

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/336922472>

Cálculo de reatores catalíticos gás-sólido – vol 1– Cinética de fenômenos de transferência

Book · June 2019

CITATIONS

0

READS

314

1 author:



Alex Vazzoler

University of Campinas

6 PUBLICATIONS 0 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Cinética de sólidos (materiais) [View project](#)



Eficiência energética [View project](#)



CÁLCULO DE REATORES CATALÍTICOS GÁS-SÓLIDO

Volume 1
**Cinética heterogênea e
fenômenos de transferência**

ALEX VAZZOLER

Cálculo de reatores catalíticos gás-sólido

Volume I. Cinética heterogênea e fenômenos de transferência

Alex Vazzoler, D.Sc.

Vitória
Edição do autor
2019

Vazzoler, Alex

Cálculo de reatores catalíticos gás-sólido: Volume 1 – cinética e fenômenos de transferência / Alex Vazzoler – 1. Ed – Vitória: 2019.

Bibliografia

ISBN 978-85-922833-1-5

1. Reações químicas. 2. Reatores químicos. I. Título.

05-4289

CDD: 660.299

CDU: 66.02

Sob proteção de direitos autorais e com exemplar enviado a Biblioteca Nacional.

A reprodução é permitida desde que cumprido o direito autoral.

Prefácio

Este livro foi pensado como um recurso complementar a literatura apresentada ao longo de seus capítulos e gostaria que os leitores se debruçassem sobre as obras citadas ao final do livro e percebessem a genialidade de certos autores, especialmente os das décadas de 40, 50 e 60. Estes obtiveram resultados muito relevantes (estruturais) com recursos tecnológicos limitadíssimos.

Cinética heterogênea é um tema considerado espinhoso em muitos cursos de engenharia química. Os livros texto generalistas (que abordam cálculo de reatores de forma integral) abordam o tema de forma sintética e se atém ao mais essencial. E nos livros de catálise heterogênea, com exceções como o livro do Figueiredo [1], abordam o tema de cinética de forma superficial. Pelo fato de que os especialistas em catálise, por regra, evidentemente há exceções, se focam em caracterização e usam os testes catalíticos apenas para avaliar o desempenho do catalisador. Em outros termos, são gerados gráficos de conversão contra temperatura (ou conversão *versus* tempo de reação em sistemas em batelada) e são avaliados variáveis como seletividade, rendimento, estabilidade química e térmica, entre outros. Porém, raramente estuda-se mecanismos de reação (microcinética) por demandar um conjunto muito expressivo de testes catalíticos:

- É necessário um planejamento de experimentos (planos fatoriais) em que são realizadas réplicas para estimar-se os parâmetros cinéticos considerando-se o erro experimental;
- Os testes cromatográficos podem ser demorados, certos sistemas gasosos podem ter um procedimento de separação no cromatógrafo que gasta de 8 a 12 horas;
- Em certos momentos os métodos experimentais necessários podem não ser acessíveis, especialmente testes catalíticos em sistemas multifásicos (como leito de lama, leito gotejante, etc.);
- Limitação de tempo conforme o nível de estudos (é muito difícil para um aluno de mestrado estudar um mecanismo de reação dentro do seu tempo de defesa de dissertação);

Entre outros diversos fatores.

Portanto, cinética heterogênea é um campo ainda a ser explorado, porque o número de mecanismos de reações a serem estudados ainda é vasto. E os recursos tecnológicos em evolução permitem resolver certos problemas até então inviáveis: detectores mais sensíveis em cromatógrafos (TCD, FID, FPD, etc.), sistemas automáticos de injeção (*autosamplers*) e melhorias nos sistemas de detecção (pulsos), melhoria na utilização de traçadores (*tracers*), em especial, grande evolução das colunas de cromatografia e separação mais eficiente das fases (compostos) no cromatógrafo.

A principal justificativa para a existência deste livro é a tentativa de introduzir de forma amistosa aos alunos de graduação, especialmente do curso de engenharia química, a disciplina de cálculo de reatores heterogêneos. Há outros livros em língua portuguesa de autores americanos [2–4] e do Professor Schmal [5] (até o presente momento, é o único professor de uma universidade brasileira que publicou um livro que envolve o assunto em uma editora com alto grau de circulação) cuja a leitura é fortemente recomendada. Porém, procuro apresentar um olhar diferenciado e complementar a todos estes autores.

Cabe evidenciar o caráter introdutório deste livro, tendo-se em perspectiva a vastidão e complexidade do tema. Especialmente em sistemas com líquidos, que não serão abordados nesta obra (algumas correlações empíricas são fornecidas, mas recomendo que se estude a fenomenologia por outros livros).

O livro está organizado em três partes: Revisão (Capítulos 1 e 2), Cinética (Capítulos 3 e 4) e fenômenos de transferência (capítulos 5, 6 e 7).

Nos Capítulos 1 e 2 é apresentada uma revisão sobre alguns conceitos de cinética e adsorção.

No Capítulo 3 são apresentados elementos de cinética heterogênea, especialmente o desenvolvimento de modelos cinéticos e são apresentados alguns métodos de discriminação de modelos.

No Capítulo 4 é discutida brevemente a desativação de catalisadores e são apresentados alguns pontos relevantes sobre seu efeito na cinética dos reatores.

Nos Capítulos 5, 6 e 7 é estudado o fenômeno da transferência de massa e calor entre partículas (interpartícula) e dentro dos poros do catalisador (intrapartícula).

Os Apêndices apresentam uma série de dados e fontes de informação e são apresentadas algumas informações complementares ao restante do livro.

No último capítulo constam as referências com a respectiva enumeração.

Esta obra não visa nenhum tipo de lucro ou associação com editoras, o objetivo é a pura e simples difusão de informação e pode ser utilizada sem problemas por quaisquer pessoas desde que sejam respeitados os direitos autorais.

Dedicatória

Dedico este livro a meus pais, irmãos e aos meus queridos amigos e mestres por todo o apoio e dedicação. Em especial, a professora Rosenir Rita de Cássia Moreira da Silva, cujas notas de aula serviram como modelo para a confecção deste livro.

“Our revels now are ended. These our actors,
As I foretold you, were all spirits and
Are melted into air, into thin air:
And, like the baseless fabric of this vision,
The cloud-capp’d towers, the gorgeous palaces,
The solemn temples, the great globe itself,
Yea, all which it inherit, shall dissolve
And, like this insubstantial pageant faded,
Leave not a rack behind. We are such stuff
As dreams are made on, and our little life
Is rounded with a sleep.”

William Shakespeare, The Tempest

Nomenclatura

Alfabeto latino

Notação	Variável	Unidades (S.I)
a	Área de superfície do catalisador	$\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$
C	Concentração molar	mol m^{-3}
c_p	Calor específico a pressão constante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
D	Difusividade	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
E	Energia de ativação	J mol^{-1}
F	Vazão molar	mol.s^{-1}
G	Velocidade superficial (ou taxa de vazão) mássica	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
h	Coefficiente de transmissão de calor (ou de filme)	$\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1}$
H	Entalpia	J mol^{-1}
k	Constante cinética ou taxa específica de reação	(*)
K	Constante de equilíbrio	(*)
m	Massa de um componente	kg
M	Massa molar	kg mol^{-1}
n	Quantidade de matéria (número de mols)	mol
P	Pressão	kPa
Q	Vazão volumétrica	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
r	Taxa de reação (massa de catalisador)	$\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$
r'	Taxa de reação (área de catalisador)	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
r''	Taxa de reação (volume de leito)	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
R	Constante universal dos gases	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
T	Temperatura	K
t	Tempo	s
V	Volume	m^3
W	Massa de catalisador	kg
X	Conversão	-
y	Fração molar do componente	-

(*) Varia com a ordem de reação e com a unidade de taxa de reação.

Alfabeto grego

Notação	Variável	Unidades (S.I)
ε	Fração de vazios (porosidade) ou expansividade volumétrica	-
ν	Coefficiente estequiométrico ou viscosidade cinemática	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
μ	Viscosidade	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
ρ	Densidade (ou massa específica)	kg m^{-3}
τ	Tempo de contato	$\text{kg m}^{-3} \text{s}$
τ_v	Tempo espacial	s
η	Fator de efetividade	-
λ	Condutividade térmica	$\text{J m}^{-1} \text{K}^{-1}$

Índices

Notação	Significado
<i>0</i>	Inicial
<i>o</i>	Estado padrão
<i>b</i>	Fase <i>bulk</i> (interior do sólido ou seio do fluido)
<i>s</i>	Superfície do sólido
<i>f</i>	Final
<i>i</i>	Referência (geralmente um composto químico)
<i>m</i>	Molecular
<i>k</i>	<i>Knudsen</i>
<i>p</i>	Partícula (grão) ou <i>pellet</i> Pressão

Grandezas adimensionais

Equações	Significado
$Re = \frac{d_p u \rho}{\mu} = \frac{d_p G}{\mu} = \frac{d_p \dot{m}}{\mu A}$	<p><i>Reynolds</i>: Pode ser interpretado de várias formas: a) Como a relação entre forças de inércia e forças viscosas que agem sobre uma partícula de fluido em movimento; b) Quadrado da relação entre a dimensão característica de um corpo e a espessura da camada limite hidrodinâmica que se desenvolve em torno do mesmo; c) Quadrado da relação entre a velocidade do escoamento e a velocidade de espalhamento da vorticidade; d) Relação entre quantidades de movimento transferidas por convecção e por difusão.</p>
$Pr = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{\mu c_p}{\lambda}$	<p><i>Prandtl</i>: Relação entre a espessura das camadas limite hidrodinâmica e térmica. ν e α são, respectivamente, a viscosidade cinemática e a difusividade térmica do fluido. Em geral em gases, $Pr > 1$ em líquidos, $Pr \gg 1$ em sólidos e $Pr \ll 1$ em metais líquidos como o mercúrio.</p>
$Sc = \frac{\nu}{D}$	<p><i>Schmidt</i>: Mede a relação entre a espessura das camadas limite hidrodinâmica e de difusão de massa. ν e D são, respectivamente, a viscosidade cinemática e a difusividade da espécie química que se difunde no fluido.</p>
$Nu = \frac{h d_p}{\lambda}$	<p><i>Nusselt</i>: Utilizado em problemas de transferência de calor por convecção: representa a relação entre as taxas de transferência de calor por convecção e a que se obteria por condução com um gradiente de temperatura dado por $\Delta T/d_p$. Já λ, é a condutividade térmica do fluido.</p>
$Sh = \frac{k_g d_p}{D}$	<p><i>Sherwood</i>: Utilizado em problemas de transferência de massa. É semelhante ao número de Nusselt. k_g é o coeficiente de transferência de massa por convecção e D, o coeficiente de difusão da espécie química.</p>
$\frac{f}{2} = j_H = \frac{h}{c_p G} Pr^{2/3} = j_D = \frac{k_g}{\nu} Sc^{2/3}$	<p><i>Analogia de Chilton Colburn</i>: Esta equação permite a predição de um coeficiente de transferência desconhecido quando um dos outros coeficientes é conhecido. A analogia é válida para um fluxo turbulento plenamente desenvolvido em condutos elétricos com $Re > 10000$, $0,7 < Pr < 160$, e tubos onde $L/d > 60$.</p>

Sumário

Capítulo 1. Introdução ao cálculo de reatores	15
1.1. Uma introdução a cinética heterogênea	16
1.2. Reações catalíticas.....	17
1.3. Termodinâmica de reações químicas	18
1.4. Relação entre catálise e equilíbrio químico	22
1.5. Considerações finais.....	34
Capítulo 2 - Adsorção em sólidos.....	38
2.1. Introdução	39
2.2. Fisissorção (ou adsorção física ou simples).....	43
2.3. Caracterização de Catalisadores.....	45
2.3.1. Caracterização textural de catalisadores	45
2.3.2. Isotermas de adsorção física	46
2.3.3. Medição de área específica	50
2.3.4. Determinação da estrutura porosa: volume e distribuição de diâmetro de poros	66
2.4. Quimissorção (adsorção química)	69
2.4.1. Critérios experimentais para distinguir ambos os tipos de adsorção	71
2.5. Modelo de Langmuir para quimissorção.....	78
2.6. Mecanismos na adsorção química (estado das moléculas adsorvidas)	81
2.5. Determinação das constantes de quimissorção.....	84
2.6. Outros modelos para quimissorção	85
2.6.1. Modelo de <i>Freundlich</i>	86
2.6.2. Modelo de Temkin.....	86
2.7. Influência da temperatura no equilíbrio de adsorção.....	87
Capítulo 3. Introdução a cinética heterogênea.....	89
3.1. Tratamento cinético de Hougen-Watson	90
3.2. Modelo de Hougen-Watson para o caso em que a reação é a etapa controladora no pseudoequilíbrio	90
3.2.1. Reações irreversíveis	91
3.2.2. Reações reversíveis	99
3.3. Hipóteses de Hougen-Watson para o caso onde os processos de adsorção e dessorção são etapas limitantes.....	101
3.3.1. Adsorção de reagentes é a etapa lenta	101
3.3.2. Dessorção de produtos é a etapa lenta.....	103
3.4. Estrutura geral para o modelo cinético que obedece às hipóteses de Hougen-Watson.....	105

3.5. Discriminação de mecanismos pelo método das taxas iniciais	108
3.5.1. Dedução da expressão de taxa a partir de dados experimentais	112
3.5.2. Extensão do modelo de Hougen-Watson a sistemas com mais de um tipo de sítio ativo.....	119
3.5.3. Dedução da expressão de taxa a partir de dados experimentais - Análise dos perfis de curvas..	121
3.6. Determinação de taxas de reação através de leis de potência	128
Exercícios propostos.....	132
Capítulo 4. Desativação e regeneração de catalisadores	145
4.1. Introdução	146
4.2. Envenenamento (<i>poisoning</i>)	157
4.3. Transformações no estado sólido	161
4.3.1. Degradação térmica e reações em fase sólida	165
4.3.2. Sinterização	167
4.5. Fouling, <i>scalling</i> e deposição de carbono (<i>coke deposition</i>)	169
4.6. Falhas mecânicas em catalisadores (sistemas com leito fixo).....	173
4.7. Recuperação (regeneração) de catalisadores	174
4.8. Estudos cinéticos envolvendo atividade catalítica	177
4.8.1. Testes de estabilidade	177
Capítulo 5. Transferência de massa e calor externos à superfície do catalisador (catalisadores não porosos)	182
5.1. Introdução	183
5.2. Efeitos do transporte de massa externo	184
5.2.1. Reação em sólidos não porosos	184
5.2.2. Influência de algumas grandezas sobre a transferência de massa em catalisadores	185
5.3. Influência dos efeitos difusionais externos na taxa global de uma reação química irreversível de primeira ordem.....	186
5.4. Influência dos efeitos difusivos externos na taxa global de uma reação irreversível de segunda ordem	189
5.5. Unidades de taxa	190
5.6. Sistemas com variação molar (quantidade de matéria).....	193
5.6. Correlações utilizadas para o cálculo do coeficiente de transferência de massa externa.....	193
5.5.1. Determinação do k_g através do adimensional de Sherwood (Sh): primeira abordagem.....	194
5.6.2. Determinação do coeficiente de transferência de massa (k_g) através do fator de Chilton-Colburn (j_D): Segunda abordagem.....	202
5.7. Detecção experimental de limitações difusionais externas.....	207
5.8. Importância da análise da resistência a transferência de massa na camada externa do catalisador.	209
5.8.1. Mudança de regime na ampliação de escala (<i>scale-up</i>) em reatores	210

5.8.2. Influência da velocidade do fluido e do diâmetro de partícula na transferência de massa externa	211
5.8.3. Influência da temperatura do fluido sobre a transferência de massa externa.....	213
5.8.4. Efeitos do transporte de massa externo na seletividade	214
5.8.5. Critérios para avaliação dos efeitos do transporte de massa externo na cinética de superfície..	222
5.9. Transferência de calor	229
5.9.1. Correlações para os coeficientes de transferência de calor.....	231
5.9.2. Cálculo do gradiente de temperatura entre o fluido e a superfície do sólido	233
5.10. Análise gráfica de variáveis envolvendo transferência de massa externa	234
5.10.1. Efeitos da vazão e diâmetro de partícula sobre a cinética da reação heterogênea	234
5.10.2. Efeito da temperatura sobre a cinética da reação heterogênea	235
Exercícios propostos.....	237
Capítulo 6. Resistência ao transporte interno de massa (difusão interna) em catalisadores porosos.....	242
6.1. Introdução ao transporte de massa interno (dentro dos poros)	243
6.2. Transporte de massa interno	244
6.3. Difusividades	245
6.3.1. Difusividade em microporos (modelo de <i>Wheeler</i>)	245
6.3.2. Modelo de repartição dupla.....	249
6.3.3. Lei de <i>Fick</i> aplicada a poros	249
6.4. Fator de efetividade caso isotérmico	250
6.4.1. Reação em um poro cilíndrico.....	252
6.4.2. Perfil de concentrações ao longo de um poro cilíndrico.....	254
6.5. Reação em um grão de catalisador porosi: fator de efetividade em termos da difusividade interna.	257
6.5.1. Grão esférico	258
6.5.2. Placa plana porosa.....	260
6.5.3. Caso Geral – Módulo de Thiele para qualquer geometria	262
6.5.4. Método alternativo: uso de gráficos	265
6.5.5. Efeitos da variação da vazão volumétrica sobre o fator de efetividade	267
6.6. Análise dos sistemas quando a difusão interna é a etapa controladora.....	268
6.7. Avaliação do valor de efetividade	269
6.7.1. A difusividade efetiva é conhecida.....	269
6.7.2. A difusividade efetiva é desconhecida	271
6.8. Caso não isotérmico – Limitações difusionais internas à transferência de massa	273
6.8.1. Construção do modelo	273

6.8.2. Cálculo do máximo gradiente de temperatura, entre o centro do grão (T_0) e a superfície do grão (T_s).	277
6.9. Método aproximado para determinação de efeitos difusionais internos – Critério de <i>Weiz e Prater</i> (caso isotérmico)	278
6.10. Detecção experimental das limitações difusionais internas	279
6.10.1. Determinação da conversão em função do diâmetro de partícula.....	279
6.10.2. Estimativa da energia de ativação.....	280
Capítulo 7. Taxa global de reação: simultaneidade dos efeitos difusivos internos e externos .	288
7.1. Introdução	289
7.2. Cálculo do fator de efetividade global.....	292
Apêndices	301
Capítulo 8 - Apêndice 1 – Glossário de cinética e catálise	302
Capítulo 9 – Apêndice 2 – breve apresentação de alguns métodos catalíticos	305
9.1. Apresentação de alguns métodos catalíticos.....	305
9.2. Propriedades texturais	307
9.3. Noções de cromatografia gasosa	310
Capítulo 10 – Apêndice 4 - Regeneração de catalisadores - modelo	316
10.1. Regeneração de catalisadores que sofrem deposição de coque	317
10.2. Calorimetria exploratória diferencial (<i>DSC</i>).....	318
10.3. Oxidação à temperatura programa (<i>TPO</i>).....	320
10.4. Estudo cinético da reação	321
Conversão de unidades e relações úteis	325
Referências bibliográficas	329

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO AO CÁLCULO DE REATORES



Figura 1. Esboço de um Reator de hidrodessulfurização (HDS).

1.1. Uma introdução a cinética heterogênea

Os reatores, em uma analogia ao corpo humano, são o sistema digestivo de um processo químico. As matérias-primas são convertidas em produtos com maior valor agregado. De acordo com critérios econômicos, ambientais e de segurança estendidos para todo o processo.

Ao contrário de uma certa conjectura equivocada dos alunos de graduação, diversos processos químicos com relevância comercial não são conduzidos em apenas uma fase. Grande parte destes sistemas químicos contém diversas fases em contato: sólido, líquido e gases.

As fases podem desempenhar diversos papéis conforme seus respectivos mecanismos de transferência de massa. Os sólidos, por exemplo, podem ter um sistema de reação concentrados em seus poros (quimissorção) ou na fase bulk (absorção). A Figura 1.1 apresenta os principais sistemas e os principais tipos de reatores relacionados [6].

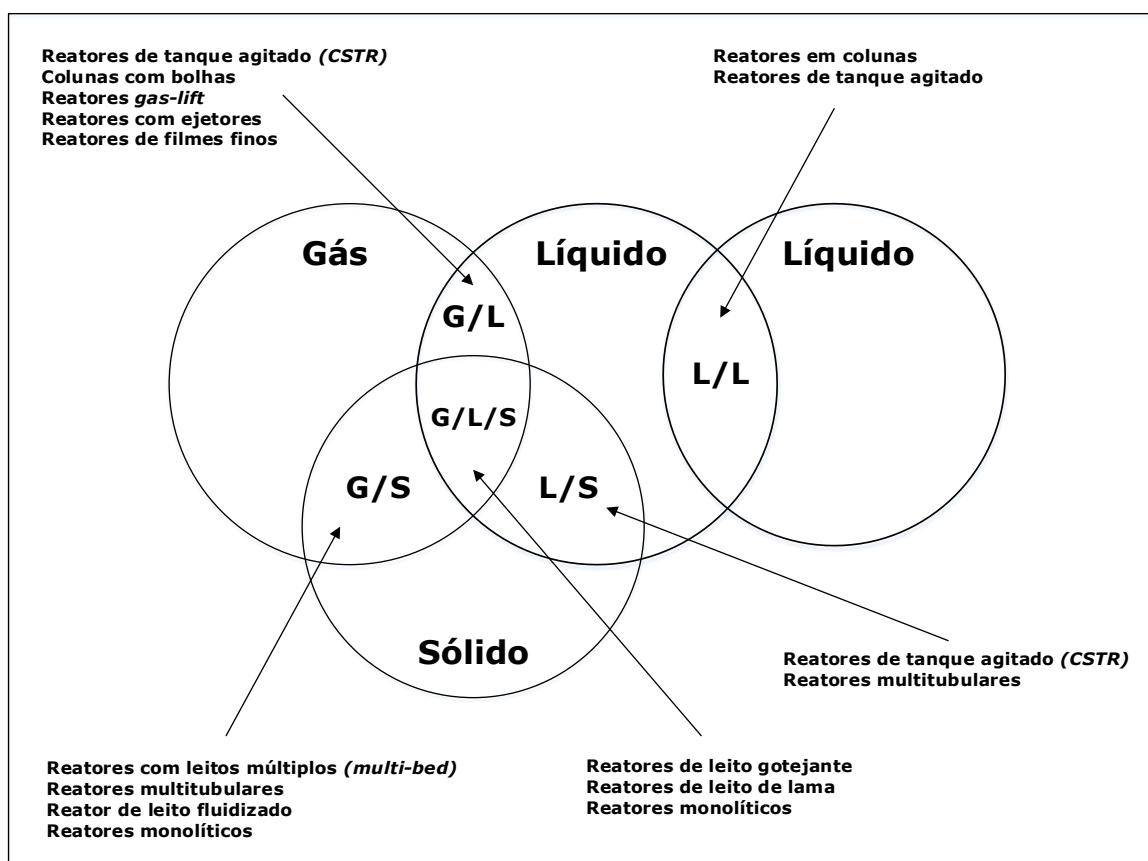


Figura 1.1. Principais tipos de reatores multifásicos e padrões de contato.

A cinética heterogênea trata do estudo da cinética das reações químicas em fase heterogênea (por exemplo o estudo da cinética na superfície do sólido, em um sistema gás-sólido, por exemplo), ou seja, o estudo dos sistemas heterogêneos, que apresentam mais do que uma fase, ou seja: Gás – sólido, gás – líquido, líquido – sólido e sólido – líquido – gás.

Este livro tem como escopo apenas abordar as reações catalíticas gás-sólido. Sistemas multifásicos e não-catalíticos (como queima de carvão ou gaseificação) não serão discutidos neste livro [6].

1.2. Reações catalíticas

A “velocidade” de uma reação (o correto é taxa, mas este termo será utilizado momentaneamente por uma questão de simplicidade) pode ser “modificada” na presença de algumas substâncias particulares. Caso o valor da taxa aumente consideravelmente, esta substância é definida como catalisador. Caso contrário, haja diminuição, está é chamada de veneno ou inibidor. Não obstante, esta substância não pode ser consumida ou gerada ao longo da reação, ou seja, a quantidade de catalisador deverá “permanecer constante” ao longo do tempo (ou “caminho”) de reação. O catalisador irá alterar algumas propriedades do sistema (ou reação) [7]:

Modificação do mecanismo de reação: segundo a teoria do estado de transição o catalisador diminui a barreira de energia potencial (energia de ativação) através da modificação da rota reacional, ou seja, as condições termodinâmicas não mudam, mas as cinéticas consideravelmente: atividade química, rendimento, seletividade, conversão de reação, estabilidade do catalisador, etc.

Seletividade: Se refere a capacidade dos catalisadores (ou dos venenos) atuarem em certas reações benéficas ao produto desejado e não nas demais. Um catalisador aumenta a velocidade de reação ou favorece uma reação frente a outra, mas em qualquer caso, não interfere no equilíbrio químico. Por exemplo,

a conversão de equilíbrio não terá seu valor alterado, mas a conversão (cinética) poderá ser atingida em menores temperaturas em função da diminuição da energia de ativação no sentido favorecido pelo catalisador. Conseqüentemente, haverá aumento do rendimento em relação ao reagente desejado [8].

Morfologia: A atividade de um catalisador depende não só da sua composição química, mas também de sua estrutura física (formação de cristais ou da fase ativa), uma vez que o catalisador pode perder atividade acima de certas temperaturas (sinterização). Portanto, um estudo sobre um catalisador envolve uma investigação exaustiva sobre as espécies em sua superfície.

Atividade química e Estabilidade: na presença de uma fase ativa (parte do catalisador que participa da reação) as moléculas reagentes sofrem uma debilitação na estabilidade de certas ligações químicas e formam produtos intermediários nas proximidades da superfície do sólido (complexo ativado). Quanto maior a frequência de colisões efetivas do reagente com a superfície, maior a atividade catalítica do catalisador. A estabilidade é definida como a capacidade de um catalisador manter o valor de atividade química intacto pelo máximo tempo possível de reação. Um valor usual para a indústria petroquímica, para um catalisador heterogêneo considerado de "boa estabilidade" é de 5 anos, mas varia de reação para reação.

1.3. Termodinâmica de reações químicas

Uma substância para ser considerada um catalisador deve apresentar uma série de propriedades intrínsecas cuja a importância é fundamental e justifica a sua utilização. E há uma relação fundamental da termodinâmica com a catálise: O catalisador não altera condições ou estados termodinâmicos, apenas diminui o tempo de reação (aumenta a taxa de reação) através da alteração do mecanismo de reação [9].

Observe a reação hipotética em fase gasosa com A e B como reagentes originando os produtos R e S (com os respectivos coeficientes estequiométricos a, b, r e s) representada pela Equação 1.1 [10].



O valor da constante de equilíbrio (K) para sistemas gasos pode ser calculado de duas formas complementares, a primeira é expressa em termos da variação da energia livre de Gibbs de reação (ΔG^0) em condições padrão de temperatura e pressão (298,15 K e 1 bar), da temperatura absoluta (T, em K) e da constante universal dos gases (R, 8,314 J.mol⁻¹K⁻¹) [10].

$$K = \prod_i \hat{f}_i^{v_i} = \frac{\hat{f}_R^r \hat{f}_S^s}{\hat{f}_A^a \hat{f}_B^b} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad \text{gases/fase vapor} \quad (1.2)$$

em que a fugacidade da espécie i (\hat{f}_i) em mistura é definido como o produto do coeficiente de fugacidade da espécie i ($\hat{\varphi}_i$), por sua fração molar na mistura (y_i) e pressão absoluta (P):

$$\hat{f}_i = \hat{\varphi}_i y_i P \quad (1.3)$$

Pode-se estimar o coeficiente de fugacidade utilizando-se diferentes equações de estado, quanto maiores a pressão e a polaridade das moléculas reagentes mais complexa serão as equações de estado a serem utilizadas. O enfoque deste tópico é apresentar de forma sucinta o equilíbrio químico. Portanto, a fase gasosa será assumida como ideal ($\hat{\varphi}_i = 1$) e modelos detalhados podem ser encontrados em outras referências [10,11].

$$K = \frac{y_R^r y_S^s}{y_A^a y_B^b} P^{\Delta\nu} \quad \text{em que } \Delta\nu = r + s - a - b \quad (1.4)$$

A outra definição da constante de equilíbrio químico apresentada na equação 1.2 necessita do cálculo da variação da energia livre de Gibbs de reação (ΔG^0) a partir da diferença entre as energias livres de formação dos produtos e reagentes [12]:

$$\Delta G^0 = \sum_i v_i G_i^0 = (rG_r^0 + sG_s^0)_{prod} - (aG_A^0 + bG_B^0)_{reag} \quad (1.5)$$

Caso estes valores não estejam disponíveis pode ser feita uma estimativa a partir dos valores da entalpia de reação padrão (ΔH^0), da entropia (ΔS^0) e da temperatura padrão de reação (T , 298,15 K).

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (1.6)$$

A constante de equilíbrio é uma função da temperatura e sua variação de valor pode ser estimada a partir da Equação de Van't Hoff [10]:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (1.7)$$

Cuja a forma integral é representada pela equação 1.8, para o caso em que a variação de entalpia não é significativa:

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (1.8)$$

Para o caso geral, os calores específicos das espécies reacionais (i) são estimados pela equação 1.7, em que a_i , b_i , c_i , d_i e e_i são constantes empíricas tabeladas [10].

$$c_{p,i} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^{-2} \quad (1.9)$$

As equações gerais para a variação da entalpia de reação e da constante de equilíbrio com a temperatura são representadas respectivamente pelas equações 1.10 e 1.11:

$$\Delta H^0(T_2) = \Delta H^0(T_1) + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta c}{3}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{\Delta d}{4}(T_2^4 - T_1^4) - \Delta e(T_2^{-1} - T_1^{-1}) \quad (1.10)$$

e

$$\ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta a}{R} \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{\Delta b}{2R}(T_2 - T_1) + \frac{\Delta c}{6R}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{\Delta d}{12R}(T_2^3 - T_1^3) + \frac{\Delta e}{2R}(T_2^{-2} - T_1^{-2}) + \frac{1}{R} \left[-\Delta H^0(T_1) + \Delta a T_1 + \frac{\Delta b}{2} T_1^2 + \frac{\Delta c}{3} T_1^3 + \frac{\Delta d}{4} T_1^4 - \frac{\Delta e}{T_1} \right] \cdot \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (1.11)$$

em que $\Delta a = \sum \nu_i a_i$ e $\Delta b = \sum \nu_i b_i$, e assim sucessivamente. Ao assumir-se Δc_p constante as duas equações anteriores podem ser simplificadas conforme as equações 1.12 e 1.13 [10].

$$\Delta H^0(T_2) = \Delta H^0(T_1) + \Delta c_p(T_2 - T_1) \quad (1.12)$$

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) + \frac{\Delta c_p}{R}\left(\ln\frac{T_2}{T_1} + \frac{T_2}{T_1} - 1\right) \quad (1.13)$$

O consumo de reagentes, e a geração de produtos obedece a lei de proporcionalidade:

$$\frac{(-r_A)}{a} = \frac{(-r_B)}{b} = \frac{(-r_S)}{s} = \frac{(-r_R)}{r} \quad (1.14)$$

O consumo do reagente limitante pode obedecer a uma formulação empírica, como a lei de potência (equação 1.15), ou equações fenomenológicas a serem descritas no Capítulo 3 [13]:

$$(-r_A) = k C_R^n C_S^q - k' C_A^l C_B^m = k \left(C_R^n C_S^q - \frac{1}{K} C_A^l C_B^m \right) \quad (1.15)$$

em que n, q, l, m são as ordens parciais de reação. Situações nas quais as ordens parciais de reação são iguais aos coeficientes estequiométricos ($n = s, q = r, l = a$ e $m = b$) são reações elementares, cujas espécies químicas reagem diretamente para formar produtos em uma única etapa de reação e com um único estado de transição. Portanto, é uma reação onde não se detectam intermediários ou estas espécies não são necessárias para descrever o sistema a nível molecular [9].

Na condição de equilíbrio, a taxa de consumo de reagentes é igual a taxa de geração dos produtos. Consequentemente, a taxa global de reação assume valor nulo ($-r_A = 0$) e a Constante de equilíbrio de reação (K) é definida como a razão entre as taxas específicas das reações direta (k) e reversa (k') das reações:

$$K = \frac{k}{k'} = \frac{C_R^n C_S^q}{C_A^l C_B^m} \quad (1.16)$$

As taxas específicas de reação (k), ou constantes de velocidade, podem ser calculadas na maioria das reações através da equação de Arrhenius [14,15]:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.17)$$

em que k_0 é denominado fator pré-exponencial ou de potência, E , energia de ativação, R é a constante dos gases ideais e T , é a temperatura absoluta.

A constante de equilíbrio, de forma análoga a equação 1.17, pode ser estimada pela equação 1.18:

$$K = K_0 e^{-\frac{\Delta H^\circ}{RT}} \quad (1.18)$$

E através das equações 1.16, 1.17 e 1.18 pode ser estabelecida as seguintes relações:

$$\Delta H^\circ = E - E' \quad (1.19)$$

$$K_0 = \frac{k_0}{k_0'} \quad (1.20)$$

1.4. Relação entre catálise e equilíbrio químico

a) Energia de ativação e colisão efetiva

Algumas reações químicas podem ocorrer instantaneamente, mas em sua maioria são mais lentas e é possível medir quanto tempo essas reações levam para atingir um determinado estágio. À medida que a reação química prossegue, a concentração dos reagentes diminui e a concentração dos produtos aumenta. A diminuição na concentração de reagentes por unidade de tempo, ou o aumento na concentração de produtos por unidade de tempo, é conhecida como taxa de reação (r). O estudo das taxas de reação é conhecido como *cinética química*, e quando há a presença de um catalisador sólido, e reagentes em outra fase, é conhecido como *cinética catalítica heterogênea* [13].

As taxas de reação dependem essencialmente de três fatores [16,17]:

Frequência de colisões efetivas: Se uma reação química ocorre entre duas moléculas, estas devem primeiro colidir. O número de colisões entre partículas por unidade de tempo em um sistema é conhecido como *frequência de colisão* (Z) do sistema. Esta variável pode ser alterada, modificando-se a

concentração dos reagentes, a pressão total do sistema, a temperatura de reação ou tamanho (diâmetro) das partículas.

Energia de colisão: Apenas algumas colisões resultam em uma reação química. A maioria das colisões apenas resulta em colisões inelásticas das partículas. Este tipo de colisão é conhecido como colisão não-efetiva, e aquelas que resultam em uma reação são as colisões efetivas.

Para uma colisão ser efetiva é necessário que as moléculas reagentes adequadas, em estado físico adequado, tenham energia cinética suficiente (temperatura) e a orientação adequada. A energia combinada das partículas em colisão é conhecida como energia de colisão.

As partículas em um determinado sistema não têm a mesma energia, obedecem a uma ampla distribuição de diferentes energias denominada distribuição de Maxwell-Boltzmann. A forma da curva de distribuição das energias depende da temperatura do sistema: quanto maior a temperatura, maior a energia cinética média das partículas. A distribuição de energias moleculares a uma temperatura característica T_2 pode ser representada graficamente pela Figura 1.2 (a). Nota-se que quanto maior o aumento de temperatura do sistema (Figura 1.2(b)), há aumento tanto da energia cinética média das moléculas (E_C) quanto o valor de energia cinética mais provável (E_P), ou seja, a moda da distribuição. Ponto em que a probabilidade de colisão efetiva é a maior dentro da distribuição para aquela temperatura [18].

Quanto maior a energia cinética média das partículas, maior a energia de colisão média. A área sob cada curva não se altera, pois reflete quantitativamente o número de moléculas presentes [19].

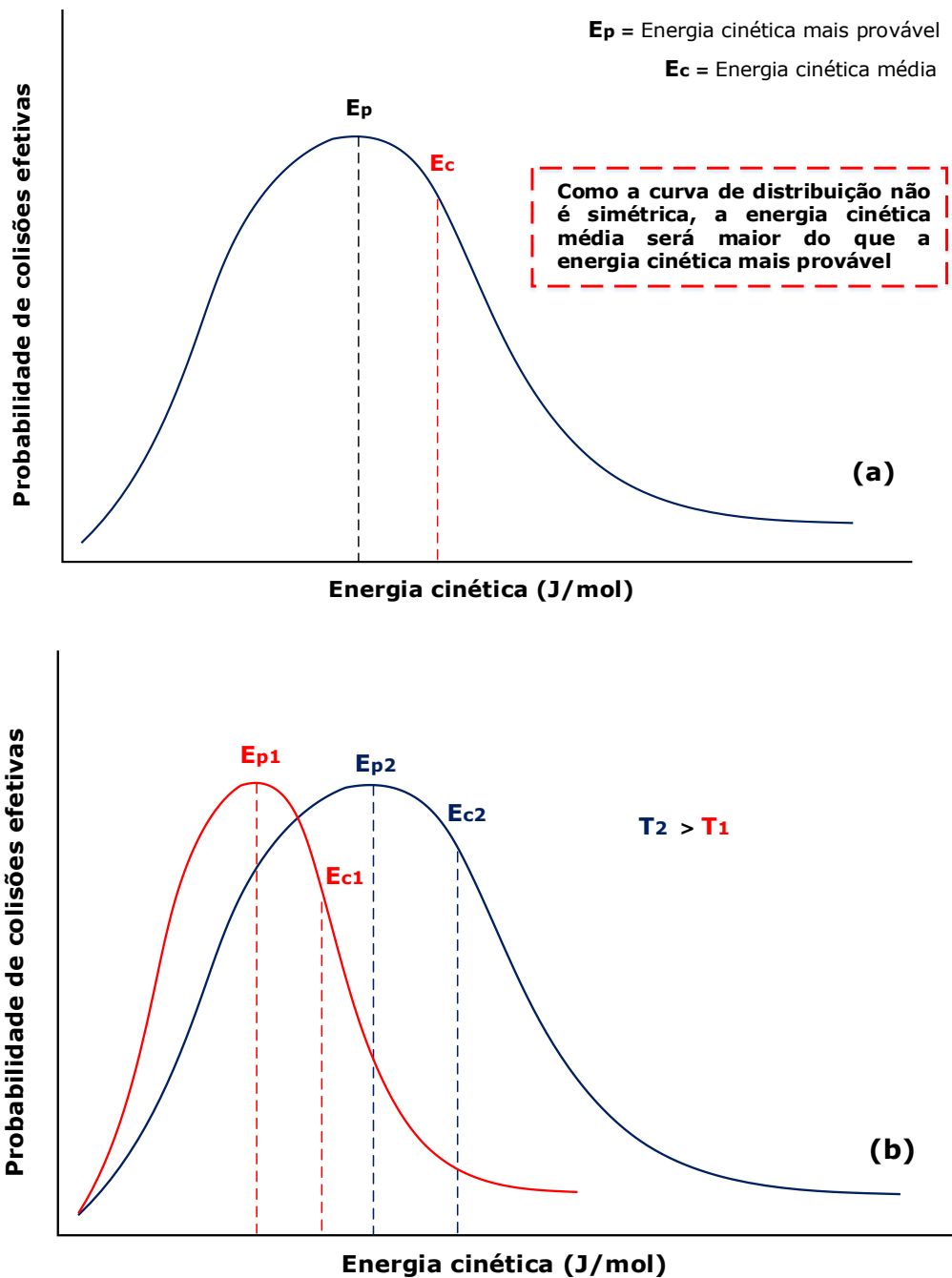


Figura 1.2. (a) Distribuição de Maxwell-Boltzmann para uma temperatura T_2 (b) Efeito da temperatura sobre a distribuição de Maxwell-Boltzmann sobre uma reação endotérmica [20].

Energia de ativação: Definida como a energia mínima que as partículas em colisão precisam para reagir. Se a energia de colisão das partículas em colisão for menor que a energia de ativação, a colisão não resultará em produtos. Caso contrário, há energia suficiente para que possa ocorrer a reação química [15].

A energia de ativação de uma reação química pode ser alterada pela adição de um catalisador. Já que esta substância altera o mecanismo da reação química.

Em reações não instantâneas, a maioria das colisões não tem sucesso. Para tal, pode-se aumentar a taxa de reação de duas formas [14]:

- Aumentando-se a frequência de colisão: através do aumento (ou diminuição) da temperatura

- Aumentando-se a fração de colisões bem-sucedidas: quanto maior a fração de colisões que resultam em uma reação química, mais rápida esta será. A fração de colisões bem-sucedidas pode ser ampliada aumentando-se a energia de colisão (temperatura ou estado de divisão do catalisador) ou diminuindo-se a energia de ativação.

A fração de colisões bem-sucedidas pode ser representada graficamente através da Figura 1.3 como a área sob a curva à direita da energia de ativação dividida pela área total sob a curva de distribuição.

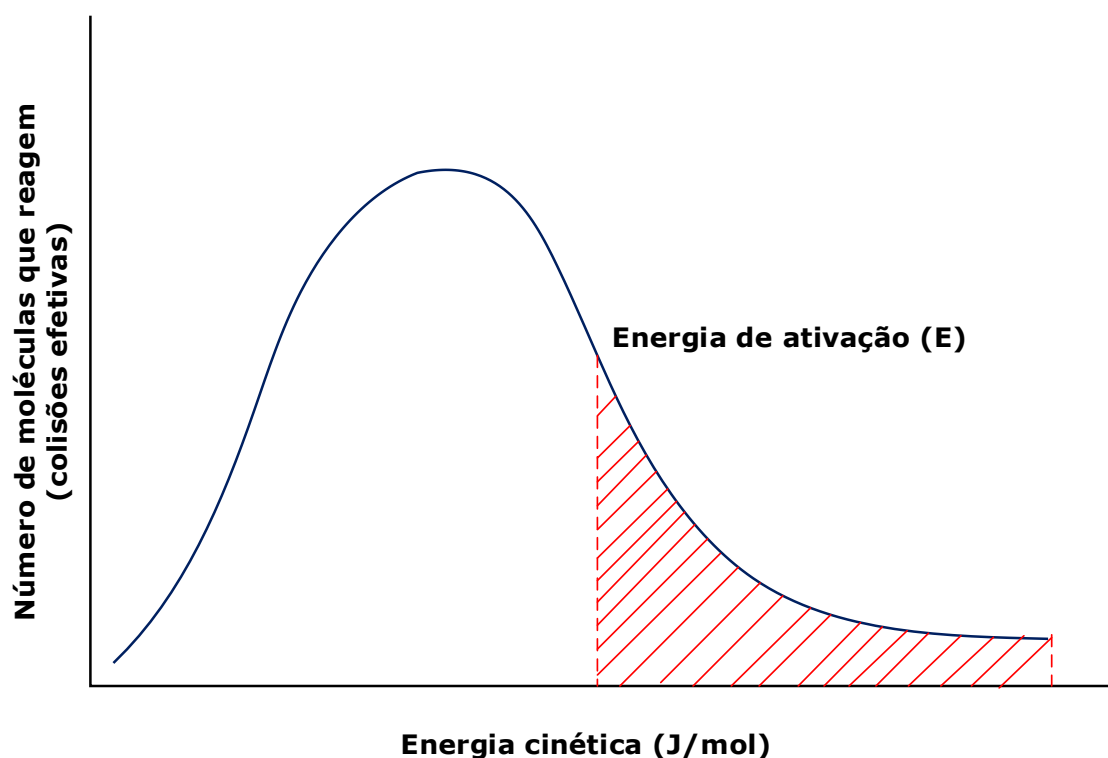


Figura 1.3. Representação gráfica do conceito de energia de ativação.

b) Fatores de que afetam uma reação química

A taxa de uma reação química pode ser modificada de diferentes formas, alterando-se [1]:

- A concentração das partículas reagentes;
- A pressão do sistema (se algumas das partículas reagentes estiverem na fase gasosa);
- O tamanho das partículas (se algumas das partículas reagentes estiverem no estado sólido);
- A temperatura do sistema;
- Utilizando-se um catalisador.

Cada ponto será discutido a seguir em detalhes:

Concentração: quanto maior a concentração das espécies em uma mistura líquida ou gasosa, maior o número de espécies por unidade de volume e maior a frequência com que estas colidirão. Portanto, um aumento na concentração leva a um aumento da frequência de colisão, e conseqüentemente, da taxa de reação.

A energia de colisão, a energia de ativação e, portanto, a fração de colisões bem-sucedidas não são afetadas. Um aumento na concentração aumenta a taxa de reação por aumentar o número de partículas por unidade de volume. Logo, a frequência de colisão aumenta.

Pressão: quanto maior a pressão em uma mistura gasosa, maior o número de espécies por unidade de volume e maior a frequência com que elas colidirão. Portanto, um aumento na pressão faz com que a taxa de reação aumente, de forma similar a concentração.

A energia de colisão (ativação) e a fração de colisões bem-sucedidas não são afetadas. Um aumento na concentração aumenta a taxa de reação por aumentar o número de partículas por unidade de volume.

Tamanho de partícula (área específica de contato): Se uma amostra de um sólido for triturada em pedaços menores, a área da superfície do sólido aumentará. Isso significa que mais átomos do sólido estarão expostos aos outros

reagentes e será mais provável haver uma colisão. A frequência de colisão aumenta e a taxa de reação aumenta.

A energia de colisão, a energia de ativação e, portanto, a fração de colisões bem-sucedidas não são afetadas. Uma diminuição no tamanho das partículas leva um aumento da área superficial e da frequência de colisão.

Temperatura: Um aumento na temperatura aumenta a taxa de uma reação por dois motivos:

Energia de colisão: um aumento na temperatura altera a distribuição de energias moleculares de modo a aumentar a energia cinética média do partículas e, assim, aumentar a energia de colisão.

Para uma determinada energia de ativação, portanto, segue-se que um aumento na temperatura aumentará o número de partículas em colisão com uma energia igual ou maior á energia de ativação (Figura 1.4).

Frequência de colisão: a uma temperatura mais alta, as moléculas possuem maior energia cinética e mover-se-ão mais rápido. O aumento da taxa devido ao aumento da frequência de colisão é, na verdade, pequeno em comparação com a mudança devido ao aumento da energia de colisão.

Uma regra heurística perpetuada em cinética química é de que "a taxa de reação duplica ao aumentar a temperatura em 10 °C". Tal "fato" não é verificado na maioria das reações químicas, aliás é verificado apenas em raríssimos casos.

Catalisador: é uma substância que aumenta a taxa de uma reação química permanecendo quimicamente inalterada ao final da reação.

Os catalisadores fornecem um caminho de reação alternativo, geralmente através da introdução de uma etapa adicional na reação, que tem uma energia de ativação (E_C) menor do que a reação não-catalisada (E_{NC}). Este efeito pode ser ilustrado pelo diagrama de entalpias (Figura 1.4).

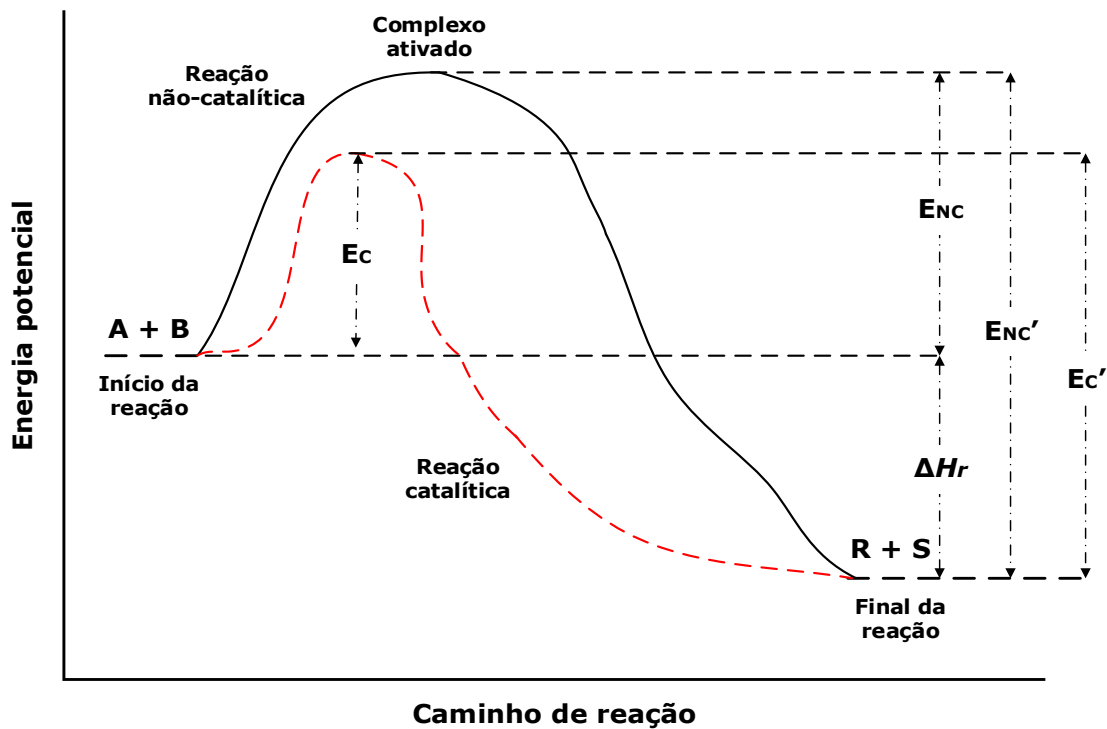


Figura 1.4. Diagrama de entalpia e caminho de reação para reações catalíticas (E_c) e não catalíticas (E_{NC}) [1].

De todos os fatores que influenciam a reação, a catálise é insofismavelmente o mais complexo. No próximo tópico será apontada uma breve introdução da relação da cinética com a catálise. A catálise heterogênea (com catalisadores sólidos) é um campo que depende de uma série de fatores:

- Fase ativa do catalisador (metal, óxido, carbetos, entre outros) e suporte;
- Do estado de divisão do catalisador sólido: método de síntese da fase ativa (e do suporte) e de fabricação do catalisador (escala comercial);
- Promotores (ou dopantes): substâncias adicionadas ao catalisador para melhorar o seu desempenho;
- Tipo de reação: oxidação, hidrogenação, desidrogenação, catálise ácida (bifuncional), entre diversos outros sistemas;
- Das fases envolvidas: se é um sistema gasoso, líquido ou bifásico.

Entre outros fatores.

Na Tabela 1.1 são listados alguns dos principais métodos de caracterização de catalisadores e suas aplicações.

Tabela 1.1. Alguns testes de caracterização de catalisadores [21].

Grandeza catalítica	Teste em laboratório
Área de superfície, volume de poro e distribuição de volume de poro	Fisissorção de nitrogênio e porosimetria de mercúrio
Área de superfície metálica	Quimissorção seletiva de gás
Identificação das fases cristalinas e tamanho de cristal (fase bulk)	Difração de raios-X (DRX)
Estabilidade térmica	Análise termogravimétrica
Tensão de esmagamento	Teste de compressão
Resistência ao atrito	Teste com o tambor rotativo
Dimensões	Medidas
Distribuição de tamanho de partículas	Peneiramento
Densidade	Pesagem por volume
Pureza	Análise de composição elementar quantitativa (fluorescência de raios-X, absorção atômica por chama, etc.)
Distribuição do metal na amostra (fase ativa)	Microanalisadores por varredura com elétrons (<i>electron probe microanalyzer, EPMA</i>)
Distribuição do metal na superfície da amostra (fase ativa)	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) Microscopia eletrônica de transmissão (MET)
Tempo de vida	Testes catalíticos acelerados em laboratório

Este livro não tem como escopo abordar catálise heterogênea, apenas apresentar uma breve introdução à cinética catalítica de reações em fase gasosa. Particularmente, recomendo as respectivas leituras em catálise em língua portuguesa [1,21,22] e língua inglesa [23–28]. No que tange a este capítulo, será realizada uma análise sucinta da relação entre catálise e cinética, a ser descrita no próximo item.

c) A relação entre catálise e cinética

Para ilustrar a relação entre catálise e cinética será utilizado o exemplo da reação de deslocamento água-gás (*water-gas shift reaction, WGS*). Cujas equação [29]:



A constante de equilíbrio de reação pode ser estimada de forma aproximada pela Equação 1.21.

$$\ln K = \frac{4577,8}{T} - 4,33 \quad \text{Temperatura em K} \quad (1.21)$$

Modelos cinéticos, na maioria dos casos, são expressos por uma lei empírica de potência conforme a Equação 1.22 e os dados cinéticos como as ordens parciais de reação (*l, m, n e q*), o fator pré-exponencial (*k₀*) e a energia de ativação (*E*) para diferentes catalisadores são listados na Tabela 1.2 [29].

$$(-r) = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) P_{CO}^l P_{H_2O}^m P_{CO_2}^n P_{H_2}^q \quad (1.22)$$

Tabela 1.2. Dados de reação de deslocamento água-gás [29].

Catalisadores	Condições	Parâmetros de Arrhenius		<i>l</i>	<i>m</i>	<i>n</i>	<i>q</i>
		<i>k₀</i>	<i>E_a</i> (kJ.mol ⁻¹)				
Fe ₃ O ₄ /Cr ₂ O ₃	3 a 5 bar	2,16.10 ¹¹ s ⁻¹	95	1,1	0,53	-	-
Fe ₂ O ₃ (89%)/Cr ₂ O ₃	573-633 K	2,62.10 ⁶ s ⁻¹	79,8	0,74	0,47	-0,18	-
	1 bar						
Fe ₂ O ₃ (80-90%) Cr ₂ O ₃ (8-13%) CuO (1-2%)	575-675 K	10 ^{2,845} (mol g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	111	1	0	-0,36	-0,09
	1 bar						
Fe ₂ O ₃ (80-95%) Cr ₂ O ₃ (5-10%) CuO (1-5%)	723 K	10 ^{0,659} (mol g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	88	0,9	0,31	-0,156	-0,05
	1 bar						

Cada catalisador possui diferentes parâmetros cinéticos por possuir diferentes rotas reacionais (mecanismos ou esquemas cinéticos conforme o

sistema). E estes só podem ser comparados em condições de isoconversão, em termos de atividade catalítica, seletividade ou rendimento.

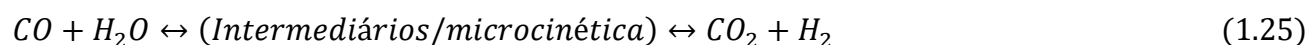
Apesar de ser o método mais utilizado, a lei de potência não fornece um entendimento do mecanismo da reação química. Para tal é necessário utilizar modelos fenomenológicos desenvolvidos a partir de equações de taxa e de certas hipóteses levantadas a partir de evidências empíricas combinadas a experiência e comparação com modelos anteriores.

Embora a reação de deslocamento água-gás tenha sido extensivamente estudada por mais de cem anos, o mecanismo ainda é discutido. Os dois principais mecanismos propostos são:

Mecanismo do tipo *redox regenerativo*: No mecanismo regenerativo também conhecido como mecanismo redox, o ciclo de oxirredução que ocorre na superfície do catalisador é responsável pela reação. NO mecanismo redox é proposto que a superfície do catalisador é oxidada pela molécula de água (H₂O), produzindo H₂ como subproduto seguido de redução da superfície para converter CO em CO₂ representado pelas equações 1.23 e 1.24 [30].



Mecanismo associativo do tipo *Langmuir-Hinshelwood*: é um mecanismo baseado em um modelo de adsorção-dessorção em que as espécies adsorvidas intermediárias se decompõem para a formação de H₂ e CO₂



O mecanismo redox é utilizado para explicar a reação de deslocamento água-gás à alta temperatura. Já à baixa temperatura, tem sido explicada por vários autores tanto através do mecanismo regenerativo quanto do associativo. Será tomado como exemplo, o último mecanismo [30].

Em sistemas heterogêneos, as duas etapas (transferência de massa e reação química) geralmente ocorrem em série. Por consequência, se a taxa de difusão do reagente (ou do produto) na interface (um fenômeno físico) é muito

maior do que a taxa de reação (um fenômeno químico) a taxa global é inteiramente controlada pela cinética química, e a taxa global fornece uma medida “verdadeira” da cinética química. Os *efeitos de transferência de massa são desprezíveis* e essa condição é chamada de *microcinética*. Por outro lado, fenômenos físicos, como a difusão, influenciam a taxa de reação global e não é possível eliminá-los completamente em alguns casos. Tal condição é chamada de *macrocinética* e é observada muitas vezes na indústria.

O modelo microcinético para catalisadores de cobre (1 1 1) para a reação de deslocamento água-gás é apresentado na Tabela 1.3 [31].

Há uma série de expressões cinéticas publicadas para a reação de deslocamento água-gás especialmente pelo seu papel no processo Haber-Bosch para produção de amônia. Em geral, o mecanismo é representado pelo modelo de *Langmuir Hinshelwood* ou modelo de *Eley-Rideal* (será discutido no capítulo 3). Pode-se resumir os conceitos supracitados da seguinte forma:

- Microcinética: Para estudar o mecanismo de reação é necessário eliminar qualquer tipo de efeito de fenômeno de transporte (feito em laboratório).

- Macrocinética: estimativas de parâmetros cinéticos em sistemas com ou sem efeitos de transferência de calor e massa. Pode ser feito utilizando modelos fenomenológicos (Langmuir Hinshelwood, Eley-Rideal, etc.) ou empíricos (lei de potência).

A Tabela 1.3 Apresenta uma série de correlações fenomenológicas e empíricas para a reação de deslocamento água-gás.

Como dito previamente, deve-se tomar muito cuidado ao medir-se os dados cinéticos de um sistema reacional. Neste livro, serão discutidos os efeitos da transferência de calor e massa e como minimizá-las nas reações químicas quando possível (especialmente em laboratórios).

Porém, ao operar-se com dados de uma planta química devem ser considerados outros fatores [28]:

Tabela 1.3. Modelo microcinético para reação de deslocamento água-gás, mecanismo associativo, para catalisadores de Cobre (1 1 1) [31].

Etapas elementares	K_0 (Adsoção/dessorção) (1/atm.s)	Energia de ativação (Kcal/mol)
$CO_{(g)} + Z_{(s)} \leftrightarrow COZ_{(s)}$	$1,5 \cdot 10^6$	0
$H_2O_{(g)} + Z_{(s)} \leftrightarrow H_2OZ_{(s)}$	$1,0 \cdot 10^6$	0
$H_2OZ_{(s)} + Z_{(s)} \leftrightarrow OHZ_{(s)} + HZ_{(s)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	25,4
$COZ_{(s)} + OZ_{(s)} \leftrightarrow CO_2Z_{(s)} + Z_{(s)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	10,7
$COZ_{(s)} + OHZ_{(s)} \leftrightarrow HCOOZ_{(s)} + Z_{(s)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0
$OHZ_{(s)} + Z_{(s)} \leftrightarrow OZ_{(s)} + HZ_{(s)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	15,5
$COZ_{(s)} + OHZ_{(s)} \leftrightarrow HCOOZ_{(s)} + Z_{(s)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0
$HCOOZ_{(s)} + Z_{(s)} \leftrightarrow CO_2Z_{(s)} + HZ_{(s)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	1,4
$HCOOZ_{(s)} + OZ_{(s)} \leftrightarrow CO_2Z_{(s)} + OHZ_{(s)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	4
$H_2O_{(g)} + OZ_{(s)} \leftrightarrow 2OHZ_{(s)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	29
$H_2O_{(g)} + HZ_{(s)} \leftrightarrow OHZ_{(s)} + H_2Z_{(s)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	26,3
$OHZ_{(s)} + HZ_{(s)} \leftrightarrow OZ_{(s)} + H_2Z_{(s)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	1,3
$HCOOZ_{(s)} + OHZ_{(s)} \leftrightarrow CO_2Z_{(s)} + H_2OZ_{(s)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	0,9
$HCOOZ_{(s)} + HZ_{(s)} \leftrightarrow CO_2Z_{(s)} + H_2Z_{(s)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	14,6
$CO_2Z_{(s)} \leftrightarrow CO_{2(g)} + Z_{(s)}$	$4,0 \cdot 10^{12}$	5,3
$HZ_{(s)} + HZ_{(s)} \leftrightarrow H_2Z_{(s)} + Z_{(s)}$	$1,0 \cdot 10^{13}$	15,3
$H_2Z_{(s)} \leftrightarrow H_{2(g)} + Z_{(s)}$	$6,0 \cdot 10^{12}$	5,5
$HZ_{(s)} + HZ_{(s)} \leftrightarrow H_{2(g)} + 2Z_{(s)}$	$6,0 \cdot 10^{12}$	15,3

Z é um sítio vazio, XZ é a espécie adsorvida X.

- *Reconciliação de dados*: detecção e correção de erros grosseiros que ocorrem devido a desvio de medições e vazamentos ocorridos no processo.

- *Não-idealidades*: como formação de pontos mortos no leito do reator ou problemas relacionados a mistura de reagentes em função do regime de escoamento;

- Efeitos de ampliação de escala (*scale-up*).

Estes pontos não serão abordados, mas serão feitas indicações de referências ao longo dos capítulos deste livro.

A Tabela 1.4 apresenta tanto correlações fenomenológicas, quanto empíricas, para a reação de deslocamento água-gás retiradas de diversos trabalhos da literatura.

Tabela 1.4. Expressões cinéticas para a reação de deslocamento água-gás [32].

Modelo	Expressão cinética
Reação de deslocamento água-gás (altas temperaturas)	
Kodama <i>et al.</i>	$r = \frac{k \left(C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{K} \right)}{\left(1 + K_{CO} C_{CO} + K_{H_2O} C_{H_2O} + K_{CO_2} C_{CO_2} + K_{H_2} C_{H_2} \right)}$
Hulburt - Vasan	$r = \frac{k C_{H_2O}}{1 + K \left(\frac{C_{H_2O}}{C_{H_2}} \right)}$
Langmuir Hinshelwood	$r = \frac{k K_{CO} K_{H_2O} \left(C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{K} \right)}{\left(1 + K_{CO} C_{CO} + K_{H_2O} C_{H_2O} + K_{CO_2} C_{CO_2} + K_{H_2} C_{H_2} \right)^2}$
Oxirredução	$r = \frac{k_1 k_2 \left(C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{K} \right)}{k_1 C_{CO} + k_2 C_{H_2O} + k_1' C_{CO_2} + k_1' C_{H_2}}$
Bohlboro <i>et al.</i>	$r = k P_{CO}^a P_{H_2O}^b P_{CO_2}^c P_{H_2}^d$
Reação de deslocamento água-gás (baixas temperaturas)	
Campbell <i>et al.</i>	$r = \frac{k P_{CO} P_{H_2O} (1 - \beta)}{\left(1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{H_2} P_{H_2} \right)^2}$
Shchibrya <i>et al.</i>	$r = \frac{k P_{CO} P_{H_2O} (1 - \beta)}{A P_{H_2O} + P_{CO_2}}$
Moe	$r = k P_{CO} P_{H_2O} (1 - \beta)$
Kulkova and Temkin	$r = k P_{CO} \sqrt{\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}} (1 - \beta)$
Goodgidge and Quazi	$r = k P_{CO}^e P_{H_2O}^f P_{CO_2}^g P_{H_2}^h$

1.5. Considerações finais

Caracterizando-se os processos químicos heterogêneos pela presença de mais de uma fase, identifica-se neste contexto o processo catalítico heterogêneo como aquele que inclui entre suas fases a participação de um catalisador sólido. Assim, uma ou mais fases fluidas, gás e/ou líquido, presentes no meio reacional em contato com partículas, grãos ou pelotas (*pellets*) do catalisador constituem

um sistema no qual a transformação química é efetivada entre componentes das fases fluidas sobre a superfície da fase sólida [28].

O processo catalítico heterogêneo intrínseco, ocorrendo nos sítios ativos superficiais da fase sólida, requer condições de acessibilidade a esses sítios por parte dos componentes reagentes, presentes nas fases fluidas, e capacidades de remoção dos produtos formados sobre esses sítios, na direção das citadas fases fluidas. Decorrentes dos efeitos inerentes a estas ocorrências são identificados fenômenos de transferência de massa entre as fases e no interior destas e interações fluido-sólido em torno do sítio catalítico localizado na superfície do sólido.

Ações sobre os referidos fenômenos devem ir no sentido da diminuição dos seus efeitos, buscando-se ao máximo reduzir as resistências por eles oferecidas, garantindo do ponto de vista cinético menores tempos de acesso até os sítios ativos do catalisador, para os reagentes, e rápidas etapas de remoção dos produtos pelas fases fluidas.

Caracterizados pelas presenças de mais de uma fase material, os processos catalíticos heterogêneos suscitam, para fins de melhores contatos entre estas fases, a utilização de um universo de formas geométricas e disposições variadas da fase sólida e de equipamentos nos quais estas são processados, capazes de proporcionar o estabelecimento de contatos mais efetivos, em termos da reação química intrínseca, que requer interações atômico-moleculares.

Os equipamentos de contato, identificados como reatores catalíticos heterogêneos, referem-se a sistemas sujeitos ao uso em operações contínuas, cujas geometrias permitem interações entre uma ou mais fases fluidas e a fase sólida catalítica. Os reatores catalíticos devem proporcionar cinéticas das etapas físicas e químicas, adequadas às dinâmicas do processamento.

Síntese de produtos químicos comerciais tem diferentes propriedades físico-químicas envolvem a existência funcional de diferentes combinações de química catalítica e fenomenologia (transporte de massa e calor no leito). Como resultado, vários tipos de reatores são propostos. A classificação dos reatores é

baseada em vários critérios, tais como: a compatibilidade com o modo de operação (contínua e descontínua), o número de fases (homogênea e heterogênea) e a queda de pressão (crítica em sólidos).

Os reatores bifásicos são classificados de acordo com a velocidade relativa entre as fases no leito do catalisador. As principais categorias são:

- Reatores de leito fixo: o catalisador é uma fase estacionária e há diferença de velocidade relativa entre as fases. Classificados em: leito empacotado, leito gotejante, e estruturados (anéis de empacotamento, monólitos e microcanais). As descrições, e os cálculos, destes tipos de reatores serão feitos no segundo volume desta obra.

- Reatores de leito fluidizado: Não há diferença de velocidade relativa entre as fases e o catalisador é transportado juntamente a mistura reacional.

Uma breve história da catálise industrial é apresentada na Tabela 1.5 onde são apresentados alguns dos principais processos estabelecidos ao longo do século XX, os respectivos catalisadores (heterogêneos e homogêneos) e seus respectivos campos de aplicação.

Tabela 1.5. Reações catalíticas industriais importantes.

Primeiro ano de comercialização	Processo/Reação	Catalisador	Área da indústria
1875	Fabricação de ácido sulfúrico $SO_2 + 1/2 O_2 \rightarrow SO_3$	Pt, V ₂ O ₅	Química
1903	Fabricação de ácido nítrico $2NH_3 + 5/2 O_2 \rightarrow 2NO + 3H_2O$	Tela de arame de Pt	Química
1913	Síntese de amônia $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$	Fe/Al ₂ O ₃ /K ₂ O	Petroquímica Fertilizantes
1923	Síntese de metanol $CO + 2H_2 \rightarrow CH_3OH$	CuZnO	Petroquímica
1930	Síntese de Fischer-Tropsch $CO + 2H_2 \rightarrow C_1 - C_{30} HCs$	Fe/K/Cuo Co/Kieselguhr	Refino
1920-1940	Reações de hidrogenação Hidrogenação de óleos alimentícios	Ni/Kieselguhr Ni Raney	Petroquímica Indústria alimentícia
1936-1942	Craqueamento catalítico $C_{20} - C_{30} \rightarrow C_8 - C_{16} HCs$	SiO ₂ - Al ₂ O ₃	Refino
1937	Oxidação de etileno $C_2H_4 + O_2 \rightarrow C_2H_4O$	Ag/Al ₂ O ₃	Química
1942	Alquilação de parafinas $C_3H_6 + C_4H_{10} \rightarrow C_7H_{16}$	H ₂ SO ₄ , HF	Petróleo
1938-1946	Processo Oxo $Alceno + CO/H_2 \rightarrow Aldeídos$	Carbonilas de Co (Homogêneo)	Química
1950	Reforma catalítica de nafta Desidrogenação e isomerização	Pt/Al ₂ O ₃	Petroquímica
1955	Polimerização estereoespecífica $n(C_2H_4) \rightarrow Polietileno$	TiCl ₃ /Al(R) ₃	Petroquímica
1960	Processo Waker $C_2H_4 + H_2O \rightarrow CH_3CHO$	PdCl ₂ (Homogêneo)	Petroquímica
1963	Amoxidação (Ammoxidation) $C_3H_6 + NH_3 + 3/2 O_2 \rightarrow CH_2 = CHCN + 3H_2O$	Fosfomolibdato de bismuto (Sb/U óxido)	Química
1964-1969	Oxiclorinação $C_2H_2 + HCl \rightarrow C_2H_3Cl$	CuCl ₂ (Homogêneo)	Petroquímica
1964-1968	Craqueamento catalítico com zeólitas Hidrocraqueamento	Zeólitas X, Y (troca iônica)	Refino
1967	Reforma (multimetálicos)	Pt-Re, Pt-Ir-Cu	Refino
1960s	Hidrodessulfurização $R - S + 2H_2 \rightarrow H_2S + RH_2$	CoMo/Al ₂ O ₃	Refino
1976, 1981	Catálise de três vias: Oxidação de CO, HCs e Redução de NO	Pt, Rh ou Pd/Al ₂ O ₃	Química/Automobilística (Controle de poluição)
1980-1995	Redução seletiva catalítica de NO $4NH_3 + 4NO + O_2 \rightarrow 4N_2 + 6H_2O$	VO _x TiO ₂ , Zeólitas	Controle de poluição
1980-1995	Reações seletivas a forma (Produção de etilbenzeno)	Novas zeólitas (ZSM-5 ... etc)	Petroquímica

CAPÍTULO 2 – ADSORÇÃO EM SÓLIDOS



Figura 2. Foto do *Micromeritics ASAP 2020* para medição de Área de Superfície Acelerada e Sistema de Porosimetria.

2.1. Introdução

A região entre duas fases denomina-se *interface* e, para sua existência, pelo menos uma destas fases deve, necessariamente, ser condensada. Por outro lado, o termo *superfície* é mais empregado para referir-se a interface entre uma fase condensada e uma fase gasosa. A Figura 2.1 apresenta uma situação geral envolvendo várias possibilidades do contato entre fases. Nesta figura, pode ser observada a presença de interfaces gás-sólido, gás-líquido, líquido-líquido, líquido-sólido, sólido-sólido, líquido-sólido-sólido, líquido-líquido-sólido e gás-líquido-sólido [33].

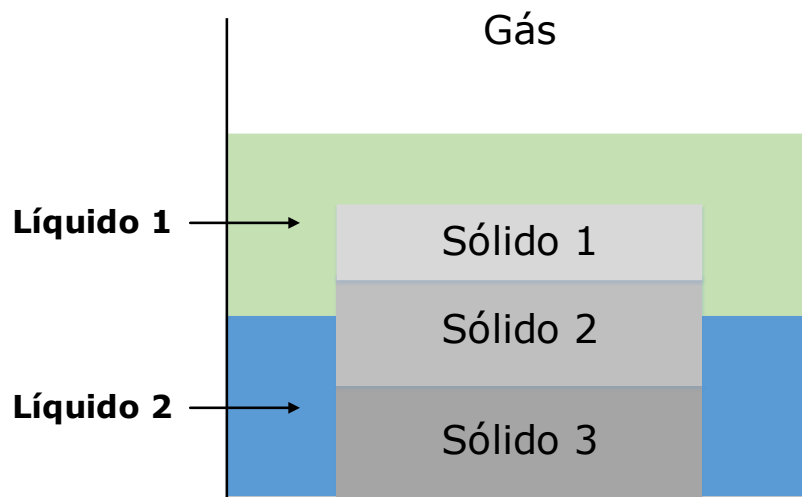


Figura 2.1. Ilustrações de interfaces entre fase distintas.

A região entre duas fases denomina-se *interface* e, para sua existência, pelo menos uma destas fases deve, necessariamente, ser condensada. O termo *superfície* é mais empregado para se referir à interface entre uma fase condensada e uma fase gasosa. A Figura 2.1 apresenta uma situação geral envolvendo várias possibilidades do contato entre fases. Nesta figura, pode ser observada a presença de interfaces gás-sólido, gás-líquido, líquido-líquido, líquido-sólido, sólido-sólido, líquido-sólido-sólido, líquido-líquido-sólido e gás-líquido-sólido [33].

Uma característica geral da região interfacial é a variação gradativa das suas propriedades, a partir de um ponto no interior, ou seio, de uma fase em

direção ao interior da outra fase. Desta forma, a interface não pode ser considerada como um simples plano geométrico entre duas fases homogêneas; ao contrário, apresenta uma espessura característica. Um exemplo da variação de propriedades ao longo da região interfacial pode ser observado no equilíbrio líquido-vapor, onde a densidade diminui continuamente da fase líquida para a fase vapor, como ilustrado na Figura 2.2. É importante observar que, neste caso, existe um aumento gradativo na distância entre as moléculas, consequência da redução nas forças de interação intermoleculares, o que vai se refletir nas propriedades desta região [33].

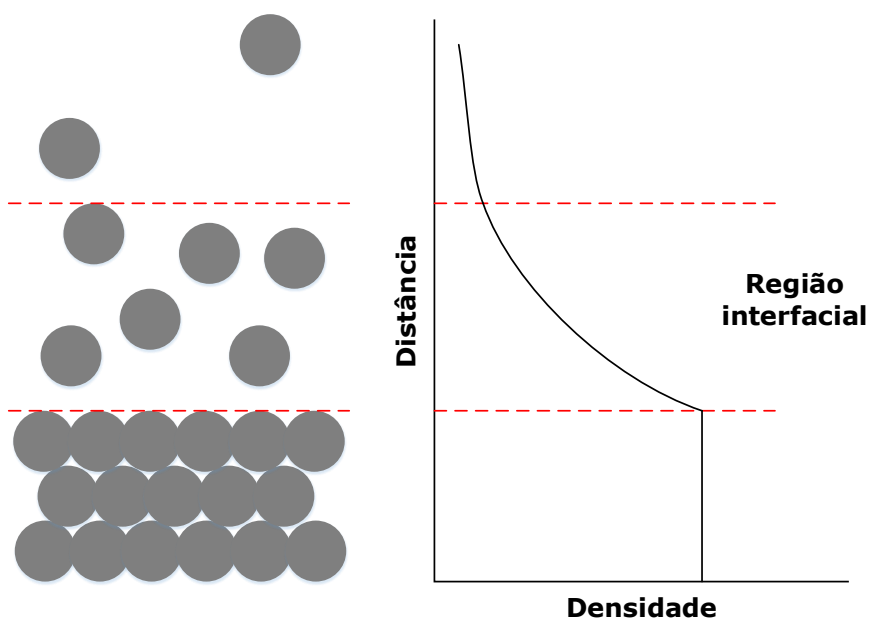


Figura 2.2. Variação na densidade e no espaçamento entre as moléculas na região interfacial entre as fases líquido e vapor.

A redução nas forças intermoleculares na região interfacial a torna desfavorável do ponto de vista termodinâmico. Em outras palavras, para que uma molécula seja deslocada do seio da fase condensada para a região interfacial, há a necessidade da introdução de uma quantidade de energia no sistema, suficiente para suplantar as forças de coesão entre as moléculas. Desta forma, como esquematizado na Figura 2.3, as moléculas presentes na interface encontram-se

em uma condição de desequilíbrio de forças, quando comparadas com as moléculas no seio da fase líquida [34].

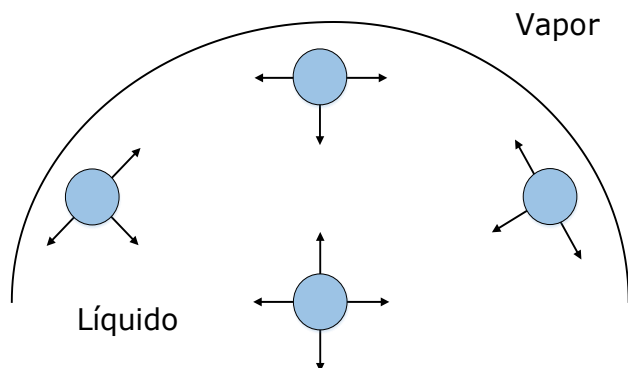


Figura 2.3. Desequilíbrio de forças intermoleculares (representadas pelas setas) entre as moléculas na interface líquido-vapor e no interior do líquido.

Devido ao desequilíbrio de forças, o conteúdo energético das moléculas na interface é maior que o das moléculas no seio da fase condensada. Como qualquer processo espontâneo tende a minimizar a energia do sistema, a superfície tende a se contrair, reduzindo a área superficial, o que, no caso de líquidos, leva à formação de superfícies curvas (meniscos) [34]. Quando as moléculas possuem maior mobilidade, o contato de duas fases leva a orientação destas na interface, também como uma maneira de redução da condição de desequilíbrio (Figura 2.4).

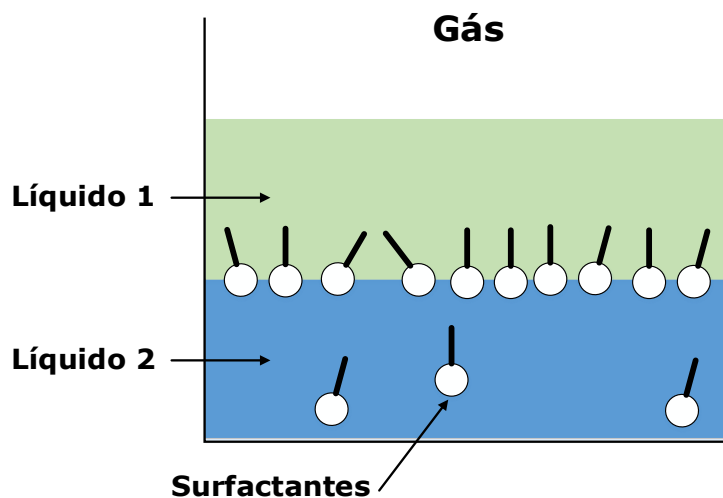


Figura 2.4. Migração de surfactantes para a interface em líquidos.

Para sólidos, este desequilíbrio também está presente. No entanto, devido à maior intensidade das forças de coesão, não ocorre deformação de sua superfície. Então, a adsorção de um gás sobre a superfície de um sólido é a forma encontrada por este para minimizar o desequilíbrio de forças nas espécies que constituem a região interfacial. Esta situação é representada na Figura 2.5 [35].

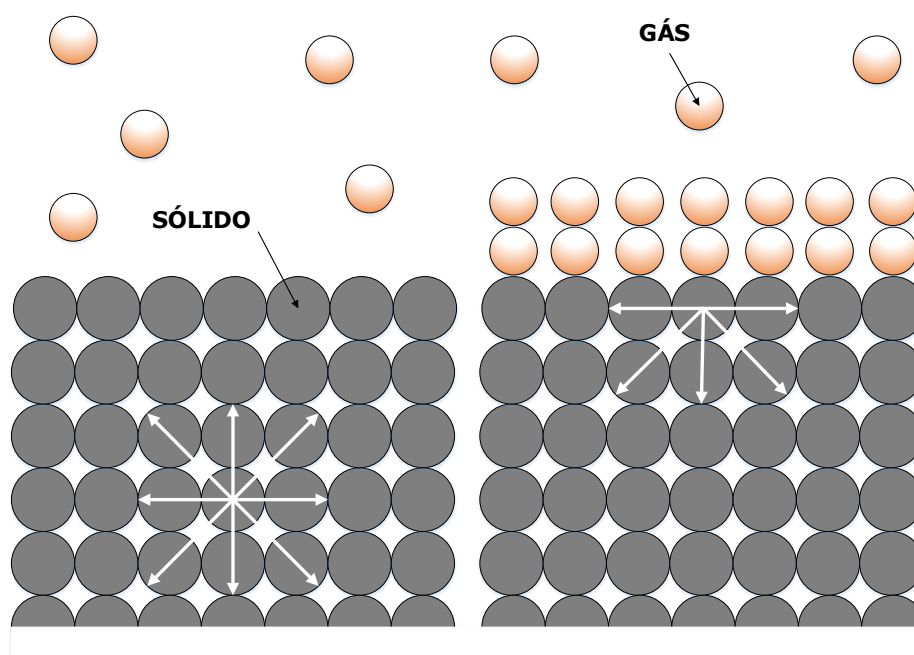


Figura 2.5. Esquema da adsorção das moléculas de algum gás sobre um sólido.

A adsorção de um fluido sobre a superfície de um sólido é um fenômeno espontâneo, isto significa termodinamicamente que:

$$\Delta G_{\text{Adsorção}} < 0$$

E necessariamente a entropia diminui durante a adsorção, portanto necessariamente:

$$\Delta H_{\text{Adsorção}} < 0$$

Adsorção é um processo exotérmico.

Os tipos de adsorção de um fluido (gás ou líquido), adsorvato, sobre um sólido, adsorvente são classificadas em fisissorção e quimissorção, de acordo com a natureza da interação do par adsorvente-adsorvato.

2.2. Fisissorção (ou adsorção física ou simples)

Se caracteriza por um baixo grau de interação entre o gás e o sólido. As forças envolvidas são da mesma ordem de grandeza das interações moleculares de Van der Waals, existentes entre as moléculas dos fluídos [33].

As moléculas que adsorvem sobre a superfície do sólido podem servir como sítios para a adsorção de outras moléculas sobre as mesmas, formando multicamadas, semelhante a uma película de líquido sobre a superfície. Em palavras grosseiras, a fisissorção é uma espécie de “condensação” de gás para formar um líquido. Portanto a fisissorção, em função da fraca força de interação entre sólido e fluido, em gases, deve ser realizada em temperaturas próximas da temperatura de condensação/orvalho do gás. Por exemplo, no caso da análise de fisissorção com nitrogênio, deve-se resfriar o sistema até uma temperatura próxima de condensação do nitrogênio, opera-se a 77 K ($-204\text{ }^{\circ}\text{C}$) (Figura 2.6).

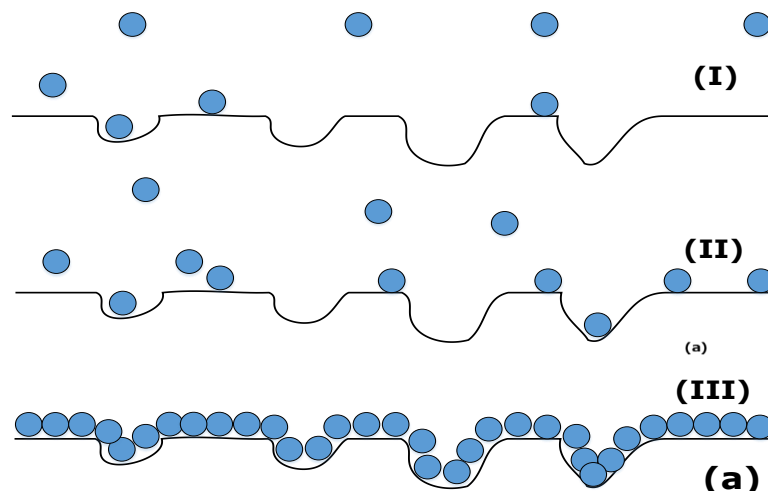


Figura 2.6. Estágios na fisissorção do nitrogênio sobre um sólido de acordo com o aumento da pressão parcial do adsorvato no sistema.

As medições de adsorção de gás são amplamente utilizadas para a caracterização de uma variedade de sólidos porosos, tais como óxidos, carbetos, nitretos, zeólitas, ou polímeros orgânicos. O Adsorvato normalmente empregado

em fisissorção é o nitrogênio a temperatura de 77,3 K. Um aparelho habitual para este tipo de medição é apresentado na Figura 2.7.

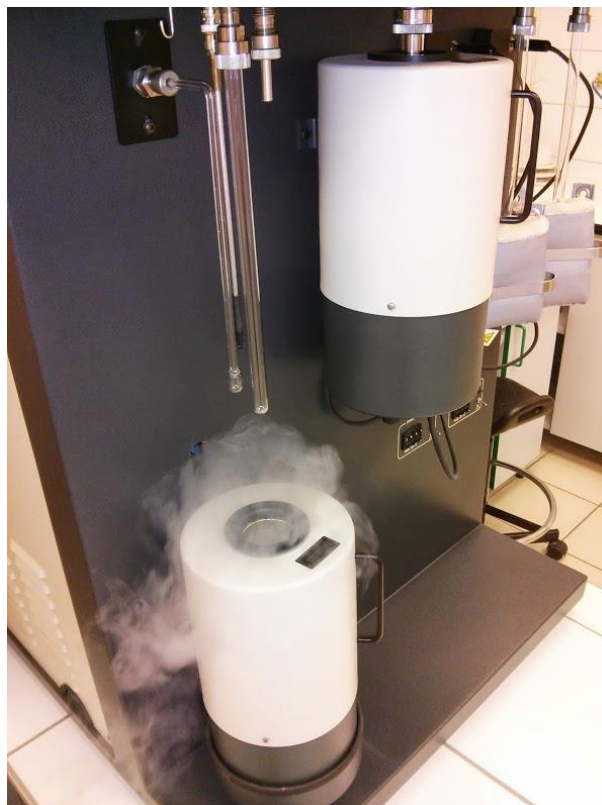


Figura 2.7. Aparato utilizado para análises de determinação de área específica de amostras sólidas (*Micrometrics ASAP 2020* [36]).

Outro método bastante utilizado é a porosimetria/intrusão de mercúrio. Para o caso particular da fisissorção de nitrogênio, são utilizados dois métodos básicos para medir-se a quantidade de gás adsorvido [37]:

(i) *Método estático*: a amostra é colocada em contato com uma atmosfera com pressão parcial controlada de e mede-se a quantidade de gás adsorvido:

(a) volumetricamente: medidas de pressão (mais utilizado);

(b) gravimetricamente: medidas de peso.

(ii) *método dinâmico*: a amostra é colocada em contato com uma corrente de gás (He, normalmente), a uma pressão conhecida, e a quantidade adsorvida

é medida comparando-se a concentração de adsorvato dessa corrente, antes e após, entrar em contato com a amostra (detector de condutividade térmica).

A forma da isoterma está diretamente relacionada a geometria do poro, e nos dá fortes indícios sobre diversas propriedades, tais como distribuição de área específica, volume de poro, de tamanhos de partícula, de tamanho de poro ... etc ... dependendo de qual metodologia será utilizada. Este é o método que será discutido mais adiante no capítulo.

2.3. Caracterização de Catalisadores

Catalisadores são materiais altamente complexos. Um problema básico em Catálise consiste em correlacionar o comportamento catalítico de um material e suas propriedades. Apesar do elevado número de técnicas disponíveis para a caracterização de catalisadores, serão referidas apenas métodos de caracterização textural, visto que os demais métodos são escopo da catálise heterogênea [38].

2.3.1. Caracterização textural de catalisadores

O conhecimento das propriedades texturais de um catalisador tem uma grande importância prática, dado que a dimensão das partículas (e sua porosidade) tem uma influência direta sobre o número e a acessibilidade dos sítios ativos.

A caracterização textural de um catalisador (área específica, volume poroso, diâmetro de poros...) realiza-se especialmente pelas técnicas de fisissorção de nitrogênio (análise das isotermas de adsorção) e porosimetria de mercúrio.

Na verdade, uma das primeiras grandezas ao caracterizar um sólido é a sua área específica (área por unidade de massa) que constitui o somatório das áreas específicas externa e interna do grão do catalisador. A área interna normalmente

é expressivamente maior do que a externa, sendo estruturada pelos tratamentos térmicos sofridos pelos catalisado durante sua preparação (calcinações). Quanto mais severos os tratamentos térmicos sofridos pelo catalisador, a tendência é que se obtenha um material com menor área específica de superfície em função de sua sinterização.

A área específica está intimamente relacionada a outra grandeza, o volume de poros (volume de espaços vazios por unidade de massa) e materiais microporosos tendem a ter maior área específica. Classificam-se os poros dos sólidos, quanto ao seu diâmetro, em [1]:

- Macroporos ($d_p > 50 \text{ nm}$)
- Mesoporos ($2 \leq d_p \leq 50 \text{ nm}$)
- Microporos ($d_p < 2 \text{ nm}$)

O método normalmente utilizado para determinar-se a área específica consiste na adsorção de uma molécula em sua superfície. Para a estimativa da área global de uma amostra é utilizada a fisissorção de nitrogênio e a porosimetria por injeção de mercúrio (não penetra em microporos com facilidade) [39].

Conhecendo-se a área ocupada por cada molécula e operando-se com condições de formação de uma monocamada, a quantidade adsorvida fornece, diretamente, a área total da amostra. Deve-se haver o cuidado de escolher-se as moléculas de modo que a adsorção não seja limitada pelas suas dimensões (haveria a possibilidade de parte da rede porosa não ser recoberta por essas moléculas, de dimensões demasiado grandes).

2.3.2. Isotermas de adsorção física

Uma isoterma de adsorção representa a relação, a temperatura constante, entre a pressão parcial de adsorvato e a quantidade adsorvida, no equilíbrio. Esta varia entre zero ($P/P_0 = 0$) e uma quantidade infinita ($P/P_0 = 1$, isto é, assume-se uma superfície completamente "molhada"). Na prática, um pequeno aumento

de da pressão parcial, quando $P/P_0 \approx 1$ é suficiente para que ocorra a condensação total [37].

A forma da isoterma pode variar significativamente conforme a natureza do par adsorvato-adsorvente.

No caso da adsorção de alguns gases em substâncias porosas, pode observar-se um "anel de histerese", quando se efetuam ciclos de adsorção/dessorção, associado à condensação capilar. A parte inferior da histerese corresponde à adsorção e a parte superior à dessorção (tudo se passa como se, ao diminuir a pressão parcial de adsorvato, ciclo de dessorção, este continuasse adsorvido no sólido, só ocorrendo a sua dessorção para pressões parciais bastante inferiores) [37].

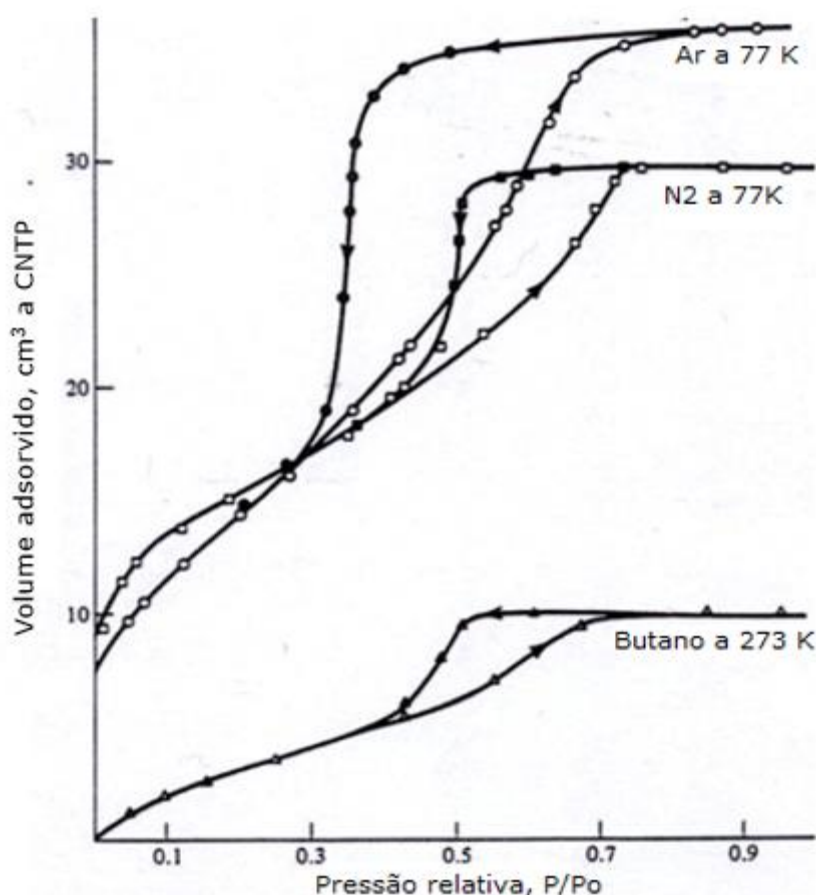


Figura 2.8. Isotermas de adsorção (Isotermas de adsorção para argônio e nitrogênio a 77 K e para n-butano a 273 K em vidro poroso. Símbolos abertos, adsorção e símbolos fechados, dessorção).

Para uma substância na qual todos os poros são de reduzidas dimensões e exista uma distribuição monomodal dos respectivos diâmetros, a isoterma pode atingir um patamar (correspondente à saturação) para valores de P/P_0 significativamente inferiores à unidade (Figura 2.9) [37].

Nesta situação, todos os poros se encontram cheios com vapor condensado; a quantidade de vapor adsorvido na superfície externa das partículas, para valores crescentes de P/P_0 é pequena, quando comparada com a quantidade condensada nos poros.

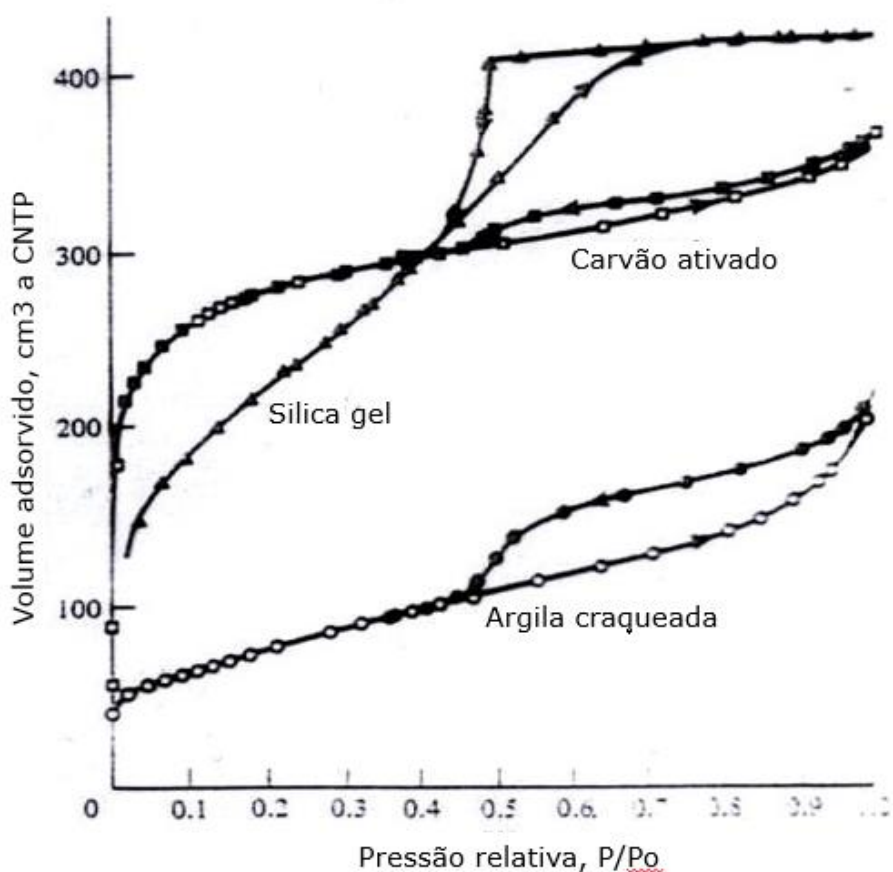


Figura 2.9. Isotermas de adsorção (Isotermas de fisissorção de nitrogênio a 77 K em materiais porosos: Carvão ativado, Sílica gel e Argila craqueada. Símbolos abertos, adsorção e símbolos fechados, dessorção).

A condensação capilar pode ocorrer em microporos para valores de $P/P_0 < 1$, dado que o valor de P/P_0 a que tal fenômeno ocorre é função do raio da

curvatura do menisco do líquido condensado no interior dos poros (raio de Kelvin).

A histerese é causada por efeitos geométricos, pelos quais a curvatura do menisco, em contato com o vapor, para um dado P/P_0 , à medida que a pressão parcial aumenta, é diferente daquela que ocorre quando a pressão parcial diminui [34].

Como exemplo, os poros do tipo “frasco de tinta” (“*ink bottle*”), são visualizados como tendo a forma de um tinteiro cilíndrico, com um gargalo apertado. O valor de P/P_0 ao qual ocorre a condensação, durante a adsorção, é determinado pelo (maior) raio efetivo de curvatura do corpo do tinteiro. Pelo contrário, a evaporação a partir do tinteiro cheio, que ocorre durante a dessorção, é determinada pelo (menor) raio efetivo da curvatura do gargalo.

Este fenômeno é atribuído à pressão capilar que impede o gás condensado de dessorver-se à mesma pressão em que ocorre a adsorção.

A *Equação de Kelvin* estabelece a relação que existe entre a pressão relativa P/P_0 e r_K , raio do menisco formado no interior do poro [33]:

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{f \sigma V_m}{r_K R T} \cos \vartheta \quad (2.1)$$

em que P/P_0 é a pressão relativa do gás; σ é a tensão superficial do adsorbato líquido; V_m é o volume molar do adsorbato líquido; ϑ é o ângulo de contacto do líquido com a superfície do poro (normalmente baixo, em que $\cos\theta \approx 1$); r_K é o Raio de curvatura ou raio de Kelvin (positivo para uma superfície côncava) e f é o fator que depende da forma do menisco e, portanto, da forma do poro:

$f = 1$, para meniscos cilíndricos ou hemecilíndricos;

$f = 2$, para meniscos hemisféricos;

$f = 3$, para meniscos esféricos.

Por exemplo, quando ocorre adsorção num poro cilíndrico aberto, as paredes são revestidas de um filme adsorvido, antes de ocorrer a condensação

capilar; o menisco formado quando da adsorção é cilíndrico ($f = 1$). Após a condensação capilar, quando da dessorção, o menisco será hemisférico ($f = 2$).

Pela aplicação da equação de Kelvin, verifica-se que existem situações em que a pressão correspondente ao esvaziamento do poro (dessorção) é inferior à pressão de condensação (adsorção) o que explica a existência do anel de histerese [40].

2.3.3. Medição de área específica

A determinação da área específica é de grande importância na avaliação do comportamento de catalisadores. Uma diminuição de atividade de um catalisador pode, de fato, ter origem numa diminuição da área específica e, portanto, no número de sítios ativos disponíveis (por exemplo, devido à sinterização a elevada temperatura) e não numa alteração da sua atividade catalítica [37].

Intuitivamente, é facilmente perceptível que a quantidade de moléculas adsorvidas, formando uma monocamada na superfície de um sólido, pode ser utilizada para calcular a sua área específica. Normalizada em relação à massa, esta quantidade é chamada de capacidade da monocamada, n_m ($\text{mol}_{\text{adsorbato}}/\text{g}_{\text{sólido}}$), sendo definida como a quantidade de adsorbato que pode estar contida numa monocamada totalmente preenchida na superfície de 1g de sólido [35].

