação são expandidos à pressão atmosférica em uma coluna de vidro com 200 mL (5), a qual permite a amostragem das fases líquida e vapor. A fase líquida é processada na coluna fracionadora (6) e o vapor expandido é recolhido em um frasco amostrador com saída para a atmosfera.

A determinação da conversão de isobuteno foi obtida através do balanço de massa do isobuteno na reação, considerando-se a normalização do isobuteno da carga e da fase vapor, conforme descrito na seção 4.3.1.3.5 (a).

Segundo este protótipo, as condições na saída do reator foram avaliadas em função da variação da relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> da carga e variação das temperaturas da reação. Os parâmetros utilizados para esta avaliação foram: a conversão de isobuteno em função das temperaturas da reação; relações  $K_x$  e  $K_y$ ; entalpia da reação e subprodutos da reação.

Para avaliação do efeito da relação molar (RM) nas condições da saída do reator, trabalhou-se com as seguintes RM: 1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4 e 1,5. Para avaliação do efeito das temperaturas da reação, utilizou-se diferentes temperaturas externas do reator (40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 e 80 °C). Nestas condições, trabalhou-se com uma velocidade espacial fixa de 0,52 h<sup>-1</sup>, a qual corresponde ao limite mínimo de operação dos controladores de fluxo de líquido.

#### 4.3.1.3.1 Alimentação do sistema reacional

No protótipo 2, a carga dos reagentes é efetuada a partir de dois cilindros de 12 L. Nestes, o etanol é carregado sob pressão atmosférica e a mistura de hidrocarbonetos C<sub>4</sub> é carregada sob pressão de 1 kPa.

#### 4.3.1.3.2 Controle do fluxo dos reagentes para o sistema reacional

No protótipo 2, o controle do fluxo dos reagentes para o sistema reacional é efetuado através de dois controladores eletrônicos de vazão de líquido, com capacidades de fluxo de 200 mL/h e 500 mL/h, conforme suas calibrações com água. Os procedimentos para as determinações das vazões máximas de etanol e hidrocarbonetos C<sub>4</sub>, em ambos controladores de fluxo, são descritos a seguir.

##### 4.3.1.3.2.1 Determinação da vazão máxima de etanol através do controlador de fluxo de 200 mL/h

A curva de calibração para o controlador de fluxo de etanol, conforme apresentada na Figura 8, foi obtida medindo a massa de etanol (recolhida em uma proveta), para um tempo fixo e um valor fixo da porcentagem da faixa de operação do controlador de fluxo de líquido (CFL).

Como a determinação direta do volume de etanol (através da proveta) é bastante suscetível ao erro, este foi determinado conhecendo a massa de etanol (pesada em balança analítica) e sua respectiva densidade. O fluxo de etanol (mL/h) foi calculado a partir da medida indireta do seu volume em função do tempo medido.

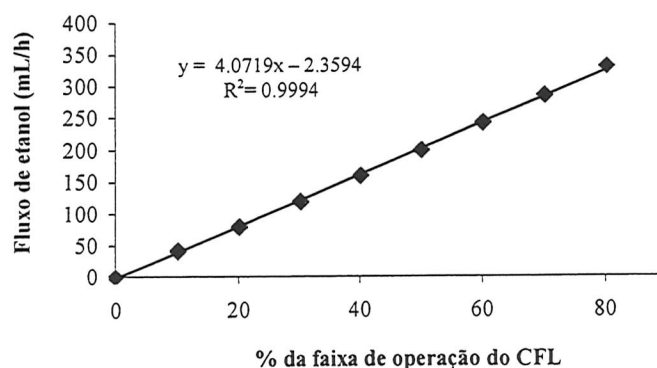


Figura 8. Curva de calibração para o controlador de fluxo de etanol.

Através do gráfico representado na Figura 8, observa-se que a vazão máxima para o controlador de fluxo de etanol (405 mL/h) corresponde ao dobro da vazão de água (200 mL/h).

#### **4.3.1.3.2.2 Determinação da vazão máxima da mistura de hidrocarbonetos C<sub>4</sub> através do controlador de fluxo de 500 mL/h**

Devido a dificuldade em medir o volume de hidrocarbonetos C<sub>4</sub> em fase líquida, uma vez que o sistema deve estar fechado e pressurizado, primeiramente optou-se pela calibração do controlador de fluxo com uma mistura de hidrocarbonetos C<sub>5</sub>, pois encontram-se no estado líquido à temperatura ambiente e apresentam propriedades físico-químicas semelhantes às da mistura de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>.

Utilizando-se um procedimento análogo ao descrito para a calibração do controlador de fluxo de etanol, não se obteve resultados satisfatórios para a curva de calibração da mistura de C<sub>5</sub>, visto que as perdas de massa devido a volatilidade foram significativas na pesagem para a determinação do volume, a partir da densidade da mistura.

Posteriormente, optou-se pela calibração do controlador de fluxo por diferença de massa do cilindro que contém a carga de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>, para um tempo determinado de 1 hora. Conhecendo a massa de C<sub>4</sub> consumida em 1 hora e a densidade da mistura, determinou-se o volume de C<sub>4</sub> e, conseqüentemente o seu fluxo (mL/h). A calibração efetuada por este procedimento, também não foi satisfatória, uma vez que se obteve pouca precisão na medida da massa de C<sub>4</sub>, utilizando-se uma balança comercial (até 30.000 g).

A fim de obter maior precisão na determinação do volume de C<sub>4</sub>, adotou-se o seguinte procedimento:

Para um valor fixo da porcentagem do controlador digital, a carga de C<sub>4</sub>, pressurizada em 1,5 kPa, passa pelo controlador de fluxo de líquido e, posteriormente, por uma válvula de contra-pressão, onde o líquido expande e se vaporiza, passando do estado líquido para vapor. Neste ponto, a temperatura do sistema diminui, pois a variação de entalpia que acompanha a mudança de estado físico (entalpia de vaporização) é proveniente do calor sensível do próprio líquido.

Após, o vapor em equilíbrio com o líquido à baixa temperatura, passa por uma serpentina de aço inox com 1/8", imersa em um banho com água à temperatura ambiente (aproximadamente 30 °C). Nesta etapa, o equilíbrio líquido-vapor se desfaz e os hidrocarbonetos C<sub>4</sub> passam todos à fase vapor, os quais fluem através de um medidor de fluxo (bureta de 250 mL), cujo volume de

gás é verificado pelo deslocamento de bolhas de sabão. Desta forma, o volume de C<sub>4</sub> líquido pode ser determinado através do volume de gás deslocado na bureta.

Considerando o vapor expandido como um gás ideal, uma vez que este se encontra aproximadamente a 35 °C acima da temperatura de equilíbrio com o líquido (à pressão atmosférica), utilizando-se a equação de estado dos gases ideais calculou-se o número de moles de C<sub>4</sub> para uma pressão de 1 atmosfera, volume de 0,2 litros e temperatura de 303 K. O volume de C<sub>4</sub> foi determinado, multiplicando-se o número de moles de C<sub>4</sub> pela sua massa molar média e dividindo-se pela sua respectiva densidade em fase líquida. O fluxo de C<sub>4</sub>, em fase gás, foi obtido em função do tempo necessário para o deslocamento da bolha de sabão, considerando o volume fixo de 200 mL. A curva de calibração para o controlador de fluxo da mistura de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>, é apresentada na Figura 9.

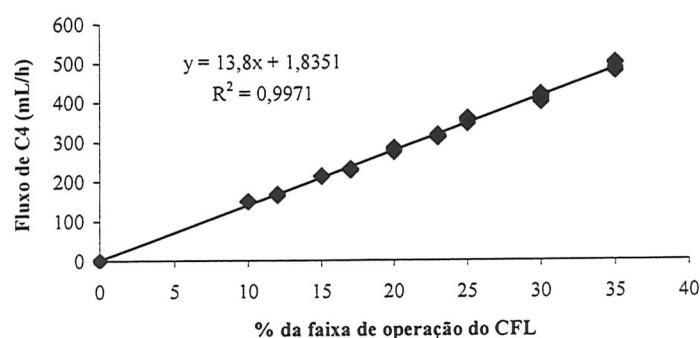


Figura 9. Curva de calibração para o controlador de fluxo da mistura de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>.

Através da Figura 9, observa-se que a vazão máxima para o controlador de fluxo da mistura de C<sub>4</sub> (1380 mL/h) é quase o triplo da vazão máxima de água (500 mL/h).

#### 4.3.1.3.3 Velocidade espacial do reator

No protótipo 2, as condições da reação foram avaliadas utilizando-se uma única velocidade espacial para o reator, 0,52 h<sup>-1</sup>. Esta, foi escolhida com base nos resultados experimentais do protótipo 1, de forma a garantir maior tempo de residência dos reagentes no leito catalítico, bem como, garantir que os produtos na saída do reator encontrem-se no estado estacionário. Além disso, a velocidade espacial de 0,52 h<sup>-1</sup> correspondente ao limite mínimo operacional dos controladores de fluxo de etanol e de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>.

#### 4.3.1.3.4 Relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> da carga de alimentação do sistema reacional

Para a obtenção da relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> desejada (razão do número de moles de etanol pelo número de moles de i-C<sub>4</sub>), é necessário o conhecimento das vazões de EtOH e hidrocarbonetos C<sub>4</sub> (ajustadas nos controladores eletrônicos de fluxos de líquidos).

Para uma relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> fixa, o volume de etanol em função do volume de hidrocarbonetos C<sub>4</sub> é expresso como:

$$RM = \frac{EtOH}{i-C_4} = \frac{n_{EtOH}}{n_{i-C_4}} = \frac{\rho_{EtOH} \cdot V_{EtOH} / M_{EtOH}}{(\rho_{C_4} \cdot V_{C_4} / M_{C_4}) \cdot 0,36} \quad (15)$$

isolando-se  $V_{EtOH}$  da equação (15), obtêm-se:

$$V_{EtOH} = \frac{\rho_{C_4} \cdot V_{C_4} \cdot 0,36 \cdot M_{EtOH} \cdot RM}{M_{C_4} \cdot \rho_{C_4}} \quad (16)$$

Onde:

$\rho_{EtOH} = 0,792$  e  $\rho_{C_4} = 0,606$ , em fase líquida, correspondem as densidades relativas a 20/4 °C do etanol e de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>;

$V_{EtOH}$  e  $V_{C_4}$  correspondem aos volumes de etanol e de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>;

$RM$  = relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> desejada (1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4 ou 1,5)

$M_{EtOH} = 46 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  e  $M_{C_4} = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , correspondem as massas molares médias do etanol e hidrocarbonetos C<sub>4</sub>;

Substituindo-se o resultado da equação (16) no cálculo da velocidade espacial, equação (17), obtêm-se as vazões de etanol e C<sub>4</sub> desejadas.

$$VE = (V_{EtOH} \cdot h^{-1} + V_{C_4} \cdot h^{-1}) / V_{reator} \quad (17)$$

Onde:

$VE = 0,52 \text{ h}^{-1}$ , corresponde a velocidade espacial;

$V_{reator} = 340 \text{ cm}^3$ , corresponde ao volume do reator.

As porcentagens das faixas de operação dos controladores de fluxo de etanol e da mistura de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>, correspondentes as suas respectivas vazões, foram obtidas a partir das curvas de calibração das Figuras 8 e 9.

#### 4.3.1.3.5 Cálculo da conversão de isobuteno

No protótipo 2, a determinação da conversão de isobuteno foi obtida através de cinco procedimentos distintos, os quais incluem:

- o balanço de massa do isobuteno na reação (através da normalização do isobuteno da carga e da fase vapor);
- a relação molar EtOH/ETBE dos produtos da reação (recolhidos na saída do reator);
- a relação molar ETBE/i-C<sub>4</sub> dos produtos da reação (recolhidos na saída do reator);
- a relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> dos produtos da reação (recolhidos na saída do reator) e
- a variação do número de moles de i-C<sub>4</sub> na entrada e saída do sistema reacional.

Os produtos da reação, recolhidos na saída do reator, incluem as fases líquida e vapor. Estes procedimentos são descritos subseqüentemente:

##### a) Balanço de massa do isobuteno (i-C<sub>4</sub>) na reação

O cálculo da conversão, considerando o balanço de massa de i-C<sub>4</sub> por GC-TCD, foi efetuado a partir da normalização do i-C<sub>4</sub> da carga e a normalização do i-C<sub>4</sub> dos produtos da reação (fase vapor). Este processo foi realizado com base nos hidrocarbonetos saturados presentes na constituição da carga e nos produtos da reação. Desta forma, a normalização do isobuteno foi obtida pela razão da área cromatográfica (GC-TCD) do isobuteno, pelas áreas cromatográficas correspondentes aos sinais dos hidrocarbonetos saturados (isobutano e n-butano), os quais foram utilizados como padrão interno por não participarem da reação. A conversão de isobuteno foi calculada de acordo com a equação (18).

$$\text{Conversão de isobuteno} = \frac{\text{Normalização do IB (carga)} - \text{Normalização do IB (fase vapor)}}{\text{Normalização do IB (carga)}} \quad (18)$$

As análises cromatográficas (GC-TCD) da carga de hidrocarbonetos C<sub>4</sub> (reagente) e dos C<sub>4</sub> presentes na fase vapor (produto da reação), foram realizadas empregando-se uma coluna capilar de sílica fundida, tipo "plot" (*Plot Fused Silica*), com fase estacionária de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50 m de comprimento e 0,53 mm de diâmetro interno. As condições da análise foram: aquecimento da coluna com temperatura programada, iniciando em 40 °C durante 20 min, indo a 190 °C com taxa de 20 °C/min, permanecendo 10 min nesta temperatura, com tempo total de análise de 37,5 min. As temperaturas do injetor e detector foram de 180 °C e 220 °C. A razão entre o volume da

amostra injetada e a purga (razão de “split”) foi de 1:20 e o volume de amostra injetado foi de 20 $\mu$ L.

A razão da escolha deste método, para a avaliação das conversões de isobuteno é justificada no capítulo referente aos resultados e discussões.

*b) Conversão de isobuteno ( $\xi$ ) calculada através da relação molar EtOH/ETBE na saída do reator:*

Considerando a reação (12), o cálculo para a determinação da conversão de isobuteno, através da relação molar EtOH/ETBE dos produtos, é expresso como:

$$\frac{n_{EtOH}}{n_{ETBE}} = \frac{RM - \xi}{\xi} \quad (19)$$

Isolando-se ( $\xi$ ) da equação (19), obtêm-se:

$$\xi = \frac{n_{EtOH} \cdot RM}{n_{ETBE} + n_{EtOH}} \quad (20)$$

Onde:

$n_{EtOH}$  = número de moles de EtOH nas fases líquida e vapor, obtidos na saída do reator, por GC-FID.

$n_{ETBE}$  = número de moles de ETBE nas fases líquida e vapor, obtidos na saída do reator, por GC-FID.

$RM$  = relação molar da carga EtOH/i-C<sub>4</sub>.

*c) Conversão de isobuteno ( $\xi$ ) calculada através da relação molar ETBE/i-C<sub>4</sub> na saída do reator:*

Considerando a reação (12), o cálculo para a determinação da conversão de isobuteno, através da relação molar ETBE/i-C<sub>4</sub> dos produtos, é expresso como:

$$\frac{n_{ETBE}}{n_{i-C4(saída)}} = \frac{\xi}{1 - \xi} \quad (21)$$

Isolando-se ( $\xi$ ) da equação (21), obtêm-se:

$$\xi = \frac{n_{ETBE}}{n_{i-C4(saída)} + n_{ETBE}} \quad (22)$$

Onde:

$n_{i-C4(saída)} = n_{C4(saída)} \cdot x_{i-C4(saída)}$  ;  $n_{C4(saída)} = n_{C4(FL)} + n_{C4(FV)}$  ;  $x_{i-C4(saída)} = A_{i-C4} / \sum A_{C4}$

$n_{ETBE}$  = número de moles de ETBE nas fases líquida e vapor, obtidos na saída do reator, por GC-FID.

$n_{i-C_4(saida)}$  = produto do número de moles de  $C_4$  ( $n_{C_4(saida)}$ ) pela fração molar de  $i-C_4$  ( $x_{i-C_4}$ ), ambos na saída do reator.

$x_{i-C_4}$  = corresponde à razão da área cromatográfica (GC-TCD) do  $i-C_4$  pelo somatório das áreas cromatográficas (GC-TCD) dos isômeros  $C_4$ .

d) *Conversão de isobuteno ( $\xi$ ) calculada através da relação molar EtOH/ $i-C_4$  na saída do reator:*

Considerando a reação (12), o cálculo para a determinação da conversão de isobuteno é expresso como:

$$\frac{n_{EtOH}}{n_{i-C_4}} = \frac{RM - \xi}{1 - \xi} \quad (23)$$

Isolando-se ( $\xi$ ) da equação (23), obtêm-se:

$$\xi = \frac{(n_{i-C_4} \cdot RM) - n_{EtOH}}{n_{i-C_4} - n_{EtOH}} \quad (24)$$

Onde:

$$n_{i-C_4(saida)} = n_{C_4(saida)} \cdot x_{i-C_4(saida)} ; \quad n_{C_4(saida)} = n_{C_4(FL)} + n_{C_4(FV)} ; \quad x_{i-C_4(saida)} = A_{i-C_4} / \sum A_{C_4's}$$

$n_{EtOH}$  = número de moles de EtOH nas fases líquida e vapor, obtidos na saída do reator, por GC-FID.

e) *Conversão de isobuteno ( $\xi$ ) calculada através da variação do número de moles de  $i-C_4$  no sistema reacional:*

Considerando a reação (12), o cálculo para a determinação da conversão de isobuteno, através da variação do número de moles de  $i-C_4$  no sistema reacional, é expresso como:

$$\frac{n_{i-C_4(entrada)}}{n_{i-C_4(saida)}} = \frac{1}{1 - \xi} \quad (25)$$

Isolando-se ( $\xi$ ) da equação (25), obtêm-se:

$$\xi = \frac{n_{i-C_4(entrada)} - n_{i-C_4(saida)}}{n_{i-C_4(entrada)}} \quad (26)$$

Onde:

$$n_{i-C_4(entrada)} = n_{C_4(entrada)} \cdot x_{i-C_4(entrada)} ;$$

$$n_{i-C_4(saida)} = n_{C_4(saida)} \cdot x_{i-C_4(saida)}$$



O número de moles de C<sub>4</sub> na entrada do sistema reacional [ $n_{C_4(entrada)}$ ] é igual a razão da massa de C<sub>4</sub> (g/h) que entra no sistema, pela massa molar média dos hidrocarbonetos C<sub>4</sub>. A fração molar de i-C<sub>4</sub> na entrada do sistema reacional [ $x_{i-C_4(entrada)}$ ] é igual a razão da área cromatográfica do isobuteno pelo somatório das áreas cromatográficas dos isômeros C<sub>4</sub> (GC-TCD). O valor de  $x_{i-C_4(entrada)}$ , equivale à média das frações molares de i-C<sub>4</sub> correspondentes a quatro injeções da carga, no TCD.

O número de moles de C<sub>4</sub> na saída do reator [ $n_{C_4(saída)}$ ] corresponde ao somatório do número de moles de C<sub>4</sub> nas fases líquida e vapor [ $n_{C_4(saída)} = n_{C_4(FL)} + n_{C_4(FV)}$ ]. A fração molar de i-C<sub>4</sub> na saída [ $x_{i-C_4(saída)}$ ] corresponde a razão da área cromatográfica do isobuteno pelo somatório das áreas cromatográficas dos isômeros C<sub>4</sub> (por GC-TCD).

Na **fase líquida (FL)**, os números de moles de C<sub>4</sub>, EtOH e ETBE ( $n_{C_4}$ ,  $n_{EtOH}$ ,  $n_{ETBE}$ )<sub>FL</sub>, são expressos pelo produto do número de moles do líquido ( $n_L$ ), pela fração molar dos componentes na fase líquida ( $x_{C_4}$ ,  $x_{EtOH}$ ,  $x_{ETBE}$ )<sub>FL</sub>:

$$n_{C_4(FL)} = n_L \cdot x_{C_4(FL)} \quad (27)$$

$$n_{EtOH(FL)} = n_L \cdot x_{EtOH(FL)} \quad (28)$$

$$n_{ETBE(FL)} = n_L \cdot x_{ETBE(FL)} \quad (29)$$

O número de moles do líquido ( $n_L$ ) é obtido pela razão da massa do líquido ( $m_L$ ) pelo somatório das massas molares dos componentes (C<sub>4</sub>, EtOH e ETBE), multiplicado pelas suas respectivas frações molares no líquido:

$$n_L = m_L / \sum (M_{(FL)} \cdot x_{(FL)}) \quad (30)$$

A massa do líquido ( $m_L$ ) é obtida conhecendo-se o volume do líquido e sua densidade relativa a 20/4 °C. O volume do líquido, por sua vez, é obtido medindo-o em bureta de 200 mL, para um tempo fixo de 1 hora. A densidade relativa do líquido, é obtida a partir de sua análise, em um densímetro, à 20/4 °C:

$$m_L = V_{(L)} \cdot \rho_{(L)} \quad (31)$$

As frações molares dos componentes C<sub>4</sub>, EtOH e ETBE, na fase líquida, são obtidas por GC-FID, através da razão da área cromatográfica do componente pelas áreas cromatográficas dos demais componentes (ambos corrigidos pelos seus respectivos fatores de resposta):

$$x_{ETBE} = \frac{A_{ETBE}/FR_{ETBE}}{\sum(A/FR)_{ETBE,EtOH,C4}} \quad (32)$$

Conforme veremos na seção 4.3.1.4, os fatores de resposta para o ETBE, EtOH e C<sub>4</sub> foram: 3,4; 1 e 2,9, respectivamente.

A análise cromatográfica dos constituintes da fase líquida (por GC-FID), foi realizada empregando-se uma coluna capilar HP-5, com 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e fase ativa (5 %-fenil)-metilpolisiloxano. As condições de análise foram: aquecimento da coluna com temperatura programada, iniciando em 40 °C durante 5 min, indo a 180 °C com taxa de 20 °C/min, permanecendo 5 min nesta temperatura, transcorrendo o tempo total de análise em 17 min. As temperaturas do injetor e detector foram de 180 °C e 250 °C. As pressões do ar sintético, hidrogênio e hélio, foram: 50 kPa, 50 kPa e 40 kPa. O volume de amostra injetado foi 0,1 µL, em modo “*split*”.

Na fase vapor (FV), os números de moles de C<sub>4</sub>, EtOH e ETBE ( $n_{C4}$ ,  $n_{EtOH}$ ,  $n_{ETBE}$ )<sub>FV</sub>, são expressos pelo produto do número de moles do vapor ( $n_V$ ) pela fração molar dos componentes na fase vapor ( $x_{C4}$ ,  $x_{EtOH}$ ,  $x_{ETBE}$ )<sub>FV</sub>:

$$n_{C4 (FV)} = n_V \cdot x_{C4 (FV)} \quad (33)$$

$$n_{EtOH (FV)} = n_V \cdot x_{EtOH (FV)} \quad (34)$$

$$n_{ETBE (FV)} = n_V \cdot x_{ETBE (FV)} \quad (35)$$

Considerando o vapor como um gás ideal, seu número de moles ( $n_V$ ) é calculado pela equação de estado dos gases ideais. À pressão do sistema dá-se o valor de 0,1 kPa, a temperatura é ambiente e o volume de gás é obtido pelo deslocamento de bolhas de sabão em uma bureta de 200 mL. As frações molares dos componentes C<sub>4</sub>, EtOH e ETBE, no vapor, são obtidas por GC-FID, através da razão da área cromatográfica do componente pelas áreas cromatográficas dos demais (ambos corrigidos pelos seus respectivos fatores de resposta). O método e as condições cromatográficas para a análise da fase vapor por GC-FID, são os mesmos da análise da fase líquida, com exceção do volume de amostra injetado (20 µL).

#### 4.3.1.4 Determinação dos fatores de resposta molares

Para os cálculos da conversão de isobuteno e obtenção do diagrama de equilíbrio líquido/vapor, empregando-se a cromatografia gasosa (GC-FID), fez-se necessária a

determinação dos fatores de resposta do ETBE e etanol. O fator de resposta do ETBE em relação ao etanol foi obtido através da análise cromatográfica (% área – GC FID) das misturas destes compostos com distintas frações molares. Considerando-se o *fator de resposta do etanol* ( $FR_{EtOH}$ ) unitário, o *fator de resposta do ETBE* ( $FR_{ETBE}$ ), foi calculado conhecendo-se a fração molar de ETBE ( $x_{ETBE}$ ) na mistura (ETBE+EtOH):

$$x_{ETBE} = \frac{A_{ETBE}/FR_{ETBE}}{(A_{ETBE}/FR_{ETBE}) + A_{EtOH}} \quad (36)$$

Isolando-se ( $FR_{ETBE}$ ) da equação (36), obtêm-se:

$$FR_{ETBE} = \frac{A_{ETBE} \cdot (1 - x_{ETBE})}{x_{ETBE} \cdot A_{EtOH}} \quad (37)$$

Para os cálculos, utilizou-se o fator de resposta molar médio para o ETBE ( $3,4 \pm 0,1$ ) e unitário para o etanol, indicando que a área cromatográfica de um mol de ETBE é 3,4 vezes maior que a área cromatográfica gerada por 1 mol de etanol.

Para o levantamento do diagrama de equilíbrio líquido/líquido e a análise das composições obtidas no processo de purificação do ETBE, fez-se necessária a determinação dos fatores de resposta do ETBE, etanol e água, por GC-TCD. O fator de resposta da água em relação ao etanol foi obtido através da análise cromatográfica (% área GC-TCD) das misturas destes compostos com distintas frações molares. As condições cromatográficas foram: isotérma de 150 °C durante 5 min, injetor à 180 °C, detector à 250 °C, volume de amostra injetado de 0,1 µL em modo *split*.

O fator de resposta da água ( $FR_{H_2O}$ ) por GC-TCD, em relação ao etanol, foi calculado conhecendo-se a fração molar de água ( $x_{H_2O}$ ) na mistura (EtOH+H<sub>2</sub>O), as respectivas áreas cromatográficas do etanol e água ( $A_{EtOH}$  e  $A_{H_2O}$ ) e considerando o fator de resposta do etanol ( $FR_{EtOH}$ ) unitário. Como resultado da equação (39), o fator de resposta molar médio da água, foi  $FR_{H_2O} = 0,5$ .

$$x_{H_2O} = \frac{A_{H_2O}/FR_{H_2O}}{(A_{H_2O}/FR_{H_2O}) + A_{EtOH}} \quad (38)$$

Isolando-se ( $FR_{H_2O}$ ) da equação (38), obtêm-se:

$$FR_{H_2O} = \frac{A_{H_2O} \cdot (1 - x_{H_2O})}{x_{H_2O} \cdot A_{EtOH}} \quad (39)$$

As condições cromatográficas para a obtenção do fator de resposta do ETBE ( $FR_{ETBE}$ ) em relação ao etanol, por GC-TCD, foram: isotérma de 150 °C durante 25 min, injetor à 180 °C, detector à 250 °C, volume de amostra de 0,1 µL em modo *split*. O  $FR_{ETBE}$ , foi calculado partindo-se de uma mistura de EtOH e ETBE com fração molar conhecida. Considerando-se o  $FR_{EtOH}$  unitário, o  $FR_{ETBE}$  foi calculado a partir das respectivas áreas de EtOH e ETBE. O fator de resposta molar médio foi,  $FR_{ETBE} = 1,4$ .

