

**Análise termodinâmica da produção de 1,3- butadieno a partir do etanol aplicando o método da minimização da energia livre de GIBBS****Thermodynamic analysis of 1,3- butadiene production from ethanol applying the GIBBS free energy minimization method**

DOI:10.34117/bjdv5n9-234

Recebimento dos originais: 24/08/2019

Aceitação para publicação: 30/09/2019

**Alisson Cristian da Cruz**

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João del-Rei.

Instituição: Universidade Federal de São João del-Rei.

Endereço: Rua Sebastiana de Rezende, 410 – Satélite, Conselheiro Lafaiete – MG, Brasil.

E-mail: alissoncristian@gmail.com

**Jorge David Alguiar Bellido**

Doutor em ciencias Fisico-quimica pela Univesidade de São Paulo

Instituição: Universidade Federal de São João Del-Rei

Endereço: Campus Alto Paraopeba - CAP Rod.: MG 443, KM 7 , Ouro Branco, MG

E-mail: jorgeb@ufsj.edu.br

**Dailon Vinicius Barbosa de Fátima**

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João del-Rei.

Instituição: Universidade Federal de São João del-Rei.

Endereço: Rua Baldomero Barbará Filho, 475. Apto 30 – Pioneiros, Ouro Branco– MG, Brasil.

E-mail: dailonvbarbosa@gmail.com

**Samuel Gonçalves Maia**

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João del-Rei.

Instituição: Universidade Federal de São João del-Rei.

Endereço: Av Barão de Eschwege, 156 A - Pioneiros, Ouro Branco – MG, Brasil

E-mail: samuelmaia1997@gmail.com

**Filipe Moraes Nogueira**

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João del-Rei.

Instituição: Universidade Federal de São João del-Rei.

Endereço: Av Mariza de Souza Mendes, 681, Apto 303, Soledade, Ouro Branco - MG, Brasil

E-mail: pipofilipe09@hotmail.com

**Gustavo Henrique Ferreira Dimas**

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João del-Rei.

Instituição: Universidade Federal de São João del-Rei.

Endereço: Rua General José Maria, 395 A, Lindeia, Belo Horizonte- MG, Brasil.

E-mail: gudimas79@yahoo.com.br

**Keivy Evilázio Gomes**

Graduando em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João del-Rei.  
Instituição: Universidade Federal de São João del-Rei.  
Endereço: Rua Antônio Rosa Belo, 87, Centro, Senhora dos Remédios- MG, Brasil.  
E-mail: keivygomes7@gmail.com

**Maurício Bigogno Monteiro**

Graduado em Engenharia Química pela Universidade Federal de São João del-Rei.  
Instituição: Universidade Federal de São João del-Rei.  
Endereço: Rua Antônio Marinho, 665 - Centro, Astolfo Dutra - MG, Brasil.  
E-mail: mauriciobigogno@gmail.com

**RESUMO**

Conhecer a conversão no equilíbrio de uma reação fornece uma meta para balizar otimizações em qualquer processo. A conversão depende de fatores como temperatura, pressão e composição dos reagentes. Diante disso, foi desenvolvido um algoritmo computacional que realiza a análise termodinâmica de reações, aplicando o método da minimização da energia livre de Gibbs. A reação analisada foi a produção de 1,3-butadieno a partir do etanol, composto importante na produção de borrachas sintéticas. O 1,3-butadieno é produzido em duas etapas, passando pela produção de acetaldeído. Foi encontrada uma razão ótima de  $C_2H_6O:C_2H_4O$  de 3:1, a partir do qual ocorre a conversão final para 1,3-butadieno. Estudou-se a influência da temperatura na conversão, com valores de 100 a 900°C, à 1 bar. Conclui-se que a melhor faixa de temperatura é entre 250 e 350 °C, para atingir uma razão de  $C_2H_6O:C_2H_4O$ . de 3:1 objetivando otimizar a conversão de 1,3-butadieno, encontrando um valor de 28%.

