

*Este exemplar corresponde a
relação final da tese defendida
por Georges Karkantzi Neto em 01/03/91.*

**Oxidação do Hidrogênio sobre
Catalisador de Paládio Suportado em
Alumina**

3/91

Março - 91
Campinas-SP-Brasil

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química


Oxidação do Hidrogênio sobre Catalisador de Paládio Suportado em Alumina

Autor: Georges Kaskantzis Neto

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração Desenvolvimento de Processos Químicos

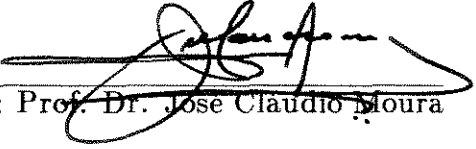
Aprovada por :



Profa. Dra. Maria Helena Andrade Santana



Prof. Dr. Renato Sprung



Orientador: Prof. Dr. José Claudio Moura

Campinas-SP-Brasil
Março - 1991

BO/1103375

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

*Dedico esta tese a minha querida esposa
Maria Edith, minha filha Júlia e aos meus
pais, Nicolas e Trigona, pelo grande apoio e
incentivo.*

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. José Cláudio Moura pela orientação e auxílios prestados , e sobretudo , pela sua amizade.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida.

À FINEP E FAP pelo apoio financeiro.

À UNICAMP, através da Faculdade de Engenharia Química, pela bolsa de incentivo acadêmico e pelo apoio científico e material para a realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Maria Helena Andrade Santana pela ajuda prestada durante o trabalho.

Ao meu amigo e companheiro de laboratório Edson Tomaz pelas valiosas discussões e opiniões durante o trabalho.

À Termoquip pelo equipamento fornecido.

Resumo

Este trabalho é um estudo da oxidação do hidrogênio sobre catalisadores de Paládio suportados em Alumina.

Foi utilizado um catalisador preparado no laboratório através da impregnanção do sal precursor $PdCl_2$ em Alumina extrudada e sinterizada. A decomposição do sal depositado no suporte foi feita através de tratamento térmico à $400^\circ C$ e ativação por redução com hidrogênio à $300^\circ C$. Foi também utilizado um catalisador industrial de Paládio suportado em Alumina.

Foram coletados dados cinéticos em uma instalação de bancada, contendo um reator de leito fixo, imerso em um banho termostático de óleo de silicone. A coleta dos dados cinéticos foi feita na faixa de temperatura de 80 a $150^\circ C$, razões molares hidrogênio/oxigênio de 199, 99 e 65.66 e vazões de 200 a 1200 N ml/min de mistura reagente.

A interpretação dos dados foi realizada pelo método diferencial de análise, determinando-se as taxas de reação através da técnica spline acoplada ao método da maximaverossimilhança e aplicou-se o método das taxas iniciais para discriminar mecanismos de reação. O método integral de análise foi empregado para se determinar as constantes cinéticas da equação da taxa de oxidação do hidrogênio.

Foi utilizado um mecanismo de reação e a sistemática de Temkin para estabelecer a equação da taxa de oxidação do hidrogênio sobre os catalisadores citados. O esquema de reação proposto leva em consideração a adsorção do oxigênio como etapa controladora da taxa de reação e a água adsorvida como fator resistivo na taxa de oxidação do hidrogênio.

A validade do mecanismo proposto foi testada com os dados experimentais coletados, e a estimativa dos parâmetros cinéticos da equação da taxa de reação foi realizada utilizando o sistema de programas SAS (Statistical Analysis Sistem).

Os resultados obtidos demonstram a validade da equação da taxa derivada do mecanismo proposto, na faixa de temperatura de 80 a $150^\circ C$ para os dados obtidos com ambos os catalisadores utilizados.

Abstract

The work presents the study of oxidation of hydrogen over Palladium supported on Alumina.

The catalyst was prepared by impregnation of the precursor salt $PdCl_2$ on Alumina particles sized by extrusion and sintering. The salt decomposing at the surface was done by thermal treatment at the temperature of $400^\circ C$ followed by reduction with hydrogen at $300^\circ C$. An industrial catalysts of Palladium supported on Alumina was used too.

The kinetic data was collected on a bench scale experimental set up involving a fixed bed tubular reactor immersed on an agitated oil bath. The kinetic data measurements covered a temperature range from 80 to $150^\circ C$, a molar ratio of hydrogen/oxygen of 199, 99, 65.66 with flow rate from 200 to 1200 N ml/min.

The kinetic data analysis was made by differential method and the rates of reaction established by spline technique coupled with the maximum likelihood principle and the method of initial rates was applied too. The integral method was employed to determine the kinetics constants of the reaction rate equation for oxidation of hydrogen.

A mechanism of reaction was proposed utilizing Temkin method and the reaction rate was deduced for the catalytic oxidation of hydrogen. The mechanism validity was tested using the whole set of experimental data and the statistical software SAS (Statistical Analysis Systems) in order to estimate the parameters of the reaction rate equation.

The results showed the applicability of the proposed rate equation on the temperature range from 80 to $150^\circ C$ for both catalysts utilized.

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	Introdução	3
2.2	Processos de Obtenção do Hidrogênio	4
2.2.1	Introdução	4
2.2.2	Hidrogênio Eletrolítico	4
2.3	O Hidrogênio na Microeletrônica	7
2.4	Processos de Purificação do Hidrogênio	9
2.4.1	Introdução	9
2.4.2	Processos de Purificação Primária	9
2.4.3	Processo de Purificação por Adsorção	9
2.4.4	Processo de Purificação Criogênica	10
2.4.5	Purificação de Hidrogênio por Membranas	10
2.4.6	Processos de Purificação de Hidrogênio por Difusão	10
2.4.7	Purificação Catalítica do Hidrogênio	12
2.5	Preparo de Catalisadores.	15
2.5.1	Introdução.	15
2.5.2	Preparo de Suportes para Catalisadores.	15
2.5.3	Preparo de Catalisadores por Impregnação do Suporte.	17
2.6	Análise Matemática de Reações Químicas	25
2.6.1	Introdução	25
2.6.2	Métodos Experimentais para a Determinação de Taxas de Reações Químicas	25
2.6.3	Equações para a Taxa de uma Reação Química	28
2.6.4	Sistemática de Temkin	29
2.6.5	Métodos de Ajuste de Curvas	31
2.7	Reação de Oxidação do Hidrogênio	33
2.7.1	Introdução	33

2.7.2	Termodinâmica da Reação	33
2.7.3	Reatividade dos Reagentes e Produto da Reação	34
2.7.4	Oxidação do Hidrogênio em Metais	37
2.7.5	Oxidação em Metais Suportados	40
2.7.6	Mecanismos de Reação e Equações da Taxa para a Oxidação do Hidrogênio	41
3	 Materiais e Métodos	48
3.1	Introdução	48
3.2	A Instalação Experimental	48
3.2.1	Sistema de Alimentação dos Reagentes e Medida de Vazões	52
3.2.2	Sistema de Reação	52
3.2.3	Sistema de Análise	54
3.2.4	Procedimento Experimental	55
3.2.5	Calibrações da Instalação Experimental	57
3.3	Preparo do Catalisador	57
3.3.1	Introdução	57
3.3.2	Preparo do Suporte	58
3.3.3	Preparo da Espécie Ativa	58
3.3.4	Análises do Catalisador	59
3.4	Material Empregado	59
3.4.1	Catalisador	59
3.4.2	Instalação Experimental	60
4	 Coleta dos Dados Cinéticos	62
4.1	Introdução	62
4.2	Ensaio em Branco	62
4.3	Tipo de Dados Coletados	63
4.4	Técnicas Experimentais	63
4.5	Dados Cinéticos Coletados	65
4.5.1	Catalisador do Laboratório	65
4.5.2	Catalisador Industrial	69
5	 Interpretação e Tratamento dos Dados Cinéticos	72
5.1	Introdução	72
5.2	Tratamento Diferencial dos Dados	72
5.2.1	Taxas do Catalisador do Laboratório	74
5.2.2	Taxas do Catalisador Industrial	78
5.2.3	Método das Taxas Iniciais	81
5.3	Tratamento Integral dos Dados	82

5.3.1	Equações Cinéticas Testadas	82
5.3.2	Proposta de Mecanismo	83
5.3.3	Dedução da Equação Cinética	84
5.3.4	Forma Integrada da Taxa	87
6	Resultados	89
6.1	Introdução	89
6.2	Apresentação dos Resultados	89
6.3	Resultados Relativos ao Método Diferencial de Análise	90
6.3.1	Resultados do Método das Taxas Iniciais	90
6.3.2	Resultados do Método Spline	91
6.4	Resultados Relativos ao Método Integral de Análise	99
6.4.1	Constantes Ajustadas	99
6.4.2	Funções de Temperatura das Constantes Ajustadas	101
6.4.3	Resultados Gráficos	102
7	Discussão dos Resultados	118
8	Conclusões e Sugestões	121
1	Listagens do Programa Gera.C	129
2	Listagens do Programa Marquardt - SAS	132
3	Curvas de Calibração dos Medidores de Vazão	142
4	Termodinâmica da Reação.	146

Lista de Tabelas

2.1	Células Eletrolíticas	6
2.2	Produção de gases ultra-puros para indústria eletrônica	8
2.3	Desempenho do purificador de Hidrogênio	11
2.4	Pureza do Hidrogênio	13
2.5	Atividade dos metais reportada por Boreskov ,SCA corresponde a atividade catalítica específica para o metal	38
2.6	Atividade dos metais, carbetos e óxidos de metais	40
4.1	Dados cinéticos do catalisador do laboratório à 90°C	65
4.2	Dados cinéticos do catalisador do laboratório à 110°C	66
4.3	Dados cinéticos do catalisador do laboratório à 130°C	67
4.4	Dados cinéticos do catalisador do laboratório à 150°C	68
4.5	Dados cinéticos do catalisador industrial à 80°C	69
4.6	Dados cinéticos do catalisador industrial à 90°C	70
4.7	Dados cinéticos do catalisador industrial à 110°C	71
5.1	Taxas de reação com o catalisador do laboratório à 90°C	74
5.2	Taxas de reação com o catalisador do laboratório à 110°C	75
5.3	Taxas de reação com o catalisador do laboratório à 130°C	76
5.4	Taxas de reação com o catalisador do laboratório à 150°C	77
5.5	Taxas de reação com o catalisador industrial à 80°C	78
5.6	Taxas de reação com o catalisador industrial à 90°C	79
5.7	Taxas de reação com o catalisador industrial à 110°C	80
6.1	Método das Taxas Iniciais para o Catalisador do Laboratório	90
6.2	Método das Taxas Iniciais para o Catalisador Industrial	91
6.3	Ajuste do Método Spline para o Catalisador do Laboratório a 90°C	92
6.4	Ajuste do Método Spline para o Catalisador do Laboratório a 110°C	93
6.5	Ajuste do Método Spline para o Catalisador do Laboratório a 130°C	94
6.6	Ajuste do Método Spline para o Catalisador do Laboratório a 150°C	95
6.7	Ajuste do Método Spline para o Catalisador Industrial a 80°C	96

6.8	Ajuste do Método Spline para o Catalisador Industrial a $90^{\circ}C$. . .	97
6.9	Ajuste do Método Spline para o Catalisador Industrial a $110^{\circ}C$. . .	98
6.10	Constantes Ajustadas para o Catalisador do Laboratório pelo Método Integral	99
6.11	Constantes Cinética e de Adsorção Ajustadas para o Catalisador do Laboratório	100
6.12	Constantes Ajustadas para o Catalisador Industrial pelo Método Integral	100
6.13	Constantes Cinética e de Adsorção Ajustadas para o Catalisador Industrial	100
7.1	Energias de Ativação e Calores de Adsorção Ajustados	120
4.1	Calor de reação da oxidação do hidrogênio.	147
4.2	Energia Livre de Gibbs.	149
4.3	Constante de Equilíbrio Termodinâmico.	149

Lista de Figuras

2.1	Sistema catalítico Deoxo para purificação de hidrogênio	14
2.2	Sistema de remoção de água por adsorção	14
2.3	Tipos de distribuição do componente ativo em catalisadores suportados.	18
2.4	Mudança da área metálica do Pd/Al_2O_3 no tratamento térmico em atmosfera oxidante (ar).	23
2.5	Mudança da área metálica do Pd/Al_2O_3 no tratamento térmico em atmosfera de redutora (H_2).	23
2.6	Variação da atividade do catalisador tratado em atmosfera oxidante (ar).	24
2.7	Variação da atividade do catalisador tratado em atmosfera redutora (H_2).	24
2.8	Balanco Material para o Reator Tubular	26
3.1	Diagrama de Blocos da Instalação	49
3.2	Fluxograma da Instalação	50
3.3	Reator Tubular	53
3.4	Cromatograma	56
5.1	Taxas iniciais versus concentração inicial de O_2 para $T = 130^\circ C$	81
6.1	Constante cinética de adsorção do oxigênio.	103
6.2	Constante de equilíbrio da adsorção do hidrogênio.	104
6.3	Constante de equilíbrio da adsorção da água.	105
6.4	Pontos Experimentais versus Modelo Ajustado para $90^\circ C$	106
6.5	Pontos Experimentais versus Modelo Ajustado para $110^\circ C$	107
6.6	Pontos Experimentais versus Modelo Ajustado para $130^\circ C$	108
6.7	Pontos Experimentais versus Modelo Ajustado para $150^\circ C$	109
6.8	Constante cinética de adsorção do oxigênio.	110
6.9	Constante de equilíbrio da adsorção do hidrogênio.	111
6.10	Constante de equilíbrio da adsorção da água.	112

6.11	Pontos Experimentais versus Modelo Ajustado para $80^{\circ}C$	113
6.12	Pontos Experimentais versus Modelo Ajustado para $90^{\circ}C$	114
6.13	Pontos Experimentais versus Modelo Ajustado para $110^{\circ}C$	115
6.14	Resíduos Referentes ao Ajuste Integral com o Catalisador do Laboratório	116
6.15	Resíduos Referentes ao Ajuste Integral com o Catalisador Industrial	117
3.1	Curva de Calibração do CMV1 - Hidrogênio	143
3.2	Curva de Calibração do CMV2 - Oxigênio	144
3.3	Curva de Calibração do Cromatógrafo	145

Nomenclatura

- A - Coeficiente angular da reta ajustada pelo método das taxas iniciais.
- B - Coeficiente linear da reta ajustada pelo método das taxas iniciais.
- a - Ordem cinética em relação ao componente A.
- b - Ordem cinética em relação ao componente B.
- C_1, C_2, C_3 - Constantes cinéticas agrupadas.
- C_{A_0} - Concentração do reagente limite na entrada referido à conversão zero (mol/l).
- C_{A_f} - Concentração do reagente limite na saída (mol/l).
- E - Energia de Ativação na equação de Arrhenius (cal/mol).
- F_{A_0} - Fluxo molar do reagente limite na entrada referido à conversão zero (mol/h).
- F_A - Fluxo molar do reagente limite na saída (mol/h).
- F_{O_2} - Fluxo volumétrico do oxigênio na entrada referido à conversão zero ($Nl O_2 / min.$).
- F - Fluxo volumétrico da mistura reagente na entrada referido à conversão zero ($Nl mistura reagente / min.$).
- H - Número de rotas básicas linearmente independentes na sistemática de Temkin.
- J - Número de intermediários participantes na sistemática de Temkin.
- k_d - Costante de dissociação eletrolítica da água.

- k - constante cinética da taxa de reação na equação de Arrhenius (mol reag / h g cat).
- k_o - Fator de frequência na equação de Arrhenius (mol reag / h g cat).
- k_1 - Constante cinética da adsorção do oxigênio na equação da taxa de oxidação do hidrogênio em catalisador de Paládio ($Nl O_2 \text{ reag.} / g. \text{cat. min. atm}$).
- K_3 - Constante de equilíbrio da adsorção do hidrogênio no mecanismo proposto (atm^{-1}).
- K_6 - Constante de equilíbrio da adsorção da água no mecanismo proposto (atm^{-1}).
- K_{O_2} - Constante de equilíbrio de adsorção do oxigênio.
- K_{H_2} - Constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio.
- K_o - Fator de frequência na equação de van't Hoff.
- K_i - Constante de equilíbrio de adsorção do componente i.
- m - Expoente para designação do tipo de adsorção na equação da taxa do tipo Hougen e Watson.
- N - Rota de reação.
- n_T - número totais de moles.
- n_{T_0} - número totais de moles iniciais.
- n - Número de sítios ativos envolvidos na equação da taxa do tipo Hougen e Watson.
- P - Pressão do sistema (atm).
- P_A - Pressão parcial do componente A (atm).
- P_B - Pressão parcial do componente B (atm).
- P_i - Pressão parcial do componente i (atm).
- P_{O_2} - Pressão parcial do oxigênio (atm).
- P_{H_2} - Pressão parcial do hidrogênio (atm).

- P_{H_2O} - Pressão parcial da água (atm).
- P_T - Pressão total do sistema (atm).
- Q - Calor de adsorção na equação de van't Hoff.
- R - Razão molar de hidrogênio / oxigênio na alimentação.
- $-r_A$ - Taxa de consumo do componente A por reação química (mol de reag. A / h g cat.).
- r_i - Taxa de reação do componente i (mol de reag. i / h g cat.).
- r_{oxi} - Taxa global de oxidação catalítica do hidrogênio (mol O_2 reag. / h g cat.).
- r_{O_2} - Taxa global de oxidação do hidrogênio em catalisador de Paládio suportado em Alumina (NI O_2 reag. / g. cat. min.).
- r_1 - Taxa cinética de adsorção do oxigênio molecular no mecanismo proposto (NI O_2 reag. / g. cat. min.).
- W - Massa de catalisador (gramas).
- W/F - Tempo espacial modificado (g. cat. min. / NI mist. reag.).
- W/F^* - Tempo espacial modificado ajustado pelo método spline (g. cat. min. / NI mist. reag.).
- S - Número de etapas participantes na sistemática de Temkin.
- S_1, S_2 - Funções de minimização do método dos mínimos quadrados.
- T - Temperatura (Kelvin).
- U - Número de equações de balanço na sistemática de Temkin.
- V_o - Vazão volumétrica do reagente limite na entrada referido à conversão zero (NI/h).
- V_f - Vazão volumétrica do reagente limite na saída (NI/h).
- X_A - Conversão do componente A.
- X_{O_2} - Conversão média do oxigênio experimental.
- $X_{O_2}^*$ - Conversão do oxigênio ajustada pelo método spline.

- $[Z]$ - Fração de sítios ativos livres na sistemática de Temkin.
- $[ZA_j]$ - Fração de sítios ocupados pelos componentes j .
- Z - Sítio ativo livre.
- ZH - Sítio ativo ocupado por hidrogênio dissociado adsorvido.
- ZH_2 - Sítio ativo ocupado por hidrogênio molecular adsorvido.
- ZO - Sítio ativo ocupado por oxigênio dissociado adsorvido.
- ZO_2 - Sítio ocupado por oxigênio molecular adsorvido.
- ZOH - Sítio ativo ocupado por hidroxila adsorvida.
- ZH_2O - Sítio ativo ocupado por água adsorvida.
- $ZH_2O_2 - ZHO_2$ - Sítios ocupados por intermediários de reação adsorvido.

Letras Gregas

- λ - Constante cinética agrupada.
- δ - Ordem de reação com relação ao componente i .
- ξ - Grau de avanço da reação química.
- ν - Coeficiente estequiométrico.

Siglas

- SPE - Eletrólito Polimérico Sólido.
- RIE - Gravura por Reação Iônica.
- PSA - Adsorção por Alternância de Pressão.
- SAS - Sistema de Análise Estatística por Computador.
- DUD - Algoritmo Computacional de Ajuste de Parâmetros sem o uso de Derivadas.
- COR - Coeficiente de correlação linear.
- NLIN - Procedimento de Ajuste Não-Linear do Programa SAS.
- LPCVD - Deposição Química em Fase Vapor a Baixa Temperatura.

Capítulo 1

Introdução

Durante as duas últimas décadas a indústria eletrônica tem se expandido em maior proporção do que os outros setores industriais, talvez a redução dos custos na manufatura de componentes eletrônicos e o grande interesse no uso de equipamentos eletrônicos tenham contribuído para este fato.

Apesar da contínua redução nos custos de fabricação dos chips eletrônicos, a qualidade exigida pelos mesmos tem aumentado. Para a obtenção de chips eletrônicos de boa qualidade é necessário o emprego de matérias primas com elevados graus de pureza.

Uma das matérias-primas fundamentais nos processos de produção de semicondutores é o gás hidrogênio ultra-puro, ele é utilizado como gás transportador de gases utilizados nos processos de deposição química na fabricação dos chips. Os contaminantes presentes neste tipo de gás é oxigênio, água e nitrogênio.

Em decorrência dos fatos apresentados, nos propomos a estudar e desenvolver o processo de purificação de hidrogênio através do uso de catalisador de Pd/Al_2O_3 produzido através de técnica desenvolvida em nosso laboratório. O processo se constitui basicamente da etapa de reação de oxidação catalítica do hidrogênio e da etapa de remoção da água formada, por adsorção em peneira molecular. Este trabalho concentra-se na primeira etapa.

O estudo compreende diversas etapas; a montagem de uma instalação em escala de laboratório para o estudo cinético desta reação, e de outras reações gás-sólido que venham a ser estudadas no futuro, a coleta dos dados cinéticos com o catalisador preparado no laboratório e com o catalisador industrial, a proposta da equação da taxa de reação para cada oxidação catalítica do hidrogênio e a determinação dos parâmetros a partir dos dados experimentais coletados.

Por limitação do sistema de análise da instalação trabalhamos na faixa de 0.5%–1.5%(v/v) de oxigênio na mistura reagente.

Portanto entre os principais objetivos deste trabalho visamos, adquirir o conhecimento da cinética de oxidação catalítica do hidrogênio por meio de um método científico, avançar no desenvolvimento do preparo do catalisador empregado e estabelecer a equação da taxa de reação para ser empregada em futuras simulações computacionais do reator catalítico.

Resumidamente, o capítulo dois apresenta a revisão bibliográfica com os assuntos mais pertinentes ao trabalho e o capítulo três descreve a montagem da instalação experimental e a sistemática de preparo do catalisador empregado. No capítulo quatro apresentamos os dados experimentais coletados e no capítulo cinco apresentamos o tratamento matemático empregado sobre os dados cinéticos.

Finalmente, no capítulo seis apresentamos os resultados obtidos e no capítulo sete os discutimos, no capítulo oito concluímos e sugerimos modificações e estudos futuros complementares para se cumprir o objetivo traçado de se desenvolver o processo de purificação de gás hidrogênio com elevada pureza.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

Neste capítulo abordamos os assuntos mais pertinentes ao desenvolvimento da tese. Os assuntos apresentados são referentes ao estudo e pesquisa da reação catalítica de oxidação do hidrogênio.

Inicialmente descrevemos o processo eletrolítico de obtenção do hidrogênio e os processos de purificação do hidrogênio para aplicações em química fina. A seguir apresentamos informações sobre o preparo de catalisadores suportados e o tratamento matemático utilizado para a determinação da equação da taxa de uma reação química catalisada por um sólido.

Finalmente revisamos os estudos relativos a reação de oxidação do hidrogênio catalisada por metais, os mecanismos e equações propostas na literatura para a reação em questão e alguns aspectos sobre o comportamento dos reagentes e produtos da reação em relação aos catalisadores.

2.2 Processos de Obtenção do Hidrogênio

2.2.1 Introdução

O hidrogênio é uma matéria-prima importante nas indústrias químicas e de petróleo. Mais de um terço da produção total de hidrogênio é para fabricar amônia. Outras aplicações importantes são a hidrogenação de óleos comestíveis e materiais graxos, o emprego nas indústrias aeroespaciais e eletrônicas, nos mísseis, nos fornos para tratamento de metais e na operação de partida de craqueadores catalíticos.

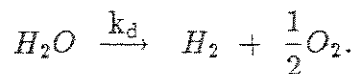
O hidrogênio é obtido quase que exclusivamente de materiais carbonáceos, primordialmente de hidrocarbonetos e/ou de água. Estes materiais são decompostos pela aplicação de energia, que pode ser elétrica, química ou térmica. Os principais processos para a fabricação de hidrogênio são a eletrólise da água, a reforma de hidrocarbonetos pelo vapor e a partir do carvão mineral.