Ainda que, em princípio, todas as moléculas possam ser usadas para tal fim, os dados mais significativos são obtidos se as dimensões das moléculas de adsorbato forem pequenas em comparação com o diâmetro dos poros dos sólidos.

A capacidade da monocamada, n_m , está relacionada com a área específica (A , m^2/g) através da equação:

$$A = n_m a_m L \quad (2.2)$$

em que, a_m é a área projetada média da molécula de adsorbato (calculada a partir de dados de densidade do líquido, no caso do nitrogênio seu valor é de $16,2 \text{ nm}^2$ a $77,4\text{K}$) e N_{av} é o número de Avogadro ($6.023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

A utilização dos resultados de isotermas de adsorção física para determinar a área específica de um catalisador exige o conhecimento dos vários tipos de isotermas de adsorção.

Em todos os casos, a quantidade de vapor adsorvida aumenta gradualmente, à medida que a sua pressão parcial aumenta, sendo, para um dado valor P/P_0 , equivalente à formação de uma monocamada, aumentando em seguida para formação de multicamadas e, em seguida, para a eventual formação de uma fase condensada.

Brunauer, Emmet e Teller (BET) em 1938 [41] analisaram dezenas de isotermas de adsorção físicas agrupadas em 5 categorias (Figura 2.10):

Tipo I: também chamada isoterma de Langmuir. É observado um aumento rápido da curva de pressão do gás, tendendo para um valor limite, presumivelmente de formação da monocamada, assíntota horizontal, típica também da adsorção em sólidos microporosos ($d < 20 \text{ \AA}$) cuja a superfície exposta reside dentro destes mesmos poros, que, uma vez cheios com o adsorbato, deixam pouca ou nenhuma superfície adicional para a adsorção (área interna é expressivamente maior que a externa).

É típica para a quimissorção.

Tipo II: é normalmente encontrada em estruturas constituídas por macroporos (diâmetro médio superior a 50 nm). O ponto B (correspondente à formação de uma monocamada), ocorre no fim do "joelho".

A adsorção tende à saturação a pressões intermediárias, crescendo rapidamente à medida que a pressão se aproxima da pressão de vapor do gás na temperatura considerada.

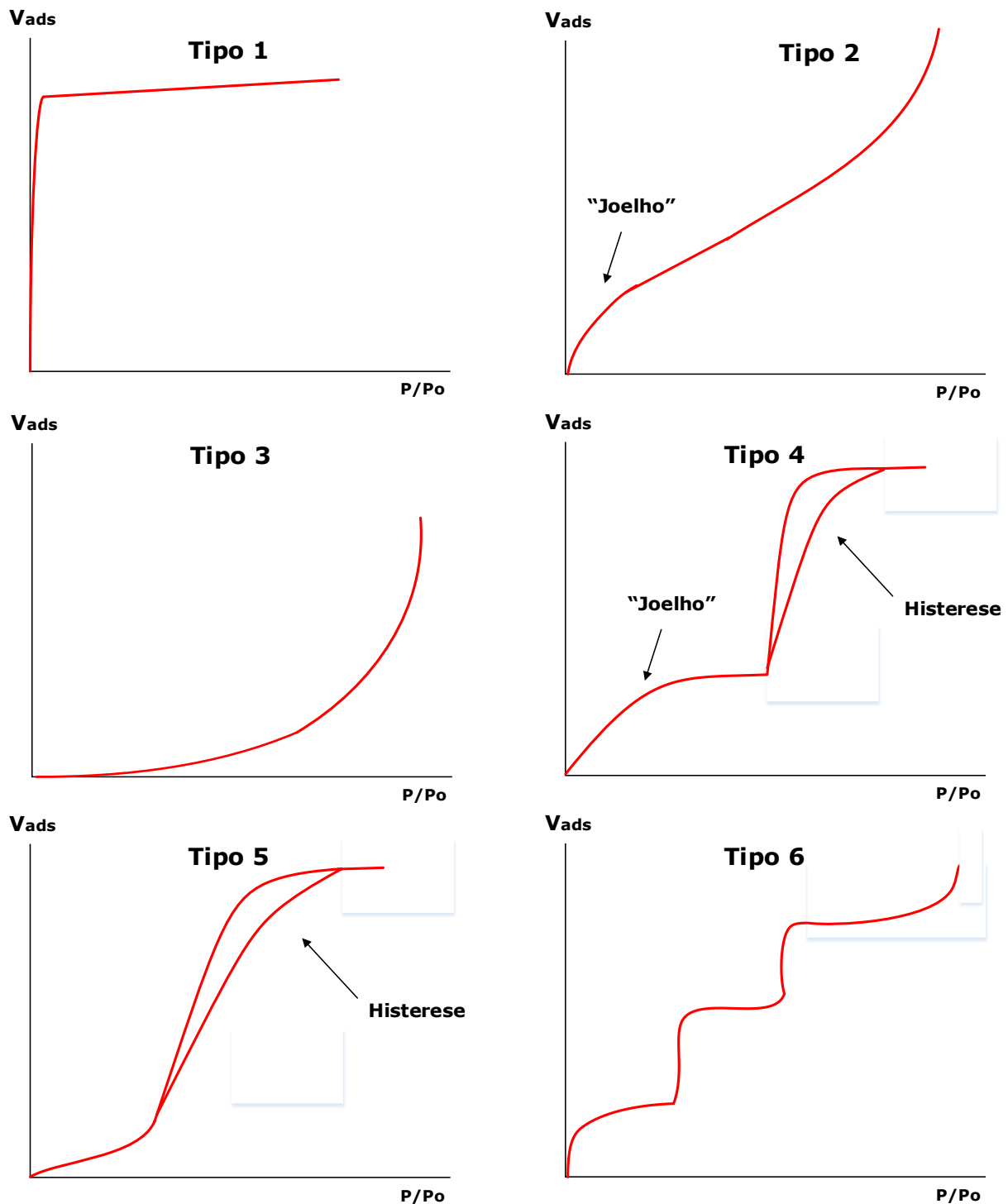


Figura 2.10. Classificação dos principais tipos de isothermas de adsorção.

Exemplo típico da adsorção física em multicamada ($V_{ads} \uparrow \therefore P/P_0$) se o joelho da isoterma é nítido, o ponto B fornece uma medida da capacidade da monocamada, ou seja, a quantidade de adsorvato requerida para cobrir a superfície com uma camada monomolecular completa.

Tipo III: A adsorção sempre cresce com a pressão, sem formação do “joelho” (o adsorvato não “molha” a superfície, um exemplo é o vapor de água em grafite). É convexa para toda a gama de pressões parciais de adsorbato, não exibindo um ponto B. É relativamente rara e é típica de um sistema em que as forças de adsorção são relativamente fracas

Típicas de sólidos não porosos com fraca interação gás-sólido (ΔH_{ads} com valores baixos). Em que, a interação do gás com a camada adsorvida é maior do que com o sólido.

Tipo IV: é encontrada em grande parte dos materiais porosos. Para baixos valores de P/P_0 a isoterma é similar à Tipo II, mas a adsorção aumenta significativamente para valores mais elevados de P/P_0 , onde a condensação capilar, no interior dos poros, ocorre. Observa-se, frequentemente, um efeito de histerese associado à condensação nos poros. Observa-se igualmente a formação de um patamar para uma pressão próxima da saturação, para sólidos com diâmetros entre 2,5 e 20 nm.

A curva correspondente à condensação capilar pode ser usada para determinar a distribuição de diâmetros de poros (Figura 2.11).

A adsorção cresce com a pressão, mas a isoterma apresenta dois patamares:

- Formação de monocamada de gás adsorvido (ponto B);
- Preenchimento de mesoporos com gás condensado;
- Ocorrem em sólidos mesoporosos;
- Apresentam histerese associada ao fenômeno de condensação capilar.

Durante o ciclo condensação-evaporação ocorre uma série de seis processos: o primeiro (A) é a formação de uma monocamada após ser atingida uma pressão de nitrogênio que permite que todo o sólido seja recoberto pelas moléculas de adsorvato; (B) a medida que a pressão aumenta são formadas outras camadas (policamadas) até ser atingida a pressão crítica (C) e ocorre então a ação da capilaridade (D) e preenchimento do poro (ocorre condensação). Nas etapas seguintes (D e E) o ciclo é revertido gerando a “evaporação”, quanto

maior a distância entre os seguimentos FE e DC da curva da Figura 2.11, mais intenso é o fenômeno de histerese.

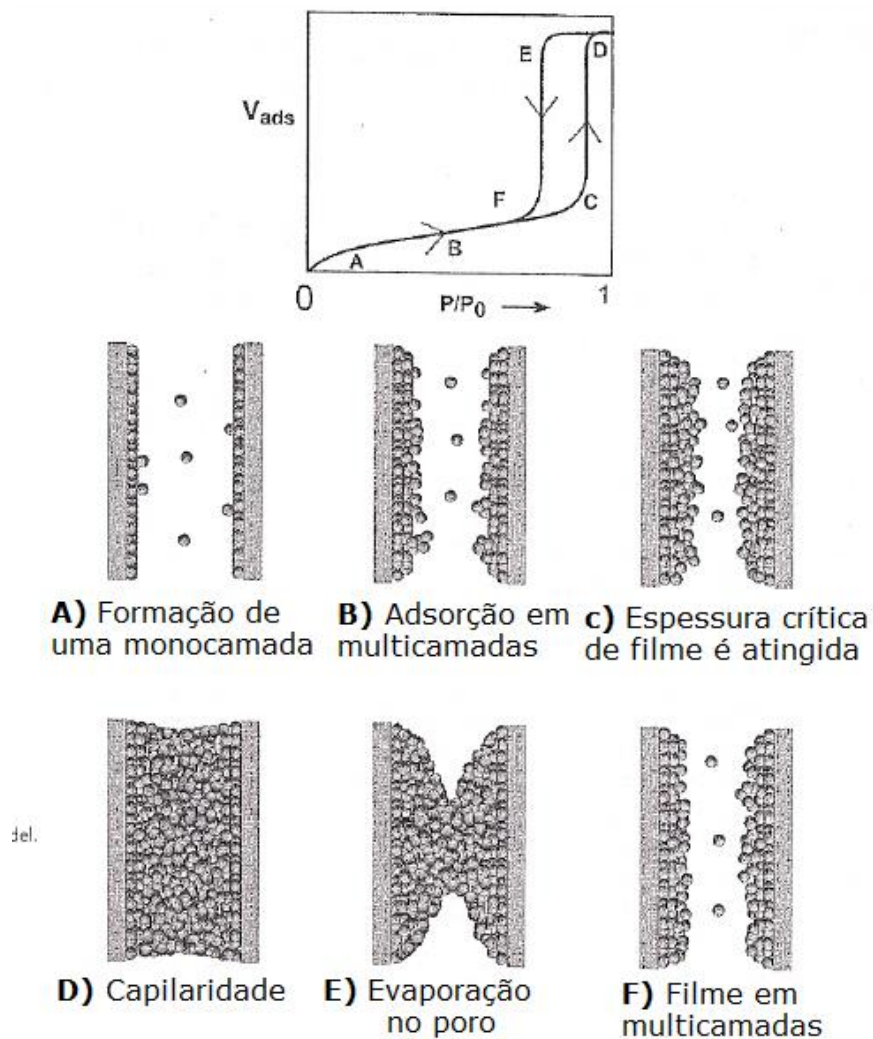


Figura 2.11. Descrição do ciclo de "condensação-evaporação" em um poro.

Tipo V: é semelhante a do Tipo III, mas ocorre condensação nos poros para valores elevados de P/P_0 . É igualmente pouco frequente.

Resultam quando há fraca interação entre o adsorvente e o adsorvato, como no tipo III. Entretanto, o tipo V está associado a estruturas mesoporosas que produzem o mesmo Joelho que na isoterma IV.

Deve salientar-se que a determinação de áreas específicas a partir de dados de adsorção de moléculas gasosas é dificilmente aplicável quando a dimensão dessas moléculas se aproxima da dimensão dos poros [41].

No caso de sólidos microporosos, em que esta situação é frequente, é habitual efetuar adsorções de moléculas de dimensões crescentes. A diminuição súbita da quantidade adsorvida, com o aumento da dimensão das moléculas de adsorvato, determina o menor diâmetro dos poros do sólido testado.

Tipo VI: similar ao V, entretanto apresenta diferentes tipos de poros. Cada patamar refere-se a uma determinada distribuição de tamanhos de poro.

a) Isotherma BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Em essência corresponde à extensão das hipóteses da isoterma de Langmuir para a adsorção em multicamadas. Na realidade, frequentemente, quando a pressão do gás aumenta, ocorre a formação de multicamadas nas zonas já recobertas, antes de ocorrer a formação de uma monocamada correspondente ao recobrimento total [41].

O modelo BET é o mais utilizado e baseia-se em algumas hipóteses:

- i) para a primeira camada, a velocidade de evaporação é igual à velocidade de condensação
- ii) o calor de adsorção é considerado independente da taxa de recobrimento;
- iii) não existe interação entre as moléculas adsorvidas;
- iv) para camadas para além da primeira, a velocidade de adsorção é proporcional à fracção da primeira camada ainda vazia;
- v) a velocidade de dessorção numa dessas camadas é proporcional à quantidade de adsorbato nela existente;
- vi) o calor de adsorção para todas as camadas exceto a primeira, é igual ao calor de liquefação do adsorbato;
- vii) o número de camadas torna-se infinito quando é atingida a liquefação (P é igual a $P_{\text{liquefacção}}$).

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C - 1)P}{v_m C P_0} \quad (\text{Equação BET}) \quad 0,05 < P/P_0 < 0,35 \quad (2.3a)$$

$$\text{Em que} \quad C = \exp\left[\frac{q_a - q_L}{RT}\right] \quad (2.3b)$$

Cujas variáveis são o volume de gás adsorvido à pressão P (v) e na monocamada (v_m , expresso nas mesmas unidades de V); pressão ambiente (P_0); constante (C) relacionada exponencialmente com os calores de adsorção na primeira camada (q_a) e calor de liquefação do adsorbato em todas as outras camadas (q_L)

Quanto maior é o valor de C , mais a isoterma se aproxima da forma de uma isoterma do *Tipo II* e mais rigoroso é o cálculo da área específica.

Quando a equação BET é verificada, um gráfico de $P/v(P_0 - P)$ vs. P/P_0 deverá representar uma reta. A partir do declive e ordenada na origem dessa reta, é possível calcular C e V_m .

A equação BET representa uma boa correlação com muitos dados experimentais obtidos na gama de pressões parciais $0,05 < P/P_0 < 0,35$.

Cabe evidenciar um ponto, a equação BET foi desenvolvida para calcular a área de superfície de um sólido finamente dividido. A equação não fornece um tamanho (diâmetro) de poro nem uma distribuição de tamanho de poro. Para calcular-se um diâmetro médio dos poros, primeiro é necessário assumir a presença de poros cilíndricos uniformes. A quantidade total de nitrogênio absorvida a uma pressão de 1 atm e uma temperatura de 77K será igual ao volume total de poros. Com o modelo de poros cilíndricos, o volume total de poros é aproximado como um "grande cilindro"

$$V_p = \frac{\pi}{4} d_p^2 l \quad (2.4)$$

Em que onde d_p é o diâmetro médio dos poros e l é o comprimento total dos poros.

Se a área de superfície *BET* mede a área de superfície total dos poros, tal valor pode ser aproximado como a área lateral do cilindro:

$$S_{BET} \approx \pi d_p l \quad (2.5)$$

Assumindo-se de forma "grosseira" as hipóteses supracitadas, pode ser feita a seguinte aproximação para o cálculo do diâmetro médio de poro (d_p) substituindo a equação 2.5 na equação 2.4:

$$d_p = \frac{4V_p}{S_{BET}} \quad (2.6)$$

A área BET pode ser estimada pela correlação 2.7 considerando-se o gás ideal nas condições de CPTP ($P_0 = 100$ kPa e $T_0 = 273,15$ K).

$$S_{BET} = n_{ads} N_{av} a_{N_2} = \frac{P_0 v_{ads}}{RT_0} N_{av} a_{N_2} \quad (2.7)$$

em que n_{ads} é a quantidade de matéria adsorvida na monocamada, N_{av} é o número de Avogrado ($6,02 \cdot 10^{23}$), a_{N_2} é a área da molécula do nitrogênio considerando-se sua geometria como uma esfera esférica ($16,2 \text{ \AA}^2$ ou $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$). Para calcular-se n_{ads} é utilizado o volume adsorvido (v_{ads}), a pressão (P_0), a temperatura (T_0) nas CPTP e a constante universal dos gases $80,997 \text{ bar cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, substituindo-se os dados:

$$S_{BET} = \frac{P_0 v_m}{RT_0} N_{av} a_{N_2} = \frac{1 \text{ bar } v_m (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})}{80,997 \frac{\text{bar cm}^3}{\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} 273,15 \text{ K}} 6,02 \cdot 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$$

$$S_{BET} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1}) = 4,408 v_m (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) \quad (2.8)$$

Uma aproximação para o cálculo do volume de poros é obtida ao considerar-se que ocorre "condensação" no poro e que todos os poros do sólido fossem preenchidos por nitrogênio líquido:

$$V_p = \frac{m_{N_2}}{\rho_{N_2,liq}} = \frac{n_{ads} M_{N_2}}{\rho_{N_2,liq}} = \frac{P_0 v_{ads} M_{N_2}}{RT_0 \rho_{N_2,liq}} \quad (2.9)$$

em que $\rho_{N_2,liq}$ e M_{N_2} são a densidade e massa molar do nitrogênio líquido. Substituindo-se os dados:

$$V_p (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) = 1,5468 \cdot 10^{-3} V_{ads} (\text{cm}^3 \text{ a CPTP } \text{g}^{-1}) \quad (2.10)$$

Exemplo 2.1. Fisissorção de nitrogênio em sílica gel – Método BET.

Os dados da Tabela 2.1 referem-se ao volume à adsorvido de nitrogênio sobre sílica gel, e foram obtidos a temperatura constante de -196°C. A partir desses dados calcule a área superficial específica da sílica gel utilizando as equações de Langmuir e BET e discuta os resultados: CPTP gases 0°C e 1 atm. Área coberta por molécula de N₂ é 16,2.10⁻²⁰ m². Ponto de ebulição norma de N₂ é de -196°C.

Tabela 2.1. Dados do volume adsorvido em função da pressão de nitrogênio.

P (kPa)	0,8	3,3	18,7	30,7	38,0	42,7	57,3	67,3
V ads N₂ (cm³/g) nas CNTP	6,1	12,7	17,0	19,7	21,5	23,0	27,7	33,5

Solução

Aplicando-se o método BET:

$$Y = a + bX \quad \text{em que} \quad Y = \frac{P}{v_{ads}(P_0 - P)} \quad X = \frac{P}{P_0} \quad a = \frac{1}{v_m C} \quad b = \frac{C - 1}{v_m C} = a(C - 1) \quad (2.10)$$

Tabela 2.2. Regressão linear método BET (0,05 < P/P₀ < 0,35).

Y (g/cm³).10²	0,131	0,265	1,331	2,206	2,791
X.10²	0,790	3,257	18,455	30,297	37,501

É obtida a reta e os respectivos valores:

$$Y = 0,00168 + 0,0855X \quad R^2 = 0,9928 \quad \text{e podem ser estabelecidos os cálculos:}$$

$$a = \frac{1}{v_{ads}C} = 0,00168 \quad b = \frac{C - 1}{v_{ads}C} = 0,08214 \quad C = 49,87 \quad v_{ads} = 11,93 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

A respectiva quantidade de matéria nas CPTP (0 °C e 1 bar) em uma monocamada é então calculada considerando-se o sistema um gás ideal, que é uma aproximação plausível:

$$n_m = \frac{Pv_m}{RT} = \frac{1 \text{ bar } 11,93 \text{ cm}^3}{80,997 \frac{\text{cm}^3 \text{bar}}{\text{mol K}} 273,15 \text{ K}} = 5,392 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$$

Como cada molécula de N₂ ocupa 16,2·10⁻²⁰ m² é possível obter uma estimativa da área do catalisador:

$$A_m = n_m N_{av} a_{N_2} = 5,392 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1} \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ átomos de } N_2}{1 \text{ mol}} \frac{16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2}{1 \text{ átomo de } N_2} = 52,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

O volume de poro pode então ser calculado:

$$V_p (\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) = 1,5468 \cdot 10^{-3} V_{ads} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1}) = 1,5468 \cdot 10^{-3} 11,93 \text{ cm}^3 = 1,845 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$$

E por último é feita a estimativa do diâmetro de poro:

$$d_p = \frac{4V_p}{S_{BET}} = \frac{4 \cdot 1,845 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}}{52,6 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}} \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3} \frac{10^{10} \text{ Å}}{1 \text{ m}} = 79,55 \text{ Å}$$

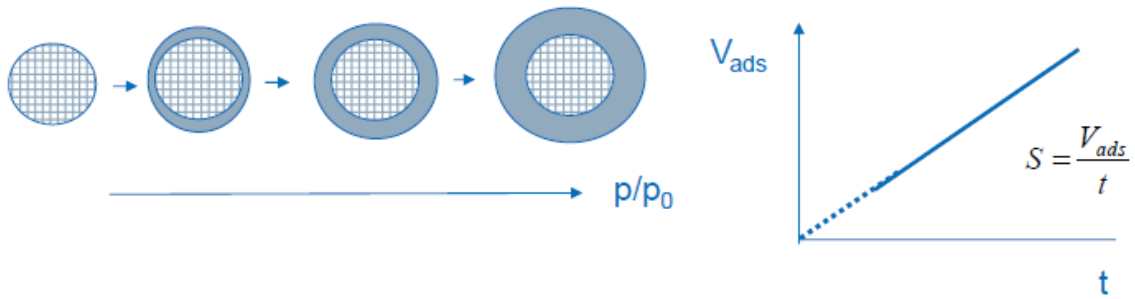
b) O método da curva t ("t-plot")

Este método é aplicado na determinação da área específica e do volume de poro de catalisadores microporosos cuja a isoterma é expressa como do *Tipo II* [42]. Portanto, para sólidos não-porosos, a área específica é obtida aplicando-se o método BET, mas é necessário utilizar a curva t para o cálculo do volume de poro em materiais com microporosos, como ilustrado pela Figura 2.12.

No eixo das abcissas, o valor de *t* (espessura média, valor estatístico para as multicamadas adsorvidas, em nm) é obtido do seguinte modo: o número de moléculas de nitrogênio, adsorvidas numa monocamada, em uma superfície com 1 m², corresponde a 0,23 cm³ N₂ (STP). Assim, para um material *t* (isto é, um material que seja descrito pelo *método-t*), com uma área específica *A(t)*, tem-se que [42]:

$$v_m = 0,23 A(t) \text{ cm}^3 \text{ de } N_2 \text{ (CPTP)} \quad (2.11)$$

Adsorção em um sólido não poroso



Adsorção em um sólido poroso

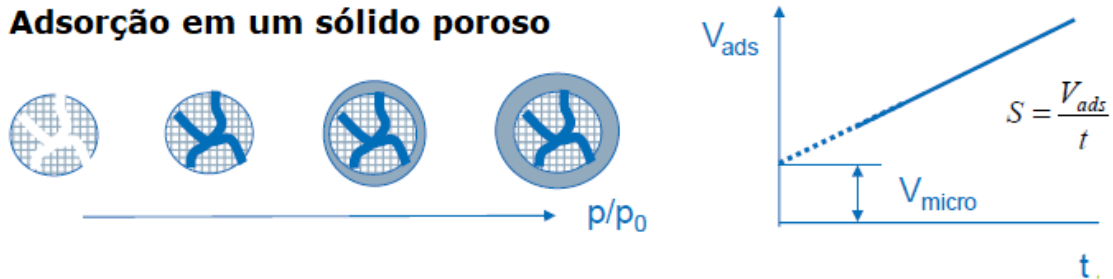


Figura 2.12. Interpretação das curvas t (t -plots).

Quando um volume V_a de N_2 é adsorvido, o número médio – estatístico – de camadas adsorvidas é igual a V_a/V_m . Sabendo que a espessura de uma camada de nitrogênio adsorvido é de 0,354 nm, a espessura média das monocamadas correspondente a V_a/V_m camadas é dada por:

$$t = 0,354 \frac{V_a}{V_m} = 1,539 \frac{V_a}{A(t)} \quad \text{em que } A(t) = \frac{1,54V_a}{t m} \quad (2.12)$$

Conforme a Equação 2.12 pode observar-se que, para um material não-poroso, a representação de V_a em função de t , deverá resultar numa recta passando pela origem. Tal representação corresponde ao “gráfico t ” (“ t plot”), em que o declive é uma medida de $A(t)$ [43].

Seguindo este procedimento, para determinar a área específica de um sólido, $A(t)$, é necessário, em primeiro lugar, estabelecer a isoterma de condensação, à temperatura de 78 K (temperatura de condensação). Em seguida, esta isoterma é convertida num gráfico t , substituindo cada valor de P/P_0 , pelo correspondente valor de t . As isotermas do tipo V_{ads}/S_{BET} de muitos obedecem a

uma curva universal (Equação 2.13). Não obstante, são apresentados dois modelos amplamente utilizados [44].

$$\text{Modelo geral} \quad t = \frac{V_{ads}}{S_{BET}} = a \left[\frac{1}{b \mp \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{1/c} \quad (2.13)$$

$$\text{Harkins e Jura} \quad t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)}} \quad 3,5 < t < 10 \text{ \AA} \text{ e } 0,1 < P/P_0 < 0,8 \quad (2.14)$$

$$\text{Halsey} \quad t = 3,54 \left[\frac{5}{-\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{1/3} \quad (2.15)$$

Estes valores t podem ser obtidos através de *curvas características* t , para certos sólidos, para sílica [45] a equação de Harkins e Jura se mostra válida e para materiais com carbono é utilizada a Equação 2.16 (*ASTM standard D-6556-01: C-Like materials testing*).

$$t = 0,88 \left(\frac{P}{P_0}\right)^2 + 6,45 \frac{P}{P_0} + 2,98 \quad t \text{ em angstrom (\AA)} \quad (2.16)$$

A curva t pode sofrer diversos desvios em relação aos modelos até aqui descritos. Estes desvios permitem deduzir a natureza dos poros e permitem, igualmente, a determinação do volume microporoso. Na Figura 2.13 são observadas algumas destas situações [42]:

A curva (a) é uma reta (extrapolada) que passa pela origem. Neste caso pode-se concluir o material estudado é não poroso e $A(t)$ pode ser calculada a partir do coeficiente angular da reta.

A curva (b) mostra um desvio, para cima, da quantidade adsorvida, a partir de um dado valor de P/P_0 , isto é, mais N_2 é adsorvido, relativamente ao que seria de esperar. Isto significa que, a partir de t_1 , ocorre condensação capilar, para além da adsorção [43].

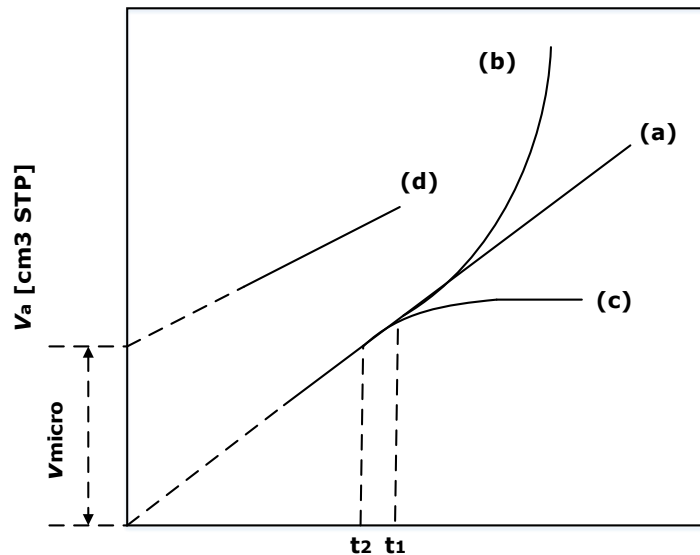


Figura. 2.13. Representação gráfica de desvios em relação a curva t .

Pelo contrário, se o desvio for para baixo, curva (c), isto indica que terá havido condensação em poros muito estreitos, de modo que não ocorre mais adsorção numa zona, delimitada por esse tipo de poros, que se tornou inacessível às moléculas de nitrogênio.

A linha (d) indica a presença de microporos. Obtém-se uma reta (Equação 2.17), e a partir de seu coeficiente angular pode-se calcular a área específica externa (S_{ext}). O valor positivo da ordenada na origem, indica ter ocorrido uma significativa adsorção de N_2 , para valores muito baixos de P/P_0 . Este fato é devido à maior adsorção que ocorre em microporos, sendo possível calcular o volume microporoso a partir do valor da ordenada na origem [44].

$$V_{ads} = S_{ext}t + V_{micro} \quad (2.17)$$

E o método BET fornece a área total de superfície (S_{BET}), logo a diferença entre este valor e a área externa estimada pelo ajuste t , fornece a área de microporo conforme a equação 2.18:

$$S_{micro} = S_{BET} - S_{ext} \quad (2.18)$$

Conforme o tipo de catalisador, e a variável a ser estimada, há outros métodos de análise para fisissorção como o de Dubinin-Radushkevitch (volume d microporo) ou o modelo *BJH* (distribuição de tamanho de poros) [28].

Exemplo 2.2. Ajuste pela curva t (*t-plot*).

A Tabela 2.3 apresenta os dados da fisissorção de nitrogênio em uma zeólita NaX, é uma sílica-alumina altamente porosa.

Tabela 2.3. Dados da fisissorção de nitrogênio em uma zeólita NaX.

P(mmHg)	5,549	9,305	11,810	14,312	24,344	28,104	39,391	35,625	44,400
V_{ads} (cm³)	172,57	174,15	174,95	176,53	176,54	177,34	177,35	178,14	178,94
P(mmHg)	48,163	51,925	60,704	69,480	75,750	84,526	92,050	98,321	105,846
V_{ads} (cm³)	178,94	178,95	178,96	179,76	179,76	180,56	180,57	180,58	180,59
P(mmHg)	113,637	113,367	150,987	189,962	229,994	263,848	263,848	268,865	302,726
V_{ads} (cm³)	181,38	181,38	182,22	183,05	183,09	184,71	184,71	184,71	184,75
P(mmHg)	306,485	340,346	379,224	379,214	416,841	421,857	450,699	456,970	493,342
V_{ads} (cm³)	185,54	185,58	185,62	187,99	187,24	187,25	188,07	188,07	187,32
P(mmHg)	530,956	567,319	573,593	606,193	607,434	626,243	646,299	645,068	663,846
V_{ads} (cm³)	189,74	191,36	190,57	192,19	195,36	196,17	198,56	193,02	200,96
P(mmHg)	663,846	681,394	682,668	702,688	717,762	716,463	722,721	730,219	737,724
V_{ads} (cm³)	200,96	203,35	198,6	209,70	204,18	214,47	217,64	223,98	228,74
P(mmHg)	743,971	748,968	755,228	754,004	750,275	737,773	725,259	707,741	693,942
V_{ads} (cm³)	234,28	239,04	241,42	243,29	226,38	216,86	210,52	201,00	201,78

A partir dos dados da Tabela 2.3 estabeleça os seguintes:

- Estimar o volume de microporos através do ajuste t (*t-plot*);
- Estimar a área de microporos e o diâmetro médio destes poros.

Solução

A partir dos dados da Tabela 2.3 pode-se gerar o gráfico inicial de volume adsorvido contra a razão P/P_0 para identificar-se o tipo de isoterma, pela Figura 2.14 conclui-se que é uma isoterma do tipo I, o que era esperado, porque a zeólita estudada é microporosa.

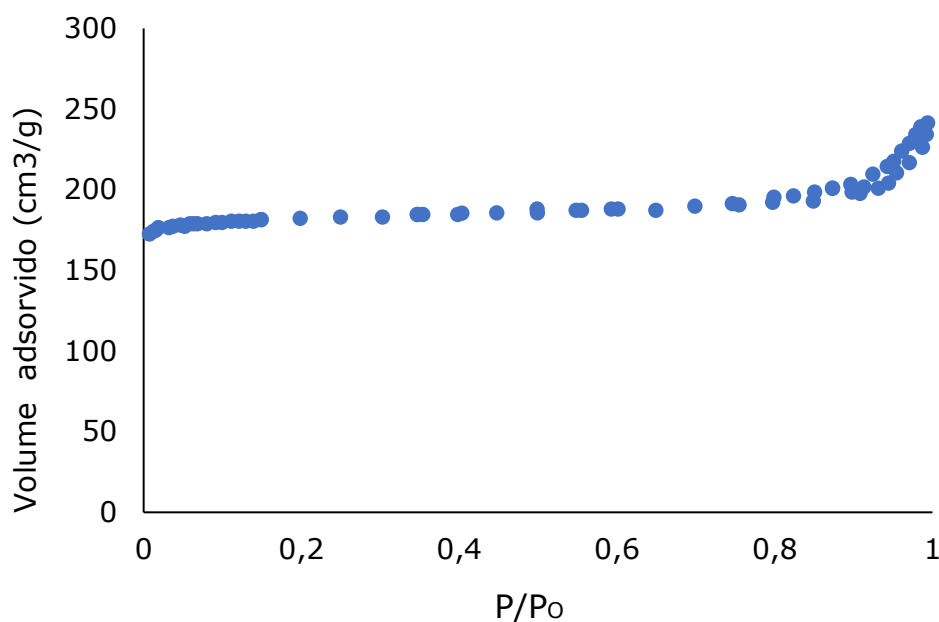


Figura 2.14. Isotherma de adsorção de uma zeólita NaX (Tipo I).

Para estimar-se a abscissa do ajuste t serão utilizadas as correlações de Harkins e Jura; e Halsey, adaptando-se a unidade para nanômetros ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$).

$$\text{Harkins e Jura} \quad t = 0,1 \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)}} \quad 0,35 < t < 1 \text{ \AA} \text{ e } 0,1 < P/P_0 < 0,8 \quad (2.19)$$

$$\text{Halsey} \quad t = 0,354 \left[\frac{5}{-\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{1/3} \quad (2.15)$$

Na Figura 2.15 é apresentada a curva do ajuste t (t -plot) em que é gerado o gráfico do volume adsorvido de nitrogênio (v_{ads}) contra a espessura do filme de nitrogênio (t) calculada a partir das equações 2.19 e 2.15.

A projeção da reta a partir da curva fornece uma estimativa do volume de microporos que é de cerca de $175 \text{ cm}^3/\text{g}$.

E a partir do coeficiente angular da reta obtida no intervalo de $0,4$ a 1 nm é obtida a reta expressa pela equação 2.20, em que pôde ser estimada uma área de superfície de $16,8 \text{ m}^2$ e um volume de poro de $175,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

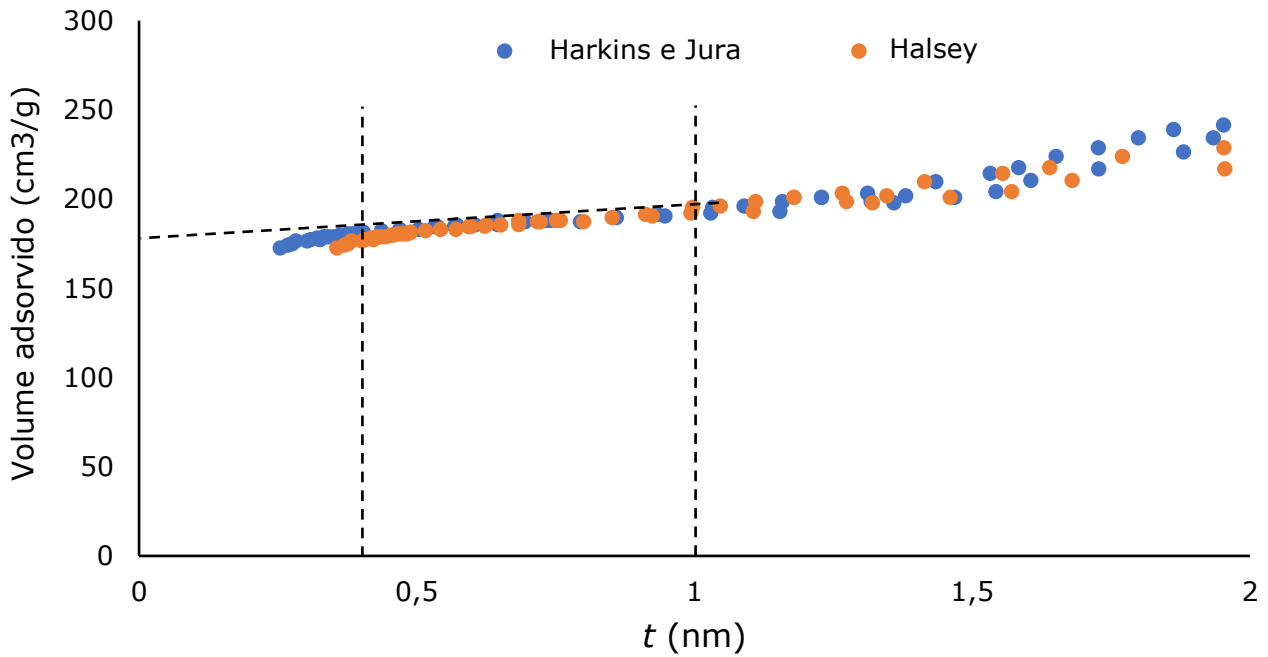


Figura 2.15. Curva t comparando-se os modelos de Harkins-Jura e Halsey para cálculo do volume de microporos e da área externa.

$$V_{ads} = 16,83t + 175,29 \quad R^2 = 0,95948 \quad (2.20)$$

Utilizando-se a isoterma BET é obtida a curva expressa pela equação 2.23 dentro do intervalo de razões de pressão apresentados abaixo:

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C - 1)P}{v_m C P_0} \quad (\text{Equação BET}) \quad 0,05 < P/P_0 < 0,35 \quad (2.3a)$$

Cujo o resultado

$$\frac{P}{v(P_0 - P)} = 0,000152 + 0,00874 \frac{P}{P_0} \quad R^2 = 0,9920 \quad (2.21)$$

Cujos os parâmetros são:

$$a = \frac{1}{v_{ads} C} = 0,00168 \quad b = \frac{C - 1}{v_{ads} C} = 0,005661 \quad C = 38,00 \quad v_{ads} = 172,72 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$$

$$S_{BET} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1}) = 4,408 v_m (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}) = 761,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

Logo uma aproximação para a área de microporos:

$$S_{micro} = S_{BET} - S_{ext} = 761,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1} - 16,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1} = 744,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$$

Uma estimativa do diâmetro dos microporos:

$$d_p^{micro} = \frac{4V_p}{S_{micro}} = \frac{4 \cdot 175,3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}}{744,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}} \frac{1 \text{ m}^3}{10^6 \text{ cm}^3} = 9,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm} = 94 \text{ \AA}$$

Nota-se que a área externa é expressivamente menor (cerca de 2%) do que a área microporosa. Portanto, é plausível desprezá-la em futuros cálculos envolvendo catalisadores microporosos.

2.3.4. Determinação da estrutura porosa: volume e distribuição de diâmetro de poros

Porosidade em sólidos meso e macroporosos (Porosimetria de mercúrio)

A Porosimetria de Mercúrio é utilizada para a determinação do volume total de poros e para a distribuição de diâmetros de meso e macroporos.

Esta técnica baseia-se no incremento progressivo da pressão externa, de forma a forçar o mercúrio a entrar no sistema poroso da amostra (Figura 2.16).

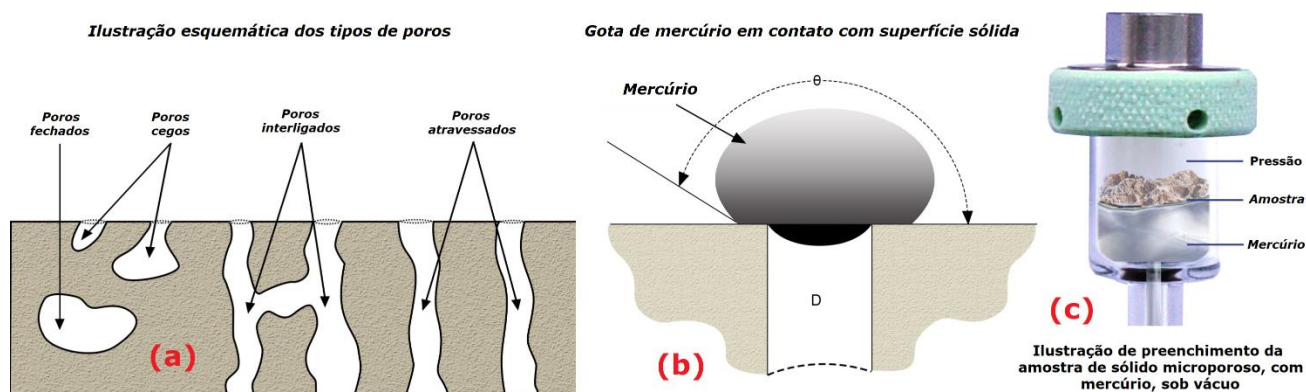


Figura 2.16. Ilustração de preenchimento da amostra de sólido microporoso com mercúrio sob vácuo [43].

Este fenômeno é descrito pela equação 2.9, conhecida como equação Young-Laplace/Washburn:

$$P = \frac{2\gamma}{r_p} \cos\theta \quad (2.22)$$

em que P é a pressão aplicada (dina/cm^2), γ é a tensão superficial do mercúrio (480 dina/cm , a $20 \text{ }^\circ\text{C}$), r_p é o raio de poro (cm) e θ é o ângulo de contato do mercúrio com a superfície (141° , como valor representativo).

Assim, quando uma amostra desgaseificada é mergulhada em mercúrio (Figura 2.17), a uma pressão de 1 atm ($1,06 \cdot 10^6 \text{ dine cm}^{-2}$) e $20 \text{ }^\circ\text{C}$, o mercúrio não consegue penetrar em qualquer poro com um diâmetro inferior a $7 \times 10^{-4} \text{ cm}$ ($7 \text{ }\mu\text{m}$). Aumentando-se progressivamente o gradiente de pressão, o mercúrio pode penetrar em poros com diâmetros cada vez menores. As pressões necessárias para forçar o mercúrio a penetrar em poros com 100 \AA de raio é de cerca de 700 atm , e para poros com 20 \AA é de cerca de 3500 atm . A maior parte dos equipamentos está limitado a pressões de cerca de 200 atm (poros com cerca de 35 \AA de diâmetro).

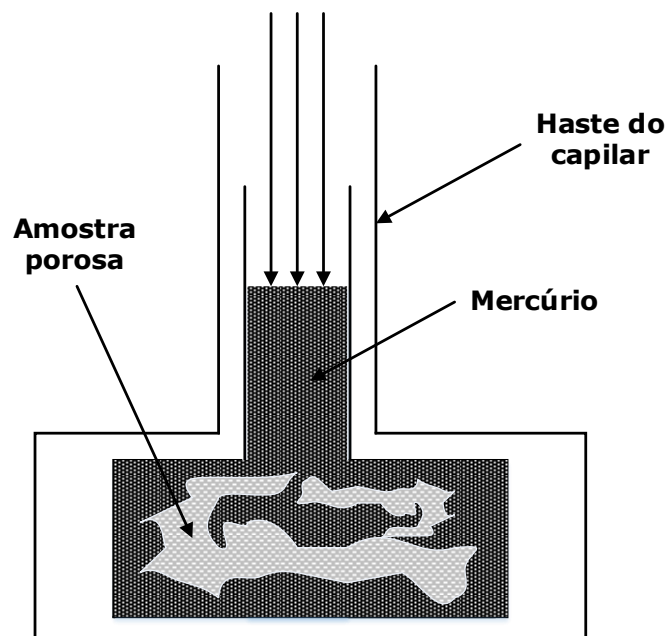


Figura 2.17. Penetrômetro com amostra porosa após intrusão do mercúrio nos poros (o diâmetro do capilar é exagerado para melhor ilustração) [40].

Durante os ensaios, mede-se o volume de mercúrio que entra pelos poros, em função da pressão aplicada (Figura 2.18). Em que, o volume acumulado indica o volume poroso total e a sua derivada indica a distribuição de poros com um dado diâmetro [42].

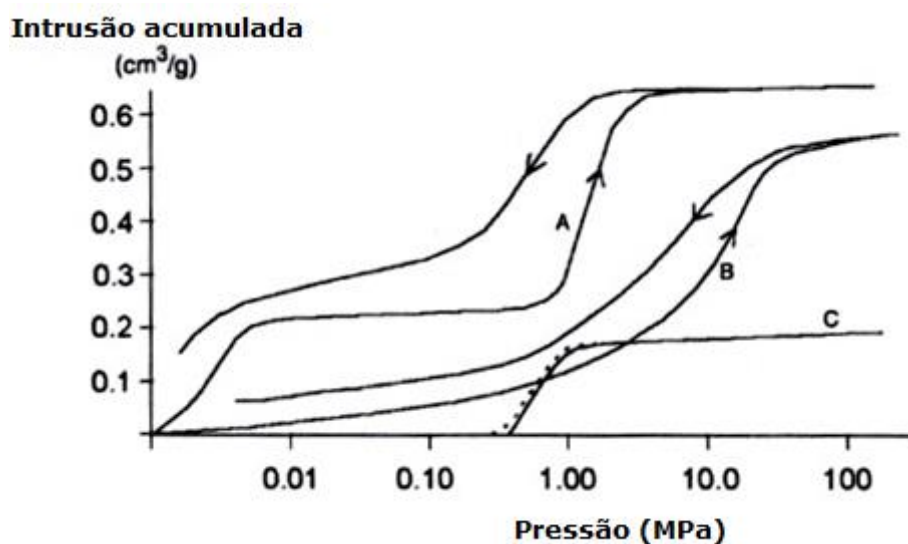


Figura 2.18. Volume acumulado de mercúrio (intrusão) em função da pressão aplicada ao sistema.

Volume poroso e distribuição de poros em sólidos microporosos

Os microporos são caracterizados por possuírem diâmetros inferiores a 20 Å (zeólitas e carvões ativados). Nestes materiais são observadas isotermas do Tipo I, caracterizadas por mostrarem uma elevada adsorção das moléculas de adsorbato a pressões muito baixas, tipicamente para valores de P/P_0 de cerca de 0,15. No caso da ausência de mesoporos, observa-se um "plateau" para pressões relativas superiores, que corresponde ao volume microporoso [42].

O modo mais direto de avaliar a distribuição de dimensões de microporos, é pela comparação de isotermas de adsorção com moléculas sonda de diferentes diâmetros (CO_2 , Ar, CO, etc.).

As zeólitas são conhecidos por terem os poros com dimensões da mesma ordem de grandeza das moléculas, impedindo moléculas com dimensões superiores às dos seus poros de penetrar no seu sistema poroso. Normalmente, para efeitos de caracterização de microporosidade em zeólitas utiliza-se a adsorção de moléculas sonda tão pequenas como o nitrogênio, até moléculas com dimensões superiores, como os trimetilbenzenos. Quando em presença de distintos grupos funcionais, a utilização de espectroscopia de infravermelho " *in situ*" (FTIR) permite avaliar a fração de sítios localizados no interior e no exterior das partículas do material microporoso.

Deve-se evidenciar a sensibilidade à temperatura dos resultados obtidos por este método. Por exemplo, o m-xileno é inacessível aos poros do ZSM-5, à temperatura ambiente, sendo a totalidade do volume poroso acessível a 300°C.

2.4. Quimissorção (adsorção química)

Se caracteriza por um forte grau de interação entre as moléculas do adsorvato (fluido) e do adsorvente (superfície do sólido). Envolve rearranjo de elétrons pertencentes ao gás e ao sólido em interação, com a consequente formação de um complexo ativado. Portanto, em outras palavras, a quimissorção pode ser encarada como uma "quasi-reação química" e é restrita à camada superficial ativa do adsorvente (sítios ativos) e a monocamada do adsorvente. Tomar-se a como exemplo a Figura 2.19. As bolas verdes representam os sítios ativos da superfície sólido, enquanto as cinzas são simplesmente sítios não expressivos do ponto de vista da quimissorção. As moléculas róseas são as moléculas de um adsorvato gasoso [46].

Na Figura 2.19 (a) é verificada apenas a presença da fase ativa em alguns sítios ativos dispersos na superfície. Ainda na Figura 2.19 (a), algumas moléculas de gás (adsorvato) difundem-se próximas a interface atraídas pelas forças de interação descontínuas do sólido. Na Figura 2.19 (b) as moléculas do gás se ligam aos átomos do sólido quimicamente ativos, formando a quarta "partícula" do sistema, o completo ativado. Esta interação é muito forte e dificilmente é

rompida, somente com temperaturas muito altas, ou pressões próximas ao vácuo [46].

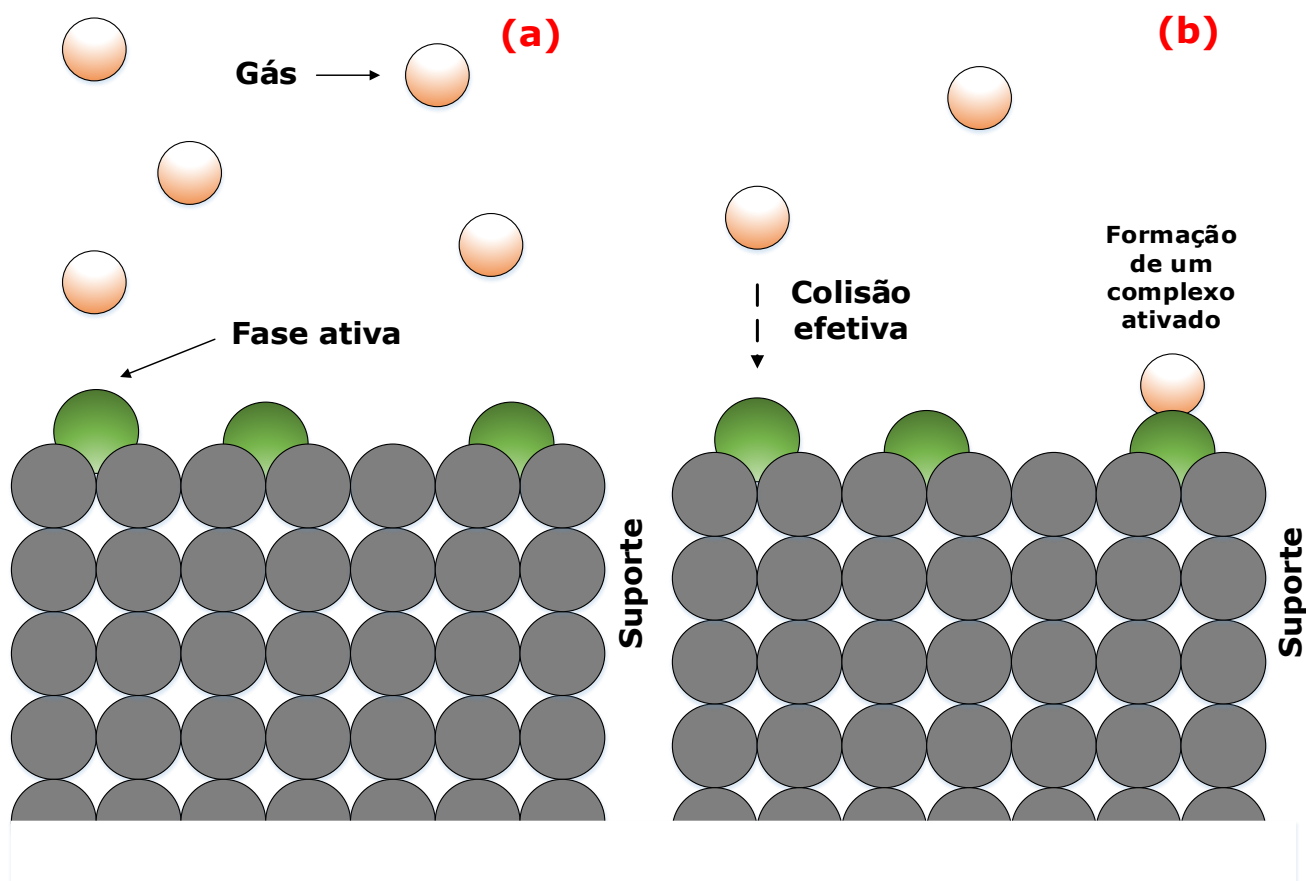


Figura 2.19. Esquema de uma adsorção química.

Deve ser evidenciado que ao operar-se com vácuo deve-se tomar cuidado com efeitos de diminuição do grau de ebulição de uma substância (inclusive sólidos) visto que pode ocorrer sensibilização térmica da amostra envolvida em alguns casos.

Cabe salientar um aspecto muito importante deste tipo de interação.

Em toda a reação líquido – sólido ou gás – sólido pelo menos um dos reagentes necessariamente quimissorverá sobre o sólido, ou seja, toda a reação heterogênea deste tipo necessariamente é precedida por ao menos uma quimissorção, e ao final, pelo menos um dos produtos dessorverá de maneira análoga.

2.4.1. Critérios experimentais para distinguir ambos os tipos de adsorção

a) Entalpia (ou calor) de adsorção

Adsorção física (Van der Waals): Geralmente o calor liberado, ou entalpia de adsorção (ΔH_{ads}) é semelhante ao da entalpia de condensação do gás em questão. Quando o fluido aumenta a sua ordenação, cede calor ao sólido, essa energia é o calor de adsorção, um fenômeno essencialmente exotérmico [1].

$$\Delta H_{ads} = -Q_{ads} = 5 \text{ a } 80 \text{ kJ/mol}$$

Adsorção química: Geralmente o calor liberado é da mesma ordem de grandeza de uma reação química. Em geral superior a 80 kJ/mol. Essa discrepância entre os valores é mostrada no gráfico abaixo (Figura 2.20) da energia potencial do adsorvato (fluido). Hidrogênio quimissorve sobre níquel metálico, $Ni_{(s)}$, mas não quimissorve sobre cobre metálico, $Cu_{(s)}$.

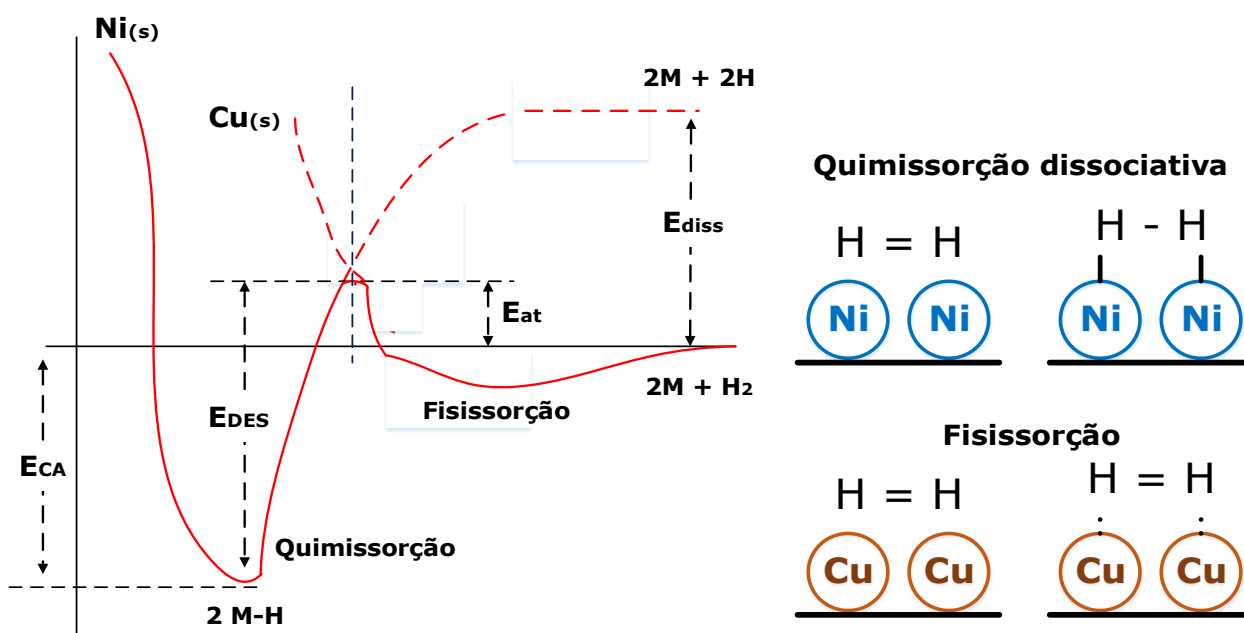


Figura 2.20. Gráfico da energia potencial do hidrogênio (adsorvato) para os diferentes tipos de adsorção.

Deve-se evidenciar alguns elementos [47]:

i) Na quimissorção os pares adsorvente-adsorvato são altamente específicos, ou seja, a quimissorção é específica. Por exemplo, $NO_{(g)}$ quimissorve em zircônia $ZrO_{2(s)}$ mas não quimissorve em alumina ($Al_2O_{3(s)}$) de maneira análoga, $CO_{2(g)}$ quimissorve em alumina $Al_2O_{3(s)}$ mas não quimissorve em $ZrO_{2(s)}$.

ii) Na quimissorção a interação adsorvente-adsorvato é muito forte. Portanto, em muitos casos, são necessárias altas temperaturas para que esta interação seja rompida. A fisissorção, por outro lado, tem fraca interação e é necessário operar-se em uma temperatura próxima a da condensação/orvalho do adsorvato.

iii) Na quimissorção há dois tipos principais de interação entre o adsorvente-adsorvato, a dissociativa e a molecular (mais comum). Na molecular o adsorvato interage com apenas um sítio ativo do sólido, enquanto na dissociativa a molécula do gás interage com dois sítios ativos, como ilustrado pela Figura 2.21.

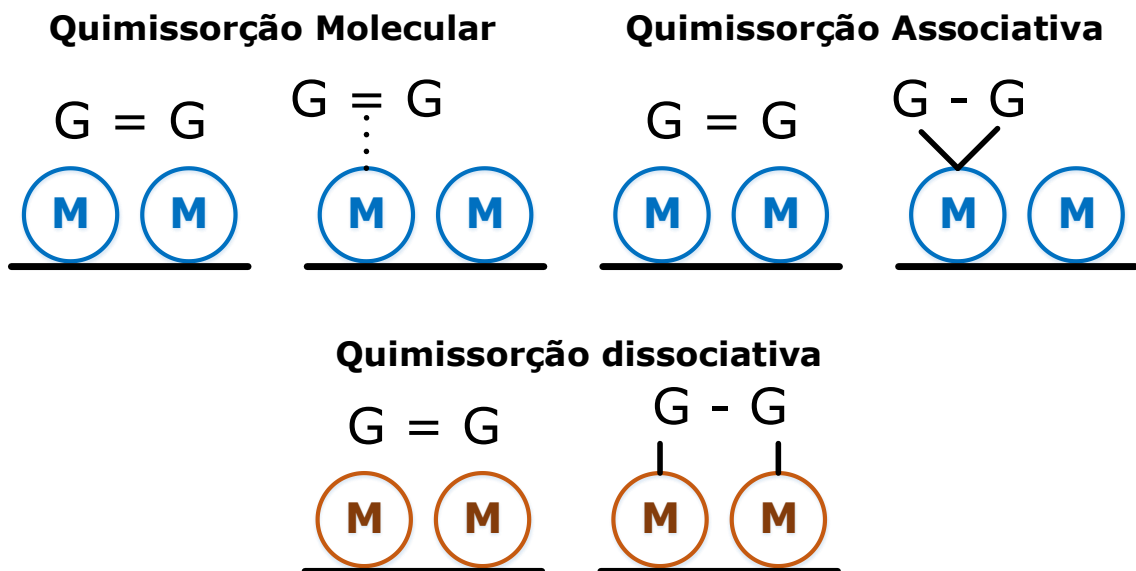


Figura 2.21. Ilustração dos dois tipos básicos de quimissorção.

A Tabela 2.4 apresenta alguns adsorvatos e seus tipos de interação (quimissorção) com diferentes sólidos.

Tabela 2.4. Classificação dos metais de acordo com o tipo de adsorção [39].

Metais	Forma dissociativa					Forma associativa					
	Gases	H ₂	O ₂	N ₂	NO	CO	H ₂	O ₂	N ₂	NO	CO
Hg, Ta, Zr, Nb, W, Ti, V, Mn, Cr, Mo	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-
Fe, Re	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+	+
Ni, Co, Te	+	+	-	+	+	+	-	-	-	+	+
Os, Ir, Ru, Pt, Rh, Pd	+	+	-	+	+	-	-	-	-	+	+

(+) = Formas possíveis

(-) = Formas impossíveis

Entretanto existem outros tipos de interação apresentados na Tabela 2.5, para diferentes moléculas de adsorvato. Existem a dissociação homolítica, que ocorre nos gases diatômicos, e a heterolítica, que ocorre nos demais.

Tabela 2.5. Fatores estequiométricos adsorvente/adsorvato para outros tipos de interação [39].

Método	Reação (M = átomo de metal acessível)	Estequiometria
Hidrogênio (ou oxigênio) quimissorção	$M + \frac{1}{2}H_2 \leftrightarrow M-H$	0,5
Quimissorção do CO	$M + CO \leftrightarrow M-CO$	1
	$2M + CO \leftrightarrow M-CO-M$	0,5
Titulação (<i>titration</i>) com H ₂ /O ₂	$M-O + \frac{3}{2}H_2 \leftrightarrow M-H + H_2O$	1,5
Titulação (<i>titration</i>) com O ₂ /H ₂	$M-H + \frac{3}{4}H_2 \leftrightarrow M-O + \frac{1}{2}H_2O$	0,75
Reação com NO	$2M + N_2O \leftrightarrow M-O-M + N_2$	0,5

Algumas regras heurísticas podem ser aplicadas [39]:

i) A primeira instância pressupõe que a quimissorção é molecular, visto que este tipo de interação é a mais comum.

ii) Gases diatômicos, principalmente, H_{2(g)}, N_{2(g)} e O_{2(g)} quimissorvem preferencialmente na forma dissociativa, principalmente em sítios metálicos.

iii) Hidrocarbonetos dissociam de forma dissociativa em sítios metálicos.

iv) Análise gráfica: Um sólido possui uma determinada quantidade de sítios nos quais pode ocorrer a adsorção. Portanto, se todos esses sítios fossem

recobertos teríamos uma monocamada teórica, para partir dessa premissa é necessário definir o termo fração de recobrimento de uma superfície pelo adsorvato I (θ_I).

$$\theta_I = \frac{V_I}{V_{I,m}} = \frac{\text{Número de sítios ocupados pela molécula I}}{\text{Número de sítios ocupados por uma monocamada de I}} \quad (2.23)$$

em que a quimissorção é caracterizada por valores abaixo da unidade ($0 < \theta_I < 1$), fisissorção acima da unidade ($\theta_I > 1$) e a unidade ($\theta_I = 1$) é a monocamada teórica.

Imagine a seguinte situação: é feita a adsorção química da molécula $A_{(g)}$ (que necessariamente fisissorve também) sobre o sólido $R_{(s)}$. A Figura 2.11 apresenta a variação do volume da mistura gasosa adsorvida sobre o sólido, por uma questão didática este processo foi segmentado em quatro etapas [48]:

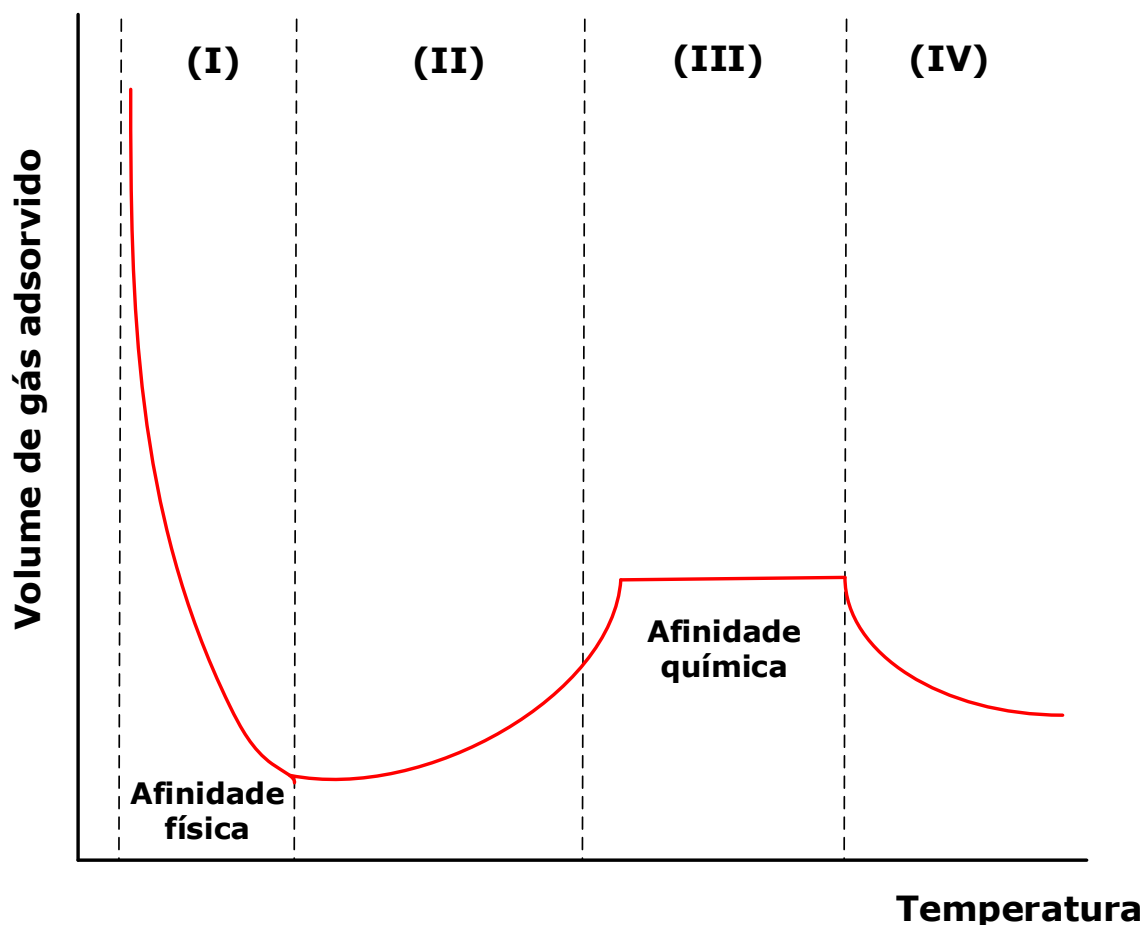


Figura 2.22. Relação dos diferentes tipos de adsorção com a temperatura.

Cada região representa um diferente fenômeno físico-químico, conforme os itens abaixo:

- i)** Adsorção Física (Fisissorção) e $\theta_A > 1$ (multicamadas);
- ii)** Região intermediária (Não-equilíbrio);
- iii)** Adsorção química em equilíbrio e $\theta_A = 1$ (monocamada teórica - equilíbrio);
- iv)** Adsorção com reação química em equilíbrio, formando monocamadas incompletas, $0 < \theta_A < 1$, devido à dessorção de A.

A Tabela 2.6 apresenta de forma sucinta estes critérios:

Tabela 2.6. Critérios experimentais para distinção dos dois tipos de adsorção [48].

Critérios experimentais	Fisissorção	Quimissorção
Calor/entalpia de adsorção, ΔH_{ads}	5-80 kJ/mol (semelhante ao de uma condensação)	80 – 800 kJ/mol (semelhante ao de uma reação química)
Temperatura	Baixa, próxima ao ponto de condensação/orvalho do gás	Alta (temperatura de ativação)
Taxa de adsorção, r_{ads}	Alta, atinge o equilíbrio rapidamente	Baixa, equivalente à de uma reação química (Equilíbrio mais lento)
Seletividade ou especificidade	Não é seletiva	Altamente seletiva (par adsorvente/adsorvato)
Energia de ativação de adsorção, E_{ads}	Não requer energia de ativação (processo extremamente rápido)	Alta energia de ativação (processo lento)
Número de camadas (saturação)	Multicamadas	Monocamada
Natureza da adsorção	Reversível	Irreversível

b) Medidas experimentais da quantidade adsorvida

Quando um gás (adsorvato), ou um vapor, está junto a um sólido em um sistema fechado, uma parte do gás chegará à interface e a outra parte permanecerá na fase gasosa, atingindo o equilíbrio. Este fenômeno pode ser

rápido ou lento. Caso deseje-se medir a quantidade adsorvida é necessário verificar-se se realmente a fase gasosa está em equilíbrio com o sólido. Onde o volume adsorvido é função da pressão, temperatura e do par gás-sólido [42]:

$$V_{ads} = f(P, T, \text{sólido} - \text{gás}) \quad (2.15)$$

O volume adsorvido será utilizado, a posteriori, na determinação dos parâmetros das isotermas de adsorção (representação bidimensional mais utilizada). Para um dado par gás-sólido, como a adsorção é um processo exotérmico, à medida que a temperatura aumentar menor será o volume adsorvido.

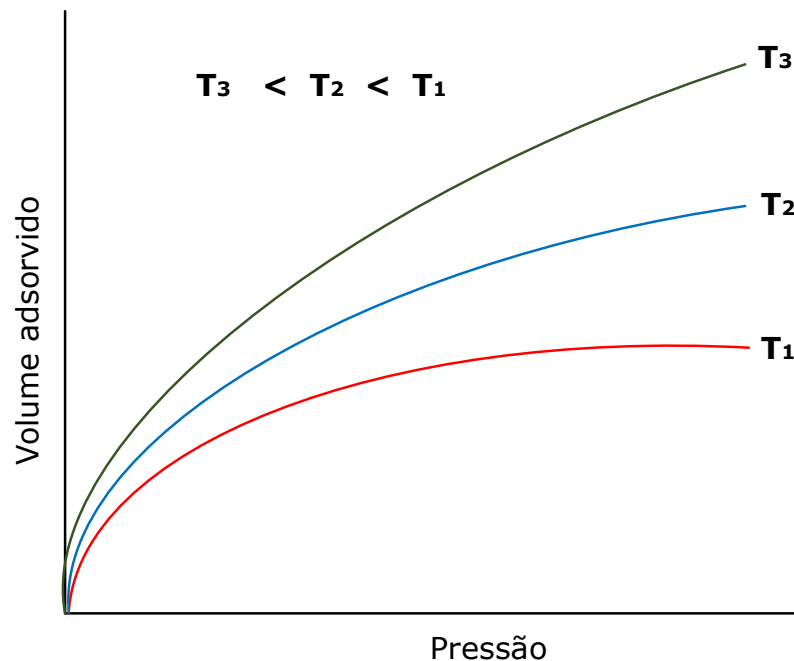


Figura 2.23. Variação do volume adsorvido com a temperatura.

Determinação do calor de adsorção

Da termodinâmica de superfície é incorporada a equação de Clausius-Clapeyron, expressa pela equação 2.24 [43]:

$$\left[\frac{dP}{dT} \right]_{\theta} = \frac{\Delta H_{ads}}{T(V - V_{ads})} \quad \text{à } T, \theta \text{ constantes} \quad (2.24)$$

em que ΔH_{ads} é a Entalpia de adsorção, V é o Volume molar do gás, nas condições da adsorção e V_{ads} é o Volume de gás adsorvido na superfície. Como para a maioria dos casos:

$$V \gg V_{ads} \text{ logo } V - V_{ads} \approx V \text{ e } V = \frac{RT}{P} \text{ tem-se:}$$

$$\left[\frac{dP}{dT} \right]_{\theta} = \frac{\Delta H_{ads}}{TV} \quad \text{integrando - se a } T \text{ e } \theta \text{ constantes:}$$

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{ads}}{R} \frac{1}{T} + C \quad (2.25)$$

Para cada θ determina-se um valor de ΔH_{ads} , e a partir de vários pares de dados (P, T) , assume-se o calor medido como a própria entalpia de adsorção conforme a primeira lei da termodinâmica ($Q_{ads} = -\Delta H_{ads}$).

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{ads}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.26)$$

Em geral, na quimissorção, ΔH_{ads} diminui com o aumento do grau de cobertura, devido à heterogeneidade da superfície. Os primeiros sítios têm energia maior do que os últimos. Para determinar-se tais valores são necessárias várias isotermas a diferentes temperaturas, conforme a Figura 2.24 [43].

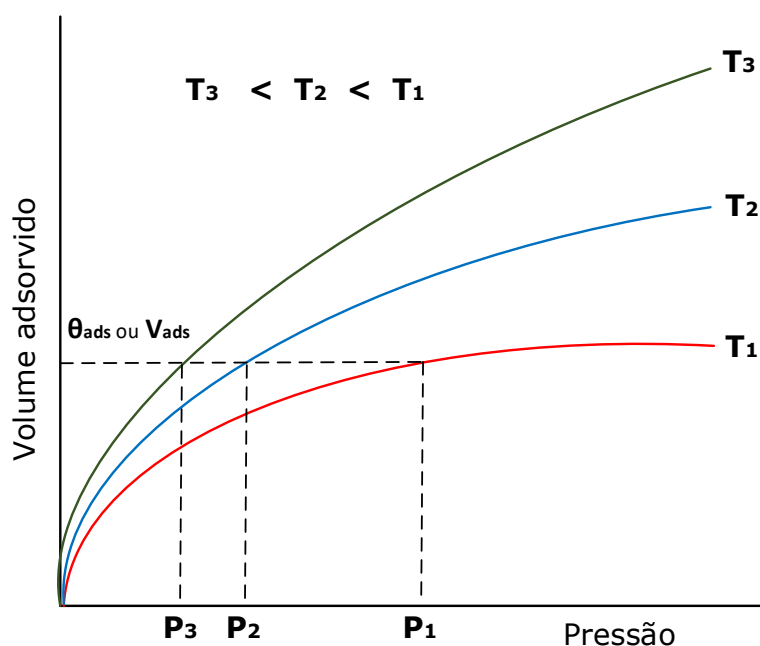


Figura 2.24. Metodologia experimental para determinação de calor adsorção para um fixado grau de recobrimento de adsorvato.

2.5. Modelo de Langmuir para quimissorção

Para a dedução do modelo cinético da adsorção são assumidas as seguintes hipóteses [23]:

i) Duas moléculas não ocupam o mesmo sítio simultaneamente (as adsorções são tratadas como pontos discretos. Não obstante, as moléculas não interagem entre si.

ii) A energia liberada na adsorção de cada espécie é a mesma sobre a superfície e independentemente das outras moléculas. A probabilidade de um sítio vago adsorver uma molécula independe dos outros sítios ocupados. Esta é a hipótese da superfície energeticamente uniforme (Todos os sítios são iguais e não interagem entre si. Logo, o ΔH_{ads} é constante);

iii) A máxima quantidade adsorvida é de uma monocamada;

iv) A adsorção ocorre pela colisão efetiva de uma molécula de gás com um sítio ativo (formação do complexo ativado);

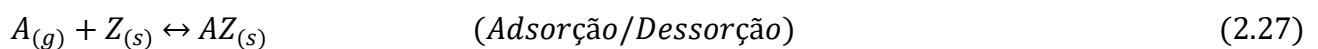
v) A taxa de dessorção depende do gás adsorvido, isto é, da fração de sítios ocupada pelo gás adsorvido.

São assumidas as seguintes simplificações para o modelo [43]:

i) A segunda hipótese é a mais condenável, as superfícies dos sólidos são energeticamente heterogêneas (os sítios são diferentes). Além disso, as moléculas do adsorvato interagem entre si por meio de forças de Van der Waals repulsivas. Não obstante, o calor de adsorção decresce ao longo da adsorção;

ii) As hipóteses não preveem os estados intermediários de adsorção e as adsorções fracas.

A equação do equilíbrio para adsorção/dessorção química é representada por:



em que $A_{(g)}$ é a molécula do gás adsorvido (adsorvato); $Z_{(s)}$ é o sítio vazio do sólido e $AZ_{(s)}$ representa a molécula adsorvida no sítio (complexo ativado).

A taxa de adsorção na superfície é proporcional ao produto da pressão parcial do gás a ser adsorvido (P_A) e à fração da superfície que possui sítios vagos (θ_v), isto é, a adsorção só pode ocorrer quando uma molécula na fase gasosa colide com sítios não cobertos.

$$(-r_{ads,A}) \sim P_A \theta_v \quad (2.28)$$

em que θ_A é a fração da área de superfície coberta pelas moléculas do gás A, representada por:

$$\theta_A = \frac{\text{Número de sítios ocupados por A}}{\text{Número máximo de sítios disponíveis (monocamada)}} = \frac{\gamma_A}{\gamma_m} \quad (2.29)$$

A fração de sítios vagos (θ_v) é dada pela Equação 2.30, em que j representa o índice de todas as moléculas adsorventes, ou seja, todos os sítios não ocupados por moléculas é estimado como:

$$\theta_v = 1 - \sum_j \theta_j \quad (2.30)$$

Para apenas um adsorvato A pode-se simplificar a Equação 2.30 para a Equação 2.31:

$$\theta_v = 1 - \theta_A \quad (2.31)$$

Logo ao estabelecer-se a relação de proporcionalidade expressa pela Equação 2.28 e com a adição de uma constante (chamada de pseudoconstante, por ser uma aproximação) de adsorção do adsorvato A ($k_{ads,A}$) seguida da substituição de um dos termos pela Equação 2.31:

$$(-r_{ads,A}) = k_{ads,A} P_A \theta_v = k_{ads,A} P_A (1 - \theta_A) \quad (2.32)$$

A contante da taxa de dessorção ($k_{des,A}$ ou k_A)

$$(-r_{des,A}) = k_{des,A} \theta_A \quad (2.33)$$

No equilíbrio

$$(-r_{ads,A}) = (-r_{des,A}) \quad \therefore \quad k_{des,A} \theta_A = k_{ads,A} P_A (1 - \theta_A) \quad \therefore \quad \theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (2.34a)$$

$$\text{em que} \quad K_A = \frac{k_{ads,A}}{k_{des,A}} = \frac{k_A}{k_A'} \quad (2.34b)$$

Generalizando-se a equação de Langmuir através da Equação 2.35:

$$\theta_j = \frac{K_j P_j}{1 + \sum_j K_j P_j} \quad (2.35)$$

K_j é um indicativo da afinidade do gás pelo sólido. Quanto maior o valor de K_j mais o equilíbrio está deslocado para a adsorção e vice-versa. Em casos extremos:

Altas pressões: No equilíbrio a altas pressões pode-se, pelas hipóteses de Langmuir, atinge-se a monocamada teórica em altas pressões.

Altas pressões $K_A P_A \gg 1 \quad \therefore \quad \theta_A = 1$ (monocamada) (2.36)

Baixas pressões $K_A P_A \ll 1 \quad \therefore \quad \theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \approx 1 = K_A P_A$ (2.37)

Na Figura 2.25 são apresentados exemplos de isotermas de adsorção do tipo Langmuir para diferentes valores de constantes de adsorção.

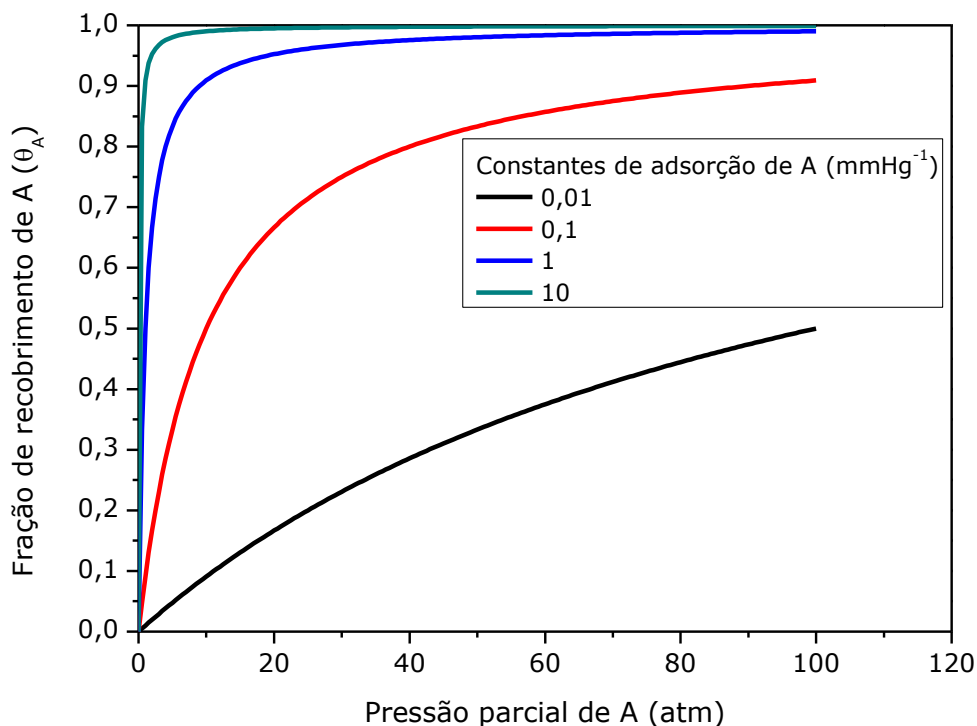
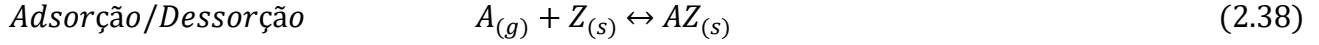


Figura 2.25. Exemplos de isotermas de adsorção para diferentes valores de constantes de adsorção.

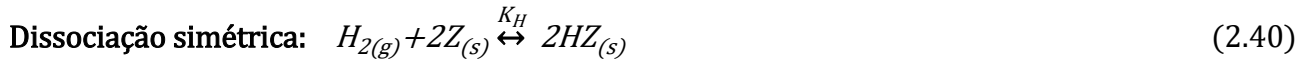
2.6. Mecanismos na adsorção química (estado das moléculas adsorvidas)

a) Adsorção simples: uma molécula adsorve ocupando um único sítio ativo, onde Z representa o sítio vago [47]. Por exemplo:



$$\theta_A = \frac{\gamma_A}{\gamma_m} = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (2.39)$$

b) Adsorção dissociativa: ocorre quebra de ligações internas da molécula, isto é, a molécula se dissocia ocupando dois sítios.



$$\text{Adsorção:} \quad r_{ads,A} = k_{ads,H} P_H \theta_v^2 \quad (2.41)$$

$$\text{Dessorção:} \quad r_{des,A} = k_{des,H} \theta_H^2 \quad (2.42)$$

$$\text{Equilíbrio:} \quad r_{ads,A} = k_{ads,H} P_H \theta_v^2 - k_{des,H} \theta_H^2 = 0 \quad (2.43)$$

Balço de sítios:

$$\sum_j \theta_j + \theta_v = 1 \quad (2.44)$$

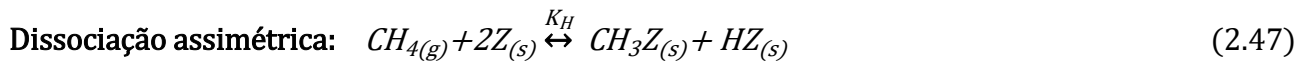
Rearranjando a Equação 2.44 e aplicando ao adsorvato A:

$$\theta_A + \theta_v = 1 \quad \therefore \quad \theta_v = 1 - \theta_A \quad (2.45)$$

Rearranjando a Equação 2.43:

$$k_{ads,H} P_H \theta_v^2 = k_{des,H} \theta_H^2 \quad \therefore \quad \sqrt{k_{ads,H} P_H} \theta_v = \sqrt{k_{des,H}} \theta_H \quad \text{substituindo a equação 2.19:}$$

$$\theta_A = \frac{\sqrt{k_{ads,H} P_H}}{\sqrt{k_{des,H}} + \sqrt{k_{ads,H} P_H}} = \frac{\sqrt{K_H P_H}}{1 + \sqrt{K_H P_H}} \quad (2.46)$$



$$\text{Adsorção:} \quad r_{ads,A} = k_{ads,M} P_M \theta_v^2 \quad (2.48)$$

$$\text{Dessorção: } r_{des,A} = k_{des,H}\theta_M\theta_H \quad (2.49)$$

$$\text{Equilíbrio: } r_{ads,A} = k_{ads,H}P_M\theta_v^2 - k_{des,H}\theta_M\theta_H = 0 \quad (2.50)$$

Balço de sítios:

$$\theta_M + \theta_H + \theta_v = 1 \quad \therefore \quad \theta_v = 1 - \theta_M - \theta_H \quad (2.51)$$

Rearranjando a Equação 2.50:

$$k_{ads,H}P_H\theta_v^2 = k_{des,H}\theta_H^2 \quad \therefore \quad \sqrt{k_{ads,H}P_H}\theta_v = \sqrt{k_{des,H}}\theta_H \quad \text{substituindo a equação 2.19:}$$

$$\theta_A = \frac{\sqrt{k_{ads,H}P_H}}{\sqrt{k_{des,H}} + \sqrt{k_{ads,H}P_H}} = \frac{\sqrt{K_H P_H}}{1 + \sqrt{K_H P_H}} \quad (2.52)$$

c) Adsorção Associativa: Duas moléculas associam-se para adsorver em um sítio.



$$\text{Adsorção: } r_{ads,A2} = k_{ads,A2}P_A^2\theta_v \quad (2.54)$$

$$\text{Dessorção: } r_{des,A2} = k_{des,A2}\theta_{A2} \quad (2.55)$$

$$\text{Equilíbrio: } r_{ads,A} = k_{ads,A2}P_A^2\theta_v - k_{des,A2}\theta_{A2} = 0 \quad (2.56)$$

Balço de sítios:

$$\theta_{A2} + \theta_v = 1 \quad \therefore \quad \theta_v = 1 - \theta_{A2} \quad (2.57)$$

Rearranjando a Equação 2.56:

$$k_{ads,A2}P_A^2\theta_v = k_{des,A2}\theta_{A2} \quad \therefore \quad \text{substituindo a equação 2.19:}$$

$$\theta_A = \frac{k_{ads,A2}P_A^2}{k_{des,A2}P_A^2 + k_{ads,A2}P_A^2} = \frac{K_A P_A^2}{1 + K_A P_A^2} \quad (2.58)$$

Adsorção em sistemas multicomponentes com reação química: Reagentes, produtos e espécies inertes, podem, todos, adsorver na superfície do catalisador. É necessário desenvolver o modelo de isotermas de adsorção de *Langmuir* generalizado para adsorção multicomponente.

d) Sistemas multicomponentes: Seja θ_j a representação da fração de sítios ocupados por j.

$$\theta_v = 1 - \sum_j \theta_j \quad (2.30)$$

Supõe-se estarem presentes N espécies A, B, C, ..., N. Consequentemente $K_A, K_B, K_C, \dots, K_N$ serão as constantes de equilíbrio entre adsorção e dessorção para uma adsorção simples das espécies previamente precitadas respectivamente.

No equilíbrio entre a taxa de adsorção e dessorção:

$$k_{ads,A} P_A \theta_v = k_{des,A} \theta_A \quad (2.59)$$

$$k_{ads,B} P_B \theta_v = k_{des,B} \theta_B \quad (2.60)$$

.....

$$k_{ads,j} P_j \theta_v = k_{des,j} \theta_j \quad (2.61)$$

.....

$$k_{ads,N} P_N \theta_v = k_{des,N} \theta_N \quad (2.62)$$

Ao utilizar a Equação 2.61 e definindo-se a constante de equilíbrio para a adsorção, $K_j = K_{ads,j}/K_{des,j}$:

$$K_A P_A (1 - \theta_A - \theta_B \dots - \theta_j \dots - \theta_N) = \theta_A \quad (2.63)$$

$$K_B P_B (1 - \theta_A - \theta_B \dots - \theta_j \dots - \theta_N) = \theta_B \quad (2.64)$$

....

$$K_j P_j (1 - \theta_A - \theta_B \dots - \theta_j \dots - \theta_N) = \theta_j \quad (2.65)$$

....

$$K_N P_N (1 - \theta_A - \theta_B \dots - \theta_j \dots - \theta_N) = \theta_N \quad (2.66)$$

Ao somar as Equações 2.59 a 2.62:

$$(K_A P_A + K_B P_B \dots + K_j P_j \dots + K_N P_N) (1 - \theta_A - \theta_B \dots - \theta_j \dots - \theta_N) = \theta_A + \theta_B \dots + \theta_j \dots + \theta_N \quad (2.67)$$

Utilizando a Equação 2.30:

$$\theta_A + \theta_B \dots + \theta_j \dots + \theta_N = 1 - \theta_v \quad (2.68)$$

Então a Equação 2.42 é substituída na Equação 2.41 e rearranjando os termos de forma mais oportuna:

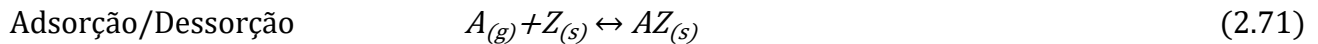
$$\left(\sum_j K_j P_j \right) \left(1 - \sum_j \theta_j \right) = \sum_j \theta_j \quad \therefore \quad \theta_j = \frac{K_j P_j}{1 + \sum_j K_j P_j} \quad (2.69)$$

Para a substância A por exemplo:

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B \dots + K_j P_j \dots + K_N P_N} \quad (2.70)$$

2.5. Determinação das constantes de quimissorção

O mais usual é o método de linearização das equações. Por exemplo, para uma quimissorção molecular simples, façamos a seguinte linearização [48]:



$$\theta_A = \frac{V_A}{V_{A,m}} = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \quad (2.72)$$

$$\frac{1}{\theta_A} = \frac{V_{A,m}}{V_A} = \frac{1}{K_A P_A} + 1 \quad \therefore \quad \frac{P_A}{V_A} = \frac{1}{V_{A,m} K_A} + \frac{P_A}{V_{A,m}} \quad (2.73)$$

Por meio de uma regressão linear com coeficientes a e b:

$$Y = a + bx \quad \text{em que} \quad Y = \frac{P_A}{V_A} \quad \text{e} \quad x = \frac{P_A}{V_{A,m}} \quad (2.74a)$$

$$\text{Coeficiente linear:} \quad a = \frac{1}{V_{A,m} K_A} \quad (2.74b)$$

$$\text{Coeficiente angular:} \quad b = \frac{1}{V_{A,m}} \quad (2.74c)$$

A reta é ilustrada pela Figura 2.26.

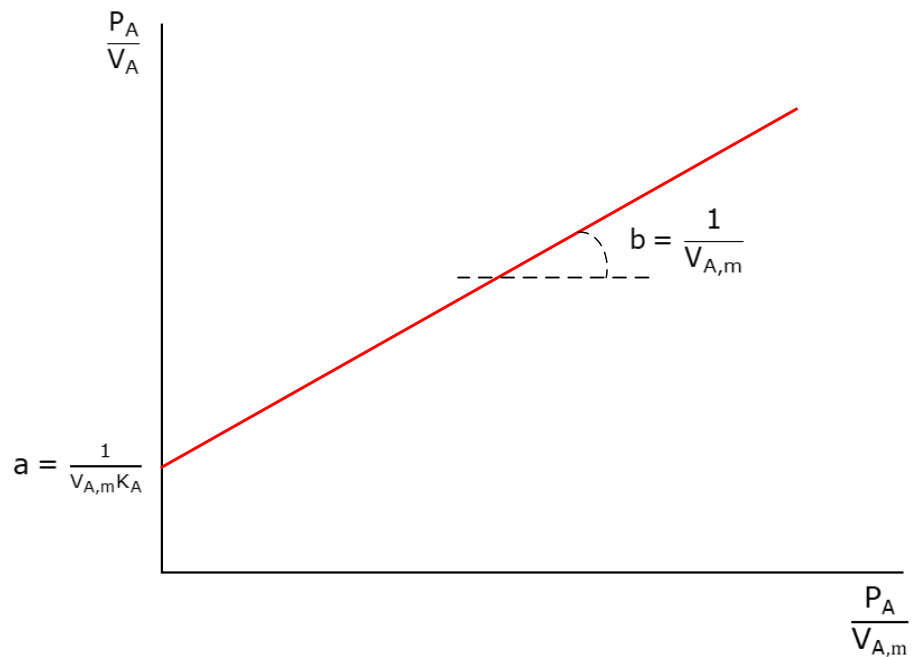


Figura 2.26. Regressão linear para uma quimissorção molecular simples.

Pode-se estabelecer a seguinte análise:

(i) Se $K_A P_A \ll 1$ então $\theta_A = K_A P_A$

A cobertura é proporcional a pressão de gás. Esta situação ocorre quando:

- a) $K_A \approx 0$, ou seja, a afinidade do gás pelo sólido é pequena;
- b) $P_A \approx 0$, baixas pressões.

(ii) Se $K_A P_A \gg 1$ então $\theta_A = 1$

A cobertura é constante formando uma monocamada completa. Ocorre quando:

- a) $P_A \gg 0$, Altas pressões;
- b) $K_A \gg 0$, Alta afinidade do gás pelo sólido.

2.6. Outros modelos para quimissorção

Embora o modelo de *Langmuir* se apresente válido para a maioria dos sistemas gás-sólido com quimissorção há alguns casos excepcionais. Outros

modelos são encontrados na literatura. Dentre eles, os mais famosos são os modelos empíricos de Freundlich e Temkin.

2.6.1. Modelo de Freundlich

Freundlich, muito antes de Langmuir, assumiu que o calor de adsorção de uma substância ($\Delta H_{ads,j}$), decaía exponencialmente com a fração de recobrimento da mesma (θ_j), em relação ao calor liberado pelo recobrimento do primeiro sítio ativo j ($\Delta H_{ads,j}^{\circ}$) [49].

$$\Delta H_{ads,j} = \Delta H_{ads,j}^{\circ} (1 - \ln \theta_j) \quad (2.75)$$

em que a isoterma de Freundlich é expressa em termos da Equação 2.76:

$$V_j = a P_j^{1/b} \quad \text{para } b > 1 \quad (2.76)$$

Ao aplicar-se o logaritmo decimal a Equação 2.76:

$$\log V_j = \log a + \frac{1}{b} \log P_j \quad (2.77)$$

Determina-se os parâmetros empíricos a e b.

Limitação: Não é adequada para altas pressões (em gases) ou concentrações em líquidos.

Aplicação: Principalmente para líquidos. Exemplos: Adsorção de corantes em carvão ativo. Metais em Hidroxiapatita, entre outros ...

2.6.2. Modelo de Temkin

Temkin assumiu que o calor de adsorção de uma substância j ($\Delta H_{ads,j}$), decaía linearmente com a fração de recobrimento da mesma (θ_j), em relação ao calor liberado pelo recobrimento do primeiro sítio ativo j ($\Delta H_{ads,j}^{\circ}$), em termos das constantes empíricas ($\Delta H_{ads,j}^{\circ}$) [50].

$$\Delta H_{ads,j} = \Delta H_{ads,j}^{\circ} (1 - \delta \theta_j) \quad (2.78)$$

Por exemplo, para a adsorção de nitrogênio sobre ferro metálico, temos a seguinte equação e os parâmetros:

$$\theta_j = a \ln (bP_j) \quad \text{válida para } 0,2 < \theta_j < 0,8 \quad (2.79)$$

Utilizada tanto em gases quanto em líquidos.

2.7. Influência da temperatura no equilíbrio de adsorção

Por analogia à reação química, pode-se admitir a equação de Arrhenius como válida [21]:

$$k_{ads,j}(T) = k_{o,ads,j} \exp\left(-\frac{E_{ads,j}}{RT}\right) \quad (2.80)$$

$$k_{des,j}(T) = k_{o,des,j} \exp\left(-\frac{E_{des,j}}{RT}\right) \quad (2.81)$$

A constante de equilíbrio da adsorção é definida pela Equação 2.82:

$$K_{ads,j} = \frac{k_{ads,j}}{k_{des,j}} \quad (2.82)$$

Ao substituir-se as Equações 2.80 e 2.81 na Equação 2.82:

$$K_{ads,j} = \frac{k_{o,ads,j} \exp\left(-\frac{E_{ads,j}}{RT}\right)}{k_{o,des,j} \exp\left(-\frac{E_{des,j}}{RT}\right)} = \frac{k_{o,ads,j}}{k_{o,des,j}} \exp\left[-\frac{1}{RT}(E_{ads,j} - E_{des,j})\right] \quad (2.83)$$

Em que $E_{ads,j}$ é a energia de ativação de adsorção, $E_{des,j}$ é a Energia de ativação de dessorção e o calor entalpia de adsorção

$$\Delta H_{ads,j} = E_{ads,j} - E_{des,j} \quad (2.23)$$

A Tabela 2.7 apresenta os principais tipos de isotermas e suas respectivas aplicações [39]:

Tabela 2.7. Principais tipos de isotermas e suas respectivas aplicações [39].

Nome	Equação da isoterma	Calor de adsorção	Aplicação
Langmuir	$\frac{V_j}{V_{m,j}} = \theta_j = \frac{K_j P_j}{1 + K_j P_j}$	$\Delta H_{ads} = Constante$	Adsorção física e química (monocamada)
Freundlich	$V_j = a P_j^{1/b}$ $b > 1$	$\Delta H_{ads,j} = \Delta H_{ads,j}^{\circ} (1 - \ln \theta_j)$	Adsorção física e química
Temkin	$\theta_j = a \ln (b P_j)$	$\Delta H_{ads,j} = \Delta H_{ads,j}^{\circ} (1 - \delta \theta_j)$	Adsorção física e química
Henry	$V = a P$		Adsorção química
Brunauer, Emmett e Teller (BET)	$\frac{P}{v(P - P_0)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \frac{P}{P_0}$ <i>em que</i> $C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$	$\Delta H_{ads, fis} = Constante$	Adsorção física em multicamadas

CAPÍTULO 3. INTRODUÇÃO A CINÉTICA HETEROGÊNEA

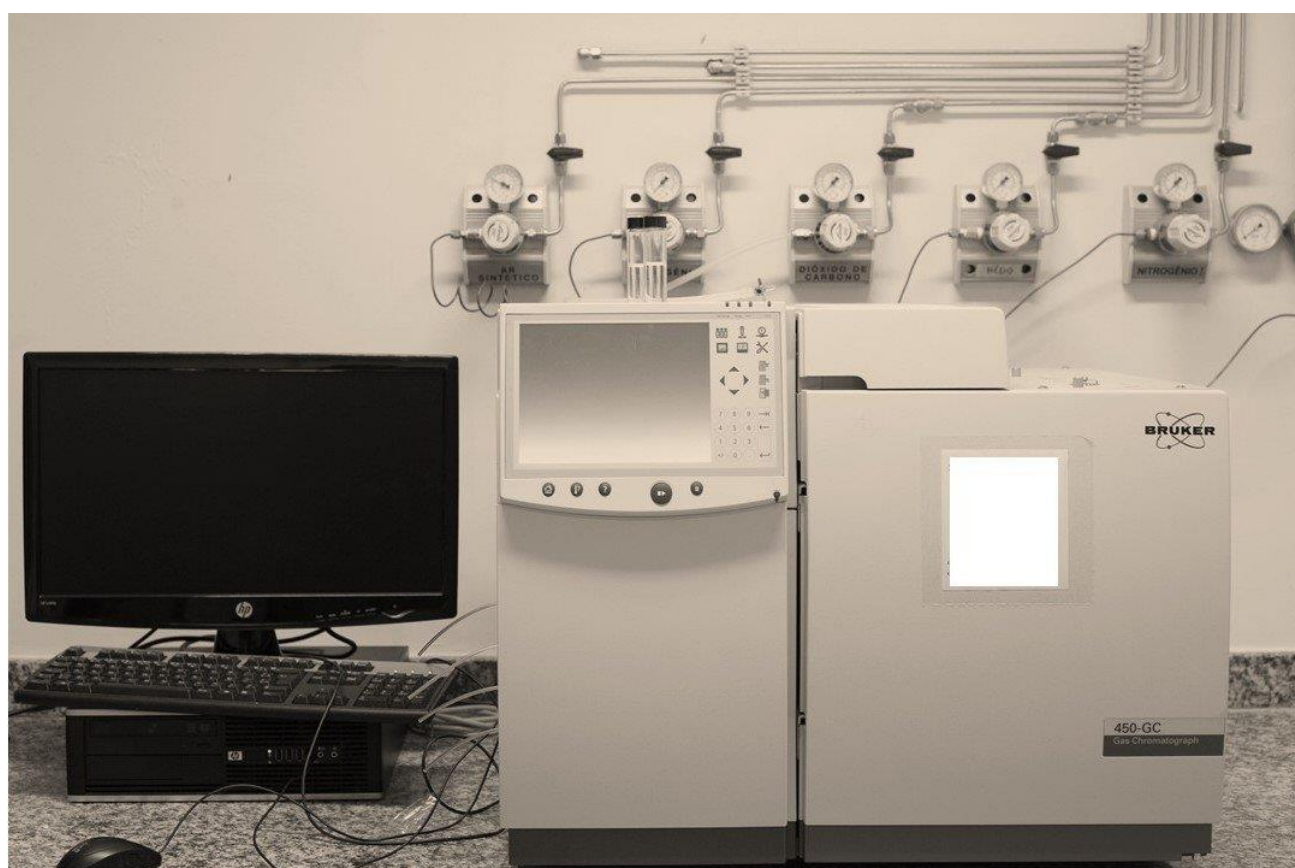


Figura 3. Cromatógrafo gasoso modelo *Triple Quad MD Bruker* [51].