**Palavras-chave:** 1,3-butadieno, etanol, termodinâmica, reações, equilíbrio químico, sustentável.

**ABSTRACT**

Knowing the conversion to equilibrium of a reaction provides a goal to mark optimizations in any process. The conversion depends on factors such as temperature, pressure and composition of the reagents. Therefore, a computational algorithm was developed that performs the thermodynamic analysis of reactions, applying the Gibbs free energy minimization method. The reaction analyzed was the production of 1,3-butadiene from ethanol, an important compound in the production of synthetic rubbers. 1,3-Butadiene is produced in two steps, through the production of acetaldehyde. An optimal  $C_2H_6O: C_2H_4O$  ratio of 3: 1 was found, from which the final conversion to 1,3-butadiene occurs. The influence of temperature on conversion was studied, with values from 100 to 900°C, at 1 bar. It is concluded that the best temperature range is between 250 and 350 °C, to reach a ratio of  $C_2H_6O: C_2H_4O$ . of 3: 1 aiming to optimize the conversion of 1,3-butadiene, finding a value of 28%.

**Keywords:** 1,3-butadiene, ethanol, thermodynamics, reactions, chemical equilibrium, sustainable.

## 1. INTRODUÇÃO

O interesse em produtos químicos obtidos por meio de fontes renováveis é algo que aumenta gradativamente. Um caso é a obtenção de 1,3-butadieno por meio do etanol.

O 1,3-butadieno é um gás incolor, não-corrosivo e inflamável à temperatura ambiente e pressão atmosférica (SUN e WRISTERS, 2001). É usado como matéria-prima em uma grande variedade de borrachas sintéticas, sendo que sua maior contribuição atualmente é a fabricação da borracha SBR. O cenário atual é de que 95% da produção global desse composto ocorre pelo processo de craqueamento a vapor da nafta, na indústria do petróleo (WHITE, 2007).

Uma alternativa à utilização de compostos não renováveis para a produção do 1,3-butadieno é por meio da utilização do etanol, composto renovável, com baixo custo e grande oferta. Este processo era realizado em larga escala no início do século 20, na Rússia, gerando um interesse crescente em todo o mundo para a produção do butadieno a partir de etanol (MAKSHINA et al., 2014).

Vários estudos foram realizados a fim de aumentar o rendimento da reação para produção de 1,3-butadieno por meio do etanol, obtendo rotas de produção (MAKSHINA et al., 2014) e (ANGELICI et al., 2013). Com isso, a análise termodinâmica de possíveis rotas reacionais que otimizem a produção do 1,3-butadieno é necessária.

Primeiramente, de acordo com MAKSHINA et al. e ANGELICI et al. primeira produção de 1,3-butadieno por meio do etanol foi elaborada por Ipatiev, obtendo um rendimento de apenas 1,5% na faixa de temperatura de 500-600 °C, utilizando alumínio em pó como catalisador. Uma outra rota é a proposta por Ostromyslensky onde o produto é obtido por meio de uma mistura de etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O) e acetaldeído (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O), onde por meio da utilização de catalisadores de argila nas temperaturas entre 440-460 °C, obteve-se uma seletividade de 18% para o 1,3-butadieno. (MAKSHINA et al., 2014) e (ANGELICI et al., 2013). Por fim, Lebedev obteve uma seletividade de 31% para o butadieno, utilizando somente etanol na alimentação utilizando um catalisador composto por uma mistura de óxido de zinco e alumina a 400 °C (LEBEDEV, V.S., 1929).

Atualmente, o método de Lebedev é considerado o de um só passo e o de Ostromyslensky, a síntese em duas etapas. No caso do primeiro, é escolhido muitas

vezes por ser mais barato e com maior simplicidade, entretanto o segundo apresenta rendimento mais elevados de 1,3-butadieno com maior pureza (ANGELICI et al., 2013).