O hidrogênio também é produzido pela oxidação parcial dos hidrocarbonetos e por métodos menos importantes, como o processo do vapor sobre o ferro, a partir do metanol, amônia e de gases provenientes de coquerias. Vários processos para a obtenção do hidrogênio utilizam catalisadores, como o níquel, na reforma dos hidrocarbonetos a vapor e nos processos de conversão a metano, e também o níquel, no craqueamento ou dissociação do amoníaco.[3,4]

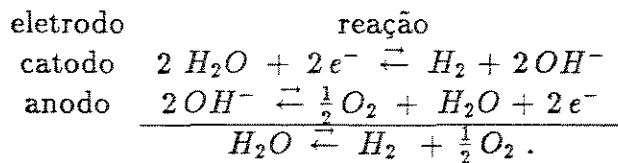
2.2.2 Hidrogênio Eletrolítico

Eletrólise da Água

O processo eletrolítico produz hidrogênio de elevada pureza e consiste na passagem de corrente elétrica contínua através de solução aquosa de eletrólito, decompondo a água de acordo com a seguinte equação:



Na operação convencional, a diferença de potencial é aplicada através de eletrodos mergulhados em uma célula e a dissociação eletrolítica da água permite a obtenção de hidrogênio no catodo e oxigênio no anodo. As reações nos eletrodos podem ser escritas como,



A tensão teórica de decomposição do eletrólito é 1.23 volts, na temperatura ambiente, entretanto, são necessárias tensões maiores, de até 2.1 volts, em virtude da sobretensão do hidrogênio e do oxigênio nos eletrodos e da resistência interna da célula.

Com o aumento da temperatura de operação as tensões requeridas ficam menores e o processo de eletrólise da água torna-se mais rápido. O aumento da pressão por um fator de dez aumenta a voltagem requerida de até 43 mvolts. A vantagem de se trabalhar em sistemas pressurizados e de maior eficiência é neutralizada pela dificuldade de equilíbrio de pressão devido a problemas de vedação.

As Células Eletrolíticas

Uma célula eletrolítica é constituída de uma cuba, eletrodos, solução eletrolítica e membrana de separação. Os eletrodos devem ser bons condutores de eletricidade e ter grande área de contato, geralmente utiliza-se um catodo de ferro e um anodo de ferro recoberto por níquel para reduzir a sobretensão de oxigênio.

As soluções eletrolíticas devem possuir alta condutividade elétrica, ser quimicamente estáveis e não voláteis. Geralmente emprega-se soluções de bases fortes. A membrana de separação dos gases deve ser permeável à solução eletrolítica, resistente a corrosão e mecanicamente estável. O diafragma de amianto é muito empregado como membrana de separação.

As cubas tradicionais de eletrólise são de dois tipos. O tipo bipolar, ou filtro prensa, em que cada compartimento constitui uma célula, e o tipo unipolar ou tanque, usualmente com dois compartimentos anódicos e um compartimento catódico entre eles.

Nos últimos anos novos tipos de células tem sido desenvolvidos. A célula eletrolítica denominada SPE ("Solid Polymer Electrolytes") utiliza eletrólito polimérico sólido e não necessita de circulação do líquido. Usualmente são células do tipo filtro prensa e o resfriamento é obtido através da circulação de água ou de hidrogênio em torno da cuba [1].

Um outro tipo de célula proposta utiliza eletrodos cilíndricos anulares conectados a um eletrólito sólido cilíndrico, constituído de ZrO_2 contendo pequenas quantidades de Y_2O_3 . As novas células propostas operam a temperaturas de $800^\circ C$ e apresentam altas eficiências.

A Tabela (2.1) apresenta um resumo das condições operacionais dos eletrolisadores mais empregados na eletrólise da água para a geração de hidrogênio de elevada pureza.[1]

Os Sistemas de Eletrólise da Água

Com o rápido desenvolvimento da engenharia dos semicondutores e com o significativo aumento da eficiência das células eletrolíticas uma nova era na decomposição eletrolítica da água, para a produção de gases ultrapuros, vem se estabelecendo.

Atualmente as modernas instalações eletrolíticas vem acompanhadas de sistemas auxiliares de tratamento dos reagentes e produtos utilizados nos processos. A água empregada como matéria-prima passa por sistemas de purificação tais como, desmineralizadores e deionizadores. Os gases obtidos são purificados por catalisadores e peneiras moleculares. Existem ainda sistemas de compressão e armazenamento dos gases, linhas de transporte, e bons sistemas de segurança.

A empresa americana Teledyne Energy Systems [47] desenvolveu uma unidade geradora de hidrogênio para laboratório que contém um sistema automático de alimentação de água, uma unidade desmineralizadora e peneira molecular.

Pureza dos Gases Obtidos

A pureza dos gases obtidos na decomposição eletrolítica da água é diretamente dependente do funcionamento adequado da célula eletrolítica. A pureza do gás decresce com o aumento do tempo de operação da célula pelas seguintes razões:

- acúmulo de pastas condutivas no fundo das células e no tecido dos diafragmas.
- destruição e corrosão dos diafragmas e eletrodos.

A pureza mínima para o hidrogênio é de 99.5%(v/v) e 97%(v/v) para o oxigênio, se não for possível obter estes valores permanentemente o eletrolisador deve ser verificado. Os eletrolisadores em operação normal geram hidrogênio com 99.8%(v/v) - 99.7%(v/v).

As únicas impurezas contidas no hidrogênio gerado são, oxigênio, vapor de água e pequenas quantidades de nitrogênio dissolvido na água de alimentação da célula. Outras impurezas podem surgir durante o processo de transporte, manuseio e armazenamento dos gases.

2.3 O Hidrogênio na Microeletrônica

Nos últimos vinte e cinco anos a indústria da microeletrônica tem crescido rapidamente e a demanda de circuitos integrados com alta qualidade tem exigido cada vez mais pureza das matérias-primas que são empregadas na sua manufatura.

O hidrogênio exigido pelos fabricantes de semicondutores tem pureza de no mínimo 99.9%(v/v)[2]. No entanto, durante a produção dos chips as quantidades de impureza permitidas são da ordem de até 1 ppm (v/v) (partes por milhão) [9].

O hidrogênio ultra-puro é usado na manufatura de chips de silício onde ele participa como gás transportador de pequenas quantidades de substâncias químicas vaporizadas necessárias para a dopagem do semicondutor, nos processos de deposição química e no processo de gravura ou estampagem do chip.

As técnicas de decomposição química conduzidas em fase vapor a baixa temperatura (LPCVD), são utilizadas para a formação de finas camadas de substâncias químicas sobre um substrato de silício ou germânio, conhecido como " wafer ". O processo LPCVD é conduzido em um reator tubular operando em baixas pressões de 0.3 - 3 torr. O wafer é colocado no centro do reator e é aquecido por indução ou radiação, as substâncias químicas vaporizadas são admitidas no reator, em excesso de hidrogênio, e o calor transferido do substrato para o gás promove as reações em fase vapor ou as decomposições, resultando camadas sólidas que cobrem o wafer. A pureza do hidrogênio neste processo é vital, pois pequenas quantidades de oxigênio conduz a reações indesejáveis e depósitos de substâncias que alteram as propriedades dos chips [6].

No processo de gravura por reação iônica conhecido por RIE (Reactive Ion Etching), são admitidas no reator misturas contendo hidrogênio e tetrafluoreto de carbono que reage com o silício para desgastar as partes desejadas do chip, num processo semelhante a litografia.

A Tabela 2.2 mostra o consumo de gases para a indústria de semicondutores em 1980 [2].

Fabricante	P, kPa	T, °C	A/cm ²	KOH, %	E, V
Electrolyzer	101	70	0.16	28	2.04
Teledyne	690	82	0.43	25	1.84
Lurgi	3040	95	0.19	25	1.84
Bamag	101	80	0.25	26	1.92
Norsk Hydro	101	80	0.15	25	1.87
Life Systems	101	93	0.65	35	1.84
General Elec.	20260	82	1.08	–	1.85

Tabela 2.1: Células Eletrolíticas

Gás	America do Norte	Europa Ocidental
	$10^6 Nm^3$	
Nitrogênio	1076.0	138.8
Hidrogênio	31.2	6.4
Argônio	7.1	2.0
Oxigênio	21.5	2.6

Tabela 2.2: Produção de gases ultra-puros para indústria eletrônica

2.4 Processos de Purificação do Hidrogênio

2.4.1 Introdução

As principais impurezas do hidrogênio fabricado são o CO_2 , CO , H_2O , H_2S , O_2 , AsH_3 , N_2 , $Fe(CO)_5$ e hidrocarbonetos leves. Os métodos para separar essas impurezas variam segundo o procedimento de fabricação e segundo o uso a que se destina o gás hidrogênio.

A seguir descrevemos os processos de purificação do hidrogênio, eletrolítico para se obter hidrogênio puro comercial e os processos para se obter hidrogênio com elevado grau de pureza para aplicações em micro eletrônica e química fina.

Os fabricantes de hidrogênio adotam várias classificações com respeito a pureza do gás. De maneira geral, neste trabalho adotamos como referência a quantidade de 1 ppm (v/v) (partes por milhão) de impurezas para o hidrogênio ultra-puro.

2.4.2 Processos de Purificação Primária

O hidrogênio comercial produzido pela eletrólise da água contém 99,7 % - 99,8 % de H_2 e as impurezas contidas são O_2 e H_2O . A eliminação do oxigênio pode ser feita com o uso de um tubo aquecido a $400^\circ C$, contendo cobre reduzido de modo que o oxigênio reage com o hidrogênio para formar água [7].

Para se eliminar a água existem vários métodos, entre eles podemos citar a compressão do gás seguida de resfriamento, o uso de agentes desidratantes líquidos como o dietilenoglicol ou sais de lítio, agentes desidratantes sólidos como $CaCl_2$ e P_2O_5 ou a sílica gel que pode ser regenerada com calor [11].

2.4.3 Processo de Purificação por Adsorção

A adsorção em leito fixo pode remover impurezas como CO_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_6 , CO e N_2 , entre outras. Um tipo de processo é o da adsorção com alternância térmica, em que a impureza é adsorvida numa temperatura baixa e desorvida termicamente pela elevação de temperatura e pela passagem de um gás de purga não adsorvível através do leito, para auxiliar a desorção e carrear o gás desorvido do leito. Na operação contínua, são necessários dois leitos; enquanto um deles está em operação, o segundo está sendo regenerado.

Um segundo tipo de processo é o da adsorção com alternância de pressão (PSA), no qual a impureza é adsorvida sob pressão e desorvida na mesma temperatura, mas a uma pressão mais baixa. Para uma operação contínua, são precisos, pelo menos, dois leitos. Sua principal vantagem está em operar num ciclo mais curto que o processo com alternância térmica, o que reduz as dimensões dos vasos e as

necessidades de adsorventes. É capaz de purificar uma corrente típica de hidrogênio impuro a um hidrogênio muito puro, contendo de 5 - 10 ppm (partes por milhão) totais de impurezas [8,1,3].

2.4.4 Processo de Purificação Criogênica

Uma corrente de hidrogênio a ser tratada pode ser parcialmente depurada pelo simples resfriamento até uma temperatura criogênica apropriada, na qual a impureza seja condensada e possa ser removida como uma corrente líquida.

Linde remove os contaminantes numa corrente de hidrogênio a 20 atm e ($-180^{\circ}C$) mediante lavagens sucessivas com metano líquido para remover N_2 e CO e propano líquido para remover o metano, conseguindo-se hidrogênio a 99.95%. A purificação final é feita com carvão ativo, sílica gel ou peneiras moleculares. Também se remove as impurezas, em temperaturas baixas, com nitrogênio líquido ou na destilação fracionada [3].

2.4.5 Purificação de Hidrogênio por Membranas

Em 1970 a Du Pont desenvolveu um separador-purificador de gases comercializado com o nome de Permasep para a recuperação de hidrogênio a partir de correntes de gases de refinarias e purificação de CO [5].

Este equipamento utiliza fibras de poliéster ocas medindo aproximadamente $36\mu m$ de diâmetro externo e $18\mu m$ de diâmetro interno, acomodadas em um vaso pressurizado. Este sistema contém cerca de 30 - 50 milhões de fibras com 20000 m^2 área de contato.

O equipamento opera a $37.5^{\circ}C$ e 500 psig de pressão obtendo-se fluxos de até $1.7 N m^3/h$ de gás permeado, desenvolvimentos recentes sugerem que fibras a base de policarbonatos podem ser úteis para os processos de purificação do hidrogênio.

2.4.6 Processos de Purificação de Hidrogênio por Difusão

Hidrogênio com elevada pureza para aplicações especiais, como em síntese de fármacos e crescimento de cristais semi-condutores utilizados em microeletrônica, é produzido por processos de purificação baseados na difusão do hidrogênio em metais como o níquel e o paládio.

Aquecimento em Esponja de Paládio

Paládio esponjoso preparado de uma solução de $PdCl_2$ é cuidadosamente lavado com água quente e calcinado. O produto da calcinação é transferido para um tubo pré-aquecido e deixado resfriar lentamente. Quando a esponja alcança a temperatura ambiente, uma corrente de hidrogênio pré-purificada e seca é admitida no tubo e grande parte do H_2 é absorvido pelo paládio. Quando a esponja é novamente aquecida em torno de $200^\circ C$ hidrogênio ultra-puro é liberado. Em regime permanente com auxílio de uma bomba consegue-se 100 ml de hidrogênio por grama de paládio [11].

Difusão em Níquel

O hidrogênio comercial pode ser purificado através da difusão em níquel. O equipamento utilizado é constituído de um reator de quartzo de 1 m de comprimento por 35 mm de diâmetro, contendo em seu interior tubos de 2 mm de diâmetro, 5 m de comprimento com espessura de parede de 0.1 mm construídos em níquel puro e arrumados em forma de serpentina. Cinco destes tubos são necessários [11].

A Tabela (2.3) abaixo mostra a produção desse purificador de acordo com as condições operacionais.

$T^\circ C$	15 (P, mm Hg)	20 (P, mm Hg)	25 (P, mm Hg)	50 (P, mm Hg)
	ml/min			
750	20.0	27.0	34.0	41.0
815	27.0	36.0	43.0	52.0
860	34.0	45.0	55.0	68.0
900	41.0	54.0	68.0	84.0

Tabela 2.3: Desempenho do purificador de Hidrogênio

A quantidade de gás na saída é proporcional a pressão do reator, mas não varia linearmente com a temperatura. O tempo de operação útil deste equipamento está em torno de 250 horas, no entanto para cada operação os vazamentos devem ser verificados. O maior desgaste do equipamento ocorre devido a oxidação irreversível do níquel.

Difusão através de tubos de Paládio

Baseando-se nos experimentos de Thomas Graham (1866), J. B. Hunter [12] desenvolveu em 1960 uma liga metálica contendo 23 % *Ag* e 77 % *Pd* a qual minimizava os efeitos de fragilização do metal na presença de hidrogênio.

Com esta descoberta a firma americana Johnson Matthey [15] empenhou-se no desenvolvimento de uma unidade de purificação de hidrogênio através da difusão em ligas de *Ag/Pd*. Experimentos demonstraram que a temperatura e o gradiente de pressão a que era submetida a membrana de *Ag/Pd* eram as variáveis que controlavam a taxa de difusão do hidrogênio por meio da liga metálica [13].

Atualmente existem no mercado unidades portáteis de purificação de hidrogênio baseadas neste princípio, o equipamento opera em torno de 800°C e com pressões variando de 10 - 20 atm. As vazões de hidrogênio purificado variam de 28 l/h a 28000 l/h conforme o tamanho da unidade. Estas unidades são constituídas por câmaras, contendo em seu interior feixes de tubos construídos de ligas de *Ag/Pd*, por onde o gás circula e se difunde através das paredes dos tubos metálicos [14].

Não existem evidências de que qualquer outro gás possa se difundir através destas ligas, com isso consegue-se hidrogênio ultra-puro com impurezas na faixa de 1 ppm (v/v) (partes por milhão) proveniente de microvazamentos e das paredes do próprio equipamento. Atualmente o hidrogênio purificado por meio destas membranas é o hidrogênio com o maior grau de pureza que se pode conseguir.

2.4.7 Purificação Catalítica do Hidrogênio

O hidrogênio obtido via eletrolítica contém 99.7 % (v/v) - 99.8 % (v/v) de hidrogênio e as impurezas presentes são o oxigênio, vapor de água e pequenas quantidades de nitrogênio dissolvido na água de alimentação.

Remoção do Oxigênio

Os processos catalíticos utilizados para se eliminar oxigênio empregam catalisadores de metais nobres. O hidrogênio eletrolítico contém em geral 0.1 % (v/v) de oxigênio e com o uso de catalisadores a quantidade de oxigênio pode ser reduzida a 0.0001 % (v/v). Os reatores catalíticos operam a temperaturas baixas de $80 - 150^{\circ}\text{C}$, e existem sistemas projetados para operarem em baixa ou alta pressão.

Um processo bastante empregado para eliminar-se o oxigênio presente no gás impuro é o sistema conhecido como Deoxo Catalyst ilustrado na Figura (2.1).

Neste processo o catalisador é acomodado em um vaso resistente a pressão entre dois suportes perfurados formando um leito fixo. O gás impuro passa através do leito catalítico que promove a reação de oxidação do hidrogênio formando água.

A reação é exotérmica e o gás é aquecido. Este calor gerado é removido por meio de trocadores de calor e o gás é subresfriado para provocar a condensação da água formada. A água formada pode ser removida no separador, podendo-se usar outras formas de remoção dependendo do grau de pureza que se deseja.

Remoção da Água

Hidrogênio eletrolítico é geralmente úmido, a quantidade de água presente é governada pelas condições de temperatura e pressão em que o gás se encontra. Para secagem do gás com pontos de orvalho de -25°C medido a pressão atmosférica é recomendado o uso de unidades de secagem criogênicas que possuem as vantagens de serem compactas, pouca manutenção e supervisão e operam continuamente sem a necessidade de regeneração.

Se o ponto de orvalho do gás estiver abaixo dos -25°C é necessário utilizar uma unidade de secagem por adsorção. Com o uso destas unidades consegue-se gases com ponto de orvalho de até -70°C medido a pressão atmosférica o que representa 0.003 gramas de água em um metro de gás nas condições normais de temperatura e pressão. A Figura (2.2) mostra um esquema de uma unidade de remoção de água por adsorção.

A Tabela (2.4) apresenta os principais processos de purificação de hidrogênio e o grau máximo de pureza do hidrogênio que se obtém na corrente purificada.

Processo	H_2 - Purificado (% v)
Primário	99.9000
Criogênico	99.9500
Adsorção	99.9900
Dif. Níquel	99.9990
Catalítico	99.9990
Dif. Paládio	99.9999

Tabela 2.4: Pureza do Hidrogênio

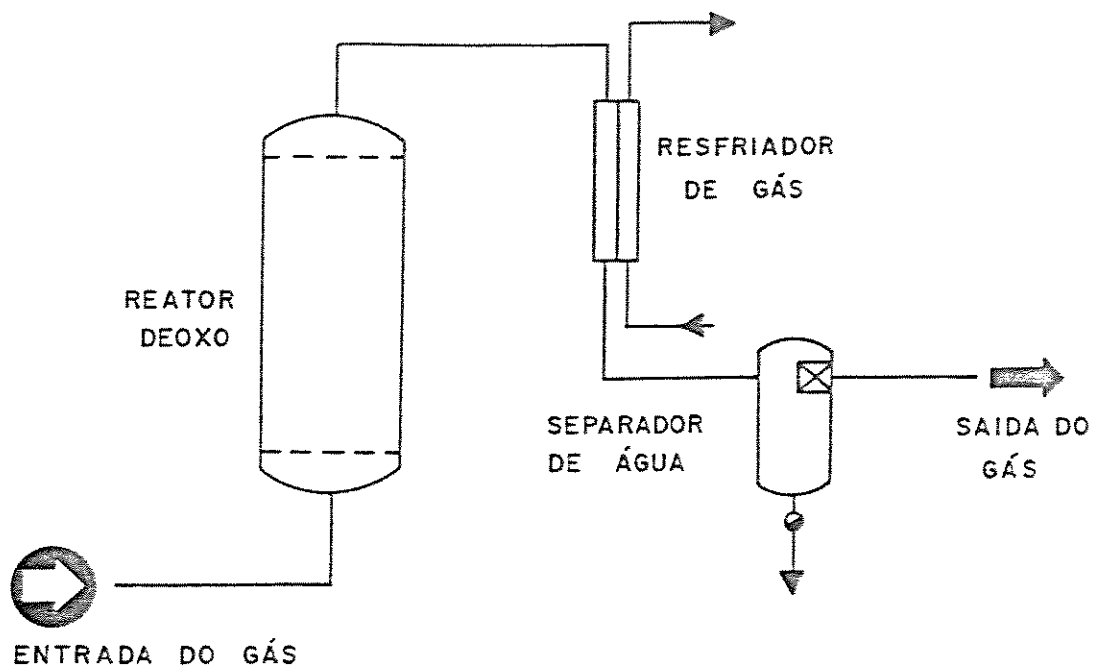


Figura 2.1: Sistema catalítico Deoxo para purificação de hidrogênio

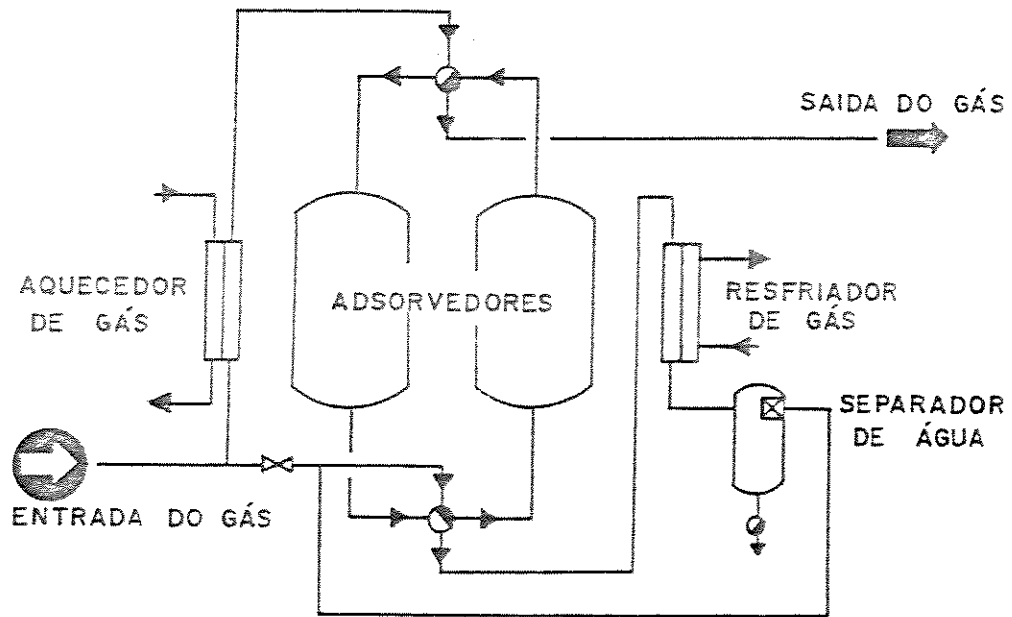


Figura 2.2: Sistema de remoção de água por adsorção

2.5 Preparo de Catalisadores.

2.5.1 Introdução.

A preparação de catalisadores durante o século passado foi considerada uma arte puramente artesanal feita por alquimistas com poderes mágicos, utilizando fórmulas misteriosas e secretas para obter substâncias capazes de catalisarem determinadas reações químicas.

A partir da década de sessenta, as bases teóricas da preparação dos catalisadores têm sido estudadas e desenvolvidas, podendo-se afirmar que a preparação de catalisadores é hoje uma ciência. As principais propriedades dos catalisadores atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica estão intimamente ligadas à sua composição e tecnologia de preparação [17].

O preparo de um catalisador compreende um grande número de operações unitárias, cuja ordenação e condições operatórias diferem conforme se trata de um catalisador mássico ou de um catalisador suportado. De um modo geral, neste capítulo abordaremos os aspectos teóricos mais importantes relacionados com as etapas empregadas no preparo do catalisador metálico suportado utilizado neste trabalho.

2.5.2 Preparo de Suportes para Catalisadores.

Durante as primeiras décadas deste século suportes catalíticos eram obtidos a partir de matérias-primas naturais com grande área superficial tais como Puruce, Asbesto, Kaolim e Bauxita. Atualmente muitos suportes sintéticos são disponíveis com variadas faixas de área superficial, porosidade, forma, tamanho e pureza. Os suportes mais empregados incluem alumina, sílica, carbono ativo, zeolitas, carbetos, vários silicatos e ultimamente tem-se empregado Terras Raras que incluem óxidos de Lantânio, Cerium, Nióbio [16].