3.1. Tratamento cinético de Hougen-Watson

Hougen e Watson [52,53] propuseram algumas hipóteses para estimativa da taxa intrínseca da reação (sem resistência à transferência de massa):

i) A superfície do sólido é uniforme, ou seja, todos os sítios são igualmente ativos;

ii) Das n etapas de quimissorção e transformações químicas que ocorrem na superfície do catalisador uma é a etapa mais lenta, em desequilíbrio, e $n - 1$ etapas se encontram em equilíbrio (etapas instantâneas).

Caso 1 – A reação química é a etapa controladora

O equilíbrio da adsorção é mantido todo o tempo e a taxa global da reação é governada pela taxa de reação química na superfície.

$$n - 1 \text{ etapas: } r_{ads,j} = r_{des,j} \quad j = 1 \rightarrow n - 1$$

1 é a etapa controlando a reação química: $r = k\theta_j$

Caso 2 – Hipótese do estado pseudo-estacionário

A taxa de reação química na superfície é tão rápida que o equilíbrio entre a adsorção e dessorção de uma espécie não é atingido, mas uma condição estacionária é atingida na qual a quantidade dessa espécie adsorvida permanece constante, a um valor menor do que o valor de equilíbrio. A taxa de adsorção ou dessorção dessa espécie é presumida ser muito menor do que a de qualquer outra espécie. Esta etapa é, a etapa limitante da taxa na reação global [52].

3.2. Modelo de Hougen-Watson para o caso em que a reação é a etapa controladora no pseudoequilíbrio

Etapa Limitante: Reação química na superfície

Pseudoequilíbrio: Adsorção e dessorção de todas as espécies

3.2.1. Reações irreversíveis

a) Reações unimoleculares



Onde é apresentado o mecanismo de reação unimolecular, descrito em quatro passos:

Passo 1: Definição da etapa controladora e construção do mecanismo.

Etapas	Equação química	Expressões de taxa
(i) Adsorção de A no equilíbrio	$A_{(g)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K_A} AZ_{(s)}$	$r_{ads,A} - r_{des,A} = 0$
(ii) Reação irreversível	$AZ_{(s)} \xrightarrow{k} RZ_{(s)}$	$(-r_A) = k \theta_A$
(iii) Dessorção de R no equilíbrio	$RZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K_R} R_{(g)} + Z_{(s)}$	$r_{des,R} - r_{ads,R} = 0$

Passo 2 – Levantamento de todas as expressões de taxa:

$$(i) \quad r_{ads,A} = r_{des,A} \quad \therefore \quad k_{ads,A} P_A \theta_v - k_{des,A} \theta_A = 0 \quad \therefore \quad K_A P_A \theta_v = \theta_A \quad (3.2)$$

$$(ii) \quad (-r_A) = k \theta_A \quad (3.3)$$

$$(iii) \quad r_{des,R} = r_{ads,R} \quad \therefore \quad k_{des,R} \theta_R - k_{ads,R} P_R \theta_v = 0 \quad \therefore \quad \theta_R = K_R P_R \theta_v \quad (3.4)$$

Passo 3 – Balanço de sítios

$$\sum_j \theta_j + \theta_v = 1 \quad (3.5)$$

Aplicando ao reagente A e o produto R:

$$\theta_A + \theta_R + \theta_v = 1 \quad (3.6) \quad \text{e ao substituir-se as equações 3.2 e 3.4:}$$

$$K_A P_A \theta_v + K_R P_R \theta_v + \theta_v = 1 \quad \therefore \quad (K_A P_A + K_R P_R + 1) \theta_v = 1 \quad \therefore \quad \theta_v = \frac{1}{K_A P_A + K_R P_R + 1} \quad (3.6)$$

Ao substituir as equações 3.2 e 3.6 na equação 3.3 será obtida a expressão de taxa da reação sobre sólido, Equação 3.7:

$$(-r_A) = \frac{k K_A P_A}{K_A P_A + K_R P_R + 1} \quad (3.7)$$

em que a taxa intrínseca da reação ($-r_A$), geralmente dada por unidade de massa do catalisador (Exemplo: $\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$, $\text{mol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$, $\text{lbmol lb}^{-1} \text{h}^{-1}$, entre outras unidades) As demais variáveis são: k , a constante de taxa da reação intrínseca na superfície; $K_j = k_{\text{ads},j}/k_{\text{des},j}$ é a constante de equilíbrio de adsorção da espécie j ; P_j é a Pressão parcial da espécie j ; E é a Energia de ativação intrínseca da reação catalítica e $\Delta H_{\text{ads},j}$ é o calor (entalpia) de adsorção da espécie j [54].

Tabela 3.1. Análise da expressão de taxa.

Termo dominante do denominador	Expressão de taxa	Constante aparente	Energia de ativação da parente	características
$K_A P_A + K_R P_R \ll 1$ ≈ 1	$(-r_A) = k K_A P_A$	$k K_A$	$E + \Delta H_{\text{ads},A}$	Fraca afinidade gás/sólido Baixa pressão parcial de $R_{(g)}$
$K_A P_A + K_R P_R \ll K_A P_A$ $\approx K_A P_A$	$(-r_A) = k$	k	E	Alta pressão de $A_{(g)}$ e baixa pressão de $R_{(g)}$ Alta pressão de $A_{(g)}$ e baixa afinidade de $R_{(g)}$ pelo sólido
$K_A P_A + K_R P_R \ll K_R P_R$ $\approx K_R P_R$	$(-r_A) = \frac{k K_A P_A}{K_R P_R}$	$k \frac{K_A}{K_R}$	$E + \Delta H_{\text{ads},A} - \Delta H_{\text{ads},R}$	Alta pressão de $R_{(g)}$ e baixa pressão de $A_{(g)}$ Alta pressão de $R_{(g)}$ e baixa afinidade de $A_{(g)}$ pelo sólido

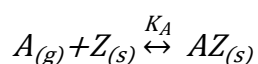
É importante evidenciar que existe uma metodologia alternativa para o cálculo das expressões de taxa de sistemas catalíticos, baseada no balanço da concentração total de sítios (C_T , mol/g) ao invés das frações de recobrimentos. O mecanismo de reação unimolecular, será utilizado como exemplo para ilustrar tal metodologia.

Passo 1 - Definição da etapa controladora e construção do mecanismo.

Etapas

(i) Adsorção de A no equilíbrio

Equação química



Expressões de taxa

$$r_{\text{ads},A} - r_{\text{des},A} = 0$$

(ii) Reação irreversível



(iii) Dessorção de R no equilíbrio



em que C_{S^*A} (mol/g) é a concentração de sítios ocupados pelo reagente A.

Passo 2 – Levantamento de todas as expressões de taxa:

$$(i) \quad r_{ads,A} = r_{des,A} \quad \therefore \quad k_{ads,A}' P_A C_V - k_{des,A}' C_{S^*A} = 0 \quad \therefore \quad K_A' P_A C_V = C_{S^*A} \quad (3.8)$$

$$(ii) \quad (-r_A) = k' C_{S^*A} \quad (3.9)$$

$$(iii) \quad r_{des,R} = r_{ads,R} \quad \therefore \quad k_{des,R}' C_{S^*R} - k_{ads,R}' P_R C_V = 0 \quad \therefore \quad C_{S^*R} = K_R' P_R C_{SV} \quad (3.10)$$

e C_V é a concentração de sítios ativos vazios.

Passo 3 – Balanço de sítios em termos de concentração

$$\sum_j C_{S^*j} + C_V = C_T \quad (3.11)$$

Aplicando ao reagente A e o produto R:

$$C_{S^*A} + C_{S^*R} + C_V = C_T \quad (3.12) \quad \text{e ao substituir-se as equações 3.8 e 3.10:}$$

$$K_A' P_A C_V + K_R' P_R C_V + C_V = C_T \quad \therefore \quad C_V = \frac{C_T}{K_A' P_A + K_R' P_R + 1} \quad (3.13)$$

Ao substituir-se as equações 3.8 e 3.13 na equação 3.9 será obtida a expressão de taxa da reação sobre sólido, Equação 3.14:

$$(-r_A) = \frac{k' K_A' P_A C_T}{K_A' P_A + K_R' P_R + 1} \quad (3.14)$$

Na forma alternativa em termos de concentrações:

$$(-r_A) = \frac{k' K_A'' C_A C_T}{K_A'' C_A + K_R'' C_R + 1} \quad (3.15)$$

em que as constantes das equações diferem tanto em valor quanto em unidades. As constantes de reação (ou taxas específicas) de k' possuem unidades de s^{-1} e k de $\text{mol g}^{-1} s^{-1}$ (mesma unidade da taxa de reação), k e k' são relacionadas pela

Equação 3.16. As constantes de equilíbrio na adsorção K_j e K_j' possuem unidades de kPa^{-1} de e K_j'' de $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ relacionadas pela Equação 3.17.

$$k = k' C_T \quad (3.16)$$

$$K_A = K_A' \text{ e } K_A'' = K_A RT \quad (3.17)$$

em que R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) e T é a temperatura absoluta em K.

b) Reações bimoleculares

b.1) Langmuir Hinshelwood

A reação na superfície só ocorre entre espécies adsorvidas em sítios ativos vizinhos. Portanto, ambas as moléculas devem dissociar-se em sítios adjacentes, estas reagirão sobre estes dois sítios do sólido, e ocorrerá dessorção dos produtos a partir destes dois sítios como ilustrado pela Figura 3.1 [55–58].

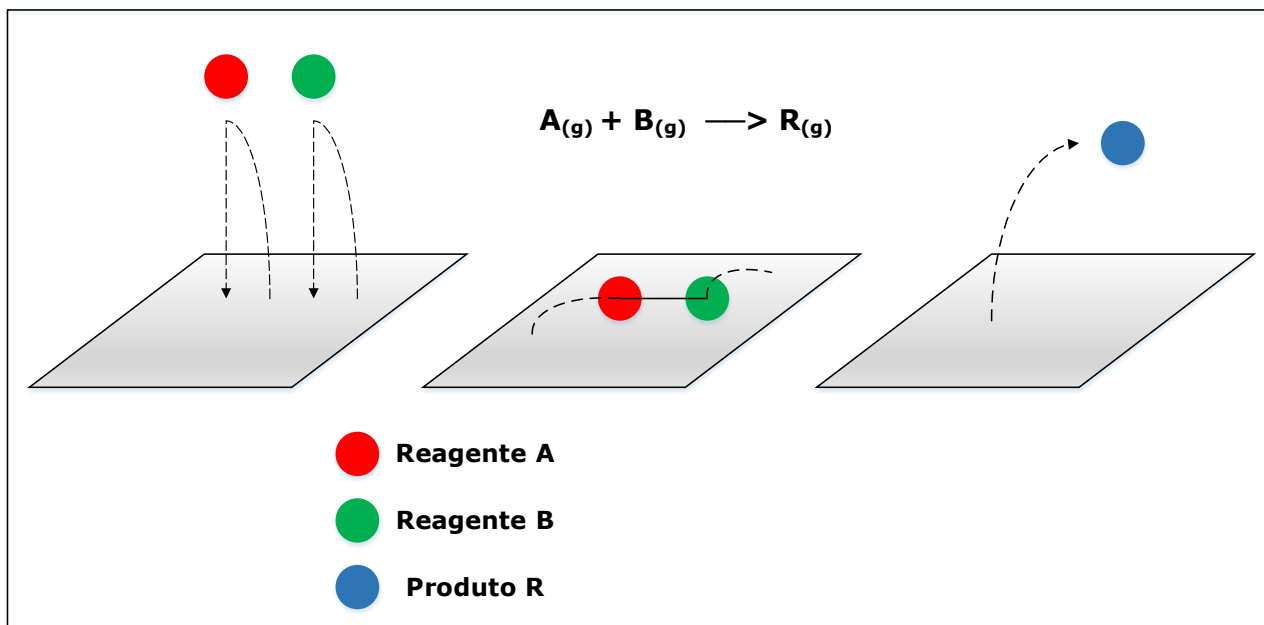


Figura 3.1. Representação do modelo de Langmuir-Hinshelwood [57].



** ** ** **

É apresentado então o mecanismo da reação bimolecular, descrita em três etapas:

Passo 1 - Definição da etapa controladora e construção do mecanismo.

Etapas	Equação química	Expressões de taxa
(i) Adsorção de A no equilíbrio	$A_{(g)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K_A} AZ_{(s)}$	$r_{ads,A} - r_{des,A} = 0$
(ii) Adsorção de B no equilíbrio	$B_{(g)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K_B} BZ_{(s)}$	$r_{ads,B} - r_{des,B} = 0$
(iii) Reação irreversível	$AZ_{(s)} + BZ_{(s)} \xrightarrow{k} RZ_{(s)} + SZ_{(s)}$	$(-r_A) = k \theta_A \theta_B$
(iv) Dessorção de R no equilíbrio	$RZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K_R} R_{(g)} + Z_{(s)}$	$r_{des,R} - r_{ads,R} = 0$
(v) Dessorção de S no equilíbrio	$SZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K_S} S_{(g)} + Z_{(s)}$	$r_{des,S} - r_{ads,S} = 0$

Passo 2 – Levantamento de todas as expressões de taxa:

$$(i) \ r_{ads,A} = r_{des,A} \quad \therefore \ k_{ads,A} P_A \theta_v - k_{des,A} \theta_A = 0 \quad \therefore \ K_A P_A \theta_v = \theta_A \quad (3.9)$$

$$(ii) \ r_{ads,B} = r_{des,B} \quad \therefore \ k_{ads,B} P_B \theta_v - k_{des,B} \theta_B = 0 \quad \therefore \ K_B P_B \theta_v = \theta_B \quad (3.10)$$

$$(iii) \ (-r_A) = k \theta_A \theta_B \quad (3.11)$$

$$(iv) \ r_{des,R} = r_{ads,R} \quad \therefore \ k_{des,R} \theta_R - k_{ads,R} P_R \theta_v = 0 \quad \therefore \ \theta_R = K_R P_R \theta_v \quad (3.12)$$

$$(iv) \ r_{des,S} = r_{ads,S} \quad \therefore \ k_{des,S} \theta_S - k_{ads,S} P_S \theta_v = 0 \quad \therefore \ \theta_S = K_S P_S \theta_v \quad (3.13)$$

Passo 3 – Balanço de sítios

$$\sum_j \theta_j + \theta_v = 1 \quad (3.5)$$

Aplicando-se aos reagentes A e B e produtos R e S:

$$\theta_A + \theta_B + \theta_R + \theta_S + \theta_v = 1 \quad (3.14)$$

Substituindo-se as equações 3.9, 3.10, 3.12 e 3.13 e ao isolar-se o termo θ_v :

$$(K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S + 1) \theta_v = 1 \therefore \theta_v = \frac{1}{K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S + 1} \quad (3.15)$$

Ao substituir as equações 3.9 e 3.15 na equação 3.11 será obtida a expressão de taxa da reação sobre sólido, Equação 3.16:

$$(-r_A) = \frac{k K_A K_B P_A P_B}{(K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S + 1)^2} \quad (3.16)$$

Outros mecanismos podem ser observados, citemos alguns exemplos: Adsorção dissociativa de um dos gases (ou de ambos), adsorções associativas, fragmentação de compostos; entre outros.

b.2) Mecanismo do tipo Eley-Rideal

Para que a reação ocorra, basta que uma só espécie (reagente) adsorva reagindo (sendo efetivamente atingida) por uma molécula na fase gasosa. E pelo menos uma molécula dos produtos sofra dessorção [59–61].

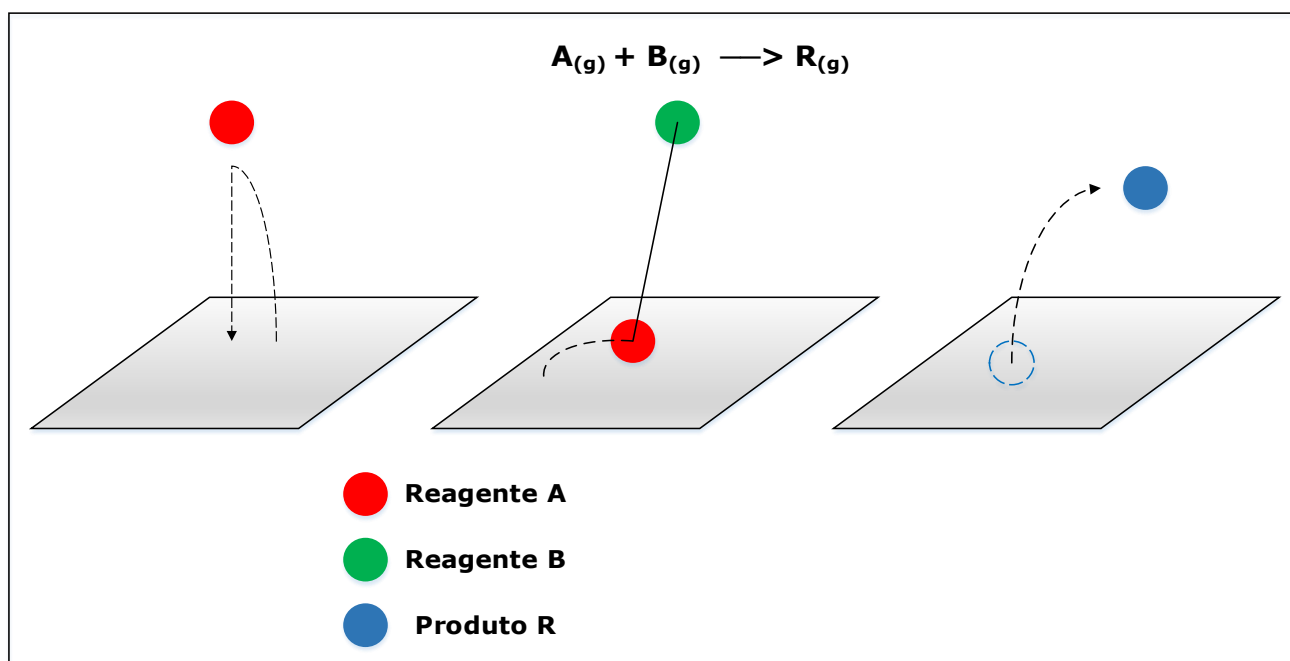


Figura 3.2. Representação do modelo de Eley-Rideal.

Há dois casos em reações bimoleculares envolvendo o mecanismo de Eley-Rideal que devem ser evidenciados:

Primeiro caso: apenas uma das moléculas do produto sofre dessorção.



** **

Segundo caso: ambas as moléculas do produto sofrem dessorção.



** ** **

Modelo referente ao primeiro caso (dessorção de R)

Passo 1 – Definição da etapa controladora e construção do mecanismo de reação.

Etapas	Equação química	Expressões de taxa
(i) Adsorção de A no equilíbrio	$A_{(g)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K_A} AZ_{(s)}$	$r_{ads,A} - r_{des,A} = 0$
(ii) Reação irreversível	$AZ_{(s)} + B_{(g)} \xrightarrow{k} RZ_{(s)} + S_{(g)}$	$(-r_A) = k \theta_A P_B$
(iii) Dessorção de R no equilíbrio	$RZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K_R} R_{(g)} + Z_{(s)}$	$r_{des,R} - r_{ads,R} = 0$

Passo 2 – Levantamento de todas as expressões de taxa:

$$(i) r_{ads,A} = r_{des,A} \quad \therefore k_{ads,A} P_A \theta_v - k_{des,A} \theta_A = 0 \quad \therefore K_A P_A \theta_v = \theta_A \quad (3.19)$$

$$(ii) (-r_A) = k \theta_A P_B \quad (3.20)$$

$$(iii) r_{des,R} = r_{ads,R} \quad \therefore k_{des,R} \theta_R - k_{ads,R} P_R \theta_v = 0 \quad \therefore \theta_R = K_R P_R \theta_v \quad (3.21)$$

Passo 3 – Balanço de sítios

$$\sum_j \theta_j + \theta_v = 1 \quad (3.5)$$

Aplicando-se aos reagentes A e B e os produtos R e S:

$$\theta_A + \theta_R + \theta_V = 1 \quad (3.22)$$

Substituindo-se as equações 3.19 e 3.21 e ao isolar-se o termo θ_V :

$$(K_A P_A + K_R P_R + 1)\theta_V = 1 \therefore \theta_V = \frac{1}{K_A P_A + K_R P_R + 1} \quad (3.23)$$

Ao substituir-se as Equações 3.23 e 3.19 na Equação 3.20 será obtida a expressão de taxa da reação sobre sólido, Equação 3.24:

$$(-r_A) = \frac{k K_A P_A P_B}{K_A P_A + K_R P_R + 1} \quad (3.24)$$

Modelo referente ao segundo caso (dessorção de R e S)

Etapas	Equação química	Expressões de taxa
(i) Adsorção de A no equilíbrio	$A_{(g)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K_A} AZ_{(s)}$	$r_{ads,A} - r_{des,A} = 0$
(ii) Reação irreversível	$AZ_{(s)} + B_{(g)} + Z^*_{(s)} \xrightarrow{k} RZ_{(s)} + SZ_{(s)}$	$(-r_A) = k \theta_A P_B$
(iii) Dessorção de R no equilíbrio	$RZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K_R} R_{(g)} + Z_{(s)}$	$r_{des,R} - r_{ads,R} = 0$
(iv) Dessorção de S no equilíbrio	$SZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K_S} S_{(g)} + Z_{(s)}$	$r_{des,S} - r_{ads,S} = 0$

É necessária uma observação, deve ser feita a adição de mais um sítio, $Z^*_{(s)}$, ao mecanismo para que haja conservação do número de sítios (manutenção da estequiometria).

Passo 2 – Levantamento de todas as expressões de taxa:

$$(i) r_{ads,A} = r_{des,A} \therefore k_{ads,A} P_A \theta_V - k_{des,A} \theta_A = 0 \therefore K_A P_A \theta_V = \theta_A \quad (3.25)$$

$$(ii) (-r_A) = k \theta_A P_B \theta_V \quad (3.26)$$

$$(iii) r_{des,R} = r_{ads,R} \therefore k_{des,R} \theta_R - k_{ads,R} P_R \theta_V = 0 \therefore \theta_R = K_R P_R \theta_V \quad (3.27)$$

$$(iv) r_{des,S} = r_{ads,S} \therefore k_{des,S} \theta_S - k_{ads,S} P_S \theta_V = 0 \therefore \theta_S = K_S P_S \theta_V \quad (3.28)$$

Passo 3 – Balanço de sítios

$$\sum_j \theta_j + \theta_V = 1 \quad (3.5)$$

Aplicando-se aos reagentes A e B e os produtos R e S:

$$\theta_A + \theta_R + \theta_S + \theta_v = 1 \quad (3.29)$$

Substituindo-se as equações 3.25, 3.27 e 3.28 e ao isolar-se o termo θ_v :

$$(K_A P_A + K_R P_R + K_S P_S + 1) \theta_v = 1 \quad \therefore \quad \theta_v = \frac{1}{K_A P_A + K_R P_R + K_S P_S + 1} \quad (3.30)$$

Ao substituir-se as equações 3.25 e 3.30 na equação 3.26 será obtida a expressão de taxa da reação sobre sólido, Equação 3.31:

$$(-r_A) = \frac{k K_A P_A P_B}{(K_A P_A + K_R P_R + K_S P_S + 1)^2} \quad (3.31)$$

3.2.2. Reações reversíveis

A expressão de taxa de uma reação reversível será apresentada abaixo conforme o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para uma reação em equilíbrio [52,54]:



Onde é apresentado o mecanismo de reação bimolecular, descrita em três etapas:

Passo 1 – Definição da etapa controladora e construção do mecanismo de reação.

Etapas	Equação química	Expressões de taxa
(i) Adsorção de A no equilíbrio	$A_{(g)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K_A} AZ_{(s)}$	$r_{ads,A} - r_{des,A} = 0$
(ii) Adsorção de B no equilíbrio	$B_{(g)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K_B} BZ_{(s)}$	$r_{ads,B} - r_{des,B} = 0$
(iii) Reação irreversível	$AZ_{(s)} + BZ_{(s)} \xrightarrow{K} RZ_{(s)} + SZ_{(s)}$	$(-r_A) = k \theta_A \theta_B - k' \theta_R \theta_S$
(iv) Dessorção de R no equilíbrio	$RZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K_R} R_{(g)} + Z_{(s)}$	$r_{des,R} - r_{ads,R} = 0$
(v) Dessorção de S no equilíbrio	$SZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K_S} S_{(g)} + Z_{(s)}$	$r_{des,S} - r_{ads,S} = 0$

Passo 2 – Levantamento de todas as expressões de taxa:

$$(i) r_{ads,A} = r_{des,A} \therefore k_{ads,A}P_A\theta_v - k_{des,A}\theta_A = 0 \therefore K_AP_A\theta_v = \theta_A \quad (3.32)$$

$$(ii) r_{ads,B} = r_{des,B} \therefore k_{ads,B}P_B\theta_v - k_{des,B}\theta_B = 0 \therefore K_BP_B\theta_v = \theta_B \quad (3.33)$$

$$(iii) (-r_A) = k\theta_A\theta_B - k'\theta_R\theta_S = k\left(\theta_A\theta_B - \frac{1}{K}\theta_R\theta_S\right) \quad (3.34)$$

$$(iv) r_{des,R} = r_{ads,R} \therefore k_{des,R}\theta_R - k_{ads,R}P_R\theta_v = 0 \therefore \theta_R = K_RP_R\theta_v \quad (3.35)$$

$$(iv) r_{des,S} = r_{ads,S} \therefore k_{des,S}\theta_S - k_{ads,S}P_S\theta_v = 0 \therefore \theta_S = K_SP_S\theta_v \quad (3.36)$$

Passo 3 – Balanço de sítios

$$\sum_j \theta_j + \theta_v = 1 \quad (3.5)$$

Aplicando-se aos reagentes A e B e os produtos R e S:

$$\theta_A + \theta_B + \theta_R + \theta_S + \theta_v = 1 \quad (3.14)$$

Substituindo-se as equações 3.9, 3.10, 3.12 e 3.13 e ao isolar-se o termo θ_v :

$$(K_AP_A + K_BP_B + K_RP_R + K_SP_S + 1)\theta_v = 1 \therefore \theta_v = \frac{1}{K_AP_A + K_BP_B + K_RP_R + K_SP_S + 1} \quad (3.15)$$

Ao substituir-se as equações 3.9 e 3.15 na equação 3.34 será obtida a expressão de taxa da reação sobre sólido, Equação 3.16:

$$(-r_A) = \frac{k\left(K_AK_BP_AP_B - \frac{1}{K}K_RK_SP_RP_S\right)}{(K_AP_A + K_BP_B + K_RP_R + K_SP_S + 1)^2} \quad (3.37)$$

Todavia, é pertinente rearranjar-se a equação em termos de constantes aparentes (k_1 e K_1) conforme a Equação 3.38:

$$(-r_A) = \frac{k_1(P_AP_B - K_1P_RP_S)}{(K_AP_A + K_BP_B + K_RP_R + K_SP_S + 1)^2} \quad (3.38)$$

em que as constantes aparentes são definidas como:

$$k_1 = k K_A K_B \quad (3.39a)$$

$$K_1 = \frac{K_R K_S}{K} \quad (3.39b)$$

3.3. Hipóteses de Hougen-Watson para o caso onde os processos de adsorção e dessorção são etapas limitantes

Etapas limitantes: adsorção e dessorção de uma espécie;

Equilíbrio: Reação química na superfície e demais etapas.

Será utilizado o modelo de Langmuir-Hinshelwood para ilustrar a influência da adsorção e dessorção dos produtos [1].

3.3.1. Adsorção de reagentes é a etapa lenta

A expressão de taxa de uma reação reversível será apresentada abaixo conforme o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para uma reação em que a adsorção de A é a etapa controladora:

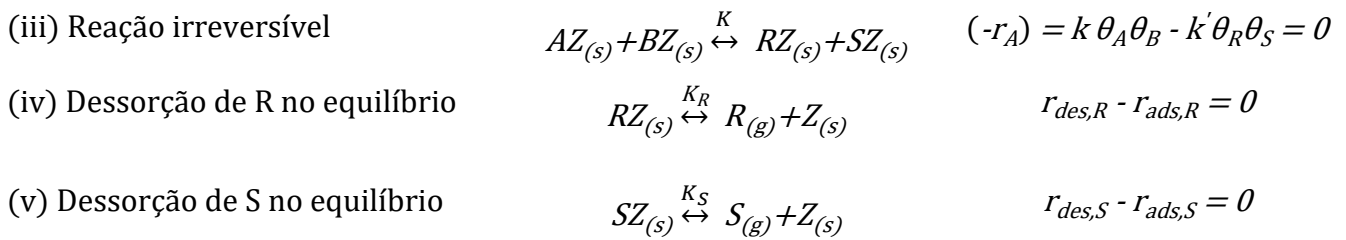


** ** ** **

É apresentado o mecanismo da reação bimolecular, descrita em três passos:

Passo 1 – Definição da etapa controladora e construção do mecanismo de reação.

Etapas	Equação química	Expressões de taxa
(i) Adsorção de A no equilíbrio	$A_{(g)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K_A} AZ_{(s)}$	$r_{ads,A} = k_A \left(P_A \theta_v - \frac{1}{K_A} \theta_A \right)$
(ii) Adsorção de B no equilíbrio	$B_{(g)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K_B} BZ_{(s)}$	$r_{ads,B} - r_{des,B} = 0$



Passo 2 – Levantamento de todas as expressões de taxa:

$$(i) \quad r_{ads,A} = r_{des,A} \quad \therefore \quad r_{ads,A} = k_A \left(P_A \theta_v - \frac{1}{K_A} \theta_A \right) \quad (3.40)$$

$$(ii) \quad r_{ads,B} = r_{des,B} \quad \therefore \quad k_{ads,B} P_B \theta_v - k_{des,B} \theta_B = 0 \quad \therefore \quad K_B P_B \theta_v = \theta_B \quad (3.41)$$

$$(iii) \quad (-r_A) = k \theta_A \theta_B - k' \theta_R \theta_S = k \left(\theta_A \theta_B - \frac{1}{K} \theta_R \theta_S \right) = 0 \quad \therefore \quad \theta_A = \frac{\theta_R \theta_S}{\theta_B K} \quad (3.42)$$

$$(iv) \quad r_{des,R} = r_{ads,R} \quad \therefore \quad k_{des,R} \theta_R - k_{ads,R} P_R \theta_v = 0 \quad \therefore \quad \theta_R = K_R P_R \theta_v \quad (3.43)$$

$$(iv) \quad r_{des,S} = r_{ads,S} \quad \therefore \quad k_{des,S} \theta_S - k_{ads,S} P_S \theta_v = 0 \quad \therefore \quad \theta_S = K_S P_S \theta_v \quad (3.44)$$

Antes de executar-se o balanço de sítios, deve ser executada a seguinte série de substituições: as equações 3.41, 3.43 e 3.44 na Equação 3.42:

$$\theta_A = \frac{\theta_R \theta_S}{\theta_B K} = \frac{K_R P_R \theta_v K_S P_S \theta_v}{K_B P_B \theta_v K} = \frac{K_R K_S P_R P_S}{K K_B P_B} \theta_v = K_2 \frac{P_R P_S}{P_B} \theta_v \quad (3.45)$$

em que

$$K_2 = \frac{K_R K_S}{K K_B} \quad (3.46)$$

Passo 3 – Balanço de sítios

$$\sum_j \theta_j + \theta_v = 1 \quad (3.5)$$

Aplicando-se aos reagentes A e B e os produtos R e S:

$$\theta_A + \theta_B + \theta_R + \theta_S + \theta_v = 1 \quad (3.14)$$

Substituindo-se as equações 3.40 a 3.44 e ao isolar-se o termo θ_v :

$$\theta_v = \frac{1}{K_2 \frac{P_R P_S}{P_B} + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S + 1} \quad (3.47)$$

Ao substituir-se as Equações 3.41 a 3.44 na Equação 3.40 será obtida a expressão de taxa da reação sobre sólido, Equação 3.48:

$$r_{ads,A} = \frac{k_A \left(P_A - \frac{1}{K_A} K_2 \frac{P_R P_S}{P_B} \right)}{K_2 \frac{P_R P_S}{P_B} + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S + 1} \quad (3.48)$$

3.3.2. Dessorção de produtos é a etapa lenta

A expressão de taxa de uma reação reversível será apresentada abaixo conforme o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood para uma reação onde a dessorção de R é a etapa controladora [1]:



Em que é apresentado o mecanismo de reação bimolecular, descrita em quatro passos:

Passo 1 – Definição da etapa controladora e construção do mecanismo de reação.

Etapas	Equação química	Expressões de taxa
(i) Adsorção de A no equilíbrio	$A_{(g)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K_A} AZ_{(s)}$	$r_{ads,A} - r_{des,A} = 0$
(ii) Adsorção de B no equilíbrio	$B_{(g)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K_B} BZ_{(s)}$	$r_{ads,B} - r_{des,B} = 0$
(iii) Reação irreversível	$AZ_{(s)} + BZ_{(s)} \xrightarrow{K} RZ_{(s)} + SZ_{(s)}$	$(-r_A) = k \theta_A \theta_B - k' \theta_R \theta_S = 0$
(iv) Dessorção de R no equilíbrio	$RZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K_R} R_{(g)} + Z_{(s)}$	$r_{des,R} = k_R' \theta_R - k_R P_R \theta_v$
(v) Dessorção de S no equilíbrio	$SZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K_S} S_{(g)} + Z_{(s)}$	$r_{des,S} - r_{ads,S} = 0$

Passo 2 – Levantamento de todas as expressões de taxa:

$$(i) r_{ads,A} = r_{des,A} \therefore k_{ads,A}P_A\theta_v - k_{des,A}\theta_A = 0 \therefore K_A P_A \theta_v = \theta_A \quad (3.49)$$

$$(ii) r_{ads,B} = r_{des,B} \therefore k_{ads,B}P_B\theta_v - k_{des,B}\theta_B = 0 \therefore K_B P_B \theta_v = \theta_B \quad (3.50)$$

$$(iii) (-r_A) = k\theta_A\theta_B - k'\theta_R\theta_S = k\left(\theta_A\theta_B - \frac{1}{K}\theta_R\theta_S\right) = 0 \therefore \theta_R = K\frac{\theta_A\theta_B}{\theta_S} \quad (3.51)$$

$$(iv) r_{des,R} = r_{ads,R} \therefore r_{des,R} = k_{des,R}\theta_R - k_{ads,R}P_R\theta_v \quad (3.52)$$

$$(iv) r_{des,S} = r_{ads,S} \therefore k_{des,S}\theta_S - k_{ads,S}P_S\theta_v = 0 \therefore \theta_S = K_S P_S \theta_v \quad (3.53)$$

Antes de executar o balanço de sítios, deve ser executada a seguinte série de substituições: as equações 3.49, 3.50, 3.51 e 3.53 na Equação 3.52:

$$\theta_R = K\frac{\theta_A\theta_B}{\theta_S} = K\frac{K_A P_A K_B P_B}{K_S P_S}\theta_v = \frac{K K_A K_B P_A P_B}{K_S} \theta_v \quad (3.54)$$

em que

$$K_3 = \frac{K K_A K_B}{K_S} \quad (3.55)$$

Passo 3 – Balanço de sítios

$$\sum_j \theta_j + \theta_v = 1 \quad (3.5)$$

Aplicando aos reagentes A e B e os produtos R e S:

$$\theta_A + \theta_B + \theta_R + \theta_S + \theta_v = 1 \quad (3.14)$$

Substituindo as equações 3.49 a 3.53 e ao isolar-se o termo θ_v :

$$\theta_v = \frac{1}{K_A P_A + K_B P_B + K_3 \frac{P_A P_B}{P_S} + K_S P_S + 1} \quad (3.56)$$

Ao substituir as equações 3.51 e 3.56 na Equação 3.52 será obtida a expressão da taxa de reação sobre sólido, Equação 3.57:

$$r_{des,R} = \frac{k_R \left(K_3 \frac{P_A P_B}{P_S} - K_R P_R \right)}{K_A P_A + K_B P_B + K_3 \frac{P_A P_B}{P_S} + K_S P_S + 1} \quad (3.57)$$

3.4. Estrutura geral para o modelo cinético que obedece às hipóteses de Hougen-Watson

Yang e Hougen [53] propuseram o uso da Tabela 3.2 cuja a aplicação será ilustrada a seguir.

A estrutura geral para uma reação heterogênea que obedecem às reações de *Hougen-Watson* pode ser expressa da seguinte forma [7,54]:

$$\left(\text{Taxa da etapa controladora} \right) = \frac{(\text{Termo cinético})(\text{Termo Potencial})}{(\text{Termo de adsorção}) \text{Número de sítios}} \quad (3.58)$$

em que o *termo cinético* engloba as constantes aparentes explicitadas do termo potencial; o *termo potencial* é a força motriz da reação química e o *termo de adsorção* representa todas as moléculas que estão adsorvidas na superfície.

Por exemplo, para uma reação do tipo $A \leftrightarrow R + S$, com a adsorção de A como etapa controladora, com adsorções de A, R e S com inertes (I):

$$\text{Tabela 3.2.1 } (\text{Termo potencial}) = P_A - \frac{P_R P_S}{K} \quad \text{Tabela 3.2.2 } (\text{Termo de adsorção}) = \frac{K_A P_R P_S}{K}$$

Tabela 3.2. Grupos nas equações cinéticas para reações em sólidos catalíticos [52].

Tabela 3.2.1. Grupos das forças-motrizes/termo potencial (*Driving-force groups*).

Reação	A ↔ R	A ↔ R + S	A + B ↔ R	A + B ↔ R + S
Adsorção de A controlando	$P_A - \frac{P_R}{K}$	$P_A - \frac{P_R P_S}{K}$	$P_A - \frac{P_R}{K P_B}$	$P_A - \frac{P_S P_R}{K P_B}$
Adsorção de B controlando	0	0	$P_B - \frac{P_R}{K P_B}$	$P_B - \frac{P_S P_R}{K P_A}$
Dessorção de R controlando	$P_A - \frac{P_R}{K}$	$\frac{P_A}{P_S} - \frac{P_R}{K}$	$P_A P_B - \frac{P_R}{K}$	$\frac{P_A P_B}{P_S} - \frac{P_R}{K}$
Reação de superfície controlando	$P_A - \frac{P_R}{K}$	$P_A - \frac{P_R P_S}{K}$	$P_A P_B - \frac{P_R}{K}$	$P_A P_B - \frac{P_R P_S}{K}$
Impacto de A controlando (A não adsorvido)	0	0	$P_A P_B - \frac{P_R}{K}$	$P_A P_B - \frac{P_R P_S}{K}$
Reação homogênea controlando	$P_A - \frac{P_R}{K}$	$P_A - \frac{P_R P_S}{K}$	$P_A P_B - \frac{P_R}{K}$	$P_A P_B - \frac{P_R P_S}{K}$

Tabela 3.2.2. Substituições no termo geral de adsorção, onde I é um inerte.

$$(\sum_k K_j P_j + K_I P_I + 1)^N$$

Reação	A ↔ R	A ↔ R + S	A + B ↔ R	A + B ↔ R + S
Onde adsorção de A é a etapa controladora, substitua $K_A P_A$ por	$\frac{K_A P_R}{K}$	$\frac{K_A P_R P_S}{K}$	$\frac{K_A P_R}{K P_B}$	$\frac{K_A P_S P_R}{K P_B}$
Onde adsorção de B é a etapa controladora, substitua $K_B P_B$ por	0	0	$\frac{K_B P_R}{K P_A}$	$\frac{K_B P_S P_R}{K P_A}$
Onde dessorção de R é a etapa controladora, substitua $K_R P_R$ por	$K K_R P_A$	$K K_R \frac{P_A}{P_S}$	$K K_R P_A P_B$	$\frac{K K_R P_A P_B}{P_S}$
Onde adsorção dissociativa de A é a etapa controladora, substitua $K_A P_A$ por	$\sqrt{\frac{K_A P_R}{K}}$	$\sqrt{\frac{K_A P_R P_S}{K}}$	$\sqrt{\frac{K_A P_R}{K P_B}}$	$\sqrt{\frac{K_A P_S P_R}{K P_B}}$
Onde há adsorção dissociativa de A em equilíbrio substitua $K_A P_A$ por	$\sqrt{K_A P_A}$	$\sqrt{K_A P_A}$	$\sqrt{K_A P_A}$	$\sqrt{K_A P_A}$
E semelhantemente para outras espécies que adsorvem dissociativamente	$\sqrt{K_j P_j}$	$\sqrt{K_j P_j}$	$\sqrt{K_j P_j}$	$\sqrt{K_j P_j}$
Onde há adsorção associativa de A em equilíbrio substitua $K_A P_A$ por	$K_A P_A^2$	$K_A P_A^2$	$K_A P_A^2$	$K_A P_A^2$
E semelhantemente para outras espécies que adsorvem associativamente	$K_j P_j^2$	$K_j P_j^2$	$K_j P_j^2$	$K_j P_j^2$
Onde A não é adsorvido substitua $K_A P_A$ por	0	0	0	0
E semelhantemente para outras espécies que não adsorvem	0	0	0	0

Tabela 3.2.3. Grupos cinéticos (*Kinetic Groups*).

Etapa controladora	Grupo cinético	Grupo cinético
Adsorção de A		k_A
Adsorção de B		k_B
Dessorção de R		$k_R K$
Adsorção dissociativa de A		k_A
Impacto de A controla		$k K_B$
Reação homogênea		k

Tabela 3.2.4. Reação da superfície é a etapa controladora.

Reação	$A \leftrightarrow R$	$A \leftrightarrow R + S$	$A + B \leftrightarrow R$	$A + B \leftrightarrow R + S$
Sem dissociação	kK_A	kK_A	$kK_A K_B$	$kK_A K_B$
Com adsorção de A	kK_A	kK_A	$kK_A K_B$	$kK_A K_B$
B não é adsorvido	kK_A	kK_A	kK_A	kK_A
B não é adsorvido, A é dissociado	kK_A	kK_A	kK_A	kK_A

Tabela 3.2.5. Expoentes do termo de adsorção / número de sítios (N).

Etapa controladora Grupo cinético	Número de sítios (N)
Adsorção de A controla sem dissociação	1
Dessorção de R controla	1
Adsorção de A controla com dissociação	2
Impacto de A controla sem dissociação $A + B \leftrightarrow R$	1
Impacto de A controla sem dissociação $A + B \leftrightarrow R + S$	2
Reação homogênea	0

Tabela 3.2.6. Reação da superfície é a etapa controladora.

Reação	$A \leftrightarrow R$	$A \leftrightarrow R + S$	$A + B \leftrightarrow R$	$A + B \leftrightarrow R + S$
Sem dissociação	1	2	2	2
Com dissociação de A	2	2	3	3
Com dissociação de A (B não é adsorvido)	2	2	2	2
Sem dissociação de A (B não é adsorvido)	1	2	1	2

Tabela 3.2.3 (grupo cinético) = k_A Tabela 3.2.5 (Expoente) = 1

Ao substituir-se na equação 3.58, os termos anteriores, será obtida a expressão abaixo:

$$(-r_A) = \frac{k_A \left(P_A - \frac{P_R P_S}{K} \right)}{1 + \frac{K_A P_R P_S}{K} + K_R P_R + K_S P_S + K_I P_I}$$

3.5. Discriminação de mecanismos pelo método das taxas iniciais

Uma reação bimolecular será utilizada para ilustrar a metodologia:



Para esta reação existem algumas possibilidades em termos de mecanismos, com etapas controladoras diferentes, que gerarão expressões de taxa diferentes. O problema consiste em verificar que mecanismo representaria melhor os resultados experimentais [1].

Para o caso acima, escolhendo-se o mecanismo abaixo (mecanismo de sítio simples), tem-se as seguintes possibilidades em termos de etapas controladoras:

Tabela 3.3. Mecanismo de sítio simples para a reação $A_{(g)} \xrightleftharpoons{K} R_{(g)} + S_{(g)}$.

Etapas	Representação	Expressão de taxa global
Adsorção de A é a etapa controladora	$A_{(g)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K_A} AZ_{(s)}$	$r_{ads,A} = \frac{k_A \left(P_A - \frac{K_R}{K K_A} P_R P_S \right)}{\frac{K_R}{K} P_R P_S + K_R P_R + 1} \quad (3.59)$
Reação química controla	$AZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K} RZ_{(s)} + S_{(g)}$	$(-r_A) = \frac{k \left(K_A P_A - \frac{K_R K_S}{K} P_R P_S \right)}{K_A P_A + K_R P_R + 1} \quad (3.60)$
Dessorção de R é a etapa controladora	$RZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K} R_{(g)} + Z_{(s)}$	$r_{des,R} = \frac{k_R' \left(K K_A \frac{P_A}{P_S} - K_R P_R \right)}{K_A P_A + K K_A \frac{P_A}{P_S} + 1} \quad (3.61)$

O método das taxas iniciais é utilizado nas condições iniciais da reação, ou seja, para baixos valores de conversão (menores que 5%). Ao aplicar o método das taxas iniciais podemos negligenciar os valores de conversão (X_A) e pressão parcial de produtos (P_R e P_S) [1,62].



$$P_A = P_{Ao} \left(\frac{1 - X_A}{1 + \varepsilon_A X_A} \right) \quad (3.63)$$

em que ε_A é a expansividade volumétrica do gás para a reação supracitada expressa pela 3.63 para uma reação genérica do tipo

$$\varepsilon_A = y_{Ao} \frac{\Delta v}{a} \quad \text{onde } \Delta v = (c + d) - (a + b) \quad (3.64)$$

Aplicando as hipóteses de baixa conversão a Equação 3.63 ter-se-á:

$$1 - X_A \approx 1 \text{ e } 1 + \varepsilon_A X_A \approx 1, \text{ conseqüentemente } P_A = P_{Ao}$$

Adicionalmente será utilizado o método diferencial para determinação dos parâmetros cinéticos, quando for possível, tais como as energias de ativação das etapas e os fatores pré-exponenciais [9].

Caso 1 - Adsorção do reagente A é a etapa controladora

$$r_{ads,A} = \frac{k_A \left(P_A - \frac{K_R}{K K_A} P_R P_S \right)}{\frac{K_R}{K} P_R P_S + K_R P_R + 1} \quad (3.59)$$

Aplicando-se o método das taxas iniciais $P_R, P_S \rightarrow 0 \quad \therefore \quad \frac{K_R}{K} P_R P_S + K_R P_R \ll 1$

Será obtida uma reta que passa pela origem, conforme a equação 3.62 (Figura 3.3a)

$$(-r_{Ao}) = k_A P_{Ao} \quad (3.62)$$

Rearranjando-se a Equação 3.62, será obtida a constante (Figura 3.3b):

$$\frac{P_{Ao}}{(-r_{Ao})} = \frac{1}{k_A} \quad (3.63)$$

Caso 2 - A reação química na superfície é a etapa controladora

$$(-r_A) = \frac{k \left(K_A P_A - \frac{K_R K_S}{K} P_R P_S \right)}{K_A P_A + K_R P_R + 1} \quad (3.60)$$

Aplicando o método das taxas iniciais $P_R, P_S \rightarrow 0$

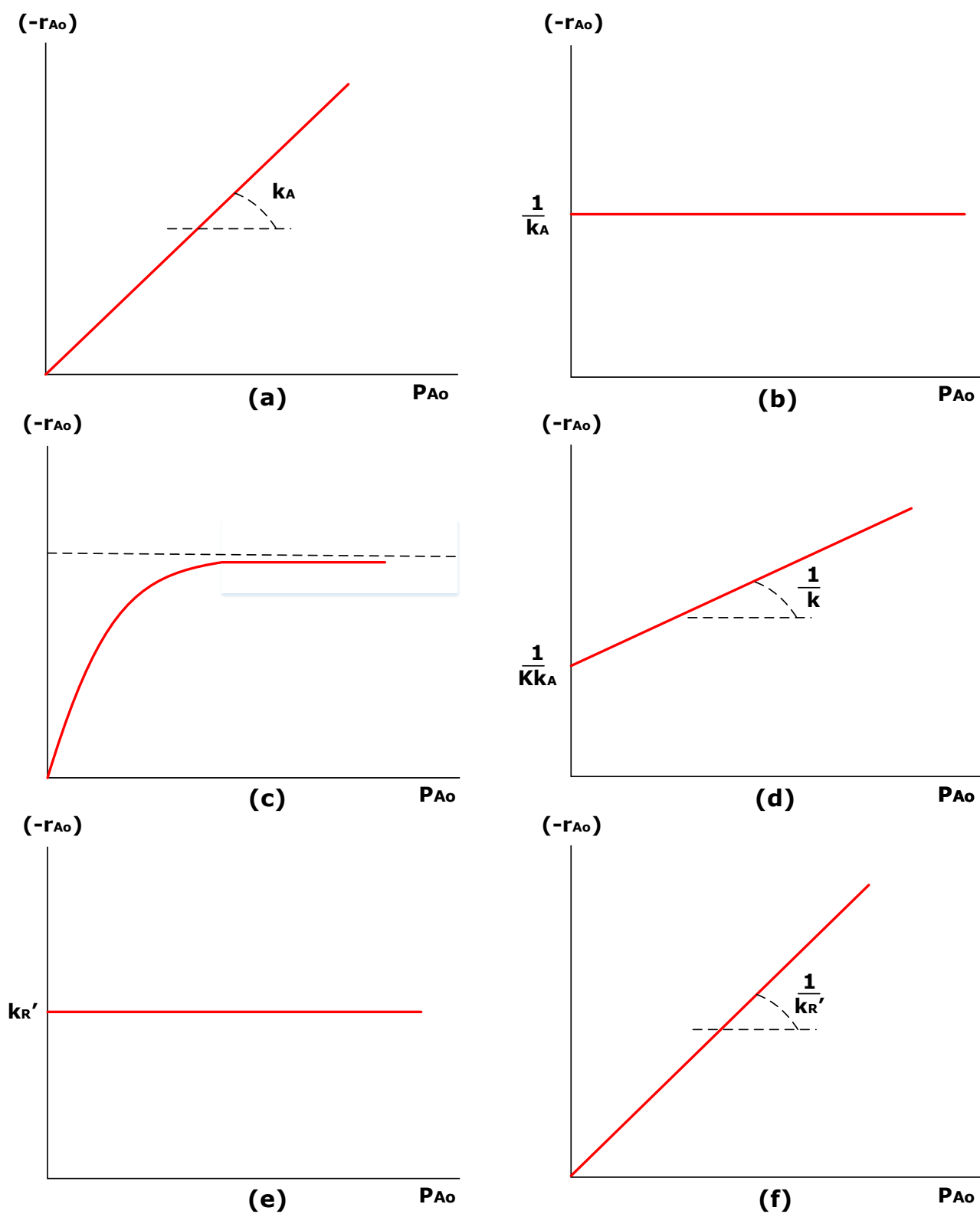


Figura 3.3. Representação gráfica (retas) de adsorção para os seguintes casos: (a) e (b) adsorção do reagente A; (c) e (d) Reação química na superfície; (e) e (f) e a dessorção do produto R são as etapas controladoras [1].

$$K_A P_A + K_R P_R + 1 \approx K_A P_A + 1 \quad e \quad K_A P_A - \frac{K_R K_S}{K} P_R P_S \approx K_A P_A$$

Será obtida uma parábola do tipo Langmuir que passa pela origem e se estabelece em um determinado patamar, conforme a equação 3.64 (Figura 3.3c)

$$(-r_{A0}) = \frac{k K_A P_{A0}}{1 + K_A P_{A0}} \quad (3.64)$$

Rearranjando-se a Equação 3.65, será obtida uma reta (Equação 3.65 e Figura 3.3d)

$$\frac{P_{A0}}{(-r_{A0})} = \frac{1}{k K_A} + \frac{P_{A0}}{k} \quad (3.65)$$

Caso 3 - Dessorção do produto R é a etapa controladora

$$r_{des,R} = \frac{k_R' \left(K K_A \frac{P_A}{P_S} - K_R P_R \right)}{K_A P_A + K K_A \frac{P_A}{P_S} + 1} \quad (3.61)$$

Multiplicando-se ambos os membros das frações por P_S , de modo a eliminar as indeterminações:

$$r_{des,R} \approx \frac{k_R' (K K_A P_A - K_R P_R P_S)}{K_A P_A P_S + K K_A P_A + P_S}$$

E ao aplicar-se o método das taxas iniciais $P_R = P_S = 0$. Será obtida uma constante, conforme a equação 3.66 (Figura 3.3e)

$$(-r_{A0}) = k_R' \quad (3.66)$$

Rearranjando-se a Equação 3.62, é obtida uma outra reta (Figura 3.3f):

$$\frac{P_{A0}}{(-r_{A0})} = \frac{P_{A0}}{k_R'} \quad (3.67)$$

Dispondo-se de dados de taxa inicial $(-r_{A0})$ em função da pressão parcial do reagente limitante A (mantendo-se constantes as frações molares dos dois reagentes e demais variáveis) serão obtidos os gráficos como os da Figura 3.3. Alternativamente, pode-se operar com pressão constante (a total, P) e variar a

composição molar, conseqüentemente variando-se a pressão parcial conforme a Equação 3.68:

$$P_i = y_i P \quad (3.68)$$

Será utilizado como exemplo a curva parabólica de Langmuir da Equação 3.64:

$$(-r_{A0}) = \frac{k K_A P_{A0}}{1 + K_A P_{A0}} \quad (3.64)$$

Ao substituir a Equação 3.64 na Equação 3.68 é obtido o perfil parabólico abaixo:

$$(-r_{A0}) = \frac{k K_A y_{A0} P}{1 + K_A y_{A0} P} = \frac{a y_{A0}}{1 + b y_{A0}} \quad (3.64a)$$

$$\text{em que } a = k K_A P \text{ e } b = K_A P \quad (3.64b)$$

3.5.1. Dedução da expressão de taxa a partir de dados experimentais

Para exemplificar-se a dedução da expressão de taxa será utilizado um exemplo simples, a reação entre hidrogênio e tolueno sobre um catalisador sólido mineral contendo clinoptilolita (um sílica-alumina cristalina) tendo como produtos metano e benzeno (Hidrodealquilação do tolueno) [9]:



Deseja-se determinar a expressão de taxa para esta reação a partir dos dados obtidos pela utilização de um reator diferencial (leito fixo) apresentados na Tabela 3.4.

Nessa tabela encontra-se a taxa de reação do tolueno em função das pressões parciais de hidrogênio (H), tolueno (T), do benzeno (B) e do metano (M). Nas duas primeiras corridas, metano foi introduzido na alimentação juntamente com hidrogênio e tolueno, enquanto o outro produto, benzeno, foi alimentado no reator juntamente com os reagentes somente nas corridas 3, 4 e

6. Nas corridas restantes, nenhum dos produtos estava presente na corrente de alimentação. Uma vez que a conversão foi menor do que 1% no reator diferencial, as pressões parciais dos produtos, metano e benzeno, nessas corridas foram essencialmente iguais a zero, e as taxas de reação foram equivalentes às taxas iniciais de reação.

Tabela 3.4. Dados do reator diferencial para a reação de hidrogenólise do tolueno.

Corrida	$(-r_j) \cdot 10^{10}$ <i>mol tolueno</i> <i>g \cdot s</i>	Pressão parcial (atm)			
		<i>Tolueno</i> (P_T)	<i>Hidrogênio</i> (P_H)	<i>Metano</i> (P_M)	<i>Benzeno</i> (P_B)
Conjunto A					
1	71,0	1	1	1	0
2	71,3	1	1	4	0
Conjunto B					
3	41,6	1	1	0	1
4	19,7	1	1	0	4
5	42,0	1	1	1	1
6	17,1	1	1	0	5
Conjunto C					
7	71,8	1	1	0	0
8	142,0	1	2	0	0
9	284,0	1	4	0	0
Conjunto D					
10	47,0	0,5	1	0	0
11	71,3	1	1	0	0
12	117,0	5	1	0	0
13	127,0	10	1	0	0
14	131,0	15	1	0	0
15	133,0	20	1	0	0
16	41,8	1	1	1	1

(a) A partir dos dados da Tabela 3.4 construa a expressão de taxa de reação;

(b) Estime os parâmetros cinéticos por meio de regressão de dados.

Solução

Primeiramente as condições do enunciado (baixa conversão) permitem assumir que as condições permitem a utilização do método das taxas iniciais.

Pode-se obter conclusões qualitativas a partir de dados de consumo de tolueno ($-r_T$), com as pressões parciais do tolueno (T), do hidrogênio (H), do metano (M) e do benzeno (B). Logo, a Equação 3.68 pode ser representada como:



A) Natureza da reação de superfície

A reação química pode ser considerada irreversível, ao comparar-se as corridas 1 e 2 com as corridas 7 e 11, não foram observadas alterações significativas da taxa de reação, com e sem produtos. Caso a reação fosse reversível, a taxa diminuiria com a introdução de produtos em função do princípio de "Le Chatelier".

B) Dependência em relação ao produto metano

Se o metano fosse adsorvido na superfície, a pressão parcial do metano apareceria no denominador da expressão e a taxa variaria inversamente à concentração de metano:

$$(-r_T) \approx \frac{[\]}{1 + K_M P_M + \dots} \quad (3.70)$$

Entretanto, nas corridas 1 e 2, observa-se que um aumento de quatro vezes na pressão de metano tem pouco efeito sobre ($-r_T$). Considera-se, portanto que a adsorção do metano no sólido é muito fraca ($K_M P_M \ll 1$) sendo este termo desprezado na Equação 3.70.

C) Dependência em relação ao produto benzeno

Nas corridas 3 e 4, observa-se que, para concentrações fixas (pressões parciais) de hidrogênio e de tolueno, a taxa de reação diminui como o aumento

da concentração de benzeno. Uma expressão de taxa em que a pressão parcial do benzeno aparece no denominador poderia explicar essa dependência:

$$(-r_T) \approx \frac{[]}{1 + K_B P_B + \dots} \quad (3.71)$$

O tipo de dependência de $(-r_T)$ sobre P_B , dada pela Equação 3.71, sugere que benzeno é adsorvido sobre a superfície da clinoptilolita.

D) Dependência em relação ao reagente tolueno

A baixas concentrações de tolueno (corridas 10 e 11), a taxa de reação aumenta com o aumento da pressão parcial do tolueno, enquanto a baixas concentrações de tolueno (corridas 14 e 15), a taxa é essencialmente independente da pressão parcial do tolueno. A forma da expressão de taxa que descreveria esse comportamento seria (perfil parabólico):

$$(-r_T) \approx \frac{K_T P_T}{1 + K_B P_B + K_T P_T \dots} \quad (3.72)$$

E) Dependência em relação ao reagente hidrogênio

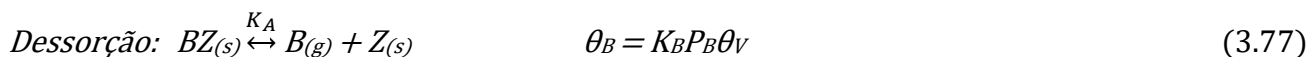
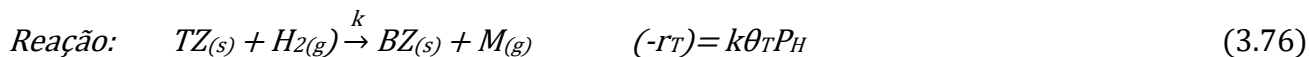
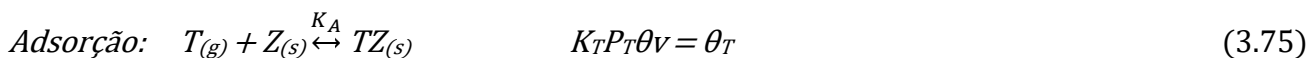
Ao examinar-se as corridas 7, 8 e 9 na Tabela 3.4, é perceptível que a taxa de reação aumenta linearmente (diretamente proporcional) com o aumento da concentração de hidrogênio, e conclui-se que a reação é de primeira ordem em relação ao hidrogênio. À luz desse fato, hidrogênio sequer é adsorvido e sua fração de cobertura na superfície será extremamente baixa ($1 \gg K_H P_H$) para as pressões aplicadas. Se ele fosse adsorvido, $(-r_A)$ teria uma dependência com $1/P_H$ análoga a dependência do tolueno (parabólica). Para uma dependência de primeira ordem em relação ao hidrogênio:

$$(-r_T) \approx \frac{K_T P_H P_T}{1 + K_B P_B + K_T P_T \dots} \quad (3.73)$$

É necessário introduzir uma constante aparente, k_{AP} , para estabelecer uma relação de proporcionalidade conforme a Equação 3.74:

$$(-r_T) \approx \frac{k_{AP} P_H P_T}{1 + K_B P_B + K_T P_T \dots} \quad (3.74)$$

A partir dos dados anteriores e das respectivas hipóteses levantadas, pode ser proposto o seguinte mecanismo oem que reação é a etapa controladora



Pode ser obtida a seguinte expressão de taxa:

$$(-r_T) \approx \frac{k K_T P_H P_T}{1 + K_B P_B + K_T P_T} \quad (3.78)$$

Consequentemente ao comparar-se as Equações 3.74 e 3.78 são obtidas as constantes aparentes e a energia aparente de reação:

$$k_{AP} = k K_T = k_o K_{T_o} \exp \left[-\frac{(E + \Delta H_T)}{RT} \right] = k_{AP_o} \exp \left(-\frac{E_{AP}}{RT} \right) \quad \text{em que}$$

$$k_{AP_o} = k_o K_{T_o} \quad (3.79)$$

$$E_{AP} = E + \Delta H_T \quad (3.80)$$

F) Regressão de dados

Agora será utilizada a Equação 3.78 e os dados da Tabela 3.4 para a regressão de dados. A primeira etapa envolve a linearização da Equação 3.78 conforme a equação 3.81:

$$\frac{P_H P_T}{(-r_T)} = \frac{1}{k K_T} + \frac{K_B}{k K_T} P_B + \frac{P_T}{k} \quad (3.81)$$

Que pode ser representada como uma reta de duas variáveis conforme a Equação 3.82:

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 \quad (3.82)$$

Os cálculos são mostrados na Tabela 3.5. O ajuste de $(P_H P_T / (-r_T))$ versus P_T a P_B constante com coeficiente $1/k$ conforme a Equação 3.83:

$$\frac{P_H P_T}{(-r_T)} = \frac{1}{k K_T} + \frac{P_T}{k} \quad (3.83)$$

Ou na forma:

$$Y = a_0 + a_2 X_2 \quad (3.84)$$

Para poder estimar-se os valores de k e K_T a partir da Equação 3.83 é necessário coletar pontos em que a pressão parcial de B seja nula e que P_H tenha valor unitário (para que este valor não interfira no ajuste).

Tabela 3.5. Seleção e ajuste dos dados para a regressão.

Corrida	$(-r_j) \cdot 10^{10}$ <i>mol tolueno</i> <i>g . s</i>	Pressão parcial (atm)		$\frac{P_T P_H}{(-r_T)} 10^{-8}$ <i>(g.s.atm²/mol)</i>	P_B <i>(atm)</i>
		<i>Tolueno</i> (P_T)	<i>Hidrogênio</i> (P_H)		
3	41,6	1	1	2,40	1
4	19,7	1	1	5,07	4
6	17,1	1	1	5,85	5
7	71,8	1	1	1,39	0
9	284,0	1	4	1,41	0
10	47,0	0,5	1	1,06	0
12	117,0	5	1	4,27	0
13	127,0	10	1	7,87	0
14	131,0	15	1	11,45	0
15	133,0	20	1	15,04	0

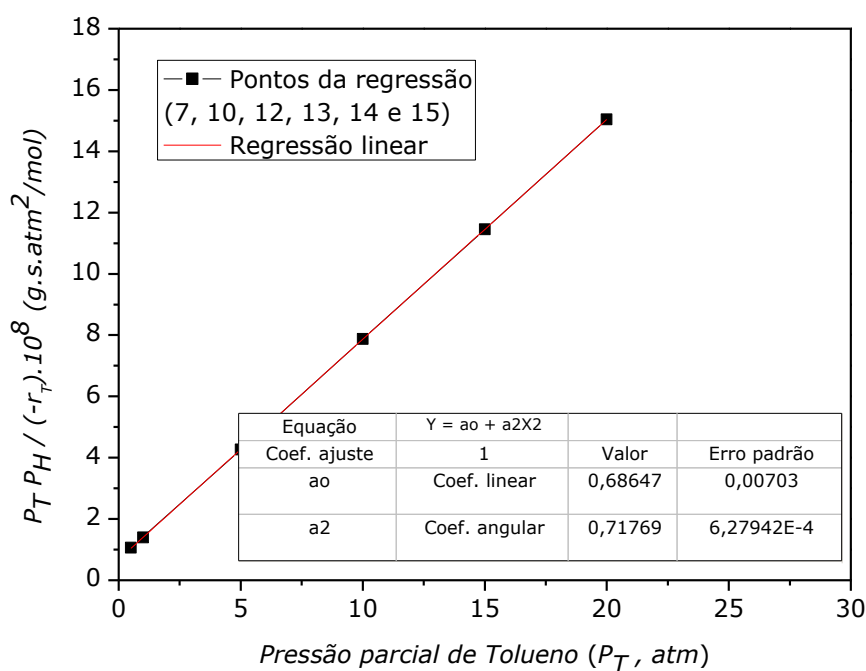


Figura 3.4. Regressão linear para a reação de Hidrodealquilação do tolueno em termos da pressão parcial de tolueno.

$$\text{Coeficiente angular} = a_2 = \frac{1}{k} = \frac{(15,0 - 0,8)}{20} 10^8 \quad \therefore \quad k = 1,408 \cdot 10^8 \frac{\text{mol}}{\text{g.atm.s}}$$

$$\frac{P_H P_T}{(-r_T)} = 10^9 \quad \text{onde } P_T = 13,1 \text{ atm}$$

$$10^9 - \frac{13,1}{1,408 \cdot 10^8} = 0,7 \cdot 10^8 = \frac{1}{k K_T} \quad \therefore \quad K_T = 1,01 \text{ atm}^{-1} = 0,01 \text{ kPa}^{-1}$$

De forma análoga a regressão anterior, para poder utilizar a Equação 3.85 é necessário coletar pontos em que a pressão parcial de B varie e que P_H e P_T tenham valores unitários (para que estes valores não interfiram no ajuste).

$$\frac{P_H P_T}{(-r_T)} = \frac{1 + K_T P_T}{k K_T} + \frac{K_B}{k K_T} P_B \quad (3.81)$$

Que pode ser representada como uma reta de duas variáveis conforme a Equação 3.82:

$$Y = a_3 + a_1 X_1 \quad \text{em que} \quad a_3 = a_0 + a_2 X_2 \quad (3.82)$$

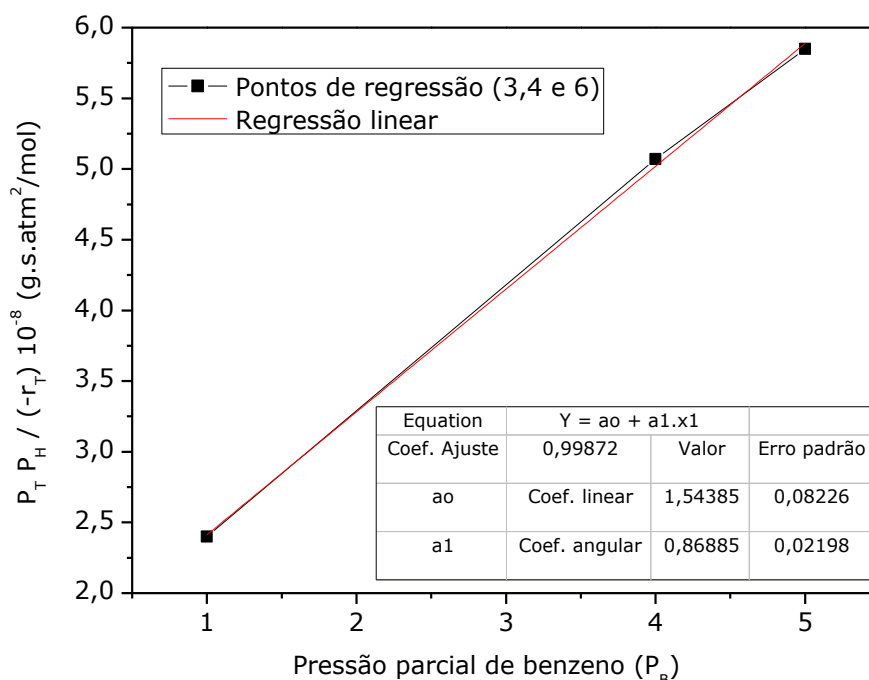


Figura 3.5. Regressão linear para a reação de Hidrodealquilação do tolueno em termos da pressão parcial de benzeno.

$$K_B = (\text{Coeficiente angular}) k K_T \quad (3.83)$$

$$K_B = (0,88 \cdot 10^8)(1,41 \cdot 10^8)(1,01) = 1,26 \text{ atm}^{-1} = 0,0125 \text{ kPa}^{-1}$$

Substituindo-se os valores na Equação 3.78:

$$(-r_T) \approx \frac{1,4 \cdot 10^{-8} P_H P_T}{1 + 1,26 P_B + 1,01 P_T} \left(\frac{\text{mol de tolueno}}{\text{g} \cdot \text{s}} \right) \quad (3.78)$$

3.5.2. Extensão do modelo de Hougen-Watson a sistemas com mais de um tipo de sítio ativo

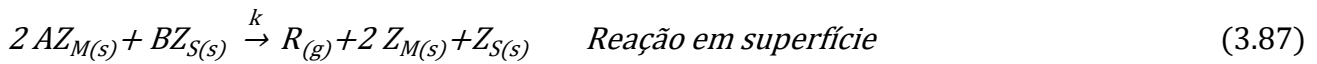
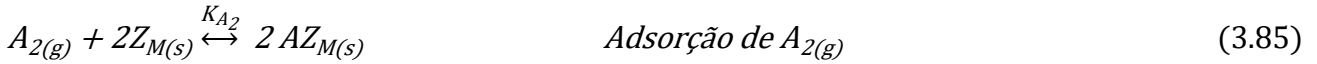
A metodologia de Hougen e Watson pode também ser aplicada aos casos onde estão presentes mais de um tipo de sítio ativo no mecanismo, como por exemplo, na sua utilização em reforma catalítica. Um catalisador muito utilizado neste tipo de reação é o catalisador de platina suportado em gama-alumina (Pt/ γ -Al₂O_{3(s)}) [21]. O metal, devido a sua grande afinidade em relação ao hidrogênio, é uma fase ativa para as reações de hidrogenação e desidrogenação; por outro lado, a gama-alumina têm propriedades ácidas, pelas quais promove, por exemplo, reações de isomerização e de alquilação, entre outras.

A extensão do método para estas situações baseia-se em dois princípios: a conservação do número de sítios ativos e a hipótese pseudoestacionária para as espécies intermediárias (espécies que não estão em equilíbrio são imediatamente consumidas e sua taxa de formação será assumida como nula) [52].

Como exemplo, será considerada a reação irreversível em fase gasosa representada pela Equação 3.79 que é conduzida em presença de um catalisador metálico suportado, M/S. O reagente A₂ adsorve dissociativamente nos sítios do metal, enquanto B adsorve sem dissociação nos sítios ativos do suporte. A reação em superfície será considerada a etapa controladora e o produto R não adsorve no catalisador.



Designando-se por Z_M e Z_S os sítios ativos livres (ou vazios) do metal e do suporte, respectivamente, as equações do mecanismo podem ser descritas conforme a série de equações desenvolvidas abaixo (3.85 a 3.87):



Como a reação na superfície é a etapa controladora, pode-se escrever a taxa conforme a Equação 3.88:

$$(-r_A) = k \theta_{A_2}^2 \theta_B \quad (3.88)$$

Ao considerar-se as etapas de adsorção como "em equilíbrio" (pseudoestacionárias) são obtidas as relações entre os sítios ativos ocupados e livres:

$$\text{Adsorção de A} \quad K_{A_2} P_{A_2} \theta_{vM}^2 = \theta_{A_2}^2 \quad \therefore \quad \theta_{A_2} = \sqrt{K_{A_2} P_{A_2} \theta_{vM}} \quad (3.89)$$

$$\text{Adsorção de B} \quad \theta_B = K_B P_B \theta_{vS} \quad K_{A_2} P_{A_2} \theta_{vM}^2 = \theta_{A_2}^2 \quad (3.90)$$

Ao executar-se o balanço para cada sítio, metálico (Z_M) e ácido (Z_S), de forma independente serão obtidas as Equações 3.86 e 3.87:

$$\theta_{A_2} + \theta_{vM} = 1 \quad (3.91a) \quad e \quad \theta_B + \theta_{vS} = 1 \quad (3.91b)$$

E então é possível obter-se as frações de recobrimento em termo das pressões parciais e das constantes de equilíbrio de adsorção de A_2 (K_{A_2}), B (K_B) e a constante de taxa de reação (ou taxa específica de reação, k).

$$\theta_{vM} = \frac{1}{1 + \sqrt{K_{A_2} P_{A_2}}} \quad (3.92a) \quad e \quad \theta_{vS} = \frac{1}{1 + K_B P_B} \quad (3.92b)$$

Substituindo-se as Equações 3.92a e 3.92b, nas equações 3.89 e 3.90, respectivamente, e posteriormente, estas devem ser inseridas na expressão de taxa (Equação 3.88):

$$(-r_A) = \frac{k K_{A_2}^2 K_B}{(1 + \sqrt{K_{A_2} P_{A_2}})^2 (1 + K_B P_B)} \quad K_{A_2} P_{A_2} \theta_{vM}^2 = \theta_{A_2}^2 \quad (3.93)$$

3.5.3. Dedução da expressão de taxa a partir de dados experimentais - Análise dos perfis de curvas

Em cinética heterogênea o tipo de problemas de natureza prática mais importante é a determinação de parâmetros cinéticos a partir de dados empíricos. Seja em laboratório, ou com reatores industriais em condições de partida e parada (macrocinética em que são obtidos parâmetros de lei de potência caso não seja conhecido o mecanismo de reação).

O método a ser apresentado a seguir foi descrito por Yang e Hougen [52]. O método foi desenvolvido para reações catalíticas em sistemas gasosos para avaliar experimentalmente como variam as taxas iniciais de reação (r_0 , onde assume-se que as pressões parciais dos produtos de reação nulas, ou seja, a conversão é muito baixa).

A comparação entre os resultados experimentais e as expressões teóricas, deduzidas para os diferentes mecanismos/etapas controladoras possíveis para aquela reação, permite a desejada *discriminação*, ou seja, identificar respectivamente o possível mecanismo e a etapa controladora.

Embora o método, muitas vezes, não permita uma definição clara do mecanismo é um método muito utilizado pela relativa simplicidade na obtenção dos dados. Cromatografia gasosa é um método relativamente fácil comparado a outros métodos como o *DRIFTS*, *Diffuse reflectance infrared fourier transform*, que permite uma análise quantitativa in situ complementar a cromatografia gasosa [63].

Será tomado como exemplo a reação com a estequiometria $A_{(g)} \xrightarrow{K} R_{(g)} + S_{(g)}$ onde são propostos os três mecanismos conforme a Tabela 3.6.

A principal diferença entre os dois primeiros mecanismos relaciona-se ao fato de o produto S desorver apenas no mecanismo II, no mecanismo I este produto é liberado diretamente à fase gasosa não ocupando um sítio ativo. O terceiro mecanismo (mecanismo III) não é usual e foi apresentado por uma questão didática.

Tabela 3.6. Possíveis mecanismos para a reação $A_{(g)} \xrightleftharpoons{K} R_{(g)} + S_{(g)}$.

Etapas	Mecanismo I	Mecanismo II	Mecanismo III
Adsorção de A	$A_{(g)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K_A} AZ_{(s)}$	$A_{(g)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K_A} AZ_{(s)}$	$A_{(g)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K_A} AZ_{(s)}$
Reação em superfície	$AZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K} RZ_{(s)} + S_{(g)}$	$AZ_{(s)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K} RZ_{(s)} + SZ_{(s)}$	$AZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K} R_{(g)} + S_{(g)} + Z_{(s)}$
Dessorção de R	$RZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K_R} R_{(g)} + Z_{(s)}$	$RZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K_R} R_{(g)} + Z_{(s)}$	-
Dessorção de S	-	$SZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K_S} S_{(g)} + Z_{(s)}$	-

Agora serão apresentadas as várias hipóteses em relação a etapa controladora: Adsorção de A como etapa controladora; reação em superfície como etapa controladora e dessorção de R e S como etapa controladora.

A partir da hipótese imposta pelo método das taxas iniciais, $P_R = P_S = 0$ (1 a- X_A) são obtidas as expressões de taxa inicial de reação, terceira coluna da Tabela 3.7, e então é gerada uma reta como curva de ajusta, quarta coluna da Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Expressões e curvas para taxas iniciais com a adsorção do reagente A como etapa controladora.

Mecanismo de reação	Taxa de reação	Taxa inicial de reação	Curva de ajuste
Mecanismo I	$r_{ads,A} = \frac{k_A \left(P_A - \frac{K_R}{KK_A} P_R P_S \right)}{\frac{K_R}{K} P_R P_S + K_R P_R + 1}$		
Mecanismo II	$r_{ads,A} = \frac{k_A \left(P_A - \frac{K_R}{KK_A} P_R P_S \right)}{\frac{K_R}{K} P_R P_S + K_R P_R + K_S P_S + 1}$	$(-r_o) = k_A P_{A0}$	$(-r_o) = aP$ (3.94) (reta)
Mecanismo III	$r_{ads,A} = \frac{k_A \left(P_A - \frac{K_R}{KK_A} P_R P_S \right)}{\frac{K_R}{K} P_R P_S + 1}$		

Em analogia a Tabela 3.7 pode-se construir as tabelas 3.8 e 3.9, feitas as respectivas aproximações conforme o Exemplo ilustrado no item 3.5. Portanto,

com este método, se uma das etapas de adsorção (adsorção de A ou dessorção de R e S) for a etapa controladora, não seria possível fazer a discriminação dos mecanismos. Sequer, no caso da dessorção dos produtos, verificar qual dos produtos está envolvido na etapa controladora. Pelo fato de que, as curvas são as mesmas para os casos supracitados [54].

Tabela 3.8. Expressões e curvas para taxas iniciais com a reação em superfície como etapa controladora [54].

Mecanismo de reação	Taxa de reação	Taxa inicial de reação	Curva de ajuste
Mecanismo I	$(-r_A) = \frac{k\left(K_A P_A - \frac{K_R K_S}{K} P_R P_S\right)}{K_A P_A + K_R P_R + 1}$	$(-r_o) = \frac{k K_A P_{A0}}{1 + K_A P_{A0}}$	$(-r_o) = \frac{aP}{1 + bP}$ (parábola)
Mecanismo II	$(-r_A) = \frac{k\left(K_A P_A - \frac{K_R K_S}{K} P_R P_S\right)}{(K_A P_A + K_R P_R + K_S P_S + 1)^2}$	$(-r_o) = \frac{k K_A P_{A0}}{(1 + K_A P_{A0})^2}$	$(-r_o) = \frac{aP}{(1 + bP)^2}$ (parábola quadrática)
Mecanismo III	$(-r_A) = \frac{k\left(K_A P_A - \frac{K_R K_S}{K} P_R P_S\right)}{K_A P_A + 1}$	$(-r_o) = \frac{k K_A P_{A0}}{1 + K_A P_{A0}}$	$(-r_o) = \frac{aP}{1 + bP}$ (parábola)

Tabela 3.9. Expressões e curvas para taxas iniciais com a dessorção de R (ou S) como etapa controladora [54].

Mecanismo de reação	Taxa de reação	Taxa inicial de reação	Curva de ajuste
Mecanismo I	$r_{des,R} = \frac{k_R' \left(K K_A \frac{P_A}{P_S} - K_R P_R \right)}{K_A P_A + K K_A \frac{P_A}{P_S} + 1}$	$(-r_o) = k_R'$	$(-r_o) = a \quad (3.95)$ (constante)
Mecanismo II	$r_{des,R} = \frac{k_R' \left(K K_A \frac{P_A}{P_S} - K_R P_R \right)}{K_A P_A + K K_A \frac{P_A}{P_S} + K_S P_S + 1}$		

As expressões das taxas de reação em função da pressão do sistema, $r_o(P)$, com composição inicial constante, para diferentes reações com as suas

respectivas etapas controladoras estão condensadas na Tabela 3.10 e correspondem as oito curvas apresentadas na Figura 3.6 [1].

Tabela 3.10. Taxa iniciais em função da pressão do sistema [1].

Classificação	Expressão de $(-r_{A0})$	Etapa controladora		
		$A_{(g)} \leftrightarrow R_{(g)} + S_{(g)}$	$A_{(g)} + B_{(g)} \leftrightarrow R_{(g)}$	$A_{(g)} + B_{(g)} \leftrightarrow R_{(g)} + S_{(g)}$
I	a	Dessorção de R	Dessorção de R ($k=\infty$)	Dessorção de R
II	aP	Adsorção de A	-	-
III	$\frac{aP}{1+bP}$	-	Adsorção de A Adsorção de B	Adsorção de A Adsorção de B
	$\frac{aP}{(1+b\sqrt{P})^2}$	Reação superfic. com dissoc. de A	-	-
IV	$\frac{aP}{(1+bP)^2}$	Reação superfic. sem dissoc. de A	Adsorção de A com dissociação	Adsorção de A com dissociação
V	$\frac{aP^2}{(1+bP)^2}$	-	Dessorção de R ($k \neq \infty$) Reação superfic. sem dissoc. de A	Reação superfic. sem dissoc. de A
	$\frac{aP^2}{1+bP}$	-	Reação superfic. sem dissoc. de A (sem adsorção de B)	Idem sem adsorção de B
VI	$\frac{aP^2}{1+bP}$	-	Reação superfic. sem dissoc. de A (sem adsorção de B)	-
	$\frac{aP^2}{(1+b\sqrt{P})^2}$	-	Reação superfic. com dissoc. de A (sem adsorção de B)	Reação superfic. com dissoc. de A (sem adsorção de B)
VII	$\frac{aP^2}{(1+b\sqrt{P}+cP)^3}$	-	Reação superfic. com dissoc. de A	Reação superfic. com dissoc. de A
VIII	$\frac{aP}{1+b\sqrt{P}}$	-	Adsorção de B com dissoc. de A	Adsorção de B com dissoc. de A

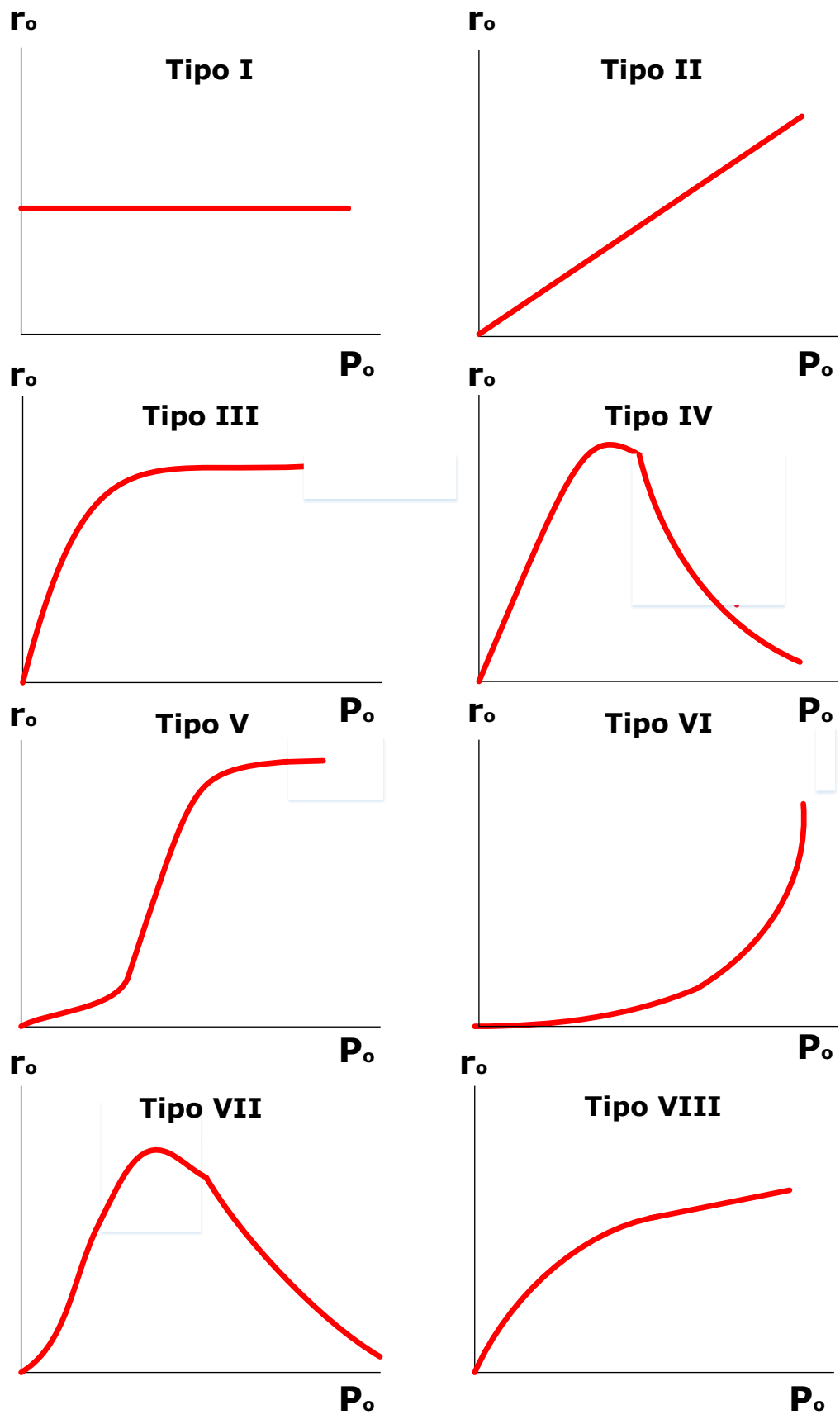


Figura 3.6. Curvas de taxas iniciais em função da pressão ($r_o(P)$) [1].

De forma semelhante, pode-se obter as expressões $r_o (y_{Ao})$, em sistemas a pressão constante para reações bimoleculares dos tipos $A_{(g)} + B_{(g)} \leftrightarrow R_{(g)}$ e $A_{(g)} + B_{(g)} \leftrightarrow R_{(g)} + S_{(g)}$ condensadas na Tabela 3.11 cujas as seis curvas características são apresentadas na Figura 3.7.

Tabela 3.11. Taxa iniciais em função do tempo [1].

Classificação	Expressão de R_{Ao}	Etapa controladora	
		$A_{(g)} + B_{(g)} \leftrightarrow R_{(g)}$	$A_{(g)} + B_{(g)} \leftrightarrow R_{(g)} + S_{(g)}$
I	ay_A	Adsorção de A (sem ads. de B)	Adsorção de A (sem ads. de B)
II	$a(1 - y_A)$	Adsorção de B (sem ads. de A)	Adsorção de B (sem ads. de A)
III	$\frac{ay_A}{1 - by_A}$	Adsorção de A	Adsorção de A
IV	$\frac{ay_A}{(1 - by_A)^2}$	Adsorção de A com dissociação	Adsorção de A com dissociação
	$\frac{a(1 - y_A)}{1 - b\sqrt{y_A}}$	Adsorção de B com dissociação de A	Adsorção de B com dissociação de A
V	$\frac{a(1 - y_A)}{1 + by_A}$	Adsorção de B	Adsorção de B
	a	Dessorção de R (K=∞)	Dessorção de R
VI	$\frac{ay_A(1 - y_A)}{(1 \mp by_A)^2}$	Reação superficial sem dissoc. de A	Reação superficial sem dissoc. de A Idem, sem ads. de B
	$\frac{ay_A(1 - y_A)}{1 + by_A}$	Reação superficial sem dissociação	-
	$\frac{ay_A(1 - y_A)}{(1 \mp b\sqrt{y_A})^2}$	Reação superficial com dissoc. de A (sem adso. de B)	Reação superficial com dissoc. de A (sem adso. de B)
	$\frac{ay_A(1 - y_A)}{(1 + b\sqrt{y_A} + cy_A)^3}$	Reação superficial com dissoc. de A	Reação superficial com dissoc. de A
	$\frac{ay_A(1 - y_A)}{1 + by_A - cy_A^2}$	Dessorção de R (K≠∞)	-

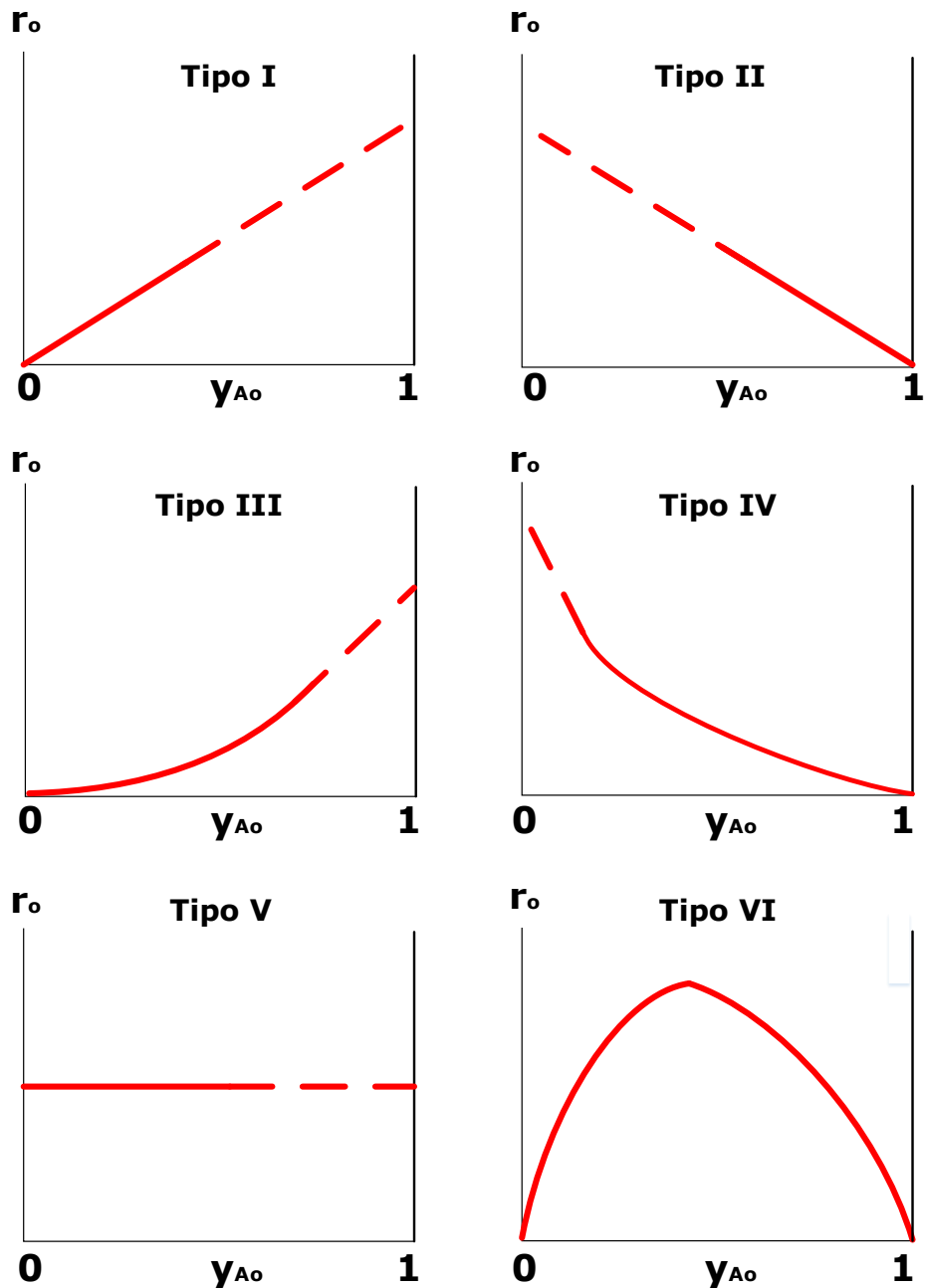


Figura 3.7. Curvas de taxas iniciais em função da fração molar de A ($r_o(y_{A0})$).

Para obter-se as curvas apresentadas na Figura 3.7 deve-se partir da definição de pressão parcial $P_{A0} = y_{A0} P$ (e do reagente B $P_{B0} = y_{B0} P$) onde y_{A0} e y_{B0} são as frações molares dos reagentes limitantes A e B na alimentação do reator. E considerando-se que a alimentação consiste somente destes dois componentes (o habitual é que também haja inertes, mas o procedimento pode ser aplicado de forma similar mesmo com estas espécies) [1].

Em uma alimentação binária, A e B, a composição molar de B será $Y_{BO} = 1 - y_{AO}$, logo as expressões apresentadas na Tabela 3.6 ficarão em função da fração molar de A.

Comparando-se estes perfis de curvas (Figuras 3.6 e 3.7) com as curvas geradas com os dados empíricos obtidos a partir de testes reacionais catalíticos, pode-se tentar deduzir o mecanismo daquela reação para aquele catalisador. Visto que, cada catalisador possui um mecanismo diferente, já que a maneira pela qual este reduz a energia de ativação é através da modificação do mecanismo de reação.

Discriminação de mecanismos envolve três pontos: proposição de diferentes mecanismos de reação, determinação da etapa controladora e estimativa dos parâmetros cinéticos (Fator pré-exponencial, energia de ativação, entalpias de adsorção e dessorção, entre outros).

3.6. Determinação de taxas de reação através de leis de potência

A taxa de reação, na maioria dos casos, é função de variáveis independentes que descrevem o estado do sistema, entre as quais vale salientar a pressão, temperatura, e concentrações molares (ou pressões parciais) de reagentes e produtos.

Algumas variáveis são independentes entre si, estas são: pressão, temperatura e a composição da(s) corrente(s) de alimentação. As concentrações dos gases são função das três variáveis previamente citadas e as condições de equilíbrio são estimadas por meio de equações de estado já que todas as espécies do sistema interagem quimicamente entre si. Para sistemas a média e alta pressão (pressões acima de 10 bar). Neste livro serão apresentados cálculos para sistemas gasosos a baixa pressão (condição próxima a ideal) então para expressar-se a taxa de reação pode ser utilizada uma correlação empírica do tipo *lei de potência* conforme a Equação 3.96 [64]:

$$r_j = k(T) \prod_j (P_j)^\alpha = k'(T) \prod_j (C_j)^\alpha \quad (3.96)$$

Onde a concentração dos componentes dos gases nas correntes de alimentação (3.97) e de saída (3.98) para sistemas a baixa pressão

$$C_{j0} = \frac{y_{j0}P}{Z_{j0}RT_0} \quad \text{Na corrente de alimentação} \quad (3.97)$$

$$C_j = \frac{y_jP}{Z_jRT} \quad \text{Na corrente de saída} \quad (3.98)$$

Onde a constante de taxa (k) obedece a equação empírica de Arrhenius conforme a Equação 3.99.

$$k(T) = k_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.99)$$

Caso o ajuste de Arrhenius não se adeque aos seus dados (algo não usual) há a formulação geral expressa pela Equação 3.100:

$$k(T) = k_o T^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3.100)$$

Estas expressões, evidentemente, não realizam a discriminação de mecanismos. Por outro lado, sua aplicação é prática e pode ser feita de uma forma infinitamente mais pragmática do que o método apresentado no item 3.5, especialmente no dimensionamento de reatores, por três razões: não preciso conhecer o mecanismo de reação, se há efeitos de transferência de massa ou não-idealidades. A correlação empírica construída a partir destes dados irá funcionar para aquele reator dentro da faixa de levantamento dos dados [64].

Em laboratório, este tipo de abordagem pode ser útil ao tentar-se comparar os desempenhos de diferentes catalisadores. Muitas vezes, ao executar-se uma série de testes catalíticos pode ser observada uma pequena variação no valor das constantes (ou parâmetros) de reação (k_o e E).

A primeira medida é avaliar se há possíveis efeitos de resistência a transferência de massa, caso não haja e seja certificado que reator está operando em regime cinético (esta metodologia será explicada em mais detalhes nos

capítulos 5 e 6). O passo seguinte é analisar possíveis efeitos de desativação do catalisador (capítulo 4). E por último, eliminadas as opções anteriores, variações nos valores medidos podem estar relacionados a erros de medição (nos instrumentos no caso da indústria) ou experimentais (admitindo-se que o experimentador não tenha executado erros grosseiros durante sua execução).