#### 4.3.1.5 Avaliação do equilíbrio químico da reação – Protótipo 2

Os cálculos de equilíbrio químico são efetuados, tradicionalmente, pelo uso de constantes de equilíbrio. Considerando-se a reação (12), o cálculo da constante de equilíbrio pode ser efetuado através das concentrações (molaridades ou molalidades) ou das frações molares dos componentes da reação no equilíbrio. No entanto, a variável que termodinamicamente deve ser incluída na expressão da constante de equilíbrio é atividade ( $a_j$ ), a qual é definida como o produto da concentração ( $C_j$ ) ou da fração molar ( $x_j$ ) do componente reacional, pelo seu respectivo coeficiente de atividade ( $\gamma_j$ ).

$$K = \left( \frac{a_{\text{produtos}}}{a_{\text{reagentes}}} \right)_{\text{equilíbrio}} = K = \prod_{j=1}^n a_j^{\nu_j} = \left( \prod_{j=1}^n x_j^{\nu_j} \right) \left( \prod_{j=1}^n \gamma_j^{\nu_j} \right) = K_x \cdot K_\gamma \quad (40)$$

$$a_j = C_j \cdot \gamma_j \quad \text{ou} \quad a_j = x_j \cdot \gamma_j \quad (41)$$

Para misturas ideais, o coeficiente de atividade do componente é unitária, no entanto se a mistura não for ideal, como é o caso da síntese do ETBE (12), a atividade do componente é função da sua concentração ou da sua fração molar multiplicada pelo seu coeficiente de atividade.

Supondo que os produtos na saída do reator encontrem-se no estado de equilíbrio, no protótipo 2, a constante de equilíbrio termodinâmico da reação ( $K_a$ ), pode ser estimada em função das frações molares ( $K_x$ ) e dos coeficientes de atividade ( $K_\gamma$ ) dos componentes da reação nas condições de saída do reator, segundo a equação representada abaixo:

$$K_a(T) = \frac{a_{ETBE}}{(a_{ETBE})(a_{i-C4})} = \frac{x_{ETBE}}{x_{EtOH} \cdot x_{i-C4}} \cdot \frac{\gamma_{ETBE}}{\gamma_{EtOH} \cdot \gamma_{i-C4}} = K_x \cdot K_\gamma \quad (42)$$

Sendo:

$$x_{ETBE} = \frac{n_{ETBE}}{\sum n} \equiv \frac{\xi}{\xi + RM - \xi + 1 - \xi + 1,78 + PSR} \equiv \frac{\xi}{RM + 2,78 - \xi} \quad (43)$$

$$x_{EtOH} = \frac{RM - \xi}{RM + 2,78 - \xi} \quad (44)$$

$$x_{i-C4} = \frac{1 - \xi}{RM + 2,78 - \xi} \quad (45)$$

Onde PSR corresponde aos produtos secundários da reação.

Introduzindo-se as equações (43-45) na equação (42) e desconsiderando PSR, a constante de equilíbrio termodinâmico da reação, é representada como:

$$K_a(T) = \frac{(\xi/RM + 2,78 - \xi)}{[(RM - \xi)/(RM + 2,78 - \xi)][(1 - \xi)/(RM + 2,78 - \xi)]} \cdot \frac{\gamma_{ETBE}}{\gamma_{EtOH} \cdot \gamma_{i-C4}} \quad (46)$$

$$K_a(T) = \left[ \frac{\xi(RM + 2,78 - \xi)}{(RM - \xi)(1 - \xi)} \right] \cdot \frac{\gamma_{ETBE}}{\gamma_{EtOH} \cdot \gamma_{i-C4}} \quad (47)$$

O valor de  $K_\gamma$ , foi estimado através dos coeficientes de atividade,  $\gamma$ , dos componentes ETBE, etanol e i-C<sub>4</sub> nas condições da saída do reator, utilizando-se o método UNIFAC.

As relações  $K_x$  e  $K_\gamma$ , foram determinadas experimentalmente, através das composições das misturas em várias temperaturas (48 °C a 88 °C), utilizando o isobuteno presente no corte de olefinas C<sub>4</sub>. A entalpia padrão da reação, foi obtida de forma indireta, através da inclinação da reta correspondente ao gráfico de  $\ln K$  versus  $1/T$ .

#### 4.3.1.6 Método UNIFAC para a determinação dos coeficientes de atividade

O conceito de contribuição de grupo, introduzido por Langmuir (1925) admite que uma mistura não consiste de moléculas, mas de grupos funcionais. Desta maneira, as propriedades de uma mistura podem ser representadas pela soma das contribuições individuais de cada um dos grupos que compõem a mistura. O cálculo dos coeficientes de atividade por contribuição de grupos, geralmente expressa esta propriedade como a soma de duas partes: uma *parte combinatorial*, devido essencialmente às diferenças de forma e tamanho entre as moléculas na mistura, a qual pode ser identificada como uma contribuição entálpica; e outra *parte residual*, devido as interações energéticas entre os grupos que compõem as moléculas, a qual pode ser identificada como uma contribuição entrópica. Esta contribuição é necessária, já que as não-idealidades da fase líquida devido aos efeitos de forma e tamanho não podem ser associadas às

interações energéticas entre os grupos. A parte residual é composta pelas contribuições individuais de cada grupo presente na solução, menos a soma das contribuições individuais dos mesmos grupos no componente puro. Este termo constitui a chamada “solução por grupos”, onde as contribuições individuais de cada grupo são funções da concentração e da temperatura.

O método UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficient) foi estabelecido a partir dos trabalhos de Fredenslund *et al.* (1975, 1977). A idéia básica é combinar o conceito da solução por grupos para a parte residual com o modelo UNIQUAC para a parte combinatorial. O modelo representa o coeficiente de atividade (48) como a soma de uma parte combinatorial (49) e uma residual (50), conforme representados nas equações abaixo:

$$\text{Equação geral:} \quad \ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (48)$$

$$\text{Parte combinatorial:} \quad \ln \gamma_i^C = \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} + l_i \frac{\theta}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (49)$$

$$\text{Parte Residual:} \quad \ln \gamma_i^R = q_i \frac{\Phi_i}{x_i} \left[ 1 - \ln \left( \sum_j \theta_j r_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j r_{ij}}{\sum_k \theta_k r_{kj}} \right] \quad (50)$$

O método UNIFAC consiste de equações complexas, portanto não é um método fácil de aplicar numa situação simples. No entanto, ele é muito útil em misturas multicomponentes de substâncias variadas. Devido a complexidade das equações, usualmente os cálculos dos coeficientes UNIFAC são efetuados através de programas computacionais. Maiores detalhes sobre as relações de cálculo utilizando-se as equações UNIFAC, são apresentadas por Reid, *et al.*

124

#### 4.3.1.7 Determinação dos produtos secundários de reação

Os subprodutos da reação de síntese do ETBE, foram determinados por cromatografia com detectores de ionização de chama (GC-FID) e de massas (GC-MS).

Como a síntese do ETBE é bastante similar à do MTBE (partindo-se de uma carga industrial de isômeros C<sub>4</sub>), o mecanismo dos produtos de reação também assemelha-se. Devido a dificuldade da obtenção de padrões para os supostos produtos secundários da síntese do ETBE, esta etapa do trabalho foi realizada no laboratório de cromatografia da Copesul (Companhia petroquímica do Sul), uma vez que o MTBE é um dos produtos de exportação desta empresa.

A análise cromatográfica, GC-FID, foi realizada utilizando-se um equipamento da Perkin Elmer, equipado com uma coluna capilar composta, constituída por uma HP-5 (50 m x 0,2 mm x 0,33  $\mu$ m) juntamente com uma *supelcowax* (4 m x 0,25 mm x 0,1  $\mu$ m) com fases ativas de (5 %-fenil)-metilsiloxano e polietilenoglicol, respectivamente. As condições cromatográficas para a análise dos produtos da reação foram: aquecimento da coluna com temperatura programada, iniciando em 60 °C durante 9 min, indo a 135 °C com taxa de 5 °C/min, permanecendo 5 min nesta temperatura, transcorrendo o tempo total de análise em 29 min. As temperaturas do injetor e detector foram de 250 °C e 230 °C, respectivamente. A razão de “*split*” foi de 1:55 e o volume de amostra injetado, 0,5  $\mu$ L. Como gás de arraste utilizou-se nitrogênio (com alto grau de pureza).

A análise cromatográfica por GC-MS foi realizada, utilizando-se um cromatógrafo HP 6890 acoplado a um MSD 5973 (com analisador de massas quadrupolo e método de ionização por impacto de elétrons). O cromatógrafo foi equipado com uma coluna capilar de sílica fundida HP-PONA, com fase ativa de 100 % dimetilpolisiloxano, 50 m de comprimento e 0,12 mm de diâmetro interno. As condições cromatográficas para análise dos produtos da reação foram: aquecimento da coluna com temperatura programada, iniciando em 40 °C durante 3 min, indo a 180 °C com taxa de 5 °C/min (permanecendo 20 min nesta temperatura) e à 220 °C com taxa de 20 °C/min (permanecendo 20 min nesta temperatura), transcorrendo o tempo total de análise em 73 min. A temperatura do injetor foi de 300 °C e da interface com o detector, 200 °C. A razão de *split* foi de 1:100 e o volume de amostra injetado, 0,5  $\mu$ L. Como gás de arraste utilizou-se He (com alto grau de pureza).

Os fatores de resposta mássicos para os compostos oxigenados, hidrocarbonetos C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> e C<sub>8</sub> aromáticos, diisobuteno e demais componentes, foram determinados em relação ao n-heptano, conforme recomenda a norma ASTM D 5441<sup>125</sup>.

As amostras, correspondentes aos produtos da reação, foram classificadas conforme as condições reacionais (RM e temperatura de reação) e foram analisadas primeiramente por GC-FID. A amostra com maior número de produtos secundários de reação foi selecionada para a análise por GC-MSD. Os produtos foram caracterizados pela combinação dos resultados do GC-MS com o GC-FID.

Para a verificação dos principais produtos secundários da reação, preparou-se uma mistura com 1 mL de cada um dos padrões: metanol, etanol, TBA, MTBE e SBA, juntamente com 10 mL

de ETBE. Este procedimento foi realizado para a obtenção dos tempos de retenção destes compostos por GC-FID.

#### **4.3.2 Determinação dos diagramas de equilíbrio ETBE/Etanol/Água**

Com o objetivo de determinar os parâmetros físico-químicos necessários para definir o processo de purificação, procedeu-se o levantamento dos diagramas de equilíbrio: líquido/vapor da mistura ETBE/Etanol e líquido/líquido da mistura ETBE/Etanol/Água. Os procedimentos utilizados para a obtenção dos diagramas de equilíbrio são descritos nas seções seguintes.

##### **4.3.2.1 Diagrama de equilíbrio líquido/vapor da mistura ETBE/Etanol**

O diagrama de equilíbrio líquido-vapor do sistema binário ETBE/Etanol foi obtido partindo-se de misturas de ETBE+EtOH com diferentes composições molares (95 %, 80 %, 60%, 40 %, 30 %, 20 % e 10 % molar de etanol).

A determinação da composição da fase vapor em equilíbrio com o líquido, foi efetuada por destilação simples e a determinação da temperatura do equilíbrio líquido-vapor, sob pressão atmosférica, foi efetuada por destilação com refluxo total.

A composição da fase vapor em equilíbrio com o líquido, na temperatura de ebulição à pressão atmosférica, foi obtida a partir da composição das primeiras gotas do destilado de cada mistura, adotando-se o seguinte procedimento: 80 mL de cada mistura foram colocados em um balão de destilação de 100 mL, acoplado a um condensador. Um sensor de temperatura, tipo PT 100, foi disposto na parte superior do balão (até a altura da ligação do balão com o condensador), conectado a um indicador de temperatura. O balão foi aquecido através de uma resistência elétrica conectada a um controlador eletrônico de temperatura. O perfil da temperatura foi registrado por um sistema de aquisição de dados (SAD), via computador. As primeiras gotas do destilado (aproximadamente 3 mL), recolhidas em uma proveta de 5 mL, representam a fase vapor da mistura (ETBE+EtOH).

Para determinação da temperatura de ebulição das misturas, sob pressão atmosférica, utilizou-se um destilador com refluxo total. A determinação do ponto de ebulição foi efetuada a partir dos 77 mL da mistura (ETBE+EtOH) remanescente. Para a destilação, utilizou-se um sensor de temperatura, tipo PT 100, disposto na parte superior do balão e conectado a um indicador de temperatura. O balão foi aquecido através de uma resistência elétrica, também



conectada ao controlador eletrônico de temperatura. O perfil da temperatura foi registrado por um sistema de aquisição de dados (SAD), via computador.

A principal diferença entre ambos processos de destilação, é que no caso da destilação simples o processo altera constantemente a composição do líquido e a medida da temperatura do equilíbrio apresenta um grande desvio.

As composições molares das fases em equilíbrio, líquido e vapor, foram determinadas por GC-FID a partir das áreas cromatográficas do etanol e ETBE, corrigidas por seus fatores de resposta, conforme as equações (51) e (52):

$$x_{EtOH} = \frac{A_{EtOH}}{A_{EtOH} + (A_{ETBE}/FR_{ETBE})} \quad (51)$$

$$x_{ETBE} = \frac{A_{ETBE}/FR_{ETBE}}{A_{EtOH} + (A_{ETBE}/FR_{ETBE})} \quad (52)$$

As condições cromatográficas para a obtenção das composições líquido/vapor, por GC-FID, foram: rampa de aquecimento, com temperatura programada, partindo de 40 °C por 5 min, 5 °C/min até 120 °C, permanecendo nesta temperatura por 4 min. O tempo total de análise foi de 25 min. As temperaturas do injetor e detector foram 180 °C e 250 °C, respectivamente. O volume de amostra injetado foi de 0,1 µL em modo “*split*”. As pressões do ar sintético, hidrogênio e hélio foram de 50 kPa, 50 kPa e 40 kPa. Gás hélio foi utilizado como gás de arraste.

#### 4.3.2.2 Diagrama de equilíbrio líquido-líquido ETBE/Etanol/Água

O diagrama de equilíbrio líquido-líquido, à temperatura e pressão ambiente, entre os três componentes ETBE, EtOH e H<sub>2</sub>O, foi determinado a partir de misturas com distintas relações molares de ETBE/H<sub>2</sub>O, adicionando-se frações molares de EtOH. A composição molar das fases conjugadas em equilíbrio foi determinada por GC-TCD a partir das áreas cromatográficas corrigidas por seus respectivos fatores de resposta.

Para a construção do diagrama, determinação da composição das fases conjugadas em equilíbrio e linhas de amarração, adotou-se o seguinte procedimento:

- Quantidades conhecidas dos dois componentes, ETBE e H<sub>2</sub>O, foram misturadas. Adicionou-se uma determinada quantidade de etanol e determinou-se a composição molar das fases em equilíbrio. As frações molares de ETBE, EtOH e H<sub>2</sub>O, de cada uma das fases, determinam

um ponto na curva de transição do sistema com duas fases para o sistema com uma única fase.

- Estabelecido o equilíbrio da mistura heterogênea, as duas camadas (orgânica e aquosa) são analisadas por GC-TCD. Repetindo-se o procedimento para diferentes misturas de ETBE+H<sub>2</sub>O, determinou-se diferentes pontos da curva de transição do sistema com duas fases para o sistema de uma única fase.
- No diagrama, os pontos das misturas formuladas, foram marcados calculando-se as frações molares de ETBE, EtOH e H<sub>2</sub>O, através dos seus respectivos números de moles.
- As fases orgânica e aquosa, em equilíbrio na mistura heterogênea, foram analisadas por GC-TCD e as frações molares de cada componente, em ambas as fases, foram marcadas como pontos do diagrama ternário. Neste caso, as frações molares dos 3 componentes foram calculadas através das áreas cromatográficas (GC-TCD), corrigidas por seus fatores de resposta, conforme as equações (53) a (55):

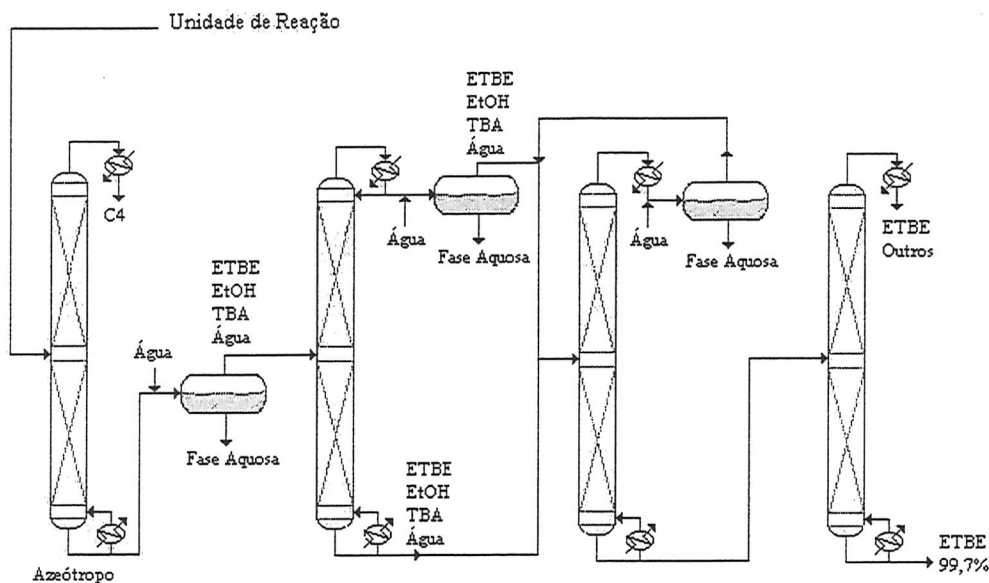
$$x_{H_2O} = \frac{A_{H_2O}/FR_{H_2O}}{(A_{ETBE}/FR_{ETBE}) + (A_{H_2O}/FR_{H_2O}) + A_{EtOH}} \quad (53)$$

$$x_{ETBE} = \frac{A_{ETBE}/FR_{ETBE}}{(A_{H_2O}/FR_{H_2O}) + (A_{ETBE}/FR_{ETBE}) + A_{EtOH}} \quad (54)$$

$$x_{EtOH} = 1 - (x_{H_2O} + x_{ETBE}) \quad (55)$$

#### 4.3.3 Processo de Purificação – Obtenção do ETBE com alto grau de pureza

A Figura 10 ilustra resumidamente o processo para obtenção do ETBE com alto grau de pureza.



**Figura 10.** Diagrama de fluxo da unidade de purificação do processo de produção do ETBE.

No processo de síntese do ETBE, o etanol não reagido forma uma mistura azeotrópica com o ETBE, o qual não pode ser separado pelo simples processo de destilação. Desta forma, para a obtenção do ETBE com alto grau de pureza, se faz necessário a quebra do azeótropo, através da extração do etanol com água. Este processo compreende as seguintes etapas:

- Primeiramente, os produtos do efluente do sistema de reação foram retificados na coluna de fracionamento, para a retirada dos compostos leves (hidrocarbonetos C<sub>4</sub> excedentes da reação), juntamente com uma pequena fração de ETBE e etanol, pelo topo da coluna. Nesta etapa, o produto de fundo consiste, basicamente, na mistura azeotrópica (ETBE/EtOH), juntamente com alguns produtos secundários da reação (TBA e hidrocarbonetos C<sub>3</sub>);

A coluna fracionadora é constituída de aço inox, com 2,5 m de altura, 3 cm de diâmetro interno e é recheada com pérolas de vidro. É envolvida por duas resistências de 250 W (110 V), as quais proporcionam o controle das temperaturas do topo e do meio da coluna. Na parte superior, é conectada a um condensador e na parte inferior a um refeedor, o qual tem a temperatura controlada através de uma resistência de 250 W (110 V). É alimentada a partir de um cilindro de 12 L, pressurizado com nitrogênio. O controle do fluxo da carga do cilindro para a coluna fracionadora, é efetuado através de controladores eletrônicos de vazão de líquido.

Para que a coluna de destilação opere de forma contínua, é importante que não haja acúmulo dos produtos no topo e no fundo. Estes são simultaneamente recolhidos em recipientes fechados, e especificados por cromatografia (GC-FID) e destilação atmosférica. A análise cromatográfica (GC-FID) foi realizada utilizando-se um cromatógrafo Varian, modelo 39XL GC, com coluna capilar de sílica fundida (CP sil PONA CB), fase ativa 100 % dimetilpolisiloxano, 100 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno. As condições de análise foram: isoterma à 40 °C durante 3 min, rampa de aquecimento com taxa de 5 °C/min até 190 °C, permanecendo 10 min nesta temperatura, com tempo total de análise de 43 min. As temperaturas do injetor e detector foram de 250 °C e 300 °C. A razão de “*split*” inicial foi de 1:300 passando à 1:20 após 2 minutos de análise. O volume de amostra injetado foi 0,5 µL.

- O etanol da mistura azeotrópica, recolhida no fundo da coluna, é extraído com água destilada 1:1 v/v (extração líquido/líquido com uso de uma pêra de decantação). A adição de água forma uma mistura heterogênea, na qual a fase orgânica contém ETBE (fração menos densa da mistura) e a fase aquosa corresponde a mistura de etanol + água (fração mais densa). Esta etapa visa obter o ETBE em concentração superior a do azeótropo; A análise das fases orgânica e aquosa, foi realizada por GC-TCD, utilizando-se uma coluna capilar Chrompack CP-sil 8CB Low Bleed/MS, com 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm. As condições de análise foram: isoterma à 50 °C durante 15 min, rampa de aquecimento com taxa de 20 °C/min até 180 °C, permanecendo 5 min nesta temperatura, com tempo total de análise de 26,5 min. As temperaturas do injetor e detector foram de 220 °C e 250 °C. A razão de “*split*” foi 1:35 e o volume de amostra injetado foi 0,2 µL.

- A fase orgânica (concentração > 90 % de ETBE) foi retificada na coluna, sendo recolhido água no topo, juntamente com uma fração de ETBE, etanol e TBA e, no fundo, ETBE (>95 % molar). Os produtos do topo e do fundo da coluna foram reprocessados, com o objetivo de maximizar o ETBE e obter a menor fração possível dos demais produtos da reação. O processo de purificação foi efetuado por sucessivas destilações até a obtenção do ETBE com alto grau de pureza. O fluxograma do processo de purificação é apresentado no capítulo 5, seção 5.3.

#### 4.3.4 Composições das gasolinas bases

As composições das gasolinas bases foram analisadas por GC-FID, utilizando-se um cromatógrafo da Varian, modelo 39XL GC, equipado com uma coluna capilar de sílica fundida

(CP sil PONA CB), com fase ativa 100 % dimetilpolisiloxano, 100 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno.

As frações das gasolinas bases foram caracterizadas através do software DHA (*Detailed Hydrocarbon Analysis*), o qual identifica os componentes individuais da gasolina comparando seus índices de Kovats com uma biblioteca de componentes cujo comportamento de eluição foi caracterizado sob condições idênticas. As condições da análise foram: isoterma à 35 °C durante 15 min, rampa de aquecimento com taxa de 1 °C/min até 60 °C e até 180 °C com taxa de 2 °C/min. O tempo total de análise foi de 2 horas. As temperaturas do injetor e detector foram de 250 °C e 300 °C, respectivamente. A razão de “*split*” inicial foi de 1:200 passando à 1:20 após 5 minutos de análise. O volume de amostra injetado foi 0,5 µL.

As análises foram realizadas em triplicata e os resultados foram agrupados de acordo com o número de átomos de carbono por molécula (C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub>) e total de hidrocarbonetos por grupo (PIANO\_ parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftênicos e olefinas). Estes resultados foram comparados com os fornecidos pelo certificado de ensaio da REFAP, e são apresentados no capítulo 5, seção 5.4.1.

#### **4.3.5 Formulações das gasolinas bases (G1 e G2) com os compostos oxigenados (Etanol, ETBE e Azeótropo ETBE/Etanol)**

As formulações de G1 e G2 com os compostos oxigenados foram efetuadas com base nas suas porcentagens de oxigênio (% m/m), adotando-se como referência o limite máximo de 2,7 % (m/m), conforme estabelecido na norma européia EN 1601<sup>126</sup> para gasolinas eurosuper.

Primeiramente, determinou-se o teor mássico de oxigênio (% O m/m) para cada composto oxigenado, considerando-se suas respectivas massas molares médias, conforme apresentado na Tabela 10.

As porcentagens mássicas de oxigênio para cada composto foram calculadas através da razão da massa molar de oxigênio pela massa molar do respectivo composto oxigenado (ETBE etanol ou azeótropo), multiplicando-se por 100. A massa molar média do azeótropo foi calculada a partir do somatório das massas molares de ETBE e etanol no azeótropo, as quais foram obtidas multiplicando-se suas massas molares médias por suas frações molares no azeótropo.

A Tabela 10 apresenta os valores dos percentuais mássicos de oxigênio para os compostos ETBE, etanol e azeótropo (ETBE/EtOH), bem como as porcentagens máximas destes, nas formulações com as gasolinas bases, de acordo com a especificação para as gasolinas européias.

**Tabela 10.** Percentuais mássicos de oxigênio dos aditivos ETBE, Etanol e Azeótropo (ETBE/EtOH).

	<i>ETBE</i>	<i>Etanol</i>	<i>Azeótropo (ETBE/Etanol)</i>
Fórmula Geral	$C_6H_{14}O$	$C_2H_6O$	67% molar - 33% molar
<i>M</i> (mol)*	102	46	83,5
% O (m/m)	15,7	34,8	19,7
% (m/m) máx. do aditivo nas formulações com as gasolinas bases	17,2	7,8	13,7

\*M = massa molar média

O máximo teor mássico para cada aditivo utilizado nas formulações com as gasolinas bases, foi calculado através da razão do limite de oxigênio especificado para as gasolinas européias (2,7 % m/m) pela porcentagem de oxigênio em cada aditivo e multiplicando-se por 100. Com base nestes resultados as formulações foram realizadas com concentrações crescentes de cada aditivo até os limites apresentados na Tabela 10.

O teor volumétrico máximo para cada aditivo na formulação, calculado a partir das densidades das gasolinas bases e compostos oxigenados, foi praticamente igual ao seu teor mássico. Sendo assim, as duas gasolinas bases (G1 e G2) foram formuladas com etanol nas proporções volumétricas de 2, 4, 5 e 7 % (v/v), com ETBE nas proporções de 2, 5, 10, 15 e 17 % (v/v) e com o azeótropo (ETBE/EtOH) nas proporções de 2, 5, 8, 10 e 13 % (v/v), respectivamente.

A fim de evitar a perda de compostos leves, os quais podem alterar a composição das gasolinas bases, as formulações foram preparadas na temperatura de aproximadamente 8 °C, em garrafas de vidro âmbar de 1 litro, utilizando-se uma balança semi-analítica.

Para a caracterização das propriedades físico-químicas das gasolinas formuladas com os compostos oxigenados, foram preparados 3 litros de cada formulação (com ambas gasolinas), conforme os percentuais volumétricos de etanol, ETBE e azeótropo, acima citados. Estes, foram armazenados sob refrigeração, na temperatura de aproximadamente 5 °C até o momento das análises.

#### **4.3.6 Avaliação das características físico-químicas das gasolinas bases (G1 e G2) formuladas com os compostos oxigenados (Etanol, ETBE e Azeótropo ETBE/Etanol)**

A avaliação das gasolinas formuladas com os referidos compostos oxigenados foi efetuada conforme suas características de densidade, volatilidade e octanagem, utilizando-se equipamentos homologados pela “*American Society for Testing and Materials*” (ASTM) e o emprego de normas brasileiras (NBR).

Os ensaios de densidade e destilação, foram realizados no Laboratório de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis do Instituto de Química da UFRGS e os ensaios de pressão de vapor Reid (PVR) e octanagem (RON e MON), foram realizados no laboratório de Físico-Química da Companhia Petroquímica do Sul S.A. (Copesul). A metodologia para a caracterização das gasolinas será descrita conforme as seções seguintes.