Os suportes exercem funções importantes no catalisador; ele promove a estabilidade do catalisador, protegendo a estrutura microcristalina do agente catalítico contra a sinterização, o suporte serve como esqueleto do catalisador garantindo a resistência mecânica necessária, e sua estrutura porosa permite a dispersão do componente ativo sob forma de cristalitos de reduzidas dimensões [18,25].

Os suportes com grande área superficial tem como regra possuem microporos, que por tratamentos térmicos aumentam o tamanho dos poros, alteram a cristalinidade e tornam quimicamente inertes, enquanto a área superficial e volume de poros decrescem [16].

Suportes com baixas áreas superficiais ($\leq 1 m^2$) e baixa porosidade ($\leq 0.2cm^3/g$)

podem ser disponíveis em forma de esferas cilindros, granulos, aneis de raching. Os suportes inertes incluem por exemplo α -alumina, sílica fundida e silicatos de zircônia[16].

Muitas vezes são adicionados ao suporte substâncias como por exemplo, a incorporação de dióxido de titânio ao suporte de Al_2O_3 , que tem por finalidade ajudar na sinterização aumentando a resistência mecânica do suporte [25].

Os suportes de catalisadores são preparados por extrusão e sinterização de materias, geralmente cerâmicos, juntamente com aglomerantes que são eliminados durante o processo de preparo do catalisador.

Extrusão.

A extrusão é um método de conformação de massas plásticas pela aplicação de uma força através de um molde, obtendo-se uma barra de seção constante que pode ser cortada no tamanho desejado.

A facilidade de se extrudar o material depende das seguintes propriedades da pasta; viscosidade, tixotropia, estabilidade e homogeneidade. Weymouth e Williamson [24], demonstraram que a barra extrudada não tem a mesma velocidade em toda sua seção e, que o centro avança mais rápido do que sua superfície devido a fricção com as paredes. Também foi demonstrado que o conteúdo de água é menor no centro da barra do que nas camadas exteriores.

Relacionando a forma da partícula com a queda de pressão no leito, em ordem crescente temos, aneis de raching, esferas, cilindros curtos (comprimento = diâmetro), cilindros longos (comprimento > diâmetro) e grânulos. A extrusão em forma cilíndricas produz partículas de baixa densidade, alta porosidade contendo macroporos superficiais.

A resistência mecânica das partículas extrudadas depende das forças de ligação, isto é, ligações no estado sólido, forças de van der Waals e pontes por capilaridade no estado líquido [22].

As pontes por capilaridade são formadas quando são adicionadas ao material substâncias em quantidade suficiente para se umidificar todo o material e formar-se a pasta a ser extrudada.

Também são adicionados materiais lubrificantes que reduzem a fricção entre as partículas a parede da extrusora e formas agregadas. Exemplos típicos destes materiais são: amido, argilas, álcool polivinílico [18].

Sinterização.

A sinterização tem por objetivo conferir aos materiais cerâmicos resistência mecânica. Com temperaturas elevadas ocorre um processo de transporte de massa através da

difusão volumétrica e difusão ao longo de contornos de grão, cuja força motriz é a diminuição da superfície livre e da área interfacial das partículas de pó. As pontes no estado sólido são formadas pela sinterização devido a mobilidade térmica das moléculas entre as partículas adjacentes do material [24].

Geralmente usam-se aditivos de sinterização que aceleram fortemente o processo de densificação e limitam o crescimento dos grãos. As principais variáveis que influenciam diretamente a taxa do processo são: a temperatura, o tempo e a atmosfera do forno [25].

A atmosfera do forno também influencia na densidade final da partícula, densidade diferentes podem ser obtidas por sinterização em vácuo ou em gases solúveis como o H_2 e O_2 , enquanto que, com gases insolúveis (ar) permanece uma porosidade residual no material sinterizado.

2.5.3 Preparo de Catalisadores por Impregnação do Suporte.

No preparo de catalisadores suportados, a operação mais importante é a impregnação das espécies ativas. A impregnação é a etapa de um processo que visa preparar um catalisador em que o agente ativo está distribuído na superfície de um suporte poroso. A deposição do precursor da fase ativa pode-se fazer por impregnação sem interação ou com interação com o suporte.

Os sais precursores das espécies ativas são normalmente usados em fase aquosa e, se possível, devem utilizar-se ânions que se possam eliminar facilmente por lavagens ou se decomponham a temperaturas baixas, são exemplos destes ânions os cloretos, nitratos e carbonatos [21].

No caso geral, a macrodistribuição do componente ativo é não-uniforme e é determinada pelas condições de síntese do catalisador, podendo distinguir-se quatro limites de distribuição:[16,22,18]

1. Distribuição Uniforme: esta é normalmente a mais favorável, sobretudo para catalisadores não muito ativos.
2. Distribuição tipo "Casca de ovo": indicada para catalisadores muito ativos.
3. Distribuição tipo "Gema de ovo": indicada para catalisadores sujeitos a desativação externa.
4. Distribuição tipo "Clara de ovo": indicada para catalisadores sujeitos a desativação externa e abrasão.

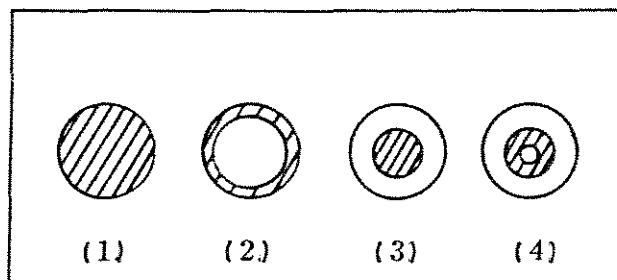


Figura 2.3: Tipos de distribuição do componente ativo em catalisadores suportados.

A Figura 2.3 apresenta estes tipos de distribuição do componente ativo sobre o suporte [22].

Para reações rápidas uma impregnação mais próxima a superfície do suporte é desejável, enquanto que, para reações lentas ou catalisadores expostos a abrasão e atrito uma impregnação mais profunda é desejável.

A distribuição do componente ativo, e tamanho dos cristalitos normalmente podem estar em uma ampla faixa de valores. Geralmente procedimentos repetidos e alternados de impregnação e calcinação conferem uma melhor dispersão do componente ativo e maior atividade com menor quantidade de componente ativo, do que uma simples impregnação.

Catalisadores impregnados tem muitas vantagens quando comparados com catalisadores precipitados. Os catalisadores impregnados são mais baratos porque requerem menores quantidades do componente ativo do que os catalisadores obtidos por precipitação e são de mais fácil preparo.

Como existem métodos de se obter suportes com formas, tamanhos, área superficial e porosidade desejada o método de impregnação permite obter catalisadores que minimizam os efeitos difusivos.

Como regra, o aumento da carga do componente ativo sobre o suporte a atividade do catalisador atinge um valor limite. Farkas [16] cita que, para catalisadores impregnados com metais nobres uma carga ótima de componente ativo situa-se entre 0.05 – 0.5 % em peso, enquanto que, para outros metais cargas de 5 – 15 % podem existir.

Bozon et.all [26] investigaram certos aspectos da impregnação de Pd e Ir sobre suportes de Alumina e Sílica. Foram estudados o estado químico do elemento ativo na solução do precursor, a interação entre suporte e solução e a natureza dos componentes sobre a superfície do catalisador, e concluíram que para soluções onde a concentração do HCl era menor que 0.5 N o complexo $Pd(H_2O)_2Cl_2$ estava

presente na solução e para concentrações 2 N de *HCl* somente espécies $PdCl_4^{-2}$ foram encontradas.

Com relação as espécies encontradas sobre os suportes foi verificado que suportes a base de Alumina somente íons $PdCl_4^{-2}$ estavam presentes independente da concentração do *HCl* na solução de impregnação, enquanto que, nos suportes de sílica os íons $PdCl_4^{-2}$ e $Pd(H_2O)_2^{+2}$ eram encontrados, indicando que a sílica não é um suporte inerte.

Vasudevam et.all [27] compararam dois métodos de preparo de catalisadores suportados de Paládio por meio da microscopia eletrônica e concluíram que existe uma diferença estrutural da fase metálica sobre o suporte relacionada com o método de impregnação utilizado.

Os pesquisadores concluíram que a impregnação com soluções de nitrato de Paládio, as quais segundo os autores têm ação destrutiva sobre o suporte, levam a catalisadores com baixa dispersão metálica, e pode ser encontrado na superfície do catalisador tres formas de Paládio, óxido de Paládio agregado em estrutura de 10 - 50 nm de tamanho, oxido de Paládio de 3 - 7 nm e ions de paládio e oxido de paládio com dimensões menores que 3 nm.

Para o catalisador preparado com solução benzoica de complexos de acetilacetona de Paládio, partículas em uma única faixa de 3 - 7 nm de tamanho foram encontradas, conferindo ao catalisador grande dispersão do componente ativo e consequentemente maior área metálica, além do que, uma maior resistência a sinterização.

Boitiaux et all. [29] também trabalharam com soluções de acetilacetona de paládio, conseguindo ancorar em suportes de α -alumina complexos de $(Pd(AcAc)_2)$ altamente disperso.

Secagem.

A distribuição do componente ativo na superfície dos poros do suporte é determinada, primeiramente, pelas etapas de impregnação e secagem. A secagem de catalisadores impregnados consiste na cristalização, no interior dos poros, do componente ativo através da supersaturação da solução por simples evaporação.

As condições de secagem podem influenciar o processo de envelhecimento e resistência mecânica do catalisador. Os parâmetros que afetam e devem ser controlados na secagem são, velocidade de aquecimento, tempo, vazão de gás e temperatura de secagem [22,18].

As partículas catalíticas granulares são secas em secadores rotativos, para partículas sensíveis ao atrito os secadores de correia e bandejas são preferíveis, enquanto que, catalisadores usados em leitos fluidizados são formados e secos em

secadores spray.

A secagem de catalisadores impregnados pode mudar a distribuição do componente ativo a menos que o componente ativo seja adsorvido sobre o suporte. A distribuição uniforme do material ativo só pode ser obtida se todo o líquido evapora espontaneamente. Na impregnação com interação forte a secagem simplesmente visa a eliminação do solvente residual sem afetar a distribuição obtida na impregnação.

Na impregnação com interação fraca ou sem interação a secagem é uma operação de importância fundamental, podendo provocar alterações consideráveis na distribuição do agente precursor [21].

A evaporação do solvente começa na superfície do catalisador e continua preferencialmente nos macroporos nos quais a pressão de vapor é maior. O líquido evaporado nos microporos é repostado com líquido proveniente dos macroporos por capilaridade, portanto a secagem dos macroporos se dá por evaporação e capilaridade [16].

Se a secagem for lenta, de modo que ocorra a distribuição do líquido por transporte capilar o precursor deposita-se de preferência nos microporos no centro das partículas, que não é prontamente alcançado pelos reagentes. Na secagem rápida não há tempo para a redistribuição por movimento capilar, e o precursor fica mais ou menos uniformemente distribuído.

Devido a grande área de contato que o suporte poroso possui a incorporação do componente ativo encontra uma grande área para se estabelecer. Parece razoável que neste tipo de ambiente seja favorável a uma rápida nucleação heterogênea do material ativo, a qual é desejável, porque os cristais tendem a ser menores quando a velocidade de nucleação é maior do que a velocidade de crescimento dos cristais [16].

As vaporizações rápidas tendem a aumentar a razão entre a taxa de nucleação e a taxa de cristalização e são favoráveis a deposição de cristais finos. Portanto o uso de soluções saturadas de impregnação e uma secagem rápida são desejáveis.

Calcinação.

As etapas de impregnação e secagem dos catalisadores suportados são completadas pelas etapas de calcinação e ativação. A calcinação é um tratamento térmico conduzido em atmosfera controlada com temperatura ligeiramente maior do que a temperatura de utilização do catalisador. O objetivo da calcinação é a estabilização física, química e das propriedades catalíticas do catalisador. Durante a calcinação muitos processos e reações ocorrem:

1. Compostos termicamente instáveis como carbonatos, nitratos, hidróxidos e sais orgânicos são decompostos com evolução de gases e os metais geralmente

são convertidos em óxidos.

2. Compostos oxidados podem formar novos compostos por reações no estado sólido.
3. Regiões amorfas de elementos metálicos podem tornar-se cristalinas.
4. Modificações cristalinas podem ocorrer sob conversão reversível.
5. A estrutura porosa e a resistência mecânica do catalisador pode ser alteradas.

Com catalisadores suportados deve-se ter em mente as possíveis interações e modificações que podem ocorrer entre o suporte e o agente ativo. Se a decomposição do precursor é altamente exotérmica (acetatos, citratos e oxalatos) e libera uma grande quantidade de produtos voláteis, uma concentração elevada do precursor, frequentemente ocorre uma intensa combustão sobre o suporte [22].

Nestes casos é preferível conduzir a calcinação em duas etapas, em uma primeira etapa com uma baixa concentração de O_2 na atmosfera do forno e na etapa final realizar a calcinação convencional.

A determinação das condições ótimas pode ser conduzida através de estudos de mudança de fase do estado sólido, utilizando-se a análise térmica diferencial e a termogravimetria, e pela determinação da composição das fases e tamanho de cristal por difração de raios X.

Ativação.

O processo de ativação do catalisador é normalmente, o último estágio da preparação do catalisador, e pode ocorrer no próprio reator. A ativação tem a função de limpar a superfície sólida eliminando compostos indesejáveis retidos nas etapas anteriores, ou reduzir o componente ativo à sua forma metálica [18,16,20].

Um dos pontos básicos da redução é o controle da temperatura e a concentração do agente redutor. Alguns processos de ativação são exotérmicos e misturas de 99% de N_2 e 1% de H_2 podem ser utilizadas evitando assim altas temperaturas e a sinterização do catalisador.

Geralmente a pressão de vapor da água é mantida baixa na mistura redutora durante a ativação com grandes vazões de gás redutor, porque a taxa de redução do óxido é determinada pela relação entre as pressões parciais da água e do hidrogênio e tem efeito considerável sobre a dispersão do metal no suporte.

O processo de redução de catalisadores metálicos de metais nobres é autocatalítico, o metal formado catalisa a redução, adsorvendo dissociativamente o

H_2 que migra para a zona não reduzida, fenômeno conhecido na literatura como "spill - over" [25].

No trabalho realizado por Dodgson e Webster [28] catalisadores suportados de Pd e Pt foram preparados e o efeito do tratamento térmico dos catalisadores em diferentes atmosferas foi monitorado. Os catalisadores foram submetidos a atmosferas de ar (0.75 l/min) e de hidrogênio (5.0 l/min) em uma faixa de temperatura de $100^\circ C - 800^\circ C$ por um tempo de 3 horas.

Através de medidas de área metálica em microscopia eletrônica e atividade na reação de hidrogenação do nitrobenzeno os pesquisadores relataram que existe diferenças na área metálica e atividade dos catalisadores obtidos em diferentes atmosferas. Os catalisadores suportados em Al_2O_3 tratados em ar mostraram uma queda no valor da área metálica com o aumento da temperatura, as mudanças eram proporcionalmente menores com o aumento da quantidade do componente ativo. A Figura (2.4) mostra tal comportamento.

No tratamento efetuado em atmosfera de hidrogênio os catalisadores mostraram considerável resistência a sinterização até $600^\circ C$. Observou-se porém, grande queda na área metálica do catalisador quando os mesmos eram submetidos a tratamentos com temperaturas acima dos $600^\circ C$ como mostra a Figura (2.5).

Com relação a atividade da reação do nitrobenzeno os catalisadores tratados em ar mostraram uma atividade inicial não verificado para o tratamento dos catalisadores com hidrogênio. As Figuras (2.6) e (2.7) mostram tal comportamento.

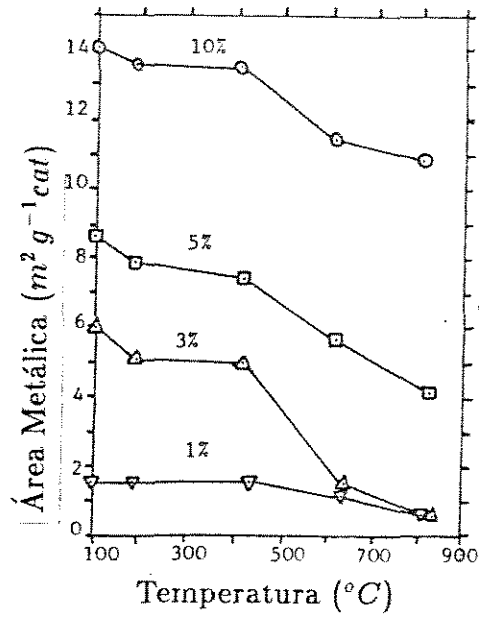


Figura 2.4: Mudança da área metálica do Pd/Al_2O_3 no tratamento térmico em atmosfera oxidante (ar).

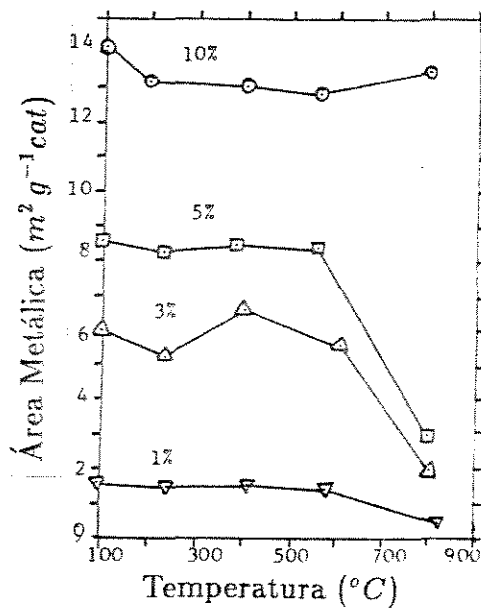


Figura 2.5: Mudança da área metálica do Pd/Al_2O_3 no tratamento térmico em atmosfera de redutora (H_2).

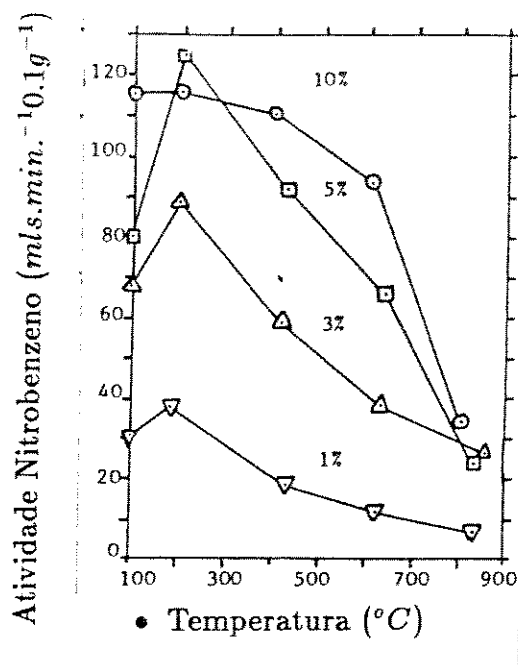


Figura 2.6: Variação da atividade do catalisador tratado em atmosfera oxidante (ar).

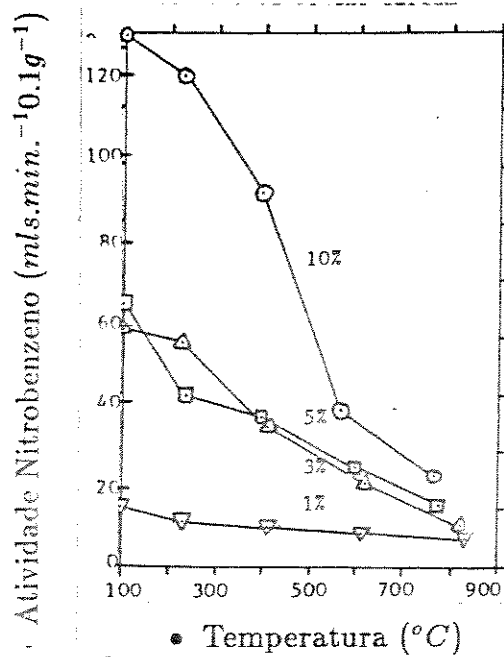


Figura 2.7: Variação da atividade do catalisador tratado em atmosfera redutora (H_2).

2.6 Análise Matemática de Reações Químicas

2.6.1 Introdução

No estudo de uma reação química deve-se obter informação sobre sua taxa, o máximo de conversão que se pode obter e importância dos processos físicos envolvidos.

A influência da transferência de massa e de calor, podem ser determinadas experimentalmente, ou estimadas a partir de correlações e das propriedades das substâncias que participam da reação, tendo em conta o tipo de escoamento e reator empregado. Os dados cinéticos para a determinação da taxa de reação química, são obtidos experimentalmente para as reações químicas e catalisadores específicos.

De modo geral, nesta seção abordaremos os métodos experimentais para se obter as taxas de reações, os tipos e equações de velocidade mais empregadas, inclusive a sistemática de Temkin para dedução de equações de taxa a partir da proposta de um mecanismo de reação e finalmente apresentamos as técnicas usuais de ajuste de equações a partir dos pontos experimentais para determinação dos parâmetros contidos nestas equações.

2.6.2 Métodos Experimentais para a Determinação de Taxas de Reações Químicas

A estratégia experimental aplicada ao estudo da cinética das reações catalíticas normalmente envolve a pesquisa da conversão de um gás fluindo através de um leito de partículas sólidas. Usualmente faz-se uma série de experiências a uma dada temperatura constante no reator, usando-se uma alimentação fixa do reagente limite, mas variando seu fluxo molar e/ou massa do catalisador no reator. Desta maneira se obtém uma série de valores da razão massa de catalisador / fluxo molar versus a conversão deste reagente limite.

Uma vez obtidos esses dados experimentais pode-se construir as curvas cinéticas isotérmicas, testar e ajustar equações de taxas empíricas ou equações de taxas derivadas de mecanismos propostos para a reação, também conhecidas na literatura como equações de taxas hiperbólicas [38].

Sistemas Contínuos em Estado Estacionário

Em um reator tubular com escoamento de fluido epistonado, a composição do fluido varia com a posição conforme ilustra a Figura (2.8). Conseqüentemente, o balanço material, para um componente da reação (geralmente o reagente limite)

deverá ser feito para um elemento diferencial de volume ou massa de catalisador que constitui o leito catalítico.

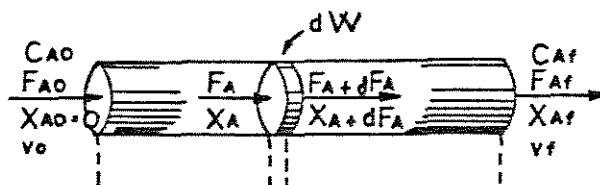


Figura 2.8: Balanço Material para o Reator Tubular

onde:

- V_o : vazão volumétrica do reagente limite na entrada.
- V_f : vazão volumétrica do reagente limite na saída.
- C_{A0} : concentração do reagente limite na entrada referido a conversão zero.
- C_{Af} : concentração do reagente limite na saída.
- F_{A0} : fluxo molar do reagente limite na entrada referido a conversão zero.
- F_A : fluxo molar do reagente limite na saída.
- X_A : conversão do reagente limite.
- dX_A : variação diferencial da conversão do reagente limite.
- dF_A : variação diferencial do fluxo molar do reagente limite.
- dW : elemento diferencial de massa de catalisador.

Balanço Material

A Figura (2.8) apresenta o reator tubular com um elemento diferencial de massa de catalisador usado para se fazer o balanço material. Supondo que o reator apresenta escoamento epistonado do fluido, em reagente permanente é possível desprezar a dispersão longitudinal e que as propriedades do fluido, temperatura, pressão e composição são uniformes ao longo da seção transversal do reator.

O balanço de massa para o componente A é,

$$\boxed{F_{A0} dX_A = (-r_A) dW} \quad (2.1)$$

Reator Integral e Reator Diferencial

Tem-se um reator diferencial quando for possível considerar operando-o com taxa constante e utilizar o valor médio da taxa de reação ao longo do reator. Como a taxa de reação é função da concentração, tal hipótese será razoável somente para pequenas conversões do reagente limite A. Quando a variação da taxa de reação no interior do reator for considerável, tem-se um reator integral.

Como a taxa depende da concentração, a uma grande alteração na taxa em sistema isotérmico deve corresponder uma alteração significativa na concentração do reagente. Na pesquisa da equação da taxa pode-se seguir dois procedimentos da análise descritos na literatura, a análise integral e/ou a análise diferencial dos dados cinéticos [35,36].

Método de Análise Integral de Dados Cinéticos

Nesse método, um mecanismo específico de reação, com a equação de velocidade correspondente, é testado através da integração numérica ou analítica e ajuste simultâneo dos parâmetros da equação de taxa aos dados experimentais.