Devem ser utilizados procedimentos numéricos para inserir a margem de erro na estimativa de parâmetros, os dois métodos de regressão mais utilizados são a regressão pelo *método da máxima verossimilhança* (*maximum-likelihood estimation - MLE*) ou *por mínimos quadrados parciais* (mínimos quadrados parciais iterativos não-lineares, NIPALS, no *minitab*) [65]. Uma ilustração de curvas cinéticas comparadas em condições de isoconversão é apresentada na Figura 3.8.

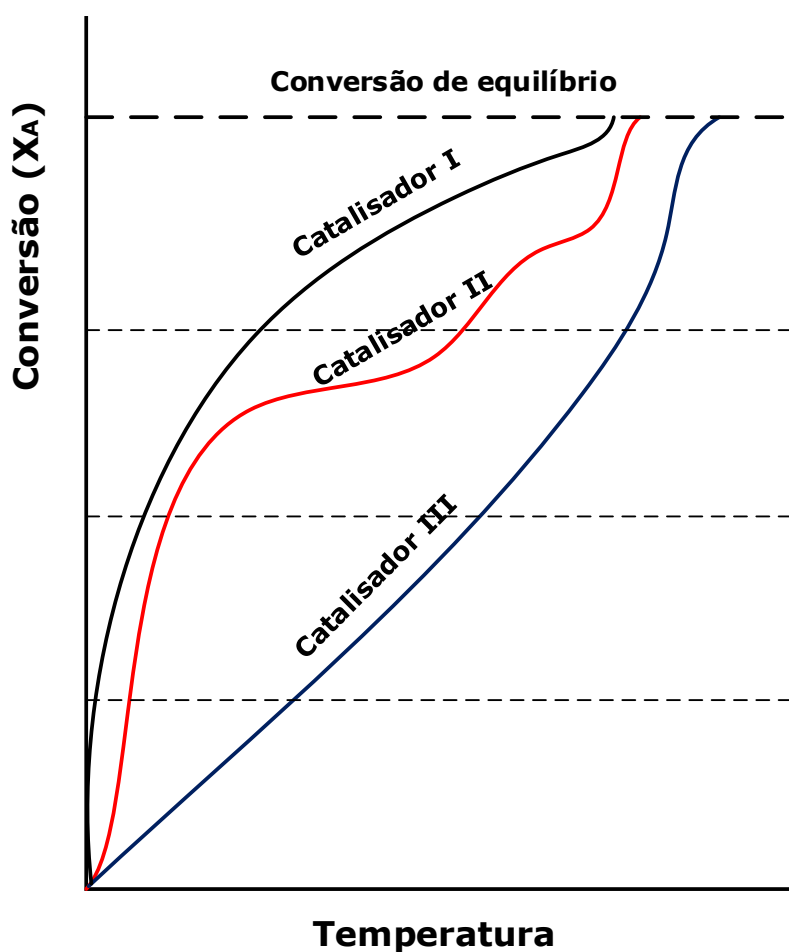


Figura 3.9. Curvas de conversão versus temperatura para diferentes catalisadores com comparação em isoconversão.

Vale ressaltar que leis cinéticas empíricas (leis de potência) somente são válidas dentro das faixas de condições experimentais utilizadas na sua determinação (normalmente estreita), e não se deve extrapolá-las a outras condições.

Tenha três regras em mente:

- Somente utiliza-se leis de potência em ampliação de escalas se houver garantia de que em ambos os sistemas, planta piloto e planta industrial, esteja operando-se em regime cinético (não há efeitos de transferência de massa);

- Para reatores industriais, especialmente, somente utiliza-se correlações para reatores que operem em condições similares (temperatura, pressão, tempo espacial, o mesmo catalisador, etc.).

- Na maioria dos estudos de casos envolvendo ampliação de escala, o maior problema não é a cinética, é a engenharia do reator. Por exemplo, garantir o contato adequado entre as fases, especialmente com líquidos através da utilização de aparatos (chicanas, agitadores, sopradores, borbulhadores, entre outros). Garantir uma transmissão de calor efetiva (especialmente em líquidos) de forma que não haja grandes gradientes de temperatura radiais no reator. E não utilizar pellets sequer muitos pequenos (para que não haja grandes quedas de pressão no reator), sequer muito grandes (pouca área de superfície).

Exercícios propostos

3.1. A reação $A_{2(g)} \rightarrow P_{2(g)}$ obedece a um mecanismo do tipo Hougen Watson – Langmuir Hinshelwood, apresente as expressões de taxa para as seguintes situações:

- A adsorção de $A_{2(g)}$ é a etapa controladora;
- A reação na superfície é a etapa controladora;
- A dessorção de $P_{2(g)}$ é a etapa controladora.
- Compare o item B, com o seguinte mecanismo. Justifique.



Deduza os mecanismos e utilize a Tabela 3.12 para comparação.

3.2. Foram obtidos os seguintes valores de taxa inicial e pressão total para a reação $2A_{(g)} \rightarrow B_{(g)} + C_{(g)}$ a diferentes temperaturas:

Tabela 3.12. Dados cinéticos para a reação $2A_{(g)} \rightarrow B_{(g)} + C_{(g)}$.

$r_0 (mol\ g^{-1}min^{-1})$ a 600 K	1,20	1,98	2,484	3,07	3,672	3,972
$r_0 (mol\ g^{-1}min^{-1})$ a 500 K	1,00	1,65	2,07	2,56	3,06	3,31
$P (atm)$	1,00	1,80	2,50	4,00	7,00	10,00

Considerando a reação em superfície a etapa controladora:

- Proponha um mecanismo e verifique os valores da expressão de taxa (Lembre-se, o sistema descrito acima é bimolecular, ou seja, considere duas moléculas distintas de A dessorvendo em dois sítios distintos).
- Determine a expressão de taxa;
- Calcule os parâmetros cinéticos envolvidos.

3.3. A reação reversível $A_{(g)} \xrightleftharpoons{K} P_{(g)}$ é realizada sobre um catalisador sólido contido em um reator. As taxas de reação obtidas à diferentes **concentrações iniciais** de A ou P puros foram as seguintes:

Tabela 3.13. Concentrações iniciais de A e P e as respectivas taxas de reação.

C_{A0} ou C_{P0} ($mol.l^{-1}$)	0,1	0,2	0,3	0,5	0,8
$-r_{A0}$ ($mol.g_{cat}^{-1}.min^{-1}$)	6,66	10,0	12,0	14,3	16,0
$-r_{P0}$ ($mol.g_{cat}^{-1}.min^{-1}$)	1,66	2,85	3,75	5,0	6,15

Foi determinado que não há limitação da taxa por transporte de reagentes ou produtos e que a etapa mais lenta é a reação na superfície, com a participação de um só sítio ativo, determine:

A) A expressão de taxa em termos de C_A e C_P segundo as hipóteses de *Hougen Watson*.

B) A taxa inicial, para as seguintes misturas de $A_{(g)}$ e $P_{(g)}$, e interprete os resultados:

Tabela 3.14. Novas concentrações iniciais de A e P.

C_{A0} ($mol.l^{-1}$)	0,1	0,1	0,1
C_{P0} ($mol.l^{-1}$)	0	0,5	1

3.4. *Oldenberg e Rase* estudaram a hidrogenação catalítica em fase vapor do propionaldeído a propanol, sobre um catalisador comercial de níquel suportado.



Os dados indicaram que o modelo matemático da taxa de reação à baixas conversões e 150 °C pode ser expressa da forma:

$$(-r) = k \frac{P_P}{\sqrt{P_{H_2}}} \quad (3.105)$$

Onde P é o propionaldeído. Sugere-se que a etapa limitante da taxa no mecanismo é a quimissorção do propionaldeído e que o hidrogênio adsorve dissociativamente nos sítios metálicos. Determine se a expressão da taxa predita pelo modelo de Hougen-Watson, baseado nessas suposições, é consistente com a taxa observada experimentalmente? Justifique.

3.5. Determine o mecanismo e a reação da expressão de taxa abaixo:

$$r = \frac{k_A \left(P_A - \frac{K_R K_S}{K_A K} P_R P_S \right)}{\left(1 + \sqrt{\frac{K_R K_S}{K}} P_R P_S + K_R P_R + K_S P_S \right)^2} \quad (3.106)$$

3.6. Demonstrar que a energia de ativação aparente, E_{ap} , calculada a partir das expressões desenvolvidas nas condições abaixo para uma reação monomolecular do tipo $A_{(g)} \xrightarrow{k} P_{(g)}$.

Tabela 3.15. Etapas controladoras e as suas condições para a reação $A \leftrightarrow P$.

<i>Etapas controladoras</i>	<i>Valor da constante</i>	<i>Energia aparente (E_{ap})</i>
Adsorção de A controla	$K_P \approx 0, K \gg 0$	$E_{ads,A}$
Reação na superfície	$K_A \gg 0$	E
Reação na superfície	$K_P \approx K_A \approx 0$	$E + \Delta H_{ads,A}$
Dessorção de P	$K \gg 0$	$E_{des,P}$

3.7. Metil etil cetona (MEK) é um importante solvente industrial que pode ser obtido a partir da desidrogenação de 2-butanol (Bu) sobre um catalisador de óxido de zinco:



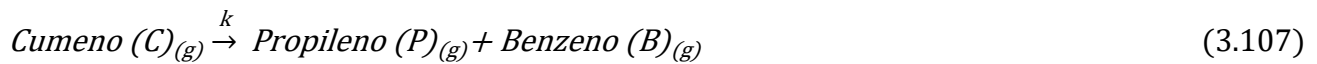
Os seguintes dados, sobre a taxa de reação para MEK foram obtidos em um reator diferencial a 490 °C:

Tabela 3.16. Dados cinéticos para desidrogenação de 2-butanol.

Corrida	$r_{MEK}(\text{mol h}^{-1}\text{g}^{-1})$	$P_{BU}(\text{atm})$	$P_{MEK}(\text{atm})$	$P_{H_2}(\text{atm})$
1	0,044	2	5	0
2	0,040	0,1	0	0
3	0,069	0,5	2	1
4	0,060	1	1	1
5	0,043	2	0	0
6	0,059	1	0	10

Sugira uma taxa de reação consistente com os dados e proponha o possível mecanismo envolvido (OBS: A adsorção de todas as moléculas é molecular).

3.8. Best *et al.* [66] investigaram o craqueamento térmico do cumeno sobre um catalisador de sílica alumina a 950 °C.



Eles indicaram que ambos os mecanismos de sítio simples e sítio duplo poderiam ser postulados como segue:

Tabela 3.17. Etapas controladoras e as suas condições para a reação $A \leftrightarrow P$.

Sítio simples	Sítio composto
(1) $C_{(g)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K_C} CZ_{(s)}$	(4) $C_{(g)} + Z_{(s)} \xrightleftharpoons{K_C} CZ_{(s)}$
(2) $CZ_{(s)} \xrightarrow{k} BZ_{(s)} + P_{(g)}$	(5) $CZ_{(s)} \xrightarrow{k} BZ_{(s)} + PZ_{(s)}$
(3) $BZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K_B} B_{(g)} + Z_{(s)}$	(6) $BZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K_B} B_{(g)} + Z_{(s)}$
-	(7) $PZ_{(s)} \xrightleftharpoons{K_P} P_{(g)} + Z_{(s)}$

A) Assumindo que a reação é reversível e que as etapas (2) e (5) são etapas limitantes para ambos os mecanismos. Determine a expressão de taxa predita pelo modelo de Hougen-Watson para esses mecanismos.

B) Esses pesquisadores apresentaram os dados de taxa inicial mostrados na figura abaixo. São os mecanismos considerados na parte (a) consistentes com os dados?

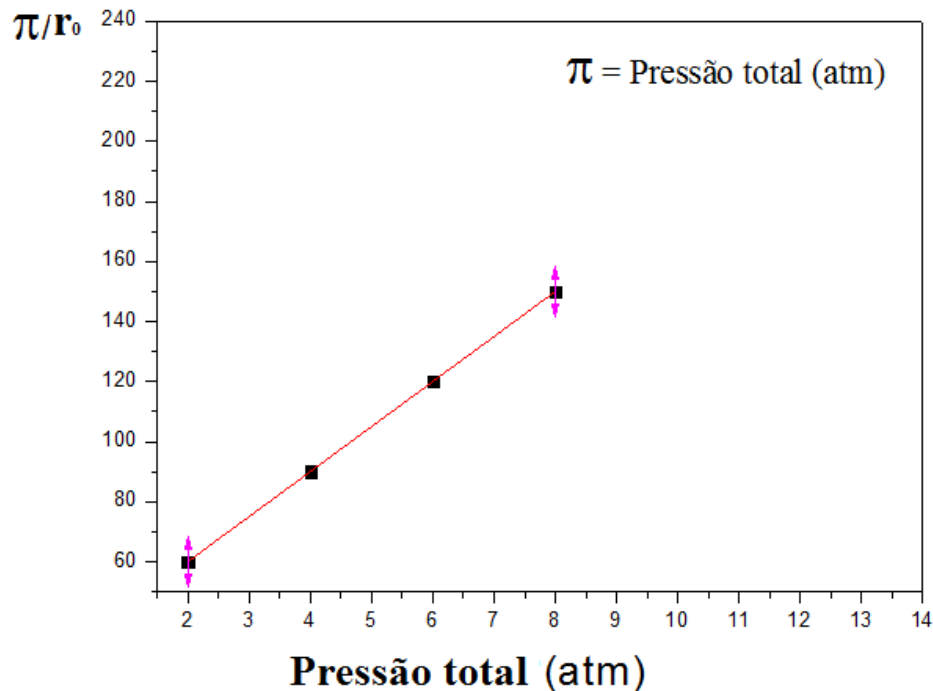


Figura 3.10. Dados de relativos à condição inicial.

3.9) Considere a reação do problema anterior, $C_{(g)} \xrightarrow{k} P_{(g)} + B_{(g)}$, ocorrendo através do mecanismo simples.

A) Verifique a influência de inibidores (I), inertes, na taxa global de reação, considerando como etapas controladoras: - Adsorção de $C_{(g)}$ - Reação na superfície - Dessorção de $B_{(g)}$ como etapas controladoras.

B) Compare os resultados com as expressões obtidas sem a presença de inertes.

C) Se os dados experimentais de taxa inicial, $-r_{CO} \times \pi$, forneceram uma curva do tipo *Langmuir*, é possível diferenciar, dentre os mecanismos, qual o mais provável? Justifique e comente os resultados.

3.10) Kabel e Johanson [67] estudaram a aplicação do modelo de Langmuir-Hinshelwood para a reação de desidratação do etanol em fase de vapor do etanol em resina de troca catiônica em ácido fórmico dada pela reação:



realizada em um copolímero sulfonado de estireno e divinilbenzeno como catalisadores. Se a reação superficial for a etapa =controladora, a seguinte

equação de taxa é aplicável quando a reação ocorre entre duas moléculas de etanol adsorvidas adjacientemente.

$$\frac{\sqrt{r_0}}{P_0} = \frac{\sqrt{k_{ap}}}{1 + K_E} - \sqrt{r_0} \left(\frac{K_A - K_E}{1 + K_E} \right) \quad (3.56)$$

r_0 é a taxa inicial de reação; k_{ap} é uma constante aparente, K_A e K_E são as constantes de equilíbrio de adsorção do álcool (A) e do éter (E).

Caso a reação ocorra entre uma molécula de etanol adsorvida e uma molécula em fase gasosa, a taxa da reação é dada por:

$$\frac{\sqrt{r_0}}{P_0^2} = k_{ap} - K_A \left(\frac{r_0}{P_0} \right) \quad (3.56)$$

Os dados de taxa inicial de reação a 393 K são apresentados na Tabela 3.18:

Tabela 3.18. Dados de taxa inicial da desidratação do etanol a 393 K.

P_{Ao} (kPa)	47,72	57,96	64,95	88,86	95,95	101,30
r_o10³ (mol kg⁻¹s⁻¹)	1,447	1,672	1,780	2,147	2,225	2,245

A) Deduza as equações de ambos os mecanismos;

B) Qual mecanismo se ajusta aos dados experimentais?

3.11) Friedlander *et al.* [68] estudaram a decomposição catalítica de amônia em quartzo, $\text{NH}_3(\text{g}) \xrightarrow{k} \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{H}_2(\text{g})$. Os seguintes dados de taxa inicial foram obtidos a 951 °C.

Tabela 3.19. Decomposição catalítica de amônia em quartzo a 951 °C.

Taxa inicial	Pressão inicial de NH₃ (mmHg)
0,0033	20
0,0085	50
0,0140	90
0,0236	140

A) Pergunta-se: qual a ordem da reação ?

B) Que mecanismo atende a essa ordem ?

3.12) Estudou-se experimentalmente, em uma extensa gama de temperaturas, a cinética da reação reversível catalítica em fase gasosa $A_{(g)} \xrightleftharpoons{K} P_{(g)}$ (com $K \rightarrow \infty$) partindo-se do reagente puro, tendo-se obtido os seguintes resultados:

Tabela 3.20. Dados cinéticos de uma reação monomolecular.

Temperatura (°C)	Pressão total (atm)	Taxa inicial de reação.10 ³ (mol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)
380	0,5	1,7
	1,0	2,6
	2,0	3,55
	5,0	4,5
400	0,5	3,31
	1,0	5,18
	2,0	7,25
	5,0	9,5
800	0,5	3,83
	1,0	3,85
	2,0	3,75
	5,0	3,79
825	0,5	4,20
	1,0	4,18
	2,0	4,15
	5,0	4,25

A) Para esta reação, esboce as curvas teóricas, $r_0 = f(P)$, considerando cada um dos passos (Adsorção de A, reação de superfície, Dessorção de R) controladores.

B) Qual é a etapa controladora à baixas temperaturas (380 e 400 °C)? Determine as constantes da relação, $r_0 = f(P)$, aplicável a este caso e sua dependência relativamente a temperatura.

Observação: 5% de erro está dentro da faixa de erro experimental. Portanto, diferenças abaixo de 5% não são consideradas como significativas.

3.13) Estudou-se experimentalmente à reação de hidrogenação do etileno sobre um catalisador de níquel suportado.



Tendo-se proposto como etapa controladora a reação do etileno adsorvido como o hidrogênio da fase gasosa. Os resultados cinéticos obtidos foram correlacionados pela expressão:

$$r = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{6050}{T}\right) P_{H_2} P_{C_2H_4}}{1 + B \cdot \exp\left(\frac{11100}{T}\right) P_{C_2H_4}} \quad (3.31)$$

- A)** Esta equação é consistente com o mecanismo proposto ?
- B)** Como explica-se que os expoentes sejam positivos ? Calcule as energias de ativação envolvidas.
- C)** Quando a reação é realizada em presença de alguns catalisadores observa-se um máximo de taxa, enquanto que com outros a taxa aumenta sempre com a temperatura. Será este comportamento consistente com o mecanismo proposto ? No caso presente existe este referido máximo ? Justifique.

3.14. A cinética da reação em fase gasosa $A_{(g)} \xrightleftharpoons{K} P_{(g)}$ foi estudado em um reator laboratorial de leito fixo (escoamento empistonado, regime de cinética química) em condições isotérmicas (a 800 K) e isobáricas (a 1 atm), tendo-se medido a conversão à saída, $X_{A,S}$, em função de W/F_{A0} para várias composições de A e inertes. Sendo W a massa de catalisador e F_{A0} a vazão molar de alimentação.

A constante de equilíbrio de reação de superfície é $K = 1$.

Pensa-se que o mecanismo envolve a adsorção de A em sítios ativos (centros ativos) e a reação na superfície dando R na fase gasosa. Admitir que os inertes não adsorvem.

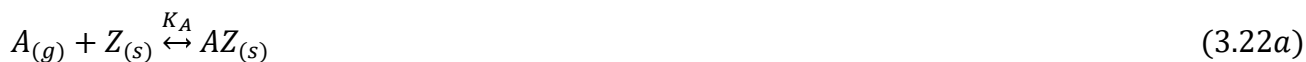


Tabela 3.21. Dados experimentais de conversão, para diferentes composições de alimentação, fixado o tempo espacial.

Conversão $X_{A,S}$	Tempo espacial $\frac{W}{F_{A0}} \left(\frac{\text{g}_{\text{cat}} \text{h}}{\text{mol}} \right)$			
	$y_{A0} = 1$	$y_{A0} = 0,7$	$y_{A0} = 0,5$	$y_{A0} = 0,2$
0,1	11,4	16,2	22,5	55,9
0,2	26,8	37,6	52,2	128,4
0,3	49,3	68,6	94,8	230,4
0,4	88,5	122,1	167,3	402,8

A) Representa a curva de taxa inicial em função da fração molar de A na alimentação, $-r_{A0} = f(y_{A0})$, e a partir dela, diga qual das etapas é controlante. Justifique detalhadamente apresentando todos os cálculos que julgar necessários.

B) Determine a expressão de taxa de reação determinado as constantes.

3.15. Taxas de oxidação de soluções aquosas de ácido fórmico com o oxigênio dissolvido sobre um catalisador comercial composto por um óxido misto de CuO-ZnO_(s) a 200-240 °C sugerem uma dependência de primeira ordem para ambos, o oxigênio molecular e o ácido fórmico. Isto é:

$$-r_{AF} = kC_{O_2}C_{AF} \quad \text{em que} \quad AF_{(l)} + \frac{1}{2}O_{2(l)} \xrightarrow{k} CO_{2(l)} + H_2O_{(l)} \quad (3.33)$$

Dados preliminares mostraram que um mecanismo redox é recomendável. A dependência de primeira ordem para o C_{O_2} sugere adsorção de O_2 em 2 sítios catalíticos diferentes. Um sítio (Z_1) no qual o O_2 adsorve participando da reação e outro (Z_2) no qual o O_2 somente adsorve. A concentração desses sítios (Z_2) ocupados por O_2 (\bar{C}_{OZ_2}) é praticamente constante. A concentração dos sítios (Z_1) representado por (\bar{C}_{OZ_1}) é assumida ser muito menor do que \bar{C}_{m_1} (concentração total de sítios Z_1). Baseado nessas hipóteses, pode-se postular o mecanismo da seguinte forma:



a) Verifique se o mecanismo proposto é consistente com a expressão de taxa determinada experimentalmente.

b) A 225 °C, alguns dados de taxa medidas são apresentados:

Para $C_{O_2} = 10,9 \cdot 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$ e $C_{AF} = 28,7 \cdot 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$ os dados dos efeitos de temperatura sobre a taxa são:

Tabela 3.22. Valores de taxa medidos a 225 °C (variação da concentração de O_2).

$C_{O_2} \cdot 10^7 (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	$(-r)/C_{AF} (\text{cm}^3/\text{g} \cdot \text{min})$
2,5	3,2
6,0	6,3
7,2	7,4
10,0	10,6
Para $C_{AF} = 28,7 \cdot 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	

Tabela 3.23. Valores de taxa medidos a 225 °C (variação da concentração de ácido fórmico, AF).

$C_{AF} \cdot 10^7 \text{ (mol.cm}^{-3}\text{)}$	$(-r)/C_{O_2} \text{ (cm}^3\text{/g.min)}$
12	14
18	20
20	20
23	23
30	32
63	74
96	110

Para $C_{O_2} = 10,0 \cdot 10^{-7} \text{ (mol.cm}^{-3}\text{)}$

Tabela 3.24. Efeitos da temperatura sobre a taxa de reação.

T (°C)	240	232	225	215	208
$(-r) \text{ (cm}^6\text{mol}^{-1}\text{g}_{cat}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	5,7	3,9	1,8	0,88	0,53

A partir dessas informações determine as constantes (parâmetros) envolvidas (Energia de ativação e fator pré-exponencial) usando a correlação de Arrhenius para a constante da taxa de reação de segunda ordem:

$$k^{(2)} = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (3.34)$$

Despreze quaisquer efeitos de transferência de massa: interface líquido-gás e efeitos difusionais externos e interno.

3.16. Metil-etil-cetona (MEK) é um importante solvente industrial que pode ser obtido a partir da desidrogenação de 2-butanol (Bu) sobre um catalisador de óxido de zinco (ZnO):



A Tabela 3.25 apresenta valores de taxa de consumo de 2-butanol (Bu), obtidos em um reator diferencial a 490 °C, para diferentes valores de pressão de reagentes e produtos.

Tabela 3.25. Taxas da reação de consumo de 2-butanol (Bu) como uma função das pressões parciais de 2-butanol (Bu), metil-etil-cetona (MEK) e hidrogênio (H).

Corrida	$(-r_{Bu}) \cdot 10^{10} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$	Pressão parcial (bar)		
		P_{Bu}	P_{MEK}	P_H
1	0,44	2	5	0
2	0,40	0,1	0	0
3	0,69	0,5	2	1
4	0,60	1	1	1
5	0,43	2	0	0
6	0,59	4	0	10

Nas duas primeiras corridas (1 e 2), 2-butanol (Bu) foi introduzido na alimentação junto com o metil-etil-cetona (MEK), enquanto o outro produto foi hidrogênio (H), foi alimentado ao reator junto com os reagentes, somente nas corridas 3,4 e 6. Na corrida 5, a conversão foi menor que 1% no reator diferencial, as pressões parciais de metano e de benzeno nessas corridas foram essencialmente zero e as taxas de reação foram equivalente as taxas iniciais.

- Sugira uma taxa de reação consistente com os dados e proponha o possível mecanismo envolvido (A adsorção de todas as moléculas é molecular);
- Determine a massa de catalisador necessária para atingir 67,5% de conversão de 2-butanol (Bu), num reator tubular de leito fixo com uma densidade bulk de leito de $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$. Considere uma vazão volumétrica de alimentação de $300 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$.

3.17. Na Tabela 3.26 apresentam-se alguns resultados experimentais obtidos a 300 °C referentes à reação hipotética catalítica irreversível em fase gasosa.



A Tabela 3.26 apresenta os valores de taxa para diferentes valores de pressão dos reagentes (A e B) e produto R.

Tabela 3.26. Dados para reação irreversível em fase gasosa.

Experimentos	P_A (bar)	P_B (bar)	P_R (bar)	$(-r_A)10^6 \text{ mol g}^{-1} \text{ min}^{-1}$
1	0,1	1	2	1,24
2	0,1	100	0	124
3	0,25	50	5	260
4	0,5	0,5	1	1,70
5	0,5	1	1	6,20
6	0,75	1	1	9,30
7	0,75	10	2	281
8	1	1	1	12,4
9	1	1	2	12,4
10	1	5	5	167
11	1	1	0	12,4
12	0,1	150	0	48

A partir dos da Tabela 3.26, calcule:

- Sugira um mecanismo, uma etapa controladora e a expressão de taxa compatível com o resultados experimentais;
- Determine os parâmetros cinéticos do modelo.

CAPÍTULO 4. DESATIVAÇÃO E REGENERAÇÃO DE CATALISADORES



Figura 4. Deposição de incrustações em reatores monolíticos de três vías.

4.1. Introdução

O catalisador é definido como uma substância com duas características:

Alteração do mecanismo de reação: muda-se o mecanismo de reação, e há diminuição da energia de ativação com consequente aumento da taxa de reação;

Participa da reação sem ser consumido;

Basicamente, a desativação de um catalisador é caracterizada pela perda de atividade catalítica ou seletividade com o tempo. Para os processos industriais, esse problema representa anualmente em todo mundo um custo de bilhões de dólares, envolvendo tanto a troca do material como as perdas com paradas das indústrias para troca de material. O tempo de vida útil de um catalisador pode variar de alguns segundos no caso do craqueamento catalítico até 10 anos no caso da síntese de amônia [69].

A desativação do catalisador introduz uma maior complexidade ao dimensionamento do reator por incorporar uma característica transiente ao sistema (a desativação do catalisador depende do tempo de operação, dentre outras características). Esta característica é introduzida por meio do conceito de *atividade catalítica (a)* conforme a Equação 4.1, que consiste na razão entre a taxa de reação no instante inicial ($-r_{A(t=0)}$) e a taxa de reação após um determinado tempo t de reação [9]:

$$a(t) = \frac{(-r_{A(t)})}{(-r_{A(t=0)})} \quad (4.1)$$

Por exemplo, se após um ano de operação o catalisador tiver um valor um valor de atividade de 0,8, significa que cerca de 20% dos sítios ativos foram inutilizados.

A propriedade catalítica mais importante é a capacidade de atingir-se a conversão desejada de reagentes a uma taxa industrial aceitável. No entanto, também é necessário que a transformação seja realizada com a seletividade desejada, mantendo-se a operação estável por muito tempo e com a

possibilidade de regenerar-se o catalisador quando necessário. A seguir são apresentados alguns conceitos chave [70]:

- *Grau de atividade*: expressa a quantidade total de reagente convertido em termos da massa (ou área ativa) de catalisador. Para baixas conversões e catalisadores com alta dispersão da fase ativa (menores que 5%) é comum utilizar-se o conceito de frequência de *turnover* (f_T), cuja unidade é s^{-1} , definido como o número de átomos que reagem por unidade de tempo em relação ao número total de sítios ativos ou área ativa do catalisador. Caso seja desejado estimar-se a área ativa (S_m), pode-se pressupor uma monocamada de átomos da fase ativa, mas é necessário conhecer o tipo de adsorção (é necessário utilizar métodos como quimissorção, para estimar o número de átomos disponíveis para reação em superfície) e obter o valor do diâmetro da fase ativa naquele suporte, que na maioria das vezes, não é uma informação prontamente acessível, apesar de poder ser encontrada em alguns manuais de catálise heterogênea.

$$f_T = \frac{\text{Número de átomos reagidos por unidade de tempo}}{\text{Número total de sítios ativos ou área (monocamada)}} = \frac{(F_{A0} - F_A)N_{av}}{N_m} = \frac{(F_{A0}X_A)N_{av}}{N_m} \quad (4.2)$$

em que N_{av} é o Número de Avogrado e N_m é o número de átomos da fase ativa.

A forma mais usual de expressar-se o grau de atividade é a taxa de reação ($-r_A$) que representa o consumo de reagente em quantidade de matéria por unidade de tempo dividida pela massa da catalisador, pela área de superfície do catalisador ou pelo volume do leito reacional [9].

$$(-r_A) = \frac{\text{Vazão molar que reage (mol/s)}}{\text{Massa de catalisador ou de leito (kg)}} = \frac{F_{A0} - F_A}{w} = \frac{F_{A0}X_A}{w} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg s}} \right] \quad (4.3)$$

$$(-r_A') = \frac{\text{Vazão molar que reage (mol/s)}}{\text{Área específica do catalisador (kg)}} = \frac{F_{A0} - F_A}{S} = \frac{F_{A0}X_A}{S} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2\text{s}} \right] \quad (4.4)$$

$$(-r_A'') = \frac{\text{Vazão molar que reage (mol/s)}}{\text{Volume do leito catalítico/reator (m}^3\text{)}} = \frac{F_{A0} - F_A}{V} = \frac{F_{A0}X_A}{V} \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3\text{s}} \right] \quad (4.5)$$

- *Seletividade*: Para reações paralelas ($A \rightarrow D$ e $A \rightarrow U$) e/ou consecutivas ($A \rightarrow D \rightarrow U$), expressa a relação entre a produção de um produto desejado (D) e indesejado (U) em termos de vazão molar (seletividade, equação 4.6a) ou taxas

de reação (seletividade instantânea, equação 4.6b) [13]. Ao comparar-se diferentes catalisadores, deve-se estabelecer uma condição de isoconversão, ou seja, ambas as seletividades devem estar no mesmo valor de conversão.

$$S_{D/U} = \frac{F_D}{F_U} \quad (4.6a) \quad e \quad S_{D/U} = \frac{r_D}{r_U} \quad (4.6b)$$

Esta mesma condição deve ser aplicada ao rendimento (equação 4.7a) e rendimento instantâneo (equação 4.7b) [13].

$$\varphi_D = \frac{\frac{d}{a} F_D}{F_A} \quad (4.7a) \quad e \quad \varphi_D = \frac{\frac{d}{a} r_D}{r_A} \quad (4.7b)$$

Dois outros fatores estão relacionados ao tempo de vida útil do catalisador [71]:

- *Estabilidade*: é definido como o tempo entre duas regenerações para um catalisador e alimentação especificados.

- *Capacidade de Regeneração*: É o número de regenerações que o catalisador pode sofrer sem atingir níveis inaceitáveis de atividade.

Todos os aspectos acima são avaliados em diferentes catalisadores e tipos de reatores distintos: batelada, contínuos em condição estacionária e reatores de fluxo empistonado.

Outros fatores impactam a atividade catalítica, dentre eles serão evidenciadas as características morfológicas: geometria do pellet, distribuição de tamanhos de grão, densidade do pellet e do leito (frações vazias do leito). Além disso, deve-se estimar propriedades mecânicas, como resistência ao esmagamento, à abrasão, e ao atrito. Essas propriedades são relativamente fáceis de medir-se através de diferentes métodos laboratoriais estabelecidos pela *ASTM (American Society for Testing and Materials)* [27].

No que tange a cinética, durante a análise da queda dos valores de taxa, foram criadas duas categorias: *cinéticas separáveis* (ou *intrínsecas*) e *não-separáveis* ilustradas pelas Equações 4.10 e 4.11 [9]:

$$\text{Cinética separável: } (-r_A) = a (\text{histórico de dados}) \times (-r_{Ai}) (\text{catalisador fresco}) \quad (4.10)$$

$$\text{Cinética não-separável: } (-r_A) = a (\text{histórico de dados, catalisador fresco}) \quad (4.11)$$

$$(-r_A) = a(t) k(T) f(p_A, p_B, \dots, p_j, \dots, p_N) \quad (4.12)$$

em que $a(t)$ é a atividade catalítica, variável dependente do tempo; $k(T)$ é a taxa específica de reação, variável dependente da temperatura e P_j é a Pressão parcial dos reagentes, produtos, inertes ou contaminantes.

A taxa de desativação do catalisador, r_d , pode ser expressa de forma análoga a taxa de reação conforme a Equação 4.13 [9]:

$$r_d = -\frac{da}{dt} = p[a(t)] k_d(T) g(p_A, p_B, \dots, p_j, \dots, p_N) \quad (4.13)$$

em que k_d é a taxa específica de desativação ou constante de desativação e $g(p_j)$ é a relação de funcionalidade entre as pressões parciais e a taxa de desativação. Para os casos apresentados neste livro, a atividade catalítica será independente das pressões parciais, ou seja, sistemas de *cinética separável* conforme a Equação 4.14:

$$r_d = -\frac{da}{dt} = p[a(t)] k_d(T) \quad (4.14)$$

A função para a atividade assume diversas formas de acordo com tipo de desativação (ou desativações) sofridas pelos sítios ativos do catalisador, a formulação geral pode ser expressa da seguinte forma conforme a Equação 4.15:

$$r_d = -\frac{da}{dt} = k_d(T, t) q_1 a^{q_2} \quad (4.15)$$

Considerando-se que a temperatura será corrigida de forma que a taxa específica de desativação esteja aproximadamente constante ao longo do tempo (assumindo-se que k_d dependa apenas de temperatura conforme a formulação de Arrhenius proposta pela Equação 4.8):

$$k_d(T) = k_d(T_o) \left[\frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (4.16)$$

Ao rearranjar-se a Equação 4.7 e definindo-se os respectivos limites de integração para a atividade (entre 1 (100%) a $a(t)$) dentro do intervalo de tempo de tempo de operação t :

$$\int_{a=1}^{a(t)} \frac{da}{a^{-q}} = -k_d(T) \int_0^t dt \quad \therefore \quad \frac{a^{1-q}}{1-q} \Big|_{a=1}^{a(t)} = -k_d(T)t \quad \therefore \quad \frac{a^{1-q} - 1}{1-q} = -k_d t$$

Rearranjando-se os termos anteriores serão obtidas as equações 4.17 e 4.18, para as duas condições citadas abaixo:

$$a = (1 - (1 - q) k_d t)^{\frac{1}{1-q}} \text{ se } q \neq 1 \tag{4.17}$$

$$a = e^{-k_d t} \text{ se } q = 1 \tag{4.18}$$

A Figura 4.1 apresenta uma série de curvas para diferentes ordens de desativação, q , para uma série de catalisadores que apresentam um nível de desativação de cerca de 30% em sete anos.

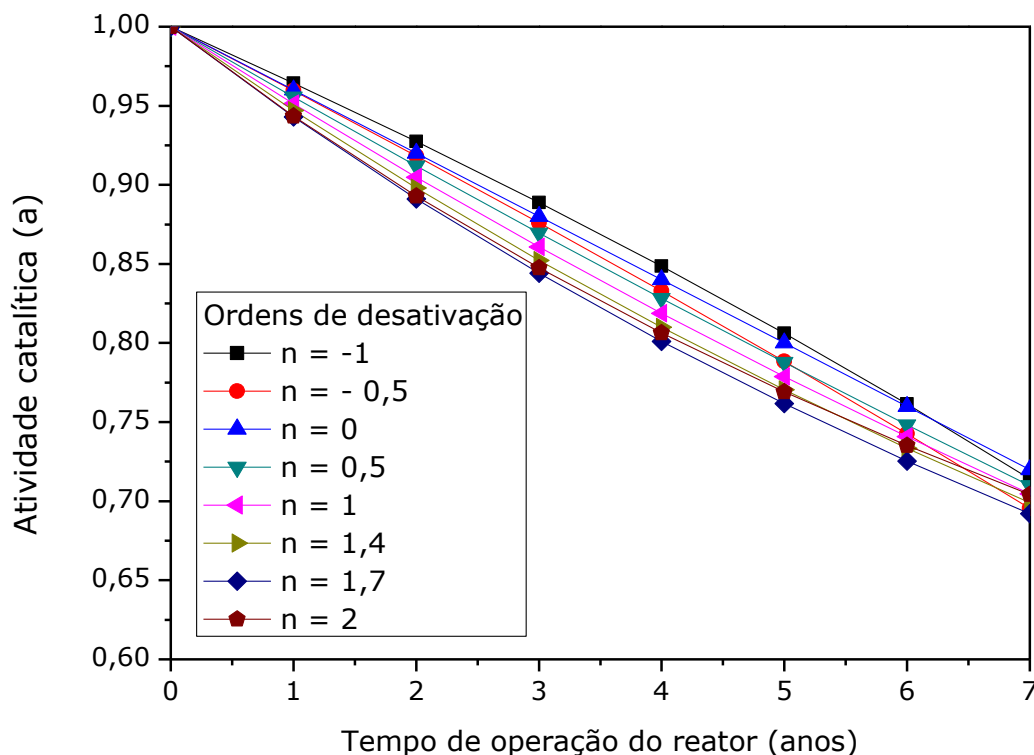


Figura 4.1. Diferentes cinéticas de desativação para graus de ativação próximos em um período de 7 anos.

A seguir será utilizado um exemplo simples para expressar uma regressão de dados para desativação.

Exemplo 4.1. Estimativa da ordem de reação, a partir dos dados de um reator industrial de gaseificação de gás natural liquefeito (LNG).

Na Tabela 4.1 são apresentados os dados de um reator industrial.

Tabela 4.1. Dados de um reator industrial de leito fixo para gaseificação a 450 °C.

$(X_{A(t)})$	0,76	0,732	0,705	0,679	0,653	0,629	0,606	0,583	0,560
t (anos)	0	1	2	3	4	5	6	7	8

Solução

$$(-r_{A(t)}) = \frac{F_{Ao} - F_A}{w} \quad (4.19)$$

É necessária a aplicação de algumas relações:

$$F_A = F_{Ao}(1 - X_A) \quad e \quad F_{Ao} = C_{Ao}Q_o \quad \therefore \quad C_{Ao} = \frac{P_{Ao}}{RT} = \frac{y_{Ao}P}{RT}$$

$$F_A = F_{Ao}(1 - X_A) = C_{Ao}Q_o(1 - X_A) \quad \therefore \quad F_A = \frac{P_{Ao}}{RT}Q_o(1 - X_A) \quad (4.20)$$

$$(-r_{A(t)}) = \frac{\frac{P_{Ao}}{RT}Q_oX_A}{w} = \frac{P_{Ao}Q_oX_A}{RTw} = \frac{y_{Ao}PQ_oX_A}{RTw} \quad (4.21)$$

$$(-r_{Ao}) = \frac{y_{Ao}PQ_oX_{Ao}}{RT_o w} \quad (4.22)$$

Ao dividir-se a Equação 4.21 pela Equação 4.22, e ao aplicar a definição de atividade:

$$a(t) = \frac{(-r_{A(t)})}{(-r_{Ao})} = \frac{\frac{y_{Ao}PQ_oX_A}{RTw}}{\frac{y_{Ao}PQ_oX_{Ao}}{RT_o w}} = \frac{X_A}{T} \frac{T_o}{X_{Ao}} \quad (4.23)$$

Considerando-se a temperatura de alimentação do reator constante, pode ser feita a seguinte aproximação:

$$a(t) = \frac{X_A}{X_{A0}} \quad (4.24)$$

Ao aplicar-se a equação anterior aos dados apresentados na Tabela 4.2 pode ser estimada a atividade catalítica ao longo do tempo de operação do reator:

Tabela 4.2. Dados de um reator industrial de leito fixo para gaseificação a 450 °C.

a (t)	1	0,964	0,928	0,894	0,861	0,828	0,797	0,766	0,737
t (anos)	0	1	2	3	4	5	6	7	8

$$a = (1 - (1 - q) k_d t)^{\frac{1}{1-q}} \quad \text{se } q \neq 1 \quad (4.17)$$

Foi feita então uma regressão sendo obtidos os seguintes resultados:

$$R^2 = 0,9948, \quad q = 0,8 \quad \text{e} \quad k_d = 0,037 \text{ ano}^{-1}$$

Um ponto importante a ser evidenciado é a necessidade de calcular-se a variação na temperatura de alimentação do reator (pode-se variar a vazão em alguns casos, mas não é recomendável por mudar o valor do tempo de contato do catalisador com a fase fluida) para que em um caso de cinética separável, como os supracitados, possa ser utilizada esta abordagem. Mas este cálculo não é provinciano, devido a interdependência entre uma série de fenômenos a serem discutidos em mais detalhes nos próximos capítulos deste livro. A Figura 4.2 apresenta um esboço destas relações [72].

A Figura 4.3 representa esquematicamente a diminuição da atividade catalítica de uma catalisador industrial, que geralmente é compensada por um aumento da temperatura de operação (ou diminuição, em sistemas exotérmicos) como descrito previamente. Obviamente, este procedimento tem uma série de limitações [73]:

- Resistência dos materiais de construção;

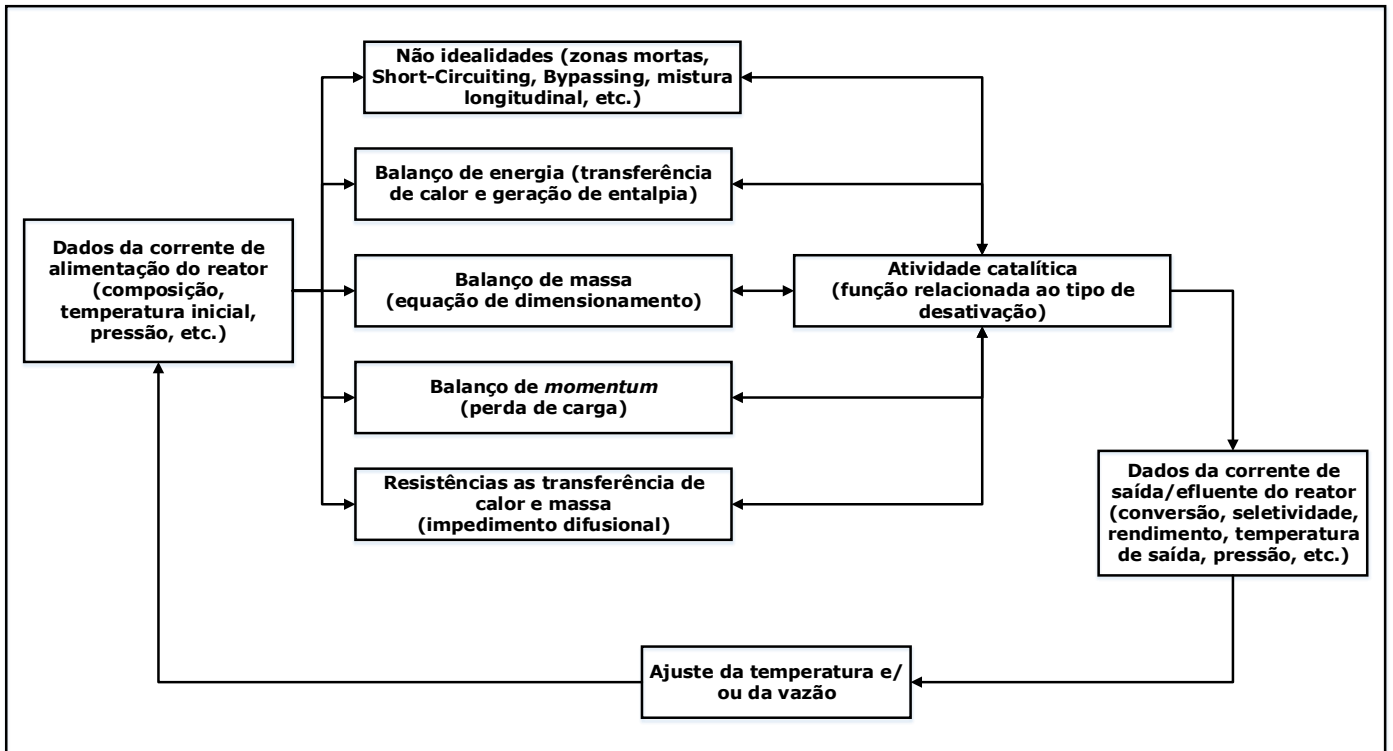


Figura 4.2. Relação entre a fenomenologia e a desativação do catalisador.

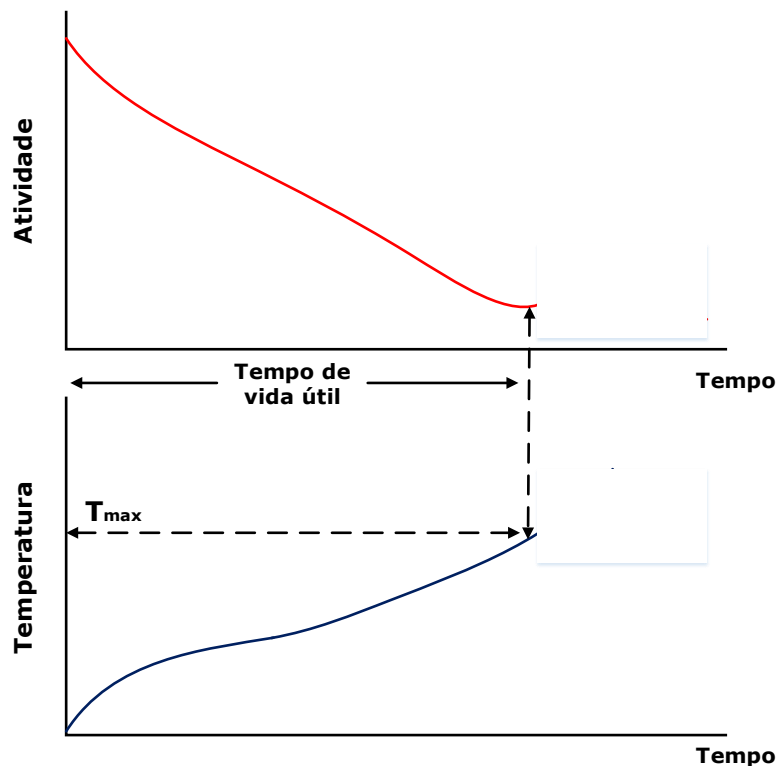


Figura 4.3. Desativação de um catalisador industrial e a sua compensação por aumento gradual da temperatura de processo (processos endotérmicos).

- Estabilidade do catalisador;
- Temperatura máxima das utilidades disponíveis;
- Aparecimento de reações secundárias.

Eventualmente, será necessário *regenerar* o catalisador, se possível, e substituí-lo quando necessário. Todos os catalisadores em um determinado momento atingem um valor de atividade limitante e é dito que foi atingido o seu *tempo de vida útil*. Esta grandeza é definida pela temperatura máxima de operação, conforme se indica na Figura 4.3.

Os reatores catalíticos devem ser projetados tomando-se em consideração o grau de desativação (perda de atividade) esperado para o catalisador, e são incluídas as unidades de regeneração dos catalisadores, quando necessário.

É de suma importância que seja evitado qualquer acidente no funcionamento do reator ou má operação das instalações que conduzam a uma desativação imprevista e frequentemente irreparável. Portanto, o conhecimento detalhado dos mecanismos de desativação é fundamental para prevenir tais ocorrências. As causas, mecanismos de desativação, são brevemente apresentados na Tabela 4.3 [28].

Assim, existem muitas formas pelas quais os catalisadores sofrem desativação; no entanto, estes podem ser agrupados basicamente em cinco mecanismos intrínsecos de decaimento do catalisador: (1) Envenenamento, (2) Deposição de coque e *Fouling*, (3) Degradação térmica, (4) perda de fase catalítica por reações vapor-sólido e/ou sólido-sólido (incluindo a formação de compostos voláteis) e (5) atrito [74].

As modalidades de desativação (1) e (4) são essencialmente de natureza química, enquanto (2) e (5) são fenômenos mecânicos e (3) é um fenômeno predominantemente térmico. Mecanismos (com exceção de reações sólido-sólido) serão tratados com um modesto nível de detalhe nas próximas seções.

Tabela 4.3. Principais mecanismos de desativação de catalisadores.

Mecanismo	Tipo	Breve definição/descrição
Envenenamento	Químico	Forte quimissorção de espécies em sítios ativos que provoca o bloqueio de sítios ativos
<i>Fouling</i> (Deposição de incrustações e deposição de coque)	Mecânico ou químico	Deposição física de espécies (material carbonáceo) oriundos da fase fluido para dentro de sítios e poros
Sinterização	Térmico	Perda de área ativa (ou de área do suporte) induzida por efeitos térmicos
Evaporação/volatilização da fase ativa	Térmico	Perda de material induzida por efeitos térmicos
Reações químicas e transformações de fases (em estado sólido)	Químico	Reações químicas entre espécies do fluido, a fase ativa e outras espécies do catalisador (promotores e suporte) que produzam espécies inativas Reação do gás com as espécies do catalisador para produzir compostos voláteis
Atrito/esmagamento	Mecânico	Perda de material catalítico devido a abrasão. Perda de área interna devido ao esmagamento mecânico do catalisador

Na Tabela 4.4 (próxima página) é apresentada uma lista de reações industriais, os catalisadores, o tempo de vida útil e os mecanismos predominantes de desativação [75].

Uma ressalva importante deve ser feita sobre o tempo de vida útil do catalisador. Por definição, é o intervalo de tempo entre o carregamento do catalisador “fresco” e a sua substituição por uma nova carga. Mas não há na literatura um critério claro para definir “quando” essa substituição deve ser feita. Pode ser feita uma amostragem do leito para verificar as condições do catalisador em laboratório. Não obstante, é feita uma regeneração do catalisador, quando possível, durante a parada da operação.

Conseqüentemente, diversos fatores podem levar a fixação de um prazo de tempo de vida útil para o catalisador. O principal, evidentemente, é a queda de atividade catalítica durante o tempo de operação da planta. Porém, é crucial considerar o cronograma de parada da planta.

Tabela 4.4. Dados de atividade sobre catalisadores comerciais [75].

Catalisador	Reação	Condições de operação	Tempo de vida (anos)	Mecanismos de desativação
Espinélio de óxido de ferro com promotores	$\frac{1}{2}N_{2(g)} + \frac{3}{2}H_{2(g)} \leftrightarrow NH_{3(g)}$	450-470 °C 200-300 atm	10 – 15	Sinterização do metal
Sulfatos de vanádio e potássio suportados em sílica (SiO ₂)	$SO_{2(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \leftrightarrow SO_{3(g)}$	420-600 °C 1 atm	5 – 10	Formação de compostos inativos Desintegração do catalisador
Telas metálicas (<i>gauze</i>) de Pt-Rh	$2NH_{3(g)} + \frac{5}{2}O_{2(g)} \leftrightarrow 2NO_{(g)} + 3H_2O_{(g)}$	250-300 °C ≈ 30 atm	0,1-0,5	Perda de textura de superfície Perda de Pt
Níquel suportado	$CO_{(g)} + 3H_{2(g)} \leftrightarrow CH_{4(g)} + H_2O_{(g)}$	800-900 °C 1-10 atm	5 – 10	Envenenamento por S e As
Cu-Zn suportado em alumina	$CO_{(g)} + 2H_{2(g)} \leftrightarrow CH_3OH_{(g)}$	225-300 °C 50-100 atm	2 – 5	Sinterização Envenenamento por S, Cl e carbonil
Sulfetos de Co-Mo	Dessulfurização de petróleo (óleos)	250-400 °C 20-50 atm	1 – 10	Deposição de coque e metais Obstrução de poros
Níquel em α-Al ₂ O ₃ e CaAl ₂ O ₄	$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} + 3H_{2(g)}$	700-850 °C 20-30 atm	1 – 3	Sinterização Deposição de coque Envenenamento com S
Fe ₃ O ₄ /Cr ₂ O ₃		350-450 °C 20-30 atm	1 – 3	Sinterização lenta e desintegração do pellet
Cu-Zn/Al ₂ O ₃	$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)} + H_{2(g)}$	180-250 °C 10-30 atm	1 – 3	Envenenamento com S e Sinterização do Cu
Fe-molibdato suportado	$CH_3OH_{(g)} \leftrightarrow H_2CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$	280-300 °C ≈ 1 atm	≈ 1	Formação de compostos inativos e desintegração
Pt/promotores/Al ₂ O ₃	Alcanos e naftalenos a aromáticos (reforma de nafta)	480-520 °C 5-20 atm	<0,1 – 1	Sinterização Deposição de coque Envenenamento com S
Zeólitas, SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Craqueamento de óleos pesados em mais leves	500-560 °C ≈1-2 atm	≈ 10 ⁻⁸	Deposição de coque acelerada Deposição de metais e nitrogenados

Por exemplo, se um reator de leito fixo, em uma indústria petroquímica, tem uma queda de atividade catalítica de 13 % no primeiro ano, 19% no segundo, 25% no terceiro e 34% no quarto. E se a planta tem uma parada programada a cada 3 anos. No terceiro ano de operação será feita a regeneração do catalisador, e a cada regeneração pode ser feito um teste em laboratório por amostragem para verificar as condições do mesmo para definir a sua reposição, ou não. Por outro lado, é comum os próprios fabricantes do catalisador estipularem um tempo de vida útil para o seu produto com base em seu histórico de dados [75].

A atividade do catalisador (a) representa a fração de sítios ativos (Z) acessível à reação. Infelizmente, nenhum catalisador é imune ao processo de desativação, ou seja, o número de sítios ativos diminuirá ao longo do tempo de reação. Portanto, é necessário introduzir um termo de ajuste na expressão de taxa da reação que será função do tempo, $a(t)$. Este é definido pela equação 4.1.

$$a(t) = \frac{S_{a(t)}}{S_{a0}} = \frac{(-r_{A(t)})}{(-r_{A0})} \quad (4.25)$$

em que, $(-r_{A(t)})$ é a taxa de reação no instante t de reação (catalisador "envelhecido"); $(-r_{A0})$ Taxa de reação no instante inicial (catalisador "fresco ou virgem"), $S_{a(t)}$ e S_{a0} são as respectivas áreas ativas dos sítios disponíveis para a reação.

Nos próximos itens serão discutidos em mais detalhes as principais formas de desativação de catalisadores.

4.2. Envenenamento (*poisoning*)

Pode ser definido como uma *forte quimissorção de reagentes, produtos ou impurezas* em sítios ativos do catalisador. Isto é, uma espécie age como um veneno conforme a força de sua adsorção em relação às outras espécies que competem pelos mesmos sítios ativos do catalisador. Por exemplo, o oxigênio é um reagente na oxidação parcial de metano a metanol ($\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$), mas é um veneno na síntese de amônia ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$) [72].

Além de bloquear fisicamente os locais de adsorção, os venenos adsorvidos podem induzir mudanças na estrutura eletrônica ou geométrica da superfície, ou causar a formação de compostos. Por exemplo, certos sítios metálicos contaminados por enxofre, podem ser convertidos em sulfetos. O envenenamento consiste na quimissorção de reagentes, produtos ou impurezas, de tal forma que os sítios se tornam inacessíveis para a reação. Desse modo, a espécie atua como um veneno caso sua força de adsorção comparada com outra espécie seja suficiente para impedir a adsorção da molécula de interesse.

Ao contrário da adsorção física, o envenenamento dos sítios pode provocar mudanças eletrônicas ou geométricas na estrutura da superfície. Vejamos um exemplo que ilustra o fenômeno.

A quimissorção do átomo de enxofre (Figura 4.4) provoca a seguinte série de efeitos na fase ativa:

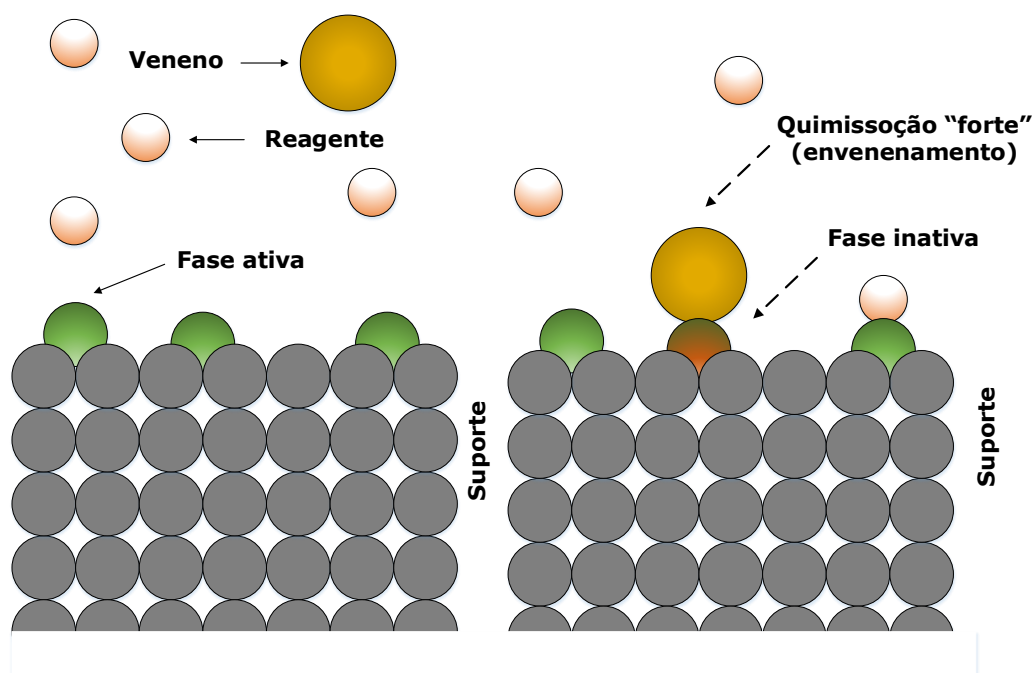


Figura 4.4. Desativação de sítios ativos metálicos por envenenamento com enxofre.

- Bloqueia a adsorção em vários sítios vizinhos ao considerar-se a estrutura tridimensional (impedimento estérico);

- A adsorção modifica eletronicamente a superfície, influenciando os sítios vizinhos;
- Modificar as propriedades catalíticas, afetando principalmente as reações sensíveis à estrutura;
- Bloquear o acesso de um reagente ao outro;
- Dificultar a difusão.

O envenenamento de catalisadores é um dos maiores problemas associados aos reatores catalíticos, porque é rotineira a presença de impurezas nas alimentações cuja a remoção é técnica e/ou economicamente. Levando a ocorrência de adsorções irreversíveis em sítios ativos em competição com as espécies reagentes, podendo ocasionar diminuição gradual e inexorável da atividade catalítica até o comprometimento total de todo o leito catalítico.

Além disso, os processos também podem sofrer modificações de selectividade, sendo as várias reações afetadas de modo diferente pela adsorção do veneno no catalisador. Isto é especialmente frequente nos catalisadores multifuncionais onde a adsorção dessas impurezas não é energeticamente igual nos vários tipos de sítios ativos, cada um associado a uma determinada reação.

As alterações de seletividade referidas podem ter efeitos globalmente benéficos, ainda que à custa de uma menor atividade do catalisador. Por exemplo, no caso dos catalisadores de Pt/Al₂O_{3(s)} e Pt-Re/Al₂O_{3(s)} usados em reforma catalítica, verifica-se que a preadsorção de pequenas quantidades de enxofre afeta desigualmente as várias reações do processo (desidrogenação, isomerização, ciclização, hidrocracking) [71]. Efetivamente, há uma diminuição mais significativa de atividade para reações de desidrogenação e de hidrocracking reduzindo-se a formação de coque e produzindo-se mais aromáticos.

Outras investigações mostram que o envenenamento pelo enxofre de catalisadores de níquel inibe as reações de craqueamento dos hidrocarbonetos. Por exemplo, enquanto que no níquel o metanol é convertido em H₂ e CO (gás de síntese), em presença de níquel sulfurado produz-se principalmente formaldeído.

Além disso, o envenenamento pode ser seletivo, quando o envenenamento ocorre primeiro nos sítios mais ativos. Anti-seletivo, quando a adsorção ocorre inicialmente nos sítios menos ativos, e não seletivo quando a perda de atividade é simplesmente proporcional à quantidade de veneno.

Na Tabela 4.5 classificam-se genericamente os venenos mais usuais de acordo com o tipo de catalisador (fase ativa) que afetam.

Tabela 4.5. Tipos de catalisadores sólidos e seus respectivos venenos.

Catalisadores	Venenos
Metais	Compostos do elementos dos grupos 5B e 6B Íons com 5 ou mais elétrons em orbitais <i>d</i> Moléculas com ligações múltiplas
Óxidos semicondutores	Estabilizadores de valência Muitos dos venenos dos catalisadores metálicos
Ácidos	Bases

Na Tabela 4.6 os venenos são classificados de acordo com a sua estrutura química. Por último na Tabela 4.7 é apresentada uma lista de catalisadores, suas respectivas reações de importância industrial e seus venenos

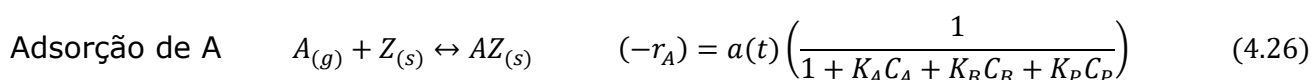
Tabela 4.6. Venenos comuns classificados conforme sua estrutura química.

Tipo químico	Exemplos	Tipo de interação com os metais
Grupos 5A e 6 ^a	N, P, As, Sb, O, S, Se, Te	Orbitais <i>s</i> e <i>p</i> : estruturas blindadas e menos tóxicas
Grupo 7 ^a	F, Cl, Br, I	Orbitais <i>s</i> e <i>p</i> : formação de haletos voláteis
Metais pesados tóxicos e íons	As, Pb, Hg, Bi, Sn, Zn, Cd, Cu, Fe	Orbitais <i>d</i> ocupados: pode formar ligas
Moléculas com ligações múltiplas que adsorvem	CO, NO, HCN, benzeno, acetileno e outros carbonetos insaturados	Quimissorção através de ligações múltiplas e retroligações <i>Pi</i> (<i>Pi Backbonding</i>)

Pode-se expressar a sinterização por meio de um mecanismo no qual ocorre uma quimissorção irreversível de um veneno (P) adotando-se como exemplo uma reação monomolecular simples ($A \leftrightarrow B$) do tipo *Langmuir-Hinshelwood* conforme as equações 4.26 a 4.28.

Tabela 4.7. Miscelânea de catalisadores comerciais e seus respectivos venenos.

Catalisador	Reação	Venenos
Aluminossilicatos, zeólitas	Craqueamento	Bases orgânicas, hidrocarbonetos, metais pesados
níquel, platina e paládio	Hidrogenação, dehidrogenação	Compostos de S, P, As, Zn, Hg, haletos, Pb, NH ₃ , C ₂ H ₂
Níquel	Reforma a vapor de metano, nafta	H ₂ S, As
Ferro e Rutênio	Síntese de amônia	O ₂ , H ₂ O, CO, S, C ₂ H ₂ , H ₂ O
Cobalto e ferro	Síntese de <i>Fischer-tropsch</i>	H ₂ S, COS, As, NH ₃ , Carbonilas de metal
Metais nobres em zeólitas	Hidrocraqueamento	NH ₃ , S, Se, Te, P
Prata	Oxidação do etileno ao óxido de etileno	C ₂ H ₂
Óxido de vanádio	Redução catalítica seletiva	As, Fe, K, Na de cinzas em suspensão
Platina e paládio	Oxidação de CO e hidrocarbonetos	Pb, P, Zn, SO ₂ , Fe
Sulfetos de cobalto e molibdênio	Hidrotratamento de resíduos	Asfaltenos, compostos de N, Ni, V



em que m e q são constantes empíricas. Os termos de atividade são estimados pelas equações 4.17 e 4.18:

$$a = [1 - (1 - q)k_d t]^{1/(1-q)} \quad q \neq 1 \quad (4.17)$$

$$a = \exp(-k_d t) \quad q = 1 \quad (4.18)$$

4.3. Transformações no estado sólido

Os catalisadores podem sofrer modificações em sua estrutura devido a participação dos seus constituintes em reações químicas ou à sua sinterização, processos em que, muitos casos, ocorrem simultaneamente ou intensificam-se sinergicamente.

Na sinterização são incluídos todos os processos dependentes da temperatura que conduzam ao crescimento dos cristais (cristalitos) dos catalisadores e, portanto, à diminuição de sua área ativa (Tabela 4.8).

Tabela 4.8. Tipos de desativação envolvendo transformações no estado sólido [76].

Classificação quanto a composição do catalisador	Fenômenos envolvidos
Sem modificação da composição global	Transição de fase; Segregação de fases; Reação entre fases sólidas.
Com variação da composição global	Reação com a fase gasosa; Perda de componente do catalisador; Formação de compostos com impurezas depositadas.
Processos complexos	Ocorrência simultânea dos efeitos anteriores e/ou sinterização.

Por exemplo, nos catalisadores metálicos suportados, o metal está disperso no suporte sob a forma de cristais de muito pequenas dimensões, de modo a garantir uma área específica elevada. Esta situação é termodinamicamente instável, uma vez a aglomeração dos cristais resulta em uma diminuição da energia livre de superfície. Contudo, o processo é normalmente lento, porque é controlado pela difusão do metal [76].

Diferentes mecanismos afetam a sinterização dos metais suportados [76]:

- Migração de átomos dos cristais menores para os maiores;
- Migração de cristais inteiros e coalescência;
- Transporte através da fase gasosa, por sublimação-condensação;
- Difusão através do suporte.

Em condições normais de operação os dois últimos mecanismos não são importantes. Por outro lado, como a mobilidade dos cristais diminui drasticamente quando o seu tamanho aumenta, pode prever-se que a migração atômica seja o mecanismo predominante na sinterização de cristais grandes, enquanto que a migração de cristais inteiros poderá ser mais importante com cristais pequenos.

Em quaisquer dos casos, a desativação pode ser descrita pela Equação 4.29 [1]:

$$\frac{dD}{dt} = k_d D^n \quad (4.29)$$

em que D é a dispersão metálica definido pela Equação 4.30:

$$D = \xi \frac{MN}{100\vartheta} \quad (4.30)$$

E as variáveis envolvidas são ξ que é um fator estequiométrico relacionado ao número de moléculas adsorvidas (em uma adsorção molecular será 1, dissociação 2 e associação 0,5) e outros fenômenos como o derramamento (*spillover*) [28]. Por exemplo, adsorção de hidrogênio sobre platina é dissociativa, mas ocorre *spillover* o que faz com que o valor de ξ possa até ser superior a quatro dependendo do suporte utilizado. Já M, é o peso molecular da fase ativa (g/mol), N é a quantidade de matéria para completar-se uma monocamada, obtida experimentalmente a partir da isoterma de Langmuir (em testes estáticos) ou diretamente por testes dinâmicos, em mol/g. ϑ é a porcentagem mássica de fase ativa no seu sólido. Esse valor deve ser medido por uma análise de composição (por exemplo, fluorescência de raios-X). Não deve-se usar a porcentagem teórica, já que há perda de material durante a preparação do catalisador [21].

Como exemplo de *transições de fase*, pode referir-se o caso da alumina, que é um suporte amplamente utilizado na indústria.

A forma estável da alumina, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3(s)}$, apresenta reduzida porosidade e área específica. Como usualmente em suportes de catalisadores, são pertinentes elevadas porosidade e área específica, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que é metastável até temperaturas da ordem dos 850 °C. Contudo, a transformação $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_{3(s)}$ pode ser catalisada por diversas impurezas ou pelas próprias fases metálicas suportadas, originando alterações texturais com possíveis consequências catastróficas para o catalisador [69].

Um exemplo de *segregação de fases* ocorre com catalisadores de Cr_2O_3 - Al_2O_3 , que constituem uma solução sólida homogênea e que, em certas condições, podem originar a formação de uma fase superficial de natureza diferente.

Nas reações em fase sólida, podemos distinguir dois casos:

- Reações entre componentes interdispersos;
- Reações entre uma fase suportada (fase ativa ou promotor) e o suporte.

As consequências podem ser variadas, desde a obstrução de sítios das espécies ativas até a alteração de propriedades superficiais do suporte (por exemplo, acidez, que é uma propriedade muito importante em catalisadores bifuncionais, como zeólitas) à alteração da resistência mecânica do catalisad, ou a sinterização do suporte e até a ocorrência de transições de fase .

As reações do catalisador sólido com as fases fluidas podem incluir oxidação, redução, carburação e sulfuração.

Os processos que envolvem perda de componentes do catalisador são relativamente frequentes em catalisadores de oxidação seletiva. Um exemplo bem estudado é o catalisador de molibdato de ferro ($\text{FeMoO}_4(\text{s})$) usado na oxidação do metanol a formaldeído. A reação é fortemente exotérmica e são desenvolvidos pontos quentes (*hot spots*) nos reatores de leito fixo, originando a volatilização do óxido de molibdênio ($\text{MoO}_3(\text{s})$) [77].

A reação de componentes do catalisador com substâncias estranhas depositadas não é tão bem abordada pela literatura como os casos anteriores. Um exemplo é o chumbo, presente na corrente efluente da queima de combustível em pequenas concentrações, depositado em catalisadores de platina, presentes no monólito do escapamento para a conversão catalítica dos gases de escape de automóveis.

Outra forma de desativação a ser considerada neste grupo é a desagregação dos grãos (*pellets*) do catalisador, especialmente crítica em reatores de leito fixo de grandes dimensões. Sobretudo os que se encontram no fundo dos reatores, podem estar sujeitos a pressões muito elevadas em consequência do próprio peso

do leito catalítico, exigindo-se, portanto, que ele tenha uma boa resistência mecânica [65].

A quebra das partículas pode originar má distribuição do fluido no leito (formação de canais preferenciais de escoamento) e, conseqüentemente, o tempo de contato dos reagentes com o catalisador é prejudicado.

O enfraquecimento da resistência dos grãos não resulta apenas de defeitos de fabricação ou acidentes durante a operação, mas pode haver outras origens como transformações químicas sofridas pelos materiais constituintes do catalisador ou sua sinterização

Em leitos fluidizados é especialmente importante a resistência das partículas ao atrito, uma vez que estão em movimento e há colisões entre elas, podendo ocorrer eventual diminuição de tamanho provocando seu arraste para fora do leito catalítico.

4.3.1. Degradação térmica e reações em fase sólida

A degradação do catalisador resulta da perda de atividade catalítica em função do crescimento das partículas, perda de área do suporte devido ao colapso do mesmo e da transformação de espécies com atividade catalítica em outras inertes. O processo de sinterização ocorre normalmente a altas temperaturas e a presença de vapor d'água acelera o processo. Existem três mecanismos principais de crescimento de partícula [69]:

- a) *migração do cristalito*: envolve a migração do cristalito inteiro sobre o suporte, seguido da colisão e coalescência;
- b) *migração atômica*: envolve o desprendimento de átomos metálicos do cristalito, migração destes sobre o suporte e captura por cristalitos maiores;
- c) *transporte a vapor, em condição de temperatura elevada*: O processo de sinterização é normalmente lento e irreversível ou reversível em condições severas.

Alguns fatores afetam a sinterização de maneira significativa na Tabela 4.9 são apontados os fatores que mais influenciam a sinterização de catalisadores metálicos.

Promotores e impurezas afetam a sinterização e redistribuição de espécies tanto pelo aumento, ou redução, da mobilidade atômica sobre a superfície. De modo similar, defeitos superficiais ou poros impedem a migração de partículas superficiais, especialmente quando o diâmetro do poro está próximo do diâmetro da partícula.

Tabela 4.9. Efeitos de fatores chave sobre a sinterização [78].

Variáveis	Efeito
Temperatura	As taxas de sinterização são exponencialmente dependentes de T. A energia de ativação de desativação (E_d) varia entre 30 a 150 kJ/mol. E_d diminui com o aumento do teor (carga) de metal no catalisador e aumenta em atmosferas onde estão presentes NO, O ₂ , H ₂ e N ₂ .
Atmosfera	Taxas de sinterização de metais nobres são muito maiores em atmosfera com O ₂ do que H ₂ . De maneira análoga para metais nobres e não-nobres, as taxas são menores em ambientes com N ₂ do que H ₂ . Platina atinge menores taxas de sinterização em atmosferas contendo as espécies na respectiva ordem: NO, O ₂ , H ₂ , N ₂ .
Metal (fase ativa)	Atmosferas com H ₂ , ordem de estabilidade térmica: Ru > Ir = Rh > Pt; Atmosferas com O ₂ , a estabilidade térmica é função de: (1) volatilidade dos óxidos metálicos e (2) Força da interação entre o metal e o suporte.
Suporte	Interações metal-suporte são fracas (força de ligação entre 5 e 15 kJ/mol); com poucas exceções, a estabilidade térmica diminui com o suporte na seguinte ordem: Al ₂ O ₃ > SiO ₂ > Carvão.
Promotores	Alguns aditivos diminuem a mobilidade dos átomos dos metais (aumentam a estabilidade térmica), estes são: CaO, BaO, CeO ₂ e GeO ₂ . Outros aumentam a mobilidade dos átomos: Óxidos de Pb, Bi, Cl, F ou S. Agentes de aprisionamento (<i>trapping agents</i>), diminuem a taxa de sinterização: Óxidos de Ba, Ca e Sr.
Diâmetro do poro	Taxas de sinterização são menores em suportes porosos do que em suportes não-porosos; Quanto menor o cristalito do metal, mais sensível a estrutura é a sinterização.

A sinterização pode afetar a atividade catalítica quando a reação química é afetada pela diminuição do tamanho de cristais (sensível a estrutura). Entretanto,

quando a reação não é sensível à estrutura, a atividade específica (baseada na área) pode não ser afetada.

Existem outros fatores que podem levar a sinterização. Vejamos quais:

- 1 – Reação de espécies na fase vapor produzindo fases inativas;
- 2 – Reações em fase sólida, resultando em compostos inativos;
- 3 – Transformação em estado sólido de algum componente durante a reação;

Como exemplo de reações de gases com sólidos que produzem fases inativas podemos citar os exemplos listados na Tabela 4.10:

Tabela 4.10. Exemplos de algumas reações de gases/vapores com sólidos catalíticos e a produção de fase inativas [79].

Reação	Composição gás/vapor	Catalisador	Reação de desativação
Catálise de três vias (Oxidação de NO, CO e HCs)	N ₂ , O ₂ , HCs, CO, NO	Pt-Rh/Al ₂ O ₃	$2Rh_2O_3 + \gamma - Al_2O_3 \rightarrow RhAl_2O_4 + 1/2O_2$
Síntese de amônia e regeneração	H ₂ , N ₂ Traços de O ₂ e H ₂ O	Fe/K/Al ₂ O ₃	$Fe \rightarrow FeO$ a 50 ppm O ₂ $Fe \rightarrow FeO$ a H ₂ O/H ₂ > 0,16
Craqueamento catalítico	HCs, H ₂ , H ₂ O	LaY-Zeólita	H ₂ O induz a migração do Al da estrutura da zeólita, causando sua destruição
Oxidação de CO, gás de exaustão de turbina a gás	N ₂ , O ₂ , 400 ppm CO 100-400 ppm SO ₂	Pt/Al ₂ O ₃	$2SO_3 + \gamma - Al_2O_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3$ Que bloqueia os poros do catalisador
Fischer-Tropsch	CO, H ₂ , H ₂ O, CO ₂ , HCs	Fe/K/Cu/SiO ₂	$Fe_5C_2 \rightarrow Fe_3O_4$ devido a oxidação a altas conversões de CO por H ₂ O e CO ₂
Fischer-Tropsch	CO, H ₂ , H ₂ O, HCs	Co/SiO ₂	$Co + SiO_2 \rightarrow CoOSiO_2$ e colapso de SiO ₂ pelo produto H ₂ O
Reforma à vapor e regeneração com H ₂ O.	CH ₄ , H ₂ O, CO, H ₂ , CO ₂	Ni/Al ₂ O ₃	$Ni + 1/2 O_2 \rightarrow NiO$ $NiO + Al_2O_3 \rightarrow NiAl_2O_4$

4.3.2. Sinterização

É a aglomeração espontânea de pequenas partículas para a formação de partículas maiores, o que implica em perda de área ativa. Por exemplo, para um catalisador suportado, a sinterização pode ocorrer tanto nas partículas da fase

ativa dispersa sobre o suporte, quanto no próprio suporte, o que no segundo pode levar a oclusão (obstrução) dos poros. Ao diminuir-se a área ativa do catalisador, diminui-se a taxa de reação (Figura 4.5).

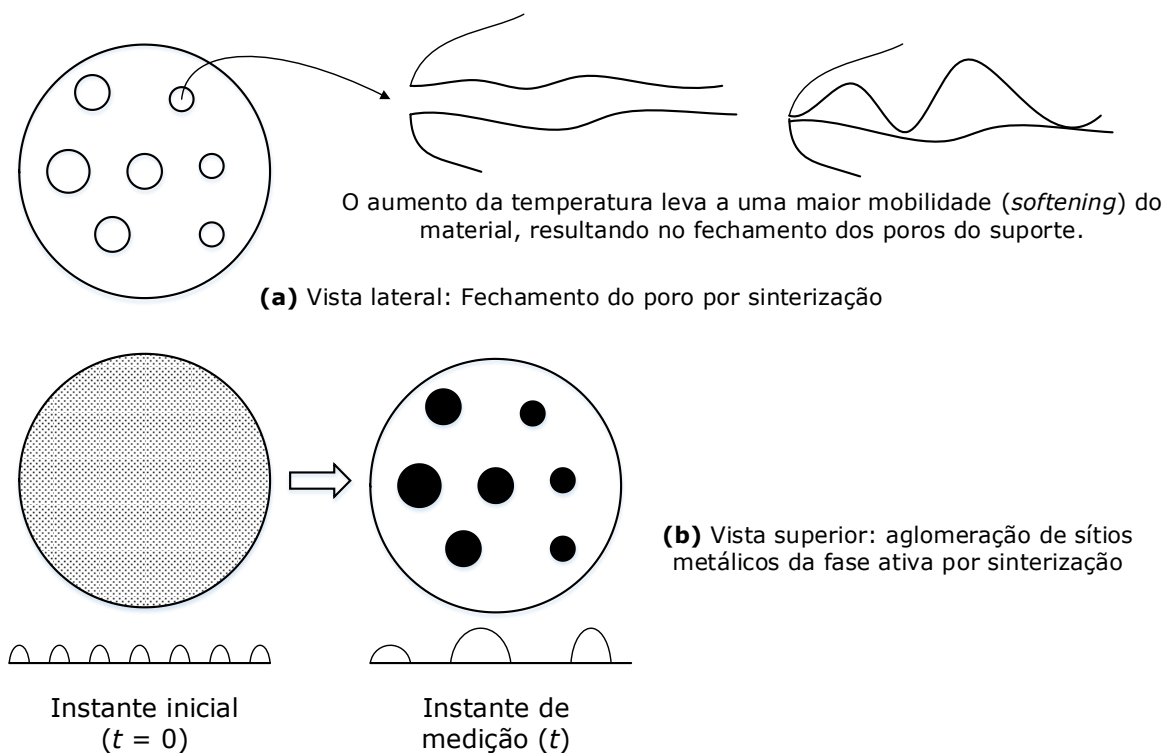


Figura 4.5. Desativação por sinterização.

Para evitar a sinterização, é necessário operar-se em uma faixa de temperaturas entre $0,3T_f < T < 0,4T_f$ onde T_f é a temperatura de fusão da fase ativa. Por exemplo, para o catalisador $Pt_{(s)}/Al_2O_{3(s)}$, T_f é a temperatura de fusão da platina [9].

A sinterização é conhecida coloquialmente como envelhecimento, e o catalisador no instante inicial muitas vezes é chamado de catalisador “fresco ou virgem”.

O modelo utilizado para este tipo de desativação é polinomial, usualmente quadrático, e o expoente empírico (n) dependerá do tipo de catalisador utilizado.

$$r_d = -\frac{da}{dt} = k_d a^2 \quad (4.31)$$

Integrando-se, a partir da condição inicial de que em $t = 0$, $a = 1$. Obtendo-se:

$$a(t) = \frac{1}{1 + k_d t} \quad (4.32)$$

Ao combinar-se a equação 213 com a equação 209, obtem-se:

$$S_a(t) = \frac{S_{a0}}{1 + k_d t} \quad (4.33)$$

em que $S_a(t)$ é a área ativa do catalisador no instante "t" de reação e S_{a0} é a área ativa do catalisador no instante inicial. A constante de desativação por sinterização segue a equação de *Arrhenius*:

$$k_d(T) = k_d(T_0) \exp \left[-\frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (4.34)$$

Portanto a taxa de desativação aumenta exponencialmente com a temperatura, e portanto a área ativa do catalisador diminui exponencialmente com a temperatura ($\uparrow T \therefore \uparrow k_d \therefore \downarrow S_a$).

Experimentalmente, são obtidos valores de n entre 2 e 16, e energias de ativação entre 60 e 375 kJ/mol.

A temperatura é a variável mais importante no controle da sinterização, e aceita-se que esta começa a ter lugar entre as temperaturas de *Hüttig* ($T_H \approx 1/3 T_F$) e de *Tammann* ($T_T \approx 1/2 T_F$), em que T_F (K) é a temperatura de fusão da fase ativa. Então, uma boa medida da estabilidade de um suporte ou de uma fase ativa é o seu ponto de fusão. Outro fator que influencia este tipo de desativação é a natureza da atmosfera em contato com o catalisador, sendo particularmente nociva a presença de substâncias polares (por exemplo, H_2O , H_2S , HCl , NH_3 , entre outras) [79].

4.5. Fouling, scalling e deposição de carbono (coke deposition)

Fouling é a deposição de incrustações de compostos orgânicas (o caso mais conhecido é a parafinação na indústria petrolífera) devido à presença de um

gradiente de temperatura entre o seio do fluido e uma superfície com maior temperatura. Por mecanismos distintos, pode ocorrer também deposição de incrustações minerais conhecida como *scaling*, um processo mais severo e rápido do que o primeiro [80].

Ambos os fenômenos são causados por reações químicas indesejadas relacionadas a processos de aquecimento e resfriamento, nos quais as incrustações ocorrem especialmente nas paredes do reator. Uma expressão empírica muito utilizada para deposição de incrustações em sistemas com petróleo foi proposta por *Ebert e Panchal* [81].

$$\frac{dR_f}{dt} = \alpha Re^\beta \exp\left(-\frac{E_f}{RT_W}\right) - \gamma \sigma_W \approx \left[\alpha' \exp\left(-\frac{E_f}{RT_W}\right) - \gamma'\right] Re^{0,8} \quad (4.35)$$

em que a taxa de deposição de incrustações (dR_f/dt) é uma função da energia de ativação de incrustação (E_f), da tensão de cisalhamento (σ_W), da temperatura de parede (T_W) e do adimensional de Reynolds (Re)

$$Re = \frac{Du\rho}{\mu} \quad (4.36)$$

em que D é o diâmetro hidráulico do sistema, u é a velocidade de escoamento do fluido, ρ é a densidade e μ a viscosidade da mistura reacional.

Consequentemente, o regime de escoamento é um fato que influencia fortemente a deposição de incrustações nesses sistemas. A deposição de carbono, é um processo distinto, ela ocorre devido a reações paralelas inoportunas, como por exemplo, a reação de desproporcionamento do monóxido de carbono expressa pelas equações 4.37 e 4.38 [77]:



em que Z é um sítio ativo que estava disponível e $CZ_{(s)}$ é um sítio que sofreu um bloqueio pela deposição de coque, resultando na perda de atividade devido ao bloqueio dos sítios ou poros.

Em um estágio avançado, pode levar a desintegração das partículas e preenchimento dos vazios no reator, como ocorre nos processos de deposição de carbono e coque. Vale ressaltar que muitas vezes coque e carbono são considerados diferentes, sendo que carbono grafítico é tido como produto do desproporcionamento do CO enquanto o coque é resultado da decomposição ou condensação de hidrocarbonetos na superfície do catalisador.

Em relação à sensibilidade das reações, os catalisadores em geral podem ser ou não sensíveis ao coque. Além disso, o mecanismo da formação deste depende do tipo de catalisador, seja metálico, óxido ou outro tipo de sólido. Em catalisadores metálicos a formação de coque pode acontecer por três meios principais [70]:

- Quimissorção gerando uma monocamada;
- Adsorção física em multicamadas, bloqueando o acesso do metal, até o total encapsulamento da partícula (Figura 4.6);
- Bloqueio das entradas dos poros, conforme ilustrado pela Figura 4.7

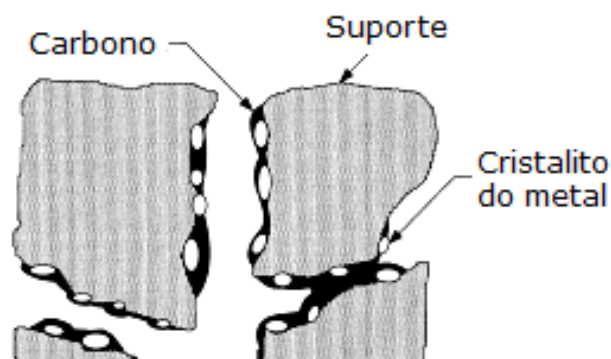


Figura 4.6. Ilustração da deposição de coque em cristais do catalisador [70].

A quantidade de coque formado na superfície depois de um tempo t obedece à relação empírica descrita pela equação 4.39 [9]:

$$C_c = At^n \quad (4.39)$$

em que C_c é a concentração de carbono na superfície, A e n são parâmetros empíricos.

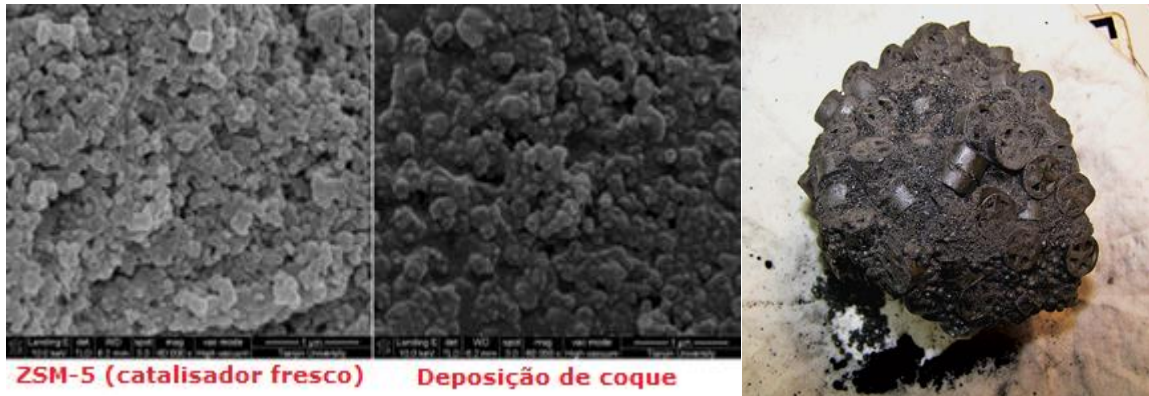


Figura 4.7. Comparação de uma superfície de uma catalisador fresco com um catalisador envelhecido. À direita, fração de um leito em que ocorreu deposição intensa de coque (entupimento) [79].

A atividade do catalisador como função da concentração de carbono é expressa por uma série de modelos, os três mais usuais são apresentados na Tabela 4.11 [9].

Tabela 4.11 Modelos de deposição de coque.

<i>Voorhies</i>	Decaimento exponencial	<i>Pacheco e Petersen</i>
$a(t) = \frac{1}{1 + C_c^P}$	$a(t) = e^{-\alpha_1 C_c}$	$a(t) = \frac{1}{1 + \alpha_2 C_c}$

em que $C_c = At^n$, e P , α_1 e α_2 são parâmetros de deposição de coque.

As principais medidas para evitar a deposição de coque em reações envolvendo hidrocarbonetos são [9]:

- Conduzir o processo a elevadas pressões 2000 a 3000 kPa (20-30 bar) e com correntes ricas em hidrogênio;
- Adotar medidas para minimização da formação de monóxido de carbono em reações de reforma catalítica (usar promotores, por exemplo);
- Os catalisadores podem ser regenerados utilizando-se oxigênio para a queima do carbono, ou vapor para sua gaseificação.

4.6. Falhas mecânicas em catalisadores (sistemas com leito fixo)

A resistência mecânica do catalisador é um dos parâmetros-chave para o desempenho confiável e eficiente de um reator. Na indústria, esse é um dos principais problemas enfrentados por fabricantes de catalisadores comerciais, especialmente em sistemas em que é necessária uma alta velocidade espacial para a reação.

Métodos para os testes de resistência mecânica e hidráulica foram propostos por organizações internacionais de normatização. Os principais são as normas da *American Society for Testing and Materials*, órgão estadunidense de normalização (*ASTM Committee D-32, 2000d*) e da *National Standard of China*, 1983, Chinês [82].

Catalisadores de óxidos mistos e metálicos suportados em óxidos são típicos materiais frágeis, e suas falhas mecânicas são fraturas frágeis decorrentes de um súbito crescimento de uma falha crítica sob tensão de tração que pode induzir ao colapso de parte do leito e formação de canais preferenciais de escoamento.

Variações de tamanho, de forma e orientação de falhas, i. e., poros, defeitos, deslocamentos e descontinuidades, resultam em um grande faixa de dados para serem varridos considerando-se apenas a resistência a tensão do *pellet*. A resistência mecânica dos catalisadores sólidos pode ser modelada pela distribuição de *Weibull*. Cujas função de densidade de probabilidade $p(F)$ é definida pela equação 4.21 [28,82].

$$p(F) = \frac{m}{F_0} \left(\frac{F}{F_0}\right)^{m-1} \exp\left[-\left(\frac{F}{F_0}\right)^m\right] \quad (4.40)$$

em que F é a tensão de resistência do pellet (N.m) e as constantes do modelo m e F_0 são chamados parâmetros da distribuição de Weibull. A fórmula integral da equação 4.21 fornece a função de distribuição acumulada, $P(F)$,

$$P(F) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{F}{F_0}\right)^m\right] \quad (4.41)$$

E a partir destas distribuições, e das metodologias normatizadas pela *ASTM*, é possível calcular a tensão média de resistência do *pellet* (\bar{F}).

Um cálculo interessante é a estimativa da velocidade limite (u_{lim}) para que não ocorra erosão do catalisador. Considera-se que a tensão imposta sobre os pellets resulta da força de arrasto (F_D) e do peso da coluna de catalisador acima do *pellet* (F_W). A velocidade limite é calculada através da equação 4.24.

$$\bar{F} = \frac{F_D + F_W}{D} \quad \text{ou} \quad \bar{F} = \frac{(1/2 \rho u^2 C_D + \rho_{cat} g H) A}{D} \quad \text{logo}$$

$$u_{lim} = \sqrt{2 \frac{\bar{F} \frac{D}{A} - \rho_{cat} g H}{\rho C_D}} \approx \sqrt{2 \frac{\bar{F} D}{A \rho C_D}} \quad (4.42)$$

Devido a falhas mecânicas de catalisadores pode ocorrer o esmagamento dos *pellets*, erosão por atrito, redução de tamanho e quebra dos grânulos ou pellets produzindo finos. Em leitos fluidizados ou leitos de lama, poderá haver arraste de partículas devido à alta velocidade do fluido.

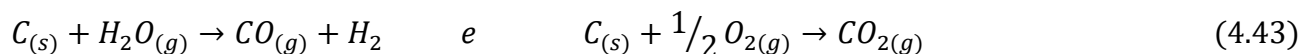
4.7. Recuperação (regeneração) de catalisadores

Apesar dos grandes esforços para ampliar-se ao máximo o tempo de vida útil dos catalisadores, a perda de atividade catalítica na maioria dos processos é inevitável. Quando a atividade atinge um nível crítico, uma escolha deve ser feita dentre quatro alternativas [79]:

- *Regeneração*: Restaurar a atividade do catalisador a níveis satisfatórios;
- *Reutilização*: Destiná-lo a outra aplicação;
- *Reciclagem*: reaproveitamento de elementos com alto valor agregado;
- *Descarte*: Destina-se o catalisador ao devido tratamento ou destino.

As duas primeiras alternativas (regeneração e reutilização) são quase sempre as preferidas. O descarte de catalisadores é geralmente o último recurso, tendo-se em vista considerações sobre o manejo ambiental [83].

A capacidade de regenerar-se um catalisador depende da reversibilidade do processo de desativação. Por exemplo, a formação de carbono e coque é reversível com relativa facilidade através da gaseificação em hidrogênio com água, ou em dióxido de carbono com oxigênio (equação 4.30) [21].



A sinterização, por outro lado, é geralmente irreversível, embora a redispersão do metal seja possível sob certas condições em sistemas de metais nobres selecionados.

Alguns venenos ou incrustantes podem ser seletivamente removidos por lavagem química, tratamentos mecânicos, tratamentos térmicos ou oxidação. Outros não podem ser removidos sem a completa desativação ou destruição do catalisador.

A decisão de regenerar/reciclar ou descartar todo o catalisador depende em grande parte de sua taxa de desativação.

Se a desativação é muito rápida, como na deposição de coque em catalisadores de craqueamento, a regeneração cíclica "*in situ*" contínua torna-se uma necessidade econômica. Metais preciosos são quase sempre recuperáveis onde a regeneração não é possível [79].

A eliminação de catalisadores contendo metais pesados não-nobres (por exemplo, Cr, Pb ou Sn) é ambientalmente problemática e deve ser um último recurso. Se o descarte for realmente necessário, deve ser feito com muito cuidado, provavelmente com grande custo. De fato, devido à escassez de aterros sanitários e a crescente severidade da legislação ambiental em países como o Brasil, Estados Unidos e Europa. Por exemplo, o descarte de catalisadores de hidrorrefino gastos, a partir de fevereiro de 1999 no EUA, estes catalisadores foram classificados como rejeito industrial perigoso pela EPA (*Environmental Protection Agency*) reduzindo, assim, as possibilidades de sua destinação. Logo, A regeneração, além dos aspectos ambientais, permite ganhos econômicos com a reutilização destes catalisadores [83,84].

Uma unidade de regeneração de catalisadores, com escala considerável, beneficia as refinarias de petróleo, por exemplo, proporcionando a regeneração "ex situ" de catalisadores e recuperação/reciclagem de metais, por exemplo, de cobalto, molibdênio, níquel e vanádio a partir de catalisadores de hidroprocessamento [85].

A regeneração de inventários de catalisadores gastos se inicia com o surgimento da necessidade de troca de inventário de catalisador em alguma unidade da refinaria. As seguintes etapas se seguem: Definição da possibilidade da unidade em receber um catalisador regenerado e avaliação da regenerabilidade do inventário do catalisador envelhecido existente na refinaria.

O estudo de regeneração é feito através da análise de contaminantes no catalisador envelhecido, caracterização da fase ativa e de suas propriedades texturais. Embora os resultados da análise deste catalisador já forneçam, uma indicação da sua regenerabilidade, geralmente é feita uma simulação do procedimento de regeneração em unidade de bancada com posterior avaliação da recuperação de atividade do catalisador regenerado [85].

Ao constatar-se que a regeneração é viável, o serviço de regeneração industrial é contratado. Este serviço engloba as seguintes etapas: definição das condições de regeneração através de testes em escala de bancada. Estes testes consideram uma análise do perfil de queima do coque no catalisador e uma avaliação da influência das condições de queima (temperatura e teor de oxigênio) sobre as propriedades físico-químicas do catalisador após a regeneração; remoção da fase líquida impregnada no catalisador; a regeneração industrial propriamente dita; uma classificação final de tamanho de partícula visando a retirada de finos gerados durante o manuseio e o procedimento de regeneração propriamente dito; avaliação da eficiência da regeneração industrial via: caracterização das propriedades físico-químicas e mecânicas de uma amostra do catalisador regenerado e avaliação do desempenho catalítico [85].

O uso de catalisadores regenerados muitas vezes é feito em cascata, onde estes são empregados em um serviço menos severo do que aquele em que o

inventário foi utilizado anteriormente. No entanto, outras diferentes formas de aplicação desta filosofia podem ser adotadas [83,84]:

- Uso em unidades com problemas de processamento de cargas com alto teor de contaminantes (metais pesados, enxofre, silício, entre outros).

- O catalisador regenerado pode ser utilizado como leito de guarda: uso em unidades com problemas de elevada queda de pressão, difícil controle de temperatura, entre outros problemas.

Nessas unidades, há a necessidade de retirada da parte superior do leito catalítico e o catalisador regenerado pode ser empregado devido ao seu menor custo e, também, devido a ter uma atividade catalítica menor do que um catalisador virgem.

4.8. Estudos cinéticos envolvendo atividade catalítica

4.8.1. Testes de estabilidade

Um catalisador, antes de ser comercializado, necessita ser aprovado em uma série de testes. De forma geral o desenvolvimento de um catalisador está dividido em três estágios [65]:

1. Síntese e avaliação em laboratório (microcinética);
2. Fabricação de *pellet* (ou outra forma "comercial" do catalisador) e teste em planta piloto;
3. Elaboração do método comercial de fabricação do catalisador e teste em reator de escala comercial (ampliação de escala).

E uma observação importante a ser feita, é muito comum serem utilizados gases diluídos (1 a 10% do gás reagente diluídos em hélio, nitrogênio ou argônio) em ensaios catalíticos para caracterização ou estudo de mecanismos de reação (microcinética). Nas segunda e terceira etapas são utilizadas as composições comerciais de alimentação (evidentemente, é utilizado na primeira etapa em muitos casos) para o estudo de efeitos de ampliação de escala o que envolve

desde os efeitos dos fenômenos de transporte (resistências a transferência de calor e massa) sobre a reação juntamente a desativação dos sítios do catalisador.