##### **4.3.6.1 Densidades Relativas a 20/4 °C**

A determinação das densidades relativas (medidas a 20/4 °C) das amostras combustíveis e compostos oxigenados, foi efetuada em um densímetro automático – *Anton Paar*, modelo DMA 4500, segundo as normas técnicas ASTM D 4052<sup>7</sup> e NBR 14065<sup>127</sup>.

O método de análise tem como princípio a introdução de um pequeno volume de amostra em um tubo oscilante. A mudança de frequência da oscilação causada pela mudança de massa do tubo, em combinação com os dados de calibração, é usada para determinar a massa específica da amostra.

Os procedimentos utilizados para a execução dos ensaios, incluíram a checagem do equipamento e a medição da densidade da amostra.

A checagem do equipamento foi realizada com a temperatura de medição estabilizada em 20 °C, utilizando-se água destilada como fluido de calibração. Para a determinação da densidade, a amostra foi introduzida na célula de medição com o uso de uma seringa. É importante que não haja bolhas de ar no interior da célula, uma vez que estas interferem na leitura do valor da densidade. Após o instrumento alcançar o equilíbrio na temperatura de 20 °C e indicar uma leitura estável até o quarto algarismo significativo, registrou-se o resultado da densidade relativa a 20/4 °C da amostra.

Foram efetuadas duas leituras de cada amostra e expressou-se a média dos dois resultados consecutivos com diferença menor do que 0,0001.

### 3.3.6.2 Volatilidade

A volatilidade das gasolinas bases e suas formulações com os compostos oxigenados, foi verificada através dos ensaios de destilação e pressão de vapor Reid (PVR).

#### 3.3.6.2.1 Destilação

Para os testes de destilação, utilizou-se um destilador atmosférico automático – *Herzog*, modelo MP 627, cuja aparelhagem, material requerido e procedimentos para os ensaios são especificados conforme as normas padronizadas ASTM D 86 <sup>11</sup> (destilação atmosférica) e NBR 9619 <sup>128</sup>, as quais aplicam-se à vários tipos de amostras, como: solventes, diesel (leves e pesados), gasolinas e querosenes. De acordo com estas normas, as amostras são classificadas em grupos de destilação, conforme suas características físico-químicas. Considerando-se as características de pressão de vapor Reid, as gasolinas formuladas enquadraram-se no grupo 2. A Tabela 11 apresenta um resumo das características deste grupo, tais como: preparação da aparelhagem, amostragem e condições durante a realização do ensaio.

**Tabela 11.** Condições do ensaio de destilação, conforme o grupo 2.

<i>Características do grupo</i>	<i>Grupo 2</i>
Pressão de vapor a 37,8 °C, kPa	< 65,5
Destilação, PIE, °C	-
PFE, °C	≤ 250
<i>Preparação da Aparelhagem</i>	
Balão, mL	125
Termômetro de destilação ASTM	7C
Termômetro de destilação IP	5C
Temperatura do início do ensaio: Balão e termômetro, °C	13 a 18
Suporte do Balão	B
Diâmetro do orifício da placa, mm	38
Proveta graduada de 100 mL de amostra, °C	13 a 18
<i>Condições de Amostragem</i>	
Temperatura da amostra estocada, °C	< 10°C
<i>Condições durante o procedimento de ensaio</i>	
Temperatura do receptor, °C	13 a 18
Temperatura do condensador, °C	0 a 5
Tempo decorrido entre o início do aquecimento e o <i>PIE</i> *, min	5 a 10
Tempo decorrido entre o <i>PIE</i> e os 5% recuperados, seg	60 a 100
10% recuperados, min	-
Taxa média uniforme de condensação de 5% recuperados até 5mL de resíduo no balão, mL/min	4 a 5
Tempo decorrido entre os 5 mL residuais e o <i>PFE</i> ** , min	5 máx.

\*PIE = ponto inicial de ebulição;

\*\* PFE = ponto final de ebulição;

Fonte: norma ASTM D 86 <sup>11</sup>



A destilação ASTM é uma destilação simples, com um equipamento rigorosamente especificado no ASTM *Book of Standards*. O procedimento consiste em destilar 100 mL da amostra, sob condições específicas de acordo com a sua natureza, aquecê-la de modo que a primeira gota do destilado se forme entre 5 e 10 minutos, e a destilação proceda a uma taxa de 4 a 5 mL de destilado por minuto. As leituras de temperatura do evaporado, volume evaporado, bem como a correção das perdas evaporativas e pressão barométrica, são realizadas automaticamente.

Para atender as condições especificadas para o grupo 2, conforme a Tabela 11, a destilação foi ajustada de modo que a temperatura referente ao aquecimento para o ponto inicial de ebulição (PIE) “*Initial Temperature 1*” foi de 163 °C e a temperatura referente aos 5 % iniciais “*Initial Temperature 2*” foi de 416 °C. O tempo transcorrido entre o PIE e os 5 % recuperados “*Switch Time*” foi de 150 s. A taxa de destilação foi ajustada em 4,5 mL/h. As temperaturas selecionadas para a leitura do volume evaporado foram 70, 100 e 150 °C, respectivamente. Nestas condições, as destilações foram realizadas em duplicata, e os resultados foram reportados através de curvas de destilação, as quais são avaliadas no capítulo 5, referente aos resultados e discussões.

#### 4.3.6.2.2 Pressão de Vapor Reid (PVR)

Os ensaios de PVR foram conduzidos em um equipamento da “*Grabner Instruments – Vapor Pressure Tester MINI VAP VPS*”. Como método de referência utilizou-se a norma ASTM D 5191<sup>19</sup>. O método tem como princípio a introdução de um volume conhecido de amostra (resfriada e saturada com ar) em uma câmara de teste evacuada e termostaticamente controlada. Após a amostra entrar em equilíbrio térmico com a temperatura de teste (37,8 °C) a pressão do gás dissolvido na amostra, pressão absoluta (pressão da amostra sem ar) e a pressão total (pressão observada, igual a soma da pressão parcial da amostra com a pressão parcial do ar dissolvido), são medidas no instrumento. A DVPE (*Dry Vapour Pressure Equivalent*) é o valor calculado por uma equação de correlação a partir da pressão total e é equivalente à pressão de vapor Reid obtida pelo método ASTM D 4953<sup>129</sup>, procedimento A ou pelo método ASTM D 323<sup>17</sup>.

A extrema sensibilidade da medida da pressão de vapor, devido a perdas por evaporação e conseqüentes alterações na composição das amostras, requer o máximo de precauções e cuidados com a manipulação destas. Devido a estes fatores, antes de introduzir a amostra no sistema, tomou-se o cuidado de resfriá-la até a temperatura de 0 °C a 1 °C, conforme recomendam as referidas normas. Os procedimentos utilizados para a execução dos ensaios, realizados em

duplicata, incluíram a checagem do equipamento, secagem da célula de medição e a determinação da pressão de vapor da amostra.

A checagem do equipamento, foi realizada determinando-se a DVPE (em triplicata) de um produto puro, tal como ciclopentano (99,9 % v/v *Merck*<sup>®</sup>), cuja pressão de vapor é tabelada em 68,3 kPa. Conforme a ASTM D 5191, a diferença entre o valor lido e o valor tabelado não deve ser superior a 3,1 kPa. A secagem da célula foi realizada através da lavagem com álcool isopropílico.

A amostra, contida em frasco de vidro âmbar de 1 L, fechada com batoque e tampa e preenchida com cerca de 70 a 80 % do seu volume, foi resfriada em banho com água e gelo até a temperatura de 0-1 °C. A verificação da temperatura da amostra, bem como do seu percentual em volume, foram efetuadas de forma indireta, utilizando-se um padrão de nafta (com composição similar à da amostra) sob as mesmas condições da amostra. Para a determinação da DVPE, é importante que a amostra esteja saturada com ar. Este procedimento foi realizado abrindo e fechando momentaneamente, o frasco que contém a amostra e agitando-o vigorosamente. Esta operação foi efetuada no mínimo duas vezes estabelecendo-se um tempo mínimo de 2 minutos para repouso. A amostra foi introduzida na câmara de teste através de um tubo de sucção.

Foram efetuadas duas leituras de cada amostra, mantendo-se a garrafa no gelo durante a análise. Caso a diferença entre os dois resultados encontrados fosse maior do que 0,3 kPa, continuou-se analisando até que a diferença entre duas leituras consecutivas fosse menor do que 0,3 kPa. Os cálculos da DVPE foram realizados automaticamente pelo próprio programa do equipamento. Ao final, expressou-se a média de dois resultados consecutivos com diferença menor do que 0,3 kPa.

#### **4.3.6.3 Octanagem (RON e MON)**

As medidas de octanagem das gasolinas bases e formulações, foram obtidas utilizando-se dois métodos padrões: Método Pesquisa (RON-*Research Octane Number*) e Método Motor (MON-*Motor Octane Number*), conforme as normas ASTM 2699<sup>21</sup> e ASTM 2700<sup>22</sup>. Cada método utiliza condições experimentais específicas, uma vez que a técnica utilizada para estabelecer a taxa de compressão é precisamente a mesma para ambos os métodos. As condições para a determinação do RON e MON são descritas na Tabela 12. A maior diferença entre os métodos está na velocidade do motor, ponto de ignição, temperatura de entrada do ar e pré-aquecimento da mistura.

**Tabela 12.** Condições dos testes para as medidas de RON e MON.

<i>Parâmetros de Operação</i>	<i>Método RON</i>	<i>Método MON</i>
Velocidade do motor (rpm)	600 ± 6	900 ± 9
Ponto de ignição (°CA)	13	Variável Segundo a taxa de compressão (14 a 26)
Temperatura entrada do ar (°C)	28,3 a 1 bar	38,0 ± 2,8
Pré-aquecimento da mistura (°C)	Não é aquecida	149 ± 1,1
Temperatura do líquido refrigerante (°C)		100,0 ± 1,5
Temperatura do óleo (°C)		57,0 ± 8,5
Pressão do óleo (mPA)		0,17 a 0,20
Viscosidade do óleo		SAE 30
Humidade (g água/kg de ar)		3,6 a 7,1
Diâmetro do Venturi (mm)		14,3
Razão equivalente da mistura**	Ajustado para obter a máx. intensidade de batida	

\*Variável como uma função da pressão atmosférica

\*\*A razão de equivalência da mistura é usualmente entre 0,7 e 1,7.

Fonte: ASTM 2699 <sup>21</sup> e ASTM 2700 <sup>22</sup>

Basicamente os dois métodos consistem em variar a taxa de compressão para obter uma intensidade na frequência de auto-ignição para a amostra teste. Esta intensidade de frequência é então comparada com a intensidade de dois padrões de referência primários (PRF's), cujos valores de octanagem situam-se acima e abaixo do número de octanagem da amostra.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados e discussões do processo de produção, purificação e avaliação do ETBE (na forma purificada e azeotrópica), como composto antidetonante em duas gasolinas automotivas. O efeito da aditivção foi verificado nas propriedades físico-químicas (densidade, volatilidade e octanagem) de duas gasolinas bases, com diferentes composições químicas, formuladas com diversas concentrações dos compostos oxigenados: ETBE, etanol e azeótropo (ETBE/EtOH).

### 5.1 SISTEMA REACIONAL

A produção do etil *terc*-butil éter (ETBE) na forma purificada e azeotrópica (ETBE/EtOH), foi executada de modo a desenvolver um sistema de reação em escala semi-piloto para o levantamento dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos da reação, além de obter o produto da reação em quantidades que permitam a sua utilização na formulação de combustíveis. Com base nisso, foram desenvolvidos dois protótipos para o sistema reacional.

O primeiro protótipo foi desenvolvido com um sistema de reação em fluxo e operação descontínua, no qual o reator foi alimentado em batelada, com volumes fixos de 1,15 L. Neste protótipo, o controle da pressão foi efetuado em fase gasosa e o controle do fluxo dos reagentes para o sistema reacional foi efetuado através da injeção de gás, com controle de fluxo mássico no vaso de alimentação da carga. Desta forma, o fluxo de líquido que alimenta o reator é controlado de forma indireta, através do seu deslocamento pelo volume de gás injetado no sistema. A análise do produto da reação foi efetuada a partir de sua amostragem no fundo da coluna fracionadora. Baseado na avaliação dos resultados obtidos com o protótipo 1, procurou-se otimizar o processo de produção do ETBE, a fim de obtê-lo com uma composição fixa (mais próxima possível do azeótropo) e em regime estacionário (processo contínuo). Com este intuito, desenvolveu-se o segundo protótipo de reação.

Basicamente, as modificações efetuadas no protótipo 1 foram: o sistema de reação em fluxo com operação descontínua passou a ser contínua, operando por um período de tempo suficientemente grande para que os produtos na saída do reator se encontrassem no estado estacionário, ou seja, para que a composição dos produtos não variasse com o tempo; a amostragem dos produtos da reação, passou a ser efetuada na saída do reator e após a coluna fracionadora; o controle da pressão do sistema de reação passou a ser efetuado em fase líquida e;

o controle do fluxo dos reagentes para o sistema reacional passou a ser efetuado através de dois controladores eletrônicos de vazão de líquido.

Os resultados dos parâmetros avaliados em ambos os protótipos, são apresentados nas seções seguintes.

### 5.1.1 Protótipo 1

Com o objetivo de encontrar as melhores condições de reação para a obtenção de um produto com a composição mais próxima da mistura azeotrópica ETBE/EtOH, avaliaram-se diferentes composições molares da carga (1,02; 1,26 e 1,36), velocidades espaciais do reator ( $1,2 \text{ h}^{-1}$  e  $3,7 \text{ h}^{-1}$ ) e temperaturas de reação ( $68 \text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $99 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). O efeito na variação destes parâmetros foi verificado através da conversão de isobuteno na reação.

#### 5.1.1.1 Avaliação dos parâmetros da reação

Os resultados experimentais dos parâmetros da reação, considerando as distintas relações molares EtOH/i-C<sub>4</sub>, velocidades espaciais, temperaturas médias de reação e conversões de isobuteno (obtidas a partir da análise cromatográfica do efluente recolhido no fundo da coluna), são apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13.** Parâmetros da reação para obtenção do ETBE – Protótipo 1.

<i>RM EtOH/i-C<sub>4</sub></i>	<i>VE (h<sup>-1</sup>)</i>	<i>Tm (°C)</i>	<i>Conversão de isobuteno (ξ)</i>
1,02	1,2	69,0 ± 0,8	0,78 ± 0,01
1,26	1,2	93,0 ± 0,7	0,69 ± 0,02
1,26	3,7	99,0 ± 0,1	0,69 ± 0,01
1,36	1,2	68,0 ± 1,8	0,82 ± 0,02

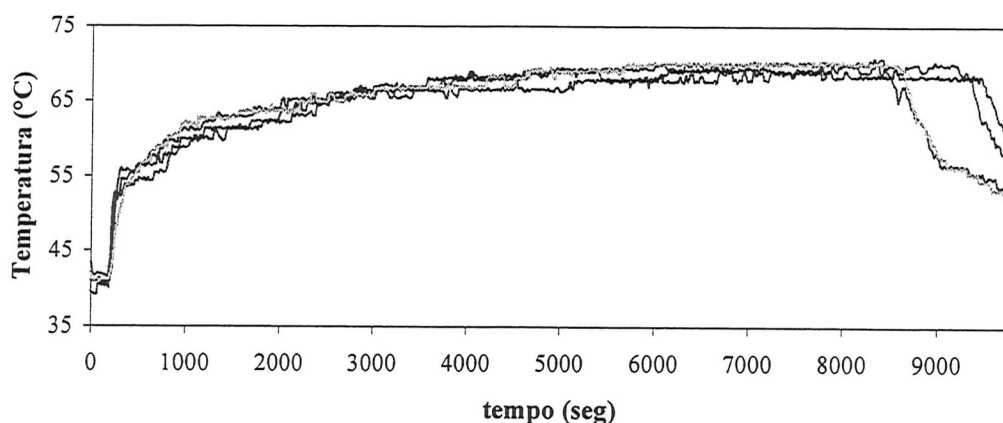
Onde: (RM) indica a relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> da carga; (VE) indica a velocidade espacial do reator, calculada a partir da indicação do controlador de fluxo de gás; (Tm) indica a temperatura média da reação no estado estacionário. As médias e os desvios padrões são os resultados de quatro repetições consecutivas.

Os resultados da Tabela 13 indicam que para a mesma velocidade espacial do reator ( $1,2 \text{ h}^{-1}$ ) e temperatura média da reação (aproximadamente  $69 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ), o aumento da relação molar da carga (1,02 e 1,36) aumenta a conversão de isobuteno. Os resultados também indicam que o aumento da temperatura média da reação ( $68$  e  $99 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) diminui a conversão de isobuteno, sendo este efeito previsível devido a exotermicidade e reversibilidade da reação. Para a relação molar de 1,26 e velocidades espaciais de  $1,2 \text{ h}^{-1}$  e  $3,7 \text{ h}^{-1}$ , observa-se que os valores da conversão de isobuteno

são praticamente os mesmos, o que mostra que a velocidade espacial não interfere na medida da conversão.

Com o intuito de verificar a variação da temperatura na saída do reator, bem como, o tempo para que o sistema atinja as condições de regime estacionário, foram obtidos os perfis de temperatura (na saída do reator) em função do tempo de reação, em um estado transiente, para um volume de carga de 1,15 L. Tais perfis foram obtidos a partir do registro do sinal do termopar (situado na parte superior do reator - saída dos produtos), através de um sistema de aquisição de dados, via computador. Estes, são apresentados nas Figuras 11, 12 e 13. As condições de reação estão apresentadas na Tabela 13.

A Figura 11, apresenta quatro perfis de temperatura na saída do reator em função do tempo de reação para a relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> de 1,02, velocidade espacial 1,2 h<sup>-1</sup> e temperatura externa do reator de 40 °C.



**Figura 11.** Perfis de temperatura na saída do reator em função do tempo de reação para a relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> de 1,02, velocidade espacial 1,2 h<sup>-1</sup> e temperatura externa do reator de 40 °C.

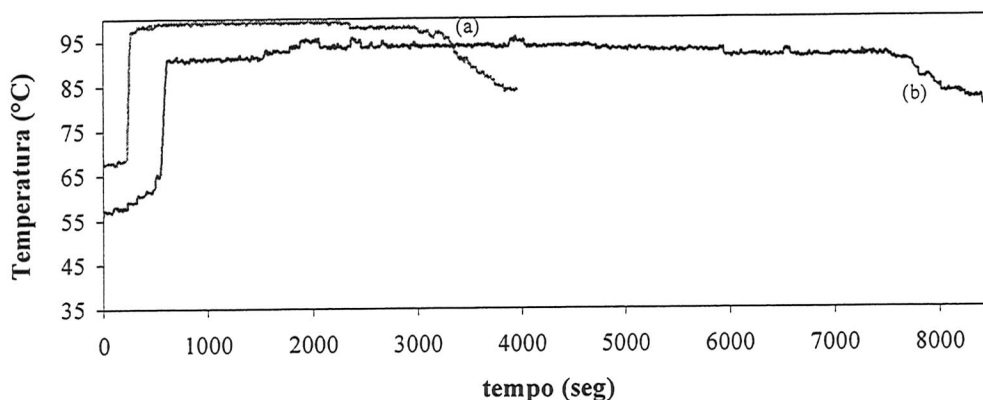
De acordo com o observado na Figura 11, é importante salientar que o perfil de temperatura na saída do reator, nestas condições de operação, apresenta um comportamento crescente com o tempo, mostrando que a reação demora à atingir o regime estacionário. Observa-se também, que os quatro perfis apresentados, com tempos de reação variando entre 8500 seg e 9500 seg, apresentam uma pequena variação na velocidade espacial, ou seja, considerando o volume do vaso de carga de 1,15 L e o tempo médio de reação de 9000 segundos, a velocidade espacial, calculada como:

$$VE = \frac{\text{fluxo de líquido que passa no reator (cm}^3 \cdot \text{h}^{-1})}{\text{Volume do reator (cm}^3) \cdot 9000 \text{ (seg)} \cdot 1 \text{ (h)}}$$

$$VE = \frac{1150 \text{ (cm}^3) \cdot 3600 \text{ (seg)}}{340 \text{ (cm}^3) \cdot 9000 \text{ (seg)} \cdot 1 \text{ (h)}} = 1,3 \text{ h}^{-1} (\pm 0,1) \quad (56)$$

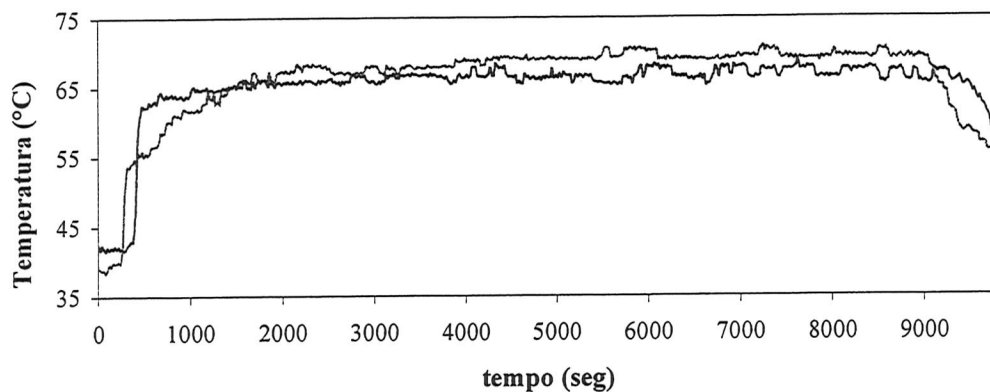
é coerente com o valor ( $1,2 \text{ h}^{-1}$ ) calculado a partir da vazão obtida através da equação de calibração do controlador de fluxo de gás (Figura 6).

Os perfis de temperatura na saída do reator em função do tempo de reação para a temperatura externa do reator de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> de 1,26 e diferentes velocidades espaciais, são apresentados na Figura 12. De acordo com estes perfis, observa-se que a temperatura dos produtos da reação atinge um valor máximo em um curto intervalo de tempo, mantendo-se estável durante toda a reação. Este fato indica que a reação no leito catalítico atinge a condição de regime estacionário. Através da Tabela 13, observa-se que as conversões para as duas velocidades espaciais ensaiadas são similares, indicando que estas não exercem influência na conversão.



**Figura 12.** Perfis de temperatura na saída do reator em função do tempo de reação para a relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> de 1,26, temperatura externa do reator de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e velocidades espaciais  $1,2 \text{ h}^{-1}$  (a) e  $3,7 \text{ h}^{-1}$  (b), calculadas através da equação de calibração do controlador de fluxo de gás.

Os perfis de temperatura na saída do reator em função do tempo de reação para a temperatura externa do reator de  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> de 1,36 e velocidade espacial  $1,2 \text{ h}^{-1}$ , são apresentados na Figura 13.



**Figura 13.** Perfis de temperatura na saída do reator em função do tempo de reação para a relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> de 1,36, velocidade espacial 1,2 h<sup>-1</sup> e temperatura externa do reator de 40 °C.

Nestas condições, observa-se que o perfil da temperatura na saída do reator atinge o valor máximo em um curto intervalo de tempo, de forma análoga aos ensaios conduzidos com temperatura externa de 80 °C e velocidade espacial 1,2 h<sup>-1</sup>. Comparando-se estes resultados com os obtidos a partir da relação molar de 1,02 e mesma velocidade espacial (Figura 11), a diferença marcante nos perfis de temperatura se dá em relação à razão molar da carga, isto é, quanto maior a relação EtOH/i-C<sub>4</sub> mais rápido o sistema atinge a condição estacionária e maior é a conversão de isobuteno. De acordo com os dados da literatura, assumindo o mecanismo cinético Eley-Riedel (o qual prediz que o isobuteno da solução reage com o etanol adsorvido sobre a resina), o excesso de etanol diminui a velocidade da reação, pois reduz a velocidade de difusão do isobuteno no catalisador. Portanto, para uma mesma temperatura de reação o aumento da relação molar da alimentação do sistema diminui a velocidade da reação no sentido direto.

O princípio de Le Chatelier prevê que o equilíbrio do sistema reacional tenderá a se deslocar no sentido endotérmico se a temperatura for elevada, desta forma, como a síntese do ETBE é uma reação exotérmica, o aumento da temperatura da reação, desloca o equilíbrio no sentido dos reagentes, diminuindo a conversão do ETBE. Este efeito pode ser observado na Tabela 13, comparando-se as conversões no equilíbrio para as temperaturas (T<sub>r</sub>) de 40 °C e 80 °C.

Para se obter maior conversão de isobuteno, deve-se manter a menor temperatura de carga permitida para favorecer a formação de ETBE e minimizar a formação de subprodutos. A temperatura da carga e o perfil na saída do reator devem ser determinadas levando-se em conta a maximização da conversão do isobuteno a ETBE. Esta conversão é acompanhada pelo avanço da



reação. O perfil de temperatura ideal ao longo do leito catalítico é aquele que permite a sua plena utilização garantindo que a reação tenha atingido o estado de equilíbrio. Desta forma, é necessário que a temperatura na saída do leito atinja o valor máximo, garantindo, assim, a máxima conversão possível do isobuteno a ETBE.

### 5.1.2 Protótipo 2

Com base nos resultados do protótipo 1, procurou-se otimizar o processo de produção do ETBE, de modo a obtê-lo nas condições de equilíbrio (máxima conversão e máxima temperatura na saída do leito catalítico) e com a composição azeotrópica (ETBE/EtOH). Diferentemente do protótipo 1, no protótipo 2, os cálculos de conversão foram realizados a partir da análise do efluente recolhido na saída do reator.

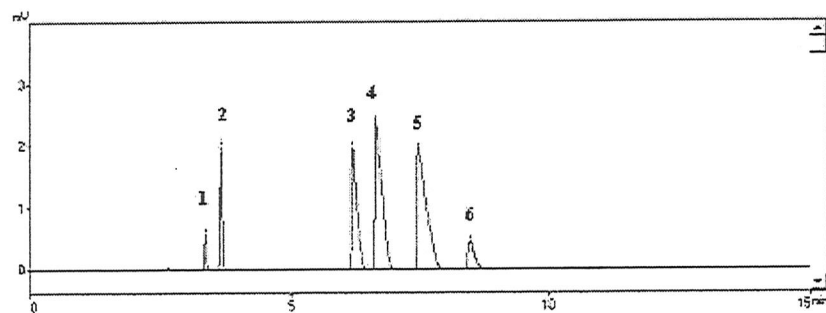
Neste protótipo, as condições da reação foram avaliadas em função da variação da relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> da carga (1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4 e 1,5) e variação das temperaturas da reação, sendo estas obtidas a partir de diferentes temperaturas externas do reator (40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 e 80 °C). Os parâmetros utilizados para esta avaliação foram: a conversão de isobuteno em função das temperaturas de reação; relações  $K_x$  e  $K_y$ ; entalpia da reação e subprodutos da reação.