A equação (2.1) é rearrumada para efetuarmos a integração de uma equação de reação proposta resultando na equação (2.2),

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} \quad (2.2)$$

Quando a forma da equação é simples e possui um número pequeno de parâmetros a integração analítica e um simples procedimento gráfico ou numérico são suficientes para se verificar o ajuste da equação aos dados experimentais. Porém em sistemas catalíticos gás-sólido geralmente as expressões cinéticas são complexas e possuem muitos parâmetros a serem ajustados. Nestes casos algoritmos computacionais devem ser utilizados para se ajustar os dados e obter os parâmetros. Os algoritmos matemáticos mais utilizados serão descritos adiante.

Método de Análise Diferencial de Dados Cinéticos

A taxa de reação é avaliada diretamente pela diferenciação das curvas cinéticas. A expressão que nos permite determinar a taxa de reação nos reatores diferenciais é dada pela equação (2.3),

$$(-r_A) = \frac{dX_A}{d\left(\frac{W}{F_{A0}}\right)} \quad (2.3)$$

A equação (2.3) mostra que a taxa de reação em qualquer conversão é simplesmente a inclinação da curva nesse ponto, tiramos a inclinação da reta (ou a taxa da reação) em vários valores da conversão, assim como a concentração do reagente correspondente. A série de dados sobre a velocidade versus a concentração assim obtida pode ser analisada para chegarmos à equação da taxa.

Para se obter a inclinação da reta tangente a curva cinética em um dado valor de conversão existem diversos métodos. O método gráfico manual, a fórmula das diferenças de Newton, as fórmulas de derivação de Savitzky e Goldy, o método por ajuste de um polinômio por mínimos quadrados e o método de ajuste Spline e outros.

O método Spline é um método de ajuste que consiste em construir curvas de grau n entre pontos experimentais consecutivos. No trabalho de Dunfield, G. L., Read, F. J., [39] foi utilizado o método spline cúbico e comparado com outros métodos, para se obter as taxas de reação do sistema H_2 , O_2 em presença de catalisador de Níóbio.

Nunhez, R., Mori, M., [32] desenvolveram um método spline modificado para ajustar dados experimentais com incertezas em todas as variáveis medidas. Este método é uma extensão do método spline estendido e é baseado no método da máxima verossimilhança.

2.6.3 Equações para a Taxa de uma Reação Química

A determinação de um mecanismo de uma reação e a correspondente equação da taxa têm importante papel não somente como fonte de informação teórica mas também para aplicações práticas em projeto é otimização de processos.

Em geral, a velocidade de uma reação é uma função das variáveis independentes que descrevem o estado do sistema e pode ser expressa como:

$$r_i = f (T, P, P_i, k) \quad (2.4)$$

onde:

- r_i : taxa de reação do componente i .
- T : temperatura de reação.
- P : pressão do sistema.
- P_i : pressão parcial dos componentes.
- k : vetor de constantes cinéticas.

Para reações catalíticas gás-sólido, de acordo com a teoria de Hougen e Watson a equação de velocidade da reação pode ser escrita como [21],

$$taxa = \frac{k \prod_{i=1}^j (K_i P_i)^{\delta_i}}{(1 + \sum_{i=1}^j K_i P_i)^n} \quad (2.5)$$

onde k é a constante da taxa e δ_i a ordem da reação com respeito ao componente i . O denominador expressa a competição dos sítios pelos componentes do sistema e os K 's são as constantes de equilíbrio de adsorção de Langmuir. O expoente m é igual a 1 para a adsorção molecular ou 1/2 se a adsorção da molécula ocorre dissociativamente. Usualmente n é igual a 1 ou 2, conforme o número de sítios ativos envolvidos.

No entanto, em muitos casos é possível usar correlações empíricas do tipo lei de potências exprimindo a velocidade como,

$$r_i = k P_A^a P_B^b. \quad (2.6)$$

em que k obedece à lei de Arrhenius expressa como,

$$k = k_o \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (2.7)$$

Nesta equação, k_o é chamado fator de frequência e é expresso nas mesmas unidades que k , a constante da taxa da reação. A energia de ativação E foi considerada por Arrhenius como a quantidade de energia que excede o nível médio de energia que as reações devem ter para que se processem. Embora a energia não seja afetada pela temperatura, dentro da faixa moderada usual, outros fatores influenciam como a presença de catalisadores[35].

Convém notar que estas correlações empíricas só são válidas dentro da gama de condições experimentais usadas na sua determinação, não devendo ser usadas indiscriminadamente para extrapolações ou cálculo de reatores.

2.6.4 Sistemática de Temkin

Uma reação catalítica heterogênea é sempre constituída de um conjunto de reações elementares, cujo o número pode ser grande. A sistemática de Temkin [40], constitui uma forma de analisar o conjunto de reações propostas para uma transformação da qual resultam um ou vários produtos.

Temkin considerou os conceitos de adsorção de Langmuir, a condição de regime estacionário para as reações, e introduziu o conceito de rota de reação complexa.

Um conjunto de diferentes reações elementares ocorrendo simultaneamente e relacionadas entre si por substâncias chamadas de intermediários recebe o nome

de reação complexa, o resultado dessas reação pode ser descrito por uma ou várias equações estequeométricas globais.

Rota de uma reação complexa é um conjunto de números estequeométricos (positivos, negativos ou nulos) dos estágios participantes, que produzem a equação de uma reação global. Os números estequeométricos são escolhidos de tal forma, que os intermediários de reação não aparecem na reação global.

Uma reação complexa pode ter várias rotas de reação linearmente independentes inclusive rotas vazias que não resultam em nenhuma transformação química. Uma vez estabelecidas as etapas ou estágios da reação complexa, podemos determinar o número de rotas independentes que levam as equações estequeométricas globais pela seguinte expressão:

$$H = S + U - J \quad (2.8)$$

onde:

- J : número de intermediários participantes.
- S : número de etapas participantes.
- U : número de equações de balanço.
- H : número de rotas básicas.

As frações dos sítios ativos vazios e as ocupadas por substâncias adsorvidas, são relacionadas através de equações do balanço de sítios ativos que tem a forma:

$$[Z] + \sum_{i=1}^n [Z A_i] = 1 \quad (2.9)$$

onde $[Z]$ $[Z A_i]$, representa a fração de sítios ativos livres, e as frações dos sítios ocupados pelas n substâncias adsorvidas. Para superfícies com mais de um tipo de sítio ativo são usadas tantas equações de balanço quantas forem os tipos de sítios.

Na derivação das equações cinéticas frequentemente são usadas hipóteses simplificadoras adicionais. Assume-se por exemplo que algum estágio esteja em equilíbrio e que o grau de cobertura da superfície por algum dos intermediários é desprezível.

2.6.5 Métodos de Ajuste de Curvas

Os métodos de ajuste de curvas são fundamentais para a verificação da validade e a determinação dos parâmetros de um dado modelo matemático que se aplica à análise de dados experimentais.

Esses métodos são nada mais que estimadores dos parâmetros que se quer ajustar. A verificação do melhor modelo é dada pela comparação dos desvios padrão dos parâmetros estimados e da comparação dos resíduos entre os dados experimentais e os obtidos pelo modelo ajustado.

A escolha do método de ajuste dependerá do conhecimento das funções distribuição de erros das variáveis experimentais. Em geral, admite-se que essas variáveis estejam sujeitas a erros experimentais dados por uma distribuição gaussiana normal.

Na determinação de vários parâmetros, além dos intervalos de confiança individuais, pode ser definida uma região de confiança com dimensão igual ao número de parâmetros ajustados. A vantagem da região de confiança é a de mostrar a interdependência entre os parâmetros estimados.

Em catálise heterogênea a estimativa dos parâmetros de um modelo é feita pela definição de uma função objetivo. Os desvios entre o valor predito pelo modelo e os dados experimentais, ou seja, os resíduos, representados por essa função devem ser minimizados.

A determinação dos parâmetros cinéticos deve ser feita através da minimização de uma das funções objetivo abaixo.

$$S_1 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{W}{F_{teor.}} - \frac{W}{F_{expe.}} \right)^2 \quad (2.10)$$

ou,

$$S_2 = \sum_{i=1}^n \left(X_{teor.} - X_{expe.} \right)^2 \quad (2.11)$$

onde i representa o número de pontos experimentais.

Muitos algoritmos matemáticos tem sido propostos para se resolver estas funções objetivo, os mais empregados são o método dos mínimos quadrados, mínimos quadrados ponderados e o método da máxima verossimilhança.

Geralmente os modelos cinéticos são não lineares nos parâmetros ajustados e isto implica em certas complicações tais como, a necessidade de técnicas iterativas, estimativas iniciais dos valores dos parâmetros e a presença de vários mínimos locais quando se vai a busca do mínimo global da função objetivo.

Para isto, muitos algoritmos de mínimos quadrados[42] não linear foram desenvolvidos como, expansão do modelo em série de Taylor, método do passo des-

cendente, método de Marquadt-Levenberg [41] que utiliza as derivadas do modelo em relação aos parâmetros que são ajustados e, o métodos DUD (Don't Use Derivates)[43] e Powel que não utiliza as derivadas do modelo em relação aos parâmetros.

Para o ajuste de modelos não lineares a necessidade de uma estimativa inicial pode ser contornada, linearizando o modelo quando possível, e resolve-lo aplicando um método de mínimos quadrados linear de forma exata, e assim obter os valores iniciais a serem usados nos procedimentos não lineares de ajuste como sugerido por Kittrell [44].

No entanto, em modelos de catálise heterogênea a simples estimação dos parâmetros e suas regiões de confiança não são suficientes para se aceitar o modelo como válido.

Uma segunda análise deve ser efetuada uma vez que os parâmetros ajustados tem significado físico. Em particular, as constantes da taxa e de adsorção devem ser positivas, o gráfico do logaritmo da constante da taxa contra o inverso da temperatura absoluta deve ser linear com inclinação negativa, o gráfico do logaritmo da constante de equilíbrio da adsorção contra o inverso da temperatura absoluta deve ser linear e com inclinação positiva e finalmente os resíduos entre os valores experimentais e valores preditos pelo modelo devem estar distribuídos aleatoriamente.

Satisfeitas as condições do ajuste e verificado o comportamento dos parâmetros ajustados podemos afirmar que o modelo proposto ajusta os dados experimentais.

2.7 Reação de Oxidação do Hidrogênio

2.7.1 Introdução

Desde o século passado muitos pesquisadores tem realizado estudos sobre a reação de oxidação do hidrogênio em diversas condições experimentais empregando catalisadores.

A reação de oxidação do hidrogênio encontra diversas aplicações tanto em ciências básicas como no desenvolvimento de processos tecnológicos. Em estudos básicos de cinética e catálise heterogênea a reação é empregada para titular superfícies metálicas, caracterizar comparar catalisadores[30]. No desenvolvimento de processos a reação é utilizada para purificar gases, desenvolver combustores catalíticos, remover oxigênio e/ou hidrogênio de ambientes onde não se deseja a presença destes gases[33].

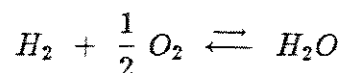
Um grande número de substâncias sólidas principalmente aqueles metais que possuem os orbitais atômicos d e f não preenchidos, são cataliticamente ativos para a oxidação do hidrogênio. No estado metálico os mais ativos são Pt, Pd, Ir e Ag. Níquel e cobalto são mantidos ativos somente em ambientes com grandes quantidades de substância oxidável, sob estas condições sua atividade catalítica é elevada. Devido a sua grande estabilidade e atividade catalítica alta os óxidos dos metais de transição são muito empregados para a oxidação do hidrogênio [45]

Em resumo, nesta seção apresentamos a termodinâmica da reação, alguns aspectos da adsorção dos reagentes e produto da reação, e a oxidação do hidrogênio em metais, óxidos de metais de transição e de terras raras, assim como, a oxidação em catalisadores suportados. Abordamos também os mecanismos reacionais propostos para a reação e suas respectivas expressões cinéticas.

2.7.2 Termodinâmica da Reação

As reações químicas são acompanhadas por evolução ou absorção de calor. Como a taxa de uma reação tem forte dependência da temperatura, torna-se necessário o conhecimento do calor de reação em função da temperatura. A avaliação da energia livre de Gibbs e sua relação com a constante de equilíbrio nos permite conhecer a máxima conversão que teoricamente pode ser alcançada a uma dada temperatura.

A reação de oxidação do hidrogênio,



é exotérmica e praticamente irreversível abaixo dos 1300 K [45]. No apêndice D apresentamos o estudo termodinâmico da reação.

A constante de equilíbrio termodinâmica está relacionada com a variação de Energia Livre de Gibbs que é uma função de temperatura. Medidas do equilíbrio da reação foram efetuadas por Nerst e Langmuir. Usando os resultados de Nerst junto com dados de capacidade calorífica, Lewis e Randal, obtiveram a seguinte expressão da Energia Livre de Gibbs em função da temperatura[34].

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ(T) = & - 240318 + 16.41 \times T + 3.94 T \ln T \\ & + 6.91 \times 10^{-3} T^2 - 1.549 \times 10^{-6} T^3 \text{ (J/mol)} \end{aligned} \quad (2.12)$$

2.7.3 Reatividade dos Reagentes e Produto da Reação

Como existe a possibilidade de sob certas condições a adsorção do hidrogênio e do oxigênio poderem ser as etapas controladoras da reação de oxidação do hidrogênio, torna-se necessário discutir as principais características da adsorção do oxigênio, hidrogênio e água separadamente.

Reatividade do Hidrogênio

O hidrogênio pode ser usado como ferramenta para caracterizar as superfícies catalíticas, por quimissorção, titulação e técnicas de temperatura programada como, redução por temperatura programada e desorção por temperatura programada [46]. As áreas metálicas ou dispersão metálica dos catalisadores suportados pode ser determinada por métodos de quimissorção de hidrogênio [47].

O gás hidrogênio é adsorvido dissociativamente na maioria das superfícies dos metais de transição, com calores de adsorção de 60 - 120 kJ/mol, o qual corresponde a uma energia de ligação entre o átomo de hidrogênio e o átomo do metal de 230 - 270 kJ/mol[30]. O calor de adsorção do hidrogênio é uma função do grau de cobertura da superfície e diminui com o aumento da cobertura da superfície.

Em sistemas como $H_2/Pt(111)$ e $H_2/Ni(111)$ o decréscimo do calor de adsorção é atribuído as forças repulsivas laterais induzidas pelos átomos vizinhos de hidrogênio adsorvido [30]. Existem amplas evidências que a forte quissorção do hidrogênio sobre as superfícies metálicas requer a presença de um conjunto (7-9) de átomos metálicos, fenômeno conhecido na literatura como efeito de conjunto[47].

Com relação a adsorção dinâmica do hidrogênio sobre metais, a cinética de adsorção e dessorção geralmente segue uma cinética de segunda ordem, a reversibilidade da adsorção varia de 15%–90% e aumenta com o aumento da temperatura, tamanho de partícula, quantidade de metal presente no catalisador. O hidrogênio

adsorvido apresenta maior reversibilidade em catalisadores metálicos suportados em alumina do que em sílica[47].

Existem pelo menos quatro processos diferentes de interação do hidrogênio com as superfícies metálicas, a adsorção de moléculas de hidrogênio sobre as superfícies metálicas, a formação de átomos de hidrogênio na superfícies (dissociação), a migração dos átomos de hidrogênio através da superfícies e para o interior da estrutura cristalina do metal (absorção/diluição), e a possibilidade da reação dos átomos de hidrogênio com os átomos metálicos[47].

O hidrogênio adsorvido atômicamente possui grande mobilidade quando comparado com oxigênio e monóxido de carbono adsorvidos. O pequeno tamanho do átomo de hidrogênio permite a sua adsorção, absorção e dissolução por entre os átomos dos cristais metálicos, acarretando em perturbações na estrutura eletrônica da superfície. Muitas vezes ocorre o deslocamento dos átomos metálicos de suas posições de equilíbrio caracterizando o fenômeno conhecido como reconstrução de superfícies[47].

Os defeitos estruturais das superfícies metálicas podem ter um papel importante nas energias de acomodação dos átomos e moléculas do hidrogênio, assim como nos processos de dissociação da molécula de hidrogênio, em que uma heterogeneidade da superfície tem um caracter promotor nos processos de adsorção. Apesar do conhecimento adquirido sobre a adsorção do hidrogênio em superfícies metálicas não suportadas, para catalisadores de metais suportados os efeitos de tamanho de partícula metálica, estrutura cristalina e a interação com o suporte levam a uma situação mais complexa no entendimento da adsorção do hidrogênio sobre estas superfícies[47].

Reatividade do Oxigênio

Pouco é conhecido sobre a energia de adsorção do oxigênio em superfícies metálicas bem definidas. A possibilidade de formação de óxidos superficiais durante a desorção térmica acompanhada por espectroscopia dificulta a interpretação dos resultados. No entanto, tem-se estabelecido que para os metais mais ativos, Pt e Pd, para a adsorção do oxigênio, os calores de adsorção são de 250 kJ/mol [30].

O oxigênio é adsorvido dissociativamente sobre as superfícies dos metais de transição e no caso de materiais como, Pt, Ir e Pd a quantidade adsorvida em temperatura ambiente e baixa pressão ($< 10^{-4} Pa.$) não ultrapassa a monocamada sobre a superfície [30].

A quimissorção do oxigênio na forma molecular (α) é observada sobre metais a baixas temperaturas 200 K - 300 K , com o aumento da temperatura para a faixa de 600 K - 1200 K oxigênio molecular adsorvido, pode desorver ou disso-

ciar transformando-se em uma forma mais estável (β), de oxigênio atômicamente adsorvido [45].

É suposto que durante a quimissorção do oxigênio sobre metais de transição, uma interação doador-aceptor eletrônica ocorre entre os átomos do oxigênio e os átomos do metal, este tipo de ligação é similar à coordenada que ocorre em complexos moleculares contendo oxigênio [45].

Nos mecanismos reacionais mais difundidos dois átomos de oxigênio são ligados simultaneamente ao catalisador resultando em oxigênio quimissorvido dissociativamente. Nos metais de transição (Fe, Cu, Ni, Pd) e seus compostos este processo ocorre com altas taxas e baixas energias de ativação.

Influência da Água

Um fator adicional que influencia a taxa da reação de oxidação do hidrogênio é a presença de água no meio reacional ou como produto da própria reação.

Para as superfícies metálicas não reativas para a oxidação do hidrogênio, como o ouro, a água é fisicamente adsorvida, os estudos com ultra violeta indicam que a molécula de água é preservada intacta sobre a superfície. Para os metais de transição os quais exibem altos calores de adsorção para o oxigênio, como por exemplo *Mo*, *Co*, *W*, a água dissocia-se formando sobre as superfícies camadas metálicas oxidadas e/ou hidroxiladas. Nas superfícies de metais nobres como, Pt e Pd, os mais ativos para a oxidação do hidrogênio, a água não se dissocia e a ligação do oxigênio com a superfície requer menores calores de adsorção [30].

Fischer [48] estudou a adsorção da água em superfícies de Pt(100) e Pt(111) a baixa temperatura e relatou que a molécula da água é associativamente quimissorvida na superfície da platina. Ibach e Lehwald [49] realizaram estudos de adsorção da água em superfícies reconstruídas de Pt(100) confirmando os resultados de Fischer e relatando a presença de hidroxilas sobre a superfície da platina.

Um consistente quadro pode ser formado a partir destes trabalhos. A água é associativamente adsorvida sobre as superfícies de metais nobres e com pequena perturbação na sua estrutura molecular, pode formar grupos localizados de moléculas na superfície quando esta é exposta a baixas pressões parciais de água ($1 - 2 \times 10^{-4} Pa$) a baixa temperatura.

Smith [50] estudando a oxidação do hidrogênio na faixa de temperatura de $60^{\circ}C - 200^{\circ}C$ e 1 atmosfera em catalisador de platina suportado introduziu em seus experimentos vapor de água com pressões parciais de 0.0077 - 0.0654 atm nas composições iniciais da mistura reagente. Smith concluiu que a água influenciava a taxa de reação e atribuiu esta influência a forte adsorção da água e sua condensação por capilaridade nos microporos do catalisador.

Hanson e Boudart [51] estudando a reação de oxidação do hidrogênio sobre catalisador de Pt suportado em sílica também observou a influência da água na taxa de reação, e observou que para as conversões mais altas a influência acentuava-se.

2.7.4 Oxidação do Hidrogênio em Metais

Os primeiros trabalhos de investigação sobre reações catalíticas foram desenvolvidos em catalisadores de metais em forma de lâminas, fios, e tiras estudando-se a reação de oxidação do hidrogênio e monóxido de carbono.

Em 1834 Faraday publicou um trabalho [52] sobre a reação de oxidação de hidrogênio sobre uma lâmina delgada de platina onde ele caracterizava a ativação, desativação, reativação e envenenamento do catalisador. Ele propôs um mecanismo onde afirmava que a combinação das espécies ocorria sobre a superfície do metal, no entanto, ele não incluiu a platina como causa da combinação.

Irving Lagmuir [53] em 1909 publicou uma série de artigos que tratavam de forma mais clara os fenômenos de adsorção de gases sobre superfícies metálicas e apresentou as taxas de oxidação do hidrogênio e suas respectivas ordens cinéticas em catalisador de platina.

Em meados de 1955 Borekov [45] realizou um trabalho completo sobre a reação de oxidação do hidrogênio em metais a temperatura de 180°C com misturas contendo 1% de oxigênio, a Tabela (2.5) apresenta os resultados obtidos.

Dois metais apresentados na Tabela (2.5) a Platina e o Paládio são os mais ativos. Borekov [45] mostra que a atividade catalítica do Ni, Co e Fe tende a decrescer quando a concentração do oxigênio aumenta, provavelmente devido a oxidação irreversível da superfície destes metais.

A atividade catalítica dos metais está relacionada com sua estrutura eletrônica. Para os metais do grupo VIII os de maior peso molecular são os que apresentam maior atividade catalítica, devido a presença dos orbitais atômicos d livres.

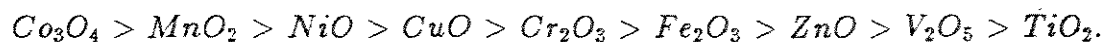
Catalisador	SCA/ml $cm^{-2} hr^{-1}$ (453 K, conc. $O_2 = 1\%$)	Energia Ativ. $kJ mol^{-1}$	Ordem reação em relac. O_2	Área super cm^2
Pt	74.0	46.0	1.0	71.1
Pd	63.0	46.9	1.0	31.6
Ni	30.0	22.2	1.0	305.
Rh	16.0	—	—	—
Co	14.1	31.0	1.0	252.
Fe	1.90	18.0	1.0	400.
Au	0.28	—	—	—
Ag	0.22	—	—	—
Cu	0.40	50.6	0.6	522.5
Mn	0.25	53.6	0.4	312.0
V	0.19	40.6	0.6	99.5
Cr	0.16	39.7	0.4	50.0
Ti	4.5×10^{-3}	—	—	2000.0
Zn	5.5×10^{-3}	—	—	1060.0

Tabela 2.5: Atividade dos metais reportada por Boreskov ,SCA corresponde a atividade catalítica específica para o metal

O trabalho de Sklyarov e Tret'yakov [54] divulga que os metais purificados em condições normais tem menor atividade catalítica que os metais purificados com o uso de alto vácuo. Os experimentos foram efetuados em aparato estático estudando-se a reação de oxidação de hidrogênio em catalisador de platina.

Óxidos de Metais de Transição

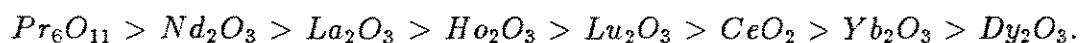
Os óxidos de metais de transição tem menor atividade catalítica para a reação de oxidação do hidrogênio quando comparados aos metais de origem. Os óxidos de metais do IV periodo podem ser ordenados segundo o decréscimo de sua atividade catalítica para a reação em questão da seguinte forma:



Na série acima a atividade catalítica para a reação de oxidação do hidrogênio varia até seis ordens de magnitude, isto e, de 1.7×10^{13} para o Co_3O_4 até 3.3×10^7 para o TiO_2 a 573 Kelvin [45].

Óxidos de Metais de Terras Raras

A atividade catalítica dos óxidos de metais de terras raras para a reação de oxidação do hidrogênio decresce da seguinte forma,

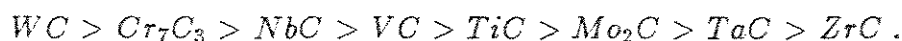


O mais ativo, o óxido de Praseodímio é inferior ao óxido de ferro em termos de atividade catalítica. Quando a desorção da água é suficientemente rápida, a cinética de oxidação nestes compostos é de primeira ordem com relação ao hidrogênio e de ordem zero com respeito ao oxigênio.