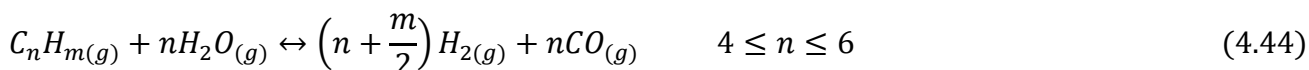
É usual utilizar-se em testes de desativação *condições de desativação acelerada* (“forçada”) por permitirem simular rapidamente a desativação do catalisador, o que em condições habituais de teste catalítico poderia levar a um tempo inviável de teste [5].

A aceleração da desativação pode ser feita das seguintes formas:

1. Aumento da temperatura: realiza-se testes em temperaturas de reação mais elevadas, para acelerar-se o possível processo de sinterização;
2. Utilizando-se a carga comercial de reagente (ou teores mais elevados) para intensificar a desativação por deposição de coque;
3. Utilizar teores de veneno elevados para acelerar o processo de envenenamento.

Os catalisadores são testados monitorando-se a conversão com o tempo, onde podem ser utilizados os fatores previamente descritos para acelerar a desativação.

A Figura 4.8 ilustra um exemplo de curvas cinéticas de desativação para a reação de reforma à vapor de hidrocarbonetos de 4 a 6 carbonos (equação 4.44) em três catalisadores: Níquel suportado em alumina (Ni/Al₂O₃), Níquel suportado em alumina dopado com céria (Ni/CeO₂/Al₂O₃) e platina suportado em céria (Pt/CeO₂). Para a mesma velocidade espacial de 0,05 kg.m⁻³ e temperatura de 670 °C (um incremento de temperatura de 100 °C em relação a temperatura definida como ideal) [76].



As curvas de desativação podem ser obtidas utilizando-se o método diferencial (equação 4.45) para estimar a ordem de reação, para um mesmo catalisador, com curvas isotérmicas ao longo do tempo.

$$-\frac{da}{dt} = k_d a^q \quad \therefore \quad \ln\left(-\frac{da}{dt}\right) = \ln k_d + q \ln a \quad (4.45)$$

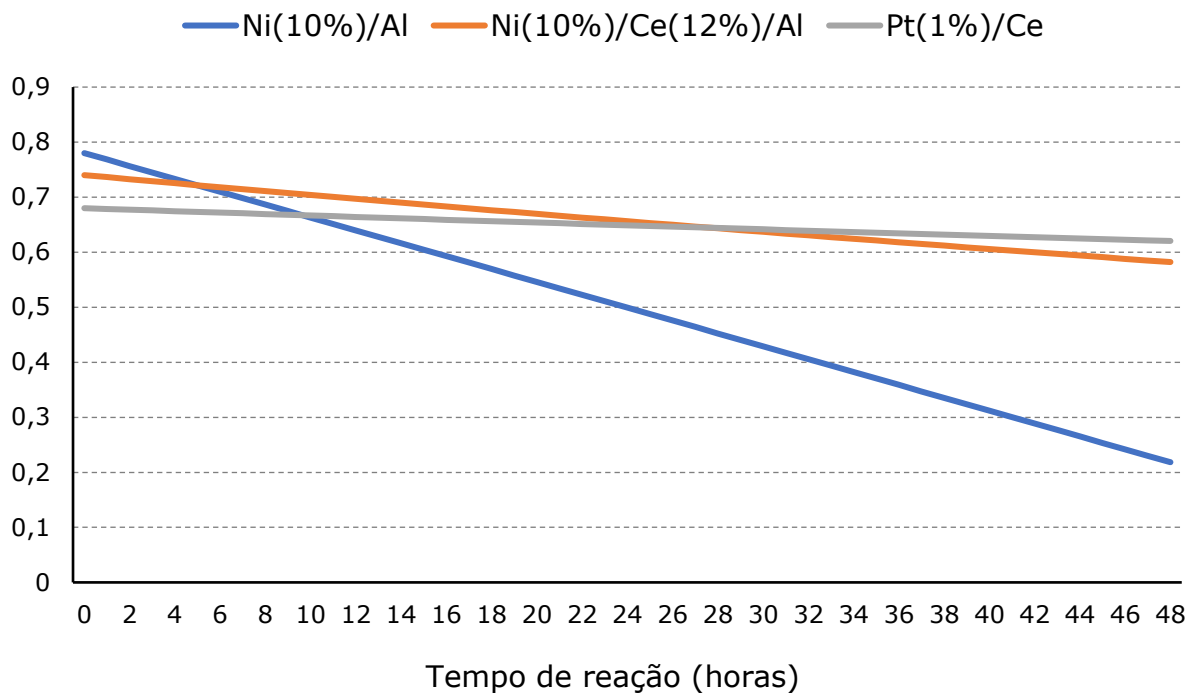


Figura 4.8. Testes de estabilidade para diferentes catalisadores para a reação de reforma a vapor de C₄(35%), C₅(35%) e C₆(30%) em base molar.

Considerando-se a alimentação e a temperatura do reator constantes, pode ser feita a seguinte aproximação, previamente demonstrada no início do capítulo (equações 4.19 a 4.24):

$$a(t) = \frac{X_A}{X_{A0}} \quad (4.24)$$

E aproximando-se a derivada como uma diferença finita no ponto n da curva é obtida seguinte expressão:

$$\ln \left[\frac{\frac{X_A^{(n)} - X_A^{(n-1)}}{X_{A0}}}{t^{(n)} - t^{(n-1)}} \right] = \ln k_d + q \ln \left(\frac{X_A}{X_{A0}} \right) \quad (4.46)$$

E a partir da expressão anterior são obtidos os valores da constante de desativação (k_d) e da ordem de desativação (q). De forma análoga, pode ser utilizado o *método integral* para o cálculo das mesmas grandezas. Porém tradicionalmente, é utilizado primeiramente o método diferencial, para o

cálculo de k_d e q , e a seguir o método integral para verificar-se a consistência da regressão.

Os parâmetros para desativação obedecem a equação de Arrhenius, sendo mais conveniente utilizar-se uma linearização:

$$k_d = k_{d0} \exp\left(\frac{-E_d}{RT}\right) \quad \therefore \quad \ln k_d = \ln k_{d0} - \frac{E_d}{R} \frac{1}{T} \quad (4.47)$$

Para o catalisador de níquel suportado em alumina (Ni/Al) são obtidos os seguintes valores de taxa de desativação para a reação de reforma de C₃-C₆ nas temperaturas de 793, 843, 893, 943 e 993 K (520 a 720 °C) onde são obtidas as tréplicas apresentadas na Tabela 4.12.

Tabela 4.12. Constantes de desativação obtidas em tréplicas em testes catalíticos a diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	Valor da constante de desativação (k_d , h ⁻¹)		
	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
793	0,067	0,068	0,068
843	0,090	0,091	0,092
893	0,0117	0,0118	0,0122
943	0,014	0,015	0,015
993	0,0175	0,0185	0,0178

Por meio de uma regressão linear, obtida através de Mínimos Quadrados Parciais (*Partial Least Squares, PLS*) no software *Minitab* 18, expressa pela Equação 4.30 em que R é a constante universal dos gases e a constante de desativação, k_d é expressa em h⁻¹.

$$\ln k_d = -0,001 \mp 0,00012 - \frac{476,3 \mp 2,45}{RT} \quad T \text{ em K} \quad (4.48)$$

Na Tabela 4.13 são as apresentadas expressões de taxa de desativação para diferentes catalisadores utilizando-se o método diferencial.

Tabela 4.13. Expressões de taxa de desativação para diferentes reações.

Forma da função de atividade	Ordem de decaimento da reação	Forma diferencial	Forma integral	Exemplos
Linear	0	$-\frac{da}{dt} = \beta_0$	$a = 1 - \beta_0 t$	Conversão de <i>para</i> -hidrogênio em tungstênio quando envenenado com oxigênio.
Exponencial	1	$-\frac{da}{dt} = \beta_1 a$	$a = e^{-\beta_1 t}$	Hidrogenação do etileno em Cu envenenado com Co; Hidrogenação parafínica em Cr/Al ₂ O ₃ ; Craqueamento de gásóleo; Formação do monômero do cloreto de vinila.
Hipérbole	2	$-\frac{da}{dt} = \beta_2 a^2$	$\frac{1}{a} = 1 + \beta_2 t$	Formação do monômero do cloreto de vinila. Ciclohexano; Desidrogenação em Pt/Al ₂ O ₃ ; Hidrogenação de isobutileno em níquel.
Potências recíprocas	$\gamma = \frac{\beta_3 + 1}{\beta_3}$ $n = \frac{\beta_4 + 1}{\beta_4}$	$-\frac{da}{dt} = \beta_3 a^n A_0^{0,2}$ $-\frac{da}{dt} = \beta_4 a^n A_0^{0,2}$	$a = A_0 t^{-\beta_3}$ $a = A_0 t^{-\beta_4}$	Craqueamento de gásóleo e gasolina em zeólita; Aromatização do ciclohexano em Ni/Al ₂ O ₃ .

CAPÍTULO 5. TRANSFERÊNCIA DE MASSA E CALOR EXTERNOS À SUPERFÍCIE DO CATALISADOR (CATALISADORES NÃO POROSOS)

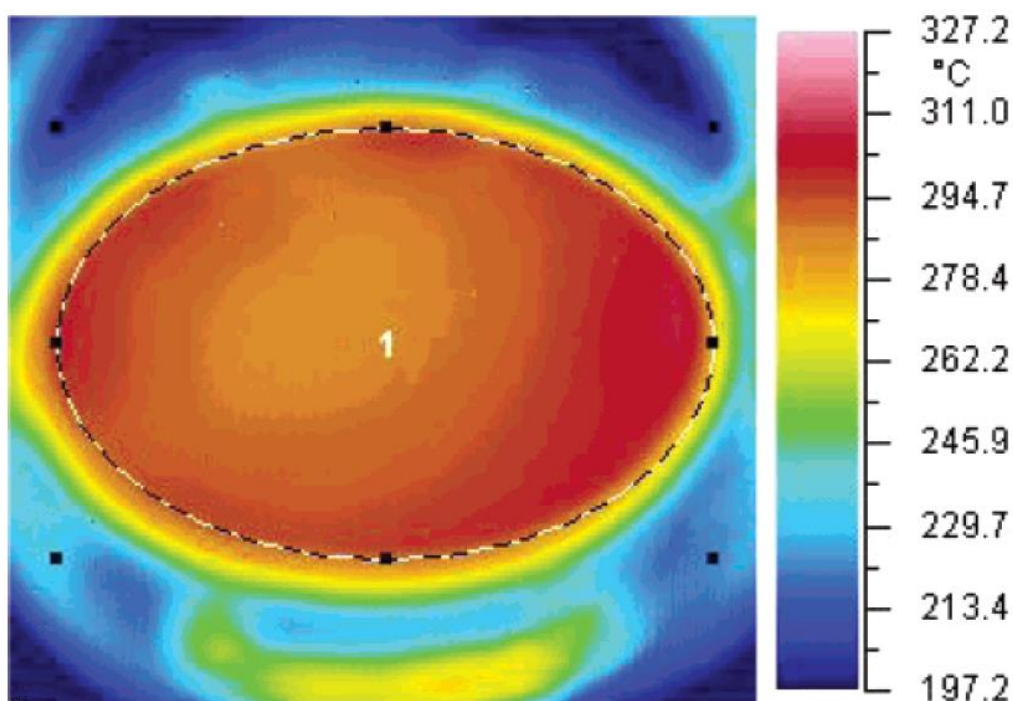


Figura 5. Termografia da superfície do catalisador de Pt/Al₂O₃ na reação de desidrogenação do ciclohexano armazenada pela câmera em infravermelho a temperatura de aquecimento de 300 °C e frequência de injeção de pulso de 0,1 Hz.

5.1. Introdução

No capítulo 3 estudou-se a cinética química para a determinação da expressão da taxa de reação segundo as hipóteses de *Hougen-Watson*. As expressões encontradas supõem que a reação ocorra na superfície do catalisador entre as fases adsorvidas de reagentes. Portanto, são apenas consideradas as etapas químicas de [86]:

$$\left. \begin{array}{l} (1) \text{ Adsorção de reagentes;} \\ (2) \text{ Reação na superfície} \\ (3) \text{ Dessorção de produtos} \end{array} \right\} \rightarrow r_S = \text{Taxa intrínseca de reação} \quad (5.1)$$

A taxa assim determinada chama-se *taxa intrínseca de reação* (r_S) que é taxa nas condições de superfície, admitindo-se que todos os sítios possuem a mesma energia de superfície e que as concentrações de gás que chegam até esses sítios são as mesmas.

Portanto a taxa de reação em superfície é uma função da concentração de sítios na superfície ocupado pela espécie j na superfície ($r_j = f(C_j)$).

Por exemplo, na expressão obtida para uma reação irreversível unimolecular do tipo $A_{(g)} \rightarrow P_{(g)}$ com reação na superfície como etapa controladora do processo obteve-se a taxa:

$$(-r_{As}) = \frac{kK_A C_{As}}{1 + K_A C_{As} + K_R C_{Rs}} \quad (5.2)$$

em que $(-r_{As})$ é a Taxa de reação medida nas condições da superfície (C_s, T_s); $(-r_{Ab})$ é a taxa global medida no seio do fluido (C_{Ab}, T_b) e C_A e C_P são as concentrações molares de A e P presentes na fase fluida imediatamente acima da superfície do sólido.

A seguir serão introduzidos uma série de conceitos elementares.

5.2. Efeitos do transporte de massa externo

Para que a reação ocorra, é importante que as resistências físicas de transporte de massa de reagentes da fase "bulk*" (significa "em massa") até a superfície do catalisador sejam superadas.

"Bulk": pode referir-se tanto ao interior do sólido quanto ao seio do fluido.

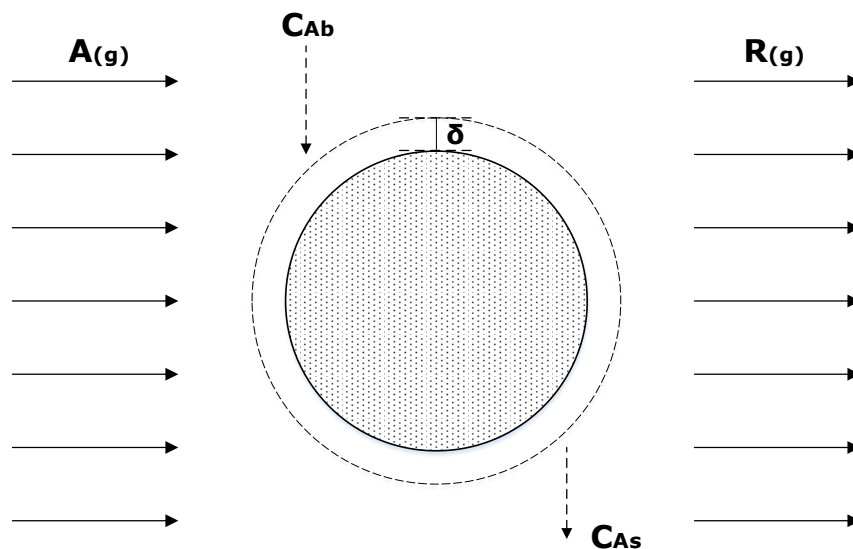
"Fase bulk do sólido": Interior do sólido (abaixo da camada limite);

"Fase bulk do fluido": Seio do líquido (acima da camada limite).

A concentração C_s poderá ser igual a concentração no seio do fluido se não houver resistências à transferência de massa de externa e interna.

5.2.1. Reação em sólidos não porosos

Suponha que o catalisador esteja acondicionado em um reator tubular de leito fixo (não há movimento dos sólidos). As etapas reacionais que devem ser consideradas agora são [87]:



C_{Ab} = Concentração do reagente A na fase *bulk*;
 C_{As} = Concentração do reagente A na superfície do catalisador;
 δ = Espessura na camada limite.

Figura 5.1. Representação de um grão em um escoamento reacional ($A_{(g)} \rightarrow P_{(g)}$) em um reator de leito fixo.

Enumerados como: (1) é o transporte de reagentes do seio do fluido até a superfície do sólido; (3,4 e 5) são a adsorção dos reagentes, reação na superfície e dessorção de produtos e (7) é o transporte de produtos da superfície até o seio do fluido.

Naturalmente como não são considerados os poros, portanto não existe difusão interna. Representando-se graficamente na Figura 5.2 [1]:

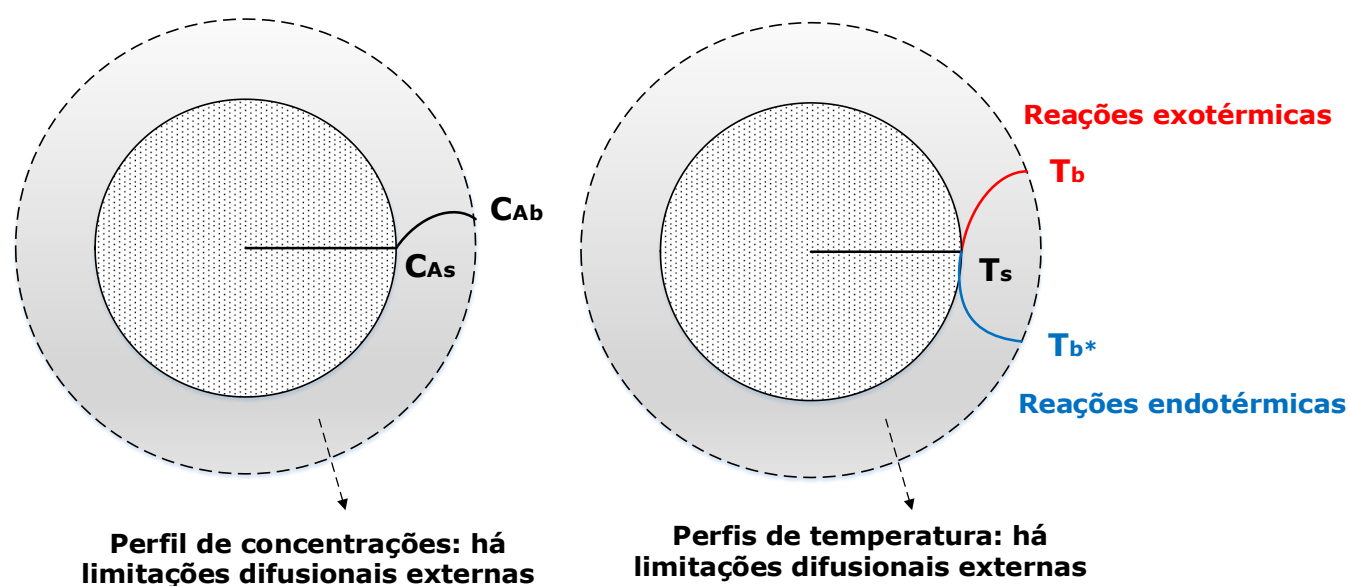


Figura 5.2. Representação gráfica das limitações difusionais externas.

Se $C_{Ab} > C_{As}$ e $T_b > T_s$ ou $T_b < T_s$: Existe *limitações difusionais externas*, ou seja, existe resistência à transferência de massa externa do reagente do seio do fluido até a superfície do sólido. Se $C_{Ab} \approx C_{As}$ e $T_b \approx T_s$: *Não existe resistência à transferência de massa externa*. Condição desejada, na maioria dos casos.

5.2.2. Influência de algumas grandezas sobre a transferência de massa em catalisadores

Diversos parâmetros agem significativamente na transferência de massa entre a superfície do catalisador poroso (ou não poroso). A primeira instância, este capítulo aborda única e exclusivamente a transferência de massa entre a superfície do catalisador e o seio do meio reacional (fase bulk). As principais

variáveis são o diâmetro de partícula (d_p), a vazão volumétrica (Q) e velocidade de escoamento (u). A influência destas nas condições (regimes) reacionais e de transferência de massa, são apresentadas na Tabela 5.1. Os parâmetros afetados são a ordem de reação global aparente (n_{ap}) e a energia de ativação aparente (E_{ap}).

Tabela 5.1. Influência de algumas variáveis nos respectivos parâmetros cinéticos em diferentes regimes [1].

Regime controlador	d_p	Q ou u	n_{ap}	E_{ap}
Cinético (reação)	0	0	n	E
Difusão externa	$d_p^{-1,46}$	$Q^{0,6}$ ou $u^{0,6}$	1	$E \leq 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Difusão interna	d_p^{-1}	0	$\frac{n+1}{2}$	$\frac{E}{2}$

em que n é a ordem global de reação e E é a energia de ativação da reação em superfície.

As relações da Tabela 5.1 serão explicitadas ao longo dos capítulos 5, 6 e 7, entretanto é perceptível que para determinar-se os parâmetros cinéticos é necessário eliminar, ou minimizar, as resistências a transferência de massa tanto internas, dentro do poro do catalisador, como externas, na camada limite que rodeia o grão do sólido.

5.3. Influência dos efeitos difusionais externos na taxa global de uma reação química irreversível de primeira ordem

a) Taxa de intrínseca de reação:

Em um sistema sem variação estequiométrica total como por exemplo a reação $A_{(g)} \rightarrow P_{(g)}$ onde a taxa de reação intrínseca é dada por $r_s = kC_{As}$.

b) Taxa de transferência de massa:

A taxa de transferência de massa é dada por:

$$r_{tm} = k_g a (C_{Ab} - C_{As}) \quad (5.3)$$

em que r_{tm} é a taxa de transferência de massa (mol/g.s); k_g é o coeficiente de transferência de massa (cm/s); a é a área externa não-porosa do sólido (ou catalisador) por unidade de massa (cm^2g^{-1}); C_{Ab} é a concentração de A no seio do fluido ($mol.cm^{-3}$) e C_{As} é a concentração de A na superfície do sólido ($mol.cm^{-3}$).

c) Regime estacionário

Para um escoamento gasoso, em contato com sólido, em regime estacionário a taxa de transferência de massa será igual a taxa de reação intrínseca, e estas serão iguais a própria taxa de reação do reagente A ($-r_A$):

$$r_{tm} = r_s = (-r_A) \quad (5.4)$$

Portanto ao igualar as equações 5.3 e 5.4 será obtido:

$$k_g a (C_{Ab} - C_{As}) = k C_{As} \quad \therefore \quad C_{As} = \left(\frac{1}{1 + \frac{k}{k_g a}} \right) C_{Ab} \quad (5.5)$$

Algumas conclusões podem ser retiradas a partir da equação 5.5:

- C_{As} será sempre menor do que C_{Ab} , $C_{As} < C_{Ab}$;
- Quanto maior for k_g , isto é, maior for a transferência de massa externa, menor será a diferença entre C_{As} e C_{Ab} : $\uparrow\uparrow\uparrow k \therefore C_{As} \approx C_{Ab}$;
- Quanto menor for k_g , isto é, maior for a resistência de massa externa, maior será a diferença entre C_{As} e C_{Ab} : $\downarrow\downarrow\downarrow k \therefore C_{As} \ll C_{Ab}$.

Deseja-se determinar a taxa global da reação ($-r_A$) em função de C_{Ab} (O que é medido, isto é, o que pode ser conhecido). Substituindo-se a equação 5.5 na expressão de taxa global:

$$(-r_A) = \left(\frac{1}{\frac{1}{k} + \frac{1}{k_g a}} \right) C_{Ab} \quad (5.6)$$

A formulação alternativa é dada pela equação 5.7:

$$(-r_A) = k_{global} C_{Ab} \quad em \ que \quad \frac{1}{k_{global}} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k_g a} \quad (5.7)$$

cujos termos tem o seguinte significado [88]:

Resistência a reação química (1/k): Quanto maior for a taxa específica (k) da reação, maior será a taxa de reação, conseqüentemente, será necessário menos tempo para que o processo ocorra, ou seja, ele torna-se mais "rápido", e devemos lembrar que a etapa controladora em qualquer processo cinético é a etapa mais "lenta".

Resistência a transferência de massa externa é expresso por (1/k_ga)

Coefficiente de transferência de massa (k_g) é diretamente proporcional a taxa de transferência de massa (r_{tm}).

Área específica de superfície (a) é diretamente proporcional a taxa de transferência de massa (r_{tm}). Se a área de superfície é mais elevada, então há mais sítios ativos disponíveis por grama de catalisador para a adsorção do reagente [7].

Se k_ga ≫ k: A reação química é a etapa lenta, e é tido o *Regime cinético*.

$$\frac{1}{k} \gg \frac{1}{k_g a} \quad \therefore \quad k_{global} = k \quad e \quad C_{As} \approx C_{Ab} \quad \therefore \quad (-r_A) = k C_{Ab} \quad (5.8)$$

$$E_{ap} = E > 10 - 20 \text{ kcal. mol}^{-1} \quad (\text{Energia de ativação cinética}).$$

Se k ≫ k_ga: O coeficiente de transferência de massa é pequeno, isto significa que existe uma resistência à transferência de massa de reagente da fase bulk para a superfície do catalisador, sendo esta, portanto, a etapa lenta do processo.

$$\frac{1}{k_g a} \gg \frac{1}{k} \therefore k_{global} = k_g a \text{ e } C_{As} \approx 0 \therefore (-r_A) = k_g a C_{Ab} \quad (5.9)$$

$E_{ap} \approx E_m \approx 2 - 5 \text{ kcal. mol}^{-1}$ (Energia de ativação da taxa de transferência de massa)

A Figura 5.3 representa graficamente como os efeitos difusionais externos interferem na energia de ativação aparente de reação segundo um gráfico do tipo Arrhenius [1]:

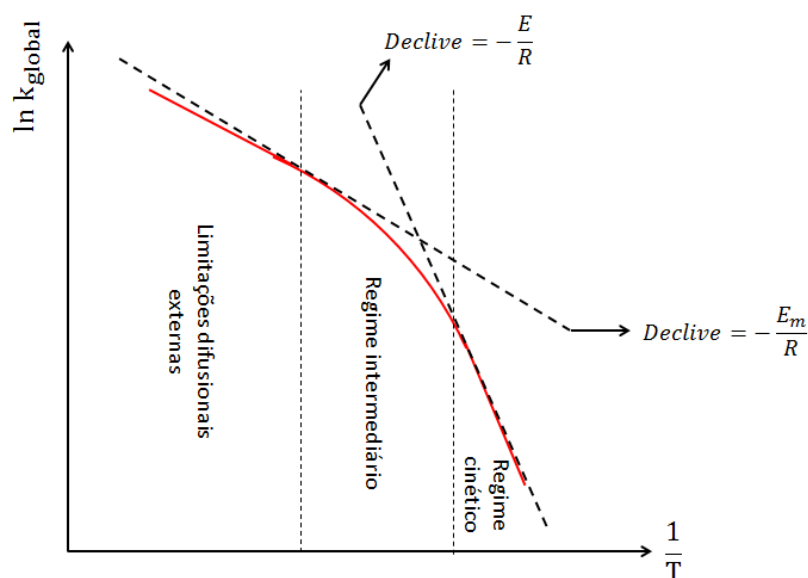


Figura 5.3. Efeitos da transferência de massa sobre a energia aparente de reação.

5.4. Influência dos efeitos difusivos externos na taxa global de uma reação irreversível de segunda ordem

A taxa intrínseca de reação ou taxa de superfície [1]:

$$r_s = k C_{As}^2 \quad (5.10)$$

Taxa de transferência de massa:

$$r_{tm} = k_g a (C_{Ab} - C_{As}) \quad (5.11)$$

Na condição de estado estacionário pode-se igualar as equações 5.10 e 5.11:

$$r_{tm} = r_s \therefore k_g a (C_{Ab} - C_{As}) = k C_{As}^2$$

desprezando-se a raiz negativa da equação de segundo grau anterior é obtido:

$$C_{As} = \frac{k_g a}{2k} \left(\sqrt{1 + \frac{4kC_{Ab}}{k_g a}} - 1 \right) \quad (5.12)$$

Substituindo a equação 5.12 na equação 5.11:

$$(-r_A) = \frac{k_g a}{2} \left(\frac{k_g a}{k} + 2C_{Ab} - \sqrt{\left(\frac{k_g a}{k}\right)^2 + \frac{4k_g a C_{Ab}}{k}} \right) \quad (5.13)$$

Não é possível explicitar a expressão anterior na forma

$$(-r_A) = k_{global} C_{Ab}^2 \quad (5.14)$$

Se a reação química for a etapa limitante (regime cinético):

$$k_g a \gg k \quad \therefore \quad (-r_A) = k C_{Ab}^2 \quad (5.15)$$

Se a transferência de massa externa for a etapa limitante:

$$k \gg k_g a \quad \therefore \quad (-r_A) = k_g a C_{Ab} \quad (5.16)$$

Deve ser feita a seguinte observação, em reações irreversíveis o seu limite será atingido quando $C_{As} \approx 0$ porque a resistência à transferência de massa será preponderante. Já, em reações reversíveis, este limite é a concentração ou conversão de equilíbrio, X_A^{eq} ou C_A^{eq} .

5.5. Unidades de taxa

Existem três formas principais de expressar-se a taxa de reação para sistemas heterogêneos, expressar a taxa de em termos da massa de catalisador ($r_j, mol g^{-1} s^{-1}$), da área de superfície do catalisador ($r_j', mol m^{-2} s^{-1}$) e do volume de leito ($r_j'', mol m^{-3} s^{-1}$) [9].

As unidades do coeficiente de transferência de massa (k_g) dependem apenas das unidades da taxa de transferência de massa r_{tm} (que é a mesma da taxa de reação) e se a taxa de transferência de massa é expressa em termos de pressões parciais (Equação 5.17) ou de concentrações (Equação 5.18).

$$r_{tm} = k_{gp}a(P_{Ab} - P_{As}) \quad (5,17)$$

$$r_{tm} = k_g a(C_{Ab} - C_{As}) \quad (5.18)$$

A constante da taxa de reação de superfície (k) depende tanto da taxa de reação em superfície ($-r_{As}$) quanto da ordem de reação (n) conforme a Equação 5.19, tomando como exemplo uma reação monomolecular, $A \rightarrow$ produtos.

$$(-r_A) = kC_{As}^n \quad (-r_A)' = k'C_{As}^n \quad (-r_A)'' = k''C_{As}^n \quad (5.19)$$

As constantes de taxa são relacionadas por:

$$k'' = k'a\rho_p = k\rho_p \quad (5.20)$$

em que a é a área externa específica do sólido ou catalisador (m^2g^{-1}). Esta grandeza representa a área ocupada por uma certa quantidade de um gás adsorvido fisicamente em monocamada sobre toda a superfície do sólido. Para um catalisador não poroso a área externa (a) e volume de partícula (V_p) é uma função da geometria do pellet, conforme as equações 5.21a, 5.21b e 5.21c [89].

$$\text{Esfera} \quad d_p \quad a = 6/\rho_p d_p \quad (5.21a)$$

$$\text{Cilindro} \quad d_p = \sqrt{d\left(\frac{d}{2} + l\right)} \quad a = 4/\rho_p d_p \quad (5.21b)$$

$$\text{Placa plana} \quad d_p = \sqrt{\frac{xy}{\pi}} \quad a = xy \quad (5.21c)$$

em que d_p é o diâmetro da partícula ou diâmetro equivalente da partícula; d e l são o diâmetro e a altura do pellet do cilindro e x e y são as dimensões da placa.

As Tabela 5.2 e 5.3 apresentam um resumo das unidades dos coeficientes cinético (k) e de transferência de massa (k_g) em função da unidade de taxa de reação e da ordem de reação.

Tabela 5.2. Unidades dos coeficientes de transferência de massa e cinético para uma reação unimolecular de ordem n ($A \rightarrow$ Produtos) em termos de concentração em S.I.

Unidade da taxa de reação	Notação	Ordem de reação (n)	Coef. transf. de massa (k_g)	Constante de taxa (k)
$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$(-r_A)$	0	m s^{-1}	$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$(-r_A')$	0	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	$(-r_A'')$	0	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$(-r_A)$	1	m s^{-1}	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$(-r_A')$	1	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$	m s^{-1}
$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	$(-r_A'')$	1	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$	s^{-1}
$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$(-r_A)$	2	m s^{-1}	$\text{mol}^{-1} \text{m}^6 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$(-r_A')$	2	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{m}^4 \text{s}^{-1}$
$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	$(-r_A'')$	2	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$\text{mol}^{-1} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$
$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$(-r_A)$	n	m s^{-1}	$\text{mol}^{1-n} \text{m}^{3n} \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$(-r_A')$	n	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\text{mol}^{1-n} \text{m}^{3n-2} \text{s}^{-1}$
$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	$(-r_A'')$	n	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$\text{mol}^{1-n} \text{m}^{3(n-1)} \text{s}^{-1}$

em que $r_j = kC_j^n = k_g a(C_{Ab} - C_{As})$

Tabela 5.3. Unidades dos coeficientes de transferência de massa e cinético para uma reação unimolecular de ordem n ($A \rightarrow$ Produtos) em termos de pressão em S.I.

Unidade da taxa de reação	Notação	Ordem de reação (n)	Coef. transf. de massa (k_{gp})	Constante de taxa (k_p)
$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$	$(-r_A)$	0	$\text{mol kg}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}$	$\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$(-r_A')$	0	$\text{mol m}^{-3} \text{s}$	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	$(-r_A'')$	0	$\text{mol m}^{-4} \text{s}$	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
$\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$	$(-r_A)$	1	$\text{mol kg}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}$	$\text{mol kg}^{-2} \text{m s}$
$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$(-r_A')$	1	$\text{mol m}^{-3} \text{s}$	$\text{mol kg}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}$
$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	$(-r_A'')$	1	$\text{mol m}^{-4} \text{s}$	$\text{mol kg}^{-1} \text{m}^{-2} \text{s}$
$\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$	$(-r_A)$	2	$\text{mol kg}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}$	$\text{mol kg}^{-3} \text{m}^2 \text{s}^3$
$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$(-r_A')$	2	$\text{mol m}^{-3} \text{s}$	$\text{mol kg}^{-2} \text{s}^3$
$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	$(-r_A'')$	2	$\text{mol m}^{-4} \text{s}$	$\text{mol kg}^{-2} \text{m}^{-1} \text{s}^3$
$\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$	$(-r_A)$	n	$\text{mol kg}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}$	$\text{mol kg}^{-(1+n)} \text{m}^n \text{s}^{2n-1}$
$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	$(-r_A')$	n	$\text{mol m}^{-3} \text{s}$	$\text{mol kg}^{-n} \text{m}^{n-2} \text{s}^{2n-1}$
$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	$(-r_A'')$	n	$\text{mol m}^{-4} \text{s}$	$\text{mol kg}^{-n} \text{m}^{n-3} \text{s}^{2n-1}$

em que $r_j = k_p P_j^n = k_{gp} a(P_{Ab} - P_{As})$; $k = k_p (RT)^n$ e $k_g = k_{gp} RT$

Deve-se evidenciar que k_g é o coeficiente de massa em termos de gradiente de concentração, k_{gp} em termos de gradiente de pressão. E uma lógica análoga é aplicada a k e k_p .

5.6. Sistemas com variação molar (quantidade de matéria)

Para sistemas com variação na estequiometria em fase gasosa, segundo Hill [90].

$$\vec{N}_A = \frac{k_{gA}(\vec{C}_{Ab} - \vec{C}_{As})}{1 - \varepsilon_A} \quad \text{em que} \quad \varepsilon_A = \frac{y_{A0}}{v_A} \Delta v \quad (5.22)$$

Pela lei de proporcionalidade a razão molar entre as taxas (estequiometria):

$$\vec{N}_A = \frac{\vec{r}_{tm,A}}{v_A} = \vec{r}_{tm,A} \vec{n} = \frac{v_A}{v_B} \vec{N}_B \quad (5.23)$$

cujas variáveis são o \vec{N}_i Fluxo molar difusivo da espécie i ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$); v_i é o coeficiente estequiométrico do componente i com sinal (+) para produtos e (-) para reagentes, e y_i é a fração molar do componente i na fase gasosa.

Por exemplo para a reação $aA_{(g)} + bB_{(g)} \xrightarrow{\text{cat}} cC_{(g)} + dD_{(g)}$ as taxa serão representadas por:

$$\frac{\vec{r}_{tm,A}}{a} = \frac{\vec{r}_{tm,B}}{b} = \frac{\vec{r}_{tm,C}}{c} = \frac{\vec{r}_{tm,D}}{d} \quad (5.24)$$

E a expansividade volumétrica é calculada como:

$$\varepsilon_A = \frac{y_{A0}}{a} (d + c - a - b) \quad (5.25)$$

5.6. Correlações utilizadas para o cálculo do coeficiente de transferência de massa externa

O coeficiente de transferência de massa (k_g) depende de [1]:

- Natureza (tipo) do fluido que difunde-se;
- Tipo de reator: leito fixo, leito fluidizado ... etc;
- Valores de Reynolds (Re): Tipo de escoamento do fluido (laminar e turbulento) e condição de turbulência na superfície dos grãos.

A transferência de massa entre o seio (*bulk*) do fluido e a superfície do sólido (catalisador), através do filme estagnado (camada limite) que envolve a partícula é chamado de transferência de massa interpartícula ou extrapartícula.

Cabe salientar que poucas reações industriais operam em regimes controlados por transferência de massa. Um exemplo é no exemplo de oxidação de amônia ($NH_{3(g)}$) em telas de platina.

5.5.1. Determinação do k_g através do adimensional de Sherwood (Sh): primeira abordagem

Expressar o número de Sherwood (Sh) em função dos números de Reynolds (Re) e Schmidt (Sc), em que $Sh = Sh(Re, Sc)$ [88].

Número de Sherwood
$$Sh_i = \frac{k_{gi}L}{D_{i,mist}} \quad (5.26)$$

em que Sh_i é o número de sherwood para um componente i em uma mistura é o k_g coeficiente de transferência de massa de i , m/s; L é a dimensão característica da partícula, m (Ex .: diâmetro de partícula (d_p), raio, etc....). E $D_{i,m}$ é a difusividade molecular ou ordinária do componente transferido na mistura gasosa, m^2s^{-1} .

Número de Reynolds
$$Re = \frac{LG}{\mu} = \frac{Lu\rho}{\mu} \quad (5.27)$$

em que G é a vazão mássica do fluido por área da seção transversal ($kg\ m^{-2}s^{-1}$); ρ é a densidade do fluido ($kg\ m^{-3}$); μ é a viscosidade do fluido ($kg/m.s$); u é a velocidade do fluido considerando área total da seção de leito transversal (m/s).

Para uma mistura:
$$Re = \frac{Lu\rho_{mist}}{\mu_{mist}} \quad (5.28)$$

em que a propriedade em mistura (M_{mist}), exceto a difusividade, pode ser estimada como uma média ponderada das propriedades dos componentes individuais (M_i):

$$M_{mist} = \sum_i y_i M_i \quad (5.29)$$

Número de Schmidt
$$Sc_i = \frac{\mu}{\rho D_i} \quad (5.30)$$

em que D_i é a difusividade molecular de i em um sistema. Já, para um componente i em uma mistura:

$$Sc_i = \frac{\mu_{mist}}{\rho_{mist} D_{i,m}} \quad (5.31)$$

A difusividade molecular é calculada por uma série de correlações.

a) Cálculo da difusividade molecular binária (D_{AB})

Algumas correlações foram propostas para o cálculo da difusividade em gases, de uma espécie A em B (sistemas binários) [91–94]:

$$\text{Gilliland} \quad D_{AB} = 0,043 \frac{T^{3/2}}{P(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (5.32)$$

em que V_A e V_B são os volume molares das espécies A e B no ponto de ebulição ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$).

$$\text{Huang et al.} \quad D_{AB} = 5,06 \frac{T^{1,75}}{P^{1,286}(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (5.33)$$

$$\text{Slattery – Bird} \quad D_{AB} = 2,745 \frac{T^{1,823}(P_{c,A}P_{c,B})^{1/3}(T_{c,A}T_{c,B})^{5/12}}{P(T_{c,A}T_{c,B})^{1,823}} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{-1/2} \quad (5.34)$$

em que $P_{c,A}$; $P_{c,B}$ e $T_{c,A}$; $T_{c,B}$ são a pressão e a temperatura crítica.

$$\text{Fuller-Schettler-Giddings (FSG)} \quad D_{AB} = 0,01 \frac{T^{1,75}}{P(\sum_i \Lambda_A^{1/3} + \sum_i \Lambda_B^{1/3})} \sqrt{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (5.35)$$

em que Λ_A e Λ_B é o volume atômico de difusão das espécies A e B.

A equação mais utilizada para gases é a equação de Chapman-Enskog (gases não-polares) [95], e será utilizada neste livro para os cálculos.

$$\text{Chapman – Enskog} \quad D_{AB} = \frac{0,0018583 T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad (5.36)$$

em que T é a temperatura absoluta, em K; M_A, M_B são as massas molares dos componentes A e B na mistura, mol/g; P é a pressão total, atm; σ_{AB} é o diâmetro

de colisão do potencial de Leonard-Jones, em Å e Ω_{AB} é o Fator (integral) de colisão entre A e B. Os cálculos de σ_{AB} e Ω_{AB} podem ser feitas de duas formas:

Método 1: Pela Tabela 5.4 e 5.5 [1,7] determina-se:

$$\text{Determina-se } \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_A \text{ e } \left(\frac{\varepsilon}{k_B}\right)_B \\ \sigma_A \text{ e } \sigma_B \end{array} \right\}$$

em que ε_{AB} é a constante de Leonard Jones e k_B é a constante de Boltzman. Sendo que:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \text{ e } \varepsilon_{AB} = \sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B} \text{ em que } \frac{\varepsilon_{AB}}{k_B} = \sqrt{\frac{\varepsilon_A \varepsilon_B}{k_B^2}} = \frac{\sqrt{\varepsilon_A \varepsilon_B}}{k_B} \quad (5.37)$$

Calcula-se então pela Tabela 5.6 [1] a constante de Lennard Jones, ε_{AB} . Neufeld et al. [96] propuseram a seguinte correlação:

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,1561}} + \frac{0,1930}{\exp(0,47635T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411T^*)} \text{ em que } T^* = \frac{k_B T}{\varepsilon_{AB}} \quad (5.38)$$

Método 2 - Correlações, se o composto não estiver nas tabelas 5.4 a 5.6:

a) Calcular $\frac{k_B T}{\varepsilon_{AB}} = 1,3 \frac{T}{T_{C,A}}$ (5.39)

b) Calcular $\frac{k_B T}{\varepsilon_{AB}} = \sqrt{\frac{k_B T}{\varepsilon_A} \frac{k_B T}{\varepsilon_B}} \xrightarrow{\text{Tabela 5.4}} \Omega_{AB}$ (5.40)

c) Calcular $\sigma_A = 1,18V_b^{1/3}$ e $\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$ (5.41)

Sendo V_b o volume molar (Tabela 5.6). Por exemplo para o propeno (C_3H_6):

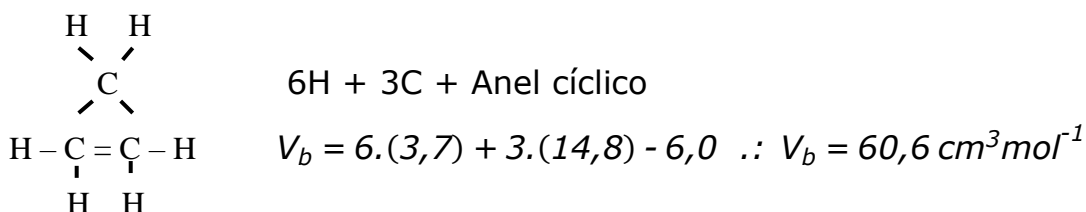


Tabela 5.4. Constantes de Lennard Jones e propriedades críticas [7].

<i>Substâncias</i>	<i>Massa molecular</i>	<i>Parâmetros de Leonard-Jones</i>		<i>Constantes críticas</i>		
		σ (Å)	$\frac{\epsilon}{k_B}$ (K)	T_c (K)	P_c (atm)	V_c (cm ³ g ⁻¹)
Elementos leves						
H ₂	2,016	2,915	38,0	33,3	12,8	65
He	4,003	2,576	10,2	5,26	2,26	57,8
Gases nobres						
Ne	20,183	2,789	35,7	44,5	26,9	41,7
Ar	39,944	3,418	124,0	151,0	48,0	75,2
Kr	83,80	3,61	190,0	209,4	54,3	92,2
Xe	131,3	4,055	229,0	289,8	58,0	118,8
Substâncias poliatômicas simples						
Ar	28,97	3,617	97,0	132,0	36,4	86,8
N ₂	28,02	3,681	91,5	126,2	33,5	90,1
O ₂	32,00	3,433	113,0	154,4	49,7	74,4
O ₃	48,00	268,0	67,0	89,4
CO	28,01	3,590	110,0	133,0	34,5	93,1
CO ₂	44,01	3,996	190,0	304,2	72,9	94,0
NO	30,01	3,470	119,0	180,0	64,0	57,0
N ₂ O	44,02	3,879	220,0	309,7	71,7	96,3
SO ₂	64,07	4,290	252,0	430,7	77,8	122,0
F ₂	38,00	3,653	112,0
Cl ₂	70,91	4,115	357,0	417,0	76,1	124,0
Br ₂	159,83	4,268	520,0	584,0	102,0	144,0
I ₂	253,82	4,982	550,0	800,0
Hidrocarbonetos						
CH ₄	16,04	3,822	137,0	190,7	45,8	99,3
C ₂ H ₂	26,04	4,221	185,0	309,5	61,6	113,0

Tabela 5.5. Constantes de Lennard Jones e propriedades críticas [7].

<i>Substâncias</i>	<i>Massa molecular</i>	<i>Parâmetros de Leonard-Jones</i>		<i>Constantes críticas</i>		
		σ (Å)	$\frac{\epsilon}{k_B}$ (K)	T_c (K)	P_c (atm)	V_c (cm ³ g ⁻¹)
Hidrocarbonetos						
C ₂ H ₄	28,05	4,232	205,0	282,4	50,0	124,0
C ₂ H ₆	30,07	4,418	230,0	305,4	48,2	148,0
C ₃ H ₆	42,08	365,0	45,5	181,0
C ₃ H ₈	44,09	5,061	254,0	370,0	42,0	200,0
n-C ₄ H ₁₀	58,12	425,2	37,5	255,0
i-C ₄ H ₁₀	58,12	5,341	313,0	408,1	36,0	263,0
n-C ₅ H ₁₂	72,15	5,769	345,0	469,8	33,3	311,0
n-C ₆ H ₁₄	86,17	5,909	413,0	507,9	29,9	368,0
n-C ₇ H ₁₆	100,20	540,2	27,0	426,0
n-C ₈ H ₁₈	114,22	7,451	320,0	569,4	24,6	485,0
n-C ₉ H ₂₀	128,25	595,0	22,5	543,0
Ciclohexano	84,16	6,093	440,0	562,6	48,6	260,0
Benzeno						
Outros compostos orgânicos						
CH ₃ Cl	50,49	3,375	855,0	416,3	65,9	143,0
CH ₂ Cl ₂	84,94	4,759	406,0	510,0	60,0	...
CHCl ₃	119,39	5,430	327,0	536,6	54,0	240,0
CCl ₄	153,84	5,881	327,0	556,4	45,0	276,0
C ₂ N ₂	52,04	4,38	339,0	400,0	59,0	...
COS	60,08	4,13	335,0	378,0	61,0	...
CS ₂	76,14	4,438	488,0	552,0	78,0	170,0

Tabela 5.6. Incrementos do volume para estimação do volume molecular no ponto normal de ebulição [7].

<i>Tipo de átomo na molécula</i>	<i>Incremento no volume (cm³g⁻¹)</i>
Carbono	14,8
Cloro terminal, R-Cl	21,6
Cloro intermediário, -CHCl-	24,6
Fluor (F)	8,7
Hélio (He)	1,0
Hidrogênio (H ₂)	3,7
Mercúcio (Hg)	15,7
Nitrogênio em aminas primárias (nH ₂ R)	10,5
Nitrogênio em aminas secundárias (nHR ₂)	12,0
Oxigênio em cetonas e aldeídos	7,4
Oxigênio em metil-esters e éters	9,1
Oxigênio em etil-esters e éters	9,9
Oxigênio em esters superiores e éters	11,0
Oxigênio em ácidos orgânicos	12,0
Oxigênio ligado a S, P ou N	8,3
Fósforo	27,0
Enxofre	25,6
Para compostos orgânicos cíclicos	
Anel com 3 carbonos	-6,0
Anel com 4 carbonos	-8,5
Anel com 5 carbonos	-11,5
Anel com 6 carbonos	-15,0
Naftaleno	-30,0
Antraceno	-47,5

b) Cálculo da difusividade molecular em uma mistura gasosa ($D_{A,m}$)

Pode-se utilizar a equação 5.42 para estimar-se a difusividade binária em uma mistura:

$$D_{A,m} = \frac{1 - \frac{y_A}{N_A} (\sum_i N_i)}{\sum_i \left[\frac{1}{D_{Aj}} \left(y_j - y_A \frac{N_j}{N_A} \right) \right]} \quad (5.42)$$

em que N_i é o fluxo molar, em módulo, do componente i ; y_i é a fração molar do componente i ; D_{Aj} é a difusividade binária de A na mistura binária, composta pelas espécies A e j. Por exemplo para um sistema ternário (A, B e C), é necessário calcular:

b.1. Calcular as difusividades binárias D_{AB} , D_{AC} e D_{BC} com Chapman-Enskog:

$$D_{AB} = \frac{0,0018583 T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad D_{AC} = \frac{0,0018583 T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_C} \right)^{1/2}}{P \sigma_{AC}^2 \Omega_{AC}}$$

$$D_{BC} = \frac{0,0018583 T^{3/2} \left(\frac{1}{M_B} + \frac{1}{M_C} \right)^{1/2}}{P \sigma_{BC}^2 \Omega_{BC}}$$

b.2. Calcular as difusividades na mistura $D_{A,m}$, $D_{B,m}$ e $D_{C,m}$, Equação 5.42:

$$D_{A,m} = \frac{1 - \frac{y_A}{N_A} (N_A + N_B + N_C)}{\frac{1}{D_{AB}} \left(y_B - y_A \frac{N_B}{N_A} \right) + \frac{1}{D_{AC}} \left(y_C - y_A \frac{N_C}{N_A} \right)} \quad D_{B,m} = \frac{1 - \frac{y_B}{N_B} (N_A + N_B + N_C)}{\frac{1}{D_{AB}} \left(y_A - y_B \frac{N_A}{N_B} \right) + \frac{1}{D_{BC}} \left(y_C - y_B \frac{N_C}{N_B} \right)}$$

$$D_{C,m} = \frac{1 - \frac{y_C}{N_C} (N_A + N_B + N_C)}{\frac{1}{D_{BC}} \left(y_B - y_C \frac{N_B}{N_C} \right) + \frac{1}{D_{AC}} \left(y_A - y_C \frac{N_A}{N_C} \right)}$$

b.3. Calcular Sh_A , Sh_B e Sh_C :

$$Sh_A = \frac{k_{gA} L}{D_{A,m}} \quad , \quad Sh_B = \frac{k_{gB} L}{D_{B,m}} \quad e \quad Sh_C = \frac{k_{gC} L}{D_{C,mist}}$$

b.4. Calcular Sc_A , Sc_B e Sc_C :

$$Sc_A = \frac{\mu_{mist}}{\rho_{mist} D_{A,m}} \quad , \quad Sc_B = \frac{\mu_{mist}}{\rho_{mist} D_{B,m}} \quad e \quad Sc_C = \frac{\mu_{mist}}{\rho_{mist} D_{C,m}}$$

c) Correlações para a determinação do adimensional de Sherwood.

Sherwood é um adimensional cujo estudo foi baseado no modelo da camada limite desenvolvido por *Prandtl* para a placa plana [97], que só pode ser aplicado ao escoamento livre quando este atinge a superfície de contato [98]. Consequentemente, as correlações foram levantadas para o escoamento ao redor de uma única partícula (ou *pellet*). A Tabela 5.7 apresenta algumas correlações empíricas para obter-se o número de Sherwood para diferentes regimes de escoamento (*Re*), com diferentes temperaturas (*T*) e geometrias de partícula.

Tabela 5.7. Correlações empíricas para determinação de Sherwood em regime com convecção forçada, e as respectivas condições de uso [9,99,100].

Natureza da correlação	Correlação
Sistemas gasosos	$Sh = 2,0 + 0,6Re^{1/2}Sc^{1/3}, \quad 0 < Re < 200$
Sistemas líquidos	$Sh = 2,0 + 0,69Re^{1/2}Sc^{1/3}, \quad 20 < Re < 2000$
Sistemas líquidos (Carberry)	$Sh = 1,17Re^{0,585}Sc^{1/3}, \quad 15 < Re < 8500$
Sistemas líquido/vapor/gás com anéis de Raschig ou selas de Berl (Berl saddles)	<p>Líquido $Sh = 25,1Re^{0,45}Sc^{1/2} \quad 0 < Re < 2700$</p> <p>Gás $Sh = \frac{D_{i,m}}{P_A d_p} \frac{Re^v G^g}{(1-\varepsilon)} Sc^{-2/3} \quad 0 < Re < 350$</p> <p>$Re^v = Reynolds da fase vapor; G^g$ vazão de gás e d_p diâmetro característico do recheio.</p>
<i>Thoenes Kramers</i> (Reatores de leito fixo)	$Sh' = (Re')^{1/2} Sc^{1/3} = \left[\frac{k_g d_p}{D_{i,m}} \left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) \frac{1}{\gamma} \right]$ $Re' = \frac{Re}{(1-\varepsilon)\gamma} \quad e \quad Sh' = \frac{Sh \varepsilon}{(1-\varepsilon)\gamma}$ $\gamma = \frac{a}{\pi d_p^2} = \text{Fator de forma}$ <p>$0,25 < \varepsilon < 0,5; \quad 40 < Re' < 4000 \quad e \quad 1 < Sc < 4000.$</p>
Reatores monolíticos	$Sh = 3,66 \left(1 + 0,095 Re Sc \frac{d}{L} \right)^{0,45}$ <p>Em que <i>d</i> Espessura de parede do monolito e <i>L</i> é o espaçamento dos canais no interior do monolito.</p>

$$Sh = Sh(Re, T, Geometria \text{ de partícula}) \quad (5.43)$$

Correlações de Sherwood (Sh) podem ser levantadas a partir de dados disponíveis de um determinada partícula (pellet) a partir da correlação geral:

$$Sh_i = \frac{k_{gi}L}{D_{i,mist}} = a + bRe^c Sc^d \quad \text{em que } 1/2 < c < 2/3 \text{ e } 1/3 < d < 1/2 \quad (5.44)$$

Por ser aplicável apenas a sistemas isolados, isso limita muito a sua aplicação, e é utilizado apenas na etapa de desenvolvimento dos *pellets*.

Cabe salientar que essas relações somente podem ser utilizadas para sistemas com transferência de massa equimolar ou com baixas taxas de fluxo de massa.

d) Roteiro de cálculo para Sherwood (Partícula isolada)

- 1) Calcular Re (Equação 5.28)
- 2) Calcular σ_{AB} e Ω_{AB} (Tabelas 5.4 a 5.6)
- 3) Calcular D_{AB} (Equação 5.36)
- 4) Com D_{AB} calcular Sc (Equação 5.31)
- 5) Com Re e Sc calcular $Sh \rightarrow$ Relações empíricas (Tabela 5.7);
- 6) Com Sh calcular k_g (Equação 5.26)

5.6.2. Determinação do coeficiente de transferência de massa (k_g) através do fator de Chilton-Colburn (j_D): Segunda abordagem

O fator de *Chilton-Colburn* (j_D) é aplicado a um conjunto de sólidos, massa de catalisador, e não para partículas isoladas [97].

$$j_D = \frac{Sh}{Re Sc^{1/3}} = \frac{k_g}{u} Sc^{2/3} \quad (5.45)$$

Serão apresentadas a determinação gráfica e relações empíricas para o cálculo do coeficiente de *Chilton-Colburn* j_D . Entretanto, o gráfico também fornece

o valor de j_H ($j_D \approx 0,7j_H$), análogo de j_D , para a transferência de calor, este fator será discutido com mais detalhes em uma seção posterior deste capítulo.

a) Método gráfico

Pode determinar-se os coeficientes j_D e j_H pelo gráfico da Figura 5.4.

Ao utilizar-se outras referências [1,7] é usual ver ambas as notações j_D e J_M para referir-se ao fator de Chilton Colburn para o cálculo do coeficiente de transferência de massa.

$$j_M = \frac{RTk_g'}{u} (Sc)^{2/3} = j_D = \frac{k_g}{u} (Sc)^{2/3} \quad \text{em que} \quad k_g'RT = k_g \quad (5.46)$$

cujas unidades são: $[k_g'] = \frac{\text{mol}}{\text{atm cm}^2 \text{ s}}$ e $[k_g] = \frac{\text{cm}}{\text{s}}$.

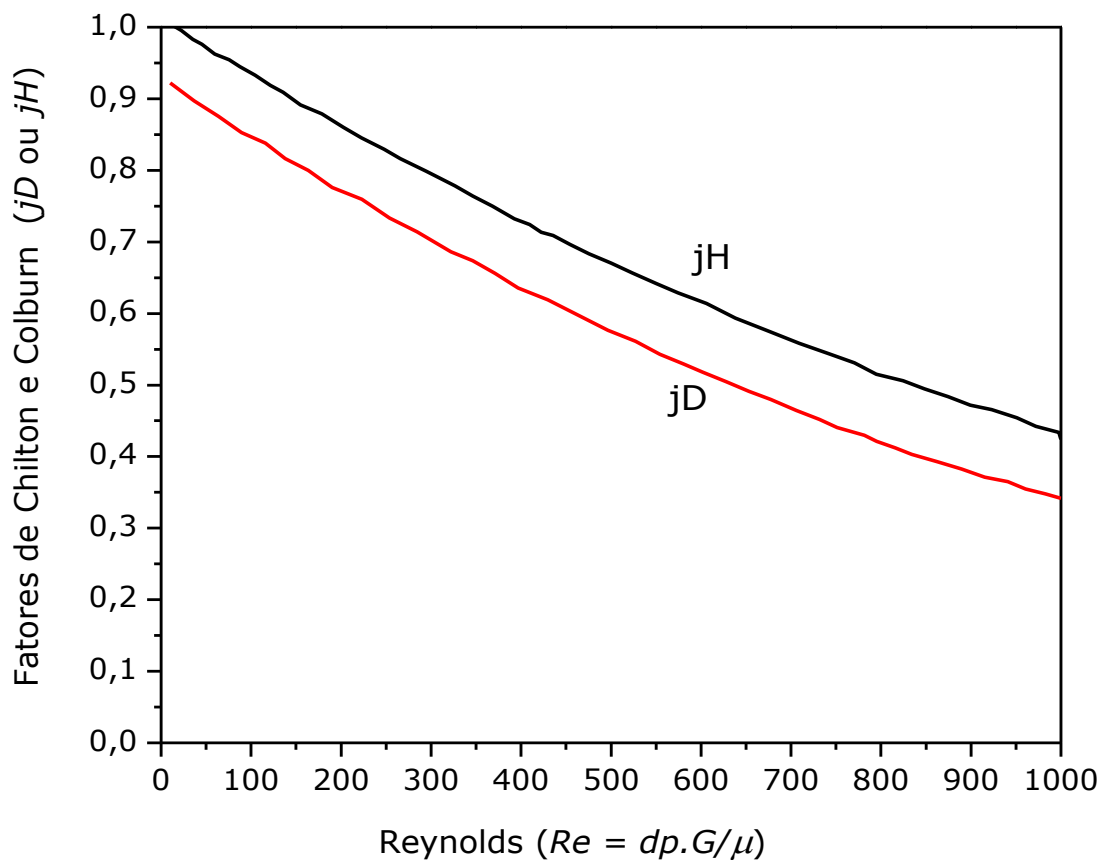


Figura 5.4. Representação gráfica do fator de *Chilton-Colburn* em função da porosidade e do número de Reynolds [1].

b) Correlações para reatores de leito fixo

As correlações de j_D para reatores de leito fixo, são dependentes das faixas de Reynolds e da porosidade do leito (ε) dadas pela Tabela 5.8 [90]:

Tabela 5.8. Correlações de j_D para reatores de leito fixo [90,101].

Fluido	Referência	Faixa de Reynolds e/ou porosidade (ε).	Correlação
Gás	<i>Wang</i>	$Re > 1$	$\varepsilon j_D = 0,5 Re^{-0,5}$
Gás	<i>Petrovic e Thodos</i>	$3 < Re < 2000$	$\varepsilon j_D = 0,357 Re^{0,359}$
Gás	<i>Hidajat</i>	$0,01 < Re < 0,1$	$j_D = 1,26 Re^{-0,45}$
Gás	<i>Carberry</i>	$50 < Re < 2500$	$j_D = 1,15 Re^{-1}$
Líquido	<i>Wilson e Geankopolis</i>	$0,0016 < Re < 35$	$\varepsilon j_D = 1,09 Re^{-2/3}$
		$55 < Re < 1500$	$\varepsilon j_D = 0,25 Re^{-0,31}$
		$0,35 < \varepsilon < 0,75$	

As correlações da Tabela 5.8 obedecem a correlação geral:

$$\varepsilon j_D = C Re^{-m} \quad (5.47)$$

C e m são constantes que dependem do sistema reacional e do leito. E ε é a porosidade do leito, definida como a razão entre o volume de vazios do leito e seu volume total.

c) Correlações para reatores com telas metálicas

Alguns reatores, como por exemplo o reator de oxidação da amônia [101], utilizando telas para tentar minimizar efeitos de transferência de calor e melhorar o controle de temperatura.

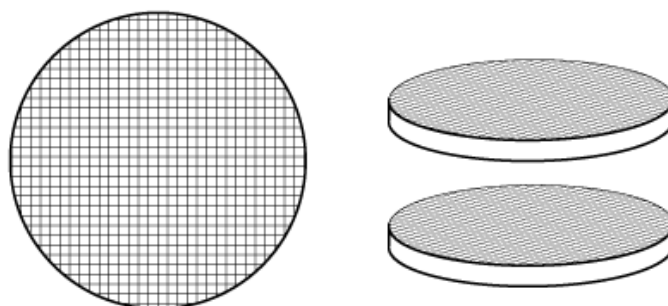


Figura 5.5. Esboço de telas de arame de platina para a oxidação da amônia.

O fator j_D depende do tamanho de *Mesh* (número de fios por polegada quadrada, in^2), N ; é o diâmetro do fio, d (in); é o espaçamento das telas, L (in). Abaixo são apresentadas algumas formulações para uma tela de arame em uma associação de n telas [9]:

$$a_g = \pi L N^2 \quad \text{em que} \quad L = \left(\frac{1}{N^2} + d^2 \right)^{1/2} \quad (5.48)$$

Na Tabela 5.9 são apresentadas as duas principais correlações para sistemas com telas.

Tabela 5.9. Correlações de transferência de massa para reatores com telas [9].

Correlações	Faixa de validade
$j_D = 0,94 Re^{-0,717}$	$0,4 < Re < 9$ 1 a 3 telas
$j_D = 0,664 Re^{-0,57} \gamma^{-0,57}$ $\gamma = (1 - Nd)^2$	$3 < Re < 107$ 4 a 5 telas
Em que $Re = \frac{\rho d u}{\mu \varepsilon_W}$ e $\varepsilon_W = 1 - \frac{\pi L N^2 d}{4}$	
A espessura da tela foi considerada 2d.	

Na Tabela 5.9, γ representa a fração mínima de abertura em uma tela; a é área total de superfície pelo volume de tela ($m^2 m^{-3}$) e ε_W é a porosidade das telas. Agora a Tabela 5.10 apresenta a formulação empírica para diferentes *Meshs* e porosidades:

Tabela 5.10. Correlações de j_D para reatores de com malhas ou telas metálicas [90].

Mesh	C	m	ε_W	d_p (cm)
10	2,62	0,73	0,817	0,312
16	4,26	0,85	0,795	0,228
24	2,80	0,81	0,763	0,142
60	1,46	0,77	0,690	0,060
em que $\varepsilon j_D = C Re^m$ e $Re = \frac{\rho d_p u}{\mu}$				

Por exemplo para a reação de oxidação da amônia valores usuais são: $Re = 25$, $n = 4$ a 8 , $\gamma = 0,56$ e 95% de conversão.

d) Reatores de leito fluidizado

As correlações de j_D para reatores de leito fluidizado são apresentadas na Tabela 5.11:

Tabela 5.11. Correlações de j_D para reatores de leito fluidizado [90].

Referência	Faixa de variáveis	Correlação
<i>Chu</i>	$1 < Re' < 30$	$j_D = 5,7(Re')^{-0,78}$
<i>Chu</i>	$30 < Re' < 10^4$	$j_D = 1,44 (Re')^{-0,78}$
<i>Riccete e Thodos</i>	$100 < Re' < 7000$	$j_D = \frac{1}{(Re')^{2/5} - 1,5}$
<i>Sen Gupta e Thodos</i>	$\frac{A_p^{1/2} G}{\mu} > 50$	$\frac{\epsilon j_D}{\psi} = \frac{0,5}{\left(\frac{A_p^{1/2} G}{\mu}\right)^{0,35} - 1,90}$

em que $Re' = \frac{d_p G}{\mu(1 - \epsilon)} = \frac{u \rho d_p}{\mu(1 - \epsilon)}$

Cujas variáveis são a A_p área externa de uma partícula (m^2) e ψ é o fator de área disponível (para esfera $\psi = 1$ e para o cilindro $\psi = 1,6$).

e) Roteiro de cálculo (sistema particulado)

- 1) Conhecendo-se o tipo de reator calcula-se Re ou Re'
- 2) Com Re ou Re' calcula-se j_D (Tabelas 5.9, 5.10 e 5.11);
- 3) Calcular σ_{AB} e Ω_{AB} (Tabela 5.4 a 5.6)
- 4) Calcular D_{AB} (Equação 5.36)
- 5) Com D_{AB} calcular Sc (Equação 5.31)
- 6) Com j_D e Sc calcular k_g (Equação 5.46)

5.7. Detecção experimental de limitações difusionais externas

Ao realizar-se ensaios para medição da taxa de reação é importante verificar se a taxa medida é intrínseca (efetiva) ou se é influenciada pelos processos de difusão, em particular a difusão externa.

Os procedimentos experimentais para detecção de efeitos difusionais efetuam-se em duas categorias principais [1].

Caso 1 - Não se conhece o valor de tempo espacial a ser utilizado nos testes catalíticos.

Determina-se a conversão em termos da vazão volumétrica de entrada (Q_0). Para tal objetivo, varia-se o valor de vazão de entrada (Q_0) e fixa-se a massa de catalisador (w) variando-se o tempo espacial (W/Q_0) e a temperatura. Será tomado como exemplo a Figura 5.6 que apresenta os dados cinéticos para a detecção de efeitos difusionais em catalisadores de Pd/CeO₂/Al₂O₃ na oxidação parcial de metano [102].

As vazões de gás foram variadas na faixa de 200 a 1000 ml/min, enquanto a massa de catalisador foi mantida constante ($W = 40$ mg). Dessa forma, a razão W/F foi modificada no intervalo de $2 \cdot 10^{-4}$ a $4 \cdot 10^{-5}$ g.min.cm⁻³, na mesma ordem. A Figura 5.6 apresenta o gráfico de conversão *versus* a razão massa por vazão volumétrica (W/F). É possível visualizar que em razões W/F acima de $6,67 \cdot 10^{-5}$ gcat.min.cm⁻³ (referente à vazão de 600 ml/min), a conversão é praticamente constante (em torno de 40%), no entanto abaixo deste valor a conversão é alterada linearmente com a razão W/F , chegando a 28% na menor razão (correspondente à vazão de 1000 mL/min). Dessa forma, pode-se sugerir que em vazões inferiores a 600 L/min, mantendo-se constante a massa de catalisador em 40 mg, $6,67 \cdot 10^{-5}$ g.min.cm⁻³ os efeitos de transferência de massa são consideráveis, enquanto em vazões superiores estes efeitos são menos expressivos.

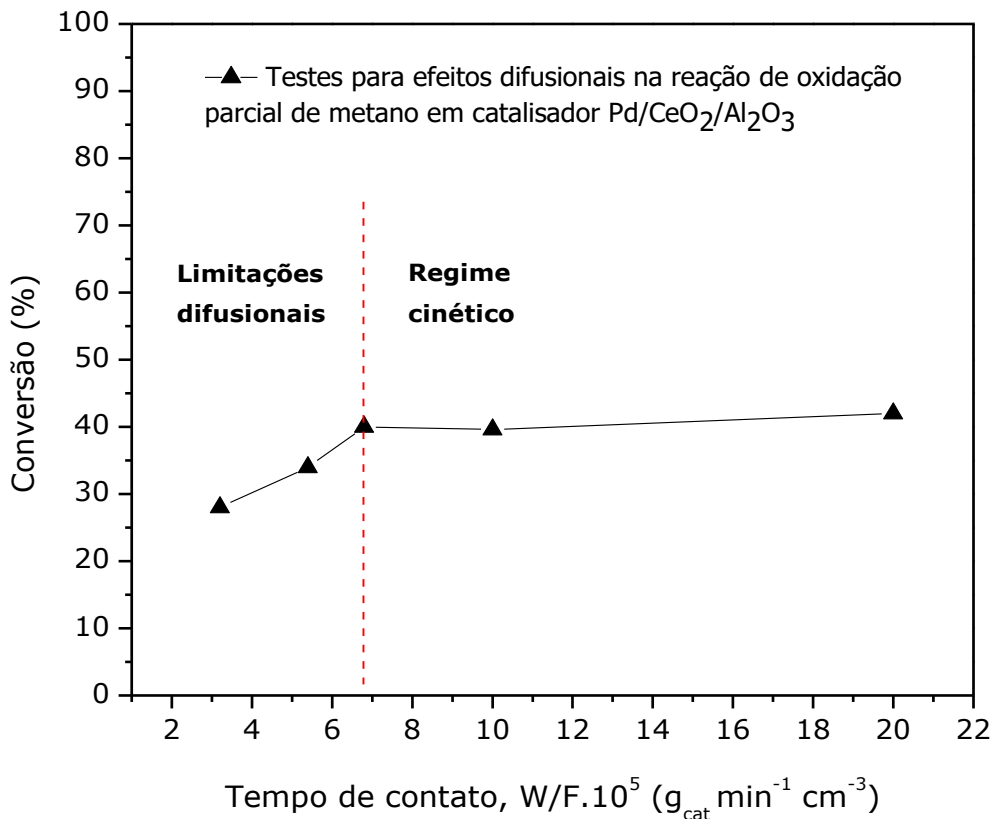


Figura 5.6. Detecção experimental de limitações difusionais externas (Caso 1 – Não há valor de referência para o tempo espacial na literatura) [102].

Caso 2 - É conhecido da literatura um valor de tempo espacial a ser utilizado nos testes catalíticos.

Determina-se a conversão em termos do tempo espacial (W/Q_0). Varia-se o valor de vazão de entrada (Q_0) e varia-se a massa de catalisador (W) mantendo-se constante o tempo espacial (W/Q_0) e a temperatura .

Será tomado como exemplo a Figura 5.7 que envolve a detecção de efeitos difusionais para a oxidação parcial do propano em catalisadores Ni/CeO₂/Al₂O₃.

Testes para verificação do regime cinético foram realizados a fim de verificar-se a existência de impedimento difusional externo na temperatura proposta para os testes catalíticos isotérmicos. Foi utilizado o tempo espacial de 0,0667 g min cm⁻³ definido por Lintz e Muller [103] para catalisadores de níquel

em reações de oxidação parcial de hidrocarbonetos. Mantido esse valor constante, foram definidas três condições: $6,7 \text{ mg}_{\text{cat}}/(100 \text{ ml.cm}^{-3})$, $10 \text{ mg}_{\text{cat}}/(150 \text{ ml.cm}^{-3})$ e $13,3 \text{ mg}_{\text{cat}}/(200 \text{ ml.cm}^{-3})$ para avaliar a reprodutibilidade dos testes catalíticos [104].

Não foram verificadas variações significativas na conversão de propano, ou seja, em concordância com a literatura, este valor de tempo espacial se encontra dentro da região de controle cinético. A Figura 5.7 apresenta um esquema da curva característica de ambos os regimes: cinético e difusional (sendo o último, onde efeitos de transferência de massa são significativos).

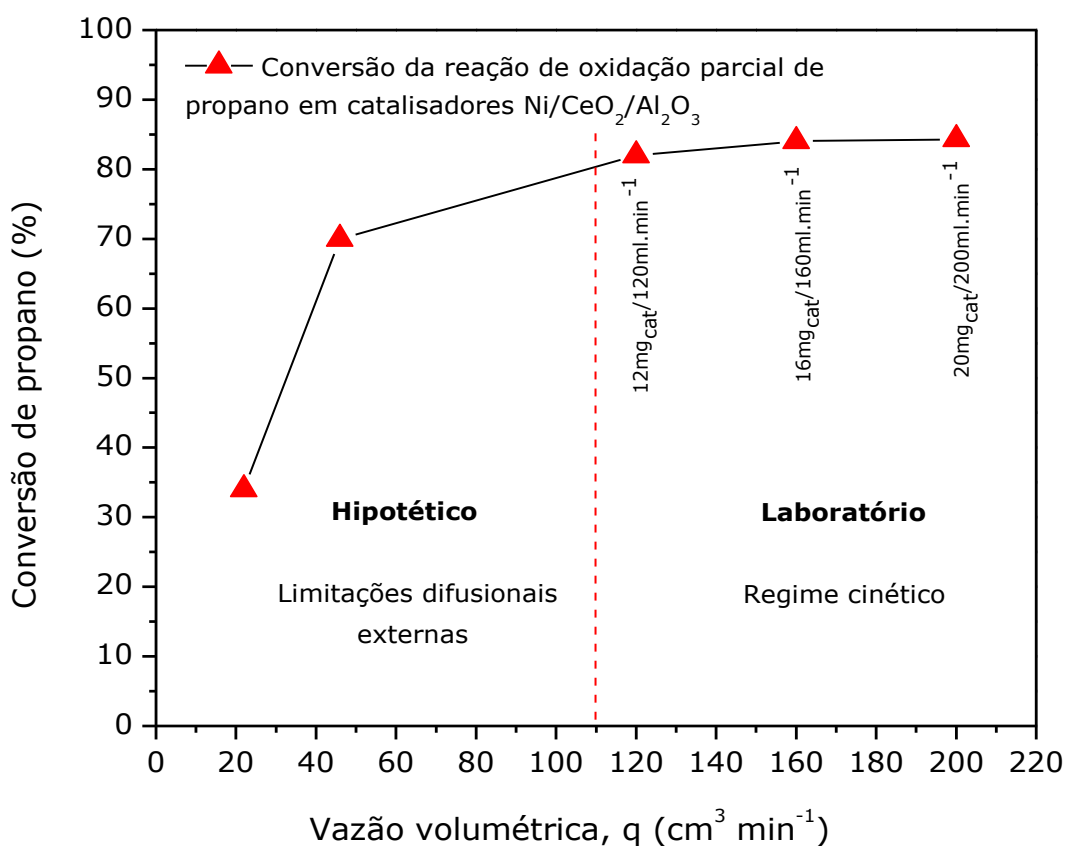


Figura 5.7. Avaliação experimental da influência de efeitos de transferência de massa externa.

5.8. Importância da análise da resistência a transferência de massa na camada externa do catalisador.

Serão analisados três casos:

5.8.1. Mudança de regime na ampliação de escala (*scale-up*) em reatores

A maneira mais usual de realizar-se a ampliação de escala em reatores químicos é através da utilização de adimensionais. Considere duas condições distintas, a primeira, condição 1, é o reator em escala de laboratório ou na planta piloto, com uma massa de catalisador W_1 e uma vazão molar na alimentação $F_{A0,1}$. Na segunda situação, condição 2, temos um reator industrial com uma massa de catalisador W_2 e uma vazão molar na alimentação $F_{A0,2}$. A Figura 5.8 ilustra esta situação [65]:

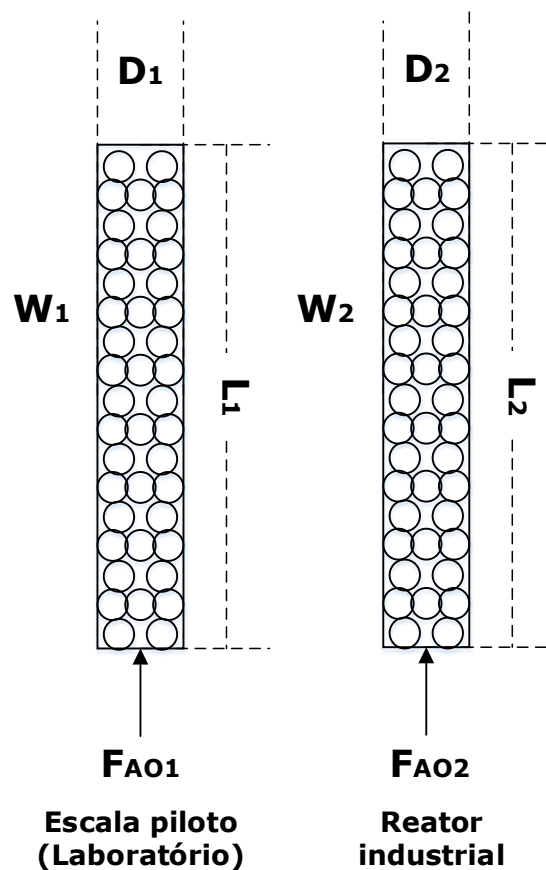


Figura 5.8. Esquema de uma ampliação de reatores [65].

O princípio básico de ampliação de escala em reatores heterogêneos é de que o tempo de contato tem de permanecer o mesmo, para que sejam obtidos os mesmos valores de conversão e outras variáveis cinéticas tais como seletividade e rendimento. Dessa forma:

$$\frac{W_1}{F_{A0,1}} = \frac{W_2}{F_{A0,2}} \quad (5.49)$$

O tempo espacial é fixado e deseja-se estipular uma vazão de operação. Pode ser utilizado o fator de *Chilton Colburn* para transferência de massa, j_D , para a ampliação de escala:

$$j_{D,2} = j_{D,1} \quad \therefore \quad \frac{Re_2^m}{\varepsilon_2} = C \frac{Re_1^m}{\varepsilon_1} \quad (5.50a)$$

$$\text{em que } Re' = \frac{d_p G}{\mu(1-\varepsilon)} = \frac{u \rho d_p}{\mu(1-\varepsilon)} \quad (5.50b)$$

em que m e C são coeficientes empíricos obtidos a partir da regressão dos dados da cinética do reatores durante condições de partida e parada do reator.

5.8.2. Influência da velocidade do fluido e do diâmetro de partícula na transferência de massa externa

Utilizando-se, por exemplo, a equação de Wang [1]:

$$\varepsilon j_D = 0,5 Re^{-0,5} \quad \text{para } Re > 1, \quad \text{leito fixo}$$

$$\text{Rearranjando – se a equação } j_D = 0,5 \varepsilon^{-1} Re^{-0,5} \quad (5.51)$$

E substituindo-se a definição de j_D , equação 290, na equação 317:

$$\frac{k_g}{u} Sc^{2/3} = 0,5 \varepsilon^{-1} Re^{-0,5} \quad (5.52)$$

Substituindo-se a definição de Reynolds $Re = d_p u \rho / \mu$ na equação 5.52:

$$\frac{k_g}{u} Sc^{2/3} = 0,5 \varepsilon^{-1} \left(\frac{d_p u \rho}{\mu} \right)^{-0,5} \quad \therefore \quad k_g = 0,5 \varepsilon^{-1} Sc^{-2/3} d_p^{-0,5} \rho^{-0,5} \mu^{0,5} u^{0,5} \quad (5.53)$$

Fixadas as condições de temperatura, pode-se assumir que:

$$k_g = K \cdot u^{0,5} d_p^{-0,5} \quad (5.54a)$$

$$\text{em que } K = 0,5 \varepsilon^{-1} Sc^{-2/3} \rho^{-0,5} \mu^{0,5} \quad (5.54b)$$

Portanto o coeficiente de transferência de massa é proporcional à raiz quadrada da velocidade de escoamento. E inversamente proporcional a raiz quadrada do diâmetro de partícula. Portanto, conclui-se que:

↑↑↑ u ↑↑ k_g ↑↑Transferência de massa externa ↓↓↓ Espessura da camada limite
 ↓↓↓ d_p ↑↑ k_g ↑↑Transferência de massa externa ↓↓↓ Espessura da camada limite

Primeiramente, pela Figura 5.9, observa-se a influência simultânea de duas variáveis, velocidade de escoamento e diâmetro de partícula, sobre a taxa de transferência de massa (diretamente proporcional a k_g). Não obstante é observada uma relação linear entre a taxa de transferência de massa e a raiz quadrada da velocidade de escoamento, diâmetro de partícula ou a razão de ambos [1].

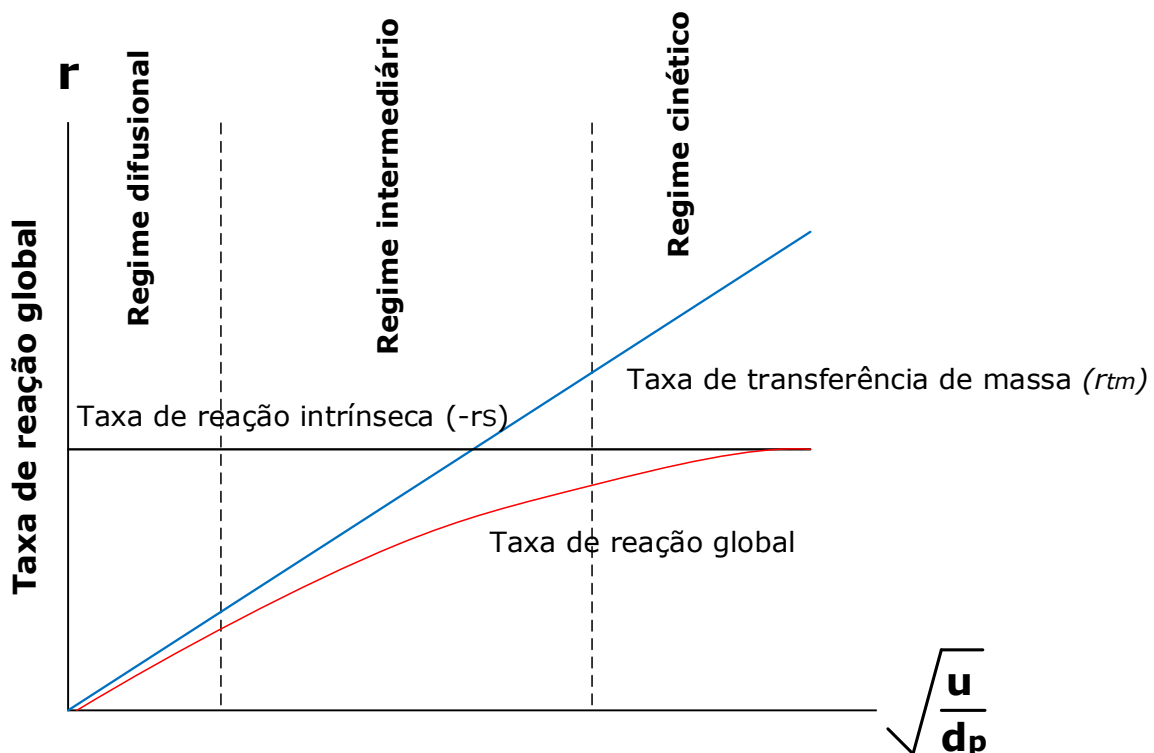


Figura 5.9. Relação entre as diferentes taxas e a raiz quadrática da razão entre velocidade de escoamento e diâmetro de partícula.

Pela Figura 5.9 observa-se que a taxa de transferência varia linearmente com a abscissa, enquanto a taxa de reação intrínseca permanece constante. A taxa global inicialmente apresenta um comportamento linear, na região em que a transferência de massa controla, e este comportamento muda no regime intermediário, e por fim, é atingido um patamar na região de regime cinético, este patamar é a própria taxa intrínseca de reação.

5.8.3. Influência da temperatura do fluido sobre a transferência de massa externa

A taxa específica de reação, k , varia exponencialmente com a temperatura segundo a equação de Arrhenius. Já a relação entre o coeficiente de transferência de massa, k_g , não possui uma relação tão explícita com a temperatura. Portanto é necessária desenvolvê-la a partir da equação 319:

$$k_g = 0,5\varepsilon^{-1}Sc^{-2/3}d_p^{-0,5}\rho^{-0,5}\mu^{0,5}u^{0,5} \quad (5.55)$$

Para esta análise o mais relevante é a proporcionalidade das grandezas com a temperatura. Portanto, ao desconsiderar-se os termos sem dependência explícita com a temperatura:

$$k_g \propto Sc^{-2/3}\rho^{-0,5}\mu^{0,5} \quad \text{se} \quad Sc_i = \frac{\mu}{\rho D_i} = \frac{\nu}{D_i} \quad \therefore \quad k_g \propto D_i^{2/3}\nu^{-1/6} \quad (5.56)$$

Utilizando-se a Equação de Chapman-Enskog $D_i \propto T^{3/2}$ e Fuller ($D_i \propto T^{1,75}$), para gases a baixas temperaturas é aproximado para $D_i \propto T^2$ Substituindo na equação 5.57:

$$k_g \propto T^{4/3}\nu^{-1/6} \quad (5.57)$$

Para gases a altas temperaturas:

$$\text{Se } \rho = \frac{PM}{RT} \text{ e } \mu \propto T^{1/2} \text{ Logo } \nu = \frac{\mu}{\rho} \propto \frac{T^{1/2}}{T^{-1}} \propto T^{3/2} \text{ e } D_i \propto T^{1,75} \text{ substituindo em 5.57}$$

$$k_g \propto \frac{T^{3/2}}{(T^{1,75})^{-1/6}} \propto T \quad (5.58)$$

Portanto há uma relação aproximadamente linear entre o coeficiente de transferência de massa e a temperatura. Pode-se representar graficamente, Figura 5.10, a relação entre o coeficiente de transferência de massa, $k_g \propto T$, e a taxa específica de reação:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (5.59)$$

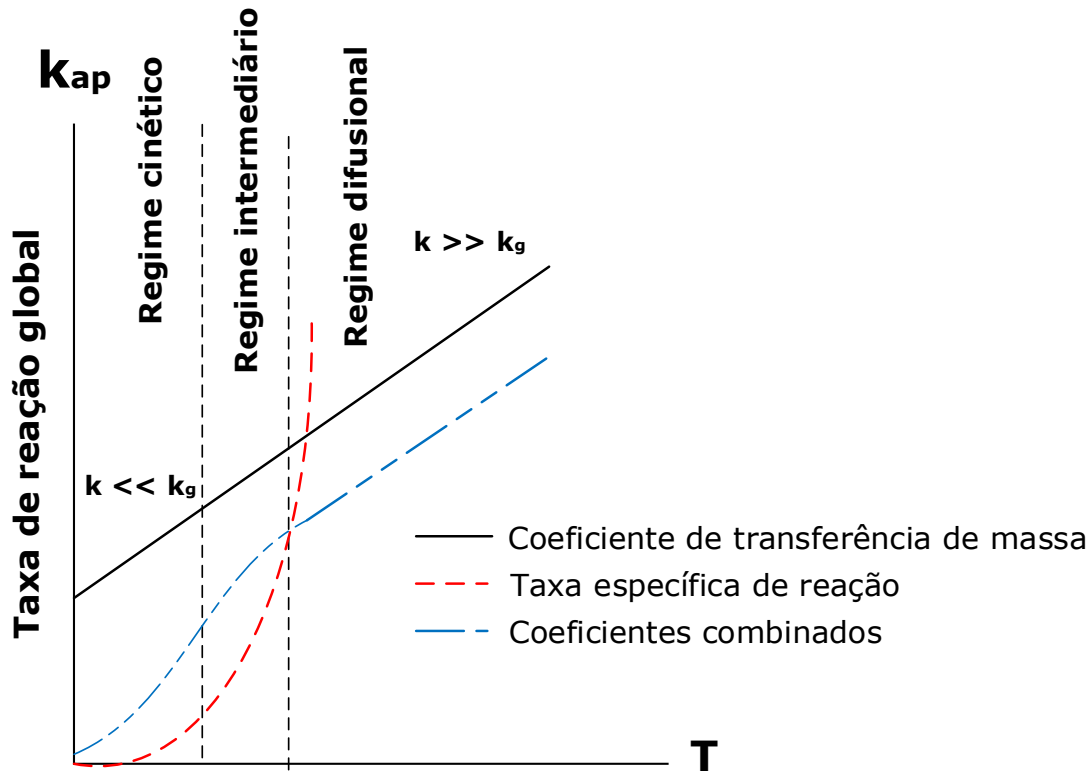


Figura 5.10. Mudança de regime em termos dos coeficientes de transferência de massa (k_g) e taxa específica de reação (k).

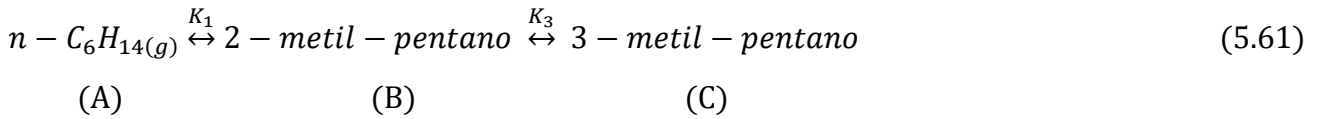
5.8.4. Efeitos do transporte de massa externo na seletividade

A definição a ser utilizada é a de seletividade instantânea entre um produto desejado (D) e um produto indesejado (U) [7]:

$$S_{DU} = \frac{\text{Taxa de produção do produto desejado}}{\text{Taxa de produção do produto indesejado}} = \frac{r_D}{r_U} \quad (5.60)$$

a) Reações consecutivas (isotérmicas)

Considere a produção de hidrocarbonetos ramificados por reações de isomerização [7]:



O 2-metil-pentano (B) é o produto desejado enquanto 3-metil-pentano é um produto colateral. Essas reações são reversíveis e podem ser consideradas de primeira ordem. A limitação à transferência de massa externa reduzirá a concentração de hexano na superfície a valores inferiores aos da fase *bulk* (seio do líquido). Esse fato leva a redução da taxa de 2 - metil - pentano. No entanto, a concentração de B será maior na superfície do catalisador do que na fase *bulk*, o que leva ao aumento da taxa de consumo de B para formar C, segunda reação. Por estas razões qualitativas espera-se que a seletividade de B em relação a C seja reduzida pelas transferência de massa externa. Agora será analisada quantitativamente a expressão da seletividade instântanea, considerando-se as reações irreversíveis (Figura 5.11) [7].

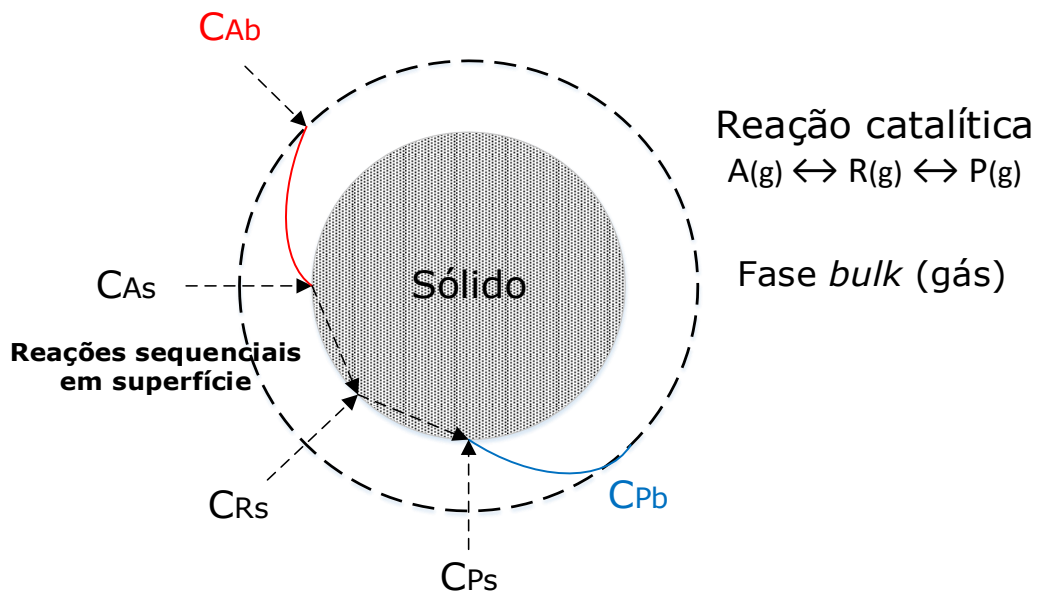


Figura 5.11. Representação Gráfica da reação de isomerização de n-hexano em um sólido não - poroso.

A seletividade para produção de B com controle cinético (S_P) e para produção de B com limitação difusional externa (S_P'), são definidas pelas equações 3.35 e 3.36:

$$S_P = \frac{r_{Bb}}{r_{Cb}} = \frac{k_1 C_{Ab} - k_2 C_{Bb}}{k_2 C_{Bb}} = \frac{k_2 C_{Ab}}{k_1 C_{Bb}} - 1 \quad (5.62)$$

$$S_P' = \frac{r_{Bs}}{r_{Cs}} = \frac{k_1 C_{As} - k_2 C_{Bs}}{k_2 C_{Bs}} = \frac{k_2 C_{As}}{k_1 C_{Bs}} - 1 \quad (5.63)$$

A taxa de transferência de massa de B no equilíbrio será igual a taxa de consumo de A

$$r_{tm,B} = k_{gB}a (C_{Ab} - C_{As}) \quad e \quad (-r_{As}) = kC_{As}$$

Igualando-as, será obtido o perfil de concentrações do reagente A para o grão de catalisador:

$$k_{gB}a (C_{Ab} - C_{As}) = kC_{As} \quad \therefore \quad C_{As} = \frac{C_{Ab}}{1 + \frac{k_1}{k_{gA}a}} \quad (5.64)$$

Perfil de concentrações para o reagente B é dada pelo seguinte balanço de taxas:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de B transferido da} \\ \text{superfície para a fase bulk } (r_{tmB}) \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de B formado} \\ \text{na superfície} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa de B consumido} \\ \text{para gerar - se C} \end{array} \right\}$$

$$k_{gB}a(C_{Bb} - C_{Bs}) = k_1 C_{As} - k_2 C_{Bs}$$

rearranjando-se a equação:

$$C_{Bs} = \frac{k_{gB}a C_{Bb} + k_1 C_{As}}{k_{gB}a + k_2} \quad (5.65)$$

Ao substituir-se a equação 5.64 na equação 5.65, será obtido o perfil de concentrações de B na superfície do catalisador.

$$C_{Bs} = \frac{k_{gB}a C_{Bb} + k_1 \frac{C_{Ab}}{1 + \frac{k_1}{k_{gA}a}}}{k_{gB}a + k_2} \quad (5.66)$$

Substituindo-se as equações 5.64 e 5.66 na equação 5.63 é obtida a seletividade em relação as concentrações de superfície apresentada na equação 333:

$$S_{P'} = \frac{r_{Bs}}{r_{Cs}} = \frac{k_2 C_{As}}{k_1 C_{Bs}} - 1 = \frac{k_2}{k_1} \frac{\left(\frac{C_{Ab}}{1 + \frac{k_1}{k_{gA}a}} \right)}{\left(\frac{k_{gBa}C_{Bb} + \frac{k_1 C_{Ab}}{1 + \frac{k_1}{k_{gA}a}}}{k_{gBa} + k_2} \right)} - 1 = \frac{k_2 C_{Ab}}{k_1 C_{Bb}} \left[\frac{\left(\frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_{gA}a}} \right)}{\frac{k_{gBa} \left(1 + \frac{k_1}{k_{gA}a} \right) + k_1 \frac{C_{Ab}}{C_{Bb}}}{\left(1 + \frac{k_1}{k_{gA}a} \right)}} \right] - 1$$

$$S_{P'} = \frac{k_2 C_{Ab}}{k_1 C_{Bb}} \frac{\left(1 + \frac{k_2}{k_{gBa}} \right)}{\left[\left(1 + \frac{k_1}{k_{gA}a} \right) + \frac{k_2 C_{Ab}}{k_{gBa} C_{Bb}} \right]} - 1 \quad (5.67)$$

Portanto serão explicitadas as duas situações limite para a equação 333:

- Regime cinético ($k_1 e k_2 \gg k_{gA} e k_{gB}$):

$$S_{P'} \approx \frac{k_2 C_{Ab}}{k_1 C_{Bb}} - 1 \quad (5.68)$$

É o mesmo resultado obtido na equação 5.63.

- Controle pela transferência de massa ($k_{gA}, k_{gB} \gg k_1, k_2$):

$$S_{P'} \approx S_{P'} = \frac{k_2 C_{Ab}}{k_1 C_{Bb}} \frac{\left(1 + \frac{k_2}{k_{gBa}} \right)}{\left[\left(1 + \frac{k_1}{k_{gA}a} \right) + \frac{k_2 C_{Ab}}{k_{gBa} C_{Bb}} \right]} - 1 = \frac{k_2 C_{Ab}}{k_1 C_{Bb}} \frac{1}{\left[\frac{k_2 C_{Ab}}{k_{gBa} C_{Bb}} \right]} - 1 \approx \frac{k_{gBa}}{k_1} - 1 \quad (5.69)$$

Portanto, se há impedimento difusional, a influência da transferência de massa é $S_{P'} < S_P$. Logo efeitos difusionais, diminuem a seletividade da formação de produtos desejados. Abaixo serão explicitados três casos usuais, b.1, b.2 e b.3, respectivamente:

b.1) Reações paralelas: Condições isotérmicas

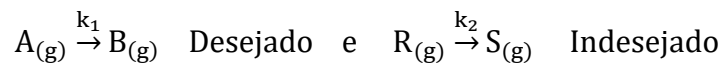
$A_{(g)} \xrightarrow{k_1} B_{(g)}$ e $A_{(g)} \xrightarrow{k_2} C_{(g)}$ ambas de primeira ordem, onde B é o produto desejado.