Dessa forma, este trabalho possui como objetivo realizar a análise termodinâmica do processo reacional mediante a minimização da energia de Gibbs, na produção de 1,3-butadieno a partir de etanol, utilizando a rota de Ostromyslensky, como demonstrado na figura 1:

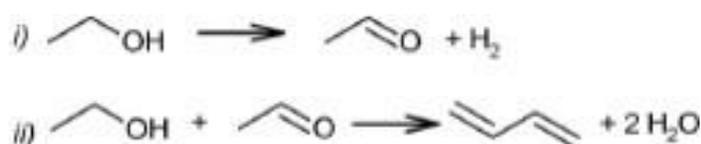


Figura 1 – Produção de 1,3-butadieno a partir do Etanol. i) Desidrogenação parcial do Etanol em Acetaldeído. ii) Reação entre etanol e acetaldeído gerando 1,3-butadieno.

## 2 METODOLOGIA

### 2.1 MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

Para realizar o estudo termodinâmico utilizou-se o método da minimização da energia de Gibbs. Esse método se baseia no princípio de que o sistema reacional a temperatura e pressão constantes se processa de forma a obter a mínima energia livre de Gibbs total do sistema em busca de atingir o equilíbrio termodinâmico. ou seja, o ponto de equilíbrio do é representado pelo valor mínimo da energia de Gibbs (SMITH et al. 2011).

Quando o estado de equilíbrio é atingido, não há mais alterações e o sistema continua a existir neste estado a temperatura e pressão constantes, sem ter influência sobre como esse estado foi, de forma efetiva, atingido (SMITH, et al, 2011).

A energia de Gibbs pode ser escrita na forma diferencial como:

$$\Delta G_{fi}^0 + RT \ln \left( \gamma_i \frac{P}{P^0} \right) + \sum_k \gamma_k \alpha_k = 0 \quad (1)$$

Para essa equação temos:

$\Delta G_{\square}^0$  : Energia de Gibbs de formação da espécie *i* a uma temperatura *T*.

$y_i$ : Composição da espécie *i* no equilíbrio.

$P^0$ : Pressão no estado padrão ( $P=1$  bar)

$\lambda_k$ : Multiplicador de Lagrange.

$a_{ik}$ : Número de átomos do *K*-ésimo elemento presente em cada molécula *i*.

A Equação 1 adaptada para cada espécie química juntamente com os balanços atômicos formam o conjunto de expressões necessário para encontrar as composições de cada componente no equilíbrio nas reações de produção do 1,3-butadieno a partir do etanol.

## 2.2 ALGORITMO COMPUTACIONAL

O desenvolvimento do algoritmo computacional de cálculo de conversões para múltiplas reações no equilíbrio termodinâmico parte da ideia da minimização da energia de Gibbs total do sistema, representada pela equação 2.

$$(G^T)_{T,P} = g(n_1, n_2, n_3 \dots n_n) \quad 2$$

Objetivando encontrar o conjunto de números de mols  $n_n$  que minimiza a energia de Gibbs a temperatura e pressão constantes, e considerando as restrições de balanço de massa, utiliza-se o método dos multiplicadores de Lagrange (SMITH et al., 2011).

O algoritmo computacional produzido e derivado do método de minimização de energia livre de Gibbs pode ser observado na Figura 2, no qual foi considerada uma reação que envolve a participação de etanol, 1,3-butadieno, água, gás hidrogênio e acetaldeído, na faixa de temperatura de 100 a 900 °C.