#### 5.1.2.1 Avaliação da conversão de isobuteno

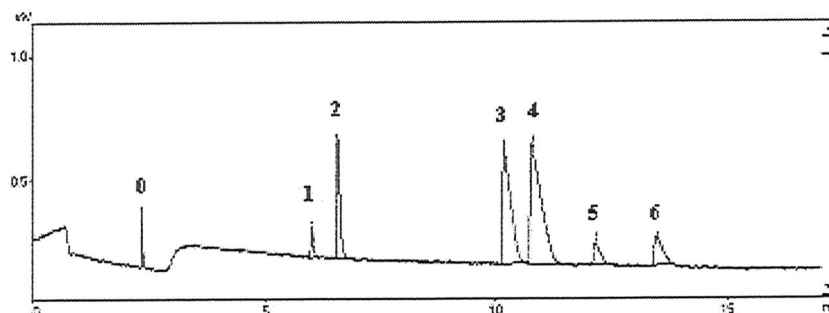
A conversão no equilíbrio ou conversão máxima alcançável em uma reação reversível é função das condições de operação: pressão, temperatura e composição da alimentação. Sabendo-se que a reação de síntese do ETBE ocorre em fase líquida, a pressão do sistema não exerce influência sobre a conversão. No entanto, o conhecimento da temperatura e da relação molar da carga permite eleger as condições de operação em que a conversão de equilíbrio seja a mais elevada possível. No processo de síntese do ETBE, segundo o protótipo 2, a conversão de isobuteno foi calculada através da análise do efluente recolhido na saída do reator (fase líquida e fase vapor). Conforme descrito no capítulo 4, seção 4.3.1.3.5, a conversão de isobuteno pôde ser determinado através de cinco métodos distintos, sendo que as conversões calculadas a partir do balanço de massa do isobuteno na reação, resultaram do método com menor margem de erros. Os resultados da avaliação dos referidos métodos, são apresentados a seguir.

a) *Balanço de massa do isobuteno na reação*

Para melhor compreensão da conversão de isobuteno, obtida segundo este método, a Figura 14 ilustra dois cromatogramas resultantes da carga de hidrocarbonetos C<sub>4</sub> e do produto da reação (fase vapor – recolhido na saída do reator).



(a)



(b)

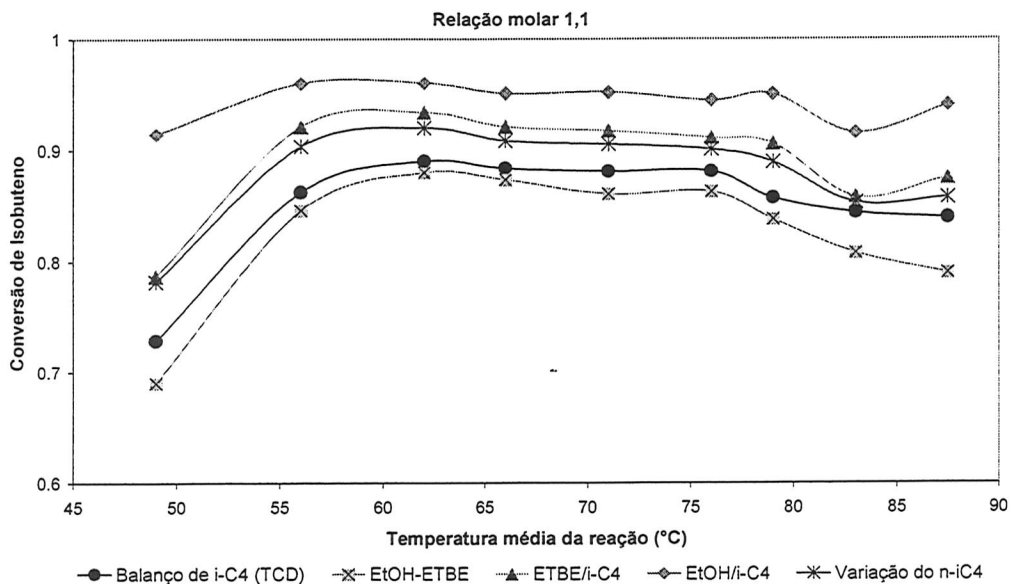
**Figura 14.** Perfis cromatográficos obtidos por GC-TCD, nos quais as letras *a* e *b* correspondem: (a) cromatograma da carga de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>; (b) cromatograma dos produtos da reação, obtidos nas seguintes condições: RM 1,3, temperatura externa do reator 55 °C, temperatura da reação 65°C e conversão de isobuteno 0,917. Os números de 1 a 6 correspondem aos sinais cromatográficos dos hidrocarbonetos, na seguinte ordem: (1) isobutano, (2) n-butano, (3) 2-trans-buteno, (4) buteno-1, (5) isobuteno e (6) 2-cis-buteno. O número zero (0), corresponde ao sinal cromatográfico do ar atmosférico.

Comparando-se os cromatogramas (*a*) e (*b*) da Figura 14, observa-se o consumo de isobuteno na reação através do decréscimo do seu respectivo sinal cromatográfico (Figura 14 b). Para os cálculos, a conversão de isobuteno foi determinada a partir da normalização do i-C<sub>4</sub> da carga e a normalização do i-C<sub>4</sub> dos produtos da reação. Tal procedimento foi realizado, tomando-se como base as áreas cromatográficas dos sinais dos isômeros saturados (isobutano e n-butano), uma vez que estes apresentam boa resolução e não participam da reação.

b) Conversão de isobuteno calculada através das relações molares  $EtOH/ETBE$ ;  $ETBE/i-C_4$ ;  $EtOH/i-C_4$  e através da variação do número de moles de  $i-C_4$  na entrada e saída do sistema reacional

Segundo estes métodos, a conversão de isobuteno é calculada a partir do balanço estequimétrico da reação (12). As relações de cálculo, para ambos os métodos (expressas no capítulo 4) consideram os números de moles dos componentes  $ETBE$ ,  $EtOH$  e  $C_4$  nas fases líquida e vapor. A maior dificuldade encontrada nestes procedimentos de cálculos é a determinação precisa das variáveis que compõem a fase vapor, como: pressão, temperatura e número de moles do vapor. Considerando-se o vapor expandido como um gás ideal, o seu número de moles foi calculado pela equação de estado dos gases ideais. No entanto, por GC-FID, sabe-se que o vapor expandido é constituído da mistura de  $ETBE$ ,  $EtOH$  e, em maior proporção, os hidrocarbonetos  $C_4$ , resultando em desvios em relação à idealidade.

A Figura 15 apresenta os perfis das conversões de isobuteno em função das temperaturas médias da reação, considerando as cinco relações de cálculo discriminadas no capítulo referente aos materiais e métodos, seção 4.3.1.3.5, para a relação molar da carga de 1,1 e temperaturas externas do reator de 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 e 80 °C, respectivamente.



**Figura 15.** Perfis das conversões de isobuteno em função das temperaturas da reação, considerando os cálculos de conversão a partir dos seguintes métodos: balanço de massa do isobuteno na reação, relações molares  $EtOH/ETBE$ ;  $ETBE/i-C_4$ ;  $EtOH/i-C_4$  e a variação do número de moles de  $i-C_4$  na entrada e saída do sistema reacional, para a relação molar da carga de 1,1 e temperaturas externas do reator de 40 a 80 °C.

Através do gráfico apresentado na Figura 15, observa-se que todos os perfis de conversão seguem a mesma tendência, mostrando que a partir dos 60 °C o aumento na temperatura causa uma redução na conversão. Também observa-se uma dispersão média de aproximadamente 9 % nos valores de conversão entre os cinco métodos apresentados. A escolha da determinação da conversão de isobuteno a partir do seu balanço de massa na reação, ocorreu devido à simplicidade do cálculo e da menor suscetibilidade a erros, uma vez que a análise é efetuada em fase gasosa, sem a influência dos demais produtos da reação. Os outros métodos de conversão, aumentam os graus de liberdade em relação às variáveis que caracterizam as fases líquida e vapor (densidade, volume, pressão, temperatura e números de moles). Estas variáveis, utilizadas nos cálculos, foram estimadas considerando o vapor como um gás ideal, no entanto, devido aos desvios da idealidade, a propagação do erro se reflete na dispersão do valor real do avanço da reação no processo.

#### 5.1.2.2 Balanço mássico da reação

O balanço mássico do sistema reacional, foi calculado a partir das massas dos fluidos (g/h) da entrada e saída do sistema reacional.

*A massa total de fluido que entra no sistema reacional* (alimentação do sistema), é constituída das massas (g/h) de etanol e hidrocarbonetos  $C_4$ , as quais foram determinadas a partir das massas correspondentes aos fluxos ajustados nos controladores digitais.

*A massa total de fluido na saída do sistema reacional* (produtos da reação) é constituída das massas das fases líquida e vapor. A massa da fase líquida foi determinada a partir do seu volume e densidade relativa à 20/4 °C. O volume da fase líquida (mL/h), por sua vez, foi obtido através de uma bureta de 200 mL, medindo-se sua capacidade para um tempo fixo de 1 hora (para os cálculos, a medida do volume recolhido na bureta em 1 h, foi o resultado da média de quatro repetições consecutivas). A massa da fase vapor foi estimada através do produto do número de moles do vapor, pela massa molar média do vapor, supondo que este seja constituído somente pelos hidrocarbonetos  $C_4$ .

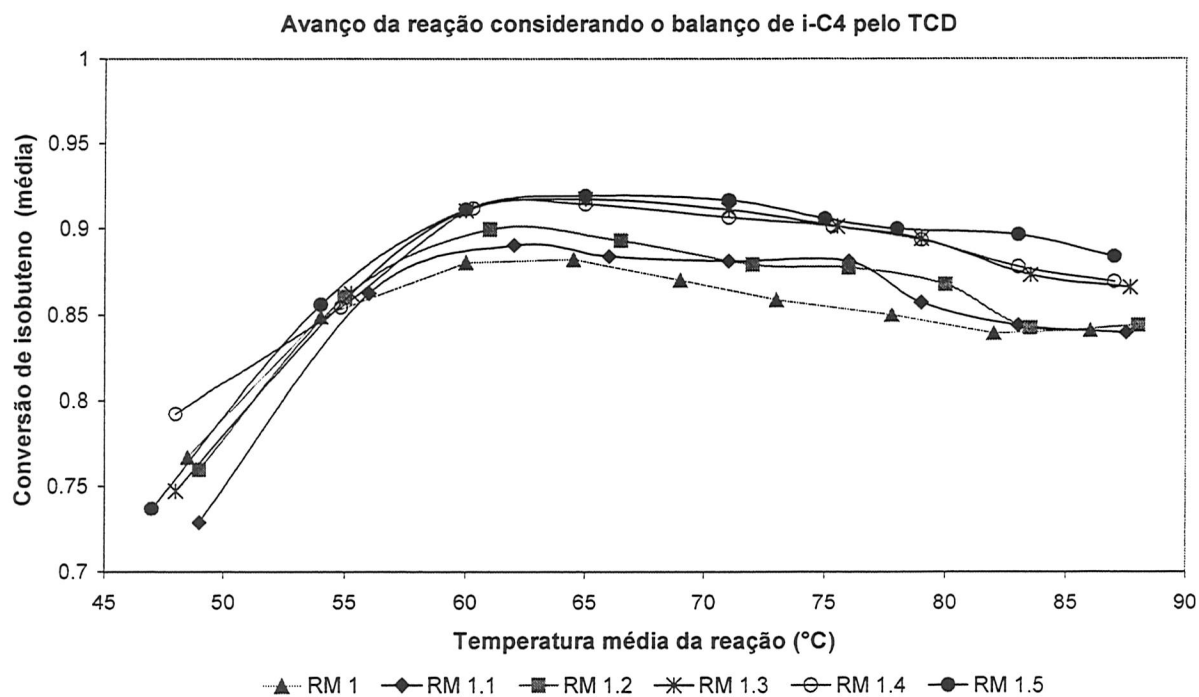
Não havendo perdas, nem acúmulo de massa no sistema reacional, o fluxo mássico (g/h) na entrada deve ser igual ao fluxo mássico (g/h) na saída. No entanto, o valor mássico na entrada do sistema reacional, foi superior ao valor obtido na saída do mesmo, com uma percentagem de

erro de aproximadamente 4,2 %. Os desvios das medidas são justificáveis em função de considerar o sistema ideal e unicamente os hidrocarbonetos C<sub>4</sub> como constituintes da fase vapor.

### 5.1.2.3 Avaliação dos parâmetros da Reação – Protótipo 2

Os resultados experimentais dos parâmetros das reações, considerando as distintas relações molares EtOH/i-C<sub>4</sub> da carga, temperaturas médias de reação, conversões no estado estacionário e relações  $K_x$ ,  $K_y$  e  $K_a$ , são apresentados na Tabela 14.

Para uma melhor compreensão dos resultados da Tabela 14, a Figura 16 apresenta graficamente os perfis dos avanços da reação, calculados pelo balanço de i-C<sub>4</sub> no TCD em função das temperaturas médias da reação, considerando as distintas relações molares EtOH/i-C<sub>4</sub> da carga. Nesta figura, vale ressaltar que para cada temperatura de reação avaliada (correspondente a relação molar da carga) a análise do produto da reação foi realizada em triplicata. Caso houvesse um desvio significativo, uma quarta análise era efetuada. Desta forma, as conversões obtidas, são os resultados da média de três ensaios consecutivos para cada condição de reação avaliada. A partir destes resultados é possível avaliar o efeito da temperatura da reação, bem como o efeito da relação molar nas condições de saída do reator.



**Figura 16.** Conversões de isobuteno em função das temperaturas médias da reação, considerando as distintas relações molares EtOH/i-C<sub>4</sub> (1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4 e 1,5) e velocidade espacial de 0,52 h<sup>-1</sup>. 83

Tabela 14. Parâmetros da reação para obtenção do ETBE – Protótipo 2

RM 1,0				RM 1,1				RM 1,2						
T <sub>mr</sub>	ξ	K <sub>x</sub>	K <sub>y</sub>	K <sub>a</sub>	T <sub>mr</sub>	ξ	K <sub>x</sub>	K <sub>y</sub>	K <sub>a</sub>	T <sub>mr</sub>	ξ	K <sub>x</sub>	K <sub>y</sub>	K <sub>a</sub>
48,5	0,767	42,45	0,197	8,36	49	0,728	22,78	0,233	5,31	49	0,759	23,08	0,251	5,79
54	0,849	109,00	0,182	19,84	56	0,862	79,55	0,206	16,39	55	0,860	56,49	0,233	13,16
60	0,880	177,67	0,179	31,80	62	0,890	115,59	0,206	23,81	61	0,900	91,70	0,229	21,00
64,5	0,882	183,74	0,183	33,62	66	0,884	105,26	0,210	22,10	66,5	0,893	83,79	0,235	19,69
69	0,870	149,73	0,189	28,30	71	0,881	101,44	0,215	21,81	72	0,879	70,27	0,242	17,00
73	0,859	125,92	0,195	24,55	76	0,881	101,44	0,219	22,22	76	0,877	68,91	0,245	16,88
77,8	0,850	110,94	0,200	22,19	79	0,857	74,81	0,226	16,91	80	0,868	61,36	0,250	15,34
82	0,839	95,80	0,206	19,73	83	0,844	64,26	0,232	14,91	83,5	0,843	46,98	0,258	12,12
86	0,841	97,99	0,209	20,48	87,5	0,840	61,21	0,237	14,51	88	0,844	47,70	0,261	12,45

RM 1,3				RM 1,4				RM 1,5						
T <sub>mr</sub>	ξ	K <sub>x</sub>	K <sub>y</sub>	K <sub>a</sub>	T <sub>mr</sub>	ξ	K <sub>x</sub>	K <sub>y</sub>	K <sub>a</sub>	T <sub>mr</sub>	ξ	K <sub>x</sub>	K <sub>y</sub>	K <sub>a</sub>
48	0,747	17,80	0,277	4,93	48	0,792	21,24	0,291	6,18	47	0,737	12,98	0,302	3,92
55,3	0,862	45,99	0,258	11,87	54,8	0,854	35,73	0,283	10,11	54	0,856	31,57	0,305	9,63
60	0,910	82,40	0,251	20,68	60,3	0,912	68,89	0,278	19,15	60	0,911	58,50	0,298	17,43
65	0,917	91,21	0,254	23,17	65	0,914	71,61	0,278	19,91	65	0,919	65,68	0,300	19,70
71	0,911	83,21	0,259	21,55	71	0,906	64,17	0,284	18,22	71	0,916	63,20	0,305	19,28
75,5	0,901	72,73	0,264	19,20	75,3	0,901	60,14	0,288	17,32	75	0,906	54,54	0,309	16,85
79	0,894	66,36	0,268	17,79	79	0,894	54,50	0,292	15,91	78	0,900	50,63	0,313	15,85
83,5	0,873	51,76	0,276	14,29	83	0,878	45,45	0,298	13,54	83	0,896	48,50	0,317	15,37
87,7	0,866	47,76	0,280	13,37	87	0,869	41,45	0,302	12,52	87	0,884	41,90	0,322	13,49

(RM) indica a relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> da carga; (T<sub>mr</sub>) indica a temperatura média da reação, em °C; (ξ) indica o avanço da reação, calculado a partir das normalizações do i-C<sub>4</sub> dos reagentes e dos produtos da reação; K<sub>x</sub> indica a relação das frações molares dos componentes ETBE, EtOH e IB na saída do reator, K<sub>y</sub> indica a relação dos coeficientes de atividade dos componentes ETBE, EtOH e IB na saída do reator e K<sub>a</sub> indica o produto K<sub>x</sub>.K<sub>y</sub> da reação.

De acordo com a Figura 16, observa-se que a reação atinge as máximas conversões nas temperaturas superiores a 60 °C. Por ser uma reação reversível e exotérmica, o aumento da temperatura da reação exerce um efeito negativo no deslocamento do equilíbrio químico, conseqüentemente, quanto maior a temperatura, menor será a conversão de isobuteno no equilíbrio. Este fato pode ser observado na Tabela 14 e Figura 16, nos quais o aumento das temperaturas das reações (acima de 65 °C), diminui a conversão de isobuteno. De uma forma geral, o aumento da temperatura da reação também favorece a formação dos produtos secundários da reação, particularmente dos compostos com maiores pontos de ebulição, como os dímeros e trímeros do isobuteno.

Além da variação das temperaturas de reação, a variação nas concentrações da carga que alimenta o sistema reacional, também exerce efeito nas condições da saída do reator e na conversão de isobuteno da reação. De acordo com a Tabela 14 e Figura 16, para as relações molares de 1,0 a 1,2 e temperaturas de 48 °C a 88 °C, as conversões de isobuteno são muito semelhantes, considerando a mesma temperatura de reação. Comparando-se as relações molares de 1,3 a 1,5 com a relação estequiométrica, observa-se um pequeno aumento das conversões de isobuteno com o aumento das relações molares do sistema de alimentação. Portanto, de uma forma geral, o aumento da relação molar da carga, aumenta a conversão de isobuteno. Estes resultados são compatíveis com os valores encontrados no protótipo 1 e com os dados da literatura, obtidos por Françoisse e Thyron <sup>96</sup>.

#### 5.1.2.4 Avaliação das relações $K_x$ e $K_y$ da reação – Protótipo 2

Como descrito no capítulo 4, as relações  $K_x$ ,  $K_y$  e  $K_a$ , foram calculadas com base nas frações molares e coeficientes de atividade dos componentes da reação na saída do reator, para diferentes temperaturas e relações molares da carga de alimentação. Os coeficientes de atividade,  $\gamma$ , dos componentes da reação foram calculados pelo método UNIFAC.

Sabendo-se que os coeficientes de atividade de todos os hidrocarbonetos inertes (isômeros do isobuteno - presentes no corte C<sub>4</sub>) são muito similares e próximos da unidade (Colombo *et al.*<sup>130</sup>), escolheu-se o buteno-1 como o composto representante dos C<sub>4</sub> inertes, por ser o componente inerte em maior concentração na carga de isômeros C<sub>4</sub>. Nos cálculos da determinação dos coeficientes de atividade, conforme o método UNIFAC, foi considerado o sistema quaternário: etanol, isobuteno, ETBE e buteno-1 (como o representante dos compostos

inertes). As condições do sistema para a predição dos coeficientes de atividade UNIFAC, foram variadas em função das temperaturas das reações e composições molares dos componentes na saída do reator. Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de 321 K (48 °C) a 361 K (88 °C), com relações molares EtOH/i-C<sub>4</sub> de 1,0 a 1,5. Nestas condições, os coeficientes de atividade para o etanol variaram entre 3 e 5 unidades. Os demais compostos (ETBE, isobuteno e buteno-1) apresentaram coeficientes de atividade próximos da unidade. A diferença entre os valores obtidos para o etanol e demais componentes, se dá devido a alta polaridade da molécula do etanol. Os resultados obtidos para os coeficientes de atividade, foram muito próximos dos valores encontrados por Izquierdo, *et al.*<sup>45</sup>, utilizando o corte de olefinas C<sub>4</sub>. Os valores de  $K_\gamma$  foram calculados pela equação (57). O produto das relações  $K_x$  e  $K_\gamma$ , representado por  $K_a$ , foi calculado conforme a equação (47). As condições experimentais e os resultados obtidos, são apresentados na Tabela 14.

$$K_\gamma = \frac{\gamma_{ETBE}}{\gamma_{EtOH} \cdot \gamma_{i-C_4}} \quad (57)$$

Os resultados da Tabela 14 indicam um aumento progressivo de  $K_a$  até a temperatura de aproximadamente 65 °C. No entanto, como podemos observar na Figura 16, a reação atinge o máximo de conversão nas temperaturas superiores a 60 °C. Conforme a respectiva figura, para temperaturas inferiores a 65 °C, embora a composição do sistema seja constante, o tempo de residência da mistura dos reagentes no reator é insuficiente para que o sistema atinja o equilíbrio químico. Conforme esperado, a partir de 65 °C, os valores de  $K_a$  diminuem com o aumento da temperatura, este efeito ocorre devido à exotermicidade da reação. A presença de TBA e diisobuteno não afetam significativamente a constante de equilíbrio da reação de eterificação<sup>45, 96, 113,120</sup>.

A Tabela 15, apresenta os resultados obtidos por Françoisse e Thyron<sup>96</sup> para as composições no equilíbrio, conversões e constantes de equilíbrio  $K_a$ , calculadas a partir de resultados experimentais para várias temperaturas e razões molares EtOH/i-C<sub>4</sub>. Segundo estes autores, a constante termodinâmica,  $K_a$  (experimental), foi calculada a partir do produto de  $K_x$  e  $K_\gamma$ . Os coeficientes de atividade dos componentes no equilíbrio, foram computados pelo método UNIFAC, para o sistema quaternário de reatantes, produtos e solvente no equilíbrio. Conforme



estes autores, a reação foi conduzida em fase líquida, sob pressão de 2 kPa, utilizando-se n-pentano como solvente e os reagentes (etanol e isobuteno) na forma purificada.

A Tabela 16, apresenta os resultados obtidos experimentalmente, neste trabalho, considerando condições similares ( $T_{mR}$  e RM) às da Tabela 15, no entanto utilizando-se o isobuteno presente no corte de olefinas  $C_4$ .

**Tabela 15.** Composições, conversões no equilíbrio e constantes de equilíbrio, segundo Françoisse e Thyron <sup>96</sup>.

$T_{mR}$ (°C)	RM	Frações molares ( $\cdot 10^3$ )			$\xi$ (%)	$K_x$	$K_y$	$K_a$ (exp.)	$K_a$ (teór.)*
		EtOH	i-C <sub>4</sub>	ETBE					
60	1	33	27	199	88	225	0,117	26,3	34
70	1	41	37	190	82	125	0,132	16,5	22
70	0,5	210	7	207	49	141	0,112	15,8	22
70	2	22	218	236	92	49	0,326	16,0	22
70	3,9	8	295	96	92	42	0,390	16,4	22
80	1	48	48	178	80	78	0,147	11,5	15

\* As constantes  $K_a$  (teórico), coluna 10, foram obtidas a partir da energia livre de Gibbs da reação, conforme a equação:

$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta G_L^\ddagger}{RT}\right)$ . Onde,  $\Delta G_L^\ddagger$  corresponde a energia livre de Gibbs, em fase líquida, na temperatura T, calculados teoricamente por Iborra, *et al.* <sup>117</sup>.

**Tabela 16.** Composições, conversões e constantes de equilíbrio, obtidas experimentalmente neste trabalho.

$T_{mR}$ (°C)	RM	Frações molares ( $\cdot 10^3$ )			$\xi$ (%)	$K_x$	$K_y$	$K_a$ (exp.)	$K_a$ (teór.)
		EtOH	i-C <sub>4</sub>	ETBE					
60	1	41	41	303	88	178	0,179	31,8	34
69	1	45	45	299	87	150	0,189	28,3	22
82	1	55	55	285	84	96	0,206	19,7	15

Comparando-se os resultados das Tabelas 15 e 16, observa-se que as composições molares dos componentes da reação no equilíbrio, são diferentes. Para as temperaturas de reação de 60 °C e 69/70 °C e RM 1,0, observa-se que as frações molares dos compostos inertes da Tabela 15, são maiores que as frações molares de inertes (isômeros  $C_4$ ) da Tabela 16, ou seja, as soluções da Tabela 15, são mais diluídas, conseqüentemente apresentam menores valores para os coeficientes de atividade dos componentes da reação. Além disso, como as frações molares de EtOH e i- $C_4$  são menores, maiores são os valores de  $K_x$ . Inversamente ocorre para a temperatura de reação de 80/82 °C. Os resultados de  $K_a$  (experimental) (Tabela 16), assemelham-se aos resultados de  $K_a$  (teórico), embora não se tenha utilizado o isobuteno na forma purificada.

É importante observar que os valores de  $K_a$  dependem somente da temperatura da reação, ou seja, para as temperaturas de 70 °C e RM de 0,5 a 3,9, a constante de equilíbrio termodinâmico (apresentada na Tabela 15) é a mesma, mostrando que o seu resultado é somente função da temperatura e independe da RM da carga do sistema. Este fato também é comprovado por Izquierdo, *et al.*<sup>45</sup> e Jensen, *et al.*<sup>113</sup>.

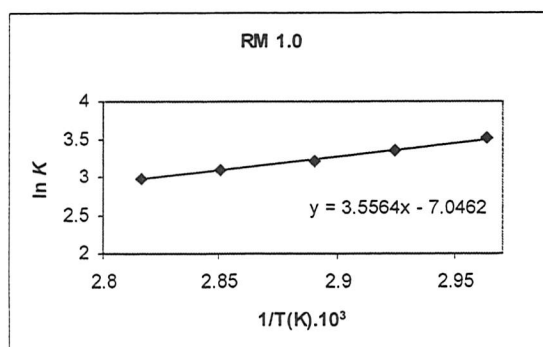
A Tabela 17, apresenta uma comparação das constantes de equilíbrio obtidas neste trabalho e determinadas por Izquierdo, *et al.*<sup>45</sup>, ambos utilizando o corte de olefinas C<sub>4</sub>.

**Tabela 17.** Comparação das constantes de equilíbrio obtidas experimentalmente neste trabalho e por Izquierdo, *et al.*<sup>45</sup>, ambos utilizando o corte de olefinas C<sub>4</sub>.

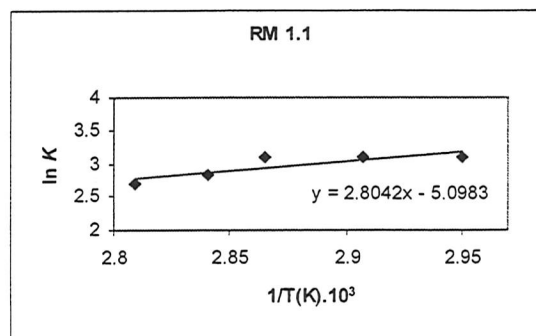
T <sub>m</sub> R (°C)	RM	K <sub>a</sub> (exp.)	
		Izquierdo, <i>et al.</i> <sup>45</sup>	Este trabalho
70 ± 2	1,1	19,4	21,8
80 ± 2	1,1	13	16,9
60 ± 2	1,3	24,4	20,7
80 ± 2	1,3	14,3	17,8

Como podemos observar na Tabela 17, os resultados obtidos experimentalmente, mostram uma boa correlação com os resultados obtidos por Izquierdo, *et al.*<sup>45</sup>. Entretanto, observa-se um ligeiro aumento de  $K_a$ , para as temperaturas de 70 °C e 80 °C e um valor inferior para a temperatura de 60 °C. Desconsiderando a relação molar da carga (RM EtOH/i-C<sub>4</sub>), as constantes de equilíbrio nas temperaturas de 70 °C e 80 °C, obtidas experimentalmente neste trabalho (Tabela 17), são compatíveis com os valores calculados por Iborra *et al.*<sup>117</sup>, conforme apresentado na coluna 10 das Tabelas 15 e 16.