Seletividade em termo de controle cinético, S_P , e por efeitos de transporte de massa S_P' :

$$S_P = \frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1 C_{As}}{k_2 C_{As}} = \frac{k_1 C_{Ab}}{k_2 C_{Ab}} = \frac{k_1}{k_2} = S_P' \quad (5.70)$$

Não há influência de efeitos do limite difusional na seletividade para este tipo de reação.

b.2) Reações completamente independentes: Condições isotérmicas



As seletividades são dadas pelas equações 5.68 e 5.69 [7]:

$$S_P = \frac{k_1 C_{Ab}}{k_2 C_{Rb}} \neq S_P' = \frac{k_1 C_{Ab}}{k_2 C_{Rb}}$$

O perfil de concentração de R, de maneira análoga à equação 5.64, expresso pela equação 5.71:

$$C_{Rs} = \frac{C_{Rb}}{1 + \frac{k_2}{k_{gR}a}} \quad (5.71)$$

Substituindo as equações 5.64 e 5.71 na equação definição de seletividade:

$$S_P' = \frac{r_B}{r_R} = \frac{k_1 C_{As}}{k_2 C_{Rs}} = \frac{k_1 C_{Ab}}{k_2 C_{Rb}} \frac{\left(\frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_{gA}a}} \right)}{\left(\frac{1}{1 + \frac{k_2}{k_{gR}a}} \right)} \quad \therefore \quad S_P' = \frac{C_{Ab}}{C_{Rb}} \frac{\left(\frac{1}{k_2} + \frac{1}{k_{gR}a} \right)}{\left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_{gA}a} \right)} \quad (5.72)$$

Onde as parcelas entre parêntesis na equação 341 representam as resistências à reação química ($1/k$) e à transferência de massa ($1/k_g a$).

b.3) Reações paralelas: Condições não-isotérmicas

$A_{(g)} \xrightarrow{k_1} B_{(g)}$ e $A_{(g)} \xrightarrow{k_2} C_{(g)}$ Ambas de primeira ordem, onde B é o produto desejado

Agora há uma diferença de temperatura entre o fluido (bulk), T_b , e a superfície do grão, T_s . Esse fato interfere na seletividade, porque as taxas em superfície podem ser maiores ou menores de acordo com a natureza da reação [7]:

$T_s > T_b \therefore$ Reação exotérmica $\therefore \Delta H < 0$

$T_s < T_b \therefore$ Reação endotérmica $\therefore \Delta H > 0$

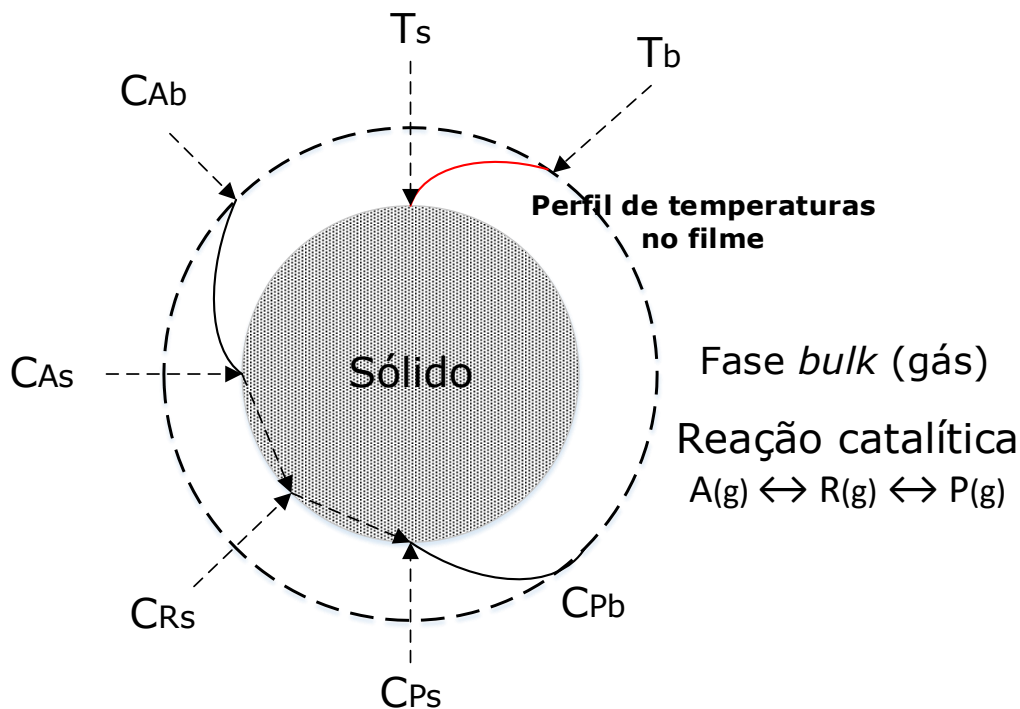


Figura 5.11. Perfis de temperatura e composição para uma grão não-isotérmico.

Agora de maneira análoga as equações 5.62 e 5.63:

$$S_P = \frac{r_B}{r_C} = \frac{k_1 C_{Ab}}{k_2 C_{Ab}} = \frac{k_1(T_b)}{k_2(T_b)} \quad e \quad S_{P'} = \frac{k_1 C_{As}}{k_2 C_{As}} = \frac{k_1(T_S)}{k_2(T_S)}$$

Agora ao introduzir a influência da temperatura por meio da equação de Arrhenius:

$$S_{P'} = \frac{k_1 C_{As}}{k_2 C_{As}} = \frac{k_1(T_S)}{k_2(T_S)} = \frac{k_{01} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT_S}\right)}{k_{02} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT_S}\right)} = \frac{k_{01}}{k_{02}} \exp\left[-\frac{(E_1 - E_2)}{RT_S}\right] \quad (5.73)$$

$$S_P = \frac{k_1 C_{Ab}}{k_2 C_{Ab}} = \frac{k_1(T_b)}{k_2(T_b)} = \frac{k_{01} \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{RT_b}\right)}{k_{02} \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{RT_b}\right)} = \frac{k_{01}}{k_{02}} \exp\left[-\frac{(E_1 - E_2)}{RT_b}\right] \quad (5.74)$$

Ao dividir a equação 5.73 pela equação 5.74:

$$\frac{S_{P'}(T_S)}{S_P(T_b)} = \frac{\exp\left[-\frac{(E_1 - E_2)}{RT_S}\right]}{\exp\left[-\frac{(E_1 - E_2)}{RT_b}\right]} = \exp\left[\frac{(E_1 - E_2)}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_S}\right)\right] \quad (5.75)$$

Por exemplo para uma reação exotérmica $\therefore \Delta H < 0$.

Se $E_1 > E_2 \therefore S_{P'}(T_S) > S_P(T_b) \therefore$ Favorecimento da formação de B

Como não há impedimento difusional externo significativo B vai para a fase *bulk*.

Se $E_1 > E_2 \therefore S_{P'}(T_S) < S_P(T_b) \therefore$ Controle por Transferência de massa formaria mais C

Como há impedimento difusional externo significativo B “permanece” na superfície e pelo princípio de “*Le Chatelier*” a maior concentração de B favorece a formação de C [8].

Para reações consecutivas do tipo $A_{(g)} \xrightarrow{k_1} B_{(g)} \xrightarrow{k_2} C_{(g)}$ suponha que os efeitos difusionais externos sejam tão importantes quanto os efeitos de transferência de calor. Verifica-se que a seletividade para formação de B será reduzida pela resistência à transferência de massa aumentada pela resistência à transferência de calor para $E_1 > E_2$ e reação exotérmica.

Exemplo 5.1. Cálculo da seletividade para a reação química.

Em uma reação consecutiva, $A_{(g)} \xrightarrow{k_1} B_{(g)} \xrightarrow{k_2} C_{(g)}$, as condições (calor de reação, coeficiente de transferência de calor) são tais que $T_s - T_b = 25^\circ\text{C}$. Não obstante, suponha que a resistência à transferência de massa seja relativamente baixa. Calcule a seletividade de reação. Dados abaixo:

$$E_1 = 20 \text{ kcal. mol}^{-1}, \quad E_2 = 15 \text{ kcal. mol}^{-1}, \quad k_{gA} = k_{gB} = 50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{01} = 6,2 \cdot 10^8 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad k_{02} = 1,9 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}, \quad T_b = 500\text{K} \text{ e } C_{Ab}/C_{Bb} = 2.$$

Verifique a variação na seletividade.

Solução

- Controle cinético

A partir da equações 5.62 e 5.74:

$$S_P = \frac{k_1 C_{Ab}}{k_2 C_{Bb}} - 1 = \frac{k_{01}}{k_{02}} \exp \left[-\frac{(E_1 - E_2)}{RT_b} \right] \frac{C_{Ab}}{C_{Bb}} - 1 \quad (5.76)$$

$$S_P = \frac{6,2 \cdot 10^8 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1,9 \cdot 10^6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}} \exp \left[-\frac{(20 - 15)1000 \text{ cal. mol}^{-1}}{1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 500\text{K}} \right] 2 - 1 = 3,3$$

- Controle por transferência de massa

A partir da equação 5.67:

$$S_P' = \frac{k_2 C_{Ab}}{k_1 C_{Bb}} \frac{\left(1 + \frac{k_2}{k_{gB} a}\right)}{\left[\left(1 + \frac{k_1}{k_{gA} a}\right) + \frac{k_2 C_{Ab}}{k_{gB} a C_{Bb}}\right]} - 1 \quad (5.77)$$

$$\text{Se } T_s - T_b = 25^\circ\text{C} \quad \therefore \quad T_b = 500^\circ\text{C} \quad \therefore \quad T_s = 525^\circ\text{C}$$

$$\text{e } k_1(525^\circ\text{C}) = 2,92 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ e } k_2(525^\circ\text{C}) = 1,08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Substituindo-se os dados na equação anterior:

$$S_P' = \frac{1,08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}}{2,92 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}} 2 \frac{\left(1 + \frac{1,08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}}{50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}}\right)}{\left[\left(1 + \frac{2,92 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}}{50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}}\right) + \frac{1,08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}}{50 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}} 2\right]} - 1 = 3,8$$

A seletividade aumenta porque houve uma compensação (resistência à transferência de calor alta, aumento da taxa de reação, $\uparrow S_p'$, enquanto à resistência à transferência de massa existente levou a um efeito de $\downarrow S_p'$.

5.8.5. Critérios para avaliação dos efeitos do transporte de massa externo na cinética de superfície

a) Critério heurístico (5% de desvio)

Na prática pode-se medir a taxa de reação $(-r_A)$ e as propriedades bulk do fluido T_b e C_{Ab} , para a qual:

$$(-r_A)_{EXP} = \frac{\text{Vazão de entrada} - \text{Vazão de saída}}{\text{Massa de catalisador}} = \frac{F_{A0,EXP} - F_{A,EXP}}{W} \quad (5.78)$$

$$\text{Se } C_{Ab} = \frac{P_A}{RT_b}$$

Em estado estacionário, independente de ter impedimento difusional ou não:

$$(-r_A)_{EXP} = r_{tmA} = k_{gA,CALCULADO} a (C_{Ab,EXP} - C_{As}) \quad (5.79)$$

O critério heurístico considera que o controle cinético se dá quando a diferença é maior ou igual a 5%, ou seja:

$$\text{Critério heurístico} = \frac{(C_{Ab} - C_{As})}{C_{Ab}} \cdot 100\% < 5\% \quad (5.80)$$

b) Critério de Mears

Caso a Equação 5.81 não seja atendida os efeitos de transferência de massa externos devem ser considerados e a reação sofre efeitos difusionais [105].

$$\frac{(-r_A)_{EXP} \rho_b d_p n}{2k_g C_{Ab}} < 0,15 \quad (5.81)$$

em que n é a ordem de reação; d_p é o diâmetro de partícula (m); ρ_c é a densidade *bulk* do sólido ($kg.m^{-3}$); $\rho_b = (1 - \varepsilon)\rho_c$ é a densidade do leito catalítico ($kg.m^{-3}$); ε é a porosidade do leito; c_{Ab} é o calor específico da espécie A na condição *bulk* ($cal.mol^{-1}.K^{-1}$) e k_g é o coeficiente de transferência de massa (m/s).

Mears também propôs que a temperatura na fase *bulk* do líquido, T_b , deverá ser virtualmente a mesma que a temperatura da superfície externa da partícula do catalisador quando [105]:

$$\left| \frac{-\Delta H_R (-r_A)_{EXP} \rho_b d_p E}{2h R T_b^2} \right| < 0,15 \quad (5.82)$$

em que h é o Coeficiente de transferência de calor (película) convectivo ($kJ m^{-2}s^{-1} K^{-1}$); R é a constante universal dos gases ($= 0,08314 kJ mol^{-1}K^{-1}$); ΔH_R é a entalpia de reação (kJ/mol) e E é a energia de ativação de reação (kJ/kmol).

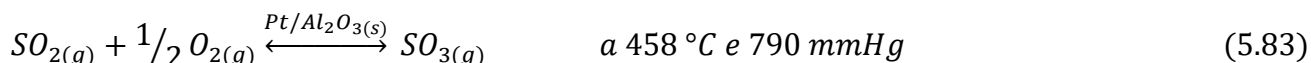
O critério de Mears é um método aproximado (*shortcut*) que permite avaliar se há efeitos de transferência de massa. Porém, possui a seguinte restrição "se o critério não é atendido, há resistência à transferência de massa no filme estagnado. Caso contrário, pode haver resistência à transferência de massa". Em outros termos:

$$\frac{(-r_A)_{EXP} \rho_c (1 - \varepsilon) d_p n}{2k_g c_{Ab}} \geq 0,15 \rightarrow \text{Há efeitos difusionais}$$

$$\frac{(-r_A)_{EXP} \rho_c (1 - \varepsilon) d_p n}{2k_g c_{Ab}} < 0,15 \rightarrow \text{Pode haver efeitos difusionais (talvez haja)}$$

Exemplo 5.2. A oxidação parcial de dióxido de enxofre

Olson *et al.* [106] estudaram a oxidação catalítica de dióxido de enxofre (SO_2) em um reator diferencial de leito fixo [90]:



O catalisador empregado consiste de platina suportada em alumina em pellets cilíndricos de 1/8 por 1/8" (0,3175 cm). A partir dos dados da Tabela 5.12

obtidos experimentalmente, determine a composição da mistura na superfície externa do catalisador.

Tabela 5.12. Dados do problema.

Taxa de vazão mássica (G)	245 lb h ⁻¹ ft ⁻²
Vazão molar de SO ₂ na alimentação ($F_{SO_2,0}$)	0,0475 mol min ⁻¹
Vazão molar de ar na alimentação (21%O ₂ /79% N ₂ base molar)	0,681 mol min ⁻¹
Taxa de reação intrínseca ($-r_A$) (mol SO ₃ g ⁻¹ h ⁻¹)	0,0940 mol g ⁻¹ h ⁻¹
Área de contato do catalisador (a)	5,12 ft ² lb ⁻¹
Viscosidade da mistura (μ)	0,032 cp
Densidade do pellet (ρ_s)	112,8 lb ft ⁻³
Porosidade do leito (ϵ)	0,40
Difusividade de Nitrogênio em oxigênio ($D_{N_2-O_2}$)	0,9 cm ² s ⁻¹
Difusividade de Nitrogênio em dióxido de enxofre ($D_{N_2-SO_2}$)	0,602 cm ² s ⁻¹
Difusividade de Nitrogênio em trióxido de enxofre ($D_{N_2-SO_3}$)	0,515 cm ² s ⁻¹
Difusividade do oxigênio em dióxido de enxofre ($D_{O_2-SO_2}$)	0,598 cm ² s ⁻¹
Difusividade do oxigênio em trióxido de enxofre ($D_{O_2-SO_3}$)	0,471 cm ² s ⁻¹
Difusividade de dióxido em trióxido de enxofre ($D_{SO_2-SO_3}$)	0,303 cm ² s ⁻¹

Solução

Como o reator é diferencial a mudança de composição através do reator é infinitesimal como ilustrado pela Figura 5.12.

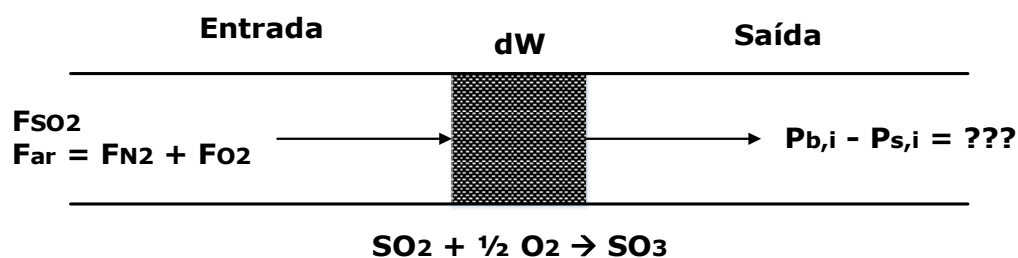


Figura 5.12. Representação do reator diferencial.

Os cálculos de composição e pressões parciais na alimentação são apresentados na Tabela 5.13.

Para determinar-se $P_{b,i} - P_{s,i}$ é preciso calcular-se o coeficiente de transferência de massa ($k_{g,i}$), e para tal cálculo é necessária a seguinte sequência de cálculos: $D_{i,m} \rightarrow Sc_i$; $Re_i \rightarrow j_{Di}$; $j_{Di} \rightarrow k_{gi}$.

Tabela 5.13. Cálculo da composição no reator.

Reagentes e produtos	$F_{i,ent} \sim F_{i,sai}$ (mol/min)	$P_{i,ent} \sim P_{i,sai}$ (mol/min)	$P_i(atm) = y_i P \frac{1 atm}{760 mmHg} = P_{b,i}(atm)$
SO ₂	0,0475	0,0652	0,0678
O ₂	0,143	0,1963	0,2040
N ₂	0,538	0,7385	0,7677
SO ₃	0	0	0

Passo 1: Cálculo do coeficiente de difusividade

A variação molar na reação é dada por:

Para a reação $SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow SO_{3(g)}$ os valores de N_j são:

Reagentes: N_{SO_2} e $N_{O_2} = \frac{1}{2} N_{SO_2}$

Produto: $N_{SO_3} = -N_{SO_2}$ Diluente/inerte: $N_{N_2} = 0$

cuja soma é $\sum_{i=1}^n N_j = \left(1 + \frac{1}{2} - 1\right) N_{SO_2} = \frac{1}{2} N_{SO_2}$

Cálculo da difusividade de um componente A em uma mistura com outros componentes i:

$$D_{A,m} = \frac{1 - y_A \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{N_A}}{\sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{D_{A,j}} \left(y_j - y_A \frac{N_j}{N_A} \right) \right]} \quad (5.84)$$

Primeiramente será calculada a difusividade do SO₂ na mistura:

$$D_{SO_2,m} = \frac{1 - y_{SO_2} \left(\frac{1/2 N_{SO_2}}{N_{SO_2}} \right)}{\frac{1}{D_{SO_2,O_2}} \left(y_{O_2} - y_{SO_2} \frac{N_{O_2}}{N_{SO_2}} \right) + \frac{1}{D_{SO_2,SO_3}} \left(y_{SO_3} - y_{SO_2} \frac{N_{SO_3}}{N_{SO_2}} \right) + \frac{1}{D_{SO_2,N_2}} \left(y_{N_2} - y_{SO_2} \frac{N_{N_2}}{N_{SO_2}} \right)}$$

Substituindo as expressões para relações molares:

$$D_{SO_2,m} = \frac{1 - \frac{1}{2} y_{SO_2}}{\frac{1}{D_{SO_2,O_2}} \left(y_{O_2} - \frac{1}{2} y_{SO_2} \right) + \frac{1}{D_{SO_2,SO_3}} (y_{SO_3} - y_{SO_2}) + \frac{1}{D_{SO_2,N_2}} y_{N_2}} \quad (5.85)$$

Substituindo-se os dados da Tabela 5.13 e do enunciado do problema na Equação 5.16:

$$D_{SO_2,m} = \frac{1 - 1/2 \cdot 0,0475}{\frac{1}{0,598}(0,143 - 1/2 \cdot 0,0475) + \frac{1}{0,303}(0 - 1/2 \cdot 0,0475) + \frac{1}{0,602} \cdot 0,543} \approx 0,564 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

De forma análoga todos os outros coeficientes podem ser calculados, $D_{SO_3,m}$, $D_{O_2,m}$ e $D_{N_2,m}$ cujos valores são 0,484, 0,502 e 1,818 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Passo 2: Cálculo do adimensional de Schmidt

$$Sc_i = \frac{\mu}{\rho D_{i,m}} \left| \begin{array}{l} \mu = \mu_{mist} = 0,032cp = 0,032 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ M_{mist} = \sum_i y_i \bar{M}_i = 0,0652(64) + 0,1963(32) + 0,7385(28) = 31,1 \text{ g mol}^{-1} \\ \text{Em que } R = 62363,7 \text{ cm}^3 \text{ mmHg K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \rho = \rho_{mist} = \frac{PM_{mist}}{RT} = \frac{790 \text{ mmHg } 31,1 \text{ g mol}^{-1}}{62363,7 \text{ cm}^3 \text{ mmHg K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 5,39 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3} \\ Sc_{SO_2} = \frac{\mu}{\rho D_{SO_2,m}} = \frac{0,032 \cdot 10^{-2} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}}{5,39 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3} \cdot 0,564 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}} = 1,05 \\ Sc_{SO_3} = 1,23; Sc_{O_2} = 1,18 \text{ e } Sc_{N_2} = 0,327 \end{array} \right.$$

Passo 3: Cálculo do adimensional de Reynolds

$$Re = \frac{d_p G}{\mu} \left| \begin{array}{l} \mu = \mu_{mist} = 0,032cp = 0,032 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ \text{Diâmetro equivalente do } pellet \\ (\text{área do cilindro de diâmetro } d \text{ e comprimento } l \text{ de } 1/8'' = \text{área da esfera}) \\ 2\pi \frac{d^2}{4} + \pi l^2 = 4\pi \frac{d_p^2}{4} \quad \therefore \quad d_p = \sqrt{\pi \left(\frac{d^2}{2} + l^2 \right)} \\ d_p = \sqrt{\pi \left[\frac{(0,3175 \text{ cm})^2}{2} + (0,3175 \text{ cm})^2 \right]} = 0,389 \text{ cm} \\ \text{Conversão de unidades em CGS} \\ G = 245 \frac{lb}{h \text{ ft}^2} \frac{459 \text{ g}}{1 \text{ lb}} \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \frac{1 \text{ ft}^2}{(30,48 \text{ cm})^2} = 0,0336 \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ Re = \frac{d_p G}{\mu} = \frac{0,389 \text{ cm } 0,0336 \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}}{0,032 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 41 \end{array} \right.$$

Passo 4: Cálculo do fator de *Chilton Colburn*

$$\text{Petrovic e Thodos } \varepsilon_{jD} = 0,357Re^{-0,359} \quad \therefore 0,4j_D = 0,357 \cdot 41^{-0,359} \quad \therefore j_D = 0,235$$

Passo 5: Cálculo do coeficiente de transferência de massa

$$k_{g,i} = j_D u S_{c,i}^{-2/3} \left| \begin{array}{l} u = \frac{G}{\rho} = \frac{0,0333 \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}}{5,39 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}} = 61,7 \text{ cm s}^{-1} \\ \text{(Petrovic e Thodos)} \\ k_{g,SO_2} = j_D u S_{c,i}^{-2/3} = 0,235 \cdot 61,7 \text{ cm s}^{-1} \cdot (1,05)^{-2/3} = 14,04 \text{ cm s}^{-1} \\ \text{Em que} \\ k_{g,SO_3} = 12,63 \text{ cm s}^{-1}; k_{g,O_2} = 12,98 \text{ cm s}^{-1} \text{ e } k_{g,N_2} = 30,55 \text{ cm s}^{-1} \end{array} \right.$$

Passo 6: Cálculo do gradiente de pressão $P_{b,i} - P_{s,i}$

Deve-se considerar a variação de volume do volume porque a reação não é equimolar. O fluxo molar é definido pela Equação 5.8:

$$N_i = k_{g,i} a \frac{(P_{i,b} - P_{i,s})}{RT} + y_i \sum_{j=1}^n N_j \quad (5.86)$$

Rearranjado de forma mais pertinente como proposto por Hill e Root [90]:

$$N_i = k_{g,i} a \frac{(P_{i,b} - P_{i,s})}{RT} + y_i \sum_{j=1}^n N_j \frac{N_i}{N_i} \quad \therefore \quad N_i \left(1 - y_i \sum_{j=1}^n \frac{N_j}{N_i} \right) = k_{g,i} a \frac{(P_{i,b} - P_{i,s})}{RT}$$

$$N_i = k_{g,i} a \frac{(P_{i,b} - P_{i,s})}{f_i' RT} \quad \text{em que } f_i' = 1 - y_i \sum_{j=1}^n \frac{N_j}{N_i} \quad \text{se pela estequiometria:}$$

$$\frac{N_j}{v_j} = \frac{N_i}{v_i} \quad \therefore \quad N_j = \frac{v_j}{v_i} N_i \quad \text{logo} \quad \sum_{j=1}^n N_j = \frac{N_i}{v_i} \sum_{j=1}^n v_j \quad \text{ou} \quad \sum_{j=1}^n \frac{N_j}{N_i} = \frac{1}{v_i} \sum_{j=1}^n v_j \quad \text{logo:}$$

$$N_i = k_{g,i} a \frac{(P_{i,b} - P_{i,s})}{f_i' RT} \quad \text{em que } f_i' = 1 - \frac{y_i}{v_i} \sum_{j=1}^n v_j \quad (5.87)$$

Pela lei de proporcionalidade

$$(r_A) = \frac{N_i}{v_i} \quad \therefore \quad (-r_A) = (-N_i)v_i = k_{g,i} a \frac{(P_{i,b} - P_{i,s})}{f_i' RT} v_i \quad \therefore \quad (P_{i,b} - P_{i,s}) = \frac{-v_i(-r_A)f_i' RT}{k_{g,i} a} \quad (5.88)$$

Para SO₂:

$$(P_{SO_2,b} - P_{SO_2,s}) = \frac{-v_{SO_2}(-r_{SO_2})f_{SO_2}'RT}{k_{g,SO_2}a}$$

$$v_{SO_2} = -1$$

$$f_{SO_2}' = 1 - \frac{y_{SO_2}}{v_{SO_2}}\Delta v = 1 - \frac{0,0652}{(-1)}(1 - 1/2 - 1) = 0,9674$$

$$\text{Do enunciado a taxa é } (-r_A) = 0,094 \frac{\text{mol}}{\text{h}} \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} = 2,61 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Área do catalisador é } a = 5,12 \frac{\text{ft}^2 (30,48 \text{ cm})^2}{\text{lb}} \frac{1 \text{ lb}}{453,6 \text{ g}} = 10,486 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$$

$$(P_{SO_2,b} - P_{SO_2,s}) = \frac{-(-1)(2,61 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1})(0,9674)82,05 \frac{\text{atm cm}^3}{\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} 731 \text{ K}}{14,04 \text{ cm s}^{-1} 10,486 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}} = 0,0103 \text{ atm}$$

$$(y_{SO_2,b} - y_{SO_2,s}) = \frac{(P_{SO_2,b} - P_{SO_2,s})}{P} = \frac{0,0103 \text{ atm } 760 \text{ mmHg}}{790 \text{ mmHg } 1 \text{ atm}} = 0,0099$$

Para O₂:

$$(P_{O_2,b} - P_{O_2,s}) = \frac{-v_{O_2}(-r_{SO_2})f_{O_2}'RT}{k_{g,O_2}a}$$

$$f_{O_2}' = 1 - \frac{y_{O_2}}{v_{O_2}}\Delta v = 1 - \frac{0,1963}{(-1/2)}(1 - 1/2 - 1) = 0,7960$$

$$(P_{O_2,b} - P_{O_2,s}) = \frac{-(-1/2)(2,61 \cdot 10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1})(0,7960)82,05 \frac{\text{atm cm}^3}{\text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} 731 \text{ K}}{12,98 \text{ cm s}^{-1} 10,486 \text{ ft}^2 \text{ g}^{-1}} = 0,046 \text{ atm}$$

$$(y_{SO_2,b} - y_{SO_2,s}) = \frac{(P_{O_2,b} - P_{O_2,s})}{P} = \frac{0,046 \text{ atm } 760 \text{ mmHg}}{790 \text{ mmHg } 1 \text{ atm}} = 0,0044$$

Para SO₃ Aplicando-se cálculos similares chega-se a $(y_{SO_3,b} - y_{SO_3,s}) = -0,0044$

A Tabela 5.14 resume a resposta do problema.

Tabela 5.14. Resultados do exemplo 5.1.

Reagentes e produtos	$y_{i,b} - y_{i,s}$	$y_{i,b}$	$y_{i,s}$	$\left \frac{y_{i,b} - y_{i,s}}{y_{i,b}} \right 100$ (%)	Critério da T.M. (>5%)
SO ₂	0,0099	0,0652	0,0553	15,2	Significativo
SO ₃	-0,0114	≈0	0,0114	-	Não há T.M.
O ₂	0,0044	0,1963	0,1918	2,29	Desprezível
N ₂	-0,0017	0,7385	0,7402	0,2	Desprezível

Há efeitos difusionais significativos sobre a difusão do reagente de SO₂.

Aplica-se agora o critério de Mears, para comparação e exemplificação.

$$\frac{(-r_A)_{EXP} \rho_c (1 - \varepsilon) d_p n}{2k_g c_{Ab}} < 0,15 \quad (5.81)$$

São necessários os seguintes dados:

Tabela 5.15. Dados do problema

Coefficiente de transferência de massa para o SO _{2(g)}	14,04 cm s ⁻¹
Fração molar de SO ₂ na fase bulk*	0,0652
Área do catalisador (a)	10,486 cm ² g ⁻¹
Temperatura (T)	731 K
Diâmetro de partícula (d _p)	0,389 cm
Taxa de reação intrínseca (-r _A) (mol SO ₃ g ⁻¹ h ⁻¹)	0,0940 mol g ⁻¹ h ⁻¹
Área de contato do catalisador (a)	5,12 ft ² lb ⁻¹
Viscosidade da mistura (μ)	0,032 cp
Densidade do <i>pellet</i> (ρ _s)	1,807 g cm ⁻³
Porosidade do leito (ε)	0,40
Ordem de reação (n)	~1

É necessário estimar a concentração na fase *bulk*:

$$C_{SO_2,b} = \frac{P_{SO_2,b}}{RT} = \frac{y_{SO_2,b}P}{RT} = \frac{0,0652 \cdot 790 \text{ mmHg}}{82,05 \frac{\text{atm cm}^3}{\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}} \cdot 731\text{K}} \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 1,13 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$$

$$\frac{(-r_A)_{EXP} \rho_c (1 - \varepsilon) d_p n}{2k_g c_{Ab}} = \frac{0,0940 \text{ mol g}^{-1}\text{h}^{-1} \cdot \frac{1\text{h}}{3600\text{s}} \cdot 1,807 \text{ g cm}^{-3} (1 - 0,4) \cdot 0,389 \text{ cm} (1)}{2 \cdot 14,04 \text{ cm s}^{-1} \cdot 1,13 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}} \approx 0,35$$

O sistema não atende ao critério de Mears. Logo, há efeitos difusionais (como verificado nos cálculos anteriores). Por outro lado, caso o critério não fosse atendido, significa que Mears não seria funcional para o exemplo anterior.

5.9. Transferência de calor

A Figura 5.13 apresenta os perfis de concentrações e temperatura para a reação $A_{(g)} \xrightarrow{k} B_{(g)}$ [1].

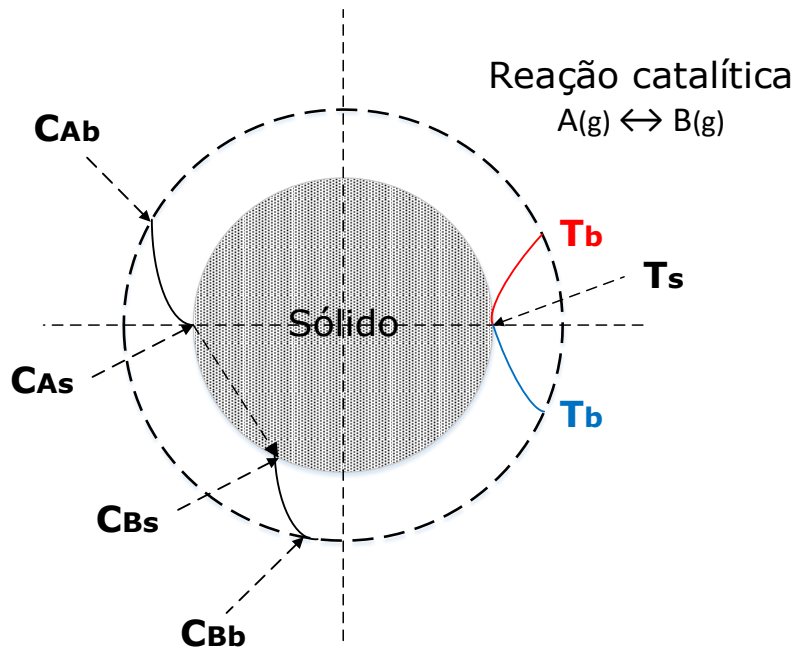


Figura 5.13. Perfis de concentrações e temperatura para a reação irreversível $A_{(g)} \xrightarrow{k} B_{(g)}$.

Como dito previamente para reações exotérmicas a temperatura na superfície do grão, T_s , é maior do que fase bulk do fluido, T_b , em função da geração de calor, da entalpia de reação, ΔH_R , na superfície do catalisador. O contrário ocorre nas reação endotérmicas:

$$T_s > T_b \therefore \text{Reação exotérmica} \therefore \Delta H < 0$$

$$T_s < T_b \therefore \text{Reação endotérmica} \therefore \Delta H > 0$$

A taxa transferência de calor entre o grão e a partícula pode ser aproximada pela lei de resfriamento de Newton [1]:

$$Q = h a (T_s - T_b) \tag{5.89}$$

em que h é o Coeficiente de película (convectivo), ($J m^{-2} s^{-1} K^{-1}$); a é a área externa do catalisador ($m^2 g^{-1}$); Q é o Fluxo de calor convectivo (é desprezado o condutivo), ($J/kg.s$). Onde o coeficiente de película h , é função das propriedades do fluido, do regime de escoamento (Reynolds), da geometria da partícula, entre outros.

5.9.1. Correlações para os coeficientes de transferência de calor

A) Para partículas isoladas

Para pellets, ou partículas isoladas, é utilizado o adimensional de Nusselt (Nu) [97], de forma análoga ao que foi explicado em Sherwood, devido a limitações da teoria da camada limite proposta por *Prandtl*.

Nusselt que é uma função dos adimensionais de Reynolds (Re) e *Prandtl* (Pr), $Nu = Nu(Re, Pr)$. A definição do adimensional é apresentado na equação 5.90 [88].

$$Nu = \frac{hd_p}{\lambda} \quad (5.90)$$

O adimensional de *Prandtl*, por outro lado, é definido pela equação 5.91:

$$Pr = \frac{c_p \mu}{\lambda} \quad (5.91)$$

em que $c_{p,mist}$ é o calor específico da mistura (J/kg.K) e λ é a condutividade térmica da mistura (J/m.K).

Introduzindo correções em relações às limitações da teoria da camada limite proposta por *Prandtl* [95]. *Wakao et al.* [107] propuseram para leitos fixos empacotados a correlação expressa pela equação 5.92:

$$Nu = 2,0 + 1,1Re^{1/2}Pr^{1/3} \quad 15 < Re < 8500 \quad (5.92)$$

Roteiro de cálculo

- 1) Com Re ou Re' calcula-se j_D (Tabelas 5.9, 5.10 e 5.11);
- 2) Calcula-se Pr (Equação 5.91);
- 3) Calcula-se Nu (Equação 5.92);
- 4) Calcula-se h (Equação 5.90).

B) Para um conjunto de partículas

Utiliza-se o adimensional de Chilton-Colburn para a transferência de calor, j_H , análogo ao da transferência de massa, j_D , visto previamente. Pode-se estabelecer entre os mesmos uma analogia, se o adimensional j_D é expresso por:

$$j_D = \frac{k_g}{u} Sc^{2/3} \quad (5.45)$$

Por analogia o adimensional, j_H estabelecerá a seguinte relação entre Nu, Pr e Re. Lembre-se o adimensional j_H está para a transferência de calor como o adimensional j_D está para a transferência de massa [98]:

$$j_H = \frac{h}{c_p u \rho} Pr^{2/3} \quad (5.93)$$

em que é conhecida a relação,

$$j_D \approx 0,7j_H \quad (5.94)$$

Portanto utiliza-se as correlações de j_D , transferência de massa, para calcular j_H .

Roteiro de cálculo

- 1) Conhecendo-se o tipo de reator calcula-se Re ou Re' ;
- 2) Com Re ou Re' calcula-se j_D (Tabelas 5.9, 5.10 e 5.11);
- 3) Calcular σ_{AB} e Ω_{AB} (Tabela 5.4 a 5.6);
- 4) Calcular D_{AB} (Equação 5.36)
- 5) Com D_{AB} calcular Sc (Equação 5.31)
- 6) Com j_D e j_H calcular $j_D = 0,7j_H$
- 7) Calcular Pr com a Equação 5.91;
- 8) Com j_H calcular h com a equação 5.93.

5.9.2. Cálculo do gradiente de temperatura entre o fluido e a superfície do sólido

A forma mais simples para obter-se este gradiente é por meio de uma balanço de energia em estado estacionário para o grão de catalisador. Assim a expressão para o balanço de energia será [108]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Entalpia liberada pela reação} \\ \text{química por unidade de massa} \\ \text{por unidade de tempo} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Quantidade de calor que deve ser} \\ \text{transferida para superfície do grão} \\ \text{para a fase bulk do líquido} \end{array} \right\}$$

$$k_g a (C_{Ab} - C_{As})(-\Delta H_R) = h a (T_S - T_b)$$

$$(T_S - T_b) = \frac{k_g}{h} (-\Delta H_R)(C_{Ab} - C_{As}) \quad (5.95)$$

A partir das equações 5.45 e 355 deve-se obter a razão entre k_g e h :

$$\frac{k_g}{h} = \frac{j_D Sc^{-\frac{2}{3}}}{j_H c_P \rho Pr^{-\frac{2}{3}}} \quad (5.96)$$

Substituindo-se a relação $j_D = 0,7j_H$ (5.94) na Equação 5.96:

$$\frac{k_g}{h} = \frac{0,7}{c_P \rho} \left(\frac{Pr}{Sc} \right)^{2/3} \quad (5.97)$$

Substituindo-se a equação 5.97 na equação 5.95 é obtido o gradiente de temperatura entre a superfície, T_S e a fase bulk do líquido, T_b . A Equação 5.98 também é conhecida como *Aproximação de Froment*, válida para reatores de leito fixo [108].

$$(T_S - T_b) = \frac{0,7(-\Delta H_R)}{c_P \rho} \left(\frac{Pr}{Sc} \right)^{2/3} (C_{Ab} - C_{As}) \quad (5.98)$$

Devem ser feitas algumas observações:

i) Há um gradiente de temperatura quando há um gradiente de concentração significativo. Excessão quando a reação for atérmica ($\Delta H \approx 0$);

ii) Se a reação for altamente exotérmica, poderá haver um gradiente de temperatura mesmo se não houver uma gradiente expressivo de concentração.

5.10. Análise gráfica de variáveis envolvendo transferência de massa externa

5.10.1. Efeitos da vazão e diâmetro de partícula sobre a cinética da reação heterogênea

O coeficiente de transferência de massa varia linearmente com a raiz da vazão e o inverso da raiz do diâmetro:

$$k_g \approx \left(\frac{u}{d_p}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Graficamente a dependência apresenta a forma linear, vista na Figura 5.10. Já a dependência de k_g com u , d_p ou $\frac{u}{d_p}$ é apresentada na Figura 5.14 [109]:

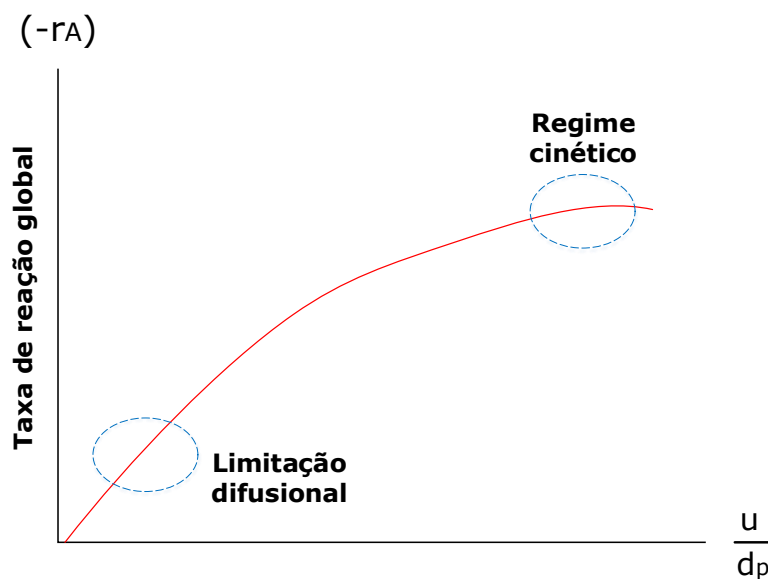


Figura 5.14. Efeitos da velocidade e diâmetro de partícula sobre a taxa de reação.

Para diferentes massas de catalisadores (W_1, W_2, W_3 e W_4) e diferentes velocidades de escoamento (u_1, u_2, u_3 e u_4) fixado o tempo espacial

$$\frac{W_1}{u_1} = \frac{W_2}{u_2} = \frac{W_3}{u_3} = \frac{W_4}{u_4} \quad (5.68)$$

Pode ser observada a relação gráfica da Figura 5.15 [1]:

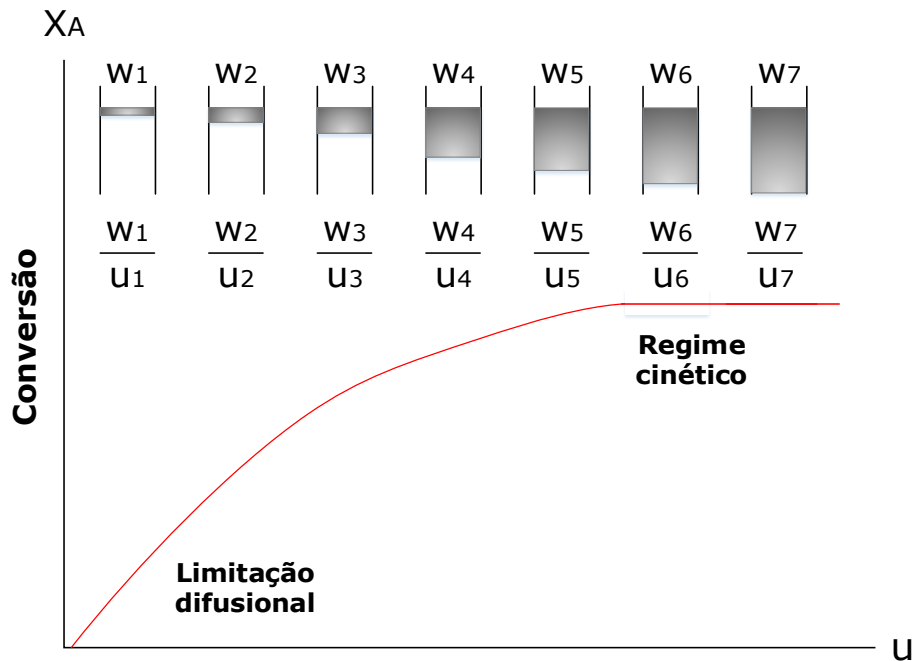


Figura 5.15. Efeitos da velocidade sobre a taxa de reação, fixado o tempo espacial.

5.10.2. Efeito da temperatura sobre a cinética da reação heterogênea

A uma dependência linear entre a taxa específica de reação e o inverso da temperatura. Esta dependência pode ser ilustrada pela Figura 5.16. Onde a conversão possui uma dependência linear com o inverso da temperatura.

A Figura 5.17 ilustra o efeito do tempo espacial e da temperatura sobre a conversão. A partir de uma determinada temperatura o controle do processo será governada pela transferência de massa, já que $k_g \sim T$ e $k \sim e^{-1/T}$, portanto ao operar-se o reator com maiores velocidades de escoamento minimizam-se efeitos difusionais. Portanto, haverá aumento da conversão para o mesmo tempo espacial ($X_{A,3} > X_{A,2} > X_{A,1}$).

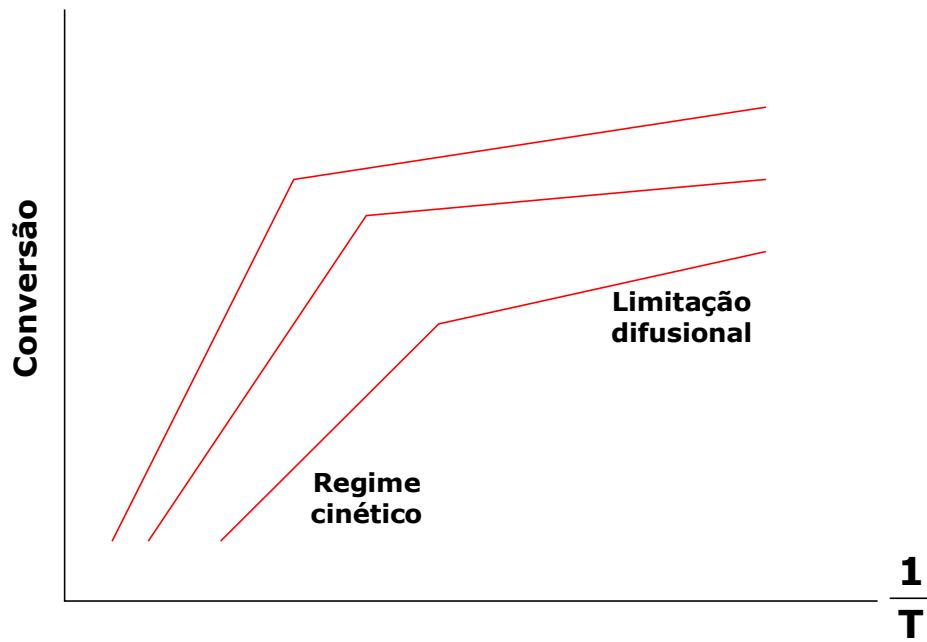


Figura 5.16. Efeito da temperatura na taxa global de reação.

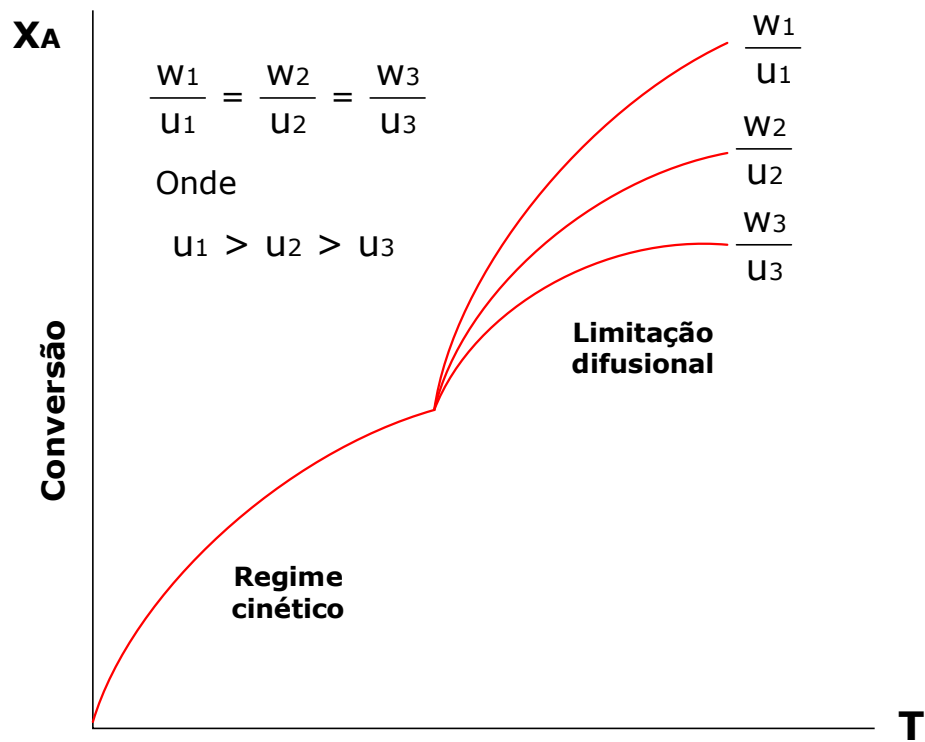


Figura 5.17. Efeito da temperatura e tempo espacial na taxa global de reação.

Exercícios propostos

5.1. Estimar a difusividade molecular para o tiofeno em hidrogênio a 660K e 30 atm. Dados: temperatura crítica do tiofeno estimada em 579K.

Resposta: $D_{T,H_2} = 0,054 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

5.2. Um reator de hidrodessulfurização utiliza pastilhas (pellets) de catalisador em forma de cilindros de 3,2 mm de comprimento e diâmetro. O reator opera a 30 atm e 660K com uma alimentação contendo 82,8% de H_2 e 17,2% de nafta (base molar). A mistura gasosa tem uma densidade de $0,0168 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, um peso molecular médio de $30,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e é alimentada ao reator com uma velocidade mássica de $0,188 \text{ g cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. É assumido que o tiofeno é representativo das pequenas quantidades de compostos de enxofre a serem removidos. Estimar o coeficiente de transferência de massa de tiofeno, do gás até a superfície dos *pellets*.

Observação: usar o diâmetro da esfera como o diâmetro equivalente do cilindro.

Dados: $\mu = 0,00038 \text{ poise}$ e $D_{T,mist} = 7,64 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Resposta: $k_g = 0,489 \text{ cm s}^{-1}$ e $k_g' = 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol atm}^{-1}\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

5.3. Calcule o fluxo molar do reagente A para um único pellet de catalisador de 1 cm de diâmetro em um fluido. O reagente está presente em concentração diluída e a reação é considerada ocorrer instantaneamente na superfície externa do *pellet* (isto é, $C_{As} \approx 0$). A concentração *bulk* do reagente é 1,0 mol/L e a velocidade do líquido é de 0,1 m/s. A viscosidade cinemática é de 0,5 centistokes (1 centistoke = $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) e a difusividade de A no fluido é de $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Resposta: $5,297 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

5.4. Tomando como referência a hidrodessulfurização descrita no exercício 5.2, qual é a diferença de temperatura entre a superfície do pellet e o gás (bulk), em um ponto do leito onde a taxa de liberação de calor pela reação é de $0,0241 \text{ cal cm}^{-3}\text{s}^{-1}$.

Dados: $c_{p,mist} = 0,9 \text{ cal g}^{-1}\text{C}^{-1}$; $\lambda_{mist} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{C}^{-1}$; $a_{leito} = 10,2 \text{ cm}^2\text{cm}^{-3}$ e assume-se a porosidade do leito (ϵ) como 0,4.

Resposta: $T_s - T_b = 0,074 \text{ }^\circ\text{C}$

5.5. A reação de oxidação do dióxido de enxofre $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ ($\Delta H_{298}^\circ = -23 \text{ kcal/mol}$) é realizada num reator de leito fixo na presença de um catalisador de platina suportada em alumina não porosa ($\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$). Os grãos de catalisador são cilíndricos de 3,2 mm de diâmetro e altura, sua área externa é $10,4 \text{ cm}^2\text{g}^{-1}$. O reator opera isotermicamente a $480 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma pressão média de 790 mmHg e é alimentado com uma mistura de 6,42% (em volume) de SO_2 em ar que atravessa o leito à velocidade de 1470 m/h. Verificou-se, experimentalmente, que nas seções do reator, em que as conversões de SO_2 são de 10 a 60%, as velocidades de reação são, respectivamente, 0,0956 e 0,0189 mol $\text{SO}_3/\text{h g}$. Considere a densidade da mistura igual a do ar ($\rho_{mist} = \rho_{ar}$).

Dados: Difusividade do SO_2 no ar é de $0,629 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; $\mu_{mist} = 0,0372 \text{ cp}$

$c_{p,mist} = 0,26 \text{ cal g}^{-1}\text{C}^{-1}$ e $\lambda_{mist} = 1,38 \cdot 10^{-4} \text{ cal cm}^{-1}\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$.

- a) Calcule as pressões parciais do SO_2 à superfície do catalisador nas duas seções referidas;
- b) Determine, também, a temperatura na superfície dos grãos de catalisador nessas seções.

Resposta: (a) para 10%, $P_s = 0,048 \text{ atm}$ e para 60%, $P_s = 0,024 \text{ atm}$.

(b) para 10%, $T_s = 771\text{K}$ e para 60%, $T_s = 756\text{K}$.

5.6. Uma reação de isomerização, do tipo $A \rightarrow B$, ocorre em um único *pellet* de catalisador, cuja cinética segue o mecanismo de *Langmuir-Hinshelwood*:

$$(-r_A) = \frac{kC_{A,s}}{1 + K_A C_{A,s} + K_B C_{B,s}} \quad (5.15)$$

Considere que a reação na superfície seja extremamente rápida e a taxa de transferência de massa de A para superfície controle a taxa global de reação. Considere também que a temperatura seja suficientemente alta de tal forma que as adsorções de A e B sejam muito fracas. Verifique a influência do diâmetro de

partícula e da velocidade do fluido na taxa global de reação. Avalie a influência da temperatura para sistemas gasosos e líquidos.

Observação: Utilizar as equações que relacionam Sherwood (Sh) com Reynolds (Re) e Schmidt (Sc), considerando que para reações catalíticas em fase gasosa e para a maioria dos líquidos, o Sc é suficientemente grande para que o número 2 da equação seja desprezível em relação ao segundo termo, para valores de Reynolds superiores a 25 ($Re > 25$).

Resposta:
$$(-r_A') = 0,6 \left(\frac{D_{AB}^{2/3}}{\nu^{1/6}} \right) \left(\frac{u^{1/2}}{d_p^{1/2}} \right) \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}^{-1}}$$

5.7. Demonstre que para uma reação bimolecular $A + B \leftrightarrow C$, em baixas conversões (alimentação estequiométrica), com adsorção de reagentes e produto, em que a dessorção de C é a etapa controladora. Cujo o coeficiente de transferência de massa é expresso por uma formulação do tipo:

$$k_g = \frac{b \exp\left(-\frac{c}{T}\right)}{PT(y_{A,b} - y_{A,s})} \quad (5.23)$$

em que b e c são constantes empíricas.

5.8. Um reator de leito fixo, com partículas esféricas de catalisador e cuja a etapa controladora é a transferência de massa, opera isotermicamente com uma reação gasosa irreversível de primeira ordem ($A \rightarrow B$). Admitindo-se que as propriedades físicas do gás são constantes, supondo o gás ideal, verificar qual deve ser a razão entre a altura do leito (Z) e o diâmetro de partícula (d_p) em função de Reynolds (Re) para obter-se 90% de conversão de A em B. Assumir $Sc^{2/3} = 1$, $\epsilon = 0,4$ e $Re > 1,0$.

5.9. Seja uma reação catalítica isotérmica que se passa com uma taxa de $0,1 \text{ mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a $275 \text{ }^\circ\text{C}$ e tem um calor de reação 70 kJ mol^{-1} . Sabe-se ainda que para o catalisador usado sua área (a) é de $1,26 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ e o coeficiente de transferência de calor entre fluido e partícula (h) é de $700 \text{ J/m}^2 \text{ h}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Estime a diferença de temperatura o seio do fluido (*bulk*) e a superfície do catalisador ($T_s - T_b$) e qual o erro que se comete na avaliação da taxa específica de reação caso esse feito não seja condenado. A energia de ativação da reação (E) é de 80 kJ mol^{-1} .

Resposta: $T_s - T_b = 8\text{K}$ com um erro de 29%.

5.10. A reação de primeira ordem irreversível $A_{(g)} \rightarrow B_{(g)}$ ocorre isotermicamente sobre um catalisador não poroso que possui a forma de esferas de diâmetro de 0,5 cm e de densidade 3 g cm^{-3} . À uma vazão mássica, G_A , e temperatura de 127 °C, a constante de velocidade de reação (k) vale $0,01\text{ cm}^3\text{g}^{-1}\text{s}^{-1}$ e o coeficiente de transporte de massa (k_g) de $0,125\text{ cm s}^{-1}$. Nestas condições, a taxa global de reação é controlada pelo transporte de reagentes?

Resposta: Não, o controle é por reação química.

5.11. Se a temperatura da reação anterior (problema 5.9) for aumentada em 50 °C, qual é a etapa limitante da reação global? A energia de ativação da reação é $24,2\text{ kcal mol}^{-1}$. Suponha que o coeficiente de transferência de massa permaneça constante nesse intervalo de temperatura.

5.12. Comparar a influência do transporte de reagentes na taxa de reação, se a mesma for realizada nas condições anteriores (problemas 5.9 e 5.10) mas, substituindo o catalisador por esferas não porosas de diâmetro dez vezes menor. Considerar desprezíveis as variações de viscosidade e densidade do gás nesse intervalo de temperatura.

5.13. O gráfico abaixo (Figura 5.18) representa os resultados obtidos quanto ao efeito do tamanho da partícula (grão) e da velocidade mássica de reagente na conversão de SO_2 a SO_3 , utilizando-se reator de leito fixo recheado com grãos de catalisador não-poroso [90,110].

Foram estudadas duas faixas de temperaturas (400 a 470 °C) para três diâmetros de grãos diferentes (1,44, 2,36 e 5,88 mm).

O estudo foi feito utilizando-se tubos de mesmo diâmetro que foram preenchidos com as amostras de catalisador para obter-se leitos com diâmetros de 10 ou 20 cm^3 . Para uma dada razão entre a massa de catalisador e vazão molar da alimentação (W/F_{A_0}), este método de variar-se o volume de leito tem o objetivo de variar a velocidade mássica através do leito.

A partir de tais informações, interprete os resultados obtidos quando a importância das limitações ao transporte de massa externo na taxa global de reação.

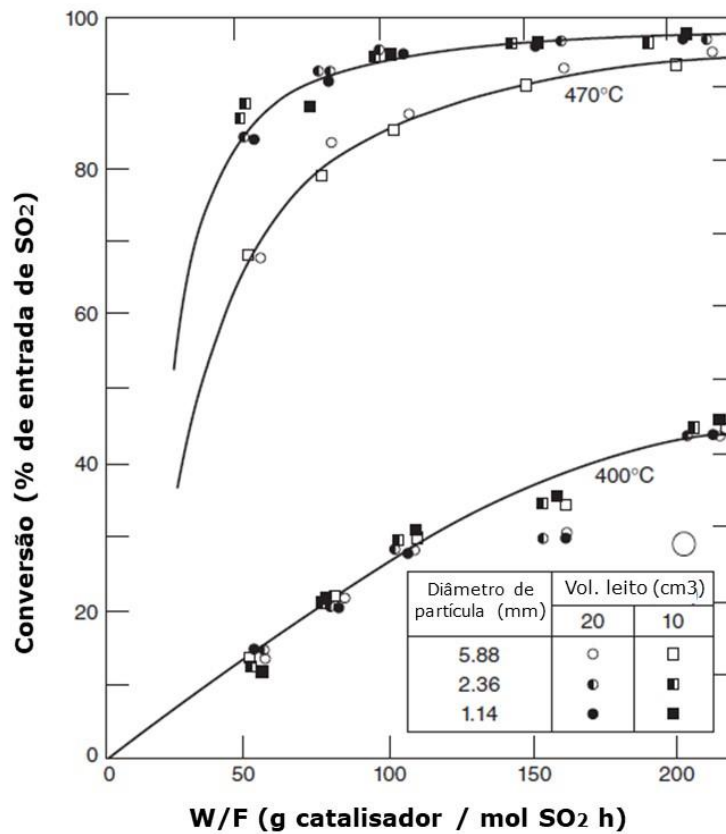


Figura 5.18. Efeito do tamanho de partícula e velocidade linear na conversão [110].

CAPÍTULO 6. RESISTÊNCIA AO TRANSPORTE INTERNO DE MASSA (DIFUSÃO INTERNA) EM CATALISADORES POROSOS

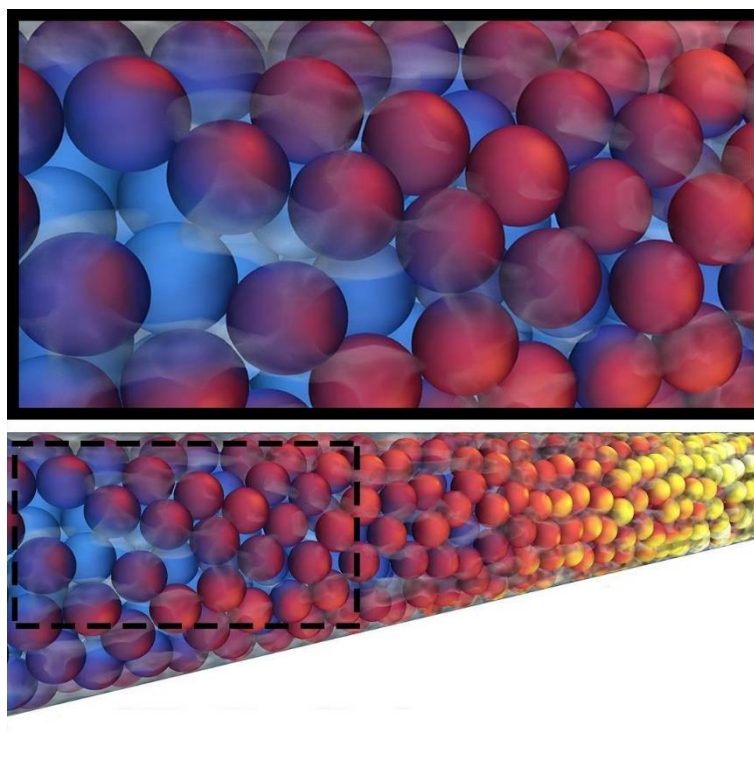


Figura 6.1. Simulação em fluidodinâmica computacional (*CFD*) de uma seção de um reator de leito fixo.

6.1. Introdução ao transporte de massa interno (dentro dos poros)

Neste capítulo não será considerado as possíveis limitações difusionais externas. Serão consideradas somente as seguintes etapas [111]:

- 2) Difusão dos reagentes na matriz porosa (difusão interna dos reagentes);
- 3,4,5) Adsorção, reação e dessorção dos produtos;
- 6) Difusão dos produtos através da matriz porosa até a superfície (difusão interna dos produtos).

Uma ilustração da matriz porosa é apresentada na Figura 6.1:

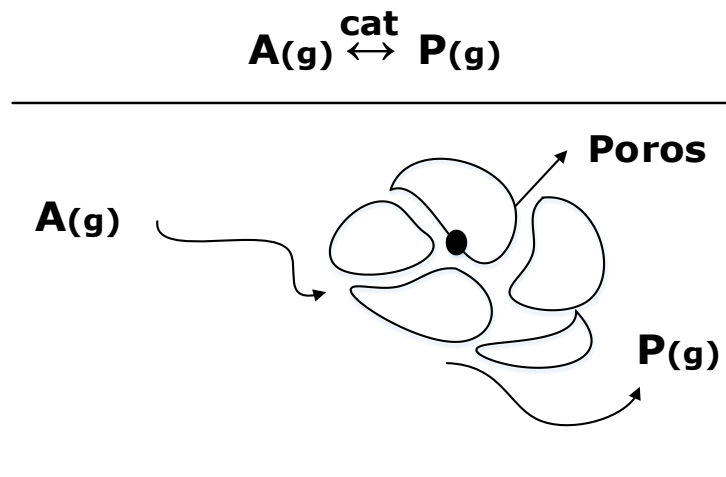


Figura 6.1. Difusão interna em uma matriz porosa.

Já na Figura 6.2 é apresentado o perfil de concentrações do reagente considerando ambos os efeitos [1]:

- *Impedimento difusional externo, nos contornos do grão:* O reagente ao penetrar o filme estagnado (ou o produto ao sair) enfrenta a resistência gerada pela camada limite (visto no capítulo 5);

- *Impedimento difusional interno, no interior do poro:* o reagente enfrenta efeitos difusionais em termos da difusão molecular e efeitos da geometria de poro (como a tortuosidade e efeitos das próprias dimensões das moléculas).

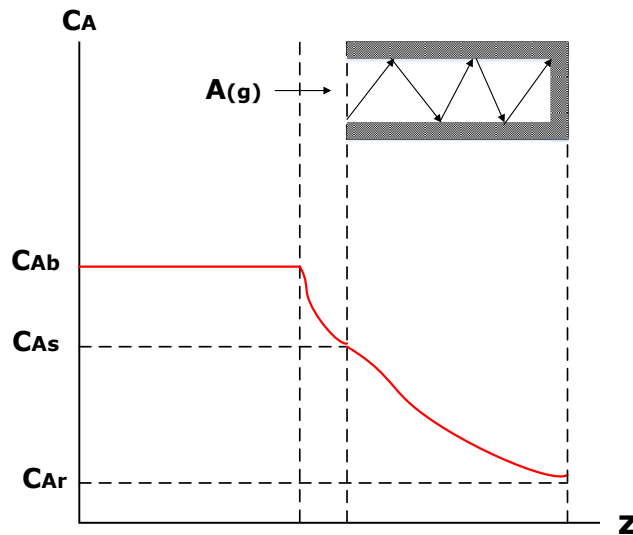


Figura 6.2. Perfil de concentração do reagente A para um grão de catalisador.

6.2. Transporte de massa interno

O transporte interno ocorre simultaneamente a reação química, como ilustrado na Figura 6.3 [7].

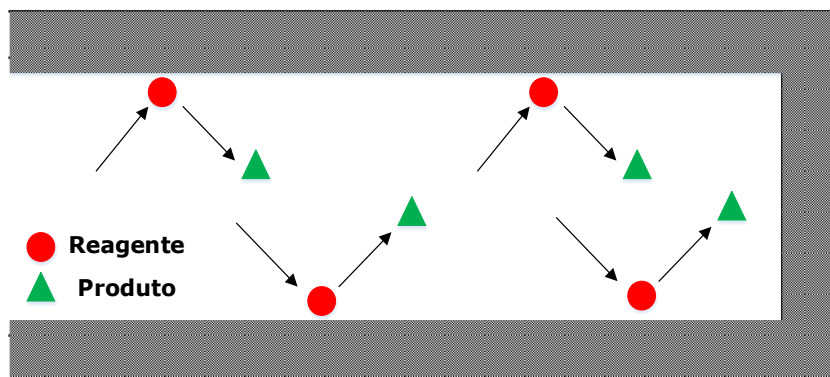


Figura 6.3. Reação química e transporte de massa interno simultâneos.

Os diâmetros dos poros dos catalisadores variam da ordem de dezenas a alguns milhares de *Angstroms* (\AA), e o transporte interno se dá por difusão das moléculas no interior dos poros. Portanto, a difusão dentro do poro depende única e exclusivamente da geometria do poro (diâmetro do poro, d_p e profundidade do poro, L_p) e das características dos reagentes e produtos. Conseqüentemente, não haverá influência das condições do escoamento externo do fluido na difusão interna no reagente ou produto.

Como o transporte interno ocorre simultaneamente à reação química, a concentração de reagentes e produtos e a taxa de reação variam ao longo da profundidade do poro:

$$C_A = f(L_{poro}) \text{ e } (-r_A) = f(L_{poro}) \quad (6.1)$$

Como a taxa de reação, $(-r_A)$, pode variar ao longo da profundidade do poro, dependendo da entalpia de reação, ΔH_R , e a da condutividade térmica do grão, λ , poderá ocorrer um gradiente de temperatura ao longo do interior do grão [7].

$$\text{Grão não isotérmico} \rightarrow T = f(-r_A, \Delta H_R, L_{poro}, d_{poro}, \lambda_{grão}) \quad (6.2)$$

Reações não isotérmicas $aA_{(g)} + bB_{(g)} \rightarrow cC_{(g)} + dD_{(g)}$, com $a + b \neq c + d$, podem provocar uma gradiente de pressão ao longo do poro:

Se $a + b < c + d$, o aumento na conversão de A ($\uparrow X_A$) provocará um aumento da pressão no poro e conseqüentemente dificultará a difusão dos reagentes;

$a + b > c + d$, o aumento na conversão de A ($\uparrow X_A$) provocará uma diminuição da pressão no poro e conseqüentemente dificultará a difusão dos produtos.

6.3. Difusividades

6.3.1. Difusividade em microporos (modelo de Wheeler)

Como visto previamente no Capítulo 2, os poros são classificados de acordo com os seus diâmetros em micro, meso e macroporos ($1\text{Å} = 10^{-10}m$).

Microporo: o diâmetro de poro é menor que 50 angstrons ($d_p < 50 \text{Å}$);

Mesoporo: o diâmetro de poro está entre $50 \text{Å} \leq d_p \leq 2000 \text{Å}$;

Macroporo: o diâmetro de poro é maior do 2000 angstrons ($d_p > 2000 \text{Å}$).

Em macroporos o tipo de difusividade predominante é a difusividade molecular, calculada a partir da equação de *Chapman-Enskog* (gases não-polares), por exemplo [39].

$$D_{AB} = \frac{0,0018583 T^{3/2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{AB}} \quad (6.3)$$

em que T é a Temperatura (K); M_A, M_B são as massas molares dos componentes A e B na mistura (mol/g); P é a pressão total (atm); σ_{AB} é o diâmetro de colisão do potencial de Leonard-Jones (Å) e Ω_{AB} é o Fator (integral) de colisão entre A e B.

Em microporos e mesoporos é necessário considerar efeitos da difusividade de *Knudsen*, uma das principais relações para o seu cálculo é dada pela Equação 6.4 [11,112]:

$$D_{A,k} = 9700 r_p \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (6.4)$$

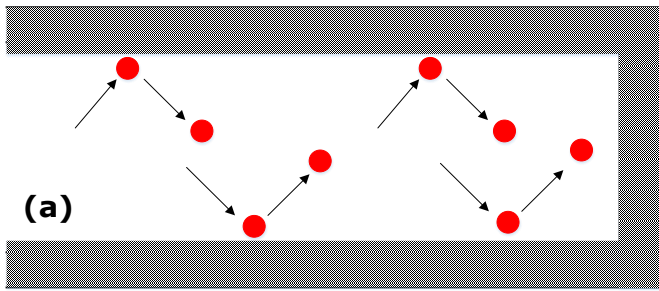
em que o raio de poro (r_p) pode ser obtido pela relação:

$$\bar{r}_p = \frac{\bar{d}_p}{2} = 2 \frac{V_p}{S} = \frac{2\varepsilon_g}{S\rho_g} \quad (6.5)$$

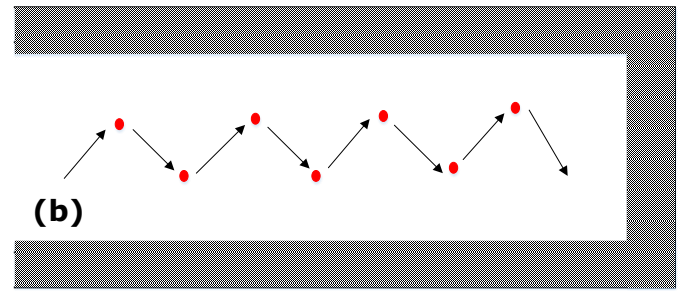
$$\text{em que } V_p = \frac{\varepsilon_g}{\rho_g} = \frac{\varepsilon_g}{(1 - \varepsilon_g)\rho_b} \quad (6.6)$$

Cujas variáveis são o V_p Volume de poros do grão ($cm^3 g^{-1}$); ε_g é a porosidade do grão; ρ_g e ρ_b são a densidade do grão e da fase bulk do sólido; S é a Área específica do grão ($cm^2 g^{-1}$); \bar{r}_p e \bar{d}_p são raio e o diâmetro médio de poro (cm).

Na Figura 6.4 são apresentados os tipos de difusividade:



Difusão de Knudsen (poros proporcionalmente estreitos)



Difusão moleculares (poros proporcionalmente maiores)

Figura 6.4. Representação das difusividades do tipo Knudsen e molecular [112].

$$Difusividade\ efetiva\ (D_A) = Difusão\ molecular\ (D_{AB}) + Difusividade\ de\ Knudsen\ (D_{A,k})$$

Em sólidos multidispersos que tem micro, meso e macroporos, há contribuição dos dois tipos de difusão. E suas respectivas resistências são adicionadas como duas resistências em paralelo para uma reação do tipo: $A \xrightarrow{k} B$.

$$D_A = \frac{1}{\frac{1 - \alpha y_A}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{K,A}}} \quad (6.7)$$

em que $\alpha = 1 - \frac{N_B}{N_A}$ (6.8) se for equimolar $N_A = -N_B \therefore \alpha = 0$

Caso $\alpha = 0 \therefore D_A = \frac{1}{\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{K,A}}} \therefore \frac{1}{D_A} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_{K,A}}$ (6.9)

A difusividade efetiva leva em consideração características geométricas do poro [87]:

- (i) Parte da área na direção normal ao escoamento não está disponível para o fluxo da difusão molecular (i.e, está ocupada por sólidos);
- (ii) Os caminhos são tortuosos;
- (iii) A área da seção transversal do poro varia.

A porosidade é a fração de vazios presente no sólido (ϵ_g), o fator de contração (σ_c) está relacionado a variação na área da seção transversal do poro e a tortuosidade (τ) é definida como a razão entre a distância que a molécula percorre entre dois pontos (livre percurso médio) e a menor distância entre este

dois pontos. Por exemplo, imagine um quadrado com vértices opostos, a menor distância entre eles é o lado L mas a molécula percorreria a diagonal ($L\sqrt{2}$), logo a tortuosidade é $\sqrt{2}$.

Utiliza-se o modelo de *Wheeler* para adicionar-se as correções supracitadas [113]:

$$D_{Aef} = D_A \frac{\varepsilon_g \sigma_c}{\tau} \quad (6.10)$$

Quanto mais poroso for o grão mais favorecido é o processo difusivo, já que haverá um maior volume interno no grão, para que as moléculas possam difundir-se.

A tortuosidade, ou fator estrutural dos poros, leva em consideração o acoplamento inercial das fases fluido e gás em uma material poroso, relativo à deflexão dos fluidos nas paredes dos poros e os efeitos de aceleração e desaceleração associados a contração e expansão dos fluidos, quando há variação estequiométrica ou no gradiente de temperatura do poro, por exemplo. Quanto maior a tortuosidade menor será o livre percurso médio da partícula, e mais desfavorecido será o processo difusivo. Cabe salientar que apesar de serem grandezas com naturezas estruturalmente distintas, algumas correlações empíricas as relacionam. E pode estimar-se a tortuosidade a partir da porosidade do grão conforme as equações 6.11 a 6.13 [113]:

$$\text{Wheeler} \quad \tau = \varepsilon^{-1} \quad (6.11)$$

$$\text{Millington – Quirk} \quad \tau = \varepsilon^{-1/3} \quad (6.12)$$

$$\text{Bruggeman} \quad \tau = \varepsilon^{-1/2} \quad (6.13)$$

Valores típicos das grandezas supracitadas são listados abaixo [98]:

$$0,7 \leq \sigma_c \leq 0,9; \quad 2,5 \leq \tau \leq 5 \quad e \quad 0,30 \leq \varepsilon \leq 0,50$$

Cujos valores recomendados, na ausência de dados, são os valores de 0,8; 4 e 0,5 para as respectivas variáveis.

6.3.2. Modelo de repartição dupla

Algumas aplicações envolvem catalisadores que apresentam zonas micro e macroporosas. Nestas condições, o transporte é realizado através de uma combinação diferenciada da difusão em micro (D_{mi}) e macroporos (D_{ma}). Esta situação é observada em catalisadores fabricados por prensagem para craqueamento de certos óleos [114].

Supondo-se que estes diversos poros possam ser representados por poros cilíndricos de raios médio \bar{r}_{mi} e \bar{r}_{ma} , pode-se estimar a difusividade efetiva de A empregando-se a correlação de Wakao e Smith válida até 12 nm [115]:

$$D_{A,ef} = \bar{D}_{ma}\varepsilon_{ma}^2 + \frac{\varepsilon_{mi}^2(1 + \varepsilon_{ma})}{1 - \varepsilon_{ma}}\bar{D}_{mi} \quad (6.14)$$

em que ε_{mi} e ε_{ma} são as porosidades dos micro e macroporos, \bar{D}_{ma} e \bar{D}_{mi} são as difusividades obtidas a partir das equação 6.15a e 6.15b.

$$\bar{D}_{ma} = \frac{1}{\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{(D_k)_{ma}}} \quad (6.15a) \quad e \quad \bar{D}_{mi} = \frac{1}{\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{(D_k)_{mi}}} \quad (6.15b)$$

Não é utilizado aqui a tortuosidade ou fator de constricção, mas é necessário conhecer as distribuições de tamanhos de partícula das frações micro e macroporosas do catalisador.

6.3.3. Lei de Fick aplicada a poros

No transporte interno de massa (difusão interna) não há influência do escoamento externo ao grão, e portanto a transferência de massa interna obedece à lei de Fick. A Figura 6.5., apresenta o volume de controle infinitesimal (dZ) no volume de poro:

A lei de Fick pode ser expressa pela Equação 6.16, em termos do gradiente de concentração no poro [1]:

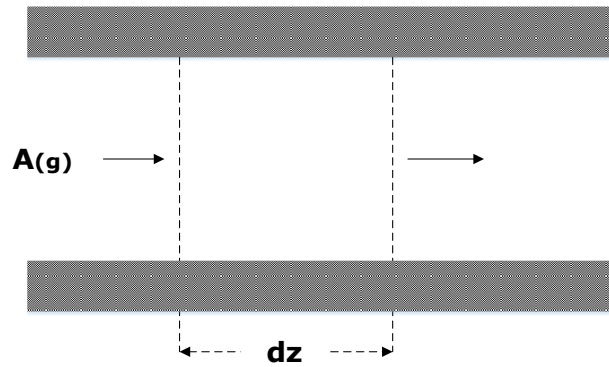


Figura 6.5. Transporte interno de massa.

$$\vec{N}_{Az} = -D_{Aef} \frac{d\vec{C}_{Az}}{dz} \quad (6.16)$$

E em termos da composição molar:

$$\vec{N}_{Az} = -\frac{PD_{Aef}}{RT} \frac{d\vec{y}_{Az}}{dz} \quad (6.17)$$

Em alguns tipos de meios porosos, o coeficiente de difusão (efetivo) também pode ser anisotrópico, ou seja, a taxa de difusão depende da direção do gradiente de concentração. Nesse caso, o fluxo molar é um tensor [112].

6.4. Fator de efetividade caso isotérmico

A efetividade ou fator de efetividade (η) é definida como a razão entre a taxa de reação observada e a taxa que ocorreria se toda a superfície do interior dos poros da partícula catalítica fosse exposta ao reagente na mesma concentração e mesma temperatura que a existente na superfície externa da partícula [1].

$$\eta = \frac{\left(\begin{array}{c} \text{Taxa de reação global observada considerando – se} \\ \text{as limitações difusionais} \end{array} \right)}{\begin{array}{c} \text{Taxa de reação na superfície sem limitações} \\ \text{difusionais internas} \end{array}} \quad (6.18)$$

Na forma alternativa:

$$\eta = \frac{\left(\begin{array}{c} \text{Taxa de reação global observada ou} \\ \text{taxa média no poro} \end{array} \right)}{\text{Taxa intrínseca da reação}} = \frac{r_p}{r_s} \quad (6.19)$$

A taxa intrínseca de reação (r_s) é o valor de taxa em que todos os sítios ativos são homogêneos e cujas concentrações de gás que atingem até esses sítios são as mesmas, isto é constantes, e iguais à concentração da superfície. Em outros termos, é a taxa sem limitação difusional interna.

A Figura 6.6 apresenta uma comparação entre ambos os conceitos.

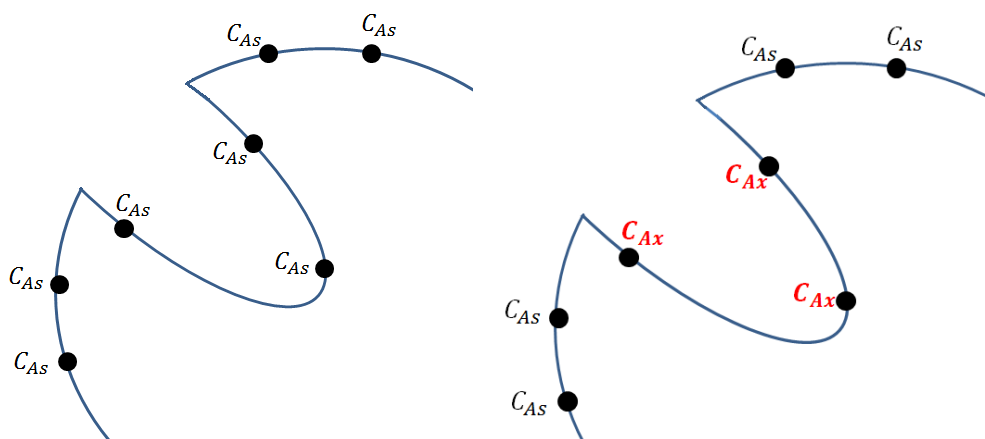


Figura 6.6. Taxa intrínseca e taxa real observada representação gráfica.

De uma forma mais coloquial pode-se expressar a taxa intrínseca como [1]:

$$\eta = \frac{\text{Taxa como efeitos difusivos}}{\text{Taxa sem efeitos difusivos}} = \frac{\text{Taxa real}}{\text{Taxa ideal}} = \frac{\text{Taxa observada}}{\text{Taxa intrínseca}} = \frac{r_p}{r_s} \quad (6.20)$$

A difusividade efetiva é um valor que varia dentro da unidade para grãos isotérmicos ($0 \leq \eta \leq 1$), mas pode superar a unidade em grãos não isotérmicos. Logo o regime difusivo pode ser classificado conforme os seguintes valores [1]:

$\eta = 1 \rightarrow$ Não há impedimento difusional interno ($r_p = r_s$);

$0,95 < \eta < 1 \rightarrow$ A difusão interna pode ser negligenciada;

$\eta < 0,95 \rightarrow$ Há efeitos difusionais internos;

$\eta = 0 \rightarrow$ A resistência a difusão impede que as moléculas atinjam os sítios ativos do poro.

6.4.1. Reação em um poro cilíndrico

Observe a Figura 6.7 em que é apresentado um poro cilíndrico perfeitamente reto. Onde z é a variável que define o perfil de profundidade do poro, e l é a sua profundidade. Na gravura, $N_{A0(g)}'$ representa o fluxo molar no ponto de entrada do volume de controle ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$) e $N_{A(g)}'$ representa o fluxo molar no ponto de saída do volume de controle ($\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$) [98].

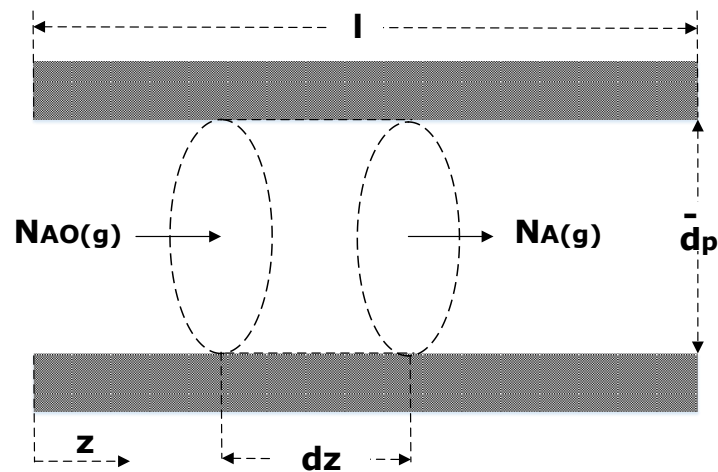


Figura 6.7. Poro cilíndrico perfeitamente reto.

Ao realizar-se uma balanço no volume de controle, será obtido:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar do} \\ \text{reagente A que entra} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar} \\ \text{de A que sai} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar} \\ \text{de A gerada} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Termo de} \\ \text{acúmulo} \end{array} \right\}$$

$$N_{A0(g)}' \pi \bar{r}_p^2 - N_{A(g)}' \pi \bar{r}_p^2 = (-r_A') 2\pi \bar{r}_p dz \quad (6.21)$$

utilizando-se a lei de *Fick* e considerando o fluxo molar como equimolar para a reação ($A \xrightarrow{k} B$):

$$\vec{N}_{Az} = -D_{Aef} \frac{d\vec{C}_{Az}}{dz} \quad (6.22)$$

ou na forma escalar:

$$N_{Az} = -D_{Aef} \frac{dC_{Az}}{dz} \quad (6.23)$$

substituindo-se na equação 6.20 a equação 6.18:

$$-D_{Aef} \left(\frac{dC_{Az}}{dz} \right)_z \pi \bar{r}_P^2 + D_{Aef} \left(\frac{dC_{Az}}{dz} \right)_{z+dz} \pi \bar{r}_P^2 = (-r_A') 2\pi \bar{r}_P dz$$

$$\text{ou} \quad -D_{Aef} \left[\left(\frac{dC_{Az}}{dz} \right)_{z+dz} - \left(\frac{dC_{Az}}{dz} \right)_z \right] = \frac{2}{\bar{r}_P} (-r_A') dz$$

diferenciando-se o lado esquerdo da equação em relação ao direito e aplicando-se a definição de derivada:

$$\left[\left(\frac{dC_{Az}}{dz} \right)_{z+dz} - \left(\frac{dC_{Az}}{dz} \right)_z \right] \frac{d}{dz} = \frac{d^2 C_{Az}}{dz^2} \quad \therefore \quad \frac{d^2 C_{Az}}{dz^2} = \frac{2}{D_{Aef} \bar{r}_P} (-r_A') \quad (6.24)$$

Cujas as condições de contorno são:

Na "entrada" do poro, a concentração nos poros é igual à própria concentração de superfície:

$$CC1: \quad Z = 0 \quad \therefore \quad C_A = C_{As}$$

No "fundo" do poro, o gradiente de concentrações é nulo ($C_A = C_{Ax}$).

$$CC2: \quad Z = l \quad \therefore \quad \frac{dC_A}{dz} = 0$$

A variável de comprimento do poro é convertida em um adimensional:

$$z^* = \frac{z}{l} \quad \text{substituindo:} \quad \frac{d^2 C_{Az}}{dz^{*2}} = \frac{2l^2}{D_{Aef} \bar{r}_P} (-r_A') \quad (6.25)$$

Além disso considerando-se a reação como de ordem n , $(-r_A') = k' C_{Az}^n$, e substituindo-se a mesma na equação 6.25:

$$\frac{d^2 C_{Az}}{dz^{*2}} = \frac{2k'l^2}{D_{Aef} \bar{r}_P} C_{Az}^n = \Phi^2 C_{Az}^n \quad (6.26)$$

em que o termo constante é definido como o quadrado do termo adimensional módulo de Thiele (Φ) conforme a equação 6.27 [116]:

$$\Phi = l \sqrt{\frac{2k'}{D_{Aef} \bar{r}_P}} \quad (6.27)$$

Análise dimensional da equação 6.27:

$$\left[\frac{2k'l^2}{D_{Aef} \bar{r}_P} \right] = \left[\frac{\frac{cm}{s} \cdot cm^2}{cm \cdot \frac{cm^2}{s}} \right] = \left[\frac{\frac{cm^3}{s}}{\frac{cm^3}{s}} \right] = 1$$

Este adimensional representa a relação entre a taxa de reação e a taxa difusiva expresso pela Equação 6.25

$$\Phi = \frac{\text{Taxa de reação}}{\text{Taxa de difusão}} = \frac{k'}{\frac{D_{Aef} \bar{r}_P}{l^2}} \quad (6.28)$$

A partir da equação anterior pode ser estabelecida a seguinte análise:

Controle cinético → $k'l^2 \ll D_{Aef} \bar{r}_P \rightarrow \Phi = 0 \rightarrow \eta \approx 1$
 Difusão interna controla → $k'l^2 \gg D_{Aef} \bar{r}_P \rightarrow \Phi = \infty \rightarrow \eta \approx 0$

6.4.2. Perfil de concentrações ao longo de um poro cilíndrico

Para uma reação química de primeira ordem ($n = 1$), $A \xrightarrow{k} B$. Retornando-se a equação diferencial, Equação 6.29 [1]:

$$\frac{d^2 C_{Az}}{dz^{*2}} = \Phi^2 C_{Az} \quad (6.29)$$

com as condições de contorno: CC1: $Z = 0 \quad \therefore \quad Z^* = 0 \quad \therefore \quad C_A = C_{As}$

$$CC2: \quad Z = l \quad \therefore \quad Z^* = 1 \quad \therefore \quad \frac{dC_A}{dz} = 0$$

a solução desta equação diferencial é expressa por:

$$C_{Az} = M_1 e^{\Phi z^*} + M_2 e^{-\Phi z^*} \quad (6.30)$$

aplicando-se as condições de contorno:

$$M_1 = \frac{C_{As} e^{-\Phi}}{e^{\Phi} + e^{-\Phi}} \quad (6.31a) \quad e \quad M_2 = \frac{C_{As} e^{\Phi}}{e^{\Phi} + e^{-\Phi}} \quad (6.31b)$$

substituindo-se as equações 6.31a e 6.31b na equação 6.30:

$$C_{Az} = \frac{C_{As}e^{-\Phi}}{e^{\Phi} + e^{-\Phi}} e^{\Phi z^*} + \frac{C_{As}e^{\Phi}}{e^{\Phi} + e^{-\Phi}} e^{-\Phi z^*} \quad \therefore \quad C_{Az} = C_{As} \frac{\cosh[\Phi(1 - z^*)]}{\cosh\Phi} \quad (6.32)$$

em que o seno e cosseno hiperbólicos são definidas como:

$$\cosh(bt) = \frac{e^{bt} - e^{-bt}}{2} \quad (6.33a) \quad e \quad \cosh(bt) = \frac{e^{bt} + e^{-bt}}{2} \quad (6.33b)$$

a) Cálculo do fator de efetividade (η)

Para uma reação de primeira ordem:

$$\eta = \frac{r_{obs}}{r_s} = \frac{k\bar{C}_A}{kC_{As}} = \frac{\bar{C}_A}{C_{As}} \quad (6.34)$$

O cálculo do \bar{C}_A , concentração média no poro, é obtida a partir da integração da equação 6.32:

$$\bar{C}_A = \int_0^1 C_{Az} dz^* = \int_0^1 C_{As} \frac{\cosh[\Phi(1 - z^*)]}{\cosh\Phi} dz^* = \frac{C_{As}}{\cosh\Phi} \int_0^1 \cosh[\Phi(1 - z^*)] dz^* \quad (6.35)$$

Por uma questão de conveniência será feita uma substituição de variáveis:

$$u^* = \Phi(1 - z^*) \quad (6.36a) \quad e \quad du^* = -\Phi dz^* \quad \therefore \quad dz = \frac{du^*}{\Phi} \quad (6.36b)$$

Aplicando-se a mudança de variáveis as condições de contorno [117]:

$$CC1: \quad z^* = 0 \quad \rightarrow \quad u^* = \Phi \quad \rightarrow \quad C_{Az} = C_{As}$$

$$CC2: \quad z^* = 1 \quad \rightarrow \quad u^* = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{dC_{Az}}{dz^*} = 0$$

$$\text{Substituindo - se} \quad \bar{C}_A = \frac{C_{As}}{\cosh\Phi} \int_0^1 \cosh[\Phi(1 - z^*)] dz^* = -\frac{C_{As}}{\Phi \cosh\Phi} \int_{\Phi}^0 \cosh u^* du^*$$

$$\bar{C}_A = \frac{C_{As}}{\cosh\Phi} \left[-\frac{1}{\Phi} \operatorname{senhu}^* \right] = \frac{C_{As}}{\cosh\Phi} \left[-\frac{1}{\Phi} (\operatorname{senh}0 - \operatorname{senh}\Phi) \right] = \frac{C_{As}}{\cosh\Phi} \left[\frac{\operatorname{senh}\Phi}{\Phi} \right]$$

$$\bar{C}_A = \frac{\operatorname{tgh}\Phi}{\Phi} C_{As} \quad (6.37)$$

Agora pode-se calcular a efetividade a partir da equação 6.34, substituindo-se a equação 6.37:

$$\eta = \frac{\bar{C}_A}{C_{As}} = \frac{\frac{tgh\Phi}{\Phi} C_{As}}{C_{As}} \quad \therefore \quad \eta = \frac{tgh\Phi}{\Phi} \quad (6.38)$$

A Tabela 6.1 apresenta as expressões para o módulo de *Thiele* (Φ) e fatores de efetividade (η) para diferentes ordens de reação, para um poro cilíndrico [1]:

Tabela 6.1. Expressões para o módulo de *Thiele* e fatores de efetividade para diferentes ordens de reação, para um poro cilíndrico [1].

Ordem de reação (n)	Módulo de thiele em um poro cilíndrico (Φ)	Fator de efetividade (η)
0	$\Phi = l \sqrt{\frac{2k'}{\bar{r}_p D_A C_{As}}} \quad (6.39)$	se $\Phi > 2$, $\eta = \frac{\sqrt{2}}{\Phi} \quad (6.40)$
1	$\Phi = l \sqrt{\frac{2k'}{D_{Aef} \bar{r}_p}} \quad (6.41)$	$\eta = \frac{tgh\Phi}{\Phi} \quad (6.42)$ se $\Phi > 5,0 \quad \therefore \quad \eta = \frac{1}{\Phi} \quad (6.40)$
2	$\Phi = l \sqrt{\frac{2k' C_{As}}{\bar{r}_p D_A}} \quad (6.44)$	$\eta = \frac{1}{\Phi} \sqrt{\frac{2}{3} \left[1 - \left(\frac{\bar{C}_{Al}}{C_{As}} \right)^3 \right]} \quad (6.45)$ $\Phi > 2,5 \quad \therefore \quad \eta = \frac{1}{\Phi} \sqrt{\frac{2}{3}} \quad (6.46)$

De forma geral quando $\Phi \rightarrow 0 \quad \therefore \quad \eta \approx 1$

Graficamente o perfil de concentrações em função do adimensional $z^* = \frac{z}{l}$ (ou x^*) em um poro cilíndrico pode ser representado pela Figura 6.8, para reações de primeira ordem ($n = 1$).

A Figura 6.9 representa o fator de efetividade (η) como função do módulo de Thiele (Φ), para reações de primeira ordem ($n = 1$).

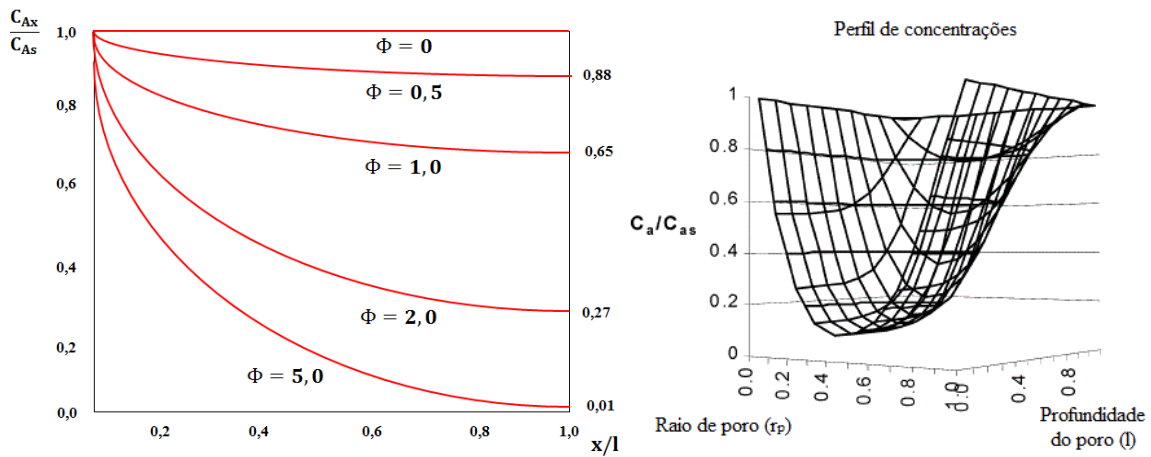


Figura 6.8. Perfil de concentração do reagente em um poro cilíndrico, com diferentes valores de módulo de *Thiele* (Φ), para reações de primeira ordem ($n = 1$).

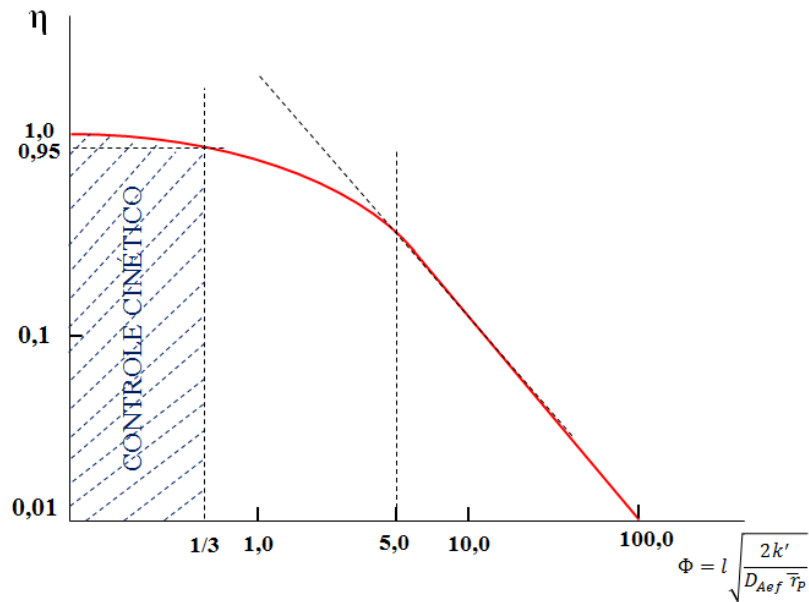


Figura 6.9. Fator de efetividade interno, em um poro cilíndrico, em função do módulo de Thiele, em reações de primeira ordem.

6.5. Reação em um grão de catalisador porosi: fator de efetividade em termos da difusividade interna

Serão estudados três tipos de grãos: Esféricos, placa plana e cilindro reto; seguidos do modelo geral.

6.5.1. Grão esférico

Na Figura 6.10 é apresentado um modelo de grão esférico [1,118]:

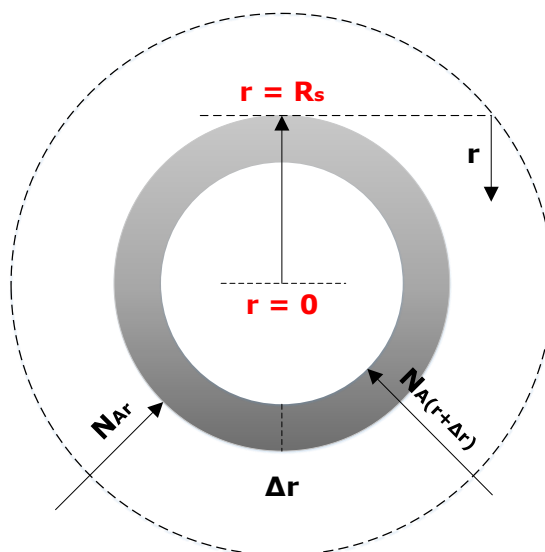


Figura 6.10. A Representação de balanço molar em grão esférico.