Carbetos de Metais

Carbetos de metais de transição exibem relativamente alta atividade catalítica para a oxidação do hidrogênio. Esta atividade é menor do que a atividade correspondente ao estado metálico do elemento, mas os carbetos metálicos exibem maior atividade do que o óxido do elemento metálico.

Em misturas reacionais onde existe excesso de oxigênio a atividade catalítica para os carbetos metálicos muda em ordem crescente da seguinte forma,



Em ambientes com atmosferas ricas em oxigênio ocorrem certas mudanças na ordem da atividade catalítica para a reação em questão. A nova ordem de atividade é a seguinte,



A Tabela (2.6) mostra a atividade catalítica do metal, do carbeto, e seu respectivo óxido para a reação de oxidação do hidrogênio a temperatura de 623 Kelvin com pressões parciais $P_{H_2} = 22$ kPa e $P_{O_2} = 5.5$ kPa.

Catalisador	SCA/molec $cm^{-2}s^{-1}$
Cr	1.6×10^{17}
Cr_7C_3	4.3×10^{13}
Cr_2O_3	1.0×10^{13}
Mo	1.6×10^{17}
Mo_2C	1.0×10^{13}
MoO_3	3.3×10^{10}

Tabela 2.6: Atividade dos metais, carbetos e óxidos de metais

2.7.5 Oxidação em Metais Suportados

Existe grande número de estudos abordando o efeito da estrutura cristalina e da dispersão do catalisador sobre a atividade. Investigações conduzidas com ausência de gradientes, isto é, onde são excluídos os efeitos de transferência de calor e massa tem indicado que para um estado estacionário da superfície a atividade catalítica de catalisadores em formas diversas e suportados é aproximadamente igual. Os dados de atividade catalítica em conjunto com os dados de área de superfície, medida feita com quimissorção de hidrogênio, mostram que geralmente a atividade de mantem-se constante para uma composição de catalisador constante [45].

Maymo e Smith,[50] estudaram a reação de oxidação do hidrogênio em catalisador de platina suportado em alumina nas seguintes condições experimentais; temperatura de 60° a 200°C, pressões parciais de hidrogênio na faixa de 0.891 atm a 1.00 atm e pressões parciais de água de 0.0077 a 0.0654 atm. Obtiveram como resultado a seguinte expressão de velocidade empírica da taxa,

$$r_{O_2} = 0.655 P_{O_2}^{0.504} \exp\left(-\frac{5230}{RT}\right) \quad (2.13)$$

com um desvio médio de 6.6 % em relação aos dados experimentais e obtiveram uma energia de ativação de 5230 cal/gmol que esta de acordo com os resultados encontrados por Miller e Deans [30] .

O trabalho de Hanson e Boudart [51] divulga que a taxa de oxidação do hidrogênio sobre catalisador suportado em sílica é fortemente inibida pelo produto, acentuando-se o efeito a altas conversões. A reação foi estudada em excesso de hidrogênio e de oxigênio na faixa de temperatura de 273 - 373 Kelvin e pressão de 0 - 300 Torr.

Os pesquisadores concluíram que a reação era de primeira ordem em relação ao oxigênio e de ordem zero em relação ao hidrogênio quando a reação era conduzida em atmosfera rica de hidrogênio. Quando estudada em atmosfera rica de oxigênio observou-se que a reação era de primeira ordem em relação ao hidrogênio. A energia de ativação encontrada pelos pesquisadores para a reação de oxidação do hidrogênio, em atmosfera rica de hidrogênio, foi de 14 kJ/mol em catalisador contendo 0.53% em peso de Platina.

2.7.6 Mecanismos de Reação e Equações da Taxa para a Oxidação do Hidrogênio

Devido ao grande número de trabalhos científicos destinados ao estudo da reação de oxidação do hidrogênio muitas propostas de mecanismos reacionais são encontrados na literatura.

Sendo o mecanismo de reação composto por um conjunto de reações elementares que envolve substâncias intermediárias é importante conhecer-se os possíveis tipos de intermediários que podem fazer parte do mecanismo da reação catalítica de oxidação do hidrogênio.

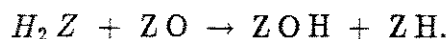
Intermediários de Reação

Como as substâncias químicas intermediárias de reação são altamente energéticas com tempo de vida curto, nem sempre é possível determiná-las durante a reação química.

Entretanto, existem na literatura muitos trabalhos dedicados a determinação qualitativa e quantitativa destas espécies. Geralmente faz-se uso de formas isotópicas do hidrogênio e oxigênio para se acompanhar e determinar o comportamento dos intermediários formados durante as reações em estudo.

Ljungstro et al [55] apresentam dados sobre a formação de hidroxilas (OH) emitidas por Pt, Pd, Rh, Ir e Ni durante a reação entre hidrogênio e oxigênio. Foi determinado que a quantidade de hidroxilas formadas era uma função da temperatura empregada (950-1300 K) e da relação inicial dos componentes da mistura reagente.

Gland, et al [56] caracterizaram a cinética de oxidação do hidrogênio sobre superfície de Pt (111) na temperatura de 300 K - 450 K e afirmaram que a formação do intermediário hidroxila tem menor probabilidade de ocorrer pela etapa representada por,

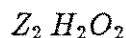


Onde uma molécula de hidrogênio adsorvido reage com um átomo de oxigênio adsorvido atômicamente, apesar desta etapa ser teoricamente caracterizada por uma energia de ativação quase nula, e teria maior probabilidade de ocorrer por uma etapa da seguinte forma,



Em que somente oxigênio e hidrogênio atômico adsorvidos na superfície do catalisador poderiam combinar-se formando a hidroxila para posterior formação da água.

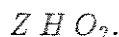
Sklyarov e Tret'yakov [54] sugerem que para catalisadores metálicos suportados como a platina tratados com vácuo são capazes de gerar em suas superfícies intermediários da forma,



que combinados com hidrogênio adsorvido levam a formação de água como mostra a etapa abaixo,



Outro intermediário bastante empregado no mecanismos reacionais propostos para a oxidação do hidrogênio tem a forma,



Dolgikh e Il'chenko [57] o empregaram na derivação do mecanismo de combinação de oxigênio e hidrogênio sobre catalisadores de carbetos metálicos, que possuem muitas características semelhantes aos dos metais nobres.

Mecanismos de Reação e Equações da Taxa

Normalmente os mecanismos propostos na literatura para a oxidação do hidrogênio estão relacionados com o tipo de catalisador empregado no trabalho, com os intermediários detetados e com as possíveis formas de adsorção que os reagentes e produto da reação possam formar com a superfície do catalisador. Existe um grande número de mecanismos, no entanto, descreveremos apenas os mecanismos relacionados com os catalisadores metálicos e com catalisadores de carbetos de metais.

Temkin e Kuchaev [59] estudando a reação de oxidação do hidrogênio em catalisador de Platina, na faixa de temperatura de $300^{\circ}C$ - $600^{\circ}C$, propuseram o seguinte mecanismo de reação,

etapa	reação	$N^{(1)}$	$N^{(2)}$
1)	$O_2 + 2Z \xrightarrow{k_1} 2ZO$	1	1
2)	$H_2 + 2Z \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} 2ZH$	0	1
3)	$ZO + ZH \xrightarrow{k_3} ZOH + Z$	0	2
4)	$2ZOH + H_2 \xrightarrow{k_4} 2Z + 2H_2O$	0	1
5)	$ZO + H_2 \xrightarrow{k_5} H_2O + Z$	2	0
<hr/>			
$N^{(1)} N^{(2)} : 2 H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 H_2O .$			

Neste mecanismo a formação da água ocorre por duas rotas independentes. A reação estudada em excesso de hidrogênio e em excesso de oxigênio, revelou a existência de duas regiões cinéticas distintas, a primeira, onde a taxa de oxidação é acelerada pelo aumento da pressão parcial de hidrogênio, e uma segunda região onde a taxa é dependente somente da pressão parcial do oxigênio. Foi observado ainda que, a transição de uma região para outra é acompanhada com uma mudança abrupta no grau de cobertura da superfície pelo oxigênio.

Este mecanismo leva a uma complicada expressão para a taxa de reação. No entanto, para a região onde existe excesso de hidrogênio e admitindo-se na equação de balanço dos sítios que o grau de cobertura de oxigênio é desprezível obtém-se a seguinte expressão,

$$r_{oxid.} = \frac{k_1 P_{O_2}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2} \quad (2.14)$$

onde $K_{H_2} = \frac{k_2}{k_{-2}}$ é a constante de adsorção do hidrogênio na segunda etapa, e k_1 a constante cinética da primeira etapa .

Tret'yakov e Sklyarov [54] estudando a reação de oxidação do hidrogênio em metais purificados (Pt,Pd) com alto vácuo na faixa de temperaturas de $400^\circ C - 1200^\circ C$, sugerem um mecanismo da forma,

etapa	reação	$N^{(1)}$
1)	$H_2 + Z \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ZH_2$	2
2)	$O_2 + Z \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} ZO_2$	1
3)	$ZH_2 + ZO_2 \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} Z_2O_2H_2$	1
4)	$Z_2H_2O_2 + ZH_2 \xrightarrow{k_4} 3Z + 2H_2O$	1
	$N^{(1)}: 2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$	

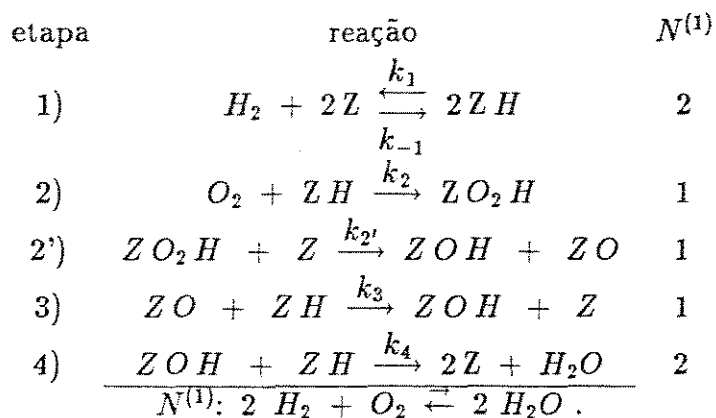
Este mecanismo difere significativamente do sugerido por Temkin, as espécies adsorvidas encontram-se na forma molecular apesar da alta temperatura em que os experimentos são conduzidos. Os autores verificaram o mesmo comportamento para o catalisador de Paládio, porém, uma maior atividade para a reação de oxidação do hidrogênio foi observada.

A expressão cinética obtida a partir do mecanismo acima tem a forma,

$$r_{oxid.} = \frac{k K_{O_2} P_{O_2} K_{H_2}^2 P_{H_2}^2}{(K_{O_2} P_{O_2} + K_{H_2} P_{H_2})^3} \quad (2.15)$$

Onde, $k = \frac{k_3 k_4}{k_{-3}}$, $K_{H_2} = \frac{k_1}{k_{-1}}$, e $K_{O_2} = \frac{k_2}{k_{-2}}$ são as constantes de equilíbrio de adsorção do hidrogênio e oxigênio respectivamente. Este tipo de mecanismo também foi empregado por muitos pesquisadores que estudaram a reação de oxidação do hidrogênio em catalisadores de óxidos de Terras Raras como, Read, at all [60] em catalisador de óxido de Lantânio, Lawrence at all [61] em catalisador de óxido de Nióbio entre outros.

Golodets, Il'chenko e Dolgikh, [57] estudaram a reação de oxidação do hidrogênio em uma mistura de hidrogênio e deutério sobre catalisador de Platina, na faixa de temperatura de $100^\circ C - 180^\circ C$, e de pressão de (133-800 Pa), e propuseram um mecanismo de reação onde hidrogênio adsorvido dissociativamente reagia com oxigênio molecular na fase gasosa. O mecanismo proposto tem a forma,



Admitiram que a cobertura da superfície com os intermediários ZO e ZOH era desprezível e, com excesso de hidrogênio na mistura reagente o mecanismo acima leva a seguinte expressão cinética,

$$r_{oxid.} = 2 \frac{k_2 P O_2 \sqrt{K_1 P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_1 P_{H_2}}} \quad (2.16)$$

onde, K_1 é a constante de adsorção do hidrogênio e k_2 é a constante cinética da etapa dois, controladora da reação. Segundo os autores, o calor de adsorção do hidrogênio varia linearmente com o grau de cobertura da superfície, e a reação é de primeira ordem em relação ao oxigênio quando se trabalha com misturas reacionais contendo excesso de hidrogênio.

No trabalho de Golodets, Dolgikh e Il'chenko[58] o mecanismo sugerido para a combinação do hidrogênio e oxigênio em catalisador de Carbetto de Tungstênio apresenta três rotas independentes de reação. A reação foi estudada a 653 Kelvin e, em excesso de hidrogênio é sugerido que oxigênio molecular reage com hidrogênio adsorvido dissociativamente. O mecanismo tem a seguinte forma,

etapa	reação	$N^{(1)}$	$N^{(2)}$	$N^{(3)}$
1)	$O_2 + ZH \xrightarrow{k_1} ZO_2H$	1	0	1
1')	$ZO_2H + Z \xrightarrow{k_{1'}} ZO + ZOH$	1	0	1
2)	$H_2 + 2Z \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} 2ZH$	2	0	1
3)	$ZO + ZH \xrightarrow{k_3} ZOH + Z$	1	0	0
4)	$ZOH + ZH \xrightarrow{k_4} 2Z + H_2O$	2	0	1
5)	$O_2 + Z \xrightarrow{k_5} ZO_2$	0	1	0
5')	$ZO_2 + Z \xrightarrow{k_{5'}} 2ZO$	0	1	0
6)	$H_2 + ZO \xrightarrow{k_6} Z + H_2O$	0	2	1
$\frac{N^{(1)} N^{(2)} N^{(3)}: 2 H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 H_2O .}{}$				

Os autores consideraram a terceira rota ($N^{(3)}$) desprezível quando comparada com as duas primeiras. E, obtiveram a seguinte expressão cinética:

$$r_{oxid.} = \frac{k_6 P_{H_2} P_{O_2} (k_5 + k_1 \sqrt{K_2 P_{H_2}})}{\lambda k_5 P_{O_2} + \frac{1}{2} k_6 P_{H_2} (1 + \sqrt{K_2 P_{H_2}})} \quad (2.17)$$

onde $\lambda = 1 + \frac{2k_2}{k_4}$ e k_1, k_5, k_6 , são as constantes da taxa das etapas irreversíveis (1), (5), e (6), respectivamente, e K_2 é a constante de equilíbrio de adsorção do hidrogênio.

Com a pressão parcial do hidrogênio constante e com baixas concentrações de oxigênio, a ordem em relação ao oxigênio é um, e a expressão acima pode ser simplificada para a seguinte forma,

$$r_{oxid.} = 2 \frac{k_5 + k_1 \sqrt{K_2 P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_2 P_{H_2}}} P_{O_2}. \quad (2.18)$$

Read [63] estudou a oxidação do hidrogênio sobre catalisador de óxido de Samário com razões molares iniciais de hidrogênio e oxigênio na faixa de 0.14 a 10.2, com pressão inicial de hidrogênio de 1×10^3 N/m² e temperaturas de 423 - 650 Kelvin.

O mecanismo proposto tem a seguinte forma,

etapa	reação	$N^{(1)}$
1)	$H_2 + Z \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ZH_2$	2
2)	$O_2 + Z \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} ZO_2$	1
3)	$ZH_2 + ZO_2 \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} Z_2O_2H_2$	1
4)	$Z_2H_2O_2 + ZH_2 \xrightarrow{k_4} 2ZH_2O$	1
5)	$ZH_2O \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} H_2O$	2
$\frac{\quad}{N^{(1)}: 2H_2 + O_2 \xrightleftharpoons[k_5]{k_5} 2H_2O .}$		

O mecanismo proposto leva em consideração a etapa de adsorção da água sobre a superfície do catalisador. Sklyarov [54] estudando a reação de oxidação por método estático na temperatura 300 Kelvin e pressões de $10^{-6} - 10^{-1}$ torr, em metais nobres como a platina e o paládio também propôs esta forma de mecanismo para a oxidação do hidrogênio.

A equação da taxa que o mecanismo acima conduz tem a forma,

$$r_{oxid.} = \frac{k K_{O_2} P_{O_2} K_{H_2}^2 P_{H_2}^2}{(1 + K_{O_2} P_{O_2} + K_{H_2} P_{H_2})^3} \quad (2.19)$$

Onde, $k = \frac{k_3 k_4}{k_{-3}}$; $K_{H_2} = \frac{k_1}{k_{-1}}$; e $K_{O_2} = \frac{k_2}{k_{-2}}$ são as constantes de adsorção do hidrogênio e oxigênio respectivamente.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Introdução

Para a coleta dos dados cinéticos da oxidação catalítica do hidrogênio foi montada uma instalação em escala de laboratório constituída basicamente das seguintes partes, sistema de alimentação dos reagentes e medida das vazões, sistema de reação, e sistema de análise. A instalação experimental foi toda construída em aço inoxidável e permite grande flexibilidade de operação e facilidade de ajuste das condições operacionais desejadas.

O catalisador utilizado no trabalho foi preparado por impregnação em solução aquosa do sal precursor, $PdCl_2$, em suporte constituído de α - Alumina (Al_2O_3) e dióxido de Titânio (TiO_2) seguindo a sistemática de preparação desenvolvida por Santana [31].

A geometria do reator empregado, a isothermicidade do leito, e as dimensões das partículas catalíticas, foram os parâmetros utilizados para se coletar dados cinéticos adequados.

3.2 A Instalação Experimental

A instalação experimental é baseada na desenvolvida por Moura [65] e é composta dos sistemas de alimentação dos reagentes e medida das vazões, sistema de reação, e sistema de amostragem e análise de gases, interligados por linhas aquecidas eletricamente como mostra o diagrama de blocos da Figura (3.1) e o fluxograma da instalação da Figura (3.2). Existem sistemas auxiliares de controle, medida e registro de temperatura em vários pontos da instalação experimental.

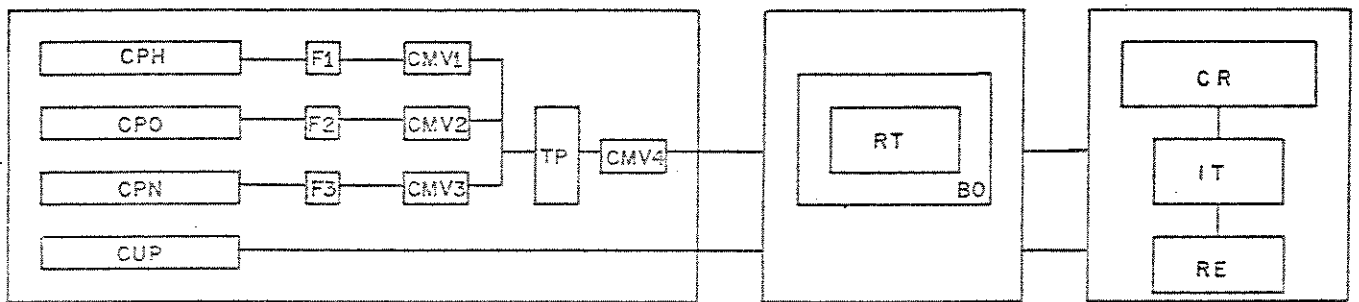


Figura 3.1: Diagrama de Blocos da Instalação

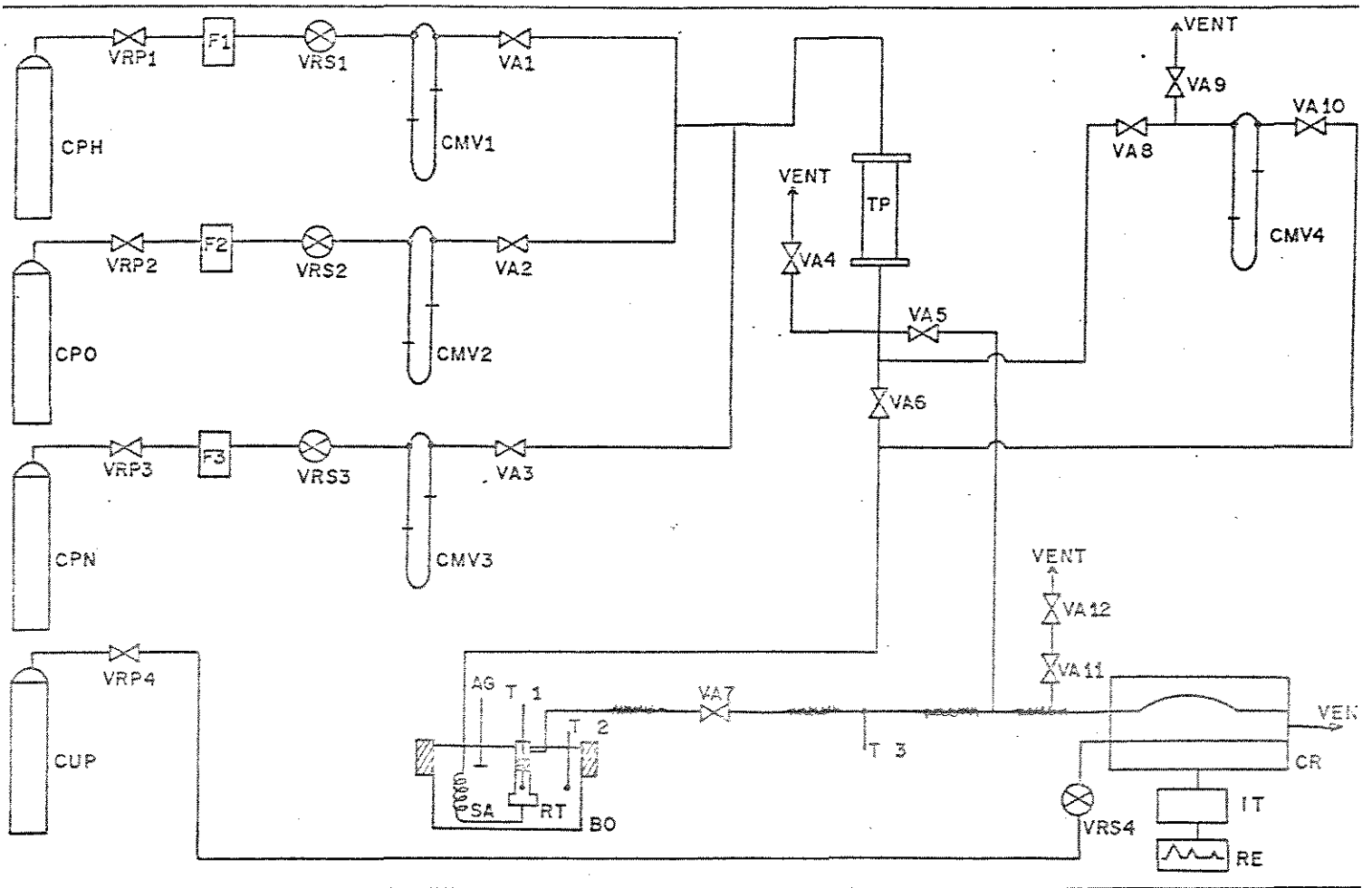


Figura 3.2: Fluxograma da Instalação

LEGENDA DO FLUXOGRAMA

AG	=	Agitador mecânico.
BO	=	Banho de óleo.
CMV	=	Conjunto medidor de vazão.
CR	=	Cromatógrafo à gás.
CPH	=	Cilindro pressurizado de hidrogênio.
CPO	=	Cilindro pressurizado de oxigênio.
CPN	=	Cilindro pressurizado de nitrogênio.
CUP	=	Cilindro pressurizado de hidrogênio ultra-puro.
F	=	Filtro para gás.
IT	=	Integrador eletrônico.
RE	=	Registrador gráfico.
RT	=	Reator.
SA	=	Serpentina de aquecimento.
T	=	Medida de temperatura por termopar.
TP	=	Tanque pulmão.
VRP	=	Válvula redutora de pressão primária (Alta pressão).
VRS	=	Válvula redutora de pressão secundária.
VA	=	Válvula agulha reguladora de vazão.