A entalpia da reação pode ser obtida através de dados termoquímicos ou através da inclinação da reta correspondente a  $\ln K$  vs  $1/T$ . Experimentalmente, as entalpias da reação foram determinadas através do produto dos coeficientes angulares das retas interpoladas ( $a \cdot 10^3$ ), pela constante dos gases ideais ( $R$ ), conforme apresentado na Figura 17.



$$\Delta H = -29,57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H = -23,31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

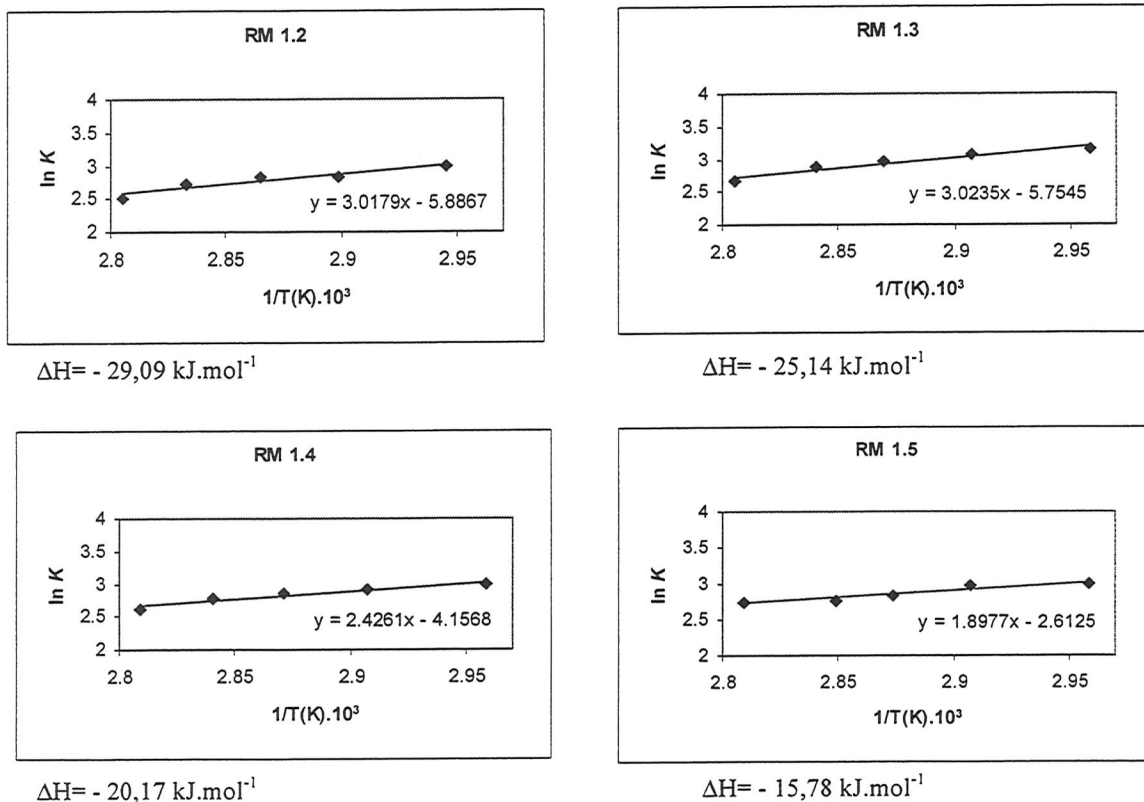


Figura 17. Determinação das entalpias ( $\Delta H$ ) através dos coeficientes angulares das retas.

De um modo geral, observa-se que a medida que a relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> aumenta, o valor da tangente, correspondente a  $-\Delta H^0/R$ , diminui.

Para uma faixa estreita de temperatura, a entalpia de reação ( $\Delta_r H^0$ ) pode ser considerada independente da temperatura e das relações molares da alimentação do sistema. No entanto, através da Figura 17, observa-se que ocorre uma variação da inclinação da reta ajustada para as diferentes relações molares da carga, de modo que, a medida que aumenta a relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub>, o valor da inclinação (tangente) diminui. O mesmo efeito ocorre para as relações  $K_x \cdot K_y$  (constantes de equilíbrio), se considerarmos as diferentes relações molares para uma mesma temperatura de reação, conforme observado na Tabela 14.

A constante de equilíbrio é uma função da temperatura, portanto, independe da relação molar do sistema. Para a mesma temperatura de reação, as relações de  $K_a$  ( $K_x \cdot K_y$ ) da Tabela 14, deveriam ser muito próximas, no entanto observa-se uma significativa variação das mesmas.

Com base nisso, conclui-se que os resultados de  $K_a$  ( $K_x.K_y$ ) da Tabela 14, não correspondem a constante de equilíbrio termodinâmico, na temperatura ( $T$ ), uma vez que este não foi alcançado, na saída do reator.

O aumento da concentração de etanol com o aumento da relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> na alimentação do sistema, diminui a velocidade da reação no sentido direto, (conforme o mecanismo cinético Eley-Riedel), uma vez que o etanol se adsorve preferencialmente sobre os sítios ativos do catalisador, desta forma para garantir que os produtos estejam no equilíbrio na saída do reator, seria necessário trabalhar com velocidades espaciais menores para aumentar o tempo de residência dos reagentes no reator.

O equilíbrio químico é verificado através dos parâmetros termodinâmicos (constante de equilíbrio e entalpia da reação). Os produtos na saída do reator estarão no equilíbrio somente quando a entalpia for constante e a relação  $K_x.K_y$  for invariável na temperatura ( $T$ ), independente da relação molar da carga.

A partir de 65 °C, embora as reações tenham atingido o regime estacionário na saída do reator, o equilíbrio químico não foi atingido. Este fato é verificado através das relações  $K_x.K_y$  e entalpias das reações. Para as condições experimentais, expressas na Tabela 14, pode-se supor que somente na condição estequiométrica (RM 1,0) e temperaturas acima de 65 °C, o equilíbrio químico foi atingido, utilizando-se a velocidade espacial de 0,52 h<sup>-1</sup>.

Experimentalmente, deveria ter sido utilizado um reator maior, para verificar o efeito da velocidade espacial nas condições de equilíbrio. Desta forma, seria possível utilizar um intervalo maior da faixa de operação dos controladores de fluxo de líquido. Com o reator de 340 cm<sup>3</sup>, a velocidade espacial fica limitada em 0,52 h<sup>-1</sup>, já que esta corresponde ao limite mínimo dos controladores de fluxo de líquido.

Na literatura, não há dados com relação ao efeito da variação da velocidade espacial do reator sobre as condições de equilíbrio químico. Também não há dados experimentais sobre a utilização de sistemas em fluxo e operação contínua, para a produção e avaliação dos parâmetros termodinâmicos e cinéticos da síntese do ETBE. Desta forma, este trabalho adquire relevância, uma vez que o procedimento operacional envolveu sistemas em fluxo, os quais aproximam-se dos processos industriais.

### 5.1.2.5 Proposta para a determinação experimental dos coeficientes de atividade

Experimentalmente as atividade dos componentes reacionais no equilíbrio, poderiam ser estimadas analisando-se o vapor em equilíbrio com o líquido na mesma temperatura e pressão da saída do reator. Para isso, seria necessário colocar em linha com o reator, um vaso de aço inox, capaz de manter a temperatura e pressão do sistema constantes. O efluente do reator seria introduzido no meio do vaso. A fase vapor em equilíbrio com o líquido, seria recolhido na parte superior do vaso, através de uma válvula conectada a um amostrador de gás. A análise do vapor em equilíbrio com o líquido poderia ser efetuada por cromatografia gasosa (GC-FID ou GC-TCD). Na parte inferior do vaso, o líquido em equilíbrio com o vapor, passaria por uma válvula de contra-pressão e expandiria em uma bureta de vidro. A Figura 18, apresenta esquematicamente a proposta para a determinação experimental dos coeficientes de atividade.

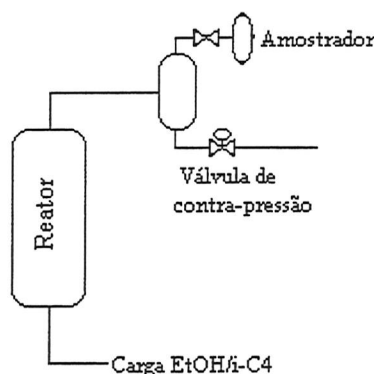


Figura 18. Esquema proposto para a determinação experimental dos coeficientes de atividade.

Pela lei de Raoult, a razão entre a pressão parcial de vapor de cada componente e a pressão de vapor do componente puro,  $p_A/p_A^*$ , é igual à fração molar do componente A na mistura líquida. As misturas que cumprem esta lei sobre todo o intervalo de composição, são as soluções ideais.

$$p_A = x_A \cdot p_A^* \quad (58)$$

Para um sistema que não obedece a lei de Raoult, a equação 58 é representada como:

$$p_A = a_A \cdot p_A^* \quad (59)$$

Onde  $a_A$  corresponde à atividade do componente  $a$  na mistura.

Pela lei de Dalton, a pressão exercida por uma mistura de gases ideais é igual a soma das pressões parciais dos gases. No qual, a pressão parcial,  $p_A$ , de um gás A numa mistura (não necessariamente de um gás perfeito) é dada por:

$$p_A = y_A \cdot p_T \quad (60)$$

Onde  $p_T$  corresponde a pressão total da mistura e  $y_A$  corresponde a fração molar do componente A na fase vapor. A associação das equações (59) e (60), conduz a relação:

$$p_A \cdot p_T = a_A \cdot p_A^* \quad (61)$$

Desta forma, a expressão para a atividade é dada conforme a equação (62).

$$a_A = \frac{p_T \cdot y_A}{p_A^*} \quad (62)$$

Em que,  $p_T$ , representa a pressão total da mistura,  $y_A$ , representa a fração molar do componente A na fase vapor e  $p_A^*$ , representa a pressão de vapor do componente A puro. Os valores de  $p_T$  e  $y_A$ , na temperatura considerada, são obtidos experimentalmente, já os valores de  $p_A^*$  são tabelados ou obtidos experimentalmente de forma separada.

Através da equação (62) é possível obter as atividades dos componentes do sistema reacional no equilíbrio. Consequentemente, é possível determinar a constante de equilíbrio termodinâmica ( $K_a$ ), conforme a equação (63):

$$K_a = \frac{a_{ETBE}}{a_{EtOH} \cdot a_{i-C_4}} \quad (63)$$

A proposta acima descrita, não foi realizada devido a complexidade do sistema operacional. Inicialmente procurou-se otimizar o sistema para a produção do ETBE em escala semi-piloto. O comportamento do avanço da reação em função da variação da temperatura da reação e da variação da relação molar da carga, foi um dos principais enfoques nesta etapa experimental. A determinação dos coeficientes de atividade, conforme a proposta acima, deveria ser efetuada simultaneamente para as diferentes condições operacionais do sistema. Como esta etapa não foi realizada, fica a proposta para a experimentação futura.

#### 5.1.2.6 Produtos Secundários da Reação

De acordo com os tempos de retenção obtidos por cromatografia gasosa, os produtos da reação do etanol com o isobuteno, presente na carga industrial de isômeros C<sub>4</sub>, foram: ETBE,

hidrocarbonetos C<sub>4</sub> (não reagidos), etanol (não reagido), TBA (*terc*-butil álcool), SBA (*sec*-butil álcool), hidrocarbonetos C<sub>8</sub> e, em menor proporção, hidrocarbonetos C<sub>12</sub>.

Para a mesma relação molar da alimentação do sistema reacional, o aumento da temperatura favorece a formação dos subprodutos da reação, sendo que, quanto maior a temperatura do processo reacional, maior é a formação dos compostos com maiores massas molares, como os dímeros do isobuteno (diisobuteno-C<sub>8</sub>) e os trímeros do isobuteno (C<sub>12</sub>). O acréscimo de etanol, devido ao aumento da relação molar da alimentação do sistema, favorece a formação de TBA e SBA.

Dentre as relações molares e temperaturas de reação ensaiadas, a amostra que apresentou maior formação de produtos secundários de reação foi a obtida a partir da relação molar de 1,5 e temperatura de reação correspondente à 87 °C. O cromatograma expandido, obtido através da análise GC-MSD, para esta condição, é apresentado no anexo 2. A identificação dos produtos da reação foi efetuada comparando-se seus respectivos sinais cromatográficos com os sinais computados no banco de dados da biblioteca do equipamento, sendo que, somente os compostos com confiabilidade superior a 90 % foram utilizados na identificação.

Através da análise qualitativa do cromatograma apresentado no anexo 2, observa-se que além dos compostos previstos (hidrocarbonetos C<sub>4</sub>, etanol, SBA, C<sub>8</sub> e C<sub>12</sub>), há presença dos compostos C<sub>5</sub> e C<sub>6</sub> e a formação de 2-etoxibutano. Os compostos com tempos de retenção superiores a 8 minutos, caracterizam-se por apresentarem elevadas massas molares e elevados pontos de ebulição, como os compostos com 8 a 12 átomos de carbono.

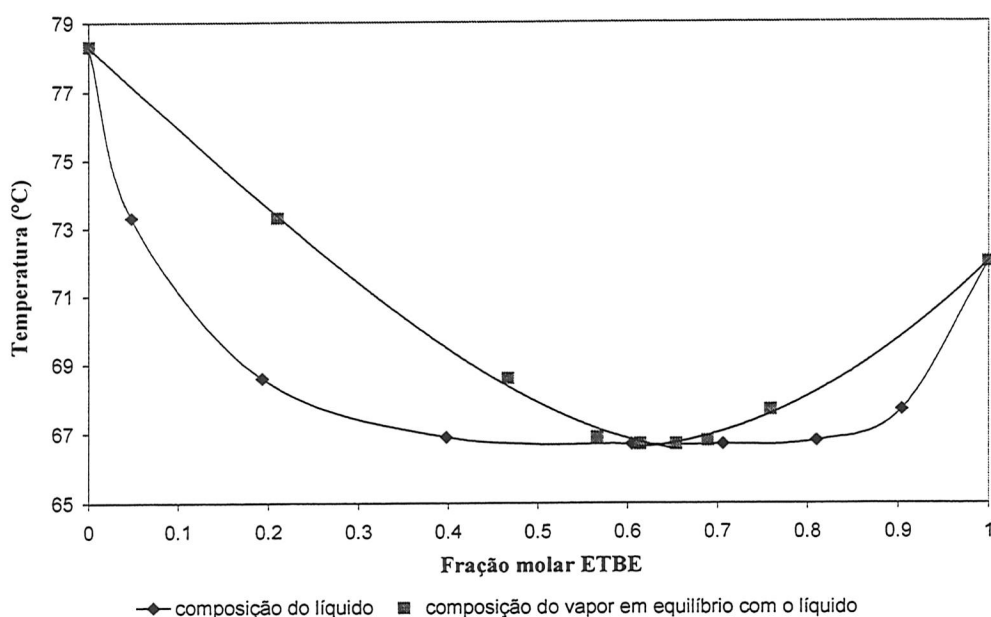
## **5.2 DIAGRAMAS DE EQUILÍBRIO ETBE/ETANOL/ÁGUA**

### **5.2.1 Diagrama de equilíbrio líquido-vapor ETBE/Etanol**

As misturas ideais ou ligeiramente afastadas da idealidade podem ser separadas em seus constituintes mediante uma destilação fracionada. No entanto, se os desvios da lei de Raoult são suficientemente grandes para produzir um máximo ou um mínimo na curva de temperatura de ebulição *versus* composição, à pressão constante, estas misturas não poderão ser completamente separadas em seus constituintes pelo simples processo de destilação fracionada. Se a curva possuir um máximo ou um mínimo, neste ponto, as curvas de líquido e de vapor serão tangentes, e portanto, o líquido em equilíbrio com o vapor terão a mesma composição. A mistura

correspondente ao máximo ou mínimo da curva, é denominada azeótropo (do grego, “ebulição sem modificação da composição”). Quando a composição azeotrópica é atingida, a destilação não contribui mais para a separação dos líquidos, pois o condensado tem a mesma composição que a solução azeotrópica.

Segundo a literatura, sabe-se que ETBE/EtOH forma uma mistura azeotrópica de mínima temperatura. O diagrama de equilíbrio desta mistura pode ser estimado empiricamente, através de programas computacionais. Experimentalmente, o diagrama de equilíbrio líquido-vapor do sistema binário ETBE/EtOH, determinado conforme descrito no capítulo 3 (seção 3.3.2.1), é apresentado na Figura 19.

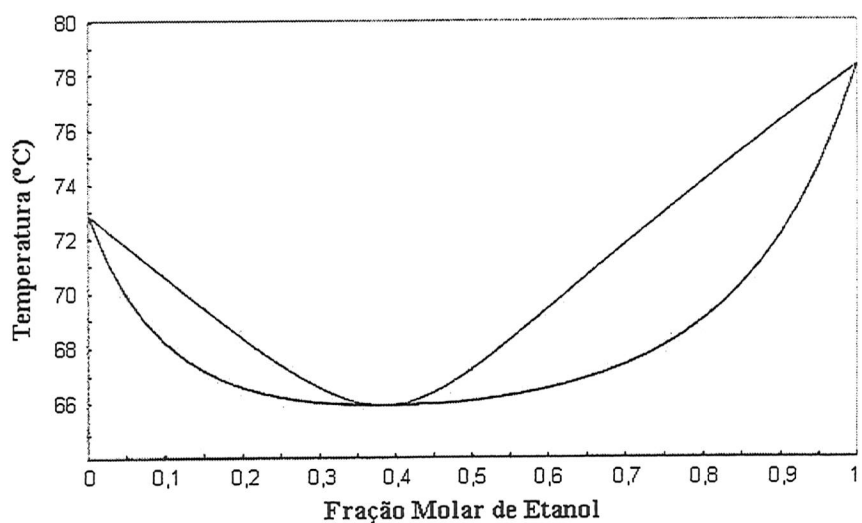


**Figura 19.** Diagrama isobárico do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária ETBE/EtOH, obtido experimentalmente.

Conforme observado na Figura 19, a mistura dos dois componentes ETBE e etanol, apresenta um azeótropo de mínima, uma vez que a temperatura de ebulição da solução é menor que a temperatura de ebulição dos componentes puros. De acordo com este diagrama, a mistura azeotrópica, apresenta temperatura de ebulição próxima à 66,5 °C e fração molar de ETBE na mistura, próxima à 0,63.

A Figura 20 apresenta o diagrama de equilíbrio da mistura ETBE/EtOH, obtido utilizando-se o “*software Aspen Plus*” e a combinação das equações *UNIFAC/Readlysh Kwong*.





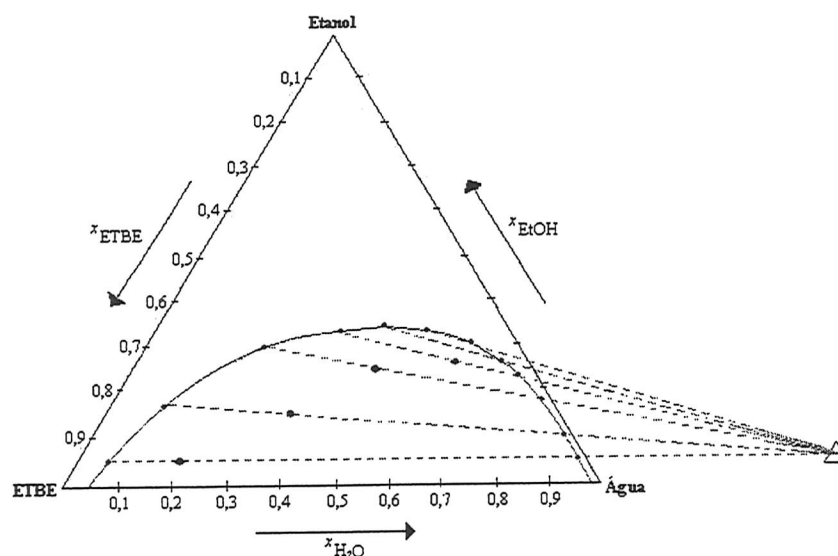
**Figura 20.** Diagrama isobárico do equilíbrio líquido-vapor da mistura binária ETBE/EtOH, obtido utilizando-se a combinação das equações *UNIFAC/Readlysh Kwong*.

Através da Figura 19, observa-se que a temperatura de ebulição da mistura azeotrópica é de 66 °C e a fração molar de ETBE na mistura é 0,63.

Comparando-se as Figuras 19 e 20, verifica-se que os resultados obtidos experimentalmente (Figura 19) são compatíveis com os resultados obtidos empiricamente (Figura 20).

### 5.2.2 Diagrama de equilíbrio líquido-líquido ETBE/Etanol/Água

O diagrama de equilíbrio líquido-líquido, à temperatura e pressão constantes, entre os três componentes ETBE, EtOH e H<sub>2</sub>O, obtido experimentalmente conforme descrito no capítulo 4 (seção 4.3.2.2), é apresentado na Figura 21.



**Figura 21.** Diagrama triangular da mistura ETBE/EtOH/ H<sub>2</sub>O. As extremidades do triângulo representam 100% dos compostos ETBE, EtOH e H<sub>2</sub>O.

No diagrama ternário líquido-líquido, representado conforme a Figura 21, os vértices do triângulo representam, os três componentes (ETBE, EtOH e H<sub>2</sub>O) puros. Os lados do triângulo representam os sistemas binários, constituídos de *ETBE+H<sub>2</sub>O*; *H<sub>2</sub>O+EtOH* e *EtOH+ETBE*. Os pontos internos do triângulo representam as misturas dos três componentes.

Como podemos observar no diagrama da Figura 21, os pares (ETBE+EtOH) e (EtOH+H<sub>2</sub>O) são completamente miscíveis, enquanto que a solubilidade da água no ETBE é 3,5 % e a solubilidade do ETBE na água é 0,3 % molar. O ponto de convergência (ou ponto de operação), foi determinado através da intersecção das linhas que unem os pontos da composição da mistura original com os pontos das composições das fases conjugadas em equilíbrio.

### 5.3 PROCESSO DE PURIFICAÇÃO – OBTENÇÃO DO ETBE COM ALTO GRAU DE PUREZA

O fluxograma da Figura 22 apresenta esquematicamente o processo de purificação para obtenção do ETBE com alto grau de pureza. Segundo este, após sucessivas destilações, obteve-se como resultante do processo de purificação, ETBE com 99,7 % molar (TCD), o qual é ilustrado conforme o cromatograma apresentado na Figura 23.

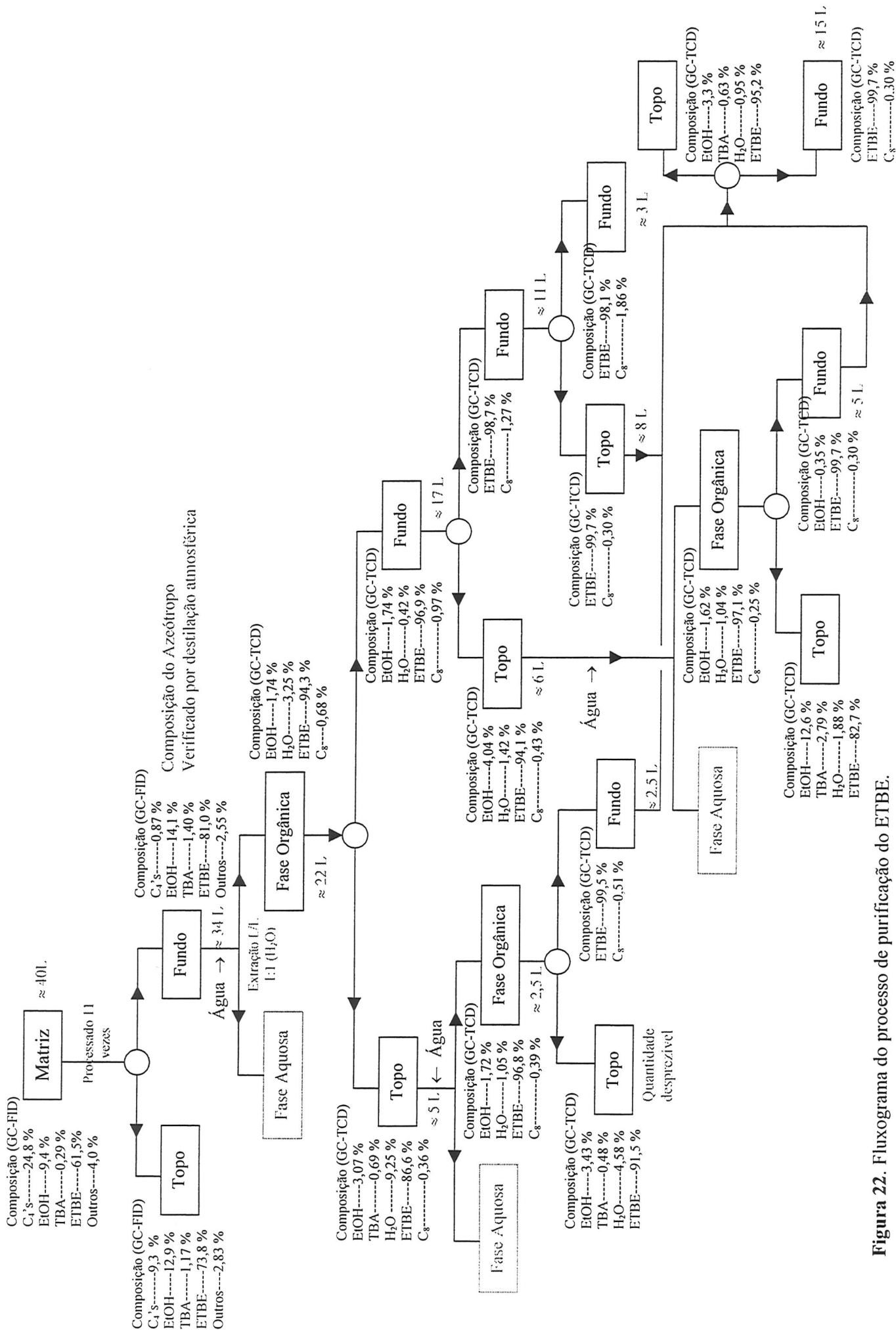


Figura 22. Fluxograma do processo de purificação do ETBE.

OBS: ○ indica a coluna de fracionamento.

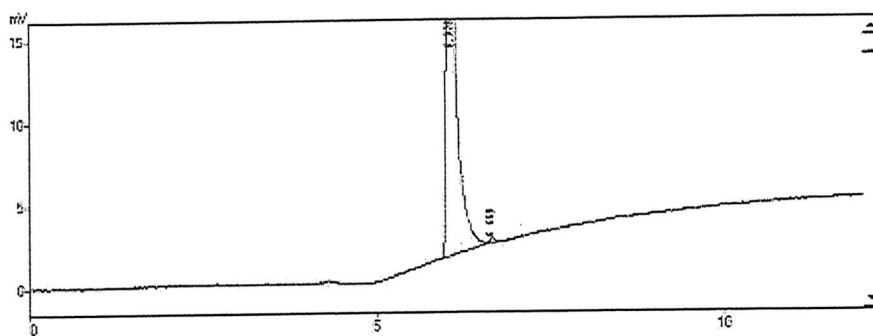


Figura 23. Cromatograma do ETBE obtido com 99,7 % molar (GC-TCD). O segundo sinal cromatográfico (0,3 % molar) representa o C<sub>8</sub> (subproduto da síntese do ETBE).