$$\begin{aligned} \lambda C &:= -30500 & \lambda H &:= 40000 & \lambda O &:= 8000 & n &:= 1 & y_{c2h6o} &:= 0.1 \\ y_{h2o} &:= 0.4 & y_{h2} &:= 0.2 & y_{c2h4o} &:= 0.15 & y_{c4h6} &:= 0.3 \\ 2 \cdot y_{c2h6o} + 4 \cdot y_{c4h6} + 2 \cdot y_{c2h4o} &= \frac{8}{n} & 6 \cdot y_{c2h6o} + 2 \cdot y_{h2o} + 6 \cdot y_{c4h6} + 2 \cdot y_{h2} + 4 \cdot y_{c2h4o} &= \frac{22}{n} \\ y_{c2h6o} + y_{h2o} + y_{c2h4o} &= \frac{4}{n} & y_{c2h6o} + y_{c4h6} + y_{h2o} + y_{h2} + y_{c2h4o} &= 1 & \ln\left(y_{h2} \cdot \frac{P}{P_0}\right) + \frac{2 \cdot \lambda H}{R \cdot T} &= 0 \\ \frac{\Delta G f_0}{R \cdot T} + \ln\left(y_{c2h6o} \cdot \frac{P}{P_0}\right) + \frac{2 \cdot \lambda C}{R \cdot T} + \frac{6 \cdot \lambda H}{R \cdot T} + \frac{\lambda O}{R \cdot T} &= 0 & \frac{\Delta G f_1}{R \cdot T} + \ln\left(y_{c4h6} \cdot \frac{P}{P_0}\right) + \frac{4 \cdot \lambda C}{R \cdot T} + \frac{6 \cdot \lambda H}{R \cdot T} &= 0 \\ \frac{\Delta G f_2}{R \cdot T} + \ln\left(y_{h2o} \cdot \frac{P}{P_0}\right) + \frac{2 \cdot \lambda H}{R \cdot T} + \frac{\lambda O}{R \cdot T} &= 0 & \frac{\Delta G f_4}{R \cdot T} + \ln\left(y_{c2h4o} \cdot \frac{P}{P_0}\right) + \frac{2 \cdot \lambda C}{R \cdot T} + \frac{4 \cdot \lambda H}{R \cdot T} + \frac{\lambda O}{R \cdot T} &= 0 \\ 0 \leq y_{c2h6o} \leq 1 & \quad 0 \leq y_{c4h6} \leq 1 & 0 \leq y_{h2o} \leq 1 & \quad 0 \leq y_{c2h4o} \leq 1 & 0 \leq y_{h2} \leq 1 & \\ \text{Find}(y_{c2h6o}, y_{c4h6}, y_{h2o}, y_{h2}, y_{c2h4o}, \lambda H, \lambda O, \lambda C, n) &= \begin{bmatrix} 0.003 \\ 0.284 \\ 0.568 \\ 0.143 \\ 0.002 \\ 4.637 \cdot 10^3 \\ 2.088 \cdot 10^5 \\ -5.318 \cdot 10^4 \\ 6.977 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

Figura 2 – Algoritmo para cálculo de conversão no equilíbrio.

### 3 RESULTADOS

O algoritmo analisou a reação no intervalo de temperatura de 100 a 900 °C à uma pressão constante de 1 atm (pressão atmosférica).

Os resultados foram representados nas Figura 3 (a) e (b).