Para uma reação irreversível de primeira ordem, $A_{(g)} \xrightarrow{k} B_{(g)}$. Pode-se expressar o seguinte balanço molar para o grão esférico da Figura 6.10:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar do} \\ \text{reagente A que entra} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar} \\ \text{de A que sai} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar} \\ \text{de A gerada} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Termo de} \\ \text{acúmulo} \end{array} \right\}$$

$$N_{AR} 4\pi(R)_R^2 - N_{A(R+\Delta R)} 4\pi(R)_{R+\Delta R}^2 + (r_A'') 4\pi(R)_R^2 \Delta R = 0 \quad (6.47)$$

em que (r_A'') é a taxa por unidade de volume ($\text{mol kg}^{-1} \text{s}^{-1}$).

O fluxo difusivo é dado pela lei de Fick:

$$N_{Az} = -D_{Aef} \frac{dC_{AR}}{dR} \quad (6.20)$$

$$-D_{Aef} \frac{dC_{AR}}{dR} 4\pi(R)_R^2 + D_{Aef} \left(\frac{dC_{AR}}{dR} \right)_{(R+\Delta R)} 4\pi(R)_{R+\Delta R}^2 + (r_A'') 4\pi(R)_R^2 \Delta R = 0$$

$$\frac{D_{Aef} \left[\left(\frac{dC_{AR}}{dR} \right)_{(R+\Delta R)} (R)_{R+\Delta R}^2 - \frac{dC_{AR}}{dR} (R)_R^2 \right]}{(R)_R^2 \Delta R} = (-r_A'') \quad (6.48)$$

Aplicando-se o limite na equação 6.49:

$$\frac{dF(R)}{dR} = \lim_{\Delta R \rightarrow 0} \frac{F(R + \Delta R) - F(R)}{\Delta R} \quad (6.49)$$

Será obtida a equação 6.50:

$$D_{Aef} \left[\frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dC_A}{dR} \right) \right] = R^2 (-r_A'') = R^2 k'' C_A \quad (6.50)$$

em que para um sistema de primeira ordem:

$$[r_A] = \frac{\text{mol}}{\text{g.s}} \quad \therefore [k] = \frac{\text{cm}^3}{\text{g.s}} \quad [r_A'] = \frac{\text{mol}}{\text{cm}^2.\text{s}} \quad \therefore [k'] = \frac{\text{cm}}{\text{s}} \quad [r_A''] = \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3.\text{s}} \quad \therefore [k''] = \frac{1}{\text{s}}$$

cujas taxas específicas são relacionadas por:

$$k'' = k' S \rho_p = k \rho_p \quad (6.51)$$

Substituindo na equação 6.50:

$$\frac{1}{R^2} \left[\frac{d}{dR} \left(R^2 \frac{dC_A}{dR} \right) \right] = \frac{k' S \rho_p}{D_{Aef}} C_A \quad \therefore \quad \frac{d^2 C_A}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dC_A}{dR} - \frac{k' S \rho_p}{D_{Aef}} C_A = 0 \quad (6.52)$$

Com as condições de contorno:

$$CC1 \quad \therefore \quad R = R_s \quad \rightarrow \quad C_A = C_{As}$$

$$CC2 \quad \therefore \quad R = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{dC_A}{dR} = 0$$

A equação diferencial acima é do tipo *Bessel de ordem 2*, a formulação geral é expressa pela equação [119]:

$$\frac{1}{z^m} \frac{d}{dz} \left(z^m D_e \frac{dC}{dz} \right) = r_c \quad (6.53)$$

$$m = 0 \text{ (Placa plana)}, \quad m = 1 \text{ (Cilindro)} \quad e \quad m = 2 \text{ (Esfera)}$$

A solução para a Equação 6.50 fornece o perfil de concentrações:

$$C_A = C_{As} \frac{R_s}{R} \frac{\sinh\left(\frac{3\Phi_s R}{R_s}\right)}{\sinh(3\Phi_s)} \quad (6.54)$$

já o módulo de *Thiele* para a partícula esférica é dado por:

$$\Phi_s = \frac{R_s}{3} \sqrt{\frac{k' S_g \rho_g}{D_{Aef}}} = \frac{R_s}{3} \sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}} \quad (6.55)$$

Para calcular-se do fator de efetividade para todo o grão (η), será feito um balanço de massa para todo o grão de catalisador, apresentado na Figura 6.11:

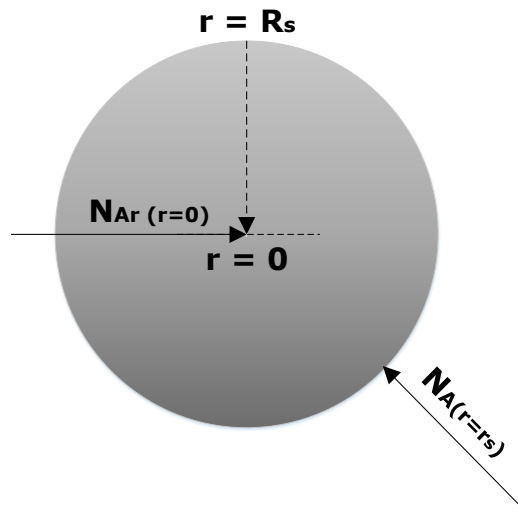


Figura 6.11. Balanço de massa em um grão esférico.

Por analogia ao balanço molar realizado para a Equação 6.47, pode-se simplificar o balanço molar para [1]:

$$(N_A)_{\text{ENTRAPELA}} = (N_A)_{\text{CONSUMIDO}}$$

ÁREA EXTERNA EM TODO O GRÃO

$$D_{Aef} \left(\frac{dC_A}{dR} \right)_{R=R_s} 4\pi R_s^2 = (-r_A'')_{OBS} \frac{4}{3} \pi R_s^3 (-r_A'')_{OBS} = \frac{3}{R_s} D_{Aef} \left(\frac{dC_A}{dR} \right)_{R=R_s} \quad \text{substituindo-se em (6.54):}$$

$$(-r_A'')_{OBS} = \frac{3}{R_s^2} C_{As} D_{Aef} \left[\frac{3\Phi_s}{\text{tgh}(3\Phi_s)} - 1 \right] \quad (6.56)$$

O fator de efetividade é dado por:

$$\eta = \frac{r_{OBS}''}{r_{intrínseco}''} = \frac{\frac{3}{R_s^2} C_{As} D_{Aef} \left[\frac{3\Phi_s}{\text{tgh}(3\Phi_s)} - 1 \right]}{k'' C_{As}} \quad \therefore \quad \eta = \frac{1}{\Phi_s} \left[\frac{1}{\text{tgh}(3\Phi_s)} - \frac{1}{(3\Phi_s)} \right] \quad (6.57)$$

6.5.2. Placa plana porosa

A Figura 6.12 apresenta uma placa porosa de catalisador na qual é estabelecido um balanço molar.

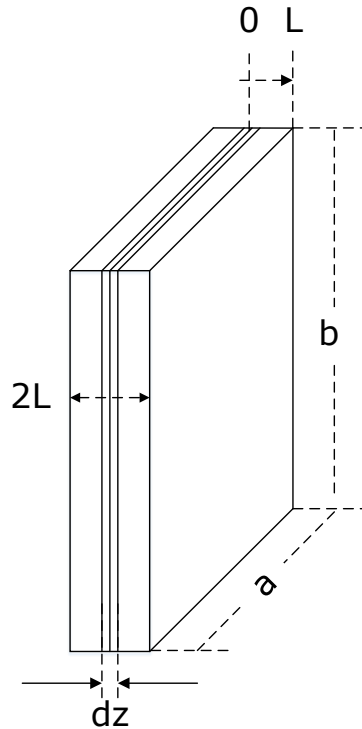


Figura 6.12. Representação de balanço molar em uma placa porosa.

Para uma reação irreversível de primeira ordem, $A_{(g)} \xrightarrow{k} B_{(g)}$. Pode expressar-se o seguinte balanço molar para a plana da Figura 6.12 [1]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar do} \\ \text{reagente A que entra} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar} \\ \text{de A que sai} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Taxa molar} \\ \text{de A gerada} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Termo de} \\ \text{acúmulo} \end{array} \right\}$$

$$N_{Az}ab - N_{A(z+\Delta z)}ab + (r_A'')ab\Delta z = 0 \quad \therefore \quad (-r_A'') = \frac{N_{Az} - N_{A(z+\Delta z)}}{\Delta z}$$

Aplicando-se o limite:

$$(-r_A'') = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{N_{Az} - N_{A(z+\Delta z)}}{\Delta z} = \frac{dN_{Az}}{dz} \quad (6.58)$$

Ao substituir-se a Lei de Fick, Equação 6.23, na equação 6.55, e para uma reação de primeira ordem:

$$(-r_A'') = \frac{d^2 N_{Az}}{dz^2} = k'' C_A \quad (6.59)$$

A equação diferencial acima é do tipo *Bessel de ordem zero*. A resolução é dada por:

$$C_A = C_{As} \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}} z\right)}{\cosh\left(\sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}} L\right)} \quad (6.60)$$

em que $\eta = \frac{tgh\Phi_L}{\Phi_L}$ (6.61) sendo $\Phi_L = L \sqrt{\frac{k' S \rho_g}{D_{Aef}}}$ (6.62)

6.5.3. Caso Geral – Módulo de Thiele para qualquer geometria

Para uma reação irreversível de ordem n, para uma geometria qualquer a expressão do módulo de *Thiele* é definida pela equação 6.63 [1]:

$$\Phi_x = \frac{V_{gx}}{S_x} \sqrt{\frac{n+1}{2}} \sqrt{\frac{k'' C_{As}^{n-1}}{D_{Aef}}} \quad (6.63)$$

em que V_{gx} é o volume do grão em uma geometria qualquer ($m^3 g^{-1}$) e S_x é a área específica interna do grão em uma geometria qualquer ($m^2 g^{-1}$). Por exemplo, para um *pellet* esférico:

$$\frac{V_{gx}}{S_x} = \frac{4/3 \pi R_s^3}{4\pi R_s^2} = \frac{R_s}{3} \quad (6.64)$$

Para diferentes geometrias este quociente é apresentado na Tabela 6.2:

Tabela 6.2. Fatores geométricos para o modelo geral de módulo de *Thiele*.

Geometria	$\frac{V_{gx}}{S_x}$
Esfera	$R_s/3$
Cilindro	$R_s/2$
Placa	L

A Tabela 6.3. apresenta um resumo com as principais formulações para o perfil de concentrações, para o módulo de *Thiele* e para o fator de efetividade.

Tabela 6.3. O perfil de concentrações, o módulo de Thiele e o fator de efetividade para diferentes geometrias, cinética irreversível de primeira ordem [1].

Geometria	Perfil	Módulo de Thiele	Fator de efetividade
Poros cilíndrico reto ($w = z/L$)	$C_{Az} = C_{As} \frac{\cosh[\Phi(1-w)]}{\cosh\Phi}$	$\Phi = l \sqrt{\frac{2k'}{D_{Aef} \bar{r}_p}}$	$\eta = \frac{tgh\Phi}{\Phi}$ Se $\Phi > 5,0 \therefore \eta = \frac{1}{\Phi}$
Pellets (grãos)			
Esférico ($w = R_s/R$)	$C_A = \frac{C_{As} \sinh(\Phi_s w)}{w \sinh(\Phi_s)}$	$\Phi_s = \frac{R_s}{3} \sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}}$	$\eta = \frac{1}{\Phi_s} \left[\frac{1}{tgh(3\Phi_s)} - \frac{1}{(3\Phi_s)} \right]$
Placa plana ($w = z/L$)	$C_A = C_{As} \frac{\cosh(\Phi_L w)}{\cosh(\Phi_L)}$	$\Phi_L = L \sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}}$	$\eta = \frac{tgh\Phi_L}{\Phi_L}$
Cilíndrico (*) ($w = R_c/R$)	$C_A = C_{As} \frac{I_0(2\Phi w)}{I_0(2\Phi)}$	$\Phi_s = \frac{R_c}{2} \sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}}$	$\eta = \frac{I_1(2\Phi)}{\Phi I_0(2\Phi)}$

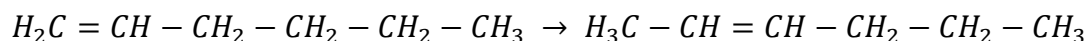
* I_i é a função de Bessel modificada de ordem i .

Deve ser feita uma observação alguns autores definem o módulo de *Thiele* de forma diferente e as formulações conseqüentemente mudarão:

$$\Phi_s' = R_s \sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}} \quad \therefore \quad \Phi_s' = 3\Phi_s \quad \therefore \quad \eta = \frac{3}{\Phi_s'} \left[\frac{1}{tgh(\Phi_s')} - \frac{1}{(\Phi_s')} \right] \quad (6.65)$$

Exemplo 6.1. Isomerização do 1-hexeno.

A isomerização do 1-hexeno a 2-hexeno foi estudada em laboratório com um catalisador de ródio suportado em alumina (Rh/Al₂O₃) a 150 °C e 1 atm.



Verificou-se que a reação era de primeira ordem em relação ao 1-hexeno com uma constante de taxa de 0,14 s⁻¹. Encontre o maior tamanho de *pellet* cilíndrico que possa ser utilizado em um reator industrial para atingir 70 por cento da taxa máxima de reação para um *pellet* esférico e um cilíndrico. O raio de poros da alumina é de 10 nm e D_{AB} é de 0,050 cm² s⁻¹.

Solução

É desejável encontrar-se o tamanho de partícula que forneça um fator de efetividade igual a 0,70. Para um cilindro, o módulo de Thiele é determinado a partir de:

$$\eta = \frac{I_1(2\Phi)}{\Phi I_0(2\Phi)} = 0,7 \quad (6.66)$$

Para calcular-se o raio do pellet, é necessário primeiramente calcular-se a difusividade efetiva. Como não foram fornecidos valores no enunciado, assume que a porosidade é 0,5 e a tortuosidade 4 (valores típicos). Sendo a massa molar do 1-hexeno 84 g mol^{-1} .

$$D_{k,A} = 9700 r_p \sqrt{\frac{T}{M_A}} \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)} = 9700 (1,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}) \sqrt{\frac{423 \text{ K}}{84 \text{ g mol}^{-1}}} = 0,022 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

$$\frac{1}{D_A} = \frac{1}{D_{k,A}} + \frac{1}{D_{AB}} \quad \therefore \quad \frac{1}{D_A} = \frac{1}{0,022} + \frac{1}{0,050} \quad \therefore \quad D_A = 0,0153 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

$$D_{Aef} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_A = \frac{0,5}{4} 0,0153 \text{ cm}^2\text{s}^{-1} = 0,0019 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$$

Para um pellet esférico com raio R_S :

$$\Phi_S = \frac{R_S}{3} \sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}} \quad \therefore \quad R_S = 3\Phi_S \sqrt{\frac{D_{Aef}}{k''}} = 3 \cdot 1,18 \sqrt{\frac{0,0019 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}}{0,14 \text{ s}^{-1}}} = 0,41 \text{ cm}$$

Para um catalisador cilíndrico (assumindo que seja um cilindro reto) cujo o pellet é ilustrado pela Figura 6.13:

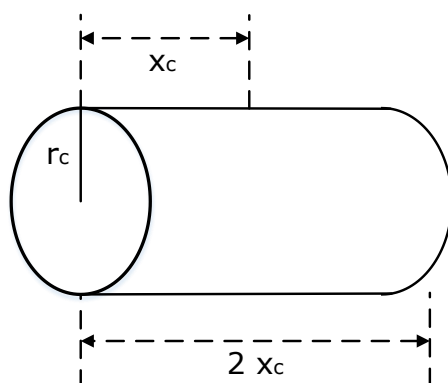


Figura 6.13. Pellet Cilíndrico.

O comprimento equivalente do cilindro é dado pela Equação 6.67:

$$\left(\frac{V_p}{S_p}\right)_{cilindro} = \frac{\pi R_c^2 2x_c}{2\pi R_c 2x_c + 2\pi R_c^2} = \frac{R_c}{\frac{R_c}{x_c} + 2} \quad (6.67)$$

Se $R_c = x_c$, (V_p/S_p) será igual a $R_c/3$.

$$Se \quad \eta = \frac{I_1(2\Phi)}{\Phi I_0(2\Phi)} = 0,7 \quad (6.66) \quad \therefore \quad \Phi = 1,14$$

$$\Phi_S = \frac{R_s}{3} \sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}} \quad \therefore \quad R_s = 3\Phi_S \sqrt{\frac{D_{Aef}}{k''}} = 3 \cdot 1,14 \sqrt{\frac{0,0019 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}}{0,14 \text{ s}^{-1}}} = 0,40 \text{ cm}$$

Note que o cilindro reto e a esfera tem o mesmo valor de razão (V_p/S_p) , o que leva a valores próximos no diâmetro equivalente do pellet.

Cabe uma observação importante, na Tabela 6.3 o valor de (V_p/S_p) para um cilindro é $R_c/2$, e no exemplo para o cilindro reto é $R_c/3$. Pelo fato de que foi negligenciado o valor das áreas da base e topo do cilindro em tal cálculo.

$$\left(\frac{V_p}{S_p}\right)_{cilindro} = \frac{\pi R_c^2 2x_c}{2\pi R_c 2x_c} = \frac{R_c}{2} \quad (6.68)$$

6.5.4. Método alternativo: uso de gráficos

Apesar das expressões de efetividade, $\eta = f(\Phi)$, mudarem com a geometria do grão, as curvas de efetividade são praticamente coincidentes (Figura 6.14).

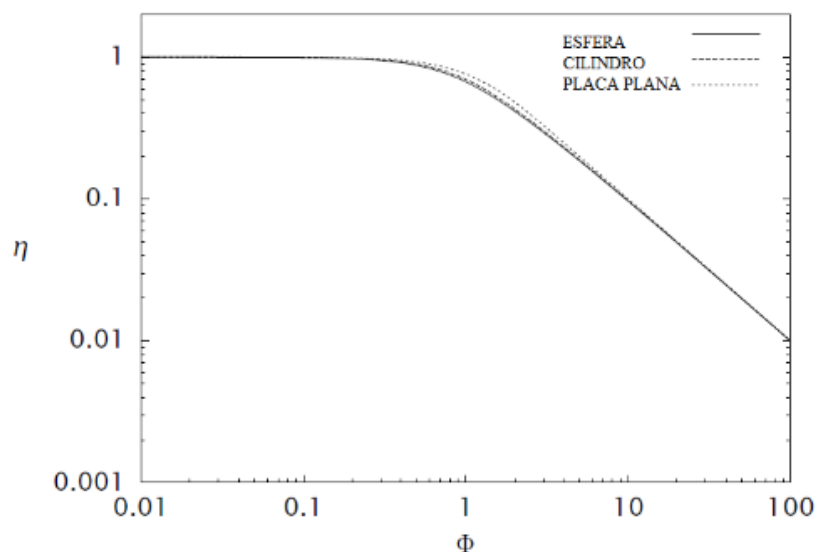


Figura 6.14. Fatores de efetividade para diferentes geometrias.

Portanto, é possível, utilizar-se uma curva para diferentes geometrias modificando-se apenas a ordem de reação. As Figuras 6.15 e 6.16 apresenta o fator de efetividade para um grão esférico, e a influência das ordens de reação sobre o módulo de *Thiele*. No primeiro caso, Figura 6.15, as ordens de reação são maiores que 1. No segundo caso, Figura 6.16, são valores fracionários [120].

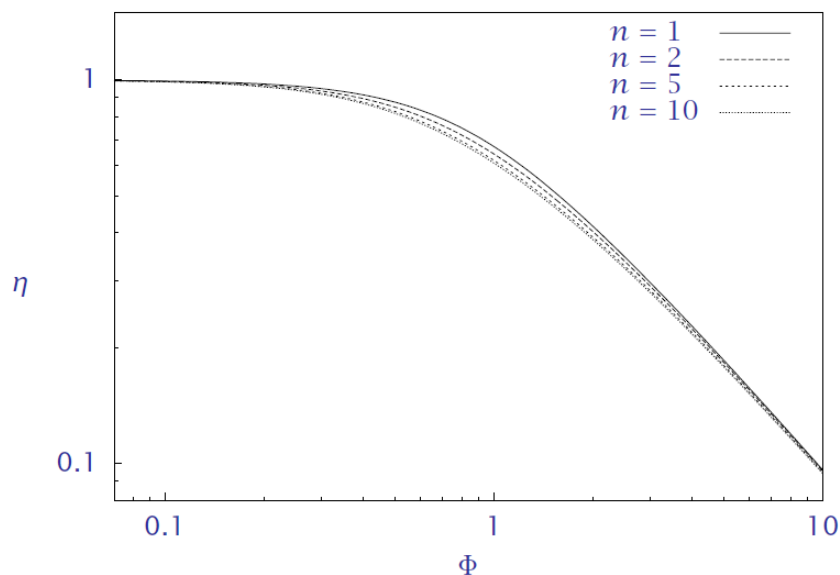


Figura 6.15. Fator de efetividade versus módulo de Thiele em grão esférico para diferentes ordens de reação maiores que 1.

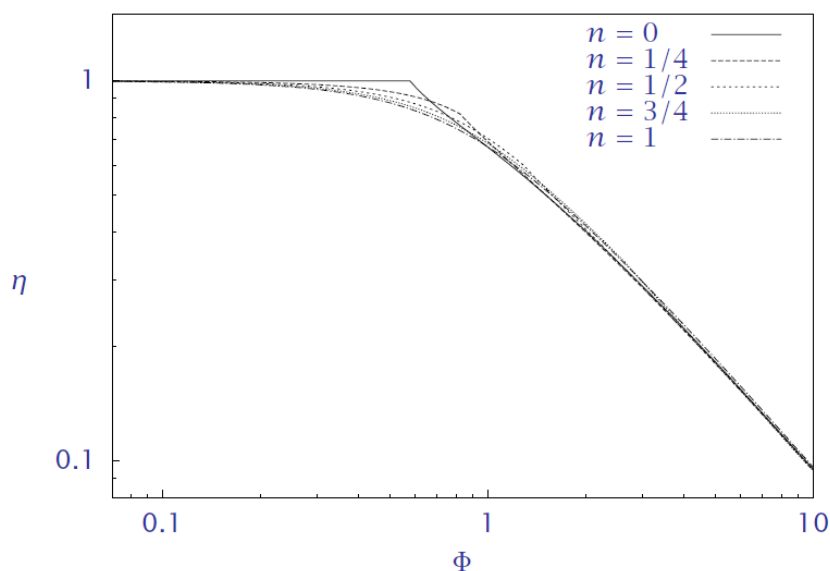


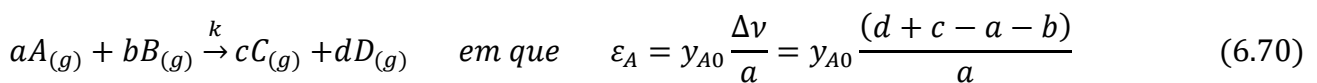
Figura 6.16. Fator de efetividade versus módulo de Thiele em grão esférico para diferentes ordens de reação fracionárias.

A abscissa das Figuras 6.15 e 6.16 são expressas pela equação:

$$\Phi_S = \frac{R_S}{3} \sqrt{\frac{n+1}{2}} \sqrt{\frac{k'' C_{As}^{n-1}}{D_{Aef}}} \quad (6.69)$$

6.5.5. Efeitos da variação da vazão volumétrica sobre o fator de efetividade

É adotada a reação genérica bimolecular definida pela Equação 6.70 [13]:



A expansividade volumétrica ε_A é a variável mais utilizada para expressar o efeito da variação da quantidade de matéria (reação cuja a estequiometria é $\Delta v \neq 0$) em termos da composição de alimentação (y_{A0}) e dos coeficientes estequiométricos (a, b, c e d).

Os efeitos da variação da quantidade de matéria são introduzidos no fator de efetividade através de um fator de correção (Equação 6.71):

$$\frac{\eta'}{\eta} = \frac{\text{Fator de efetividade com variação de quantidade de matéria}}{\text{Fator de efetividade sem variação de quantidade de matéria}} \quad (6.71)$$

O gráfico da Figura 6.17, adaptado do trabalho de Weekman e Goring [121], apresenta uma série de curvas em que a razão η'/η (ordenada) é função da expansividade volumétrica (abscissa) e dos diferentes valores do módulo de Thiele (Φ), expresso pela equação 6.72. em partículas esféricas para uma reação irreversível de primeira ordem.

$$\Phi_S = \frac{R_S}{3} \sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}} \quad (6.72)$$

Por exemplo, para uma reação monomolecular $A_{(g)} \rightarrow 2B_{(g)}$ com Φ igual a 10 e expansividade volumétrica (ε_A) igual a 1 a razão η'/η é igual a 8.

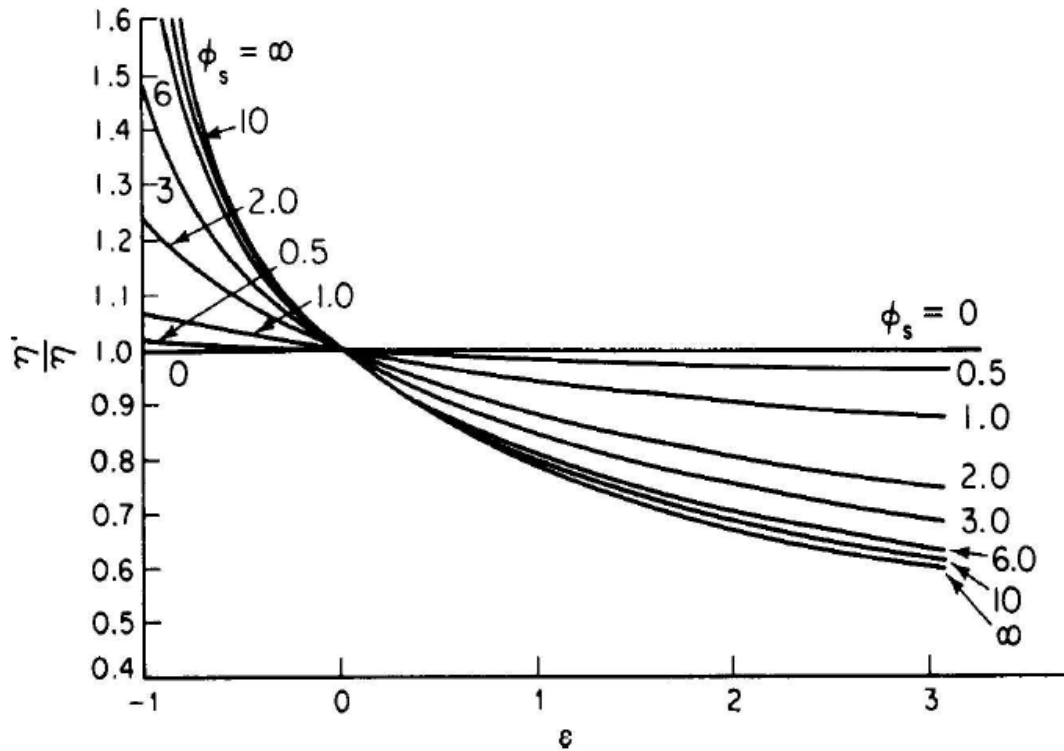


Figura 6.17. Razões de efetividade para cinética de primeira ordem grão esféricos em função da expansividade volumétrica para diferentes valores do módulo de *Thiele* [121].

6.6. Análise dos sistemas quando a difusão interna é a etapa controladora

Ao referenciar-se a Figura 6.9, que a primeira instância era apresentada somente para poros cilíndricos. Pode-se generalizar suas conclusões para qualquer geometria. A Tabela 6.4 apresenta os casos extremos para o transporte interno de massa, válidos para qualquer geometria [118,122].

Tabela 6.4. Valores de módulo de Thiele e efetividade para diferentes geometrias.

Módulo de Thiele	Regime controlador	Efetividade
$\Phi_x \geq 5$	Transferência de massa externa	$\eta = \frac{1}{\Phi_x}$
$\Phi_x \leq \frac{1}{3}$	Regime cinético	$\eta \rightarrow 1$

Se a difusão interna é a etapa controladora, para uma reação de primeira ordem:

$$\eta = \frac{1}{\Phi_x} = \frac{r_{OBS}}{r_{INT}} \quad (6.73)$$

Substituindo-se a equação 6.73 na equação 6.74:

$$r_{OBS} = \Phi_x r_{INT} = \Phi_x k_{INT} C_{As} = \frac{V_{gx}}{S_x} \sqrt{\frac{D_{Aef}}{\rho_g}} \sqrt{k_{INT}} C_{As} = \alpha \sqrt{k_{INT}} C_{As} = k_{ap} C_{As} \quad (6.74)$$

Onde α é um termo constante. E a taxa específica aparente, k_{ap} , é dada por [1]:

$$k_{ap} = \alpha k_{0,ap} e^{-\frac{E_{ap}}{RT}} = \alpha k_{INT}^{1/2} = \alpha k_{0,INT} e^{-\frac{E_{INT}}{2RT}} \quad \therefore \quad E_{ap} = \frac{E_{INT}}{2} \quad (6.75)$$

Em função dos efeitos difusionais a energia aparente de reação é metade do valor original, aquela sem efeitos difusionais, ou seja, a energia de ativação intrínseca (E).

6.7. Avaliação do valor de efetividade

Há dois casos básicos, quando a difusividade efetiva, D_{Aef} , é conhecida e quando não é conhecida [1].

6.7.1. A difusividade efetiva é conhecida

$$\Phi_x = \frac{V_{gx}}{S_x} \sqrt{\frac{n+1}{2}} \sqrt{\frac{k'' C_{As}^{n-1}}{D_{Aef}}} \quad (6.69)$$

Para sistemas com cinética de primeira ordem:

$$\Phi_x = \frac{V_{gx}}{S_x} \sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}} = \frac{V_{gx}}{S_x} \sqrt{\frac{k_{INT} \rho_g}{D_{Aef}}} \quad (6.76)$$

em que k_{INT} e k'' é a constante intrínseca da taxa de reação para uma reação de primeira ordem ($m^3 g^{-1} s^{-1}$) e (s^{-1}).

Primeiramente é necessário ter o valor da taxa de reação observada, para que possa ser estabelecida a relação:

$$\Phi_x = \frac{V_{gx}}{S_x} \sqrt{\frac{k_{INT} \rho_g}{D_{Aef}}} \quad (6.70) \quad \xrightarrow[k_{OBS} = \eta k_{INT}] {r_{OBS} = \eta r_{INT}} \quad \Phi_x = \frac{V_{gx}}{S_x} \sqrt{\frac{k_{OBS} \rho_g}{\eta D_{Aef}}} \quad (6.77)$$

A Figura 6.18 ilustra o procedimento de cálculo do fator de efetividade (η) para um grão em que é conhecido o coeficiente de difusividade.

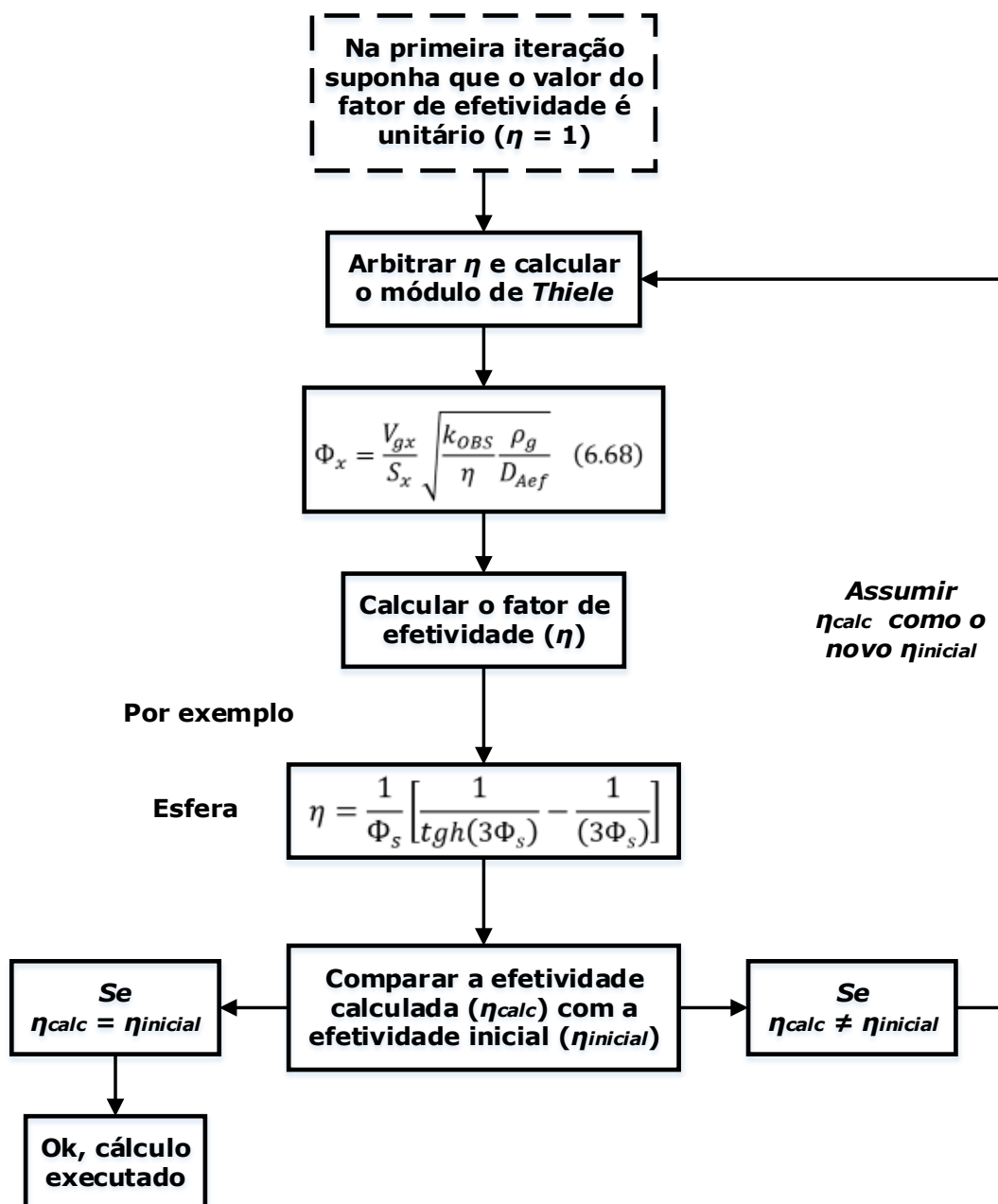


Figura 6.18. Procedimento iterativo para o cálculo do fator de efetividade quando a difusividade efetiva é conhecida.

Na primeira iteração, é utilizada uma aproximação, e o fator de efetividade é assumido como unitário ($\eta_1^{(0)} = 1$). No passo seguinte calcula-se o módulo de *Thiele* e por último a efetividade.

Se o valor calculado da efetividade é igual ao inicial houve convergência, caso contrário, este valor será utilizado como nova estimativa inicial.

6.7.2. A difusividade efetiva é desconhecida

O procedimento iterativo para o cálculo da efetividade quando a difusividade efetiva não é conhecida, é apresentada na Figura 6.19.

É preciso conhecer $(-r_A)_{OBS}$ para dois diâmetros de grãos diferentes [1].

$$\frac{(-r_A)_{OBS,2}}{(-r_A)_{OBS,1}} = \frac{\eta_2(-r_A)_{INT}}{\eta_1(-r_A)_{INT}} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad (6.78)$$

Se a difusão controla:

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{\Phi_2}{\Phi_1} \quad (6.79)$$

Para as diferentes geometrias com grãos de diâmetros diferentes:

$$\text{Esfera} \quad \frac{\Phi_2}{\Phi_1} = \frac{R_{s2}}{R_{s1}} \quad (6.80a) \quad \text{Placa plana e cilindro} \quad \frac{\Phi_2}{\Phi_1} = \frac{L_2}{L_1} \quad (6.80b)$$

Na primeira iteração (Figura 6.19), é utilizada uma aproximação, e o fator de efetividade é assumido como unitário ($\eta_1^{(0)} = 1$) para a menor partícula, menor R_{si} ou L_i . Visto que, caso fosse definido como unitário para a maior partícula, o valor da efetividade para a menor partícula seria maior do que a unidade e impossibilitaria a convergência do método. Então calcula-se a efetividade do grão de maior tamanho (η_2) a partir das razões entre as taxas, conforme a Equação 6.81:

$$\eta_1^{(i)} \xrightarrow{\text{Calcular}} \eta_2^{(i)} = \eta_1^{(i)} \frac{(-r_A)_{OBS2}}{(-r_A)_{OBS1}} \quad (6.81)$$

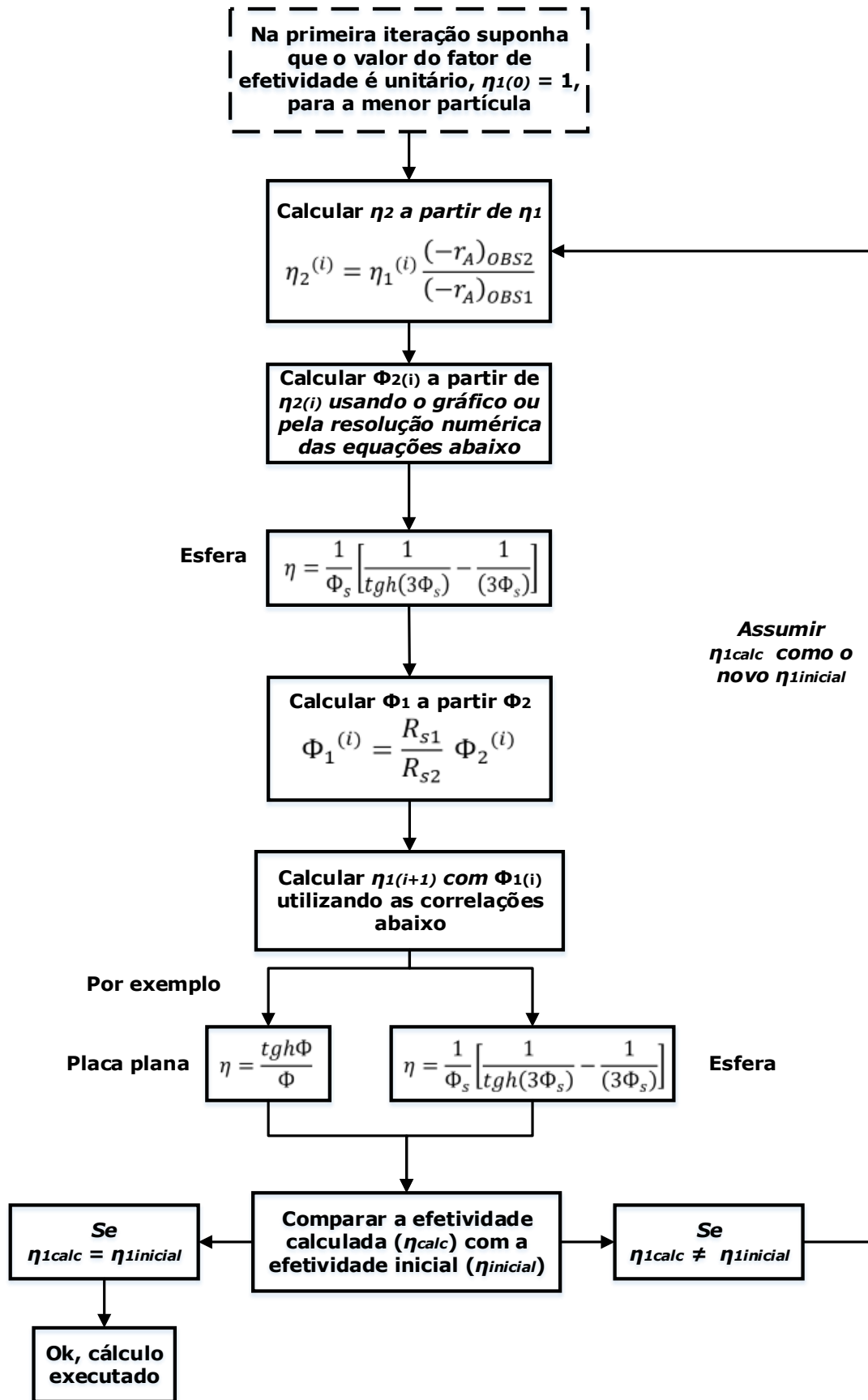


Figura 6.19. Procedimento iterativo para o cálculo do fator de efetividade quando a difusividade efetiva é desconhecida.

Calcula-se então o módulo de *Thiele* a partir da efetividade da maior partícula ($\eta_2^{(i)} \xrightarrow{\text{Gráfico}} \Phi_2^{(i)}$) utilizando-se o gráfico das Figuras 6.13 a 6.15 ou utilizando a resolução numérica das equações para a efetividade. O valor do módulo de *Thiele* para as duas partículas é calculado pela equação 6.76:

$$\Phi_2^{(i)} \xrightarrow{\text{Calcular}} \Phi_1^{(i)} = \frac{R_{s1}}{R_{s2}} \Phi_2^{(i)} \quad (6.82)$$

Calcula-se então o fator de efetividade ($\Phi_1^{(i)} \xrightarrow{\text{equação}} \eta_1^{(i+1)}$) e compara-se a efetividade calculada, $\eta_1^{(i+1)}$, à efetividade inicial, $\eta_1^{(i)}$. Se o valor calculado da efetividade é igual ao inicial houve convergência, caso contrário, este valor será utilizado como nova estimativa inicial.

6.8. Caso não isotérmico – Limitações difusionais internas à transferência de massa

6.8.1. Construção do modelo

De maneira geral, os efeitos de transferência de calor internos, são menos significativos do que os externos, aqueles na camada limite. A Figura 6.20 apresenta o balanço de energia no elemento de volume compreendido entre as esferas de raio R e $R + \Delta R$ [1].

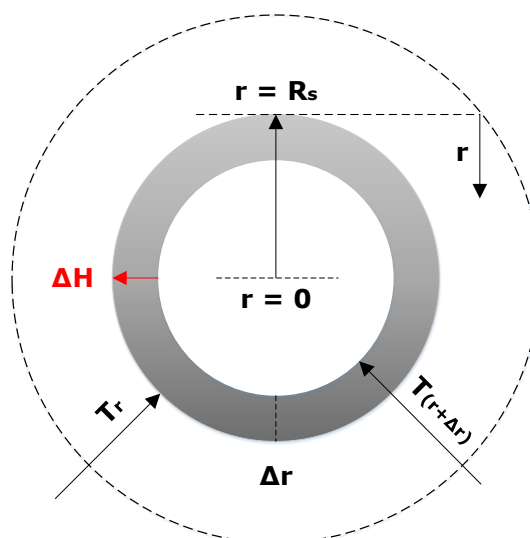


Figura 6.20. Balanço de energia no elemento de volume compreendido entre as esferas de raio R e $R + \Delta R$.

O balanço de energia, em estado estacionário, na esfera da Figura 6.20 é dado por:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Calor que "entra" por} \\ \text{unidade de tempo} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Calor que "sai" por unidade} \\ \text{de tempo ou calor que atra -} \\ \text{vessa as fronteiras do VC } (\Delta R). \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Calor gerado ou liberado} \\ \text{pela reação química em} \\ \Delta R \text{ por unidade de tempo} \end{array} \right\} = 0$$

$$4\pi R^2(Q_C)_R - 4\pi R^2(Q_C)_{R+\Delta R} + 4\pi R^2 \Delta R(r_A'')(-\Delta H_R) = 0 \quad (6.83)$$

A condução de calor é representada pela lei de Fourier:

$$Q_C = -\lambda_{ef} \frac{dT}{dR} \quad (6.84)$$

em que λ_{ef} é a condutividade térmica efetiva do catalisador. Cujo o valor pode ser estimado pela equação 6.85 [123]:

$$\lambda_{ef} = \lambda_s \left(\frac{\lambda}{\lambda_s} \right)^\varepsilon \quad (6.85)$$

em que λ_s é a condutividade térmica do sólido; λ é a condutividade térmica do fluído reagente, em contato com o catalisador e ε é a porosidade do catalisador.

É obtida uma equação diferencial do tipo *Bessel* de segunda ordem (geometria esférica) [124]:

$$\frac{d^2 T}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dT}{dR} + \frac{\rho_g k (-\Delta H_R)}{\lambda_{ef}} C_A = 0 \quad (6.86)$$

Cujas condições de contorno são:

$$CC1: R = R_S \rightarrow T = T_S$$

$$CC2: R = 0 \rightarrow \frac{dT}{dR} = 0$$

O problema do balanço da massa é rerepresentado abaixo:

$$\frac{d^2 C_A}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dC_A}{dR} - \frac{k' S \rho_P}{D_{Aef}} C_A = 0 \quad (6.87)$$

Com as condições de contorno:

$$CC1 \therefore R = R_S \rightarrow C_A = C_{As}$$

$$CC2 \therefore R = 0 \rightarrow \frac{dC_A}{dR} = 0$$

É necessário portanto a resolução simultânea dos balanços de calor (6.81) e de massa (6.86). A solução analítica não é factível, e portanto o mais usual é a solução gráfica (Figura 6.21). Para a utilização deste gráfico é necessário definir três parâmetros [125]:

$$\gamma = \frac{E}{RT_S} \quad (6.88a); \quad \beta = \frac{(-\Delta H_R)D_{Aef}C_{As}}{\lambda_{ef}T_S} \quad (6.88b) \quad \text{e} \quad \Phi_S' = 3\Phi_S = R_S \sqrt{\frac{k\rho_g}{D_{Aef}}} \quad (6.88c)$$

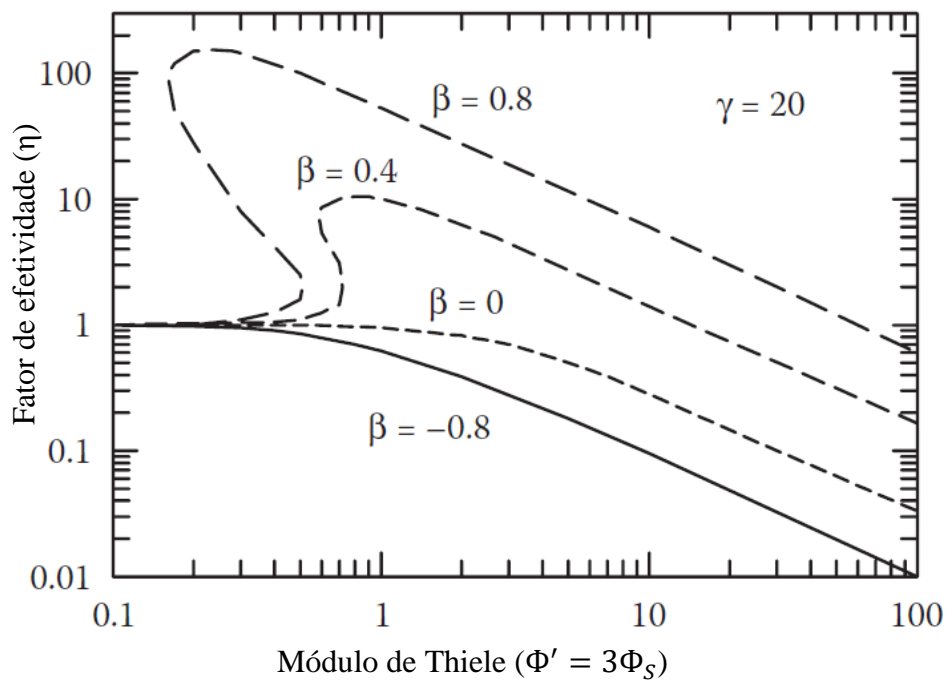


Figura 6.21. Curvas de fator efetividade para um grão de catalisador para diferentes valores de β , fixado $\gamma = 20$ [120].

Originalmente, o problema do cálculo da efetividade em *pellets* não isotérmicos foi solucionada por Weisz e Hicks [125], por não possuir uma solução explícita, é a apresentada uma série de quatro gráficos representada pela Figura 6.22, para os valores de γ de 10, 20, 30 e 40 com a abscissa Φ' igual a $3\Phi_S$.

Para o caso isotérmico ($\beta \approx 0$) a temperatura na superfície do grão, é a mesma do fluido. Já que não existe impedimento difusional externo, e permanecerá constante ao longo de todo o grão. Já no caso endotérmico, $\beta < 0$, a temperatura decai a medida que se aproxima do interior do grão, ou seja, a temperatura no interior do grão é menor do que a temperatura da superfície.

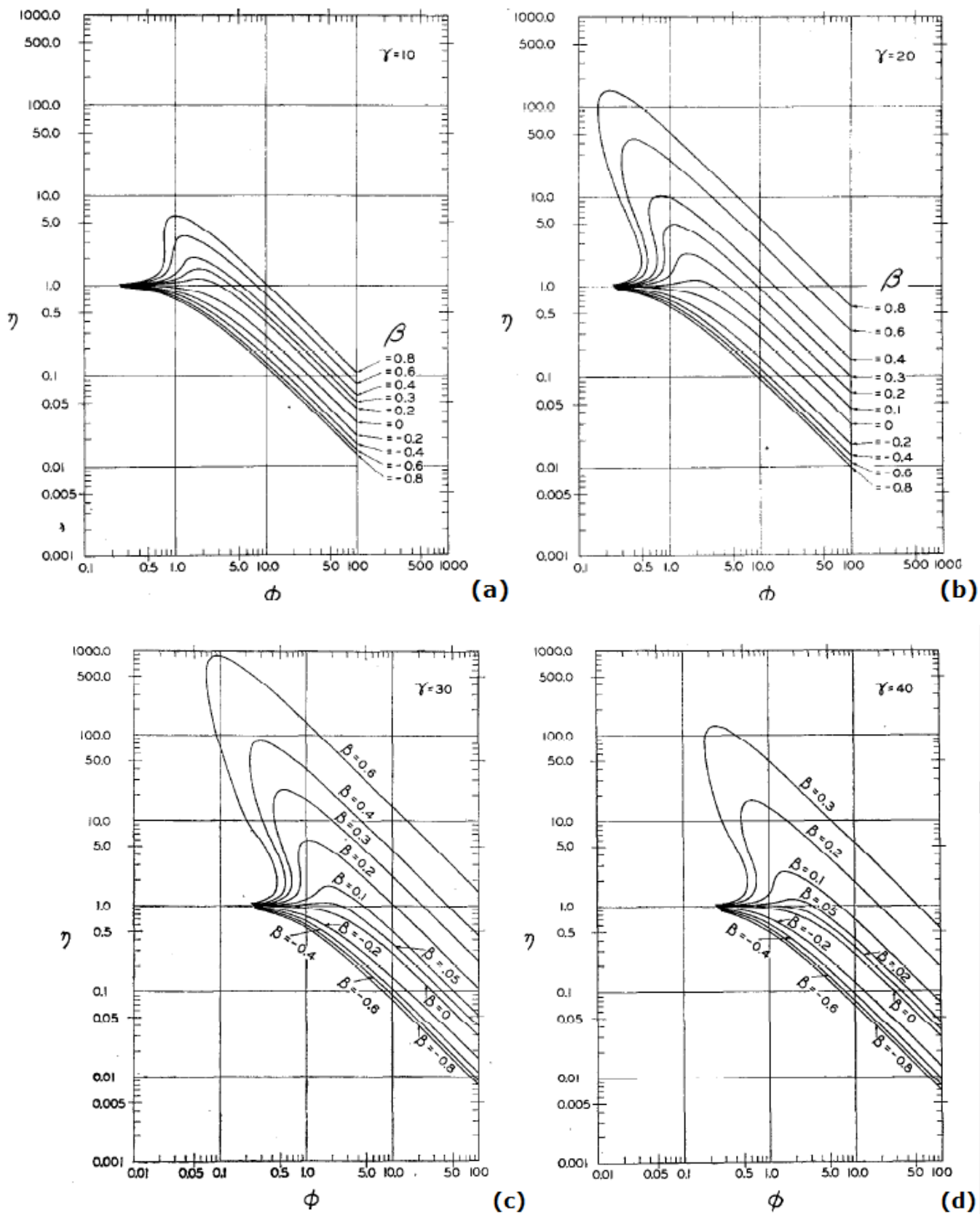


Figura 6.22. Relações entre fator de efetividade e os parâmetros difusivos adimensionais [126].

Consequentemente o valor do fator de efetividade do caso endotérmico, η_{endo} , possuirá um valor menor do que o valor do fator efetividade do caso isotérmico, η_{iso} . Para uma reação exotérmica, $\beta > 0$ é observado o oposto [118]. A exotermicidade, em alguns casos pode ocasionar uma elevação considerável da temperatura levando à formação de pontos quentes no leito catalítico (*hot spots*), que pode levar à danos no leito catalítico.

Outro fato relacionado as reações exotérmicas é a existência de múltiplos pontos ou estados estacionários em um pequeno intervalo de valores de módulo de *Thiele*. Em tese, estes múltiplos estados estacionários podem gerar um estado estacionário instável. Por exemplo, quando o módulo de *Thiele*, $\Phi' = 3\Phi_S = 0,3$, há três possíveis estados estacionários gerando problemas, especialmente, na partida de reatores [122].

6.8.2. Cálculo do máximo gradiente de temperatura, entre o centro do grão (T_0) e a superfície do grão (T_S).

A solução simultânea das equações 6.86 e 6.87, e as respectivas condições de contorno, fornece uma série de soluções, a mais relevante é a de *Weisz e Hicks* [126].

$$T - T_S = (-\Delta H_R) \frac{D_{Aef}}{\lambda_{ef}} (C_{As} - C_A) \quad (6.89)$$

Na condição do gradiente máximo de temperatura, é no interior do grão onde a concentração do reagente é considerada nula:

$$\text{Ponto central do grão: } R = R_S \quad \therefore \quad C_A = 0 \quad e \quad T = T_0$$

$$\text{Superfície do grão: } R = 0 \quad \therefore \quad C_A = C_{As} \quad e \quad T = T_S$$

Substituindo na equação 6.89 [1]:

$$(T - T_S)_{max} = (-\Delta H_R) \frac{D_{Aef}}{\lambda_{ef}} C_{As} \quad (6.90)$$

Esta expressão é válida para qualquer ordem de reação (há cancelamento do termo cinético) e para qualquer geometria.

Na Tabela 6.5 são apresentados processos industriais afetados por limitações difusionais internas e os respectivos parâmetros.

Tabela 6.5. Parâmetros de algumas reações catalíticas exotérmicas [127].

Reações	B	Y	Φ_S
Síntese da amônia.	$6,1 \cdot 10^{-5}$	29,4	1,2
Síntese de álcoois superiores a partir de CO e hidrogênio.	$8,5 \cdot 10^{-4}$	28,4	-
Oxidação do metanol à metanal.	0,0109	16,0	1,1
Síntese do cloreto de vinila a partir do acetileno e ácido clorídrico.	0,25	6,5	0,27
Hidrogenação do etileno.	0,066	23-27	0,2-2,8
Oxidação do hidrogênio.	0,10	6,75-7,52	0,8-2,0
Oxidação do etileno à óxido de etileno.	0,13	13,4	0,08
Dissociação de monóxido de dinitrogênio (N_2O)	0,64	22,0	1-5
Hidrogenação do benzeno.	0,12	14-16	0,05-19
Oxidação do dióxido de enxofre.	0,012	14,8	0,9

6.9. Método aproximado para determinação de efeitos difusionais internos – Critério de Weisz e Prater (caso isotérmico)

O critério para determinação da existência de efeitos difusionais internos proposto por Weisz e Prater [128], é um método aproximado aplicável a partículas de catalisador de diferentes geometrias e para reações irreversíveis de ordem n. Por definição, o fator de efetividade é definido como:

$$\eta = \frac{r_{OBS}}{r_{INT}} = \frac{r_{OBS}}{kC_{AS}^n} \quad (6.91a) \quad e \quad \Phi^2 = \frac{n+1}{2} \left(\frac{V_g}{S_x} \right)^2 \frac{\rho_g k C_{AS}^{n-1}}{D_{Aef}} \quad (6.91b)$$

A taxa específica de reação, k, por não poder ser medida diretamente deve ser eliminada pelo produtório $\eta\Phi^2$:

$$\eta\Phi^2 = \frac{r_{OBS}}{kC_{As}^n} \frac{n+1}{2} \left(\frac{V_g}{S_x}\right)^2 \frac{\rho_g k C_{As}^{n-1}}{D_{Aef}} \quad \therefore \quad \eta\Phi^2 = \frac{r_{OBS}}{C_{As}} \frac{n+1}{2} \left(\frac{V_g}{S_x}\right)^2 \frac{\rho_g}{D_{Aef}} \quad (6.92)$$

Se não houver limitações difusionais internas (controle cinético):

$$\Phi \leq \frac{1}{3} \text{ e } \eta \approx 1 \quad \therefore \quad \eta\Phi^2 \approx 0,11 \quad \therefore \quad \eta\Phi^2 < 0,1 \text{ (reação controla)} \quad (6.93)$$

A transferência de massa interna controla a reação (impedimento difusional interno):

$$\Phi \gg 1 \text{ e } \eta \approx \frac{1}{\Phi} \quad \therefore \quad \eta\Phi^2 \approx \frac{1}{\Phi} \Phi^2 \approx \Phi \gg 1 \quad \therefore \quad \eta\Phi^2 \gg 1 \text{ (difusão controla)} \quad (6.94)$$

6.10. Detecção experimental das limitações difusionais internas

6.10.1. Determinação da conversão em função do diâmetro de partícula

Havendo limitações difusionais internas, a conversão aumenta à medida que diminui-se o diâmetro de partícula do catalisador [1]:

$$\uparrow d_p \quad \uparrow \Phi \quad \downarrow \eta \quad \downarrow r_{OBS}$$

A Figura 6.23 ilustra uma metodologia muito utilizada para estudar e detectar efeitos difusionais.

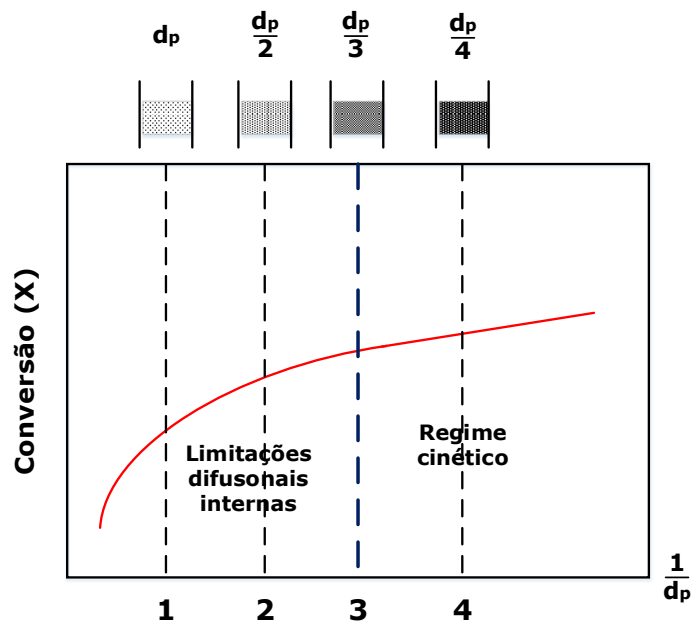


Figura 6.23. Detecção de resistências à difusão interna a partir de dados de conversão e diâmetro de partícula [1].

Primeiro inicia-se os testes catalíticos com um sólido com maior diâmetro de partícula (d_p), e então são utilizados em testes posteriores sólidos de menor granulometria (“mais finos”) para verificar-se os valores de conversão e verificar o ponto em que o valor de conversão se estabilizará (manter-se-a constante). A partir deste ponto os efeitos difusionais nos poros podem ser negligenciados e é atingido o regime cinético (cinética intrínseca).

6.10.2. Estimativa da energia de ativação

A influência do efeito difusional interno sobre a energia de ativação de reação, é a diminuição de seu valor a metade, conforme a Equação 6.95 [1]:

$$E_{ap,int} = \frac{E}{2} \quad (6.95)$$

em que $E_{ap,int}$ é a energia aparente gerada pela resistência à transferência de massa interna e E é a energia de ativação de reação (intrínseca). Um exemplo deste efeito é apresentado na Figura 6.24.

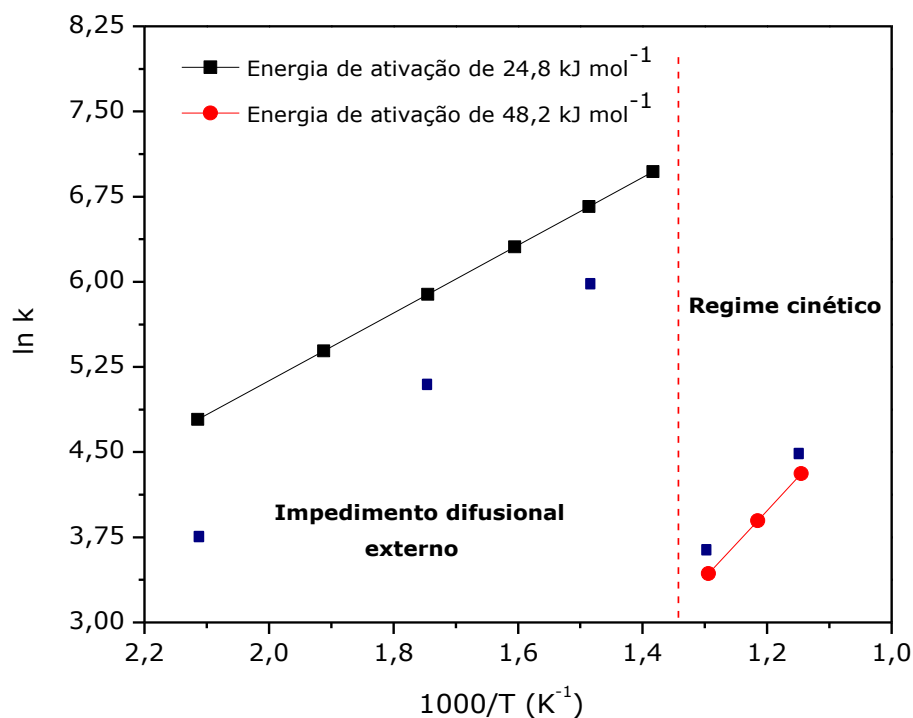


Figura 6.24. Curva de Arrhenius para determinação de energia aparente de reação (E_{ap}) Partícula com diâmetro de ■ ● 2mm e de ■ 1mm.

Na Figura 6.24, em temperaturas superiores a 120 °C há limitação difusional interna, e a inclinação da reta muda radicalmente, visto que o valor da tangente é diminuído a metade conforme a equação de Arrhenius. Nota-se que em temperaturas superiores a 120 °C há uma grande distinção entre os valores de taxa específica aparente (k_{ap}), devido aos efeitos difusionais, para os dois diâmetros de partícula, 1 e 2 milímetros, sendo observada uma relação:

$$\uparrow d_p \quad \uparrow \Phi \quad \downarrow \eta \quad \downarrow r_{OBS} \quad \downarrow k_{ap}$$

Portanto os valores de taxa específica aparente para o catalisador com 1 mm são menores do que os valores observados para o catalisador de 2 mm ($\ln k_{d_p=2\text{ mm}} > \ln k_{d_p=1\text{ mm}}$) em função dos efeitos difusionais. Em temperaturas inferiores a 120 °C o efeito difusional interno não é expressivo, já que a pequena diferença entre os valores de taxa específica atende ao critério de *Weiz e Prater* [128] e está associado basicamente ao erro experimental.

O exemplo apresentado na Figura 6.25 será utilizado para apresentar a influência do diâmetro dos grãos de catalisador, d_p e da temperatura no fator de efetividade, η para uma reação de primeira ordem.

Para a temperatura de 280 °C:

$$d_p = 0,6 \text{ mm} \rightarrow \eta = 1 \text{ (Controle cinético)}$$

$$d_p = 3 \text{ mm} \rightarrow \eta = 0,28 \text{ (Limitação a difusão interna)}$$

Para a temperatura de 360 °C:

$$d_p = 0,6 \text{ mm ou } 3 \text{ mm} \rightarrow \eta < 1 \text{ (Limitação a difusão interna)}$$

Para temperaturas maiores que 360 °C os efeitos difusionais controlam o processo global independentemente dos dois diâmetros de partícula. Já para temperaturas menores que esta, o diâmetro de partícula influenciará o tipo de regime que controlará o processo global.

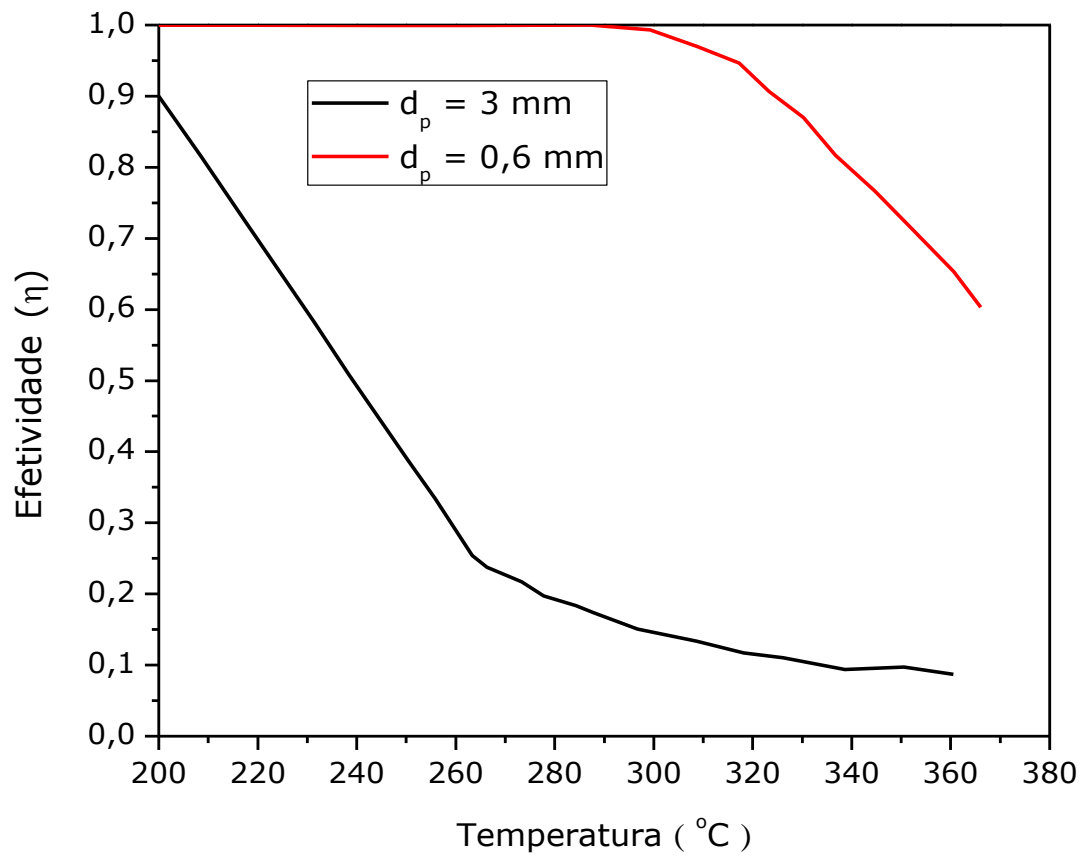


Figura 6.25. Influência do diâmetro dos grãos de catalisador, d_p e da temperatura no fator de efetividade, η para uma reação de primeira ordem.

Exercícios propostos

Os exercícios 6.1 a 6.4 são uma revisão de transferência de massa.

6.1. Estimar a difusividade efetiva do tiofeno em hidrogênio a 660 K e 30 atm em um catalisador com área específica (análise BET de 180 m²/g), uma porosidade de 0,4 e uma densidade de 1,4 g/cm³. Para este sistema foi verificado que a difusividade molecular do par tiofeno-hidrogênio é de 0,054 cm²/s. Admitir que a tortuosidade seja igual a 2.

Resposta: $D_{T,ef} = 1,49.10^{-3} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

6.2. O craqueamento do isopropilbenzeno (cumeno) é uma reação bastante seletiva e por isso muito utilizada na caracterização de catalisadores ácidos. Calcular a difusividade efetiva deste composto a 510 °C e a 1 atm de pressão, em um catalisador de sílica-alumina que possui área específica de 342 m²/g, porosidade de 0,51 e densidade de 1,41 g/cm³. Supor que a difusividade molecular vale 0,15 cm²/s. Quantas vezes é menor a difusividade de *Knudsen* frente a molecular? Supor que a tortuosidade seja igual a 2.

Resposta: $D_{c,ef} = 1,50.10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$, 23 vezes.

6.3. Num poro cilíndrico de raio igual a 30 angstroms (1Å = 10⁻¹⁰ m), qual a pressão que favorece uma difusividade molecular em uma mistura de hidrogênio e etano (H_{2(g)}-C₂H_{6(g)}) para que se iguale a difusividade de *Knudsen* para o H₂? A temperatura é de 100 °C.

Resposta: $P = 20,7 \text{ atm}$.

6.4. A uma pressão de 10 atm e 100 oC, qual deveria ser o raio médio do poro (\bar{r}) para o qual as difusividades molecular e de *Knudsen* para hidrogênio (H₂) seriam iguais para uma mistura de hidrogênio e etano (H_{2(g)}-C₂H_{6(g)}). Plote uma curva para os valores de iguais de difusividade molecular e de Knudsen em coordenadas de P vs \bar{r} . Marque as regiões na figura em que as difusividades de Knudsen e molecular são dominantes.

Resposta: $\bar{r} = 62 \text{ angstroms}$ e $P.\bar{r} = 6,21.10^{-6}$.

6.5. Demonstre que o fator de efetividade para uma reação reversível de primeira ordem $A \leftrightarrow B$, em condições isotérmicas, para grãos de catalisadores esféricos, é igual:

$$\eta' = \frac{1}{\phi_s'} \left(\frac{1}{\tanh 3\phi_s'} - \frac{1}{3\phi_s'} \right) \quad \text{em que} \quad \phi_s' = \frac{R_s}{3} \sqrt{\frac{k(K+1)\rho_s}{KD_{ef}}} \quad (5.22)$$

Sendo K a constante de equilíbrio da reação.

6.6. Demonstre que para reações irreversíveis de ordem n, com forte limitação à difusão interna, a ordem aparente da reação é igual a $\frac{n+1}{2}$.

6.7. Uma reação hipotética irreversível de segunda ordem em fase gasosa, é operada isotermicamente em um reator de leito fixo a 650 K:



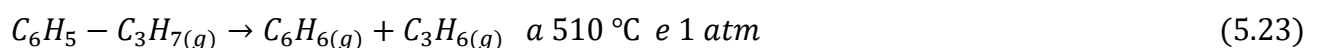
A é alimentado puro a 2 atm ao reator com uma conversão de 93%. O vendedor do catalisador modificou os procedimentos de fabricação do pellet, mas garante que o valor da constante mostrada acima permanece inalterada. A partir dos dados da Tabela 6.6, determine:

Tabela 6.6. Dados dos catalisadores antigo e novo.

Propriedade	Catalisador antigo	Catalisador novo
Difusividade efetiva ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)	0,0095	0,0072
Densidade do <i>pellet</i> (g cm^{-3})	1,75	1,79
Densidade do leito (g cm^{-3})	0,84	0,96
Formato do <i>pellet</i>	Esfera: 0,635 cm de diâmetro	Cilindro: 0,48 cm de diâmetro e 0,79 cm de comprimento

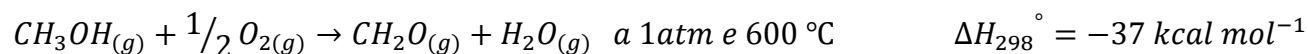
A massa de catalisador será a mesma nas duas situações para a mesma produção de B? Despreze a queda de pressão no sistema.

6.8. A reação de craqueamento do cumeno em benzeno e propeno (equação 5.23) cuja a constante de velocidade aparente é $0,716 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$.



Para um catalisador esférico com diâmetro de 0,43 cm e densidade de 1,14 g/cm³ e a difusividade efetiva do cumeno neste sólido é de 1,2.10⁻³ m²/s. Calcule a efetividade da reação (η).

6.9. Para a reação de oxidação parcial do metanol a metanal



cuja a expressão de taxa é expressa pela equação 5.25

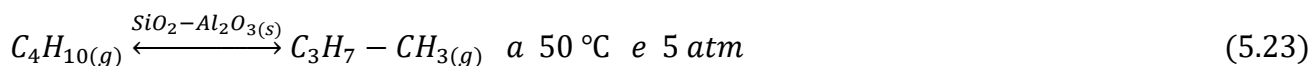
$$(-r_{CH_3OH}') = 10^7 \exp\left(\frac{-10000}{T}\right) C_{CH_3OH} \ (mol \ m^{-2} s^{-1}) \quad T \ em \ K \quad (5.25)$$

Para um reator de leito fixo com uma alimentação de ar contendo 6% de metanol, são listadas abaixo as propriedades do catalisador: A densidade do sólido (ρ_s) é de 3 g.cm⁻³; a porosidade do pellet (ϵ) é de 0,4; a condutividade térmica do pellet (λ_p) é de 0,0075 cal cm⁻¹s⁻¹K⁻¹ e as dimensões do pellet cilíndrico são um diâmetro (d_p) de 4mm e altura (l) de 3mm.

Foram utilizadas duas amostras distintas com raios de poro médios 7 e 30 nm e volumes de poro 0,1 e 0,3 cm³/g.

- a) Calcule a efetividade do catalisador (η);
- b) Calcule o gradiente máximo de temperatura entre a fase bulk e a superfície $(T_0 - T_s)_{max}$;
- c) Cálculo da altura do pellet (l) para que não haja efeitos difusionais;
- d) Volume de leito (V) e massa de catalisador (W) para uma alimentação de 5,961 mol.s⁻¹.

6.10. A reação de conversão do n-butano sobre sílica-alumina (SiO₂-Al₂O₃) é expressa pela equação 5.23:



Nas condições supracitadas não há efeitos difusionais externos (a resistência ao transporte de massa é desprezível) e a ordem de reação é reversível e de primeira ordem (A \leftrightarrow B). Nas condições de reação, e a densidade dos grãos de catalisador e de 1,0 g/cm³. As taxas globais medidas, de consumo de n-butano, são apresentadas na Tabela 6.7.

Tabela 6.7. Taxas de reação para o consumo de n-butano.

<i>Diâmetro do pellet, d_p(in)</i>	1/8	1/4	3/8
Taxa de consumo do butano ($-r_{C4}$) (mol n-butano/g.s)	$4,85 \cdot 10^{-4}$	$4,01 \cdot 10^{-4}$	$3,54 \cdot 10^{-4}$

a) A fim de reduzir ao máximo a queda de pressão em um reator de leito fixo é desejável utilizar um tamanho de grão de catalisador suficientemente grande. No entanto, isto poderia provocar uma redução na taxa global de reação devido a resistência à difusão intrapartícula. Pergunta-se, qual é o maior tamanho de grão que poderia ser utilizado, sem no entanto, provocar os efeitos difusionais internos. Suponha operação isotérmica.

Resposta: 1/8".

b) Calcular o fator de efetividade para cada tamanho.

Respostas: 0,94 (1/8"), 0,81 (1/4") e 0,67 (3/8").

6.11. Uma das características das reações catalíticas heterogêneas é a dificuldade de desacoplar os efeitos de transporte de massa e de calor interpartícula (externo) e intrapartícula (interno) com a reação química, obtendo-se regimes de reação controlados por um ou mais dos passos citados.

Preencha o quadro abaixo mostrando como variam algumas variáveis de processo na taxa de reação observada, quando o regime é controlado por cada um desses passos. Explique detalhadamente através de fórmulas e texto como você chegou em suas conclusões.

Tabela 6.8. Análise do efeitos das variáveis na transferência de massa.

Aumento na variável experimental	Taxa da reação global observada (r_{obs})		
	Reação química controla	Difusão no poro controla	Transporte de massa externo
Temperatura			
Diâmetro de partícula (do grão ou <i>pellet</i>)			
Raio do poro			
Taxa de consumo dos reagentes sobre o catalisador			
Valor da energia de ativação			

CAPÍTULO 7. TAXA GLOBAL DE REAÇÃO: SIMULTANEIDADE DOS EFEITOS DIFUSIVOS INTERNOS E EXTERNOS

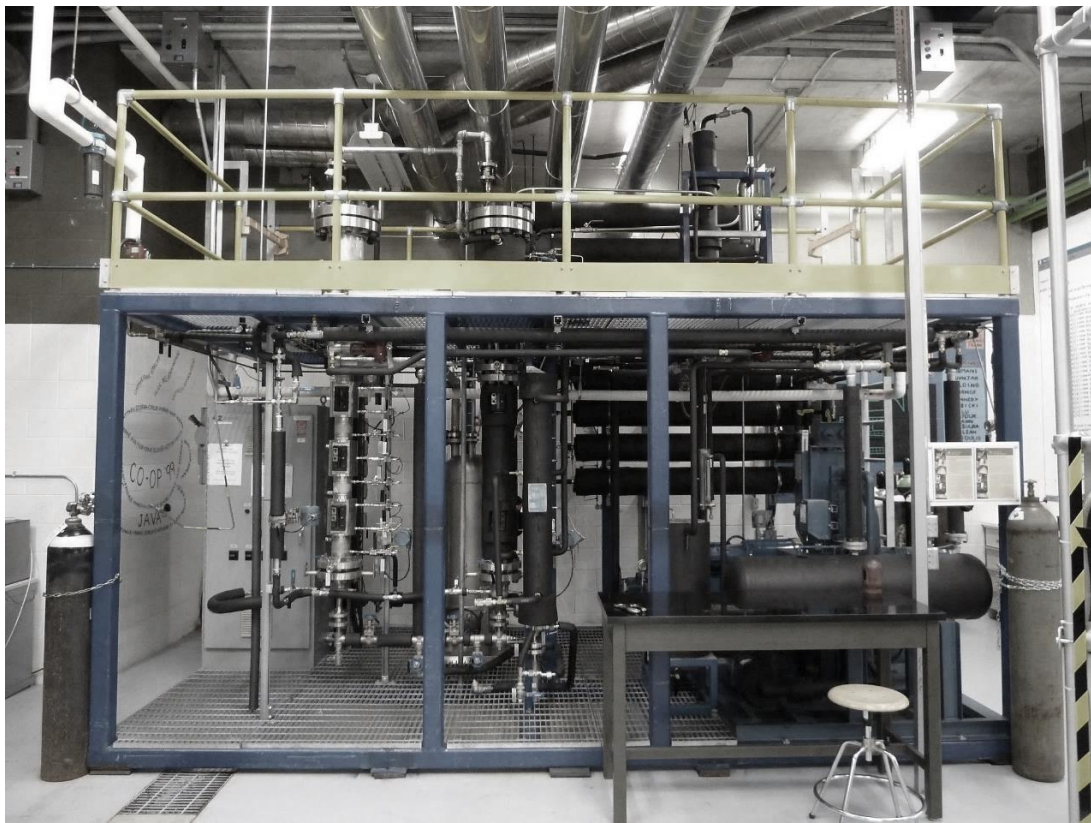


Figura 7. Planta piloto para testes em reatores de leito fixo para reforma catalítica (Universidade de Valência - Espanha).

7.1. Introdução

Reações catalíticas heterogêneas, devido a sua natureza, envolvem vários processos de transporte físico que podem ter uma forte influência na taxa global de reação. Estes podem introduzir variáveis adicionais na operação, e de fato, introduzem sérias complicações na ampliação de escala de reatores. Na situação industrialmente relevante em que o catalisador é um sólido poroso e os reagentes formam ao menos uma fase gasosa, ou líquida, as seguintes sete etapas (descritas de forma separada nos capítulos 5 e 6) constam na Figura 7.1 [28].

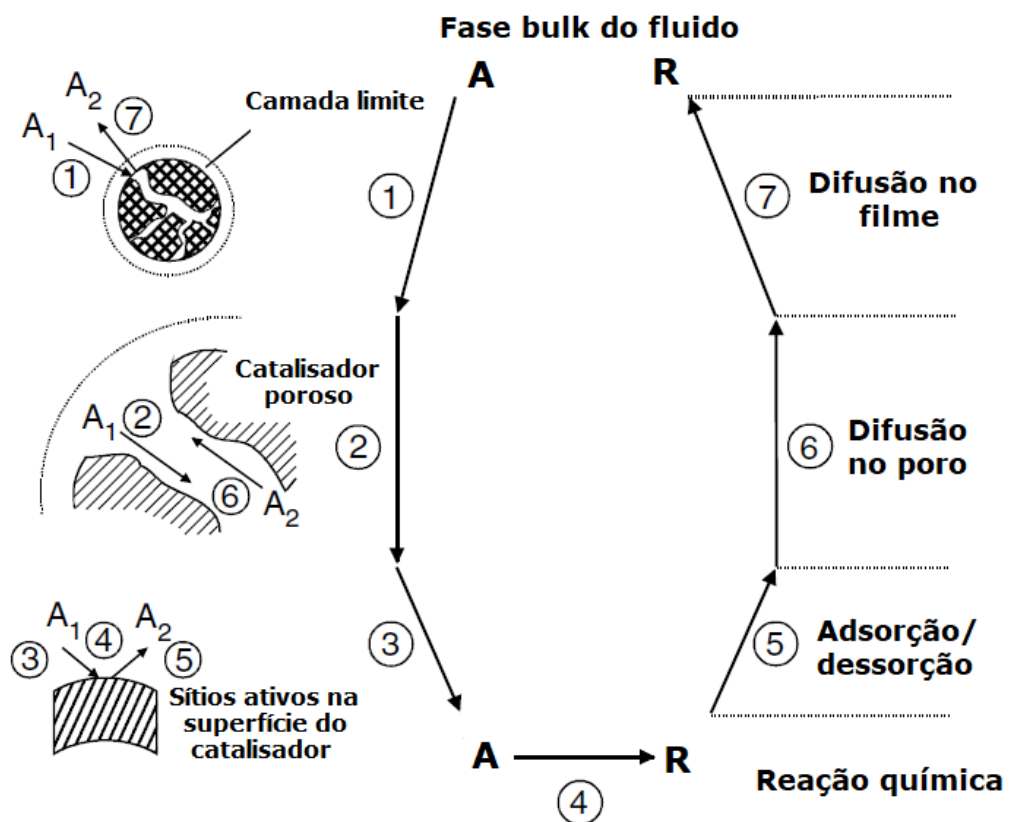


Figura 7.1. Etapas individuais de uma reação catalítica heterogênea simples de um fluido sobre um catalisador sólido poroso ($A \rightarrow R$) [28].

O processo de transporte apresentado na Figura 7.1 apresenta sete etapas elementares [129]:

1. Difusão dos reagentes através de uma camada limite ou filme adjacente à superfície externa do catalisador (difusão no filme ou na interface);

2. Difusão dos reagentes através do interior dos poros do catalisador até o sítio ativo (difusão dentro do poro ou intrapartícula);
3. Adsorção dos reagentes na superfície interna do catalisador;
4. Reação em superfície em sítios ativos específicos;
5. Dessorção dos produtos da superfície interna do catalisador;
6. Difusão dos produtos através dos poros para a superfície externa (difusão intrapartícula);
7. difusão dos produtos através da camada limite exterior até a fase *bulk* do fluida (difusão na interface).

Adsorção, reação em superfície e dessorção são etapas sequenciais e constituem a transformação química. De maneira análoga, a difusão na interface (interpartícula) e no poro (intrapartícula) também ocorrem em série. Não obstante, a maioria das reações químicas são acompanhados por efeitos de calor.

A cinética resultante da reação geral (etapas 1 a 7) é a cinética efetiva ou a macrocinética, em contraste com a cinética química da reação química propriamente dita (etapas 3 a 5) chamada de cinética intrínseca ou microcinética.

A taxa de reação observável (macrocinética) pode diferir substancialmente da taxa intrínseca de reação. Como o transporte de calor na camada limite e dentro do poro é governado por outros mecanismos que não a cinética de reação, pode ser gerada uma mudança nos valores da taxa efetiva nas condições de operação. Então devem ser considerados tanto o efeito da difusão na camada limite (extrapartícula) quanto no poro (intrapartícula) de maneira sequencial.

Adotando-se como exemplo uma reação irreversível de primeira ordem:

$$(-r_A)_{OBS} = \eta(-r_A)_{INT} = \eta k C_{As} \quad (7.1)$$

em que $(-r_A)_{OBS}$ é a taxa de reação observada (medida), em $\text{mol kg}^{-1}\text{s}^{-1}$, e $(-r_A)_{INT}$ é a taxa intrínseca de reação, em $\text{mol kg}^{-1}\text{s}^{-1}$, η é o fator de efetividade, k é a constante de taxa de reação, em $\text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$ e C_{As} é concentração de superfície do reagente A, mol m^{-3} .

No equilíbrio a taxa de reação, Equação 7.1, é igual a taxa de transferência de massa:

$$(-r_A)_{OBS} = r_{tm} \quad \therefore \quad \eta k C_{As} = k_g a (C_{Ab} - C_{As}) \quad \therefore \quad C_{As} = \frac{C_{Ab}}{1 + \frac{\eta k}{k_g a}} \quad (7.2)$$

Em que r_{tm} é a taxa de transferência de massa ($\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$); k_g é coeficiente de transferência de massa (m s^{-1}); a é a área externa do catalisador ($\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$) e C_{Ab} é a concentração de A na fase bulk (mol m^{-3}).

Substituindo-se a equação 7.2 na equação 7.1, Obtem-se a taxa observada de reação [1]:

$$(-r_A)_{OBS} = \frac{C_{Ab}}{\frac{1}{\eta k} + \frac{1}{k_g a}} \quad (7.3)$$

$$\text{em que} \quad k_{Global} = \frac{1}{\frac{1}{\eta k} + \frac{1}{k_g a}} \quad \therefore \quad \frac{1}{k_{Global}} = \frac{1}{\eta k} + \frac{1}{k_g a} \quad (7.4)$$

$$\text{A taxa observada será} \quad (-r_A)_{OBS} = k_{Global} C_{Ab} \quad (7.5)$$

Para obter-se a taxa por unidade de volume:

$$(-r_A)_{OBS} = r_{tm} \quad \therefore \quad \eta k'' C_{As} = k_g (C_{Ab} - C_{As}) \frac{S_x}{V_g} \quad \therefore \quad C_{As} = \frac{C_{Ab}}{\frac{\eta k'' S_x}{k_g V_g} + 1} \quad (7.6)$$

em que $(-r_A)_{OBS}$ e r_{tm} são as taxas por unidade de volume ($\text{mol m}^{-3}\text{s}^{-1}$); k'' é a constante de reação por taxa de unidade de volume (s^{-1}); S_x é a área específica do catalisador em $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$; V_g é o volume de poro, em m^3/kg .

Substituindo-se a equação 7.6 na equação 7.2:

$$(-r_A)_{OBS} = \frac{C_{Ab}}{\frac{1}{\eta k''} + \frac{V_g}{k_g S_x}} \quad (7.7)$$

A Equação 7.7 permite trabalhar com diferentes geometrias para grãos. Na Tabela 7.1 a Equação 7.7 é expressa em diferentes geometrias:

Tabela 7.1. Expressões de taxa para diferentes geometrias, primeira ordem.

Geometrias dos grãos	$\frac{V_g}{S_x}$	C_{As}	$(-r_A)_{OBS}$
Esfera	$\frac{R_s}{3}$	$\frac{C_{Ab}}{\frac{\eta k'' R_s}{k_g} + 1}$ (7.8a)	$\frac{C_{Ab}}{\frac{1}{\eta k''} + \frac{R_s}{3k_g}}$ (7.8b)
Cilindro	$\frac{R_s}{2}$	$\frac{C_{Ab}}{\frac{\eta k'' R_s}{k_g} + 1}$ (7.9a)	$\frac{C_{Ab}}{\frac{1}{\eta k''} + \frac{R_s}{2k_g}}$ (7.9b)
Placa Plana	L	$\frac{C_{Ab}}{\frac{\eta k'' L}{k_g} + 1}$ (7.10a)	$\frac{C_{Ab}}{\frac{1}{\eta k''} + \frac{L}{k_g}}$ (7.10b)

7.2. Cálculo do fator de efetividade global

O fator de efetividade global, η_G (em azul na Figura 7.2), diferentemente do fator de efetividade, η (em vermelho na Figura 7.2), considera tanto os efeitos de transferência de massa no poro quanto no filme [127].

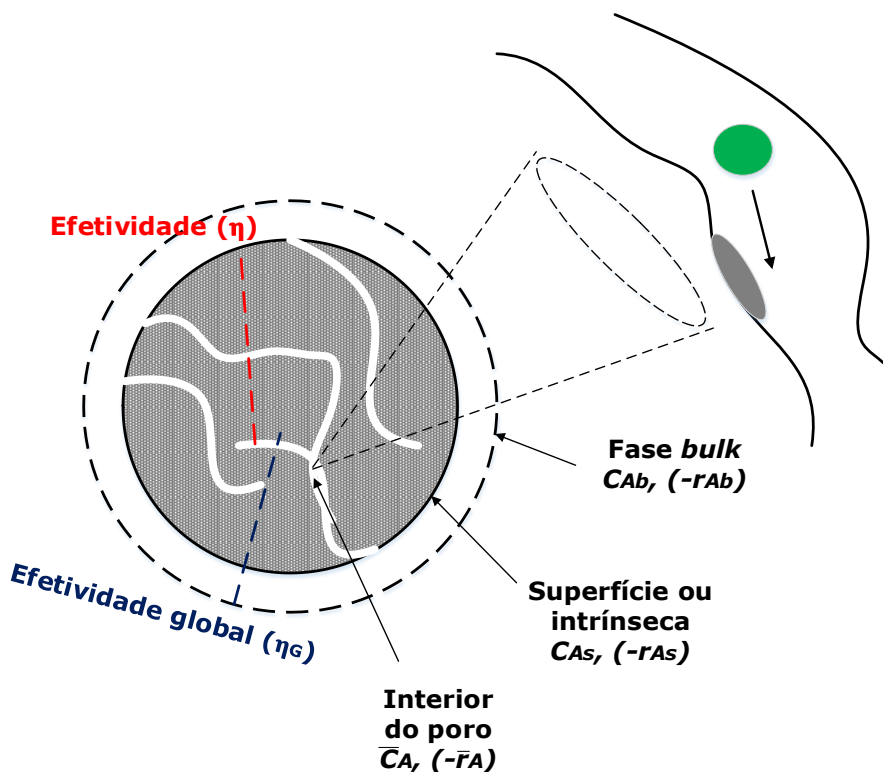


Figura 7.2. Representação de transporte de massa em um catalisador.

Pode-se definir o fator de efetividade global como, η_G :

$$\eta_G = \frac{\text{Taxa de reação observada}}{\text{Taxa da reação nas condições "bulk"}} = \frac{(-r_A)_{OBS}}{(-r_A)_{bulk}} \quad (7.11)$$

que representa:

$$\eta_G = \frac{\text{Taxa sujeita às limit. difus. internas e externas}}{\text{Taxa intrínseca, sem resist. a T. M. externa e interna}} \quad (7.12)$$

Para uma reação de primeira ordem:

$$\eta_G = \frac{k^n \bar{C}_A}{k^n C_{Ab}} = \frac{\bar{C}_A}{C_{Ab}} \quad (7.13)$$

Para calcular \bar{C}_A , há necessidade de determinar-se inicialmente o perfil de concentrações na forma, $C_A = f(C_{Ab})$.

Para uma geometria em forma de placa plana com largura L, $C_A = f(C_{As})$. Rearranjando-se a equação obtida através da Tabela 6.3 [1]:

$$C_A = C_{As} \frac{\cosh[(\Phi_L)z/L]}{\cosh\Phi_L} \quad (7.14)$$

em que
$$C_{As} = \frac{C_{Ab}}{\frac{\eta k^n}{k_g} L + 1} \quad (7.15)$$

Substituindo-se a equação 7.15 na equação 7.14:

$$C_A = \frac{\cosh[(\Phi_L)z/L]}{\left(\frac{\eta k^n}{k_g} L + 1\right) \cosh\Phi_L} C_{Ab} \quad (7.16)$$

A efetividade é calculada pela equação:

$$\eta = \frac{tgh\Phi_L}{\Phi_L} \quad (7.17)$$

Substituindo a equação 7.17 na equação 7.16:

$$C_A = \frac{\cosh[(\Phi_L)z/L]}{\left(\frac{tgh\Phi_L k^n}{\Phi_L k_g} L + 1\right) \cosh\Phi_L} C_{Ab} = \frac{\cosh[(\Phi_L)z/L]}{\left(\frac{k^n \sinh\Phi_L}{\Phi_L k_g} L + \cosh\Phi_L\right)} C_{Ab} \quad (7.18)$$

Se o módulo de *Thiele* para uma placa plana (Tabela 6.3) é dada pela equação:

$$\Phi_L = L \sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}} \quad (7.19)$$

Substituindo a equação 7.19 na equação 7.18, obtemos o perfil de concentrações do tipo $C_A = f(C_{Ab})$:

$$\frac{C_A}{C_{Ab}} = \frac{\cosh\left[\left(\sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}}\right)z\right]}{\left(\frac{k'' \sinh\left(L\sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}}\right)}{L\sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}}k_g} + \cosh\left(L\sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}}\right)\right)} = \frac{\cosh\left(\sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}}z\right)}{\cosh\left(\sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}}L\right)} = \frac{\sqrt{k''D_{Aef}}}{k_g} \operatorname{tgh}\left(\sqrt{\frac{k''}{D_{Aef}}}L\right) + 1 \quad (7.20)$$

Cálculo da concentração média:

$$\bar{C}_A = \frac{1}{L + \delta} \int_0^{L+\delta} C_A(z) dz \quad (7.21)$$

em que a espessura da camada limite (δ) é desprezível em relação a profundidade do poro $L + \delta \approx L$.

$$\bar{C}_A = \frac{1}{L} \int_0^L C_A(z) dz \quad (7.22)$$

A partir da Equação 7.22, ao resolver-se a integração, e substituindo-se o resultado na Equação 7.13:

$$\eta_G = \frac{\bar{C}_A}{C_{Ab}} = \frac{\frac{\operatorname{tgh}\Phi_L}{\Phi_L}}{1 + \frac{D_{Aef}}{Lk_g} \Phi_L \operatorname{tgh}\Phi_L} \quad (7.23)$$

Pode estabelecer-se a seguinte análise qualitativa:

$$\begin{aligned} \text{Difusão interna: } & \downarrow d_p \quad \downarrow \Phi_L \quad \uparrow \eta \\ \text{Difusão externa: } & \uparrow Q \quad \uparrow u \quad \uparrow k_g \quad \uparrow \eta \end{aligned}$$

A Figura 7.3 apresenta os efeitos da vazão e do diâmetro partícula nos efeitos de transferência de massa interna e externa, sobre os valores da taxa de reação observada [7].

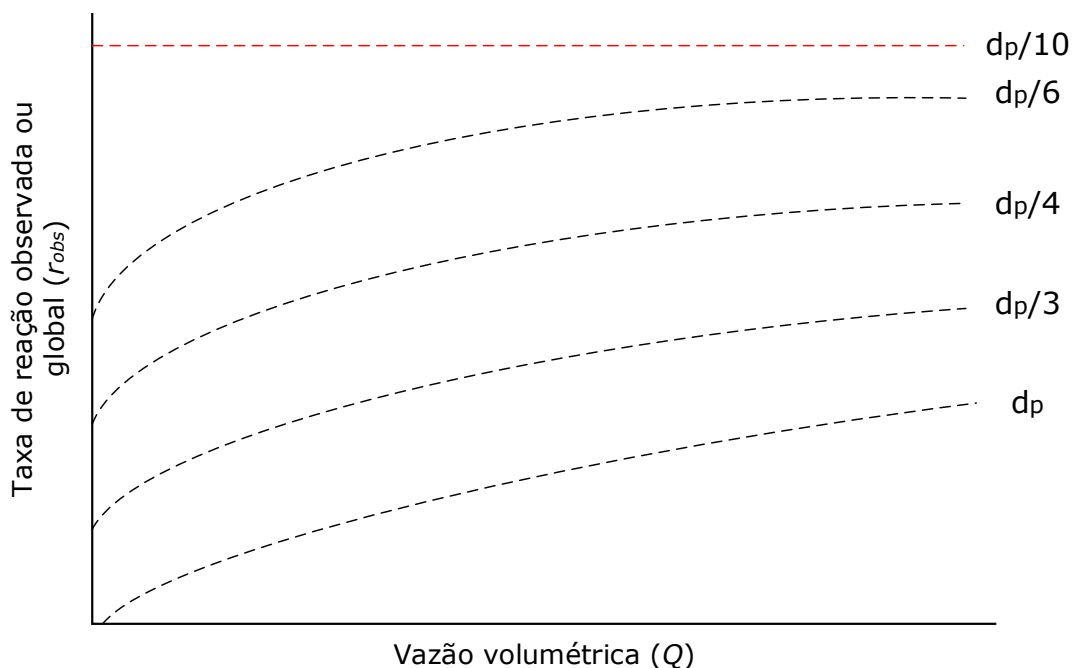


Figura 7.3. Efeitos da vazão e do diâmetro partícula sobre os valores de difusividade efetiva.

A Figura 7.3 ilustra o seguinte fenômeno; a medida que é reduzido o diâmetro de partícula os efeitos difusionais são reduzidos de forma que é atingido um valor crítico (na figura $d_p/10$) a partir do qual os efeitos da vazão são negligenciáveis.

Apesar de este tema ser escopo do próximo volume, cabe salientar um ponto. É pertinente, do ponto de vista da transferência de massa, utilizar catalisadores com um diâmetro que elimine tais efeitos difusionais. Por outro lado, isso pode gerar problemas hidráulicos, já que ao reduzir-se o diâmetro de partícula será aumentada consideravelmente a queda de pressão no reator. Portanto, deve ser feito um balanço econômico entre estes dois fatores.

Outro ponto é a utilização de catalisadores porosos em sistemas altamente exotérmicos (como certas reações de oxidação), não é algo recomendável, já que

pode ocorrer a formação de pontos quentes devido a dificuldade na dissipação de calor em meios porosos. Para tal, deve-se utilizar catalisadores não porosos com baixos diâmetros de partícula. Um exemplo muito conhecido na catálise é da γ -alumina, que é um suporte muito utilizado em reações de oxidação a altas temperaturas. Em certas condições, a γ -alumina pode sofrer transformações de fase tendo sua estrutura alterada para β -alumina e α -alumina o que acarreta perda de área específica. Dessa forma, é preferível utilizar uma α -alumina (não porosa) constituída de grãos muito pequenos (com alta área utilizando-se o método de síntese sol-gel, por exemplo).

Recordando-se as relações de proporcionalidade apresentadas no início do Capítulo 5 (Tabela 5.1) e acrescentando-se o termo de temperatura, é obtida a Tabela 7.2.

Tabela 7.2. Influência de algumas variáveis nos respectivos parâmetros cinéticos em diferentes regimes.