3.2.1 Sistema de Alimentação dos Reagentes e Medida de Vazões

Os reagentes utilizados nos experimentos são gases armazenados em cilindros instalados em local adequado e bem ventilado. O sistema de alimentação dos reagentes é constituído pelos cilindros de oxigênio (CPO), hidrogênio (CPH), nitrogênio (CPN), pelas válvulas primárias (VRP) e secundárias (VRS) redutoras de pressão, e pelas válvulas reguladoras de vazão. As linhas de 1/8 de polegada de diâmetro interno interligam todo o sistema.

O sistema de medida de vazões é formado por quatro conjuntos (CMV) medidores de vazão. Os medidores são constituídos por tubos capilares de aço inoxidável, de 0.5mm de diâmetro interno, conectados a tubos de PVC em forma de U, contendo água como fluido manométrico.

Os três conjuntos medidores de vazão situados na entrada da instalação experimental em conjunto com as válvulas reguladoras de vazão (VA1, VA2, VA3) são utilizadas para formar a composição inicial da mistura reagente. O quarto conjunto medidor de vazão (CMV4) situado após o tanque pulmão construído em aço inoxidável, mede a vazão da mistura reagente que é enviada ao sistema de reação.

Foram instalados filtros (F) na entrada do sistema de alimentação contendo sílica e lã de vidro silanizada nas extremidades com a finalidade de reter poeiras e água contidas nos reagentes.

3.2.2 Sistema de Reação

O sistema de reação é composto de um reator tubular (RT), um banho de óleo aquecido e agitado (BO) e de um sistema de medida e controle de temperatura.

O reator é do tipo tubular construído em aço inoxidável contendo na parte inferior uma serpentina de aquecimento (SA) e, um poço de aço inoxidável onde é embutido um termopar de Ferro-Constantan para a medida do perfil de temperatura no interior do reator conforme mostrado na Figura (3.3).

O leito catalítico é anular devido a presença do poço do termopar e é montado entre dois anéis perfurados de aço inoxidável. Em uma das extremidades é colocada uma camada de lã de vidro silanizada, enquanto na outra extremidade o anel perfurado é apoiado sobre um pequeno tubo cilíndrico de aço inoxidável coaxial com o poço do termopar.

Os reagentes após serem pré-aquecidos na serpentina imersa no banho de óleo de silicone são alimentados pela base do reator permeando o leito catalítico. Mede-se o perfil de temperatura ao longo do reator deslocando-se o termopar de 1mm de diâmetro no interior do poço do reator.

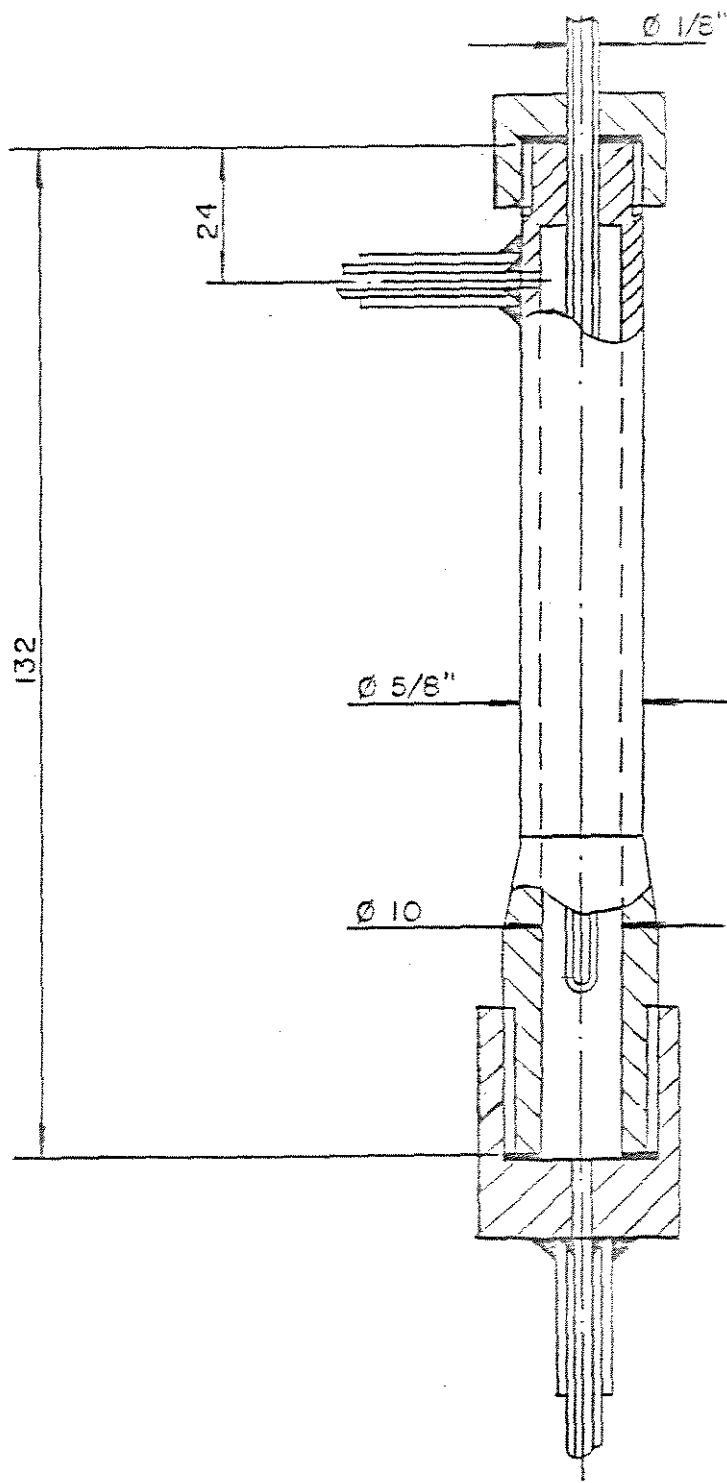


Figura 3.3: Reator Tubular

O controle da temperatura no reator é feito através do controle da temperatura do banho de óleo. Controla-se a temperatura do banho com um controlador da marca Engro, tipo PID modelo 6000 ligado a um circuito elétrico auxiliar que atua interrompendo a corrente elétrica que alimenta a resistência elétrica envolto no banho de óleo, quando a temperatura excede de 1° C a temperatura pré-estabelecida do experimento.

Os termopares da instalação estão ligados a um milivoltímetro digital com quatro dígitos da Equipamentos Científicos do Brasil através de uma chave seletora. O termopar do reator pode ainda ser acoplado a um registrador potenciométrico da marca CG, o que permite acompanhar mais detalhadamente o comportamento do perfil de temperatura no interior do reator.

O banho termostático é montado com óleo de silicone em um vaso cilíndrico contruido em aço carbono de aproximadamente quatro litros envolto pela resistência elétrica, isolado com uma camada de lã de rocha envolto por folha de alumínio corrugada. A temperatura do banho é medida por um termopar de Ferro-Constantan localizado junto a parede do vaso.

O óleo de silicone é agitado continuamente por um impelidor acoplado a um motor com variador de velocidade. Desta forma consegue-se boa movimentação do óleo, aumentando-se assim os coeficientes de troca de calor entre o banho e a parede do reator.

Para a ativação do catalisador usa-se o mesmo vaso descrito anteriormente, porém, como ativação envolvia temperaturas superiores as dos experimentos o vaso era isento de óleo de silicone, tampado e isolado configurando assim um forno de aquecimento.

A linha na saída do reator é aquecida e isolada e, o controle de temperatura é efetuado por outro sistema idêntico ao descrito para o reator, evitando-se a condensação do produto da reação que é enviado ao sistema de análise juntamente com os reagentes não consumidos pela reação.

3.2.3 Sistema de Análise

O sistema de amostragem e análise dos gases é constituído por um cromatógrafo ligado em série a um integrador eletrônico e um registrador.

O cromatógrafo modelo CG-3537S possui detetor de condutividade térmica, e coluna de análise do tipo Porapaq Q com 3.65 m de comprimento e 1/8 de polegadas de diâmetro interno. O registrador usado é do tipo potenciométrico de 1 canal, modelo SRG-CG, e opera em série com um integrador eletrônico programável da marca Minigrator, modelo 2300-11.

A amostragem é feita em linha com uma válvula de 6 vias, acoplada direta-

mente ao cromatógrafo, e aquecida a 130°C .

O volume do amostrador de gás é de 2 ml, o gás de arraste é hidrogênio ultra-puro à uma vazão de 35 ml/min fornecido pelo laboratório de hidrogênio da Unicamp.

O cromatógrafo operou nas seguintes condições:

- temperatura do vaporizador = 120°C .
- temperatura do detetor = 220°C .
- temperatura da coluna = 160°C .
- corrente do detetor = 50 ma.

A Figura (3.4) apresenta um cromatograma típico obtido durante uma experiência para se avaliar a taxa de oxidação do hidrogênio.

3.2.4 Procedimento Experimental

Para a coleta dos dados cinéticos primeiramente é feita a montagem do leito catalítico e, em seguida ativa-se o catalisador no próprio reator conforme descrito na seção (3.3.3).

Liga-se o cromatógrafo e em duas horas o sistema de análise estará estabilizado. A estabilidade do sistema é verificada pelo comportamento da linha base do registrador acoplado ao cromatógrafo. Para limpar as linhas passa-se nitrogênio por todo o sistema a uma vazão de 80 ml/min durante 10 minutos.

Coloca-se o banho de óleo em funcionamento acionando-se o sistema elétrico e o sistema de agitação, a temperatura é selecionada no controlador PID acoplado ao sistema.

Depois de limpas as linhas, o sistema de reação é isolado dos outros sistemas pelo fechamento das válvulas (VA6,VA7) . As vazões do hidrogênio e do oxigênio são reguladas pelo uso das válvulas (VA1,VA2) em conjunto com os medidores de vazão (CMV1,CMV2) de modo a se conseguir a composição inicial desejada.

Com as vazões de entrada estabilizadas procede-se uma análise cromatográfica repetida tres vezes. Uma vez acertada a composição de entrada fecha-se a válvula (VA5) e abre-se as válvulas (VA6,VA7) . Com o uso das válvulas (VA8,VA9) e o conjunto medidor de vazão (CMV4) ajusta-se a vazão da mistura reagente que será enviada ao reator, a parte da mistura reagente não usada é descartada para a atmosfera por mangueiras de PVC conectadas a exaustão da capela do laboratório.

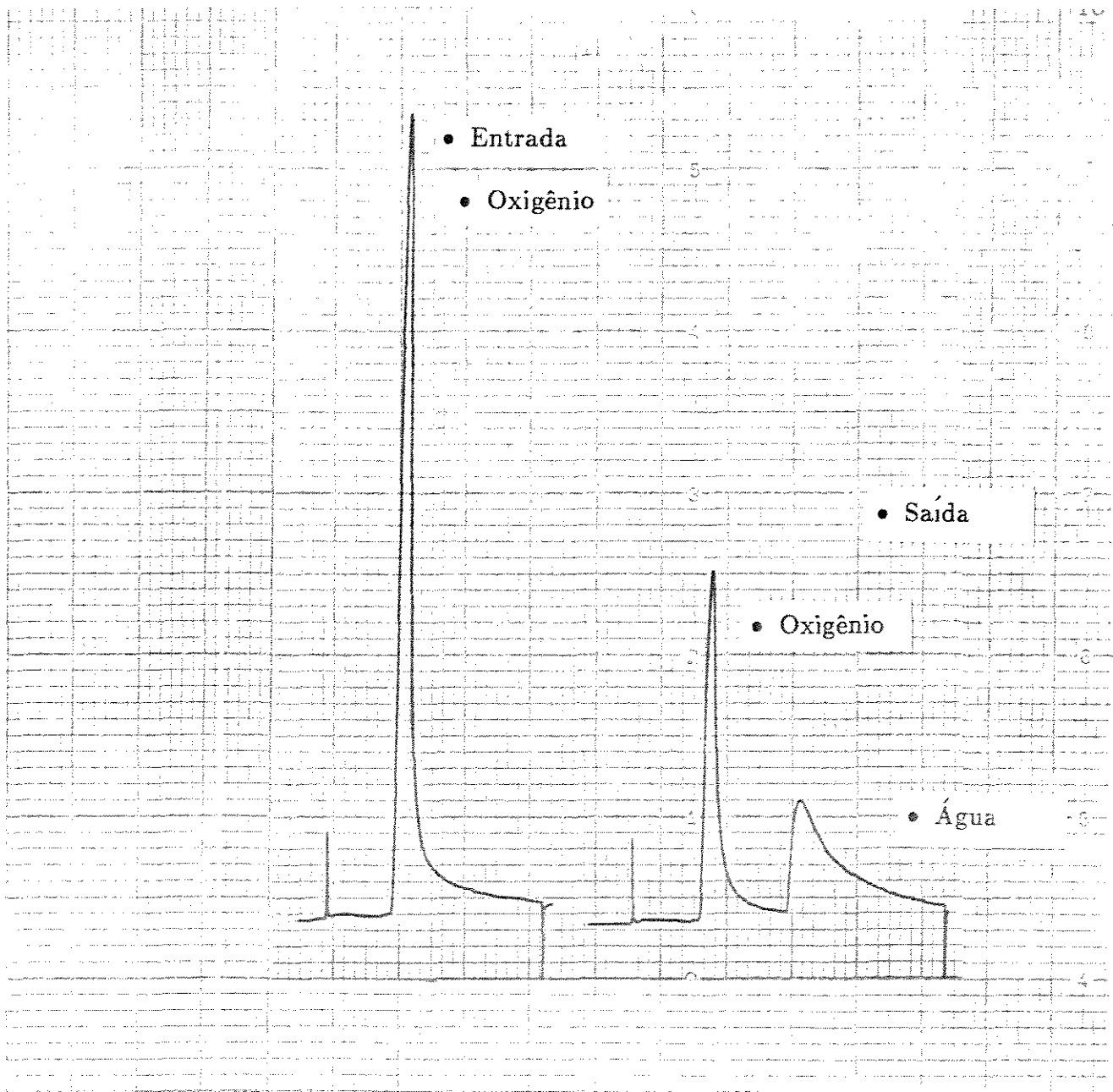


Figura 3.4: Cromatograma

Quando a mistura reagente passa pelo reator, o perfil de temperatura é medido e registrado ao longo de todo o leito catalítico com o uso do termopar, verificando-se a isothermicidade do reator para a dada condição experimental. A mistura de gases na saída do reator é analisada pelo cromatógrafo e repetida tres vezes, dessa forma pode-se efetuar os cálculos de conversão do reagente limite da reação.

3.2.5 Calibrações da Instalação Experimental

Os sistemas de medida de temperatura, vazão e análise foram calibrados na faixa de operação estabelecida para os experimentos. Os dados experimentais das calibrações foram ajustados a funções matemáticas com o uso de técnicas estatísticas. A utilização destas técnicas foi necessária para a determinação do erro experimental envolvido nas medidas das variáveis envolvidas, que será empregado na análise diferencial dos dados cinéticos no capítulo 5.

Inicialmente foram calibrados os conjuntos medidores de vazão com os próprios gases utilizados nos experimentos através do fluxímetro de bolha. Foram efetuadas cerca de 40 medidas para cada medidor. As vazões foram então corrigidas para as condições normais de temperatura e pressão. A calibração do sistema análise foi efetuada com o uso de gás ultra puro de hidrogênio contendo quantidades conhecidas de oxigênio, determina-se a relação entre a massa de oxigênio e a resposta do cromatógrafo com auxílio de um integrador eletrônico.

As faixas operacionais escolhidas foram, para o gás hidrogênio de 50 - 2000 ml/min, para o oxigênio de 5 - 20 ml/min e para o gás nitrogênio de 50 - 1200 ml/min. Os erros relativos na estimativa das vazões através do modelo ajustado para as curvas de calibração e medidas repetidas foram os seguintes, para o conjunto medidor de gás hidrogênio (CMV1) 1.15%, para o conjunto medidor de oxigênio (CMV2) 1.23%, para o conjunto medidor de nitrogênio (CMV3) 1.38%. O cromatógrafo apresentou um erro na estimativa da massa de oxigênio de 1.66%. Através destes valores pode-se determinar os erros experimentais de 2% na medida da conversão e 2.5% na medida do tempo espacial modificado. As curvas de calibração estão apresentadas no apêndice C.

3.3 Preparo do Catalisador

3.3.1 Introdução

O catalisador utilizado nos experimentos para a determinação da taxa de oxidação do hidrogênio foi um catalisador suportado preparado por impregnação do agente ativo sobre os óxidos de alumina e titânio, misturados, extrudados em forma de

cilindros e sinterizados. Foi seguida a sistemática de preparação do catalisador sugerida por Santana [31], porém, no preparo da espécie ativa a quantidade de paládio incorporada ao catalisador foi menor.

3.3.2 Preparo do Suporte

As etapas de preparo do suporte catalítico foram, o preparo da massa a partir dos óxidos de Alumina e Titânio e amido como ligante, a extrusão para a criação da forma da partícula catalítica, seguida de sinterização.

Os óxidos de Alumina e Titânio foram homogeneizados por agitação com água durante 30 minutos, seguida de decantação e filtração à vácuo. O resíduo foi seco em estufa a uma temperatura de 120°C durante 2 hora. Adicionou-se amido à massa para conferir a plasticidade necessária para a moldagem. A extrusão foi feita com molde de aço inoxidável sob pressão, desta forma obteve-se um fio de 1mm de diâmetro que posteriormente foi cortado manualmente em forma de cilindros de 1mm de comprimento. Com a finalidade de obter-se boa resistência mecânica para o catalisador, as partículas extrudadas foram submetidas a tratamento térmico, onde ocorreu a eliminação do agente plastificante por decomposição térmica e oxidação e sinterização do suporte.

3.3.3 Preparo da Espécie Ativa

As etapas de preparo da espécie ativa do catalisador foram a impregnação do suporte por a solução de cloreto de paládio, a secagem, a calcinação e a ativação do catalisador no próprio reator utilizado para a coleta dos dados experimentais.

O agente ativo (*Pd*) foi incorporado ao suporte por intermédio de uma solução aquosa do sal precursor PdCl_2 . Determinou-se a quantidade de água que o suporte podia absorver através de ensaios em branco e, solubilizou-se o sal precursor nas mesma quantidade de solvente que o suporte absorvia, garantindo assim total incorporação do agente ativo. A secagem foi efetuada em leito de jorro com ar a temperatura de 120° durante 2 horas. Essa etapa da preparação do catalisador tem como objetivo conferir boa distribuição do componente ativo sobre o suporte do catalisador. A calcinação foi efetuada a temperatura de 400°C com a finalidade de eliminar os cloretos incorporados ao sistema durante as etapas de impregnação. A ativação foi realizada com o catalisador empacotado no reator, alimentando-se o reator com hidrogênio durante 5 horas a uma vazão de 50 ml/min e temperatura de 300°C .

A quantidade de paládio utilizado por Santana [31] foi de 5% em peso de paládio em relação ao suporte, para estudar a reação de oxidação de etanol em fase vapor.

Para a oxidação do hidrogênio esta quantidade de páldio mostrou-se inviável para a obtenção de perfil isotérmico no interior do reator, portanto, a quantidade de paládio incorporada ao suporte foi reduzida a 0.1% em peso de paládio em relação ao suporte, o que garantiu a eliminação de pontos quentes no interior de reator e condições isotérmicas na obtenção dos dados cinéticos.

3.3.4 Análises do Catalisador

Foram feitas análises de área superficial para o suporte do catalisador do laboratório, para o catalisador impregnado e calcinado do laboratório, e para o catalisador industrial. A área superficial foi determinada por B.E.T com nitrogênio e os resultados foram:

- catalisador industrial :137.00 m^2 /grama.
- catalisador laboratório:1.00 m^2 /grama.
- suporte:76,59 m^2 /grama.

Para o catalisador do laboratório não calcinado foi feita uma análise termogravimétrica (TGA) com a finalidade de se observar a possível perda de óxidos formados e incorporados ao catalisador durante seu preparo. O catalisador empregado no teste continha 0.5% de paládio em peso em relação ao suporte. Os resultados não mostram qualquer perda de peso quando a amostra era submetida a uma taxa de aquecimento de 10 graus /minuto até a temperatura de 1000°C em atmosfera de nitrogênio, isso devido a pequena quantidade de amostra empregada na análise e pouco sal de Paládio presente na amostra.

3.4 Material Empregado

A seguir listamos o material empregado no preparo do catalisador e na montagem da instalação experimental para a coleta de dados cinéticos de reações gás-sólido.

3.4.1 Catalisador do Laboratório.

Os materiais usados no processo de preparação possuem as seguintes especificações:

- Alumina (Al_2O_3) - Alcoa, Fase alfa, com a seguinte composição química: 98.9% (Al_2O_3), 0.017–0.024% SiO_2 , 0.021–0.030% Fe_2O_3 , 0.031–0.038% CaO .

- Dióxido de Titânio (TiO_2) - Riedel de Haenag Seelze - Hannover, peso molecular 79.90.
- Amido Solúvel P.A. - Ecibra.
- Cloreto de Paládio ($PdCl_2$) - Degussa Companhia de Metais Preciosos, peso molecular 177.31.
- Prensa Hidráulica de 15 ton.
- Molde para extrusão - aço inoxidável.

3.4.2 Catalisador Industrial

Foi empregado o catalisador industrial da Basf de código RO - 21 com as seguintes características:

- Composição - aproximadamente 0.5% em peso de Pd sobre Al_2O_3 como suporte.
- Forma - cilindros de 4 mm de diâmetro.
- Densidade - 0.65 kg / litros.

3.4.3 Instalação Experimental

1) Válvulas reguladoras de pressão primárias (VRP1, VRP2, VRP3, VRP4) para o hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio ultra-puro.

- material : latão.
- pressões máximas (kgf/cm^2) : entrada 300, saída 5.
- fabricante : Record.

2) Válvulas reguladoras de pressão secundárias (VRS1, VRS2, VRS3, VRS4) para o hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e hidrogênio ultra-puro.

- material : latão e polietileno.
- pressões máximas (kgf/cm^2) : entrada 10, saída 1.
- fabricante : Norgreen.

3) Válvulas agulha reguladoras de vazão (VA1,VA2,VA3) para o hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

- material : aço inoxidável.
- dimensões : entrada 1/8 ", saída 1/8 ".
- fabricante : Ind. Metalurgica Pemen.

4) Filtros (F1,F2,F3) para o hidrogênio, oxigênio e nitrogênio .

- material : aço inox, sílica gel, lã de vidro silanizada.
- dimensões : 45 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento.

5) Conjuntos medidores de vazão (CMV1- 4) para os gases.

- material : base de madeira, capilar em aço inoxidável, tubo em U de PVC.
- dimensão : diâmetro do capilar 0.5 mm.
- fluido manométrico : água.
- faixa de vazões : 0 a 2000 ml/min.
- fabricante : Termoquip.

6) Tanque pulmão (TP).

- material : aço inoxidável.
- dimensões : 33mm de diâmetro e 150 mm de comprimento.

7) Banho de óleo (BO).

- material : aço carbono, lã de vidro, lã de rocha, folha de alumínio.
- dimensões : 120 mm de diâmetro 250 mm de comprimento.
- forma : cilíndrica.

8) Tubulação principal.

- material : aço inoxidável.
- dimensões : 1/8 ".

9) Tubulação auxiliar.

- material : PVC.
- dimensões : 3/8 ".

10) Reator (RT).

- material : aço inoxidável.
- dimensões : 10 mm de diâmetro, 100 mm de comprimento.
- forma : cilíndrico com tampo superior e inferior rosqueados.
- acessórios : serpentina em aço inoxidável, anéis de sustentação do catalisador.
- fabricante : Termoquip.

11) Agitador com controle de velocidade (AG).

- material : aço carbono
- fabricante : Diacti.

Capítulo 4

Coleta dos Dados Cinéticos

4.1 Introdução

Para a coleta dos dados cinéticos da oxidação catalítica do hidrogênio utilizou-se o catalisador preparado no laboratório como descrito no capítulo 3 e um catalisador industrial fabricado pela Basf com o código RO - 21.

Este catalisador industrial é utilizado em uma unidade piloto de purificação de hidrogênio eletrolítico. O catalisador é constituído de suporte de alumina em forma de cilindro (altura 6mm - diâmetro 4mm.) recobertos com paládio. O catalisador opera na unidade à temperatura de 80° e 6,2 atm de pressão.

Inicialmente foram feitos ensaios em branco com a finalidade de verificar a atividade do suporte que foi usado como diluente para reação em questão, assim como, com o reator vazio para se verificar a atividade da parede e das peças internas do reator.

4.2 Ensaios em Branco

Os ensaios em branco foram feitos às temperaturas mais altas de 130°C 150°C e razões de hidrogênio/oxigênio de 199 e 99 com o reator contendo somente o suporte. Foi verificado que o suporte pode ser considerado material inerte para a reação de oxidação catalítica do hidrogênio. A parede do reator e as peças internas também não apresentaram nenhuma atividade catalítica para as mesmas condições de teste.