Em processos industriais, a etapa de purificação eleva os custos de produção do éter. Algumas tecnologias utilizam a separação pervaporativa do etanol na mistura azeotrópica (ETBE/EtOH), através de membranas especiais. A utilização do ETBE na forma azeotrópica eliminaria os custos relacionados ao trem de purificação do processo de produção do ETBE.

#### 5.4 FORMULAÇÕES DE GASOLINAS COM OS COMPOSTOS OXIGENADOS (ETBE, ETANOL E AZEÓTROPO ETBE/ETANOL)

Esta seção apresenta os resultados da avaliação das composições químicas das gasolinas bases, obtidas por cromatografia gasosa, bem como a avaliação das propriedades físico-químicas das formulações das gasolinas bases com os compostos oxigenados, em diferentes proporções volumétricas.

##### 5.4.1 Avaliação das composições das gasolinas bases (G1 e G2)

Conforme descrito no item 4.3.4, a composição das gasolinas bases foi obtida através da análise cromatográfica (GC-FID) e seus principais constituintes foram identificados por seus índices de retenção, utilizando-se o *software* DHA e um padrão de nafta Supelco® (4-8264-U).

As análises foram realizadas em triplicata e os resultados foram agrupados em famílias e números de átomos de carbono, conforme apresentados na Tabela 18 (para G1) e na Tabela 19 (para G2).

**Tabela 18.** Composição da gasolina G1 por grupo de hidrocarbonetos - % volume

Identificação	Até C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11+	total
n-Parafina	6,656	1,293	0,435	2,465	-	-	0,055	10,094
Iso-Parafina	10,846	5,585	1,829	16,969	1,307	-	0,165	36,701
Aromático	-	0,266	36,709	0,275	0,293	0,549	0,241	38,333
Naftenos	0,423	1,575	1,101	1,167	-	-	-	4,265
Olefinas	6,684	1,597	0,532	0,110	0,239	-	-	9,161
Compostos não identificados	0,246	0,099	0,047	-	-	-	0,245	0,637

**Tabela 19.** Composição da gasolina G2 por grupo de hidrocarbonetos - % volume

Identificação	Até C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11+	total
n-Parafina	9,293	1,339	0,468	2,552	-	-	0,033	13,685
Iso-Parafina	13,556	4,990	2,328	23,679	1,124	0,329	0,108	46,114
Aromático	-	0,227	26,128	0,168	0,171	0,108	0,143	26,943
Naftenos	0,609	1,422	1,119	1,817	-	-	-	4,967
Olefinas	4,938	1,193	0,498	0,131	0,537	-	-	7,297
Compostos não identificados	0,197	0,149	0,405	-	-	0,057	0,186	0,994

Através dos resultados apresentados nas Tabelas 18 e 19 podemos observar que G1 é uma gasolina constituída por maior fração de hidrocarbonetos aromáticos, enquanto que G2 apresenta maior proporção de hidrocarbonetos iso-parafínicos.

Comparando-se os resultados das Tabelas 18 e 19, com os fornecidos pelo certificado de ensaio da REFAP, conforme apresentado na Tabela 20, observa-se uma pequena diferença nos valores encontrados, sendo mais acentuadas nas porcentagens de compostos olefinicos e saturados de G1. Estas diferenças ocorrem devido à dificuldade de separação olefínica em relação ao respectivo hidrocarboneto saturado, entretanto os resultados relativos à composição média são compatíveis.

**Tabela 20.** Comparação dos resultados das composições das gasolinas bases (G1 e G2), obtidas pela análise cromatográfica (GC-FID) neste trabalho e pelo laboratório da REFAP.

Constituintes (% v/v)	Composições obtidas neste trabalho		Composições fornecidas pela REFAP	
	G1	G2	G1	G2
Aromáticos	38,33	26,94	39,08	28,57
Olefinicos	9,16	7,30	12,53	7,97
Saturados	51,06	64,77	48,39	63,46
Total (%)	98,55	99,01	100	100

## 5.4.2 Características físico-químicas das formulações

### 5.4.2.1 Densidade Relativa a 20/4 °C

A densidade relativa da gasolina, medida a 20/4 °C, é definida como a razão entre a massa específica ( $\text{g/cm}^3$ ) da gasolina a 20 °C e a massa específica da água ( $\text{g/cm}^3$ ) a 4 °C.

A Tabela 21 apresenta as densidades relativas a 20/4 °C das gasolinas bases, compostos oxigenados e suas formulações, obtidas experimentalmente e expressas conforme a média de dois valores consecutivos, de forma que a diferença entre ambos fosse menor do que 0,0001. Os resultados expressos nesta tabela são representados graficamente, conforme a variação das densidades em função das porcentagens dos compostos oxigenados utilizados nas formulações. Estes gráficos são apresentados na Figura 24.

**Tabela 21.** Densidades Relativas a 20/4 °C das gasolinas bases, compostos oxigenados e formulações.

	G1 (20/4 °C) 0,7446	G2 (20/4 °C) 0,7217	Etanol (20/4 °C) 0,7913	ETBE (20/4 °C) 0,7416	Azeótropo (20/4 °C) 0,7554	
Aditivo (v/v) na formulação	Etanol		ETBE		Azeótropo	
	G1 (20/4 °C)	G2 (20/4 °C)	G1 (20/4 °C)	G2 (20/4 °C)	G1 (20/4 °C)	G2 (20/4 °C)
2 %	0,7464	0,7231	0,7459	0,7225	0,7460	0,7223
4 %	0,7472	0,7244				
5 %	0,7475	0,7250	0,7458	0,7230	0,7460	0,7232
7 %	0,7484	0,7257				
8 %					0,7465	0,7247
10 %			0,7458	0,7239	0,7466	0,7250
13 %					0,7468	0,7255
15 %			0,7455	0,7250		
17 %			0,7455	0,7255		

Conforme observado na Tabela 21, devido as composições químicas das gasolinas bases (hidrocarbonetos aromáticos e isoparafínicos), G1 apresenta maior densidade relativa a 20/4 °C (0,7446) se comparada com G2 (0,7217). Comparando-se os resultados de densidade obtidos experimentalmente com os resultados fornecidos pelo certificado de ensaio da REFAP (Tabela 9, capítulo 4, seção 4.1) observa-se uma pequena diferença (à maior) na quarta casa decimal, para as densidades ensaiadas neste trabalho.

No exterior, a densidade da gasolina é medida à 15 °C. No Brasil a densidade relativa é usualmente medida à 20/4 °C. Sabendo-se que a densidade varia com a temperatura, conforme a seguinte relação <sup>8</sup>:

$$\rho_t = \rho_{15} - k (t-15) \quad (64)$$

onde:

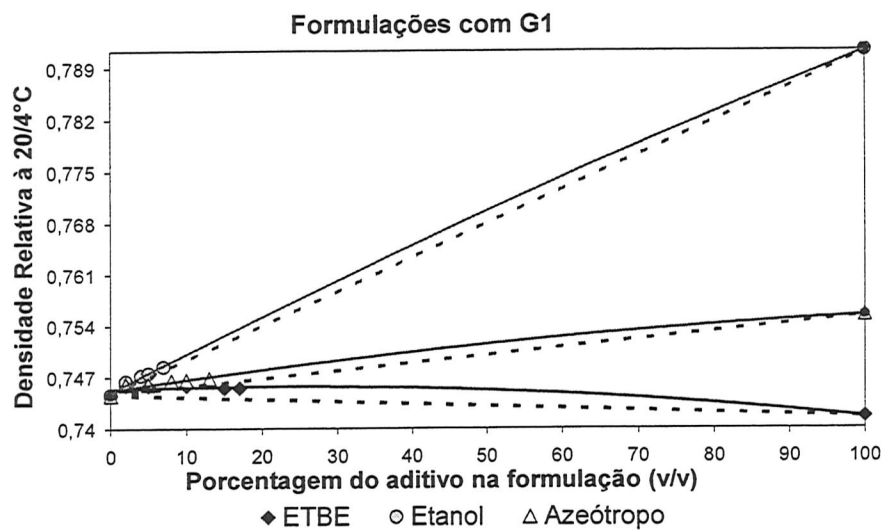
$t$  = temperatura em °C;  $\rho_t$  = densidade à  $t$  °C e  $\rho_{15}$  = densidade à 15 °C;

$k$  = coeficiente de proporcionalidade, que é aproximadamente 0,00085 para gasolinas;

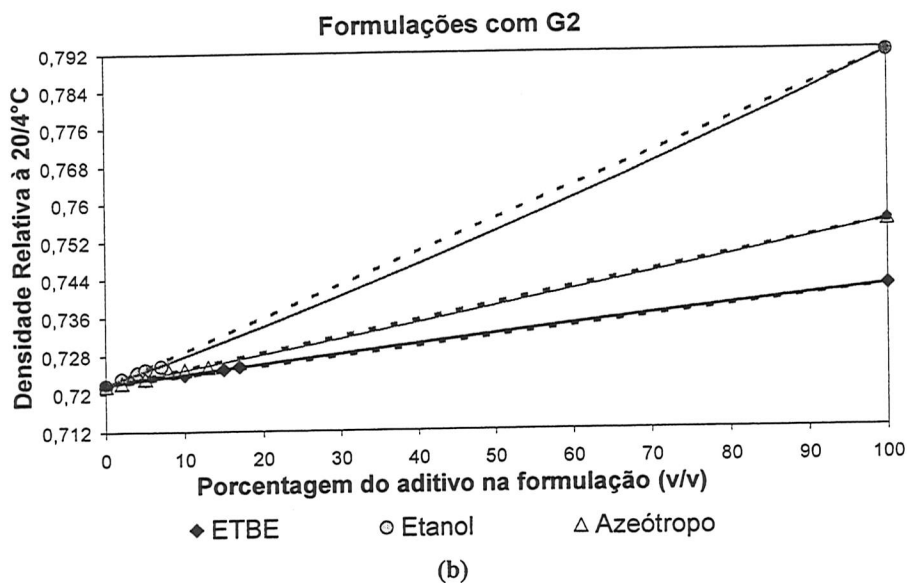
Quando a temperatura se eleva de 15 °C à 20 °C, a densidade da gasolina diminui. Convertendo-se os valores das densidades a 20/4 °C de G1 (0,7446) e G2 (0,7217), para as densidades a 15/4 °C, obtêm-se, respectivamente, 0,7489 para G1 e 0,7260 para G2.

Na Europa, a densidade à 15/4 °C para gasolinas convencionais (sem chumbo) “eurosUPER” varia entre 0,720 a 0,775, conforme a norma europeia ISO 12165<sup>131</sup>. Comparando-se os resultados das densidades de G1 e G2 com o intervalo de densidade especificada para as gasolinas europeias, observa-se que ambas gasolinas encontram-se dentro da especificação.

A Figura 24, apresenta graficamente as densidade das formulações das gasolinas bases com os compostos oxigenados (ETBE, EtOH e azeótropo) em diferentes concentrações volumétricas. Nestes gráficos, as linhas tracejadas indicam o comportamento da mistura ideal (hidrocarbonetos (G1 ou G2 com etanol), para o intervalo de zero a 100 % do oxigenado nas formulações. As linhas cheias indicam a tendência da mistura real (G1 ou G2 com etanol) e os pontos sobre estas linhas indicam as porcentagens volumétricas de etanol nas formulações.



(a)



**Figura 24.** Densidades relativas à 20/4 °C das formulações de G1 (a) e G2 (b) com os compostos oxigenados: etanol, nas proporções de 2, 4, 5 e 7 % (v/v), ETBE, nas proporções de 2, 5, 10, 15 e 17 % (v/v) e azeótropo (ETBE/EtOH), nas proporções de 2, 5, 8, 10 e 13 % (v/v). As linhas tracejadas indicam o comportamento ideal da mistura HC/oxigenado. As linhas cheias correspondem a regressão polinomial de 2ª ordem dos pontos correspondentes às porcentagens dos compostos oxigenados nas formulações.

Basicamente, as diferenças nos perfis de densidade das formulações de G1 e G2 com os compostos oxigenados, são decorrentes das interações intermoleculares dos componentes das gasolinas com os oxigenados. Sabendo-se que G1 e G2 apresentam composições químicas diferentes, as interações hidrocarbonetos/oxigenados serão diferentes, podendo ocorrer desvios da idealidade nas misturas.

Comparando-se os perfis de G1 e G2 com etanol (Figura 24), observa-se que a adição crescente de etanol aumenta linearmente as densidades de ambas gasolinas. A ocorrência de desvios positivos ou negativos do coeficiente angular da reta experimental (linha cheia) em relação ao coeficiente angular da reta ideal (linha tracejada), indica o quanto a mistura HC/etanol foge da idealidade.

No gráfico da Figura 24 (a), observa-se um pequeno desvio da idealidade, uma vez que os valores das densidades obtidos experimentalmente, são ligeiramente superiores a reta tracejada, que une as densidades dos componentes puros. Isto indica que a mistura HC/etanol apresenta uma densidade maior do que a densidade ideal. Sabendo-se que G1 contém elevado teor de compostos aromáticos, estes, se ordenam com o etanol, devido às forças intermoleculares, de modo que o volume da mistura diminui e, conseqüentemente, sua densidade aumenta.



No gráfico da Figura 24 (b), observa-se o comportamento oposto, uma vez que o coeficiente angular da reta experimental é menor do que o coeficiente angular da reta ideal, indicando um pequeno afastamento da idealidade. Neste caso, a mistura G2/etanol apresenta densidade menor do que a densidade ideal, sendo este fato justificável devido a composição desta gasolina. Sabendo-se que G2 apresenta elevado teor de compostos isoparafínicos (isooctano e isopentano), estes, por sua vez, se ordenam com o etanol, de modo que a densidade da mistura diminui.

Os perfis de densidade das formulações com ETBE (Figura 24), mostram um pequeno afastamento da idealidade para as formulações com G1. No entanto, a adição de ETBE à G2, praticamente não altera o perfil da idealidade da mistura, indicando boa compatibilidade do oxigenado com os hidrocarbonetos constituintes de G2.

As formulações com o azeótropo apresentam maiores desvios da idealidade para a gasolina aromática (G1). Para G2, a adição deste oxigenado praticamente não altera o perfil da mistura ideal.

Devido à sua elevada densidade de carga e elevada polarizabilidade, as moléculas do tolueno (majoritárias em G1) apresentam fortes atrações de van der Waals. Quando associadas às moléculas de etanol, além do tipo de interação citada, provavelmente ocorrem associações de dipolos. Estas interações promovem maior atração entre as moléculas, conseqüentemente, um aumento nas densidades das misturas.

As isoparafinas (isopentano e isooctano, majoritárias em G2) apresentam atrações de van der Waals de menor intensidade em relação aos compostos de cadeia linear. Sua associação com etanol, provoca maior afastamento das moléculas, conseqüentemente a densidade da mistura diminui.

As moléculas de ETBE e do azeótropo, em mistura com a gasolina isoparafínica (G2), comportam-se como moléculas neutras, promovendo poucas perturbações e fracas interações intermoleculares (HC/oxigenados, HC/HC, oxigenado/oxigenado). Estas misturas ajustam-se à relação ideal da Lei de Raoult.

### 5.4.2.2 Volatilidade

Neste trabalho, as características de volatilidade das gasolinas bases e suas formulações, foram expressas conforme suas curvas de destilação e suas pressões de vapor, medidas a 37,8 °C (PVR).

#### 5.4.2.2.1 Curvas de Destilação

A Figura 25 apresenta as curvas de destilação das gasolinas bases G1 e G2, no qual cada ponto, de ambas as curvas, corresponde ao valor médio das temperaturas corrigidas do evaporado *versus* porcentagem do evaporado, para dois ensaios consecutivos (em duplicata), com desvio padrão médio de 0,13 °C para G1 e 0,25 °C para G2.

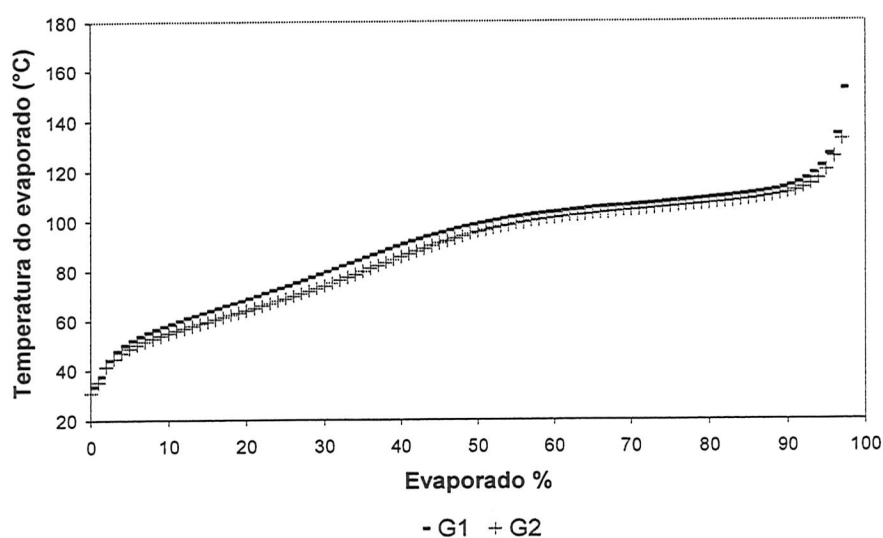


Figura 25. Curvas de destilação das gasolinas bases G1 e G2.

De acordo com a Figura 25, ambas gasolinas bases apresentam semelhantes perfis de destilação, no entanto, de acordo com suas composições, G1 caracteriza-se como uma gasolina constituída por componentes de maiores pontos de ebulição (maior teor de compostos aromáticos), apresentando maior temperatura de ebulição para o mesmo percentual de volume evaporado, em relação a G2. Esta última, por sua vez, caracteriza-se como uma gasolina mais leve, (maior teor de compostos *iso*-parafínicos), apresentando, conseqüentemente, maior volatilidade das frações leves, em relação a G1 e menor ponto final de ebulição.

Ambas gasolinas apresentam boa homogeneidade das frações que as compõem, uma vez que suas curvas de destilação apresentam boa linearidade e volatilidade equilibrada ao longo de toda a faixa de destilação.

As especificações para a destilação das gasolinas, são baseadas em critérios de evaporação, os quais podem ser expressos de acordo com a temperatura correspondente à porcentagem de líquido evaporado (T10, T50, T90) ou à porcentagem de líquido evaporado correspondente à uma determinada temperatura (E70, E100, E150). O primeiro critério é utilizado para as gasolinas nacionais e o segundo critério, é utilizado para as gasolinas européias.

As especificações para as curvas de destilação das gasolinas “eurosuper”, segundo a ISO 3405<sup>12</sup>, são: evaporado à 70 °C: 20-40 % (v/v); evaporado à 100 °C: 46-71 % (v/v); evaporado à 150 °C, min.: 75 % (v/v) e ponto final de ebulição, máx.: 210 °C.

As especificações para as curvas de destilação das gasolinas nacionais, segundo o regulamento técnico da ANP<sup>9</sup>, são: 10 % evaporado, máx: 70 °C; 50 % evaporado, máx: 130 °C; 90 % evaporado: 155-190 °C e ponto final de ebulição, máx: 220 °C.

Conforme as especificações acima descritas, as gasolinas bases (G1 e G2) enquadram-se tanto nos requisitos de qualidade das gasolinas nacionais, quanto das “eurosuper”, apresentando os seguintes resultados (Tabela 22):

**Tabela 22.** Especificações das gasolinas bases (G1 e G2) conforme os critérios europeus e nacionais.

Resultados expressos conforme as Especificações européias	G1	G2	Resultados expressos conforme as especificações nacionais	G1	G2
E70 (% v/v)*	22	27	T10 (°C)***	59	55
E100 (% v/v)*	52	58	T50 (°C)***	99	96
E150 (% v/v)*	97	-	T90 (°C)***	114	111
PFE (°C)**	174	143	PFE (°C)**	174	143

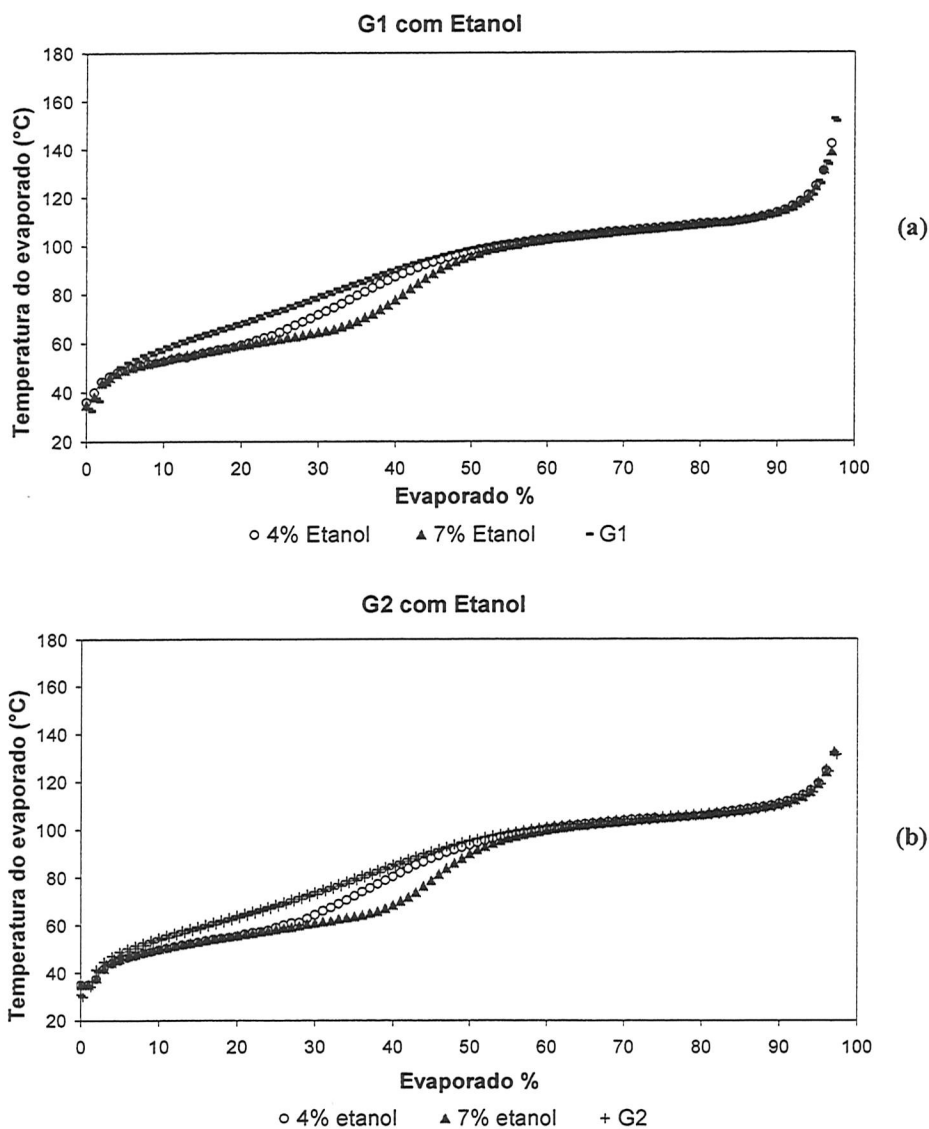
\*E70, \*E100 e \*E150: indicam a porcentagem volumétrica de líquido evaporado nas temperaturas de 70, 100 e 150 °C.

\*\*PFE: indica a temperatura do ponto final de ebulição.

\*\*\*T10, \*\*\*T50 e \*\*\*T90: indicam a temperatura do líquido evaporado correspondente às porcentagens volumétricas de 10, 50 e 90 % (v/v) do líquido evaporado.

As curvas de destilação das formulações das gasolinas bases com os compostos oxigenados, nas suas respectivas proporções volumétricas, são apresentadas nas Figuras 26 a 28.

Conforme a Figura 26, a adição de etanol provoca uma distorção nas curvas de destilação das gasolinas bases, sendo tanto mais acentuada quanto maior for a quantidade de etanol adicionado. Em ambas gasolinas bases, o aumento da concentração de etanol diminui a temperatura do evaporado.

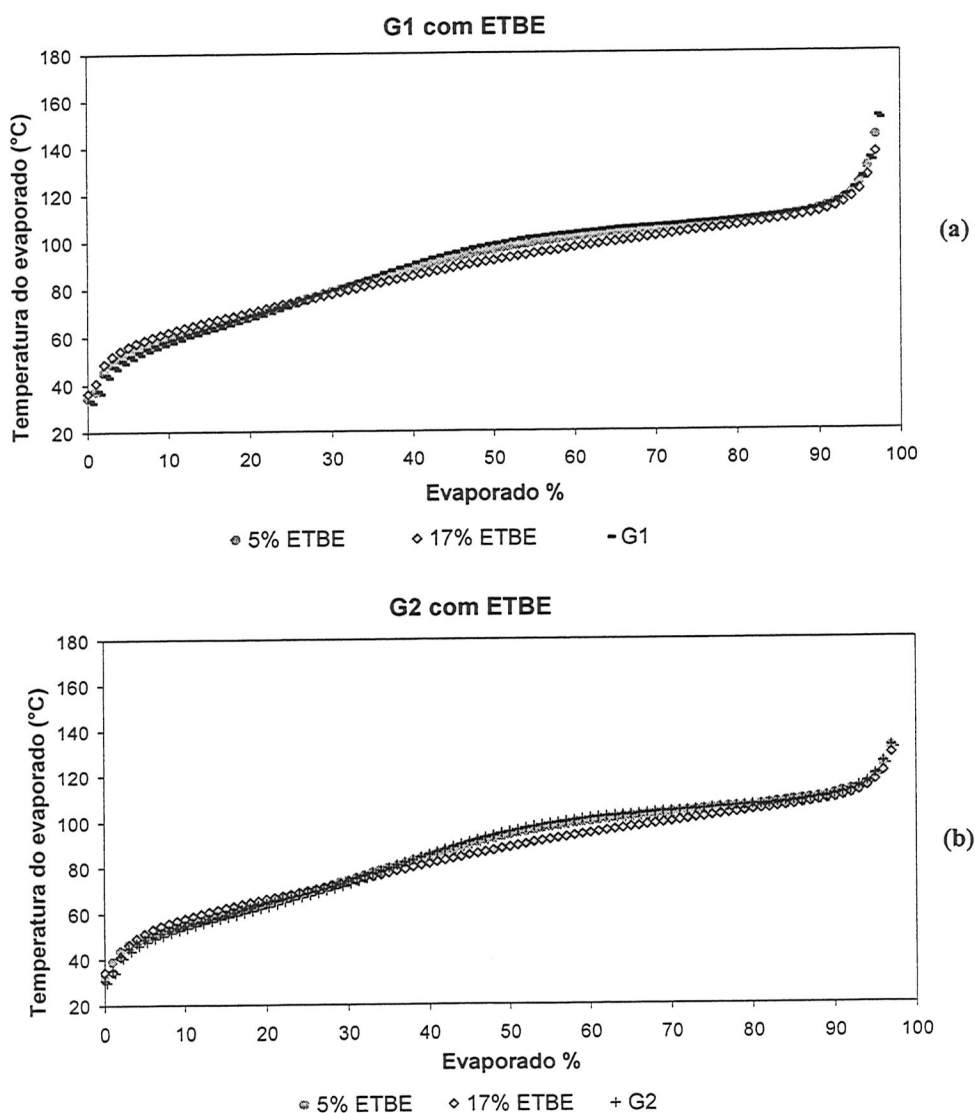


**Figura 26.** Curvas de destilação das gasolinas bases, G1 (a) e G2 (b), formuladas com etanol nas proporções de 4 e 7 % v/v.