Regime controlador	d_p	Q ou u	k	n_{ap}	E_{ap}
Cinético (reação)	Nula	Nula	$\exp -1/T$	n	E
Difusão externa	$d_p^{-1,46}$	$Q^{0,6}$ ou $u^{0,6}$	T	1	$E \leq 20 \text{ kJ mol}^{-1}$
Difusão interna	d_p^{-1}	Nula	$\exp(1/2T)$	$\frac{n+1}{2}$	$\frac{E}{2}$

em que n é a ordem global de reação e E é a energia de ativação da reação em superfície (intrínseca).

Para um sistemas de primeira ordem em equilíbrio, a taxa de reação observada é igual a taxa de transferência de massa no equilíbrio:

$$r_{OBS} = r_{tm} \quad \therefore \quad \eta k C_{As} = k_g a (C_{Ab} - C_{As}) \quad \therefore \quad C_{As} = \frac{C_{Ab}}{1 + \frac{\eta k}{k_g a}} \quad \therefore \quad r_{OBS} = k C_{As} = \frac{C_{Ab}}{\frac{1}{\eta k} + \frac{1}{k_g a}}$$

$$\frac{r_{OBS}}{C_{Ab}} = \frac{1}{\eta k} + \frac{1}{k_g a} \quad (7.24)$$

Do capítulo 5 é conhecida a relação:

$$k_g = 0,5\varepsilon^{-1}Sc^{-2/3}d_p^{-0,5}\rho^{-0,5}\mu^{0,5}u^{0,5} \quad \therefore \quad k_g = C\sqrt{\frac{u}{d_p}} \quad (7.25)$$

Onde C, C_1, C_2 e C_3 são constantes, substituindo a equação 7.25 na equação 7.24:

$$\frac{r_{OBS}}{C_{Ab}} = \frac{1}{\eta k} + C_1\sqrt{\frac{d_P}{u}} \quad (7.26a); \quad \frac{r_{OBS}}{C_{Ab}} = \frac{1}{\eta k} + C_2\sqrt{\frac{d_P}{Q}} \quad (7.26b) \quad \text{ou} \quad \frac{r_{OBS}}{C_{Ab}} = \frac{1}{\eta k} + C_3\sqrt{\frac{1}{Q}} \quad (7.26c)$$

A Equação 7.26c pode ser representada graficamente pela Figura 7.4, onde todos os dados são obtidos em ensaios isotérmicos para duas granulometrias de catalisador distintas (d_{p1} e d_{p2}) [1].

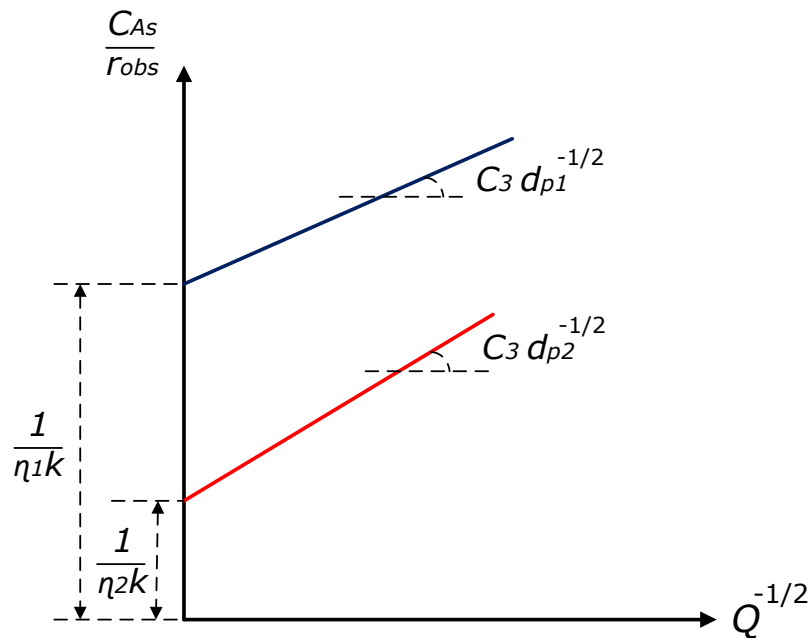


Figura 7.4. Influência da vazão e diâmetros de partículas sobre os efeitos difusivos interno e externo a temperatura constante.

Para ilustrar os cálculos envolvendo efeitos simultâneos de transferência de calor e massa, será utilizado o Exemplo 7.1.

Exemplo 7.1. Efeitos simultâneos de transferência de calor e massa inter e intrapartícula.

A reação em fase gasosa de craqueamento catalítico,



é conduzida com uma composição de alimentação de 10% de A diluída em um inerte B. A taxa intrínseca para a reação é expressa por:

$$(-r_A) = 125 \exp\left(-\frac{5000}{T}\right) P_A \quad (\text{kmol kg}^{-1} \text{s}^{-1}) \quad (7.27)$$

em que P_A denota a pressão parcial de A em bar. Os *pellets* do catalisador com diâmetro de 0,004m e a operação do reator pode ser considerada isotérmica e o valor de efetividade é aproximadamente 0,08 através do reator. Foi selecionado um ponto no leito onde a taxa de vazão mássica (velocidade superficial mássica, G) de $0,8 \text{ kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$, a temperatura bulk (T_b) é de 500 K e a pressão parcial de A na fase bulk ($P_{A,b}$) é 0,05 bar. No ponto selecionado do reator, as propriedades do gás *bulk* podem ser aproximadas como a do diluente. A queda de pressão ao longo do reator pode ser negligenciada. Calcule: **(a)** Taxa global de reação; **(b)** O gradiente de pressão externo ($P_{A,b} - P_{A,s}$) e **(c)** e o de temperatura ($T_s - T_b$).

Dados:

Pressão total do sistema (P):	1 bar
Fração de vazio do leito (porosidade, ϵ):	0,5
Área da superfície do pellet (a):	$0,4 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$
Difusividade molecular de A em B (D_{AB}):	$2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$
Densidade do diluente B (ρ_B):	$0,1 \text{ kg m}^{-3}$
Viscosidade do diluente B (μ_B):	$1,0 \cdot 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$
Calor específico do diluente B ($C_{p,B}$):	$1,0 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Condutividade térmica do diluente B (λ_B):	$1,5 \cdot 10^{-5} \text{ kJ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Valor empírico do fator de efetividade (η)	$\eta = \frac{1}{\Phi_s} \left[\frac{1}{\text{tgh}(2,6 \Phi_s)} \right] \quad \text{para } \Phi_s = 0,0562 \frac{T^{0,4}}{d_p^{1/6}}$

Nota: Por uma questão de simplificação somente serão utilizadas as unidades nas respostas, mas todas as variáveis deste problema estão expressas em S.I.

Solução

A resolução simultânea dos efeitos de transporte de massa inter e intrapartícula é um sistema iterativo, já que a taxa de reação é função tanto da diferença de pressão quanto da temperatura do sistema como ilustrado pela Figura 7.4.

Transferência de calor

$$Re \rightarrow J_H \rightarrow h \rightarrow \Delta T = T_s - T_b = f[-r_{A(T,P)}]$$

$$Pr \rightarrow$$

Transferência de massa

$$Re \rightarrow J_D \rightarrow k_g \rightarrow \Delta P = P_s - P_b = f[-r_{A(T,P)}]$$

$$Sc \rightarrow$$

Figura 7.4. Esquema para resolução do problema.

Primeiro calcula-se o adimensional de Reynolds:

$$Re = \frac{d_p G}{\mu_B} = \frac{0,004 \cdot 0,8}{1,0 \cdot 10^{-5}} = 320$$

Substituindo-se os valores nas correlações abaixo

$$J_H = \frac{0,46}{\varepsilon_B Re^{0,4}} = \frac{0,46}{0,5 \cdot 320^{0,4}} = 0,131 \quad e \quad J_D = 0,7 J_H = 0,0916$$

O próximo passo é calcular os adimensionais de Prandtl e Schmidt:

$$Pr = \frac{c_{p,B} \mu_B}{\lambda_B} = \frac{1 \cdot 1,0 \cdot 10^{-5}}{1,5 \cdot 10^{-5}} = 0,667 \quad e \quad Sc = \frac{\mu_B}{\rho_B D_{AB}} = \frac{1 \cdot 10^{-5}}{0,1 \cdot 2 \cdot 10^{-4}} = 0,5$$

Pelo princípio da conservação de energia

$$h a (T_s - T_b) = (-r_A)(-\Delta H) \quad se \quad h = \frac{J_H c_p G}{Pr^{2/3}} \quad logo \quad (T_s - T_b) = \frac{(-r_A) \Delta H Pr^{2/3}}{J_H c_p G a} \quad (7.28)$$

Substituindo os dados no gradiente de temperatura

$$(T_s - T_b) = \frac{(-r_A)(-\Delta H) Pr^{2/3}}{J_H c_p G a} = \frac{(-r_A)(20000)0,67^{2/3}}{(0,131)(1)(0,8)(0,4)} = 3,65 \cdot 10^5 (-r_A) \quad se \quad T_b = 500 \text{ K}$$

$$T_s = 500 + 3,65 \cdot 10^5 (-r_A) \quad (7.29)$$

De forma análoga para a pressão:

$$(-r_A) = \frac{k_g a}{RT_b} (P_{A,b} - P_{A,s}) \quad se \quad k_g = \frac{J_D G}{\rho_B} Sc^{-2/3} \quad logo \quad (P_{A,b} - P_{A,s}) = \frac{(-r_A) \rho_B RT_b}{a J_D G} Sc^{2/3} \quad (7.30)$$

Substituindo os dados no gradiente de pressão, em que $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$(P_{A,b} - P_{A,s}) = \frac{(-r_A)\rho_B RT_b}{a J_D G} S c^{2/3} = \frac{(-r_A)(0,1)(8,314)(500)}{(0,4)(9,16 \cdot 10^{-2})(0,8)} \quad \therefore P_{A,s} = 0,05 - 89,1(-r_A) \quad (7.31)$$

A taxa intrínseca de reação é expressa por:

$$(-r_A) = 125 \exp\left(-\frac{5000}{T}\right) P_A \quad (7.32)$$

A definição do fator de efetividade e seu valor para o sistema em questão é descrito pela equação 7.33:

$$\eta = \frac{(-r_A)}{(-r_{A,s})} = \frac{1}{\Phi_s} \left[\frac{1}{\tanh(2,6 \Phi_s)} \right] \quad \text{em que} \quad \Phi_s = 0,0562 \frac{T^{0,4}}{d_p^{1/6}} \quad (7.33)$$

Substituindo-se as equações 7.22 e 7.23 nas equações 7.19 e 7.21:

$$T_s = 500 + 4,5625 \cdot 10^7 \eta \exp\left(-\frac{5000}{T}\right) P_A \quad (7.34)$$

$$P_{A,s} = 0,05 - 1,1 \cdot 10^4 \eta \exp\left(-\frac{5000}{T}\right) P_A \quad (7.35)$$

As equações 7.33, 7.34 e 7.35 devem ser resolvidas por um método iterativo e fornecem como resultado o valor de taxa de $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$ então ao substituir-se os valores nas equações 7.34 e 7.35 são obtidos os valores de um gradiente de temperatura de 9,5 K (que pode ser negligenciado) e um gradiente de pressão de 0,0023 bar (menor que 5% e pode ser negligenciado).

APÊNDICES

No apêndice são listados dados termodinâmicos e tópicos complementares que não puderam ser desenvolvidos ao longo do livro.

CAPÍTULO 8 – APÊNDICE 1 – GLOSSÁRIO DE CINÉTICA E CATÁLISE

Adsorção física (fisissorção)	é a adesão de moléculas de um fluido a uma superfície sólida; o grau de adsorção depende da temperatura, da pressão e da área da superfície.
Adsorção Química (fisissorção)	A adsorção química é um tipo de adsorção que envolve uma reação química entre a superfície e o adsorbato. Novas ligações químicas são geradas na superfície do adsorvente através da formação e um complexo ativado.
Área ativa (superfície de contato efetiva)	É a fração se área de superfície em que há sítios ativos que efetivamente participam da reação química.
Área específica de superfície	É toda a área de superfície de contato do catalisador com o meio reacional.
Atividade catalítica (a)	Razão entre as taxas de reação em um instante t e em seu instante inicial ($t = 0$)
Catálise homogênea e heterogênea	A catálise pode ser definida como a ação de um catalisador. Na homogênea, o catalisador se dissolve no meio em que ocorre a reação (sem mudança de fase), e na heterogênea, que ocorre próximo ou na superfície entre duas fases, ou por intermédio de uma interface (por exemplo através de adsorção dos reagentes).
Catalisador	Substância que altera o mecanismo de reação de forma que haja aumento da taxa de reação sem ser consumida ao final do processo.
Cinética heterogênea	O fenômeno cinético ocorre sobre um catalisador sólido ou a reação ocorre com transferência de massa entre fases distintas.
Cinética química	é a área da físico-química que estuda as taxas das reações químicas e os fatores que a influenciam.
Complexo ativado	é o estado intermediário (estado de transição) formado entre reagentes e produtos, em cuja estrutura existem ligações enfraquecidas (presentes nos reagentes) e formação de novas ligações (presentes nos produtos).
Conversão (X_A)	Percentual de mols de reagente limitante (A) convertido em produto.
Conversão de equilíbrio (X_A^{eq})	É o limite termodinâmico do valor da conversão para uma dada condição de temperatura e pressão.
Dessorção	É o processo contrário a quimissorção, geralmente ocorre a temperaturas mais altas do que a temperatura de formação do complexo ativado.
Diâmetro de poro (d_p)	É o diâmetro médio da distribuição de tamanhos de poro obtida por meio dos métodos de fisissorção.

Energia de ativação	É a energia mínima necessária para iniciar uma reação química, e o seu valor varia de reação para reação. Conforme o modelo de colisão, essa energia vem das energias cinéticas das moléculas quando colidem. Após a colisão, a energia cinética das moléculas pode ser utilizada para esticar, dobrar e romper as ligações conduzindo às reações químicas. Quando a colisão entre as moléculas é efetiva-se o que é denominado de complexo ativado ou estado de transição; um arranjo molecular capaz de romper a barreira imposta pela energia de ativação.
Esquema cinético	É o modelo matemático gerado por um sistema com múltiplas reações químicas ocorrendo em série e/ou paralelo.
Fase ativa (catalisador)	São os compostos químicos que hospedam os sítios ativos em que ocorrerão as reações químicas.
Fase bulk	É a fase interior imediatamente acima ou abaixo da interface. Pode ser o seio do fluido ou o interior do sólido.
Inibidor	Substância que altera o mecanismo de reação de forma que haja diminuição da taxa de reação sem ser consumida ao final do processo (ação oposta à do catalisador).
Interface	É a fase intermediária (limite) entre dois sistemas (fases distintas) em equilíbrio, caracterizada por uma descontinuidade das propriedades de ambas as fases. Este equilíbrio (resultantes das forças) é estabelecido através da adsorção em sólidos e da tensão superficial em líquidos quando em contato com gases.
Macrocinética	É a cinética "industrial" em que muitas vezes não é possível eliminar efeitos de transferência de calor e massa
Mecanismo de reação	O mecanismo de reação é o conjunto de fases ou estados que constituem uma reação química, em outros termos é a sequência, etapa por etapa de reações elementares pela qual toda a reação química ocorre.
Microcinética	É a cinética "laboratorial" em que são eliminados os efeitos de transferência de calor e massa, e é estudado o mecanismo da reação química.
Ordens parciais	São os expoentes da lei de potência em termos das concentrações ou das pressões parciais.
Ordem de reação	É o somatório das ordens parciais de reação.
Promotores	São substâncias adicionadas ao catalisador para a melhoria de seu desempenho, seja pelo aumento da atividade catalítica ou pelo aumento do desempenho.
Sistema homogêneo	Sistemas com apenas uma fase.
Sistema heterogêneo	Sistemas com duas ou mais fases (no sistema catalítico uma das fases é o catalisador sólido e a(s) outra(s) a mistura reacional).

Rendimento	Razão entre a quantidade de matéria (ou vazão molar) de um produto desejado e o reagente limitante, aplicada uma correção dos coeficientes estequiométricos.
Rendimento instantâneo	Razão entre as taxas de reação de um produto desejado e o reagente limitante, aplicada uma correção dos coeficientes estequiométricos.
Resistência	Inverso da taxa de desativação: propriedade que determina quão rapidamente um catalisador será desativado
Seletividade	Razão entre as vazões molares de um produto desejado em relação (F_D) a um produto indesejado (F_U).
Seletividade instantânea	Razão entre as taxas de produção de um produto desejado em relação (r_D) a um produto indesejado (r_U).
Sensibilidade (susceptibility, σ)	Inclinação negativa da curva atividade vs concentração de veneno $\sigma = (a - 1)/C(t)$ que representa a sensibilidade de um catalisador a um dado veneno
Sítio ativo	Superfície composta por átomos dispersos em um suporte onde ocorra a reação química
Suporte	material, geralmente um sólido com alta área superficial, ao qual a fase ativa do catalisador é afixada.
Taxa de reação ou "velocidade" de reação	É consumo de quantidade de matéria de reagente por unidade de tempo por unidade espacial (massa de catalisador, volume de leito ou área do catalisador).
Tolerância ($a_{(C_{sat})}$)	Atividade do catalisador na condição de cobertura de saturação
Toxicidade (T)	Sensibilidade de um dado catalisador a um veneno comparado a outro veneno.

CAPÍTULO 9 – APÊNDICE 2 – BREVE APRESENTAÇÃO DE ALGUNS MÉTODOS CATALÍTICOS

9.1. Apresentação de alguns métodos catalíticos

O estudo das propriedades físico-químicas de um catalisador requer o conhecimento de uma série de propriedades [38]:

- As propriedades texturais do catalisador (fresco e envelhecido);
- Composição química (elementar) do catalisador;
- Natureza e estrutura das espécies químicas catalíticas;
- Estado e dispersão das fases ativas.

A Tabela 9.1. lista algumas das técnicas mais frequentemente utilizadas para caracterização catalítica [28].

As matérias-primas pesadas podem conter vários metais, como Ni, V, Fe entre outros, especialmente em hidrocarbonetos de alto peso molecular. Durante hidrogenações, estes podem ser convertidos em sulfetos (Ni_3S_2 , V_3S_2 e V_3S_4) e depositados na superfície do catalisador como cristalitos de 2 a 30 nm. Estes sulfetos de metais de transição recobrem sítios catalíticos e impedem o transporte de moléculas reagentes para a superfície do catalisador, e eventualmente causam o entupimento completo dos poros do catalisador [130].

Por estas razões, a caracterização das propriedades texturais do catalisador é de grande importância. As propriedades texturais (volume de poro total e distribuição de tamanhos de poro) dos catalisadores são avaliadas por adsorção física de gases inertes, geralmente fisissorção de nitrogênio em sua temperatura de liquefação. Já para catalisadores com grandes frações de macroporos, para estimação das propriedades previamente descritas, é utilizada porosimetria de mercúrio.

Tabela 9.1. Métodos de análise de propriedades físico-químicas de catalisadores [28].

Propriedades	Métodos
Composição elementar	Análise química padrão Fluorescência de raios X (<i>XRF</i>) Espectrometria de emissão Absorção atômica Espectrometria de chama Ativação Neutrônica Espectroscopia de raios X de energia dispersiva (<i>EDX</i>) Natureza e estrutura do catalisador compostos químicos
Natureza e estrutura dos compostos químicos do catalisador (análises <i>bulk</i>)	Difração de raios X (<i>XRD</i>) Difração de elétrons Redução a temperatura programada (<i>TPR</i>) Ressonância magnética nuclear (<i>NMR</i>) Ressonância Paramagnética Eletrônica (<i>EPR</i>) Espectroscopia no infravermelho (<i>FTIR</i>) e em Raman Espectroscopia no ultravioleta visível (<i>UV-Vis</i>) Métodos magnéticos Análise termogravimétrica (<i>TGA</i>) Análise térmica diferencial (<i>DTA</i>) Espectroscopia Mössbauer Difração de raios X (<i>XRD</i>)
Propriedades texturais	Fisissorção de nitrogênio (Métodos BET) Porosimetria com mercúrio
Estado da fase ativa dispersa	Quimissorção Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (<i>XPS</i>) Microscopia eletrônica de varredura (<i>MEV</i>) Microscopia eletrônica de transmissão (<i>MET</i>) Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (<i>FTIR</i>) Métodos magnéticos Métodos químicos Analisador de microsonda eletrônica (<i>EMA</i>)
Qualidade (avaliação) da superfície ativa	Cinética de quimissorção Dessorção instantânea (<i>flash</i>) Calores de adsorção (calorimetria) <i>Color doping</i> Ressonância Paramagnética Eletrônica (<i>EPR</i>) Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (<i>FTIR</i>)
Propriedades eletrônicas	Ressonância Paramagnética Eletrônica (<i>EPR</i>) Ensaio de condutividade e de semicondutividade Funções de trabalho de extração de elétrons

A porosimetria de mercúrio é utilizada para obter a distribuição do tamanho dos poros dos poros no intervalo de 7,5 a $1,5 \times 10^4$ nm (2000 atm). Ao trabalhar-

se com essa técnica, quebras de parede dos poros podem ocorrer em alguns materiais, como sílica com volume de poro de cerca de $3,0 \text{ cm}^3/\text{g}$ [121].

O método de impregnação de umidade incipiente é simples e confiável para estimar o volume de poro do catalisador. O sólido é impregnado com um volume de um líquido não solvente, geralmente água ou hidrocarbonetos, suficiente para preencher os poros. Este método pode ser utilizado, por exemplo, em sílica altamente porosa. Material cuja caracterização é falha ao empregar-se outros métodos [38].

9.2. Propriedades texturais

Em catalisadores suportados, a fase ativa é dispersa sobre um suporte com uma determinada propriedade (geralmente alta área específica de superfície, m^2/g) e a reação química ocorre em apenas uma fração de todos os sítios disponíveis para a reação, é usual que ocorra preferencialmente em certos sítios específicos da superfície da fase ativa. Por exemplo, no caso de catalisadores ácidos, os sítios ácidos não só ocupam uma pequena fração da superfície, como também podem diferir em “força” e natureza (sítios de Lewis ou Brønsted) [28].

Para entender o funcionamento de um catalisador, é necessário conhecer o número de sítios ativos e sua natureza. Em geral, os métodos que podem processar tais informações podem ser divididos em duas categorias

1. *Testes utilizando moléculas sonda (probe molecules)*: Quimissorções volumétrica, gravimétrica, estática e dinâmica. E as análises de Adsorção (TPA) e dessorção (TPD) à temperatura programada.

A Tabela 9.2 apresenta algumas informações sobre cada técnica e a possibilidade de análise quantitativa. Parte das técnicas acima, tais como FTIR (espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier) pode ser usado para estudos “*in situ*” para observação direta da superfície sob condições de reação.

Tabela 9.2. Técnicas de caracterização de superfícies usando moléculas sonda [28].

Técnica	Informação	Análise quantitativa
Adsorção volumétrica	Montante de adsorvato como função da pressão	Sim (alta precisão)
Adsorção gravimétrica	Montante de adsorvato como função do peso	Sim (alta precisão)
Adsorção dinâmica	Montante de adsorvato (adsorção irreversível)	sim
Calorimetria	Calor de adsorção como função de cobrimento	Sim (alta precisão)
Espectroscopia FTIR	Grupos funcionais da superfície e do adsorvato	Possível
Espectroscopia Raman	Grupos funcionais da superfície e do adsorvato	Possível
Espectroscopia UV-Vis	Transições eletrônicas de grupos funcionais perturbados pela adsorção	Sim
TPA, TPD	Montantes de espécies adsorvidas (TPA) e dessorvidas (TPD) como função da temperatura	Sim
TPD-MS	Montante e composição de espécies dessorvidas como função da temperatura	Sim
TPD-IR	Composição das espécies em superfície como função da temperatura	Não

2. Testes de estudo direto da superfície catalítica:

Em geral, as técnicas do segundo grupo são mais caras e especializadas. Estas técnicas consistem em medir a resposta do sólido quando este é exposto a uma determinada modalidade de radiação. Esta radiação pode ser completamente absorvida, sofrer espalhamento (*scattering*) ou absorção seguida pela emissão de outro tipo de radiação. A Tabela 9.3 apresenta algumas características dessas técnicas, listadas abaixo [28]:

- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*XPS*);
- Espectroscopia de elétrons Auger (*AES*);
- Espectrômetro de Massa por Íons Secundários (*SIMS*);
- Espectroscopia por espalhamento de íons (*ISS*).

Podem ser utilizadas outras técnicas como difração de elétrons de baixa energia (*LEED*), espectroscopia de alta resolução por perdas energéticas de elétrons (*High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy, HREELS*), estrutura

fina de absorção de raios X estendida em superfície (*surface extended X-ray absorption fine structure, SEXAFS*).

Tabela 9.3. Espectroscopias e Técnicas relacionadas a caracterização de superfícies.

Técnica	XPS	AES	SIMS	ISS
Excitação	Fótons	Elétrons	Íons	Íons
Resposta	Elétrons	Elétrons	Íons	Íons
Informação	Composição elemental de superfície	Composição elemental de superfície	Composição elemental de superfície	Composição elemental de superfície
	Natureza e estado de coordenação dos átomos		Ordem e distância entre os átomos	
Monocamada amostrada	2-20 Å	2-20 Å	1-3 Å	1 Å
Análise quantitativa	Sim	Possível	Possível	Não
Gases da atmosfera	Difícil	Difícil	Não	Não

Dentre as técnicas espectroscópicas de superfície, a espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (*XPS*) é provavelmente a mais utilizada por fornecer informações valiosas sobre a composição de superfície seu estado de oxidação (coordenação) [28].

O desenvolvimento da microscopia eletrônica nos últimos anos permitiu a observação e análise da superfície das partículas e a análise de suas características estruturais. Além de informações químicas do suporte, e da fase ativa suportada. A interação de um feixe de elétrons de alta energia com uma superfície sólida, dá origem a uma variedade de sinais que podem ser utilizados para estudar a natureza do espécime sólido.

Microscopia eletrônica de varredura (*MEV*), usada na análise de superfícies de sólidos, usa um feixe de elétrons de baixa energia (tipicamente de 20 a 30 keV) para a obtenção de uma imagem de alta resolução da amostra. Por outro lado, em microscopia eletrônica de transmissão (*MET*), uma camada fina do sólido

(< 200 nm) é irradiada com um feixe de elétrons com energia suficiente para propagar-se através desta camada.

A difração dos elétrons é utilizada para obter um padrão de difração da amostra, e então, obter informações sobre a estrutura de superfície do material. Os elétrons transmitidos são usados para formar imagens, que são analisadas para obter-se informações sobre a estrutura atômica do sólido e dos defeitos presentes na superfície da amostra.

Informações adicionais sobre estas técnicas de superfície, e as demais apresentadas previamente, podem ser encontradas nas respectivas referências [1,21–23,28,32,79].

9.3. Noções de cromatografia gasosa

Cromatografia gasosa (GC) é uma técnica analítica amplamente utilizada para determinar-se a composição de uma mistura reacional (amostra), são utilizados uma variedade de gases para o seu funcionamento, de acordo com o analisador e o tipo de detector específico. O uso de gás especial e equipamentos ideais na realização da cromatografia gasosa melhoram sensivelmente a precisão dos resultados analíticos.

Em cromatografia gasosa, a fase em movimento (ou "fase móvel") é um gás de arraste (inertes como hélio e argônio ou não reativos como o nitrogênio) utilizado para transportar a amostra através da coluna de cromatografia gasosa.

A fase estacionária é uma camada microscópica de líquido ou polímero sobre um sólido inerte, dentro de uma peça tubular de vidro ou metal chamada coluna. O instrumento usado para realizar-se a cromatografia gasosa é chamado de cromatógrafo a gás.

As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector; dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material em eluição. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, em que as substâncias são identificadas como "picos" com área

(calculada em relação a linha de base) proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa, como ilustrado pela Figura 9.1.

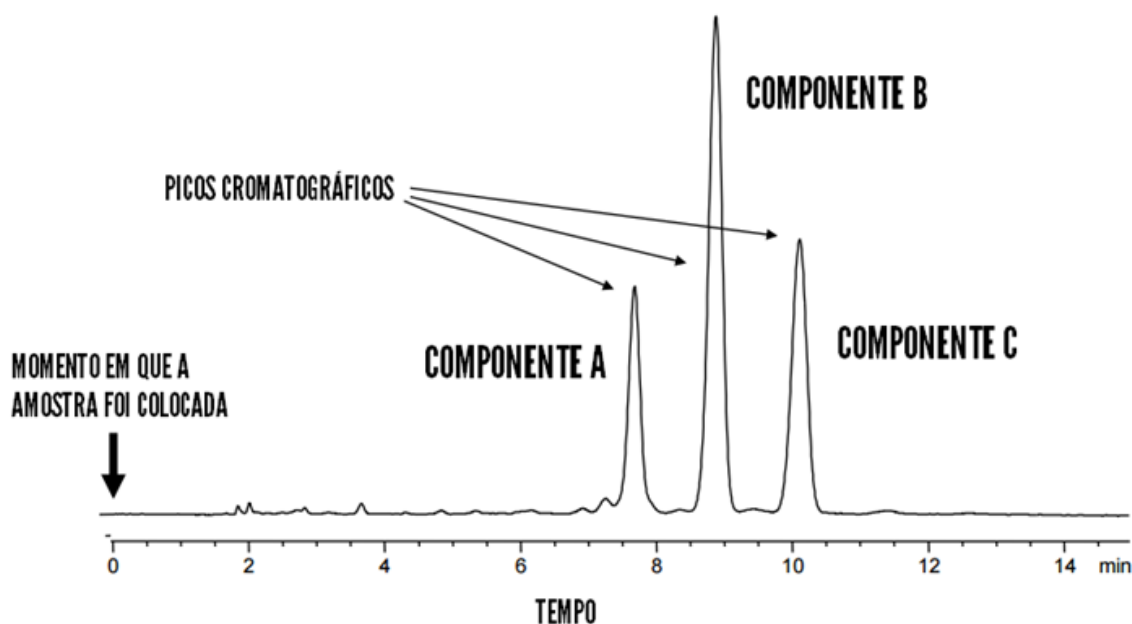


Figura 9.1. Representação de um cromatograma.

Por meio da utilização de um software (usualmente, o mesmo que gera o cromatograma) são calculadas as áreas, e é feita a quantificação através da comparação de pulsos com o padrão com o volume conhecido conforme a Equação 9.1 [131]:

$$n_j = \frac{A_j}{A_j^{pad}} n_j^{pad} = \frac{A_j}{A_j^{pad}} \frac{P v_j^{pad}}{RT} \quad (9.1)$$

em que A_j e A_j^{pad} são as áreas dos picos do composto j e de seu padrão no cromatograma; n_j e n_j^{pad} são a quantidade de matéria do composto j e de seu padrão; v_j^{pad} é o volume conhecido do pulso do padrão; R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta.

Os compostos gasosos analisados interagem com as paredes da coluna revestida com diferentes fases estacionárias. Cada composto percorre a coluna (eluição, e os compostos são chamados de eluentes) a um tempo diferente,

conhecido como tempo de retenção do composto. Os principais fatores que afetam o tempo de eluição (ou retenção), são:

- *A solubilidade na fase estacionária*: quanto maior a interação de um constituinte com esta fase, mais lentamente percorrerá a coluna;

- *A temperatura da coluna*: quanto maior a temperatura da fase estacionária, menores serão os tempos de eluição dos compostos. E compensação, pode dificultar-se a separação destes compostos. Uma ilustração de tal fenômeno é apresentada pela Figura 9.2 [38];

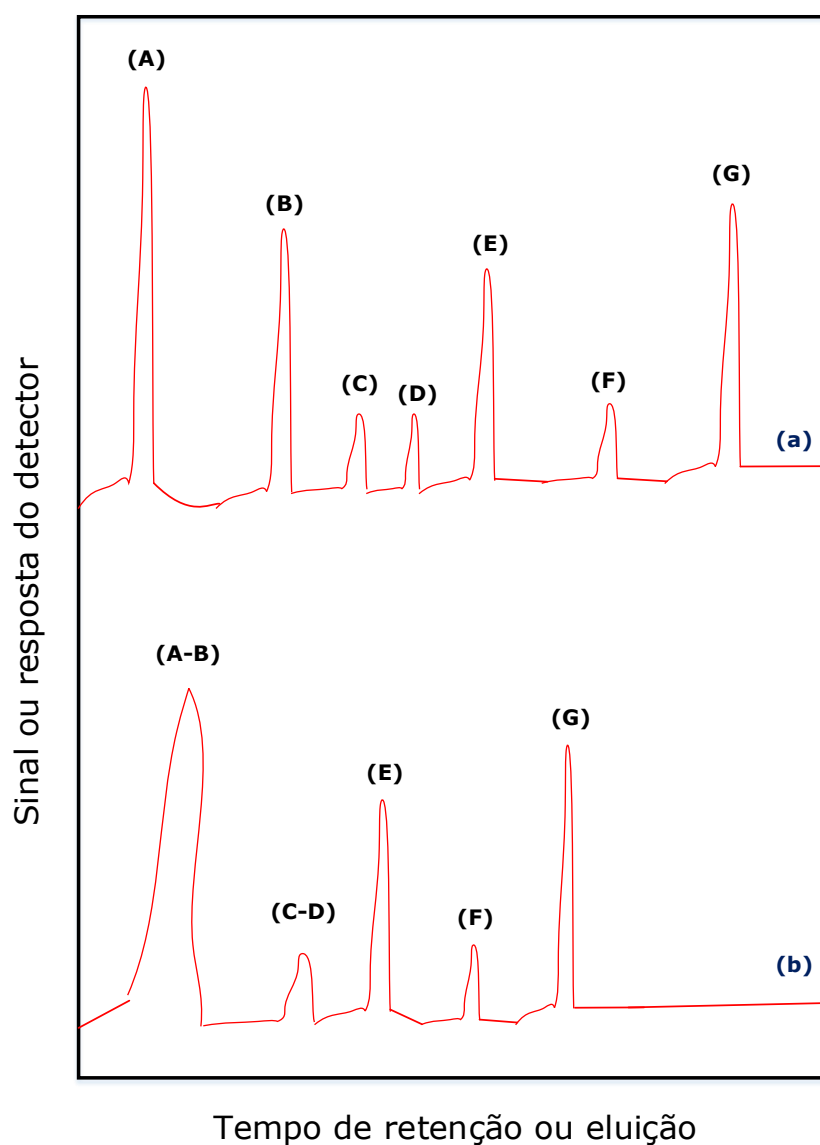
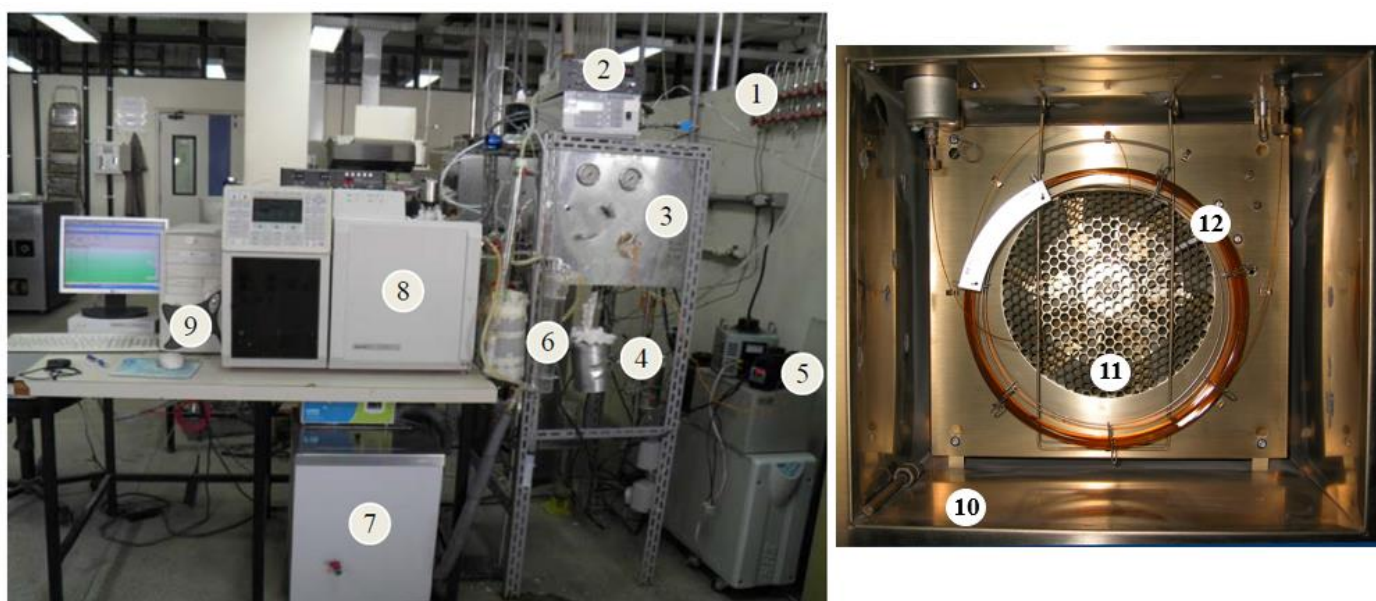


Figura 9.2. Efeito do aumento de temperatura sobre a separação e tempos de eluição da cromatografia gasosa.

- *A volatilidade*: quanto mais volátil a substância (ou, em outros termos, quanto maior a pressão de vapor), maior a sua tendência de permanecer vaporizada e menor o tempo de retenção.

Pela Figura 9.1 nota-se um ponto importante, é necessário calibrar o cromatógrafo de forma que seja garantida a separação das fases. Por exemplo, quanto maior a vazão do gás de arraste, menores serão os tempos de eluição. Em compensação, haverá perda na qualidade da separação. Portanto, há um dilema: quanto mais demorada a separação (maiores tempos de retenção) melhor a qualidade da separação, mas quanto mais demorada a separação, menor o tempo disponível para serem feitos novos testes catalíticos.

Uma unidade de reação e cromatografia gasosa é apresentada na Figura 9.3. De forma complementar, cilindros de alta pressão dos gases estão situados na parte externa do laboratório por questões de segurança.



(1) Linhas e válvulas de alimentação de gases; (2) controlador de fluxo; (3) painel de válvulas *by-pass* ou reator; (4) reator inserido no forno resistivo; (5) controlador de temperatura; (6) condensador; (7) banho termostático Nova Ética; (8) cromatógrafo VARIAN CP3800; (9) computador para análise e tratamento dos dados; (10) forno; (11) ventilador e (12) coluna capilar.

Figura 9.3. Unidade para testes catalíticos com cromatógrafo gasoso [132].

Um teste catalítico consiste de uma série de etapas:

(1) *Pré-tratamento da amostra*: a amostra (acomodada como um leito dentro do reator) inserida dentro do forno é percorrida por uma determinada vazão de gás inerte. O aquecimento e escoamento deste gás é utilizado para remover impurezas, tais como gases adsorvidos na amostra ou mesmo umidade.

(2) *Ativação*: Nesta etapa a amostra é convertida em catalisador, porque ocorre a transformação de um agente químico disperso no suporte em fase ativa. Por exemplo, em um catalisador metálico, até este momento os metais estão na forma de óxidos e então serão reduzidos (com hidrogênio, em geral) para a formação dos metais (NiO reduzido a Ni, por exemplo).

(3) *Reação*: é executado o teste catalítico propriamente dito. A mistura de reagentes percorre o leito com uma determinada velocidade espacial em condição isotérmica (como na Figura 9.3) ou adiabática (o aquecimento é realizado antes da alimentação ao reator).

Para a realização dos testes catalíticos, uma pequena massa de catalisador (de 10 a 100 mg) é inserida em um reator de quartzo na forma de "U" com fluxo descendente conforme apresentado pela Figura 9.4. O reator possui diâmetro interno de 12 mm e comprimento de 250 mm, sendo acoplado a um forno resistivo com programador de temperatura tipo PID para o correto controle da temperatura do meio reacional cuja leitura é realizada por um termopar instalado na altura do leito catalítico. Nas regiões frontal e posterior do leito, são acomodadas lãs de quartzo para minimizar a ocorrência de caminhos preferenciais. Neste tipo de sistema, todos os testes são conduzidos à pressão atmosférica.

(4) *Cromatografia*: uma pequena porção da mistura de produto é coletada e injetada na coluna pelo *autosampler* (ou manualmente) e as fases são separadas e os dados são exportados para o computador. Anteriormente, o usuário fez uma série de pulsos (com volumes conhecidos) no cromatógrafo com padrões para permitir os cálculos seguintes.

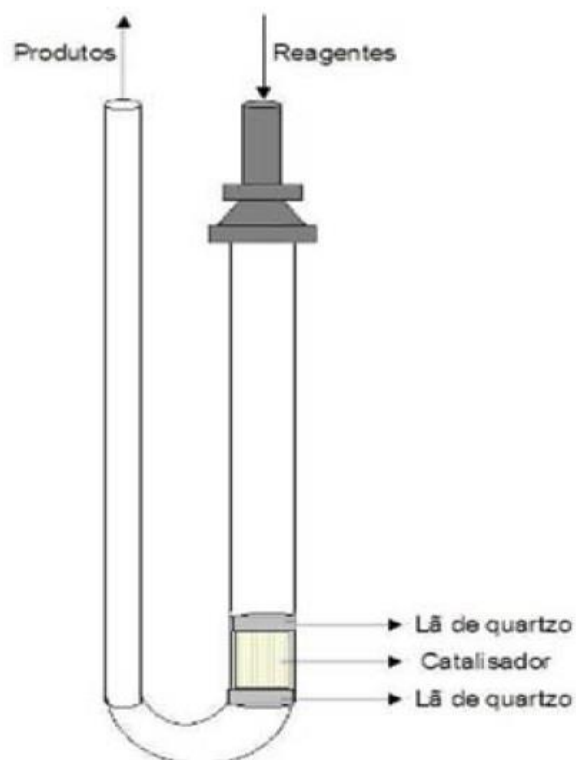


Figura 9.4. Esquema representativo de um reator de quartzo do tipo tubo “em U”.

(5) *Tratamento de dados e cálculos:* o usuário fará o cálculo das áreas dos picos do cromatógrafo, e com a comparação com os pulsos, fará o cálculo da composição da corrente de produto do reator (e da alimentação).

Não é escopo deste apêndice apresentar um texto base sobre cromatografia gasosa, apenas apresenta-la no contexto da cinética heterogênea. Recomenda-se as leituras a nível básico [131,133,134] e nível mais avançado [135–137].

CAPÍTULO 10 – APÊNDICE 4 – REGENERAÇÃO DE CATALISADORES – MODELO

O mecanismo de regeneração a ser utilizado depende do tipo de desativação que tenha ocorrido naquele catalisador, por exemplo:

- *Sinterização da fase ativa*: praticamente não é possível executar a regeneração, já que a aglomeração de partículas é um fenômeno termodinamicamente espontâneo;

- *Envenenamento dos catalisadores*: a quimissorção de compostos sulfurados e metais dificilmente pode ser revertida por ser estabelecida uma ligação química muito forte ao ser estabelecida a formação de um complexo ativado;

- *Deposição de coque*: quando a desativação é causada pelo craqueamento de hidrocarbonetos ($C_nH_m \rightarrow nC_{(s)} + m/2 H_2$) ou pelo desproporcionamento de CO ($CO \rightarrow C_{(s)} + 1/2 O_2$) em que ocorre deposição de carvão sobre a superfície, ou dentro dos poros, e é possível aplicar alguns métodos de regeneração para o catalisador. Já que este processo é essencialmente um recobrimento mecânico com carvão (não é estabelecida uma ligação química como na quimissorção).

A regeneração de um catalisador não é um processo simples e envolve o conhecimento de uma série de parâmetros:

- Composição da alimentação do reator;
- Propriedades texturais do suporte: área de superfície e distribuição de diâmetro de poro);
- Propriedades ácido-base do suporte;
- Fase ativa: área metálica e diâmetro do cristalito.

Fatores estes que dependem do processo (temperatura e pressão), da síntese do catalisador, do tipo de reator, dentre outros fatores.

A regeneração somente fará sentido quando suas vantagens econômicas se sobrepuserem a substituição do catalisador contaminado por uma carga fresca.

E pelas razões supracitadas, será abordada a deposição de coque no próximo item.

10.1. Regeneração de catalisadores que sofrem deposição de coque

O catalisador pode ser regenerado pela eliminação do carbono com um agente oxidante, em especial, ar enriquecido em oxigênio, vapor de água ou sua mistura. Deve-se evidenciar que por essas reações serem extremamente exotérmicas e devido as elevadas temperaturas para a oxidação do carbono, pode ocorrer sinterização na fase ativa.

Os principais fatores que afetam a regeneração de catalisadores com deposição de coque são:

- *Taxa de aquecimento* ("rampa" de aquecimento): quanto maior seu valor menor o tempo do processo de regeneração, em compensação, há maior sinterização ao trabalhar-se com altas taxas de aquecimento;

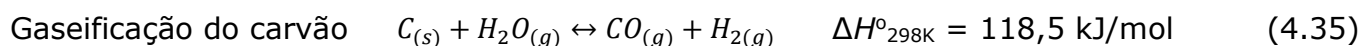
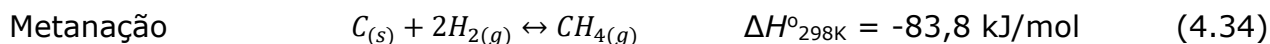
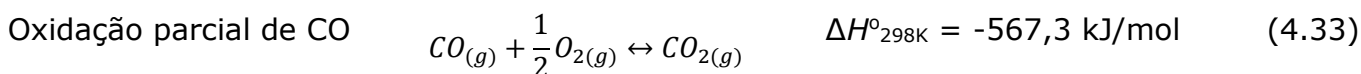
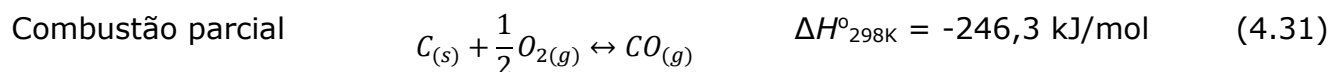
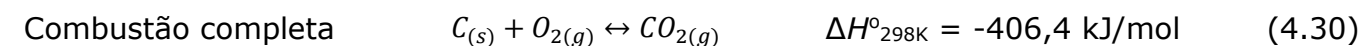
- *Tempo de regeneração*: pode ser feito em vários ciclos, de forma que o processo não seja afetado (um exemplo é o craqueamento catalítico fluido, *FCC*);

- *Mistura gasosa utilizada para a regeneração*: quanto mais rica em oxigênio, menor a temperatura de regeneração. Por outro lado, há maior probabilidade de formação de pontos quentes (*hot spots*) no leito do catalisador;

- *Taxa de combustão*, especialmente em sistema com elevada razão C/H: por ser uma reação extremamente exotérmica, há liberação de grande quantidade de calor e pode levar a formação de pontos quentes.

- *Temperatura de ignição do carvão*: depende do tipo de carvão formado e do oxidante. Oxigênio tem temperaturas de ativação mais baixas do que o vapor de água, por exemplo.

Durante a queima do carvão ocorre o seguinte conjunto de reações expressos pelas equações 4.30 a 4.35.



Nota-se que as reações, exceto pela gaseificação, são exotérmicas e favoráveis termodinamicamente. Mas em especial, a maioria dos métodos de caracterização e avaliação dos catalisadores se baseia na combustão do carvão (equações 4.30 e 4.31) com ar enriquecido.

Para estudar tal fenômeno, duas técnicas de caracterização são aplicadas: a calorimetria exploratória diferencial (*DSC*) e a oxidação com temperatura programada (*TPO*). Estes métodos serão descritos a seguir.

10.2. Calorimetria exploratória diferencial (*DSC*)

É uma técnica de caracterização pela qual a diferença de potência elétrica ou fluxo de calor entre uma amostra e um material de referência é medida em função da temperatura por meio de um calorímetro diferencial, que realiza uma medida exata do calor de transição entre esses materiais.

A técnica permite identificar eventos endotérmicos ou exotérmicos ocasionados devido a transições de fase ou reações diversas que sejam capazes de causar variações de calor. Além disso, a Calorimetria Exploratória Diferencial permite ainda identificar transições de segunda ordem, como por exemplo transições vítreas, fenômeno este que pode ocorrer em alguns materiais poliméricos e vítreos.

No caso da deposição de coque, ela fornece informações sobre o tipo de carvão formado durante a reação sobre o catalisador. E o mais importante, o pico

onde há o maior diferencial de calor entre a amostra e o material de referência, é o ponto em que ocorre a oxidação do carvão. Portanto, é a temperatura que será utilizada para a regeneração (queima do carvão) do catalisador.

Uma primeira avaliação do catalisador envolve submeter a amostra a aquecimento, com uma rampa de 10 °C min⁻¹ por exemplo, sob fluxo de ar sintético (50 mL.min⁻¹) com uma amostra de cerca de 10 mg do catalisador.

A entalpia pode ser estimada pela equação 10.1:

$$\Delta H = \frac{K A}{m} \quad (\text{cal/g}) \quad (10.1)$$

em que K é uma constante adimensional cujo valor é 1,06, m é a massa da amostra em miligramas (mg) e A é a quantidade de calor (mcal) correspondente à área sob a curva de *DSC*.

Pelo Método de *Kissinger*, pode estimar-se a energia de ativação de regeneração (E_r) através de curvas de *DSC* obtidas com, no mínimo, três taxas de aquecimento (β) diferentes e as temperaturas que correspondem ao ponto de máximo, ou de pico, de cada curva (T_p) empregando-se a equação 10.2:

$$\ln\left(\frac{\beta E_r}{R T_p^2}\right) = \ln(-q k_0) - \frac{E_r}{R T_p} \quad (10.2)$$

Na forma diferencial alternativa:

$$\frac{d \ln(\beta / T_p^2)}{d (1/T_p)} = -\frac{E_r}{R} \quad (10.3)$$

De acordo com a equação 10.3 a derivada da reta $\ln(\beta/T_p^2)$ vs $1/T_p$ fornece a razão entre a energia de ativação de regeneração e a constante universal dos gases.

A temperatura que corresponde ao ponto de máximo das curvas de *DSC* é outro parâmetro amplamente empregado na literatura para a avaliação do desempenho catalítico. Tal parâmetro muitas vezes é denominado de temperatura de combustão, de regeneração ou "de pico" (T_p). A Figura 10.1 ilustra uma representação desses pontos de máximo ou "picos".

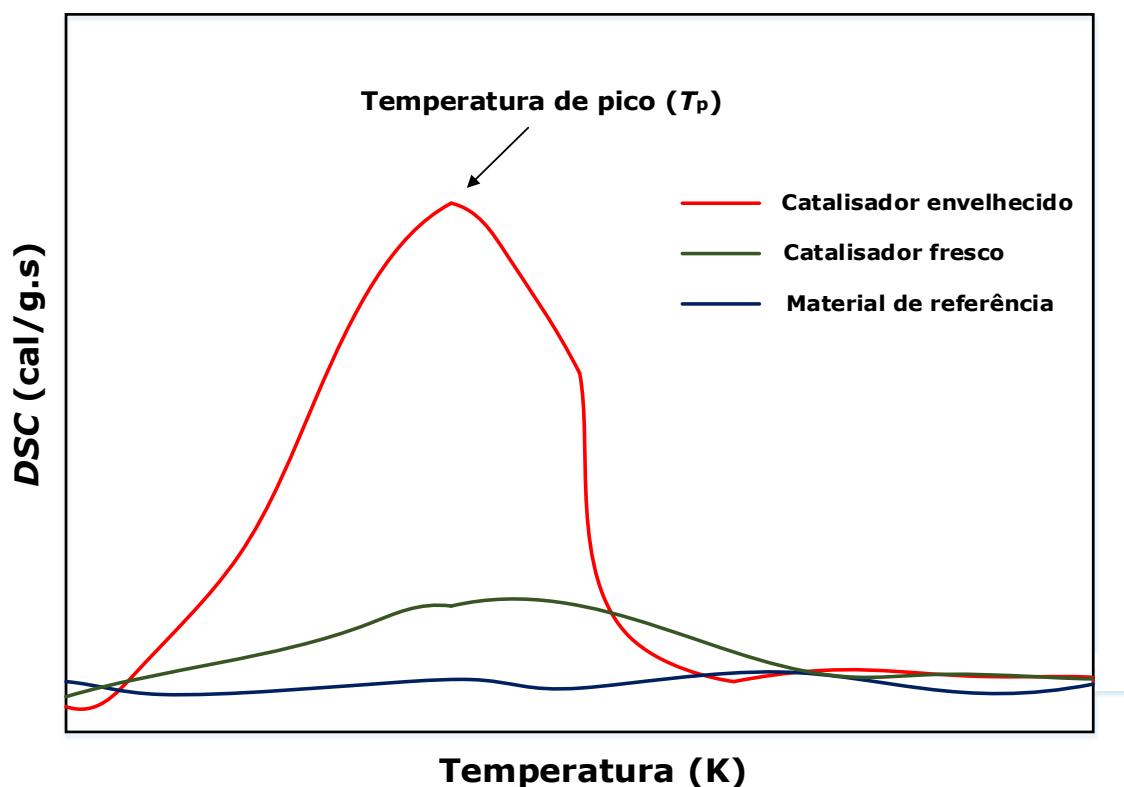


Figura 10.1. Representação das curvas de DSC para três amostras hipotéticas: catalisador envelhecido (após os testes catalíticos), catalisador fresco (ou virgem) e um material inerte (referência).

10.3. Oxidação à temperatura programa (*TPO*)

Os compostos provenientes da oxidação total ($C_{(s)} + O_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(g)}$) e oxidação parcial ($C_{(s)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \leftrightarrow CO_{(g)}$) são quantificados por um espectrômetro de massas acoplado a unidade de testes. A amostra é submetida a um fluxo de 5-10% de O_2/He , com vazão volumétrica (Q_o) e taxa de aquecimento constante ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Portanto os produtos de queima são monitorados pelo espectrômetro de massas conforme a Figura 10.2.

A intensidade do sinal do espectrômetro de massas é diretamente proporcional a concentração dos compostos químicos, logo a queda do sinal (mínimo) de O_2 representa um maior consumo deste, enquanto o aumento (máximo) dos sinais de CO e CO_2 representam a sua geração naquela faixa de temperaturas.

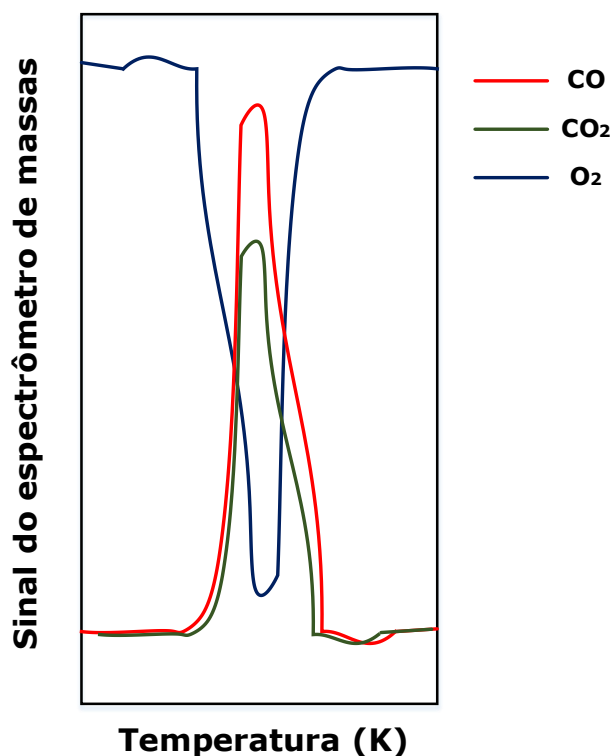


Figura 10.2. Representação de perfis de oxidação de um catalisador.

10.4. Estudo cinético da reação

Para os testes catalíticos utiliza-se um reator de leito fixo com variação de temperatura, fixando-se a pressão total do sistema e a velocidade espacial. Os experimentos são realizados em testes contínuos conduzidos continuamente em longos períodos (de 7 a 30 dias) em condição acelerada de desativação.

O modelo mais utilizado para modelar o consumo de carvão (coque) no catalisador é o do *núcleo não reagido* considerando-se o sistema uma partícula esférica perfeita. Neste modelo admite-se a combustão do carbono como uma camada que envolve um núcleo sólido não reativo. Portanto, há difusão de gás através da camada de cinza e reação na superfície que se move para o interior até o consumo total. Durante a combustão há formação predominante de CO_2 que deve difundir através das cinzas no sentido contrário ao influxo de O_2 conforme a Figura 10.3.

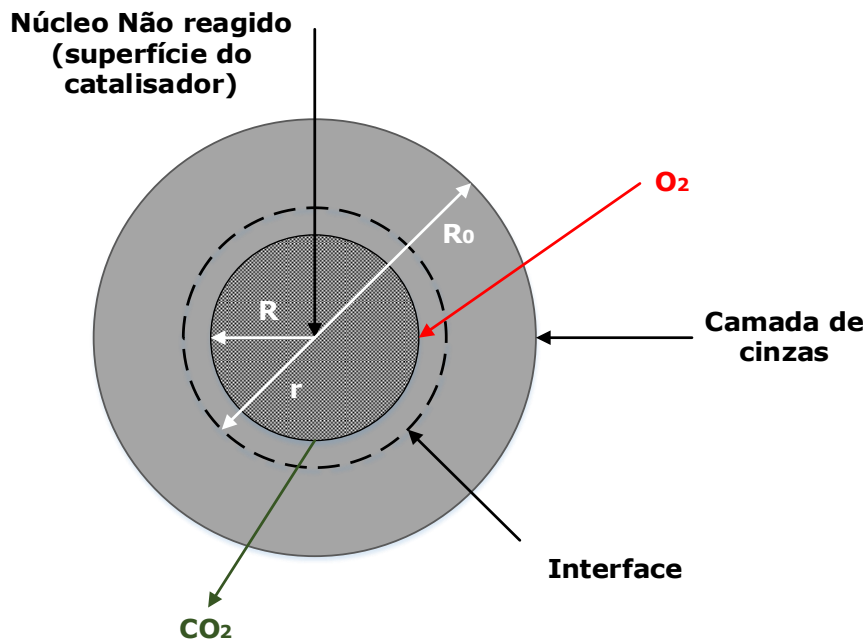


Figura 10.3. Modelo uniforme de consumo do sólido.

O oxigênio (denotado por A) difunde através da camada de cinza onde não há reação até a interface, e após a reação na interface, o CO_2 formado difunde no sentido contrário através da camada de cinza. Admitindo-se o raio da partícula esférica como R_0 , R como o raio do núcleo não reagido e r o ponto na interface onde é estabelecido o balanço de massa.

Pela Lei de Fick para uma contradifusão equimolar entre CO_2 e O_2 o fluxo molar é expresso pela equação 10.4:

$$N_A = -D_{ef} \frac{dC_A}{dr} \quad (10.4)$$

O balanço molar num elemento de superfície $4\pi r^2$ entre r e $r + dr$, se o sistema está em condição estacionária

$$N_A 4\pi r^2 \Big|_r - N_A 4\pi r^2 \Big|_{r+dr} = 0 \quad \text{logo} \quad \frac{d}{dr} (N_A r^2) = 0$$

Substituindo-se a equação 10.4:

$$\frac{d}{dr} \left(-D_{ef} r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = 0 \quad (10.5)$$

em que D_{ef} é o coeficiente de difusão (cm^2/s).

As condições de contorno da equação 10.5 são apresentadas abaixo:

$$\text{Na superfície externa} \quad r = R_0 \quad C_A = C_{A0} \quad (10.6)$$

$$\text{Na interface} \quad r = R \quad C_A = 0 \quad (10.7)$$

Resolvendo-se a equação 10.5 juntamente as condições de contorno 10.6 e 10.7 é obtido o seguinte perfil de concentrações do oxigênio (A):

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{\frac{1}{R} - \frac{1}{r}}{\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}} \quad (10.8)$$

Consequentemente, o fluxo molar de reagente A na interface será:

$$N_A = -D_{ef} \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} = -\frac{D_{ef} C_{A0}}{\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0}\right) r^2} \quad (10.9)$$

O balanço de massa em relação ao sólido (carvão) em que a taxa de carvão gerada (r_c'' , mol m⁻²) é igual a taxa acumulada sobre a superfície.

$$r_c'' 4\pi r^2 = \frac{d(4/3 \pi R^3 \rho_c \varepsilon_c)}{dt} \quad \therefore \quad \frac{dR}{dt} = \frac{r_c''}{\rho_c \varepsilon_c} \quad (10.10)$$

em que ρ_c é a densidade do carvão e ε_c é a fração de sólido (não vazios).

A taxa de reação (consumo ou desaparecimento) na interface é igual ao fluxo de reagente A que chega até a interface:

$$(-r_c'') = N_A|_{r=R} = \frac{D_{ef} C_{A0}}{R \left(1 - \frac{R}{R_0}\right)} \quad (10.11)$$

Substituindo-se a taxa, é obtido:

$$-\frac{dR}{dt} = \frac{D_{ef} C_{A0}}{\rho_c \varepsilon_c} \frac{1}{R \left(1 - \frac{R}{R_0}\right)} \quad (10.12)$$

Integrando-se para $t = 0$ e $r = R_0$ é obtido:

$$t = \frac{\rho_c \varepsilon_c R_0^2}{6 D_{ef} C_{A0}} \left[1 - 3 \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 + 2 \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 \right] \quad (10.13)$$

Definindo a conversão do carvão como:

$$X_C = \frac{F_{C0} - F_C}{F_{C0}} = \frac{V_{C0} - V_C}{V_{C0}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R_0^3 - \frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{4}{3}\pi R_0^3} = 1 - \left(\frac{R}{R_0}\right)^3 \quad (10.14)$$

em que o carvão é inicialmente consumido da parte mais externa R_0 até a mais interna R . Logo o tempo necessário para que o sólido seja totalmente consumido, será ($R = 0$).

$$\tau = \frac{\rho_C \varepsilon_C R_0^2}{6D_{ef} C_{A0}} \quad (10.15)$$

Substituindo-se a equação 10.15 na equação 10.13:

$$\frac{t}{\tau} = \left[1 - 3\left(\frac{R}{R_0}\right)^2 + 2\left(\frac{R}{R_0}\right)^3 \right] \quad (10.16)$$

Em um caso particular, a reação química na camada não reagida é determinante. Neste caso, a taxa de reação será de primeira ordem, ou seja:

$$(-r_C) = (-r_A) = kC_A \quad (10.17)$$

Substituindo-se a equação 10.17 na 10.10, logo:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{r_C''}{\rho_C \varepsilon_C} = \frac{kC_A}{\rho_C \varepsilon_C} \quad (10.18)$$

Integrando-se entre os limites de R_0 a R , é obtido:

$$t = \frac{\rho_C \varepsilon_C R_0}{kC_A} \left(1 - \frac{R}{R_0} \right) \quad (10.19)$$

Em função da conversão

$$\frac{t}{\tau} = \left[1 - 3\left(\frac{R}{R_0}\right)^2 + 2\left(\frac{R}{R_0}\right)^3 \right] \quad (10.16)$$

CONVERSÃO DE UNIDADES E RELAÇÕES ÚTEIS

Constantes físicas

Constante universal do gases = R = 8.314 m³.Pa/mol.K = 8,314 J/mol.K = 0.08314 L.bar/mol.K = 0.08206 L.atm/mol.K = 62.36 L.mm Hg/mol.K = 0.7302 ft³.atm/lbmole.R = 10.73 ft³.psia/lbmole.R = 1.987 cal/mol.K = 1.987 Btu/lbmole.R

Aceleração normal da gravidade = g = 9,80665 m/s² = 32,17405 ft/s² = 9.8066 m/s² = 980.66 cm/s² = 32.174 ft/s

Fator de conversão da lei de newton = g_c = 9,80665 kg.m/kgf.s² = 32,174 lb.ft/lbf.s²

Número de avogadro = N_A = 6,023.E23 moléc/mol.g

Constante de Boltzmann = k_b = R/N_A = 1,3805.E-16 erg/moléc.K

Constante de Planck = h = 6,6242.E-27 erg.s

Constante de Faraday = F = 96520 coulomb/equiv-g

Constante de radiação de Stefan-Boltzmann = h_r = 5,67E-8 W/m².K⁴ = 4,878E-8 kcal/h.m².K = 0,1712E-8 BTU/h.ft².R

Carga do elétron = e = 1,602E-19 Coulomb

Constante da velocidade da luz no vácuo = c = 299792,458 m/s

Condições padrão: CNTP (0°C e 1 atm) até 1982

CPTP (0°C e 1 bar) atual

Volume molar (CPTP) = 22,71 L.mol⁻¹

Dados da água

Gravidade específica: $SG = \rho(20^\circ\text{C})/\rho_{\text{água}}(4^\circ\text{C})$

Densidade da água: $\rho_{\text{água}}(4^\circ\text{C}) = 1000 \text{ kg/m}^3 = 62.43 \text{ lbf/ft}^3 = 1,0 \text{ g/cm}^3$

$\rho_{\text{água}}(25^\circ\text{C}) = 997,08 \text{ kg/m}^3 = 62.25 \text{ lbf/ft}^3 = 0,99709 \text{ g/cm}^3$

Calor específico: $\hat{C}_{p,\text{água}}(25^\circ\text{C}) = 4,182 \text{ kJ/kg.K} = 0,9989 \text{ cal/g}^\circ\text{C} = 0,9997 \text{ Btu/lbm}^\circ\text{F}$

Viscosidade absoluta: $\mu_{\text{água}}(25^\circ\text{C}) = 8.937 \times 10^{-4} \text{ Pa.s (kg/m.s)} = 0.8937 \text{ cp} = 0.8937 \times 10^{-2} \text{ g/cm.s} = 6.005 \times 10^{-4} \text{ lbf/ft.s}$

Calor latente de fusão da água a 0 °C e 1 atm = 333,2 kJ/kg = 143,3 BTU/lbm

Dados do Ar

Composição molar:

Valor real: 78,03% (N₂), 20,09% (O₂), 0,94% (Ar), 0,03% (CO₂), 0,01% (H₂, He, Ne, Kr, Xe)

Valor aproximado: 79% N₂ / 21% O₂

Calor específico: $\hat{C}_{p,\text{ar}}(20^\circ\text{C}) = 1,011 \text{ kJ/kg.K}$

Viscosidade: $\mu_{\text{ar}}(20^\circ\text{C}) = 18,2 \cdot 10^{-6} \text{ Pa.s}$

Massa molar média: $M_{\text{ar}} = 29 \text{ g/mol}$

Correlações úteis

Vapor saturado

Uma correlação aproximada utilizada na indústria que fornece uma boa estimativa da temperatura de saturação é conhecida como “*Square-root-Square-root formula*” e é aplicável no intervalo de pressão absoluta de 0 a 200 bar com um erro que flutua entre 0,33 a 2,85% quando comparado aos resultados do *Hysys (NBS Steam – NBS 1984 Steam Tables)* [138,139]:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 100\sqrt[4]{P} \quad \text{ou} \quad P = \left(\frac{T}{100}\right)^4 \quad (\text{C.1})$$

Correlações obtidas por regressão dos dados de Smith *et al.* [140]:

$$\text{Variação entalpia } \Delta H^{sat} (\text{J/mol}) = 2406,18 - 0,41333T - 0,00966T^2 \quad R^2 = 0,997266 \quad (\text{C.2})$$

$$\text{Densidade vapor } \log \rho^{sat} = 9,0 \cdot 10^{-8}T^3 - 7,0 \cdot 10^{-5}T^2 + 0,0262T - 5,2457 \quad R^2 = 0,9999 \quad (\text{C.3})$$

$$\text{Densidade do Líquido } \rho^{sat} = -3,0 \cdot 10^{-6}T^2 - 6,0 \cdot 10^{-5}T + 0,9935 \quad R^2 = 0,9990 \quad (\text{C.4})$$

$$\text{para } 7,74 \cdot 10^{-6} \leq \rho^{sat} \leq 0,0654 \text{ g/cm}^3 \quad 6,98 \leq T \leq 320,74 \text{ }^{\circ}\text{C} \quad 1 \leq P \leq 11400 \text{ kPa}$$

Correlações para o cálculo das propriedades do vapor saturado em condições mais severas de pressão (3400 a 17200 kPa) [141]:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 35,6784 P^{0,235} \quad (\text{C.5})$$

$$H^{sv} \left(\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}\right) = 2,802,4 - 1,6038 \cdot 10^{-5}(P - 3124,9)^{1,73808} \quad (\text{C.6})$$

Tabela C.1. Conversão de unidades.

COMPRIMENTO	1 km = 10 ³ m 1 cm = 10 ⁻² m 1 mm = 10 ⁻³ m 1 micron (μ) = 10 ⁻⁶ m 1 milimicron (mμ) = 10 ⁻⁹ m 1 angstrom (A) = 10 ⁻¹⁰ m 1 ft = 12 in = 30,48 cm 1 in = 2,54 cm 1 m = 39,37 in = 3,28 ft 1 milha = 1,609 km = 1609 m
ÁREA	1 ft ² = 144 in ² = 929cm ² 1 m ² = 10,76 ft ² = 10 ⁴ cm ²
VOLUME	1L = 10 ³ cm ³ = 61,02 in ³ = 0,03532 ft ³ 1m ³ = 10 ³ l = 35,32 ft ³ 1ft ³ = 7,481 US galão = 0,02832m ³ = 28,32 L1 US galão = 231in ³ = 3,785l 1 galão imperial = 1,201 US galão 1 barril = 158,9873L = 42 US galão
MASSA	1 kg = 2,2046 lb = 0,06852 slug 1 lb = 453,6 g = 0,03108 slug 1 slug = 32,174 lb = 14,59 kg
VELOCIDADE	1 km/h = 0,2778 m/s = 0,6214 mi/h = 0,9113 ft/sec 1 mi/h = 1,467 ft/sec = 1,609 km/h = 0,447 m/s
FORÇA	1 N = 10 ⁵ dina = 0,1020 k _f = 0,2248 lbf 1 lb _f = 4,448 N = 0,4536 kg _f = 32,17 pdl 1 kg _f = 9,8 N 1lb _f = 32,2 pdl
ENERGIA	1 J = 10 ⁷ erg = 0,7376 lb _f .ft = 0,238 g.cal = 9,481.10 ⁻⁴ BTU 1 cal = 4,186 J = 3,087 lb _f .ft = 3,968.10 ⁻³ BTU 1 lb _f .ft = 1,356 J = 0,3239 cal = 1,285.10 ⁻³ BTU 1 kWh = 3,6.10 ⁶ J = 860 kcal = 3413 BTU
POTÊNCIA	1 W = 1 J/s = 10 ⁷ erg/s = 0,2389 cal/s 1 HP = 550 lb _f .ft/sec = 745,7 W 1 kW = 1,341 HP = 737,6 lb _f .ft/sec = 0,9483 BTU/sec
PRESSÃO	1 N/m ² = 10 dina/cm ² = 9,868.10 ⁻⁶ atm = 2,089.10 ⁻² lb _f /ft ² = 1,02.10 ⁻⁵ kgf.cm ⁻² 1 psi = 1 lb _f /in ² = 6895 N/m ² = 5,171 cmHg = 26,78 in água 1 atm = 10,33 mca = 1,01325 bar = 101,325kPa 1 torr = 133,322 Pa 1 atm = 1,013.10 ⁵ N/m ² = 14,7 lb _f /in ² (psi) = 76 cmHg = 406,8 in água = 0,99274 kgf.cm ⁻²
ÂNGULO	1 rad = 57,296° 1° = 0,017453 rad
DENSIDADE	1g/cm ³ = 10 ³ kg/m ³ = 62,43 lb/ft ³ = 1,49 slug/ft ³ = 0,0361 lbm/in ³ 1lb/ft ³ = 0,01602 g/cm ³ = 16,0185 kg/m ³ 1 slug/ft ³ = 0,5154 g/cm ³
VISCOSIDADE DINÂMICA	1 poise (p) = 1 g/cm.s = 6,72.10 ⁻⁴ lb/ft.s = 2,09.10 ⁻³ lb _f .sec/ft ² = 0,0672 pdl.sec/ft ² = 0,1kg/m.s (Pa.s)
VISCOSIDADE CINEMÁTICA	1 stokes (St) = 10 ² centistokes (cSt) = 1,076.10 ⁻³ ft ² /sec = 1 cm ² /s = 10 ⁻⁴ m ² /s 1 ft ² /sec = 92900 (cSt) = 0,01 St
TEMPERATURA	K = °C + 273,15 = 5/9 R °C = 5/9.(°F - 32) = K - 273,15 Zero absoluto = - 273,16 °C = - 459,69 °F R = °F + 459,67 = 9/5.K °F = 9/5.°C + 32 = R - 459,67

Tabela C.2. Análise dimensional das variáveis.

Grandeza Física	Dimensões			Unidades no sistema		
	MLT	FLT	CGS	MKS	FPS	Engenharia
Comprimento	L	L	cm	m	ft	ft
Massa	M	F.L ⁻¹ T ²	g	kg	lb	slug
Tempo	T	T	s	s	sec	sec
Velocidade	LT ⁻¹	LT ⁻¹	cm/s	m/s	ft/sec	ft/sec
Aceleração	LT ⁻²	LT ⁻²	cm/s ²	m/s ²	ft/sec ²	ft/sec ²
Força	MLT ⁻²	F	g. cm/s ² = dina	kg.m/s ² = Newton =N	lb.ft/sec ² = poundal (pdl)	slug.ft/ec ² = lb _f
Quantidade de movimento	MLT ⁻¹	F.T	dina.s	N.s	pdl.sec	lb _f .sec
Energia	ML ² T ⁻²	F.L	dina.cm = erg	N.m = Joule (J)	pdl.ft	lb _f .ft
Potência	ML ² T ⁻³	F.L T ⁻¹	erg/s	J/s = Watts (W)	pdl.ft/sec	lb _f .ft/sec
Torque	ML ² T ⁻²	F.L	erg	J	pdl.ft	lb _f .ft
Pressão	ML ⁻¹ T ⁻²	F.L ⁻²	dina/cm ²	N/m ² = Pascal (Pa)	pdl/ft ²	lb _f .ft ² (p.s.f)
Densidade	ML ⁻³	F.L ⁻⁴ T ²	g/cm ³	kg/m ³	lb/ft ³	slug/ft ³
Viscosidade	ML ⁻¹ T ⁻¹	F.L ⁻² T	g/cm.s = (poise)	kg/m.s	lb/ft.sec = pdl.sec/ft ²	slug/ft.sec = lb _f .sec/ft ²
Viscosidade cinemática	L ² T ⁻¹	L ² T ⁻¹	cm ² /s = Stokes (St)	m ² /s	ft ² /s	ft ² /s
Tensão superficial	MT ⁻²	F.L ⁻¹	dina/cm	N/m	pdl/ft	lb _f /ft
Velocidade angular	T ⁻¹	T ⁻¹	rad/s	rad/s	rad/sec	rad/sec
Momento de inércia	ML ²	F.L T ²	g.cm ²	kg.m ²	lb.ft ²	slug.ft ²
Vazão volumétrica	L ³ T ⁻¹	L ³ T ⁻¹	cm ³ /s	m ³ /s	ft ³ /s (c.f.s)	ft ³ /s (c.f.s)
Vazão mássica	MT ⁻¹	F.L ⁻¹ T	g/s	kg/s	lb/sec	slug/sec

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J.L. Figueiredo, *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.
- [2] S. Fogler, *Elementos de engenharia das reações químicas*, Quarta edi, LTC Editora, 2009.
- [3] O. Levenspiel, *Engenharia das Reações Químicas*, 3a Edição, Blucher, 2000.
- [4] G.W. Roberts, *Reações Químicas e Reatores Químicos*, Editora LTC, 2010.
- [5] M. Schmal, *Cinética e Reatores - Aplicação na Engenharia Química*, 3a Edição, Synergia Editora, 2017.
- [6] Y. Cheng, F. Wei, Y. Jin, *Multiphase reactor engineering for clean and low-carbon energy applications*, John Wiley & Sons, 2017.
- [7] J.M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, Third Edit, McGraw-Hill, 1981.
- [8] W.J. Thomas, *Catalytic and Non-Catalytic Heterogeneous Reactions*, *Compr. Chem. Kinet.* 23 (1985) 153–203. doi:10.1016/S0069-8040(08)70146-8.
- [9] S. Fogler, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Fifth Edit, Prentice Hall International Series, 2016.
- [10] S.I. Sandler, *Chemical Biochemical And Engineering Thermodynamics*, John Wiley & Sons, 2006.
- [11] M. Morbidelli, A. Gavriilidis, A. Varma, *Catalyst Design: Optimal distribution of catalyst in pellets, reactors and membranes*, Cambridge series in chemical engineering, 2005.
- [12] T. Matsoukas, *Fundamentals of Chemical Engineering Thermodynamics*, Prentice Hall, 2012.
- [13] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Third Edit, John Wiley & Sons, 1999.
- [14] K.J. Laidler, *The development of the Arrhenius equation*, *J. Chem. Educ.* 61 (1984) 494. doi:10.1021/ed061p494.
- [15] Arrhenius S., *Arrhenius rate law*, *Phys. Chem.* 226 (1889) 130–137.
- [16] W.C. Lewis, *Collision theory*, *Chem. Soc.* 113 (1918) 471–477.
- [17] F.A. Lindemann, *Unimolecular reaction as complex*, *Trans. Faraday Soc.* 589 (1922) 6–12.
- [18] Z.A. Trautz, *Collision theory*, *Chem.* 96 (1916) 22–32.
- [19] H. Eyring, *Transition state theory*, *Chem. Phys.* 107 (1935) 111–118.
- [20] R.C. Toulman, *Principle of microscopic reversibility*, *Physics (College. Park. Md).* 23 (1924) 699–723.
- [21] M. Schmal, *Catálise heterogênea*, Synergia, 2011.
- [22] R. Ciola, *Fundamentos de catálise*, Editora da Universidade de São Paulo, 1981.
- [23] G.C. Bond, *Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications*, Oxford university press, 1987.
- [24] J. Magee, G. Dolbear, *Petroleum catalysis in Nontechnical Language*, Pennwell, 1998.
- [25] R.J. Wijngaarden, A. Kronberg, K.R. Westerterp, *Industrial Catalysis: Optimizing Catalysts and Processes*, WILEY-VCH Verlag, 1998.

- [26] C.N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, Second edi, Krieger Publishing Company, 1996.
- [27] J.F. Le Page, *Applied heterogeneous catalysis: design, manufacture and use of solid catalysts*, 1987.
- [28] G. Ertl, H. Knoezinger, F. Schueth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons Inc, 2008.
- [29] S.R.J. B., M. Loganathan, M.S. Shantha, A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics, *Int. J. Chem. React. Eng.* 8 (2010). doi:10.2202/1542-6580.2238.
- [30] C. Ratnasamy, J.P. Wagner, *Water Gas Shift Catalysis*, *Catal. Rev.* 51 (2009) 325–440. doi:10.1080/01614940903048661.
- [31] A.A. Gokhale, J.A. Dumesic, M. Mavrikakis, On the Mechanism of Low-Temperature Water Gas Shift Reaction on Copper, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 1402–1414. doi:10.1021/ja0768237.
- [32] M. V. Twigg, *Catalyst Handbook*, Second Edi, Wolfe Publishing Ltd, 1989.
- [33] A.. W. Adamson, A. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, Sixth edit, Wiley-Interscience, 1997.
- [34] H.J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, WILEY-VCH Verlag, 2003.
- [35] Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, 1992.
- [36] ASAP 2020 Plus - Sistema de Área Superficial e Porosimetria, (n.d.). <http://www.micrometecs.com.br/index.php/pt/produtos/area-superficial/2020-2>.
- [37] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, 1982.
- [38] C. Perego, S. Peratello, *Experimental methods in catalytic kinetics*, *Catal. Today.* 52 (1999) 133–145.
- [39] J.M. Thomas, W.J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH, 1996.
- [40] H.Y. Erbil, *Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces*, Blackwell Publishing, 2006.
- [41] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*, *Bur. Chem. Soils Georg. Washingt. Univ.* (1938).
- [42] M. Jaroniec, *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, *Adv. Colloid Interface Sci.* 18 (1983) 149–225. doi:10.1016/0001-8686(83)87002-X.
- [43] J.U. Keller, R. Staudt, *Gas adsorption equilibria: experimental methods and adsorptive isotherms*, Springer, 2005.
- [44] R.M.A. Roque-Malherbe, *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*, 2nd editio, CRC Press, 2018.
- [45] J.H. De Boer, J. Osinga, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den HeuvelTh, The t-curve of multimolecular N₂-adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* 21 (1966) 405–414. doi:10.1016/0095-8522(66)90006-7.
- [46] I.J. Langmuir, *Langmuir adsorption*, *Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–2226.
- [47] M. Schmal, *Chemical Reaction Engineering: Essential, exercises and examples*, CRC Press, 2014.
- [48] C. Tien, *Adsorption Calculations and modelling*, Butterworth-Heinemann, 1994.

- [49] L.M. Douglas, V. Theodore, Binary Langmuir and Freundlich isotherms for ideal adsorbed solutions, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3247–3250. doi:10.1021/j150622a009.
- [50] C. Aharoni, M. Ungarish, Kinetics of activated chemisorption. Part 2 - Theoretical models, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 73 (1977) 456–464. doi:10.1039/F19777300456.
- [51] Cromatógrafo gasoso modelo Triple Quad MD Bruker, (n.d.). <https://www.bruker.com/products/mass-spectrometry-and-separations/gc-triple-quad-ms/overview.html> (accessed May 12, 2019).
- [52] K.H. Yang, O.A. Hougen, Determination of mechanism of catalyzed gaseous reactions, *Chem. Eng. Prog.* (1950) 146–157.
- [53] K.H. Yang, O.A. Hougen, Generalized tables for catalytic reaction kinetics., *Chem. Eng. Prog.* 46 (1950) 146.
- [54] O.A. Hougen, K.M. Watson, *Chemical process principles - Part 3: Kinetics and catalysis*, John Wiley & Sons Inc, 1947.
- [55] C. Becker, From Langmuir to Ertl: The “Nobel” History of the Surface Science Approach to Heterogeneous Catalysis., *Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng. - Encycl. Interfacial Chem. - Surf. Sci. Electrochem.* (2018) 99–106. doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.13527-9.
- [56] I.J. Langmuir, Chemical Reactions on Surfaces, *Trans. Faraday Soc.* 17 (1922) 607–620.
- [57] C.N. Hinshelwood, On the Theory of Unimolecular Reactions, *Proc. R. Soc. Lond. A Math. Phys. Sci.* 113 (1926) 230–233.
- [58] C.N. Hinshelwood, Paper 7 - On the theory of unimolecular reactions, in: *Sel. Readings Chem. Kinet.*, 1967: pp. 97–99. doi:10.1016/B978-0-08-012344-8.50010-6.
- [59] E.K. Rideal, A Note on a Simple Molecular Mechanism for Heterogeneous Catalytic Reactions, *Proc. Camb. Philos. Soc.* 35 (1939) 130–132.
- [60] D.D. Eley, E.K. Rideal, Parahydrogen Conversion on Tungsten, *Nature.* 146 (1940) 401–402.
- [61] D.D. Eley, The Catalytic Activation of Hydrogen, *Adv. Catal.* 1 (1948) 1571–99.
- [62] F. Lemos, J.L. Madeira, R.F. Ribeiro, *Reactores químicos, Terceira e*, IST Press, 2014.
- [63] L.C. Chen, G.T. Pan, T.C.K. Yang, T.W. Chung, C.H. Huang, In situ DRIFT and kinetic studies of photocatalytic degradation on benzene vapor with visible-light-driven silver vanadates, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 644–651. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.133.
- [64] H.F. Rase, *Fixed-Bed Reactor Design and Diagnostics. Gas-Phase Reactions*, Butterworth-Heinemann, 1990.
- [65] S. Walas, *Reaction Kinetics for Chemical Engineers*, Butterworth-Heinemann, 1990.
- [66] D.A. Best, B.W. Wojciechowska, The catalytic cracking of cumene: The kinetics of the dealkylation reaction, *J. Catal.* 47 (1977) 343–357. doi:10.1016/0021-9517(77)90183-X.
- [67] R.L. Kabel, L.N. Johanson, Reaction kinetics and adsorption equilibria in the vapor-phase dehydration of ethanol, *AIChE J.* 8 (1962) 621–628. doi:10.1002/aic.690080512.
- [68] A.G. Friedlander, P.R. Courty, R.E. Montarnal, Ammonia decomposition in the presence of water vapor: II. Kinetics of the reaction on nickel catalyst, *J. Catal.* 48 (1977) 322–332. doi:10.1016/0021-9517(77)90105-1.
- [69] C. Bartholomew, M. Argyle, *Advances in Catalyst Deactivation and Regeneration*, *Catalysts.* 5 (2015) 949–954. doi:10.3390/catal5020949.

- [70] H.C. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Appl. Catal. A Gen.* 212 (2001) 17–60. doi:10.1016/S0926-860X(00)00843-7.
- [71] J. Ancheyta, *Deactivation of heavy oil hydroprocessing Catalysts: fundamentals of modeling*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2016.
- [72] H.S. Weng, G. Eigenberger, J.B. Butt, Catalyst poisoning and fixed bed reactor dynamics, *Chem. Eng. Sci.* 30 (1975) 1341–1351. doi:10.1016/0009-2509(75)85063-9.
- [73] J. Ancheyta, *Chemical Reaction Kinetics*, Wiley, 2017.
- [74] E.E. Wolf, F. Alfani, Catalysts deactivation by coking, *Catal. Rev.* 24 (1982) 329–371. doi:10.1080/03602458208079657.
- [75] H.F. Rase, *Handbook of Commercial Catalysts: Heterogeneous catalysts*, Taylor & Francis Group, 2000. doi:10.1201/b21367-2.
- [76] C.H. Bartholomew, M.D. Argyle, *Advances in Catalyst Deactivation*, MDPI, 2016. doi:10.3390/books978-3-03842-188-7.
- [77] Q. Smejkal, D. Linke, M. Bentrup, U. M. Baerns, Combining accelerated activity tests and catalyst characterization: a time-saving way to study the deactivation of vinylacetate catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 268 (2004) 67–76. doi:10.1016/j.apcata.2004.03.032.
- [78] C.H. Bartholomew, *Fundamentals of industrial catalytic processes*, Second edi, 2006.
- [79] M. Argyle, C. Bartholomew, Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review, *Catalysts.* 5 (2015) 145–269. doi:10.3390/catal5010145.
- [80] R. Christoph, M. Baerns, Modelling of an Adiabatic, Catalytic Fixed Bed Reactor with Catalyst Deactivation and Pore-Diffusional Effects for the Methanation of CO, *Berichte Der Bunsenges. Phys. Chemie.* 90 (1986) 981–985. doi:10.1002/bbpc.19860901111.
- [81] B.L. Yeap, D.I. Wilson, G.T. Polley, S.J. Pugh, Mitigation of crude oil refinery heat exchanger fouling through retrofits based on thermo-hydraulic fouling models, *Chem. Eng. Res. Des.* 82 (2004) 53–71. doi:10.1205/026387604772803070.
- [82] D. Wu, L. Song, B. Zhang, Y. Li, Effect of the mechanical failure of catalyst pellets on the pressure drop of a reactor, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 3995–4004. doi:10.1016/S0009-2509(03)00286-0.
- [83] A. Case, G. Garretson, E. Wiewiorowski, Ten years of catalyst recycling: A step to the future, in: *Conf. 3. Int. Symp. Recycling Met. Eng. Mater.*, EPA/USA, New York, 1995: pp. 12–23.
- [84] E. Furimsky, Spent refinery catalysts environment, safety and utilization, *Catal. Today.* 30 (1996) 223–286. doi:10.1016/0920-5861(96)00094-6.
- [85] M. Marafi, A. Stanislaus, E. Furimsky, *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts. Regeneration, Rejuvenation, Reclamation, Environment and Safety*, Elsevier, 2010.
- [86] G.F. Versteeg, J.A.M. Kuipers, F. Beckum, Mass Transfer with Complex Reversible Chemical Parallel Reversible Chemical, *Chem. Eng. Sci.* 45 (1990) 183–197.
- [87] C.S. Satterfield, T.K. Sherwood, *The role of diffusion in catalysis*, Addison-Wesley Pub. Co., 1964. doi:10.1126/science.143.3613.1430.
- [88] J.R. Welty, G.L. Rorrer, D.G. Foster, *Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer*, Sixth edit, Wiley, 2013.
- [89] N. Wakao, J.M. Smith, Diffusion in Catalyst Pellets, *Chem. Eng. Sci.* 17 (1962) 825–834. doi:10.1016/0009-2509(62)87015-8.
- [90] C.G. Hill, T.W. Root, *Introduction to chemical engineering kinetics and reactor design*,

2014.

- [91] E.R. Gilliland, Diffusion coefficients in gaseous systems, *Ind. Eng. Chem.* 26 (1934) 681–685. doi:10.1021/ie50294a020.
- [92] T.C. Huang, F.J. Yang, C.J. Huang, C.H. Kuo, Measurements of diffusion coefficients by the method of gas chromatography, *J. Chromatogr. A.* 70 (1972) 13–24. doi:10.1016/S0021-9673(01)91051-9.
- [93] J.C. Slattery, R.B. Bird, Calculation of the diffusion coefficient of dilute gases and of the self-diffusion coefficient of dense gases., *AIChE J.* 4 (1958) 137–142. doi:10.1002/aic.690040205.
- [94] E.N. Fuller, P.D. Schettler, J.C. Giddings, A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients, *Ind. Eng. Chem.* 58 (1966) 19–28. doi:10.1021/ie50677a007.
- [95] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*, Revised Se, John Wiley & Sons, New York, 2006.
- [96] P.D. Neufeld, A.R. Janzen, R.A. Aziz, Empirical Equations to Calculate 16 of the Transport Collision Integrals $\Omega(l, s)^*$ for the Lennard-Jones (12-6) Potential, *J. Chem. Phys.* 57 (1972) 1100–1102. doi:10.1063/1.1678363.
- [97] S. Yagi, N. Wakao, Heat and mass transfer from wall to fluid in packed beds, *AIChE J.* 5 (1959) 79–85. doi:10.1002/aic.690050118.
- [98] C.N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, The MIT Press, 1969.
- [99] V.G. Pangarkar, *Design of Multiphase Reactors*, Wiley, 2014. doi:10.1002/9781118807774.
- [100] Z.I. Önsan, A.K. Avci, *Multiphase catalytic reactors: Theory, design, manufacturing, and applications*, John Wiley & Sons, 2016. doi:10.1002/9781119248491.
- [101] J.J. Carberry, *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, Dover Book, Dover Publications, 2001.
- [102] A.L. Guimarães, L.C. Dieguez, M. Schmal, The effect of precursors salts on surface state of Pd/Al₂O₃ and Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts, *An. Acad. Bras. Ciênc.* 76 (2004) 825–832.
- [103] H.G. Lintz, S.P. Müller, The partial oxidation of propane on mixed metal oxides—A short overview, *Appl. Catal. A Gen.* 357 (2009) 178–183. doi:10.1016/j.apcata.2009.01.018.
- [104] A. Vazzoler, *Oxidação parcial do propano para geração de hidrogênio em catalisadores Ni/CeO₂/Al₂O₃*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.
- [105] D.E. Mears, Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 10 (1971) 541–547. doi:10.1021/i260040a020.
- [106] R.W. Olson, R.W. Schuler, J.M. Smith, Sulfur oxide partial oxidation, *Chem. Eng. Prog.Eng. Prog.* 46 (1950) 614.
- [107] N. Wakao, S. Kaguei, T. Funazkri, Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds. Correlation of nusselt numbers. 1979;34(3): 325–336., *Chem. Eng. Sci.* 34 (1979) 325–336.
- [108] G.F. Froment, K.B. Bischoff, J. De Wilde, *Chemical Reactor Analysis and Design*, Third Edit, Wiley, 2010.
- [109] F.L. Dryer, F.M. Haas, J. Santner, T.I. Farouk, M. Chaos, Interpreting chemical kinetics from complex reaction-advection-diffusion systems: Modeling of flow reactors and related experiments, *Prog. Energy Combust. Sci.* 44 (2014) 19–39.

doi:10.1016/j.pecs.2014.04.002.

- [110] D.A. Dowden, N. Mackenzie, B.M. W. Trapnell, Hydrogen-Deuterium Exchange on the Oxides of Transition Metals, *Adv. Catal.* 9 (1957) 65–69. doi:10.1016/S0360-0564(08)60154-6.
- [111] G. Natta, I. Pasquon, P. Centola, *Principi della chimica industriale. Vol. 2 - Catalisi e cinetica applicate alle reazioni dell'industria chimica. Reattori industriali*, Clup, 1978.
- [112] A.L. Hines, R.N. Maddox, *Mass Transfer: Fundamentals and Applications*, Prentice Hall, 1984.
- [113] L.M. Pismen, Diffusion in porous media of a random structure, *Chem. Eng. Sci.* 29 (1974) 1227–1236. doi:10.1016/0009-2509(74)80122-3.
- [114] L. Lloyd, *Handbook of Industrial Catalysts*, Springer, 2011. doi:10.1007/978-0-387-49962-8_7.
- [115] N. Wakao, J.M. Smith, Diffusion in catalyst pellets, *Chem. Eng. Sci.* 17 (1962) 825–834.
- [116] E.W. Thiele, Relation between catalytic activity and size of particle. *Industrial and Engineering, Chemistry (Easton)*. 31 (1939) 916–920.
- [117] R. Aris, A Normalization for the Thiele Modulus, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 4 (1965) 84–96. doi:10.1021/i160014a024.
- [118] K.B. Bischoff, Effectiveness Factor for General Reaction Rate Forms, *AIChE J.* 11 (1965) 351–355. doi:10.1002/aic.690110229.
- [119] R. Aris, *Elementary Chemical Reactor Analysis*, Butterworth-Heinemann, 1989.
- [120] J.B. Rawlings, J.G. Ekerdt, *Chemical Reactor Analysis and Design Fundamentals*, Nob Hill Publishing, 2002.
- [121] V.W. Weekman Jr., R.L. Goring, Influence of volume change on gas-phase reactions in porous catalysts, *J. Catal.* 4 (1965) 260–270. doi:10.1016/0021-9517(65)90017-5.
- [122] K.B. Bischoff, An extension of the general criterion for importance of pore diffusion with chemical reactions, *Chem. Eng. Sci.* 22 (1967) 525–530. doi:10.1016/0009-2509(67)80035-6.
- [123] P.B. Weisz, Diffusion transport in chemical systems – key phenomena and criteria, *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Phys. Chemie.* 79 (1975) 798–806. doi:10.1002/bbpc.19750790920.
- [124] R. Aris, *Elementary Chemical Reactor Analysis*, Butterworth, 1989. Butterworth Publishers.
- [125] P.B. Weisz, J.S. Hicks, The behaviour of porous catalyst particles in view of internal mass and heat diffusion effects, *Chem. Eng. Sci.* 17 (1962) 265–275.
- [126] P.B. Weisz, J.S. Hicks, The Behaviour of Porous Catalyst Particles in View of Internal Mass and Heat Diffusion Effects, *Chem. Eng. Sci.* 17 (1962) 265–275. doi:10.1016/0009-2509(62)85005-2.
- [127] J.P. Euzen, P. Trambouze, *Chemical Reactors: From Design to Operation*, Editions Technip, 2004.
- [128] P.B. Weisz, C.D. Prater, Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis, *Adv. Catal.* 6 (1954) 143–196.
- [129] J. Ancheyta, *Chemical Reaction Kinetics: Concepts, Methods and Case Studies*, Wiley-Blackwell, 2017.
- [130] J. Corella, A. Monzón, Modeling of the Deactivation Kinetics of Solid Catalysts by Two or

More Simultaneous and Different Causes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 369–374.
doi:10.1021/ie00075a001.

- [131] R. Ciola, *Fundamentos da Cromatografia a Gas*, Segunda ed, Blucher, 1985.
- [132] R. Brackmann, *Estudo da preparação e estabilidade de perovskita LaCoO₃ suportada em monolito e oxidação parcial do metano*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.
- [133] C.H. Collins, G.L. Braga, S.P. Bonato, *Fundamentos de cromatografia*, Editora da Unicamp, 2006.
- [134] H.M. McNair, J.M. Miller, *Basic Gas Chromatography*, Kingdwarf, 1998.
- [135] R.L. Grob, E.F. Barry, *Modern Practice of Gas Chromatography*, Fourth Ed, Wiley-Interscience, 2004.
- [136] W.M.A. Niessen, *Current Practice of Gas Chromatography-Mass Spectrometry (Chromatographic Science Series)*, CRC Press, 2001.
- [137] M. Dressler, *Selective Gas Chromatographic Detectors*, Elsevier, 1986.
- [138] R.J. Zemp, *Operações Unitárias II - Notas de aula da disciplina*, (2018) 1–34.
- [139] J. Gmehling, B. Kolbe, M. Kleiber, J. Rarey, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, WILEY-VCH Verlag, 2012.
- [140] J.M. Smith, H.C. Van Ness, M. Abbott, M. Swihart, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 8th editio, McGraw-Hill Education, 2017.
- [141] S.F. Chien, *Empirical Correlations of Saturated Steam Properties*, *SPE Reserv. Eng.* (n.d.) 295–303.

CÁLCULO DE REATORES CATALÍTICOS GÁS-SÓLIDO

Volume 1 - Cinética heterogênea e fenômenos de transferência

Este livro é complementar ao estudo de cinética química. Está focado na cinética de sistemas com catalisadores sólidos e reagentes em fase gasosa. Por uma questão de estrutura didática, o trabalho foi dividido em dois volumes, no primeiro são abordados os temas de cinética heterogênea e transferência de calor e massa. No segundo será abordado o dimensionamento de reatores e elementos de sua engenharia. O público alvo desta obra são os alunos de química, química industrial e engenharia química que terão seu primeiro contato com a disciplina pela abordagem ibérica (duas disciplinas são ministradas, uma de cálculo de reatores homogêneos e outra de reatores heterogêneos)

ou esteja estudando a disciplina convencional de cálculo de reatores (cinética química e cálculo de reatores). De forma estruturada, é apresentado o passo a passo da construção dos modelos cinéticos na primeira parte do livro, e das deduções dos modelos fenomenológicos na segunda. Há uma tentativa de pincelar alguns conceitos de catálise e fenômenos de interface. Porém, não é seu escopo explorar estes temas, sendo apontadas boas referências ao longo do texto, que permitirão ao estudante obter acesso a obras sólidas. Fortemente recomendado a quem deseja um contato amistoso com sistemas catalíticos gás-sólido.

Esta Publicação é independente de editoras, e poder ser utilizada e distribuída sem problemas, desde que os direitos autorais sejam referidos e citados.

Atenciosamente, Alex Vazzoler.

Agência Brasileira do ISBN
ISBN 978-85-922833-1-5



9 788592 283315