4.3 Tipo de Dados Coletados

Para reatores tubulares, tal como o usado neste trabalho, os dados coletados podem ser considerados como integrais, pois as conversões obtidas são elevadas. O tratamento dos dados experimentais assim obtidos, pressupõe operação isotérmica do reator, ausência de limitações do transporte de massa inter e intra-fases, e o escoamento da mistura gasosa no reator como sendo em forma de pistão.

A operação do reator em condições praticamente isotérmicas foi conseguida com a diluição do catalisador com o próprio suporte e a imersão do reator em banho de óleo agitado. As condições do transporte inter-fases foi verificada operando o sistema em condições bem diferentes da razão molar hidrogênio/oxigênio na alimentação, sendo observada grandes variações nos níveis de conversão, o que não ocorreria se o sistema sofresse limitações de transporte de massa.

A relação entre os diâmetros do reator e partícula situa-se entre 8 e 10 e é considerada satisfatória para prever a eliminação da possibilidade de formação de canais preferencias no leito do catalisador. O catalisador industrial foi quebrado e peneirado, para adequar-se o tamanho das partículas ao tamanho do reator.

4.4 Técnicas Experimentais

O reator foi carregado com uma mistura de partículas de catalisador e diluente. Para os ensaios com o catalisador preparado no laboratório, a mistura de partículas catalíticas e diluente estavam na proporção de 1:7 em massa de catalisador/diluente, e para o catalisador industrial a proporção foi de 1:10. Desta forma conseguiu-se a coleta de dados em condições aproximadamente isotérmicas na faixa operacional estabelecida.

Os dados cinéticos foram coletados em condições de regime estacionário, e para cada temperatura e razão molar hidrogênio/oxigênio na alimentação variou-se o tempo espacial modificado W/F , mantendo-se inalterada a massa de catalisador. As condições operacionais usadas para o catalisador do laboratório foram:

- Temperatura: 90, 110, 130, 150°C.
- Razão molar Hidrogênio/Oxigênio (R): 199, 99, 65.66, correspondendo a 5000, 10000, 15000 ppm (v/v).
- Tempo espacial Modificado (W/F): na faixa de 0.25 - 1.49 gramas de catalisador $\times min$ / Nl de mistura reagente.
- massa de catalisador (W): 0.30003 gramas.

As condições operacionais usadas para o catalisador industrial foram:

- Temperatura: 80, 90, 110°C.
- Razão molar Hidrogênio/Oxigênio (R): 199, 99, 65.66, correspondendo a 5000, 10000, 15000 ppm (v/v).
- Tempo espacial Modificado (W/F): na faixa de 0.087 - 0.5 gramas de catalisador $\times min / Nl$ de mistura reagente.
- Massa de catalisador (W): 0.10005 gramas.

Durante os experimentos utilizou-se um programa de computador que foi empregado no registro e monitoração dos dados cinéticos obtidos. O programa registrava em arquivo as datas dos experimentos, as condições de temperatura e pressão do ambiente, massa de catalisador empregada, vazões dos gases, temperatura do experimento e a resposta do cromatógrafo.

O programa continha em seu algoritmo as equações de calibração dos sistemas de medida de vazões e do sistema de análise, assim como, o cálculo da conversão do reagente limite, oxigênio, em função do grau de avanço da reação, medido pela variação da massa de oxigênio acompanhada pelo cromatógrafo. Desta forma depois de estabilizadas as condições operacionais escolhidas para o experimento gerava-se um arquivo contendo as informações principais necessárias para posterior análise. No apêndice A apresentamos um listagem do arquivo gerado durante os experimentos.

4.5 Dados Cinéticos Coletados

A seguir são apresentados os valores médios das conversões calculadas a partir das concentrações medidas experimentalmente para o catalisador do laboratório e o catalisador industrial.

4.5.1 Catalisador do Laboratório

Temperatura 90°C

Dados coletados, com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.30003 gramas com diluição de 1/7 (massa de catalisador / massa de diluente).

R	$\frac{W}{F} \left(\frac{g. catal. mn.}{Nl mist. reag.} \right)$	Conversão - X_{O_2} (%)
199	0.25	7.53
	0.39	10.34
	0.68	17.94
	0.95	21.36
	1.49	24.38
99	0.25	13.54
	0.39	16.12
	0.68	24.02
	0.95	28.24
	1.49	30.92
65.66	0.25	17.58
	0.39	22.78
	0.68	29.28
	0.95	33.18
	1.49	37.33

Tabela 4.1: Dados cinéticos do catalisador do laboratório à 90°C

Temperatura 110°C

Dados coletados, com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.30003 gramas com diluição de 1/7 (massa de catalisador / massa de diluente).

R	$\frac{W}{F} \left(\frac{g. \text{ catal. } min.}{Nl \text{ mist. reag.}} \right)$	Conversão - X_{O_2} (%)
199	0.25	12.66
	0.39	18.14
	0.68	28.59
	0.95	35.03
	1.49	42.15
99	0.25	18.45
	0.39	25.35
	0.68	35.79
	0.95	41.50
	1.49	48.16
65.66	0.25	24.53
	0.39	33.20
	0.68	45.17
	0.95	52.33
	1.49	59.18

Tabela 4.2: Dados cinéticos do catalisador do laboratório à 110°C

Temperatura 130°C

Dados coletados, com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.30003 gramas com diluição de 1/7 (massa de catalisador / massa de diluente).

R	$\frac{W}{F}$ ($\frac{g. catal. min.}{Nl mist. reag.}$)	Conversão - X_{O_2} (%)
199	0.25	17.97
	0.39	25.01
	0.68	36.37
	0.95	44.40
	1.49	51.69
99	0.25	23.13
	0.39	32.04
	0.68	45.09
	0.95	53.18
	1.49	62.24
65.66	0.25	27.20
	0.39	37.07
	0.68	52.50
	0.95	62.04
	1.49	70.89

Tabela 4.3: Dados cinéticos do catalisador do laboratório à 130°C

Temperatura 150°C

Dados coletados, com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.30003 gramas com diluição de 1/7 (massa de catalisador / massa de diluente).

R	$\frac{W}{F}$ ($\frac{g. catal. mn.}{Nl mist. reag.}$)	Conversão - X_{O_2} (%)
199	0.25	20.37
	0.39	29.26
	0.68	43.63
	0.95	51.21
	1.49	57.19
99	0.25	25.50
	0.39	36.03
	0.68	52.43
	0.95	59.37
	1.49	63.46
65.66	0.25	28.37
	0.39	39.53
	0.68	58.27
	0.95	68.30
	1.49	74.92

Tabela 4.4: Dados cinéticos do catalisador do laboratório à 150°C

4.5.2 Catalisador Industrial

Temperatura 80°C

Dados coletados, com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.10005 gramas com diluição de 1/10 (massa de catalisador / massa de diluente).

R	$\frac{W}{F} \left(\frac{g. \text{ catal. } mn.}{Nl \text{ mist. reag.}} \right)$	Conversão - X_{O_2} (%)
199	0.087	16.15
	0.130	23.34
	0.225	33.77
	0.315	42.22
	0.500	48.23
99	0.087	25.44
	0.130	32.66
	0.225	40.41
	0.315	47.15
	0.500	52.13
65.66	0.087	32.50
	0.130	35.26
	0.225	43.37
	0.315	49.20
	0.500	56.15

Tabela 4.5: Dados cinéticos do catalisador industrial à 80°C

Temperatura 90°C

Dados coletados, com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.10005 gramas com diluição de 1/10 (massa de catalisador / massa de diluente).

R	$\frac{W}{F} \left(\frac{\text{g. catal. min.}}{\text{Nl mist. reaq.}} \right)$	Conversão - X_{O_2} (%)
199	0.087	20.64
	0.130	26.19
	0.225	38.16
	0.315	48.82
	0.500	51.64
99	0.087	28.45
	0.130	38.52
	0.225	49.79
	0.315	57.39
	0.500	64.44
65.66	0.087	39.30
	0.130	45.39
	0.225	55.40
	0.315	62.96
	0.500	67.13

Tabela 4.6: Dados cinéticos do catalisador industrial à 90°C

Temperatura 110°C

Dados coletados, com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.10005 gramas com diluição de 1/10 (massa de catalisador / massa de diluente).

R	$\frac{W}{F} \left(\frac{g. \text{ catal. } m.n.}{Nl \text{ mist. reaq.}} \right)$	Conversão - X_{O_2} (%)
199	0.087	23.61
	0.130	31.46
	0.225	43.65
	0.315	54.26
	0.500	57.22
99	0.087	32.96
	0.130	41.73
	0.225	55.93
	0.315	67.31
	0.500	69.60
65.66	0.087	44.53
	0.130	53.78
	0.225	66.32
	0.315	73.96
	0.500	77.05

Tabela 4.7: Dados cinéticos do catalisador industrial à 110°C

Capítulo 5

Interpretação e Tratamento dos Dados Cinéticos

5.1 Introdução

Inicialmente, os dados cinéticos foram interpretados através do método diferencial de análise usando o programa de computador desenvolvido por Nunhez [32]. Utilizou-se os resultados desta análise para a aplicação do método da taxa inicial. O tratamento integral dos dados foi aplicado sobre as equações encontradas na literatura e sobre a equação derivada a partir de um mecanismo proposto de reação do tipo Hougen - Watson, adotando-se a sistemática de Temkin.

A estimativa dos parâmetros cinéticos foi feita através do método dos mínimos quadrados utilizando-se os algoritimos DUD (Don't Use Derivates.), e Marquardt, do procedimento NLIN (NonLinear), do sistema de programas SAS (Statistical Analysis Systems).

5.2 Tratamento Diferencial dos Dados

O tratamento diferencial dos dados cinéticos da oxidação catalítica do hidrogênio foi aplicado aos dados coletados com o catalisador preparado no laboratório e com o catalisador industrial. Para a determinação da taxa de reação utilizou-se o programa desenvolvido por Nunhez.

O programa utiliza as variáveis experimentais, tempo espacial modificado (W/F) e conversão de oxigênio (X_{O_2}) e seus respectivos erros envolvidos na medição destas variáveis. Utilizou-se o valor de 2.0% para o erro na variável conversão e o valor de 2.5% para o erro na variável tempo espacial modificado, obtidos durante a

calibração conforme descrito na seção (3.2.5).

O método das taxas iniciais sugerido por Yang [64] foi aplicado usando-se os resultados obtidos com o método spline com a finalidade de se discriminar os mecanismos que serão testados pelo método integral.

A seguir apresentamos nas seções 5.2.1 e 5.2.2 os valores das taxas de oxidação catalítica do hidrogênio obtidas para o catalisador preparado no laboratório na faixa de temperaturas de 90, 110, 130, 150°C e para o catalisador industrial nas temperaturas de 80, 90, 110°C.

5.2.1 Taxas do Catalisador do Laboratório

Temperatura 90°C

Taxas determinadas, com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.30003 gramas com diluição de 1/7 (massa de catalisador / massa de diluente).

R	$\frac{W^*}{F}$ ($\frac{g. \text{ cat. min.}}{Nl \text{ mist. reaq.}}$)	$X_{O_2}^*$ (%)	Taxa ($\frac{Nl O_2 \text{ reaq.}}{g. \text{ cat. min.}}$)
199	0.0000	0.0000	0.002399
	0.2536	7.0953	0.001356
	0.3848	10.4406	0.001090
	0.6829	17.8573	0.000784
	0.9491	21.3977	0.000519
	1.4900	24.3765	0.000510
99	0.0000	0.0000	0.007048
	0.2523	13.5011	0.003969
	0.3869	16.1915	0.002829
	0.6811	23.9612	0.001280
	0.9538	28.2668	0.000521
	1.4901	32.1175	0.000977
65.66	0.0000	0.0000	0.015868
	0.2458	17.6593	0.006535
	0.3952	22.6341	0.004418
	0.6772	29.4000	0.002675
	0.9508	33.1253	0.001607
	1.4899	37.3350	0.001081

Tabela 5.1: Taxas de reação com o catalisador do laboratório à 90°C

Temperatura 110°C

Taxas determinadas, com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.30003 gramas com diluição de 1/7 (massa de catalisador / massa de diluente).

R	$\frac{W^*}{F}$ ($\frac{g. cat. min.}{Nl mist. reag.}$)	$X_{O_2}^*$ (%)	Taxa ($\frac{Nl O_2 reag.}{g. cat. min.}$)
199	0.0000	0.0000	0.002728
	0.2551	12.6301	0.002263
	0.3821	18.1402	0.001994
	0.6844	28.5693	0.001459
	0.9485	35.0301	0.001022
	1.4902	42.1505	0.000321
99	0.0000	0.0000	0.009265
	0.2519	18.3935	0.005721
	0.3872	25.4340	0.004469
	0.6813	35.7044	0.002721
	0.9496	41.5390	0.001657
	1.4900	48.1564	0.001159
65.66	0.0000	0.0000	0.020150
	0.2476	24.6111	0.010480
	0.3932	33.0509	0.007850
	0.6783	45.2927	0.004943
	0.9505	52.2740	0.002997
	1.4899	59.1851	0.001325

Tabela 5.2: Taxas de reação com o catalisador do laboratório à 110°C

Temperatura 130°C

Taxas determinadas, com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.30003 gramas com diluição de 1/7 (massa de catalisador / massa de diluente).

R	$\frac{W^*}{F}$ ($\frac{g. \text{ cat. min.}}{Nl \text{ mist. reaq.}}$)	$X_{O_2}^*$ (%)	Taxa ($\frac{Nl O_2 \text{ reaq.}}{g. \text{ cat. min.}}$)
199	0.0000	0.0000	0.004731
	0.2484	18.0241	0.002729
	0.3924	24.9104	0.002249
	0.6784	36.4519	0.001725
	0.9505	44.3626	0.001214
	1.4900	51.6934	0.001202
99	0.0000	0.0000	0.011952
	0.2487	23.1802	0.007072
	0.3919	31.9475	0.005562
	0.6789	45.1660	0.003645
	0.9513	53.1453	0.002373
	1.4903	62.2432	0.001324
65.66	0.0000	0.0000	0.021595
	0.2503	27.1816	0.012076
	0.3865	37.1960	0.009506
	0.6803	52.7788	0.006502
	0.9489	62.0497	0.004201
	1.4900	70.8891	0.001029

Tabela 5.3: Taxas de reação com o catalisador do laboratório à 130°C

Temperatura 150°C

Taxas determinadas, com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.30003 gramas com diluição de 1/7 (massa de catalisador / massa de diluente).

R	$\frac{W^*}{F}$ ($\frac{g. cat. min.}{Nl mist. reaq.}$)	$X_{O_2}^*$ (%)	Taxa ($\frac{Nl O_2 reaq.}{g. cat. min.}$)
199	0.0000	0.0000	0.004515
	0.2529	20.2545	0.003568
	0.3856	29.4725	0.002988
	0.6821	43.4552	0.001867
	0.9494	51.2897	0.001076
	1.4900	57.1827	0.001723
99	0.0000	0.0000	0.011089
	0.2550	25.2792	0.008889
	0.3828	36.4363	0.007194
	0.6829	52.0958	0.003824
	0.9432	59.5225	0.001717
	1.4917	63.4466	0.000406
65.66	0.0000	0.0000	0.020111
	0.2539	28.1731	0.013973
	0.3843	39.8923	0.011502
	0.6828	57.9720	0.007364
	0.9492	68.4359	0.004213
	1.4900	74.9075	0.000153

Tabela 5.4: Taxas de reação com o catalisador do laboratório à 150°C

5.2.2 Taxas do Catalisador Industrial

Temperatura 80°C

Taxas coletadas, com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.10005 gramas com diluição de 1/10 (massa de catalisador / massa de diluente).

R	$\frac{W^*}{F} \left(\frac{g. \text{ cat. } mn.}{Nl \text{ mist. reaq.}} \right)$	$X_{O_2}^* (\%)$	Taxa $\left(\frac{Nl O_2 \text{ reaq.}}{g. \text{ cat. } mn.} \right)$
199	0.0000	0.0000	0.019924
	0.0788	15.9879	0.006646
	0.1317	23.5909	0.003852
	0.2159	33.6130	0.002321
	0.3172	41.8462	0.002062
	0.5001	48.2625	0.005419
99	0.0000	0.0000	0.068054
	0.0834	25.3467	0.010462
	0.1225	32.4945	0.006919
	0.2278	40.7581	0.014162
	0.3142	47.4390	0.013223
	0.5013	52.1049	0.013135
65.66	0.0000	0.0000	0.098158
	0.0893	32.3249	0.022550
	0.1274	35.5753	0.014207
	0.2259	43.1237	0.017372
	0.3148	49.3920	0.015312
	0.5011	56.1405	0.004562

Tabela 5.5: Taxas de reação com o catalisador industrial à 80°C

Temperatura 90°C

Taxas determinadas, com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.10005 gramas com diluição de 1/10 (massa de catalisador / massa de diluente).

R	$\frac{W^*}{F} \left(\frac{g. \text{ cat. } min.}{Nl \text{ mist. reag.}} \right)$	$X_{O_2}^* (\%)$	Taxa $\left(\frac{Nl O_2 \text{ reag.}}{g. \text{ cat. } min.} \right)$
199	0.0000	0.0000	0.030292
	0.0855	20.1441	0.005792
	0.1371	26.2755	0.002507
	0.2159	38.8744	0.003085
	0.3187	48.5033	0.003191
	0.4982	51.6675	0.001958
99	0.0000	0.0000	0.067621
	0.0869	28.5090	0.019230
	0.1331	37.8923	0.015223
	0.2253	49.3921	0.012942
	0.3085	57.1939	0.008935
	0.5005	64.5194	0.005051
65.66	0.0000	0.0000	0.126316
	0.0873	39.7930	0.026090
	0.1324	45.5761	0.011567
	0.2235	55.2340	0.014200
	0.3125	62.9476	0.012641
	0.5000	67.1821	0.003337

Tabela 5.6: Taxas de reação com o catalisador industrial à 90°C

Temperatura 110°C

Taxas determinadas, com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.10005 gramas com diluição de 1/10 (massa de catalisador / massa de diluente).

R	$\frac{W^*}{F}$ ($\frac{g. cat. min.}{Nl mist. reag.}$)	$X_{O_2}^*$ (%)	Taxa ($\frac{Nl O_2 reag.}{g. cat. min.}$)
199	0.0000	0.0000	0.027328
	0.0837	23.8193	0.008878
	0.1315	31.1645	0.005434
	0.2258	43.6251	0.002574
	0.3015	54.7726	0.001916
	0.5000	57.2552	0.006715
99	0.0000	0.0000	0.067796
	0.0867	32.8699	0.022258
	0.1328	41.1242	0.013171
	0.2195	55.4593	0.009990
	0.3158	67.6631	0.000646
	0.5012	69.9260	0.000576
65.66	0.0000	0.0000	0.106270
	0.0871	44.3363	0.035248
	0.1287	53.2518	0.022707
	0.2266	66.8852	0.013966
	0.3125	73.9331	0.007810
	0.5000	77.2533	0.001979

Tabela 5.7: Taxas de reação com o catalisador industrial à 110°C

5.3 Tratamento Integral dos Dados

O tratamento integral foi aplicado aos dados cinéticos obtidos com o catalisador do laboratório e com o catalisador industrial.

Foram testadas várias equações propostas na literatura para a oxidação catalítica do hidrogênio. O teste foi efetuado com o programa DUD acoplado a uma integração numérica do tipo quadratura de Gauss. As estimativas iniciais dos parâmetros cinéticos foram as mesmas para todos os modelos, e a comparação entre os modelos foi efetuada pela análise dos resíduos e pelo comportamento das constantes ajustadas em função da temperatura.

Os dados cinéticos também foram interpretados através de um mecanismo de reação do tipo Hougen-Watson, adotando-se a sistemática de Temkin [40]. O mecanismo proposto neste trabalho foi baseado em informações da literatura sobre a reação de oxidação do hidrogênio em catalisadores de platina suportados em alumina e sílica conforme discutimos na seção (2.7.6).

5.3.1 Equações Cinéticas Testadas

As equações cinéticas testadas foram obtidas a partir de mecanismos de reação para a oxidação do hidrogênio, encontrados na literatura e apresentados no capítulo 2. A estimativa das constantes cinéticas para as equações testadas foi obtida através do uso do programa DUD, inicialmente adotou-se a mesma estimativa inicial para todas as equações testadas. Os resultados obtidos para cada equação foram comparados através da análise dos resíduos, além de se verificar o comportamento das constantes em relação a temperatura.

As equações cinéticas testadas contendo dois parâmetros ajustáveis foram, (2.14,2.16)

$$\tau_{oxid.} = \frac{k_1 P_{O_2}}{(1 + \sqrt{K_{H_2} P_{H_2}})^2} \quad 2.14$$

$$\tau_{oxid.} = 2 \frac{k_2 P_{O_2} \sqrt{K_1 P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_1 P_{H_2}}} \quad 2.16$$

As equações cinéticas testadas contendo três parâmetros ajustáveis foram, (2.18,2.15,2.19)

$$\tau_{oxid.} = 2 \frac{k_5 + k_1 \sqrt{K_2 P_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_2 P_{H_2}}} P_{O_2} \quad 2.18$$

$$r_{\text{oxid.}} = \frac{k K_{O_2} P_{O_2} K_{H_2}^2 P_{H_2}^2}{(1 + K_{O_2} P_{O_2} + K_{H_2} P_{H_2})^3} \quad 2.15$$

$$r_{\text{oxid.}} = \frac{k K_{O_2} P_{O_2} K_{H_2}^2 P_{H_2}^2}{(K_{O_2} P_{O_2} + K_{H_2} P_{H_2})^3} \quad 2.19$$

De um maneira geral, as equações cinéticas contendo dois parâmetros ajustáveis mostraram resíduos tendenciosos, principalmente para as concentrações iniciais de oxigênio mais elevadas. As equações contendo três parâmetros ajustáveis apresentaram menores valores para os resíduos e sem tendências, porém certas constantes não obedeciam as leis de Arrhenius e van't Hoff que são funções de temperatura. Portanto as equações acima não foram exploradas por causa dos resultados não satisfatórios encontrados.

5.3.2 Proposta de Mecanismo

O mecanismo proposto no trabalho segue a sistemática de Temkin e tem como base o mecanismo sugerido por Temkin e Kuchaev [59] para a oxidação do hidrogênio em catalisador de Platina. Os trabalhos de Smith [50] e Boudart [51] também são considerados na dedução do mecanismo de reação.

O mecanismo proposto também foi baseado nos trabalhos de Gland [56] como relação aos possíveis intermediários que participam do mecanismo, e nos trabalhos de King [30] e Christmann [47] para a adsorção dissociativa do hidrogênio e do oxigênio.

A seguir apresentamos o esquema geral do mecanismo proposto, neste esquema, Z, representa um único tipo de sítio ativo na superfície do catalisador. O mecanismo é constituído de seis etapas elementares e uma única rota de reação.

etapa	reação	$N^{(1)}$	
1)	$O_2 + Z \xrightarrow{k_1} ZO_2$	1	L
2)	$ZO_2 + Z \xrightarrow{k_2} 2ZO$	1	R
3)	$H_2 + 2Z \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} 2ZH$	1	E
4)	$ZO + ZH \xrightarrow{k_4} ZOH + Z$	2	R
5)	$2ZOH + H_2 \xrightarrow{k_5} 2ZH_2O$	1	R
6)	$H_2O + Z \xrightleftharpoons[k_{-6}]{k_6} ZH_2O$	-2	E
<hr/>			
	$N^{(1)} 2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$		

As etapas dois, quatro e cinco foram consideradas rápidas (R) em relação a primeira etapa do mecanismo, as etapas tres e seis foram consideradas em equilíbrio (E) e a primeira etapa como lenta (L). Os intermediários presentes são ZOH , ZH , ZO_2 , ZO , ZH_2O , Z , e segundo a sistemática de Temkin temos,

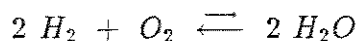
- $(H = S + U - J)$.
- Intermediários $(J) = 6$
- Etapas de reação $(S) = 6$
- Equação de balanço $(U) = 1$
- Rotas Independentes $(H) = 1$

5.3.3 Dedução da Equação Cinética

A partir do mecanismo reacional acima foi derivada uma expressão cinética para a oxidação do hidrogênio em catalisador suportado de paládio. Para a dedução da equação cinética foram feitas algumas hipótese simplificadoras e o resultado do método das taxas iniciais foi utilizado para se discriminar a etapa controladora da reação.