Para G1, a adição de etanol altera a curva de destilação a partir dos 5 % evaporados, sendo que uma mudança mais significativa se dá a partir dos 10 % evaporados. Para G2, observa-se que a adição de etanol diminui a temperatura do evaporado desde o início da destilação, sendo que uma variação mais significativa se dá a partir dos 15 % evaporados. Estas distorções ocorrem, devido a formação de azeótropos de mínima temperatura entre o etanol e os componentes presente nas frações que constituem as gasolinas bases. A partir dos 55 % evaporados, tanto para G1 quanto para G2, a adição de etanol não influencia nos perfis das curvas de destilação, pois para a temperatura correspondente a este ponto, todo o etanol presente na mistura, praticamente foi evaporado.

As distorções observadas nas curvas de destilação, aumentam a volatilidade do combustível e dão origem à sua evaporação nos circuitos de alimentação, principalmente nos dias quentes e, dependendo do tipo de circuito, acarretam o aparecimento de bolhas de vapor na sucção da bomba de gasolina. Estas bolhas, podem provocar a interrupção temporária parcial ou algumas vezes total do circuito, causando mau funcionamento do motor, este fenômeno é conhecido como “vapor lock”. Outra consequência da adição de etanol às gasolinas, é a dificuldade de partida do motor, a qual será tanto mais dificultosa quanto menor for a temperatura ambiente, e quanto maior for a porcentagem do álcool na gasolina.

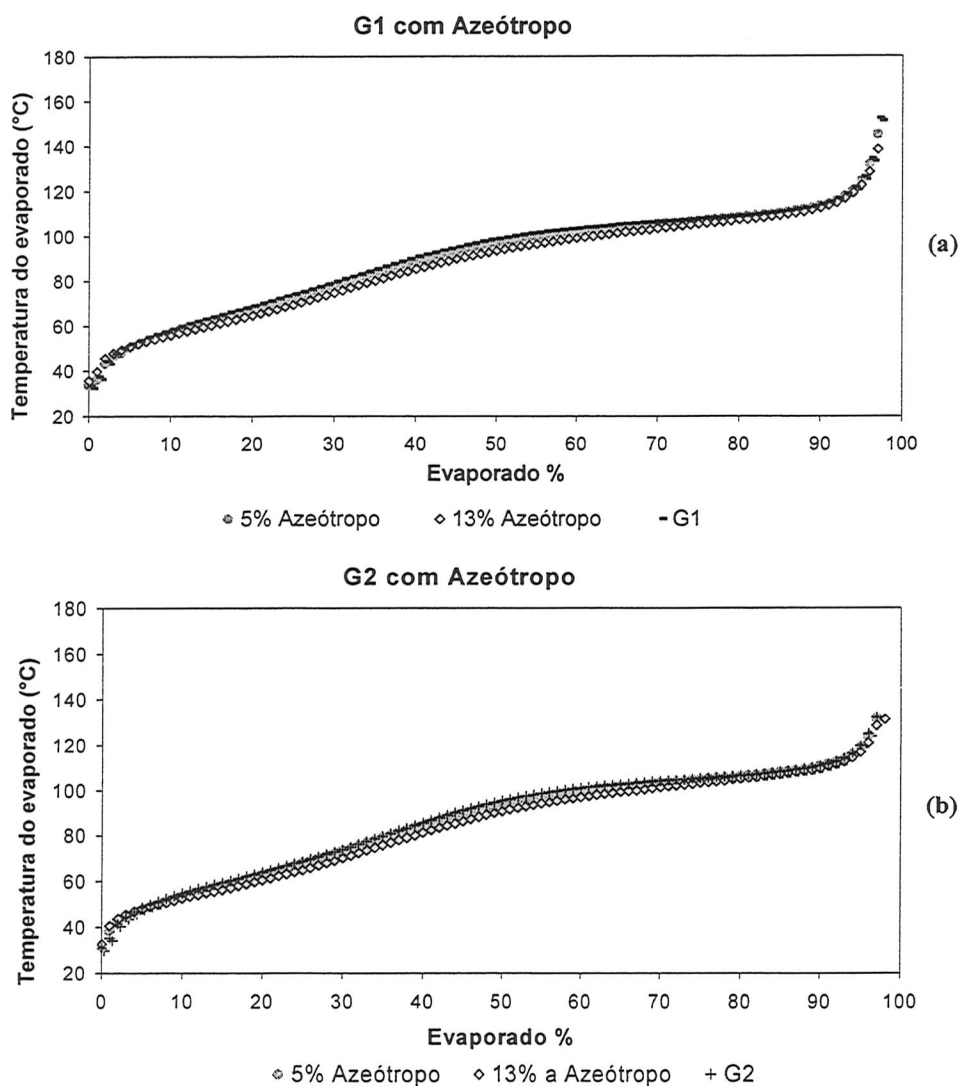
A Figura 27, apresenta as curvas de destilação das gasolinas bases, G1 (a) e G2 (b), formuladas com ETBE nas proporções volumétricas de 5 e 17 % (v/v).



**Figura 27.** Curvas de destilação das gasolinas bases, G1 (a) e G2 (b), formuladas com ETBE nas proporções volumétricas de 5 e 17 % v/v.

Conforme a Figura 27, a adição crescente de ETBE em ambas gasolinas bases, provoca um pequeno aumento no ponto inicial de ebulição e na temperatura do evaporado, até aproximadamente 20 % do volume de líquido evaporado na destilação. Isto indica que o ETBE, quando misturado às gasolinas, diminui a volatilidade (vaporização) das frações mais leves, o qual pode ser verificado pela diminuição do PVR das mesmas, conforme veremos na próxima seção. Na faixa dos 30 a 80 % evaporados, observa-se que quanto maior a concentração de ETBE na formulação (10 a 17 %), menor é a temperatura do evaporado.

A Figura 28, apresenta as curvas de destilação das gasolinas bases, G1 e G2, formuladas com a mistura azeotrópica (ETBE/EtOH) nas proporções volumétricas de 15 e 13 % v/v.



**Figura 28.** Curvas de destilação das gasolinas bases, G1 e G2, formuladas com o Azeótropo ETBE/Etanol nas proporções de 5 e 13 % v/v.

As curvas de destilação das gasolinas formuladas com o azeótropo, conforme observado na Figura 28, apresentam praticamente os mesmos perfis de destilação das gasolinas bases, G1 e G2. Isto mostra que a adição do azeótropo praticamente não altera as propriedades de volatilidade das gasolinas originais.

O fato das gasolinas formuladas com a mistura azeotrópica apresentarem o mesmo comportamento das gasolinas originais no transcurso da destilação, torna-se relevante, uma vez que as proporções leves e pesadas do combustível são mantidas.

As curvas de destilação com o azeótropo (ETBE/EtOH), também mostram a tendência de que o aumento de sua concentração na formulação, diminui gradativamente a temperatura do evaporado, aumentando sutilmente a vaporização do combustível.

#### **5.4.2.2.2 Pressões de Vapor Reid (PVR's)**

A pressão de vapor de um combustível é um fator importante para a determinação dos aspectos relacionados com o sistema de alimentação do motor, visando evitar a formação de bolsas de vapor que impedem a passagem do combustível. Quanto maior a pressão de vapor, maior será a tendência do surgimento deste fenômeno.

A pressão exercida pelos vapores da gasolina em um espaço confinado, medida a 100 °F ou 37,8 °C, é denominada pressão de vapor Reid. Este teste fornece um bom indicativo da volatilidade da porção mais leve da gasolina e tem como objetivo avaliar a tendência da gasolina a evaporar-se, de modo que, quanto maior a pressão de vapor, maior é a facilidade da gasolina evaporar.

Uma pressão de vapor muito alta pode levar à ocorrência de tamponamento do fluxo de combustível provocado pelos vapores da gasolina que bloqueiam a linha impedindo que o combustível seja bombeado até as válvulas injetoras. Também contribui para o aumento da contaminação ambiental devido às emissões evaporativas da gasolina.

A Tabela 23 apresenta os PVR's das gasolinas bases, dos compostos oxigenados [ETBE, etanol e mistura azeotrópica (ETBE/EtOH)] e das formulações das gasolinas bases com os referidos compostos, em distintas proporções volumétricas.

**Tabela 23.** Pressões de vapor Reid (kPa) das gasolinas bases, G1 e G2, compostos oxigenados e formulações.

	G1 (kPa)		G2 (kPa)		Etanol (kPa)		ETBE (kPa)		Azeótropo (kPa)	
	56,4 ± 0,14		60,6 ± 0		15,6 ± 0,07		30,6 ± 0		32,6 ± 0	
	G1 (kPa)	G2 (kPa)	G1 (kPa)	G2 (kPa)	G1 (kPa)	G2 (kPa)	G1 (kPa)	G2 (kPa)	G1 (kPa)	G2 (kPa)
2 %	60,7 ± 0,07	66,6 ± 0,07	55,1 ± 0,07	59,7 ± 0,07	57,1 ± 0,07	62,8 ± 0,14				
4 %	61,7 ± 0,07	67,3 ± 0,01								
5 %	61,8 ± 0,01	67,3 ± 0,07	54,7 ± 0,07	59,2 ± 0,01	58,2 ± 0,01	63,8 ± 0,07				
7 %	61,9 ± 0,07	67,3 ± 0,01								
8 %					58,3 ± 0,01	63,9 ± 0,01				
10 %			53,3 ± 0,01	57,9 ± 0,01	58,6 ± 0,07	63,8 ± 0,07				
13 %					58,1 ± 0,07	63,2 ± 0,01				
15 %			52,2 ± 0,01	56,4 ± 0,07						
17 %			51,6 ± 0,01	55,9 ± 0,01						

Os dados da Tabela 23 foram obtidos experimentalmente e os resultados foram expressos conforme a média de dois valores consecutivos (em duplicata) de forma que a diferença entre ambos fosse menor do que 0,3 kPa e o desvio padrão igual ou inferior a 0,21 kPa, conforme recomenda a norma ASTM D 5191<sup>19</sup>. Os resultados expressos nessa tabela são representados graficamente, conforme a variação dos PVR's medidos em função das porcentagens dos compostos utilizados nas formulações. Estes gráficos são apresentados na Figuras 29.

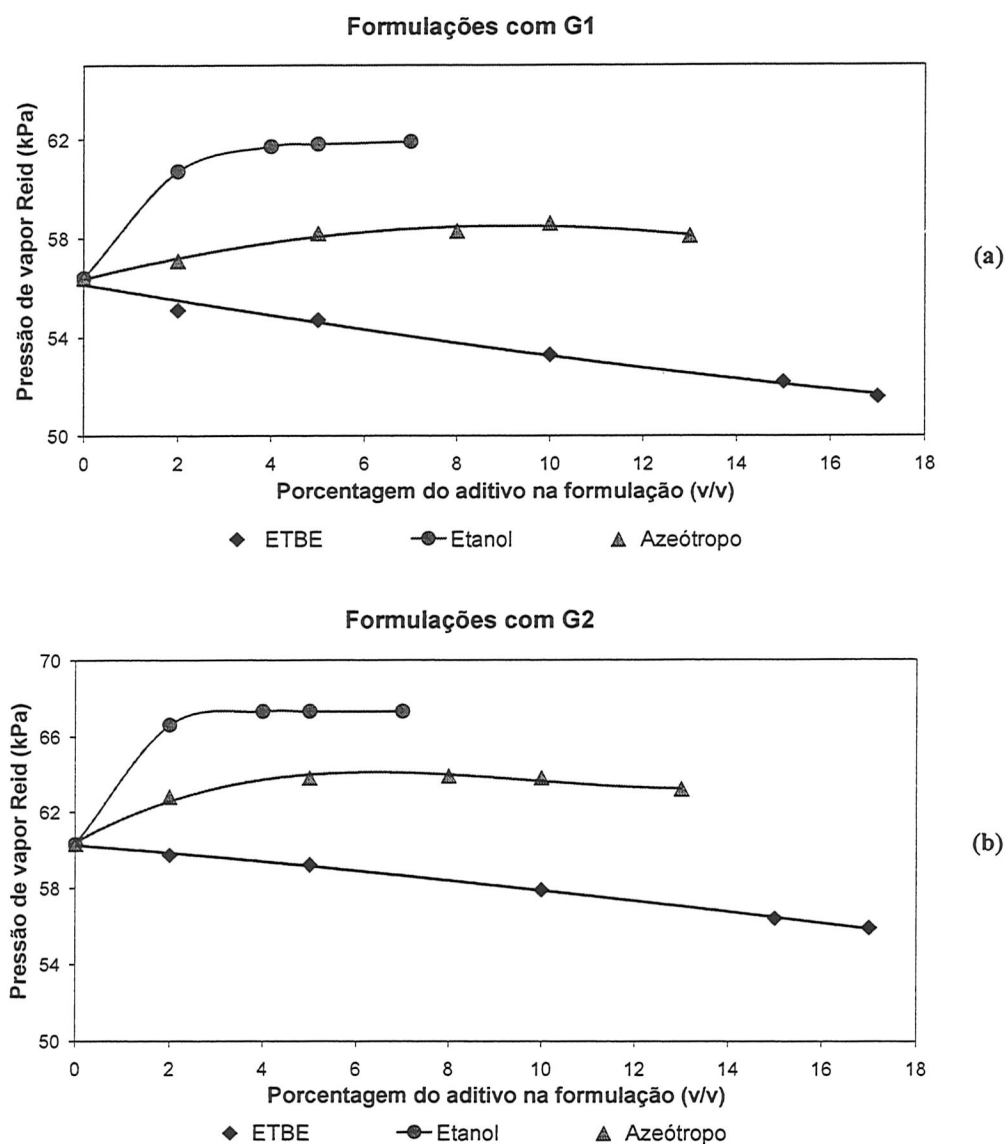
Como podemos observar pelos dados da Tabela 23, o etanol, como substância pura, é o aditivo oxigenado que apresenta menor PVR (15,6 kPa) em relação aos demais compostos oxigenados. No entanto, ao compararmos seu comportamento em mistura com as gasolinas bases, observa-se o efeito contrário, uma vez que seu PVR de mistura, em ambas gasolinas, é maior em relação aos demais compostos.

De acordo com esta mesma tabela, de uma forma geral, a ordem crescente de PVR dos compostos oxigenados (como substâncias puras) é: etanol (15,6 kPa), ETBE (30,6 kPa) e azeótropo (32,6 kPa). Já a ordem crescente de PVR de mistura, em ambas gasolinas, é: ETBE < azeótropo < etanol.

Por ser uma gasolina com maior teor de hidrocarbonetos aromáticos (compostos com maiores pontos de ebulição), G1 apresenta menor tendência à evaporar, consequentemente menor PVR (56,4 kPa). G2, por sua vez, composta com maior teor de hidrocarbonetos iso-parafínicos, apresenta maior PVR (60,6 kPa), portanto maior tendência à evaporação.



A Figura 29 apresenta as pressões de vapor Reid das gasolinas bases (G1 e G2) formuladas com ETBE (2, 5, 10, 15 e 17 % (v/v)), Etanol (2, 4, 5 e 7 % (v/v) e azeótropo (2, 5, 8, 10 e 13 % (v/v)).



**Figura 29.** Pressões de vapor Reid das gasolinas bases G1 (a) e G2 (b) formuladas com: ETBE, nas proporções de 2, 5, 10, 15 e 17 % (v/v), Etanol, nas proporções de 2, 4, 5 e 7 % (v/v) e com o Azeótropo (ETBE/EtOH), nas proporções de 2, 5, 8, 10 e 13 % (v/v).

De um modo geral, comparando-se os gráficos da Figuras 29, observa-se que embora as gasolinas bases apresentem composições químicas diferentes, seus comportamentos são muito semelhantes frente às formulações com os referidos compostos oxigenados.

Comparando-se as gasolinas bases formuladas com etanol, observa-se um aumento significativo no PVR das misturas para as frações iniciais do álcool adicionado. O aumento da concentração de etanol nas formulações (acima de 7 % (v/v), diminui o PVR das misturas.

Comparando-se as curvas de PVR com as curvas de destilação, observa-se que as misturas que apresentam elevadas pressões de vapor, apresentam pontos de ebulição mais baixos e vice-versa.

O aumento da pressão de vapor nas porcentagens iniciais de etanol, concorda com a redução na temperatura do evaporado, como pode ser observado nas curvas de destilação da Figura 26. Além disso, a formação de azeótropos etanol/hidrocarbonetos reduz a temperatura de ebulição das misturas, aumentando suas respectivas pressões de vapor.

A adição de ETBE reduz o PVR de ambas gasolinas.

Conforme observado nas propriedades de densidade e curvas de destilação, a mistura azeotrópica, apresenta um comportamento intermediário entre as formulações com ETBE e etanol. A adição do azeótropo (ETBE/EtOH), altera ligeiramente o PVR das gasolinas, sendo que este aumento é mais representativo para as formulações de G1 e G2 com até 4 % do azeótropo. Para concentrações acima deste valor, o PVR das misturas tende a diminuir. Isto pode ser atribuído ao fato de que o ETBE (presente em maior concentração na composição azeotrópica) minimiza as forças intermoleculares entre etanol/hidrocarbonetos.

De uma forma geral, a introdução de etanol, aumenta o PVR de mistura, conseqüentemente as formulações com este oxigenado apresentam a tendência de elevar os níveis de emissões dos compostos orgânicos voláteis (VOC's). Um efeito contrário ocorre com a adição de ETBE e do azeótropo (em concentrações superiores a 10 % v/v na mistura).

#### **5.4.2.3 Octanagem (RON e MON)**

A avaliação da octanagem da gasolina é justificada pela necessidade de garantir que o produto atenda às exigências dos motores (relativo à taxa de compressão utilizada) sem entrar em auto-ignição.

Os combustíveis são normalmente identificados por dois tipos de octanagens: RON (*Research Octane Number*) e MON (*Motor Octane Number*). O índice antidetonante (IAD) corresponde a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos RON e MON. Experimentalmente, estes foram determinados utilizando-se um motor CFR,

monocilíndrico, com taxa de compressão variável, conforme descrito no capítulo 4 (seção 4.3.6.3).

#### 5.4.2.3.1 Método RON (Research Octane Number) ou Método Pesquisa – ASTM D 2699

Este método avalia a resistência da gasolina à auto-ignição sob condições suaves de trabalho, com baixas rotações do motor (600 rpm). A octanagem RON não faz parte do quadro de especificação da gasolina brasileira.

A Figura 30 ilustra os perfis de octanagem RON, para as gasolinas bases formuladas com os compostos oxigenados nas suas respectivas proporções volumétricas.

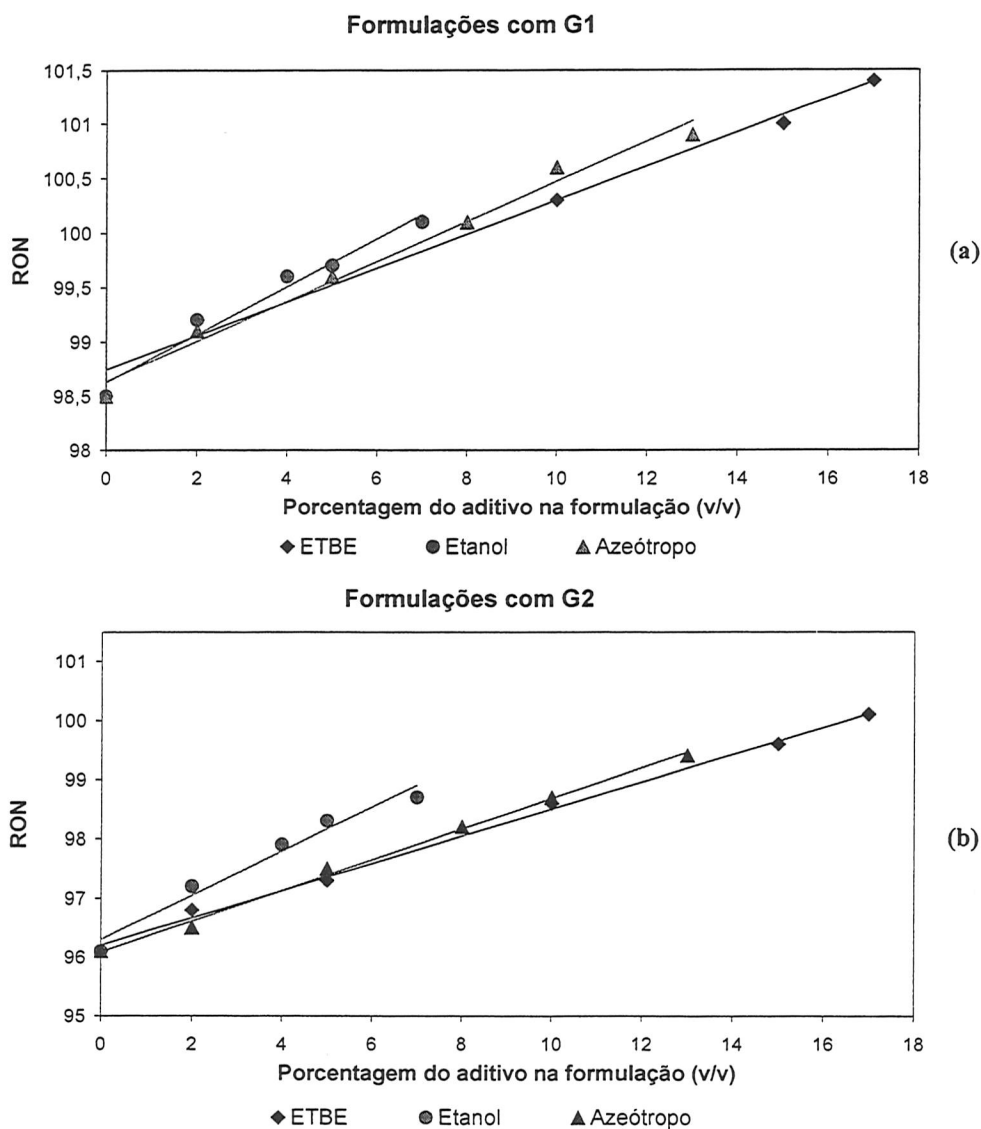


Figura 30. RON das gasolinas bases G1 (a) e G2 (b) formuladas com: ETBE, nas proporções de 2, 5, 10, 15 e 17 % (v/v), Etanol, nas proporções de 2, 4, 5 e 7 % (v/v) e com o Azeótropo (ETBE/EtOH)<sub>1/13</sub>, nas proporções de 2, 5, 8, 10 e 13 % (v/v)

De uma forma geral, os gráficos apresentados na Figuras 30, mostram a tendência crescente do aumento da octanagem RON com o aumento das concentrações dos compostos oxigenados nas formulações.

Os compostos oxigenados, representados por: etanol, ETBE e azeótropo (ETBE/EtOH), aumentam o poder antidetonante das misturas, independente das composições químicas das gasolinas originais. Estes compostos, incorporam um átomo de oxigênio em sua estrutura molecular, contribuindo para que o processo de combustão ocorra de forma mais efetiva no motor, aumentando o índice de octanas.

Devido a predominância de hidrocarbonetos aromáticos, G1 exibe alto índice de octanagem (RON=98,5). G2, por sua vez, caracteriza-se como uma gasolina mais parafínica, apresentando menor octanagem (RON=96,1). Ao compararmos estes valores com os resultados fornecidos pelo certificado de ensaio da REFAP (Tabela 9, capítulo 4, seção 4.1), observa-se que os resultados são iguais, mostrando boa reprodutibilidade do método, e boa repetibilidade, uma vez que as análises foram efetuadas em triplicata.

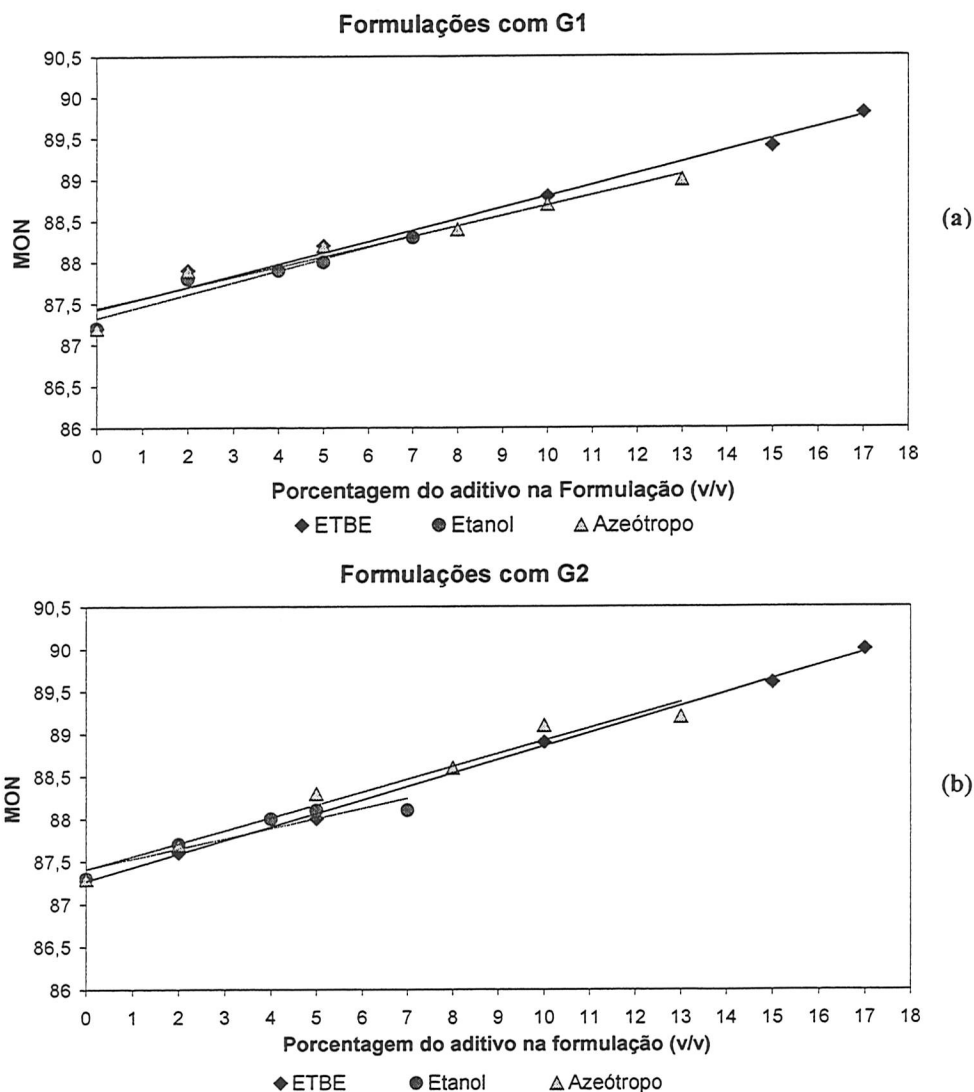
Através da Figura 30, observa-se que, para a mesma porcentagem do aditivo nas formulações com G1 e G2, o ganho de octanagem na mistura é maior para G2, embora apresente menor RON em relação a G1. Este ganho é mais acentuado para as formulações com maiores concentrações dos compostos oxigenados.

O ajuste linear da reta, indica que o etanol é o oxigenado com inclinação mais pronunciada, favorecendo um grande aumento no RON das formulações, em relação aos demais compostos. ETBE e azeótropo, apresentam comportamento em mistura (tanto para G1 quanto para G2) muito próximos.

#### **5.4.2.3.2 Método MON (Motor Octane Number) ou Método Motor – ASTM D 2700**

Este método avalia a resistência da gasolina à detonação em condições de funcionamento mais severas e em rotações elevadas (900 rpm), como ocorre em subidas com marcha reduzida e velocidade alta e nas ultrapassagens (quando a aceleração do veículo é aumentada mesmo já estando em alta velocidade).

A Figura 31 ilustra os perfis de octanagem MON, para as gasolinas bases formuladas com os compostos oxigenados nas suas respectivas proporções volumétricas.