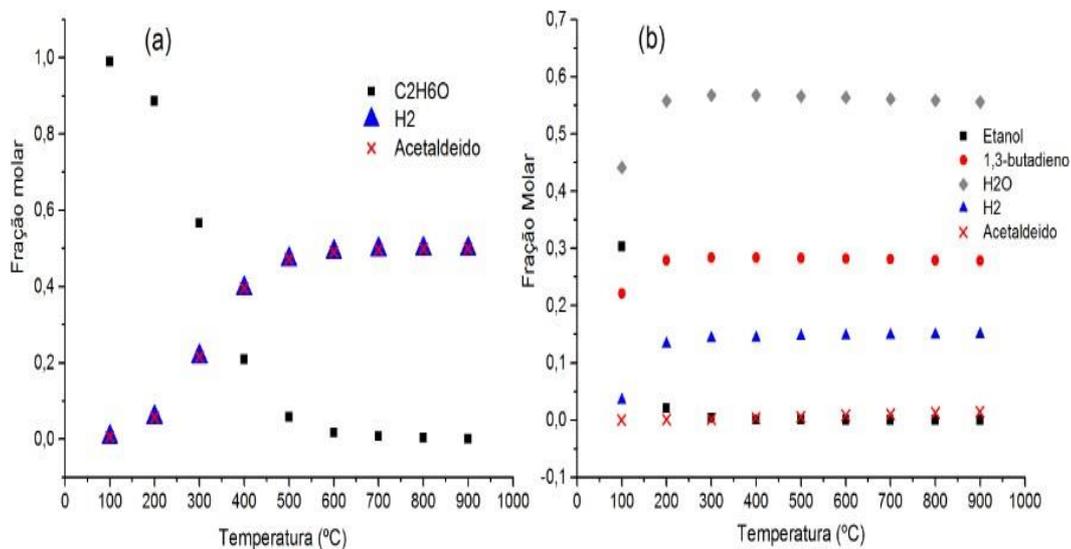


Figura 3 – Composições no equilíbrio a 1 bar. (a) Desidrogenação parcial do etanol em acetaldeído. (b) Reação de etanol em 1,3-butadieno, alimentação: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (3:1).

O 1,3-butadieno é produzido em duas etapas segundo Ostromyslensky (MAKSHINA et al., 2014) e (ANGELICE et al., 2013). Na primeira etapa, etanol é transformado em acetaldeído e gás hidrogênio, onde resultados da análise termodinâmica do equilíbrio está representada na figura 3(a). Na segunda etapa, uma mistura de acetaldeído e etanol é utilizada para produzir 1,3-butadieno.

Na Figura 3(a) observa-se que o aumento de temperatura favorece termodinamicamente a desidrogenação do etanol em acetaldeído até aproximadamente 600 °C, a partir dessa temperatura a conversão permanece constante, sendo o etanol completamente transformado em acetaldeído.

Por meio de simulações no algoritmo desenvolvido, verificou-se uma razão ótima de alimentação, de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O (Etanol: Acetaldeído), de 3:1, localizada na faixa de 250 a 350 °C. Essa razão foi necessária para atingir valores de frações molares que otimizassem a formação do produto principal no desenvolvimento da reação entre o etanol e o acetaldeído para a formação do 1,3 butadieno. Os resultados dessa segunda etapa são mostrados na Figura 3 (b). Nesta figura observa-se que partir de 200 °C a fração molar de 1,3 butadieno atinge um valor de 0,28 (28%). A partir desse valor de temperatura, a conversão permanece praticamente constante com o incremento da temperatura em uma pressão de 1 bar.

#### 4 CONCLUSÃO

Foi realizado o desenvolvimento de um algoritmo computacional para efetuar a análise termodinâmica das composições no equilíbrio da produção de 1,3 butadieno via etanol por meio da rota proposta por Ostromyslensky.

Por meio do estudo dos resultados obtidos, observa-se que o intervalo de temperatura de 250 °C e 350 °C é o mais favorável por apresentar uma melhor taxa de desidrogenação do etanol em acetaldeído, mantendo a proporção de alimentação de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O:C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O de 3:1, sendo esta necessária para atingir conversões máximas de 28% para o 1,3-butadieno.

#### REFERÊNCIAS

ANGELICI, C.; WECKHUUSEN, B.M.; BRUIJNINCX, P.C.A. Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals. *ChemSusChem*. v.6, p.1595- 1614, 2013.

LEBEDEV, V.S. FR Patent 665917, 1929.

LEBEDEV, V.S. GB Patent 331482, 1930.

LEBEDEV, V.S. "Preparation of bivinyl directly from alcohol". Zh. Obshch. Khim. 3,698,1933

MAKSHINA, E.V.; DUSSELIER, M.; JANSSENS, W.; DEGRÉVE, J.; JACOBS, P.A.; SELS, B.F. "Review of old chemistry and new catalytic advances in the onpurpose synthesis of butadiene". Chem. Soc. Rev, 43, 7917, 2014.

SMITH J.M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT M. M. *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

SUN, H.N., WRISTERS, J.P.: "Butadiene" KIRK-OTHMER Encyc. Chem. Tec., 4th ed., 4, 340, Wiley, 2001.

WHITE, W.C. "Butadiene production process overview". Chem. Biol. Interact. 166, 10, 2007.