**Figura 31.** MON das gasolinas bases G1 (a) e G2 (b) formuladas com: ETBE (2, 5, 10, 15 e 17 % (v/v)), Etanol (2, 4, 5 e 7 % (v/v)) e com o Azeótropo (ETBE/EtOH) (2, 5, 8, 10 e 13 % (v/v)).

De acordo com a Figura 31, as formulações de G1 e G2 com os compostos oxigenados apresentam um aumento crescente da octanagem (MON). Também observa-se, que G1 apresenta maior ganho de octanagem com baixas concentrações dos aditivos nas formulações. Com exceção das misturas com etanol, G2 apresenta maior ganho de octanagem para as formulações com maiores concentrações dos aditivos ETBE e azeótropo.

Conforme a Figura 31, o MON de G1 aumenta proporcionalmente com a porcentagem de etanol na formulação. No entanto, para G2, o aumento do MON se dá até 5 % do aditivo, sugerindo que concentrações superiores não influenciam no MON da mistura. A adição crescente

de ETBE e do azeótropo às gasolinas G1 e G2, aumenta linearmente o MON das respectivas misturas.

## 6. CONCLUSÕES

De acordo com os objetivos traçados, pôde-se concluir que:

◆ A determinação da constante de equilíbrio da reação de eterificação do isobuteno com etanol, em um reator tubular com fluxo contínuo, é possível empregando-se velocidades espaciais inferiores a  $0,5 \text{ h}^{-1}$ , temperaturas de reação superiores a  $65^\circ\text{C}$  e relações molares EtOH/i-C<sub>4</sub> próximas da estequiométrica.

◆ O aumento da conversão de isobuteno é favorecido pelo aumento da relação molar EtOH/i-C<sub>4</sub> da carga. No entanto, o aumento da concentração de etanol nos reagentes, aumenta o tamanho da unidade de purificação, uma vez que o etanol não reagido deverá retornar para a carga do reator.

◆ Considerando que não há dados na literatura quanto a produção do ETBE, em escala laboratorial, com sistemas em fluxo e operação contínua, a produção de ETBE a partir do isobuteno presente em misturas de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>, tem maior representatividade em relação aos processos industriais, uma vez que, em escala laboratorial, a síntese é normalmente realizada em batelada, empregando reagentes com alto grau de pureza, o qual dificulta a correlação com os processos industriais.

◆ A mistura azeotrópica (ETBE/EtOH) apresenta um comportamento intermediário, entre o ETBE e o etanol, em misturas com gasolinas. As formulações com a mistura azeotrópica apresentam vantagens com relação ao etanol (como baixa volatilidade, verificada nas curvas de destilação e pressão de vapor) e vantagens com relação ao ETBE (como maior octanagem e menor custo de produção). Além disso, apresenta comportamento em mistura com a gasolina, semelhante a uma mistura ideal, apresentando ligeiros desvios da idealidade, semelhantes às misturas formuladas com ETBE. Se comparado com o etanol, o azeótropo apresenta baixo PVR em mistura, portanto, baixos níveis de compostos orgânicos voláteis (VOC's), similar ao ETBE com alto grau de pureza;

◆ A mistura azeotrópica ETBE/EtOH pode ser perfeitamente utilizada como aditivo para as gasolinas automotivas, a fim de melhorar as características de desempenho motor e minimizar as emissões de compostos orgânicos voláteis, pois apresenta PVR inferior ao etanol, que é o composto oxigenado utilizado nas gasolinas brasileiras.

◆ O sistema de produção do azeótropo assume grande relevância pelo fato de minimizar os custos de produção, uma vez que não necessita da unidade de purificação, como ocorre no

processo de produção do ETBE com alto grau de pureza, além disso há grande possibilidade de se obter patente, já que não existe licença deste processo.

♦ Na literatura, não há estudos quanto a tecnologia de produção e avaliação do ETBE na forma azeotrópica (ETBE/Etanol) em gasolinas automotivas, portanto são desconhecidos os efeitos ambientais e toxicológicos, das formulações das gasolinas com este composto oxigenado.



## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuação deste trabalho, são sugeridos os seguintes itens:

### Quanto ao sistema reacional

- Otimizar as condições reacionais para avaliar o equilíbrio termodinâmico da reação, a partir da utilização de diferentes velocidades espaciais do reator;
- Verificar a melhor relação molar da carga EtOH/i-C<sub>4</sub>, para obter a mistura azeotrópica (ETBE/EtOH) na saída do reator com a menor quantidade de produtos secundários da reação;

### Quanto ao aspecto ambiental

- Testes de emissões dos gases de descarga gerados no processo de combustão, a partir das formulações das gasolinas bases com os compostos oxigenados (ETBE, etanol e a mistura azeotrópica ETBE/EtOH). Estes testes poderão ser efetuados utilizando-se um veículo comercial rodando em um banco de roletes com dinamômetro.
- Análise dos gases de descarga para avaliar o nível de emissões contaminantes. Estes testes poderão ser efetuados por espectroscopia de infra-vermelho.
- Quantificação dos níveis de CO nos gases de descarga. Estes teste fornecerão um indicativo da velocidade de queima do combustível na câmara de combustão.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Zanier, A.; *Fuel*. **1998**, 77, 8, 865-870.
2. Poulsen, M.; Lemon, L.; Barker, J. F.; *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, 26, 2483-2489.
3. Kaminski, M.; Kartanowicz, R.; Przyjazny, A.; *J. Chromatog. A*. **2004**, 1029, 77-85.
4. Programa: “*Capacitação e Assistência Técnica a Laboratórios da Rede Nacional de Laboratórios da Rede Nacional de Laboratórios de Ensaio para o Monitoramento da Qualidade de Combustíveis – (CAT-RN-LEC)*”. Evento II – Curso Básico da Atividade Laboratorial. **2002**.
5. Filho, P.P.; *O álcool combustível: obtenção e aplicações nos motores*. ed. Nobel. São Paulo, Brasil. **1981**.
6. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 1298-90**. *Standard Practice for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*. West Conshohocken, PA. USA. **1998**.
7. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 4052-96**. *Standard Test Method for Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter*. West Conshohocken, PA. USA. **1998**.
8. Guibet J. C.; Faure-Birchem, E.; *Fuels and Engines*. vol. 1. ed. Technip. Paris, França. **1999**.
9. Agência Nacional do Petróleo. Regulamento Técnico ANP N° 5/2001, aplicado às gasolinas automotivas comercializadas em todo o território nacional. Portaria N° 309, de 27 de dezembro de **2001**.
10. Carriconde E. P.; *Análise da influência dos pontos T 10%, T 50% e T 90% evaporados na destilação ASTM D 86 da gasolina nas performances dinâmicas de motores ciclo Otto equipados com injeção eletrônica multiponto de combustível*. Dissertação (mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Porto Alegre, Brasil, **2000**.
11. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 86-96**. *Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products*. West Conshohocken, PA. USA. **1998**.
12. International Organization for Standardization. **3405**. *Petroleum Products – Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure*. 01/mar/2000. 33 p.
13. Oliveira, F.S.; Teixeira, L.S.G.; Araujo, M.C.I.; Korn, M.; *Fuel*. **2004**, 83, 917-923.
14. General Motors do Brasil. *Sistema Múltiplo de Injeção de Combustível*. **1989**. GM Brasil.
15. *Encyclopedia of Chemical Technology*. 3<sup>rd</sup>.ed. New York: Wiley-Interscience, **1980**.v.11.
16. Deutsches Institut für Normung (DIN) / European Norm European Committee for Standardization (EN) **12:1993** *Petroleum products – Determination of Reid vapor pressure; wet method; german version EN:12:1993 DIN-adapted European Standard*. 01/nov/1993.
17. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 323-94**. *Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Reid Method)*. West Conshohocken, PA. USA. **1998**.

18. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 5482-96**. *Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method Atmospheric)*. West Conshohocken, PA. USA. **1998**.
19. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 5191-96**. *Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method Atmospheric)*. West Conshohocken, PA. USA. **1998**.
20. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 2533-96** *Standard Test Method for Vapor-Liquid Ratio of Spark-Ignition Engine Fuels*. West Conshohocken, PA. USA. **1998**.
21. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 2699-97** *Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel*. West Conshohocken, PA. USA. **1998**.
22. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 2700-97** *Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel*. West Conshohocken, PA. USA. **1998**.
23. Walsh, R.P.; Mortimer, J.V.; *Hydrocarb. Process.* **1971**, 50, 153.
24. Durand, J.P.; Boscher, Y.; Petroff, N.; Berthelin, M.; *J. Chromatogr.* 1987, 395, 229.
25. Protic-Lovasic, J.N.; Deur-Siftar, D.; Prostenik, M.V.; *Fuel* **1990**, 69, 525.
26. Crawford, N.R.; Jfordjevic, N.M.; Markides, K.E.; Lee, M.L.; *Anal. Chem.* **1988**, 60, 356.
27. Durand, J.P.; Boscher, Y.; Dorbon, M.; *J. Chromatogr.* 1990, 509, 1, 47-51.
28. Lugo, H.J.; Ragone, G.; Zambrano, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 5, 2171.
29. Nikolaou, N.; Papadopoulos, C.E.; Gaglias, I.A.; Pitarakis, K.G.; *Fuel* **2004**, 83, 517-523.
30. Kelly, J.J.; Barlow, C.H.; Jinguji, T.M.; Callis, J.B.; *Anal. Chem.* **1989**, 61, 313.
31. Iob, A.; Ali, M.A.; Tawabini, B.S.; Anabtawi, J.A.; Ali S.A.; Al-Farayedhi, A.; *Fuel* **1995**, 74, 2, 227-231.
32. Parisi, A.F.; Nogueiras, L.; Prieto, H.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, 238, 95.
33. Andrade, J.M.; Sánchez, M.S.; Sarabia, L.A.; *Chemometr Intell Lab System*, **1999**, 46, 41-55.
34. Iob, A.; Buenafe, R.; Abbas, N.M.; *Fuel*. **1998**. 77, 15, 1861-1864.
35. Muhl, J.; Srica, V.; Jednacak, M.; *Fuel* **1987**, 66, 1146.
36. Muhl, J.; Srica, V.; Jednacak, M.; *Fuel* **1989**, 6, 1146.
37. Meusinger, R.; *Fuel* **1996**, 75, 10. 1235-1243.
38. Jones, A.R.; Lytle, C.M.; Stone, R.L.; Hansen, L.D.; Smith, B.N.; *Thermochim Acta* **2000**. 349, 141-146.
39. Lornager, S.; Zayed, J.; Kennedy, G.; *Atmospheric Environment*. **1995**, 29, 5, 591-599.
40. Lytle, C.M., Smith, B.N., McKinnon, C.Z. Manganese accumulation along Utah roadways: a possible indication of motor vehicle exhaust pollution. *The Science of the Total Environment*. **1995**. 162, 105-109.

41. Nikula, K.J.; Sun, J.D.; Barr, E.B.; Bechtold, W.E.; Haley, P.J.; Benson, J.M.; Eidson, A.F.; Burt, D.G.; Dahl, A.R.; Henderson, R.F.; Chang, I.Y.; Mauderly, J.L.; Dieter, M.P.; Hobbs, C.H.; *Fund appl Toxicol.* **1993**, 21,127-139.
42. Ancillotti, F.; Fattore, V.; *Fuel Process Technol.* **1998**, 57 163-194.
43. Pecci, G.C.; Floris, T.; *Hydrocarbon Proc. Decemb.* **1977**, p. 98.
44. Evans, T.W.; Edlund, K. R.; *Ind. Eng. Chem.* **1936**, 28,10, 1186-88.
45. Izquierdo, J.F.; Cunill, F.; Vila, M.; Iborra, M.; Tejero, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994**, 33, 2830-2835.
46. Sarathy, P.R.; Suffridge, G.S.; *Hydrocarbon Process.* **1993**, 72 (2), 43-51.
47. Vila, M.; Cunill, F.; Izquierdo, J.F.; Gonzáles, J.; Hernández, A.; *Appl. Catal.* **1994**, 117, 99-108.
48. Fité, C.; Tejero, J.; Iborra, M.; Cunill, F.; Izquierdo, J.F.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 1348-1354.
49. Al-Amer, A.M.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 3901-3906.
50. Grieken, R.V.; Ovejero, G.; Serrano, D.P.; Uguina, M.A.; Melero, J.A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 37, 4215-4221.
51. Fité, C.; Tejero, J.; Iborra, M.; Cunill, F.; Izquierdo, J.F.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, 44, 12273-2279.
52. Tejero, J.; Cunill, F.; Izquierdo, J.F.; Iborra, M.; Fité, C.; Parra, D.; *Appl Catal A-Gen* 134 **1996**, 21-36.
53. Brockwell, H. L.; Sarathy, P. R.; Trotta, R.; *Hydrocarbon Process.* **1991**, 133-141.
54. Caprino, L.; Togna, G.I.; *Health Perspect.* **1998**. 106, 115-125.
55. Lince, D.P.; Wilson, L.R.; Carlson, G.A.; *Environ. Contam. Toxicol.* **1998**. 61, 484-488.
56. Lopes, T.J.; Bender, D.A.; *Environ. Pollut.* **1998**, 101, 221-230.
57. Squillace, P.J.; Zogorski, J.S.; Wilbur, W.G.; Price, C.V.; *Environ. Sci. Technol.* **1996**. 30, 1721-1730.
58. Consei, B.; Frombarlet, C.; Chatin, L.; *Pétrole Tech.* **1995**. 393, 55-58.
59. Kharoune, M.; Paus, A.; Lebeault, J.M.; *Wut. Res.* **2001**. 35, 7, 1665-1674.
60. Uhler, A.D.; Stout, S.A.; Uhler, R.M.; E-Mattingly, S.D.; McCarthy, K.J.; *Environ. Forens* **2001**, 2, 17-19.
61. Hong, S.; Duttweiler, C.M.; Lemley, A.T.; *J.Chromatogr. A*, 857 **1999**, 205-216.
62. Rossel, M.; Lacorte, S.; Ginebreda, A.; Barceló, D.; *J.Chromatogr. A*, 995 **2003** 171-184.
63. Santos, M.A.E; Fontes, S. A.M.; *A Petrobrás e o álcool combustível*. Boletim técnico PETROBRÁS, Rio de Janeiro, abr./set. 1987, v. 30(2/3):151-159
64. Silva, R.; Cataluña, R.; Menezes, E.W.; Samios, D.; Piatnicki, C.M.S.; *Fuel*. “no prelo”.
65. Iborra M.; Izquierdo, J.F.; Tejero, J. Cunill; F.; *Chemtech* **1988**, 120-22.
66. Milas, N.A. *J. Chem. Soc.* **1931**, 53, 221.
67. Dekant, W.; Bernauer, U.; Rosner, E.; Amburg, A.; *Toxicol. Lett.* **2001** 124 37-45.
68. Brady, J.F.; Xiao, F.; Ning, S.M.; Yang, C.S.; *Arch. Toxicol.* **1990** 64, 157-160.

69. Turini, A.; Amato, G.; Longo, V.; Gervasi, P.G.; *Arch. Toxicol.* **1998** 72, 207-214.
70. Guengerich, F.P.; Kim, D.-H.; Iwasai, M.; *Chem. Res. Toxicol.* **1991** 4, 168-179.
71. Berthou, F.; Gal L.A.; Dréano, Y.; Gervasi, P.G.; *Toxicol. Lett.* **2001** 124 47-58.
72. Pocock, G.; Richards, D.D.; *Br. J. Anaesth.* **1993** 71, 134-147.
73. Krasowski, M.D., Harrison, N.L. General anaesthetic actions on ligand-gated ion channels. *Cell Mol. Life Sci.* **1999** 55, 1278- 1303.
74. Martin, J.V.; Iyer S.V., McIlroy, P.J.; Iba, M.M.; *Toxicol. Lett.* **2004** 147, 209-214.
75. White, R.D.; Daughtrey, W.C.; Wells, M.S.; *Toxicol. Lett.* **1995** 82/83 719-724.
76. Norris, J. F.; Rigby, G.W.J.; *Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 2088-2100.
77. Chevron Research Co. French Patent 2,063,939, **1969**.
78. Spencer, M. S. U.K. Patent application GB 2,123,411 A, **1984**.
79. BASF. German Patent 906,456, **1954**.
80. Ancilloti, F.; Massi, M.; Pescarollo, E. *J. Catal.* **1977**, 46, 49-57.
81. Verdol, J. A. U.S. Patent 3,170,000, **1965**.
82. Leum, L.N.; Macuga, S.J.; Kreps, S.J. U.S. Patent 2,848,940, **1949**.
83. Baratella, P.; Maiorano, G.; Schwarz, P.; Valtorta, L. Brasil Patente 8, 204,380, **1983**.
84. Childs, W. U.S. Patent 4,440,963, **1984**.
85. Sumimoto Chemical, Japanese Kokai Tokkyo Koho JP 59, 55,837, 1984.
86. Csikos, R.; Pallay, Il; Laky, J. *Proc. World Pet. Congr.* **1980**, 10(5), 167-75.
87. Macho, V.; Kavala, M.; Okreva, M. Polievka, M. *Ropa Uhlie* **1982**, 24,397-409
88. Lisichkin, G. V.; Kudryavtiev, G. V.; Vernadyvk, S. *Zh. Uses. Khim. Okva* **1983**, 28(6), 712-13.
89. Coulson, J. M.; Richardson, J. F.; *Ing. Quim.* Ed. Reverté **1982**.
90. Tau L; Davis B. H.; *Appl. Catal.* 1989, 53, 263-271.
91. Sneesby M. G.; Tadó M. O.; Datta R.; Smith T. N.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1870-1881.
92. Gómez C.; Cunill F.; Iborra M.; Izquierdo F.; Tejero J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 4756-4762.
93. Tian Y-C.; Zhao F.; Bisowarno B. H., Tadó M. O.; *Journal of Process Control* 13 (**2003**) 57-67.
94. Sneesby M.G.; Tadó M.O.; Datta R.; Smith T.N.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 1855-1869.
95. Rehfinger A.; Hoffmann, U.; *Chem. Eng. Sci.* **1990** 45 1605-1617.
96. Françoisse, O.; Thyrión, F.C.; *Chem. Eng. Process.* **1991** 30 141-149.
97. Miracca, I.; Tagliabue, L.; Trotta, R.; *Chem. Eng. Sci.* **1996**, 51 (10), 2349.
98. Jhon, Y.H.; Lee, T.-h.; *Separ. Purif. Technol.* 2003, 31 301-317.
99. Thiel C.; Sundmacher K.; Hoffmann, U.; *Chem.Eng. J.* **1997**, 66 181-191.
100. Sundmacher K.; Hoffmann, U.; *Chem. Eng. Sci.* **1996**, 51 (10), 2359-2368.
101. Tadó, M.O.; Tian Y.-C.; *Separ. Purif. Technol.* **2000**, 19 85-91.

102. Simulation Sciences Inc. *Pro/II Keyword Input Manual*; Simulation Sciences, Inc.: Brea, CA, **1994**.
103. Aspen Technology Inc. *The SpeedUP User's Manual*; Aspen Technology, Inc.: Cambridge, MA, **1993**.
104. Seok, D.R.; Kang, S.G.; Huang, S.-T.; *J. Membr. Sci.* **1987**, 33 71
105. Isono, Y.; Nakajima M.; *Separ. Purif. Technol* **1999**, 17 77-82.
106. Banat, F.A.; Al-Rub, F.A.; Shannag M.; *Separ. Purif. Technol* **1999** 16 119-131
107. Shaban, H.I.; Riazi, M.R.; Sahar, R.; *Separ. Purif. Technol* **1997**, 11 113-118.
108. Shaban H.I.; *Separ. Purif. Technol* **1997**, 11(5) 119-126.
109. Luo, G.S.; Niang, M.; Schaetzel, P.; *Chem. Eng. J.* **1997**, 68 139-143.
110. Yang B.-L.; Goto, S.; *Separ. Purif. Technol* **1997**, 32(5) 971-981.
111. Ortiz, I.; Alonso, P.; Urtiga, A.; *Desalination* **2002**, 149 67-72.
112. Assabumrungrat, S.; Kiatkittipong, W.; Praserttham, P.; Goto, S.; *Catalysis Today.* **2003** 79 80 249-257.
113. Jensen, K.L.; Datta, R.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 392.
114. Rock, K.; *Hydrocarb Process.* **1992**, 71, 86-88.
115. Vila, M.; Cunill, F.; Izquierdo, J.F.; Tejero, J.; Iborra, M.; *Chem. Eng. Commun.* **1993**, 124 223-232.
116. Cunill, F.; Tejero J.; Solà L.; Pericàs M. A.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, 34, 3718-3725.
117. Iborra, M.; Izquierdo, J.F.; Tejero, J.; Cunill, F.; *J. Chem. Eng. Data* **1989**, 34, 1-5.
118. Anciolliti, F.; Massi MM.; Pescarollo, E.; *J. Catal.* **1977**, 46,49-57.
119. Fité, C.; Iborra M.; Tejero J.; Cunill F.; *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (**1994**) 581-591.
120. Cunill, F.; Vila, M.; Izquierdo, J. F.; Iborra, M.; Tejero, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32, 564-569.
121. Thornton, R.; Gates, B.C.; *J. Catal.* **1974** 34 275-287.
122. Jhon, Y.H.; Lee, T-h.; *Separ. Purif. Technol* **2003** 31 301-317.
123. Jayadeokar, S.S.; Sharma, M.M.; *Chem. Eng. Sci.* **1992** 47 13/14 3777-3784.
124. Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E. *The properties of gases and liquids* 4<sup>th</sup> ed. Boston: McGraw-Hill, 1987, 741 p.
125. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 5441-93**. *Standard Test Method for Analysis of Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE) by Gas Chromatography*. West Conshohocken, PA. USA. **1998**.
126. Deutsches Institut für Normung (DIN) / European Norm European Committee for Standardization (EN). **1601**. *Liquid petroleum products – Unlead petrol – Determination of organic oxygenate compounds and total organically bound oxygen content by gas chromatography (GC-FID)*; German version. 01/oct/1997. 14 p.

127. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR **14065**. *Destilados de Petróleo e óleos viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital*. Rio de Janeiro, Brasil. **1998**.
128. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR **9619**. *Produtos de petróleo – Determinação das propriedades*. Rio de Janeiro, Brasil. **1998**.
129. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D 4953-93** *Standard Test Method for Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline-Oxygenate Blends (Dry Method)*. West Conshohocken, PA. USA. **1998**.
130. Colombo F.; Corl L.; Dalloro L.; Delugo P.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1983**, 22, 219.
131. International Organization for Standardization. **12165**. *Tools for moulding – Components of compression and injection mould and diecasting dies – Terms and symbols*. 01/ag/2000.

## 9. ANEXOS

**Anexo 1.** Tabela de especificações aplicável às gasolinas automotivas comercializadas no Brasil, conforme o Regulamento Técnico ANP Nº 5/2001

Tabela de especificação

Características	Especificação				Método	
	Gasolina Comum		Gasolina Premium		ABNT	ASTM
	Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C		
Cor	(1)	(2)	(1)	(2)	Visual (3)	
Aspecto	(4)	(4)	(4)	(4)		
Álcool Etilico Anidro Combustível – AEAC (%vol)	1 máx (5)	(6)	1 máx. (5)	(6)	NBR 13992	
Massa Específica a 20°C (Kg/m <sup>3</sup> )	anotar	anotar	anotar	anotar	NBR 7148 NBR 14065	D 1298 D 4052
Destilação					NBR 9619	D 86
10% evaporados (°C)	65,0	65,0	65,0	65,0		
50% evaporados (°C)	120,0	80,0	120,0	80,0		
90% evaporados (°C)	190,0	190,0	190,0	190,0		
PFE, max. (°C)	220,0	220,0	220,0	220,0		
Resíduo, max. (%vol)	2,0	2,0	2,0	2,0		
MON, mín.	(8) (9)	82,0 (9)	-	-	MB 457	D 2700
IAD, mín. (10)	(8)	87,0	(8)	91,0	MB 457	D 2699 D 2700
Pressão de vapor a 37,8 °C (kPa) (11)	45,0 a 62,0	69,0 máx.	45,0 a 62,0	69,0 máx.	NBR 4149 NBR 14156	D 4953 D 5190 D 5191 D 5482
Goma atual lavada, max (mg/100 mL)	5	5	5	5	NBR 14525	D 381
Período de Indução a 100°C, mín. (min)	(12) (13)	360	(12) (13)	360	NBR 14478	D 525
Corrosividade ao Cobre a 50°C, 3h, máx.	-	1	1	1	NBR 14359	D 130
Enxofre, máx. (% massa) (14)	0,12	0,10	0,12	0,10	NBR 6563 NBR 14533	D 1266 D 2622 D 3120 D 4294 D 5453
Chumbo, máx. (g/L) (5)	0,005	0,005	0,005	0,005	-	D 3237
Aditivos (15)	-	-	-	-	-	-
Hidrocarbonetos (%vol) (14) (16)					MB 424	D 1319
Aromáticos, máx. (17)	57	45	57	45		
Olefinicos, máx. (17)	38	30	38	30		

- (1) De incolor a amarelada, isenta de corante.
- (2) De incolor a amarelada se isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 50 ppm com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação.
- (3) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 98.
- (4) Limpido e isento de impurezas.
- (5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.
- (6) O AEAC a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor.
- (7) No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior a 155°C para gasolina A e 145°C para gasolina C.
- (8) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor das octanagens MON e do IAD da mistura de gasolina A, de suas produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor.
- (9) Fica permitida a comercialização de gasolina automotiva com MON igual ou superior a 80 até 30/06/2002.
- (10) Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos RON e MON.



- (11) Para os estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para pressão de vapor.
- (12) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor do período de indução da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor máximo estabelecido pela legislação em vigor.
- (13) O ensaio do período de indução só deve ser interrompido após 720 min., quando aplicável, pelo menos a 20% das bateladas comercializadas. Neste caso, e se interrompido antes do final, deverá ser reportado o valor de 720 minutos.
- (14) Os teores máximos de enxofre, benzeno, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos olefinicos permitidos para a gasolina A referem-se àquele que transforma-se-á em gasolina C através da adição de  $22\% \pm 1$  de álcool. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina, os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.
- (15) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.
- (16) Fica permitida alternativamente a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefinicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB 424 e D 1319.
- (17) Até 30/06/2002 os teores de hidrocarbonetos aromáticos e olefinicos podem ser apenas informados.

**Anexo 2.** Cromatograma expandido - Produtos secundários da reação: RM EtOH/i-C<sub>4</sub> 1,5 e temperatura de reação de 87 °C.

Tempo de retenção (min)	Composto identificado tentativamente (90 % confiança)
3.25	<i>n</i> -butano
3.31	buteno-1
3.57	etanol
3.85	2-metil buteno
4,01	penteno-1
4.15	<i>n</i> -pentano
4.32	<i>terc</i> -butil álcool
5.66	3-metil pentano
5,80	SBA
6.07	<i>n</i> -hexano
6.65	ETBE
6.85	metil ciclo pentano
7.43	2-etoxi butano
7.82	ciclo hexano
8.80	2,2,3,3 tetra-metil butano (C <sub>8</sub> )
9.58	2,4,4 trimetil penteno 1 (C <sub>8</sub> )
9.76	5,5 dimetil hexeno (C <sub>8</sub> )
10.15	C <sub>8</sub>
10.39	C <sub>8</sub>
11.25	C <sub>8</sub>
12.10	C <sub>8</sub>
12.90	C <sub>8</sub>
16.66	C10 cíclico
20.27	2,2,6,6 tetra metil-4-metileno heptano (C <sub>12</sub> )
20.58	2,2,4,6,6 penta metil hepteno 3 (C <sub>12</sub> )

Anexo 2. Cromatograma expandido – Produtos secundários da reação: RM EtOH/i-C<sub>4</sub> 1,5 e temperatura de reação de 87 °C.