Expressões para as Pressões Parciais

Para a reação de combinação entre o hidrogênio e oxigênio temos o seguinte desenvolvimento,



$$\frac{dn_{H_2}}{-2} = \frac{dn_{O_2}}{-1} = \frac{dn_{H_2O}}{2} = d\xi \quad (5.1)$$

$$n_{O_2} = n_{O_2} - \xi \quad (5.2)$$

$$n_{H_2} = n_{H_2} - 2\xi \quad (5.3)$$

$$n_{H_2O} = n_{H_2O} + 2\xi \quad (5.4)$$

O somatório do número de moles total iniciais passa a ser representado por,

$$n_{T_0} = n_{O_2} + n_{H_2} + n_{H_2O} \quad (5.5)$$

Estas expressões nos fornecem o número de moles dos componentes em um dado instante, quando a reação química avança de um certo grau de avanço ξ . A base de cálculo adotada foi o somatório do número de moles totais do sistema na entrada igual a um.

As frações molares dos constituintes da reação podem ser expressas em função do grau de avanço, pelas seguintes relações,

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_T}, \quad y_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_T}, \quad y_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_T}$$

onde n_T é o número total de moles.

Admitindo-se comportamento ideal para os gases no interior do reator submetido a pressão total uniforme P_T . A relação entre o número de moles do gás hidrogênio e do gás oxigênio sendo definida como R e relacionando o grau de avanço da reação com a conversão do oxigênio obtemos as seguintes expressões para as pressões parciais dos componentes do sistema.

$$P_{O_2} = \frac{(1 - X_{O_2})}{(R + 1 - X_{O_2})} P_T \quad (5.6)$$

$$P_{H_2} = \frac{(R - 2 X_{O_2})}{(R + 1 - X_{O_2})} P_T \quad (5.7)$$

$$P_{H_2O} = \frac{(2 X_{O_2})}{(R + 1 - X_{O_2})} P_T \quad (5.8)$$

Equação de Balanço de Sítios

A equação de balanço para os sítios ativos presentes no catalisador pode ser representada pela seguinte equação se considerarmos apenas um único tipo de sítio ativo,

$$ZOH + ZH + ZO_2 + ZO + ZH_2O + Z = 1 \quad (5.9)$$

Das etapas em equilíbrio três e seis podemos obter as seguintes relações.

$$ZH = (K_3 P_{H_2})^{1/2} Z \quad (5.10)$$

$$ZH_2O = (K_6 P_{H_2O}) Z \quad (5.11)$$

Devido ao excesso de gás hidrogênio no sistema podemos considerar,

$$ZO, ZO_2, ZOH \ll 1 \quad (5.12)$$

Com as devidas simplificações a equação de balanço toma a forma,

$$ZH + ZH_2O + Z = 1 \quad (5.13)$$

$$Z = 1 / (1 + (K_3 P_{H_2})^{1/2} + (K_6 P_{H_2O})) \quad (5.14)$$

Equação da Taxa de Oxidação do Hidrogênio

Admitindo-se que etapa determinante da taxa de reação é a etapa de adsorção do oxigênio molecular sobre o catalisador de paládio e que comparada com esta, a etapa de desorção do oxigênio é desprezível, podemos substituir a equação do balanço de sítios (5.14) na equação (5.16) obtendo assim, a expressão (5.17) da taxa de oxidação do hidrogênio em função das pressões parciais do sistema

$$r_{O_2} = r_1 \quad (5.15)$$

$$r_{O_2} = k_1 P_{O_2} Z \quad (5.16)$$

$$r_{O_2} = \frac{k_1 P_{O_2}}{(1 + (K_3 P_{H_2})^{1/2} + K_6 P_{H_2O})} \quad (5.17)$$

5.3.4 Forma Integrada da Taxa

Utilizando a forma integrada da equação de balanço material para o reator tubular a equação cinética (5.17) foi integrada analiticamente e seus parâmetros foram determinados com auxílio do procedimento não-linear Marquardt do programa SAS.

A equação de Balanço para o gás oxigênio no reator tubular é,

$$F_{O_2} dX_{O_2} = (-r_{O_2}) dW \quad (5.18)$$

A forma integrada da expressão acima é,

$$\frac{W}{F_{O_2}} = \int_0^{X_{O_2}} \frac{dX_{O_2}}{(-r_{O_2})} \quad (5.19)$$

Devido ao excesso de gás hidrogênio no sistema foram efetuadas simplificações na equação cinética de oxidação do hidrogênio e nas expressões das pressões parciais. Analisando-se a ordem de grandeza dos termos do denominador nas expressões da

pressões parciais dos componentes do sistema, o número de moles totais do sistema foi adotado constante e igual a um. As constantes cinéticas foram agrupadas em outras constantes para facilitar o ajuste e a estimativa inicial.

- $C_1 = 1/k_1$
- $C_2 = \sqrt{K_3}/k_1$
- $C_3 = K_6/k_1$
- $F = F_{O_2}(1 + R)$
- $(R + 1 - X_{O_2}) \simeq (R + 1)$

A equação integrada tem a forma,

$$\begin{aligned} \frac{W}{F} = & 1/(R + 1) [C_1 (R + 1) (-\ln(1 - X_{O_2})) \\ & + C_2 \sqrt{R} (\ln(1 - X_{O_2})) \\ & + C_3 (X_{O_2} + \ln(1 - X_{O_2}))] \end{aligned} \quad (5.20)$$

Capítulo 6

Resultados

6.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos através do tratamento diferencial e integral dos dados cinéticos da reação de oxidação catalítica do hidrogênio. Discutimos os resultados, e apresentamos as curvas cinéticas ajustadas versus os pontos experimentais coletados.

6.2 Apresentação dos Resultados

Os resultados relativos aos métodos matemáticos aplicados aos dados cinéticos coletados com o catalisador do laboratório e com o catalisador industrial são apresentados nesta seção.

Os resultados obtidos pelo método da taxas iniciais estão apresentados em forma de tabela contendo os valores das constantes do ajuste linear dos dados e o coeficiente de correlação. Para as taxas obtidas por spline apresentamos as tabelas contendo os desvios entre o valor experimental e o predito da variável tempo espacial modificado e as taxas de oxidação do hidrogênio. Os desvios são calculados em relação ao valor experimental em termos percentuais.

Para o método integral apresentamos as constantes obtidas nos ajustes não-lineares e os pontos experimentais em contraste com o modelo ajustado, em forma de gráficos. O desvio absoluto entre o valor predito e o experimental da variável tempo espacial modificado pode ser encontrado nas listagens dos resultados no apêndice B.

6.3 Resultados Relativos ao Método Diferencial de Análise

Através do método diferencial de análise foram determinadas as taxas da reação para todos os pontos coletados. Utilizamos a técnica do spline modificado. Fazendo uso dos resultados obtidos pelo método spline foi aplicada a técnica da taxa inicial para os dados coletados.

6.3.1 Resultados do Método das Taxas Iniciais

A seguir apresentamos nas Tabelas 6.1 e 6.2 os resultados para o método das taxas iniciais aplicado aos pontos experimentais com os catalisadores do laboratório e o industrial, na faixa de temperatura de 80 – 150°C. Os dados foram correlacionados através de uma função linear da forma $Y = AX + B$ com coeficiente de correlação COR.

$T^{\circ}C$	R	Taxa inicial ($\frac{NIO_2\text{reag.}}{g.\text{cat. min.}}$)	Constantes (Ajuste Linear)
90	199	0.002399	$A = 1.045$
	99	0.007048	$B = -1.51 \times 10^{-3}$
	65.66	0.015868	$COR = 0.964$
110	199	0.002728	$A = 1.339$
	99	0.009265	$B = -2.08 \times 10^{-3}$
	65.66	0.020150	$COR = 0.968$
130	199	0.004731	$A = 1.440$
	99	0.011952	$B = -1.23 \times 10^{-3}$
	65.66	0.021595	$COR = 0.988$
150	199	0.004515	$A = 1.299$
	99	0.011089	$B = -6.51 \times 10^{-4}$
	65.66	0.020111	$COR = 0.990$

Tabela 6.1: Método das Taxas Iniciais para o Catalisador do Laboratório

$T^{\circ}C$	R	Taxa inicial ($\frac{NI_{O_2\text{reag.}}}{q.\text{cat.}\text{min.}}$)	Constantes (Ajuste Linear)
80	199	0.019924	A = 6.852
	99	0.068054	B = - 0.0049
	65.66	0.098160	COR = 0.989
90	199	0.030292	A = 8.326
	99	0.067621	B = - 0.0064
	65.66	0.126316	COR = 0.988
110	199	0.027330	A = 7.186
	99	0.067800	B = - 0.0035
	65.66	0.106300	COR = 0.997

Tabela 6.2: Método das Taxas Iniciais para o Catalisador Industrial

6.3.2 Resultados do Método Spline

A seguir apresentamos os resultados referentes a aplicação do método spline aos dados cinéticos experimentais. A variável de comparação foi o tempo espacial modificado, porque apresenta maior erro experimental na sua determinação.

Catalisador do Laboratório

Resultados referentes as taxas determinadas com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.30003 gramas com diluição de 1/7 (massa de catalisador / massa de diluente), nas condições de 90°C e 1 atm com o catalisador do laboratório.

$\frac{W}{F} \left(\frac{g. \text{ cat. min.}}{Nl \text{ mist. reag.}} \right)_{\text{expe.}}$	$\frac{W}{F} \left(\frac{g. \text{ cat. min.}}{Nl \text{ mist. reag.}} \right)_{\text{teor.}}$	Desvio (%)	Taxa $\left(\frac{NiO_2 \text{ reag.}}{g. \text{ cat. min.}} \right)$
0.00	0.0000	-	0.002399
0.25	0.2536	+ 1.440	0.001356
0.39	0.3848	- 1.333	0.001090
0.68	0.6829	+ 0.426	0.000784
0.95	0.9491	- 0.096	0.000519
1.49	1.4900	-	0.000510
0.00	0.0000	-	0.007048
0.25	0.2523	+ 0.920	0.003969
0.39	0.3869	- 0.795	0.002829
0.68	0.6811	+ 0.162	0.001280
0.95	0.9538	+ 0.368	0.000521
1.49	1.4901	+ 0.006	0.000977
0.00	0.0000	-	0.015868
0.25	0.2458	- 0.960	0.006535
0.39	0.3952	+ 0.821	0.004418
0.68	0.6772	- 0.250	0.002675
0.95	0.9508	+ 0.003	0.001607
1.49	1.4899	- 0.006	0.001081

Tabela 6.3: Ajuste do Método Spline para o Catalisador do Laboratório a 90°C

Resultados referentes as taxas determinadas com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.30003 gramas com diluição de 1/7 (massa de catalisador / massa de diluente), nas condições de 110°C e 1 atm com o catalisador do laboratório.

$\frac{W}{F} \left(\frac{g. \text{ cat. min.}}{Nl \text{ mist. reag.}} \right)_{\text{expe.}}$	$\frac{W}{F} \left(\frac{g. \text{ cat. min.}}{Nl \text{ mist. reag.}} \right)_{\text{teor.}}$	Desvio (%)	Taxa $\left(\frac{Nl O_2 \text{ reag.}}{g. \text{ cat. min.}} \right)$
0.00	0.0000	-	0.002728
0.25	0.2551	+ 2.040	0.002263
0.39	0.3821	- 2.026	0.001994
0.68	0.6844	+ 0.647	0.001459
0.95	0.9485	- 0.158	0.001022
1.49	1.4902	+ 0.013	0.000321
0.00	0.0000	-	0.009265
0.25	0.2519	+ 0.760	0.005721
0.39	0.3872	- 0.718	0.004469
0.68	0.6813	+ 0.191	0.002721
0.95	0.9496	- 0.042	0.001657
1.49	1.4900	-	0.001159
0.00	0.0000	-	0.020150
0.25	0.2476	- 0.960	0.010480
0.39	0.3932	+ 0.821	0.007850
0.68	0.6783	- 0.250	0.004943
0.95	0.9505	+ 0.003	0.002997
1.49	1.4899	- 0.007	0.001325

Tabela 6.4: Ajuste do Método Spline para o Catalisador do Laboratório a 110°C

Resultados referentes as taxas determinadas com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.30003 gramas com diluição de 1/7 (massa de catalisador / massa de diluente), nas condições de 130°C e 1 atm com o catalisador do laboratório.

$\frac{W}{F} \left(\frac{g. \text{ cat. min.}}{Nl \text{ mist. reag.}} \right)_{expc.}$	$\frac{W}{F} \left(\frac{g. \text{ cat. min.}}{Nl \text{ mist. reag.}} \right)_{teor.}$	Desvio (%)	Taxa $\left(\frac{NiO_2 \text{ reag.}}{g. \text{ cat. min.}} \right)$
0.00	0.0000	-	0.004731
0.25	0.2484	- 0.640	0.002729
0.39	0.3924	+ 0.616	0.002249
0.68	0.6784	- 0.235	0.001725
0.95	0.9505	+ 0.053	0.001214
1.49	1.4990	+ 0.604	0.001202
0.00	0.0000	-	0.011952
0.25	0.2487	- 0.520	0.007072
0.39	0.3919	+ 0.487	0.005562
0.68	0.6789	- 0.162	0.003645
0.95	0.9513	+ 0.137	0.002373
1.49	1.4903	+ 0.020	0.001324
0.00	0.0000	-	0.021595
0.25	0.2503	+ 0.120	0.012076
0.39	0.3865	- 0.897	0.009506
0.68	0.6803	+ 0.044	0.006502
0.95	0.9489	- 0.116	0.004201
1.49	1.4900	-	0.001029

Tabela 6.5: Ajuste do Método Spline para o Catalisador do Laboratório a 130°C

Resultados referentes as taxas determinadas com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.30003 gramas com diluição de 1/7 (massa de catalisador / massa de diluente), nas condições de 150°C e 1 atm com o catalisador do laboratório.

$\frac{W}{F} \left(\frac{g. \text{ cat. min.}}{Nl \text{ mist. reag.}} \right)_{\text{expe.}}$	$\frac{W}{F} \left(\frac{g. \text{ cat. min.}}{Nl \text{ mist. reag.}} \right)_{\text{teor.}}$	Desvio (%)	Taxa $\left(\frac{NiO_2 \text{ reag.}}{g. \text{ cat. min.}} \right)$
0.00	0.0000	-	0.004515
0.25	0.2529	+ 1.160	0.003568
0.39	0.3856	- 1.128	0.002988
0.68	0.6821	+ 0.309	0.001867
0.95	0.9494	- 0.063	0.001076
1.49	1.4900	-	0.001723
0.00	0.0000	-	0.011089
0.25	0.2550	+ 2.000	0.008889
0.39	0.3828	- 1.846	0.007194
0.68	0.6829	+ 0.427	0.003824
0.95	0.9432	- 0.716	0.001717
1.49	1.4917	+ 0.114	0.000406
0.00	0.0000	-	0.020111
0.25	0.2539	+ 1.560	0.013973
0.39	0.3843	- 1.462	0.011502
0.68	0.6828	+ 0.412	0.007364
0.95	0.9492	- 0.084	0.004213
1.49	1.4900	-	0.000153

Tabela 6.6: Ajuste do Método Spline para o Catalisador do Laboratório a 150°C

Catalisador Industrial

Resultados referentes as taxas determinadas com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.10005 gramas com diluição de 1/10 (massa de catalisador / massa de diluente), nas condições de 80°C e 1 atm com catalisador industrial.

$\frac{W}{F} \left(\frac{g. \text{ cat. min.}}{Nl \text{ mist. reaq.}} \right)_{expe.}$	$\frac{W}{F} \left(\frac{g. \text{ cat. min.}}{Nl \text{ mist. reaq.}} \right)_{teor.}$	Desvio (%)	Taxa $\left(\frac{NiO_2 \text{ reaq.}}{g. \text{ cat. min.}} \right)$
0.000	0.0000	-	0.019924
0.087	0.0788	- 9.425	0.006646
0.130	0.1317	+ 1.308	0.003852
0.225	0.2159	- 4.044	0.002321
0.315	0.3172	+ 2.323	0.002062
0.500	0.5001	+ 0.020	0.005419
0.000	0.0000	-	0.068054
0.087	0.0834	- 4.138	0.010462
0.130	0.1225	- 5.770	0.006919
0.225	0.2278	+ 1.244	0.014162
0.315	0.3142	+ 1.355	0.013223
0.500	0.5013	+ 0.260	0.013135
0.000	0.0000	-	0.098158
0.087	0.0893	+ 2.644	0.022550
0.130	0.1274	- 2.000	0.014207
0.225	0.2259	+ 0.400	0.017372
0.315	0.3148	+ 1.548	0.015312
0.500	0.5011	+ 0.220	0.004562

Tabela 6.7: Ajuste do Método Spline para o Catalisador Industrial a 80°C

Resultados referentes as taxas determinadas com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.10005 gramas com diluição de 1/10 (massa de catalisador / massa de diluente), nas condições de 90°C e 1 atm com catalisador industrial.

$\frac{W}{F} \left(\frac{g. \text{ cat. min.}}{Nl \text{ mist. reag.}} \right)_{\text{expe.}}$	$\frac{W}{F} \left(\frac{g. \text{ cat. min.}}{Nl \text{ mist. reag.}} \right)_{\text{teor.}}$	Desvio (%)	Taxa $\left(\frac{Nl O_2 \text{ reag.}}{g. \text{ cat. min.}} \right)$
0.000	0.0000	-	0.030292
0.087	0.0855	- 1.724	0.005792
0.130	0.1371	+ 5.385	0.002507
0.225	0.2159	- 4.044	0.003085
0.315	0.3187	+ 2.807	0.003191
0.500	0.4982	- 0.360	0.001958
0.000	0.0000	-	0.067621
0.087	0.0869	- 0.115	0.019230
0.130	0.1331	+ 2.387	0.015223
0.225	0.2253	+ 0.133	0.012942
0.315	0.3085	- 0.484	0.008935
0.500	0.5005	+ 0.100	0.005051
0.000	0.0000	-	0.126316
0.087	0.0893	+ 0.345	0.026090
0.130	0.1274	+ 1.846	0.011567
0.225	0.2259	- 0.667	0.014200
0.315	0.3148	+ 0.807	0.012641
0.500	0.5011	-	0.003337

Tabela 6.8: Ajuste do Método Spline para o Catalisador Industrial a 90°C

Resultados referentes as taxas determinadas com concentrações iniciais de oxigênio de 5000, 10000, 15000 ppm (partes por milhão) em mistura gasosa com hidrogênio, nas razões molares de hidrogênio / oxigênio de 199, 99, 66.65 e massa de catalisador 0.10005 gramas com diluição de 1/10 (massa de catalisador / massa de diluente), nas condições de 110°C e 1 atm com catalisador industrial.

$\frac{W}{F} \left(\frac{g. \text{ cat. min.}}{Nl \text{ mist. reag.}} \right)_{\text{expt.}}$	$\frac{W}{F} \left(\frac{g. \text{ cat. min.}}{Nl \text{ mist. reag.}} \right)_{\text{teor.}}$	Desvio (%)	Taxa $\left(\frac{Nl O_2 \text{ reag.}}{g. \text{ cat. min.}} \right)$
0.000	0.0000	-	0.027328
0.087	0.0837	- 3.793	0.008878
0.130	0.1315	+ 1.154	0.005434
0.225	0.2258	+ 0.356	0.002574
0.315	0.3015	- 4.486	0.001916
0.500	0.5000	-	0.006715
0.000	0.0000	-	0.067796
0.087	0.0867	- 0.345	0.022258
0.130	0.1328	+ 2.154	0.013171
0.225	0.2195	- 2.445	0.009990
0.315	0.3158	+ 0.254	0.000646
0.500	0.5012	+ 0.240	0.000576
0.000	0.0000	-	0.106270
0.087	0.0871	+ 0.115	0.035248
0.130	0.1287	- 1.000	0.022707
0.225	0.2266	+ 0.711	0.013966
0.315	0.3125	- 0.794	0.007810
0.500	0.5000	-	0.001979

Tabela 6.9: Ajuste do Método Spline para o Catalisador Industrial a 110°C

6.4 Resultados Relativos ao Método Integral de Análise

Nesta seção apresentamos os resultados da aplicação do método integral de análise, as constantes cinéticas obtidas e apresentamos as curvas preditas de conversão em função do tempo espacial modificado W/F , em contraste com os dados experimentais. O gráfico dos resíduos entre as variáveis W/F experimental e predita também é apresentado.

Utilizando a expressão integrada 5.20 da equação cinética 5.17 com auxílio do procedimento não-linear Marquardt do programa SAS, obteve-se os valores das constantes cinéticas que estão apresentadas nas tabelas abaixo. As listagens dos resultados encontram-se no apêndice B.

6.4.1 Constantes Ajustadas

As constantes C_1 , C_2 e C_3 foram determinadas pelo programa Marquardt minimizando os resíduos entre os valores experimentais e o preditos pelo modelo (5.20). Utilizando as relações, $C_1 = 1/k_1$, $C_2 = \sqrt{K_3}/k_1$ e $C_3 = K_6/k_1$ podemos calcular as constantes cinéticas apresentadas na Tabelas 6.11 e 6.13 para os dados obtidos com ambos os catalisadores de Paládio.

Catalisador do Laboratório

<i>Temp. °C</i>	C_1	C_2	C_3
90	7.7349	64.0370	444.6262
110	4.1142	29.5874	85.7811
130	2.6988	17.6371	40.6595
150	2.0357	11.8859	19.8952

Tabela 6.10: Costantes Ajustadas para o Catalisador do Laboratório pelo Método Integral

$Temp.^{\circ}C$	$k_1 \left(\frac{NI O_2 reag.}{g.cat.min.atm} \right)$	$K_3 (atm)^{-1}$	$K_6 (atm)^{-1}$
90	0.1293	68.5581	57.4902
110	0.2431	51.7349	20.8534
130	0.3705	42.7003	15.0644
150	0.4912	34.0864	9.7725

Tabela 6.11: Costantes Cinética e de Adsorção Ajustadas para o Catalisador do Laboratório

Catalisador Industrial

$Temp.^{\circ}C$	C_1	C_2	C_3
80	1.1813	10.9791	75.2317
90	0.9620	8.1251	31.2500
110	0.7866	6.1467	14.1072

Tabela 6.12: Costantes Ajustadas para o Catalisador Industrial pelo Método Integral

$Temp.^{\circ}C$	$k_1 \left(\frac{NI O_2 reag.}{g.cat.min.atm} \right)$	$K_3 (atm)^{-1}$	$K_6 (atm)^{-1}$
80	0.8465	86.3764	63.6836
90	1.0395	71.3356	32.4845
110	1.2713	61.0633	17.9345

Tabela 6.13: Costantes Cinética e de Adsorção Ajustadas para o Catalisador Industrial

6.4.2 Funções de Temperatura das Constantes Ajustadas

Foram determinadas as funções de temperatura das constantes cinética e de adsorção ajustadas. Para a constante cinética foi utilizada a relação de Arrhenius e para as constantes de equilíbrio de adsorção foi utilizada a expressão de van't Hoff.

$$k_{cinetica} = k_o \times \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

$$K_{adsorcao} = K_o \times \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$

Catalisador do Laboratorio

$$k_1 = 1689.69 \times \exp\left(-\frac{6797.23}{RT}\right) \left(\frac{NI O_2 reag.}{g.cat.min.atm}\right) \quad (6.1)$$

$$K_3 = 0.5339 \times \exp\left(\frac{3500.10}{RT}\right) (atm^{-1}) \quad (6.2)$$

$$K_6 = 2.976 \times 10^{-4} \times \exp\left(\frac{8680.45}{RT}\right) (atm^{-1}) \quad (6.3)$$

Catalisador Industrial

$$k_1 = 142.24 \times \exp\left(-\frac{3581.09}{RT}\right) \left(\frac{NI O_2 reag.}{g.cat.min.atm}\right) \quad (6.4)$$

$$K_3 = 1.2268 \times \exp\left(\frac{3027.78}{RT}\right) (atm^{-1}) \quad (6.5)$$

$$K_6 = 7.906 \times 10^{-6} \times \exp\left(\frac{11104.93}{RT}\right) (atm^{-1}) \quad (6.6)$$

6.4.3 Resultados Gráficos

Nesta seção são apresentados os gráficos das funções de temperatura para as constantes cinéticas ajustadas os gráficos dos pontos experimentais versus o modelo ajustado equação 5.20 e os gráficos dos resíduos. Inicialmente apresentamos os resultados para o catalisador do laboratório seguidos dos resultados obtidos com o catalisador industrial.

CATALISADOR DO LABORATÓRIO

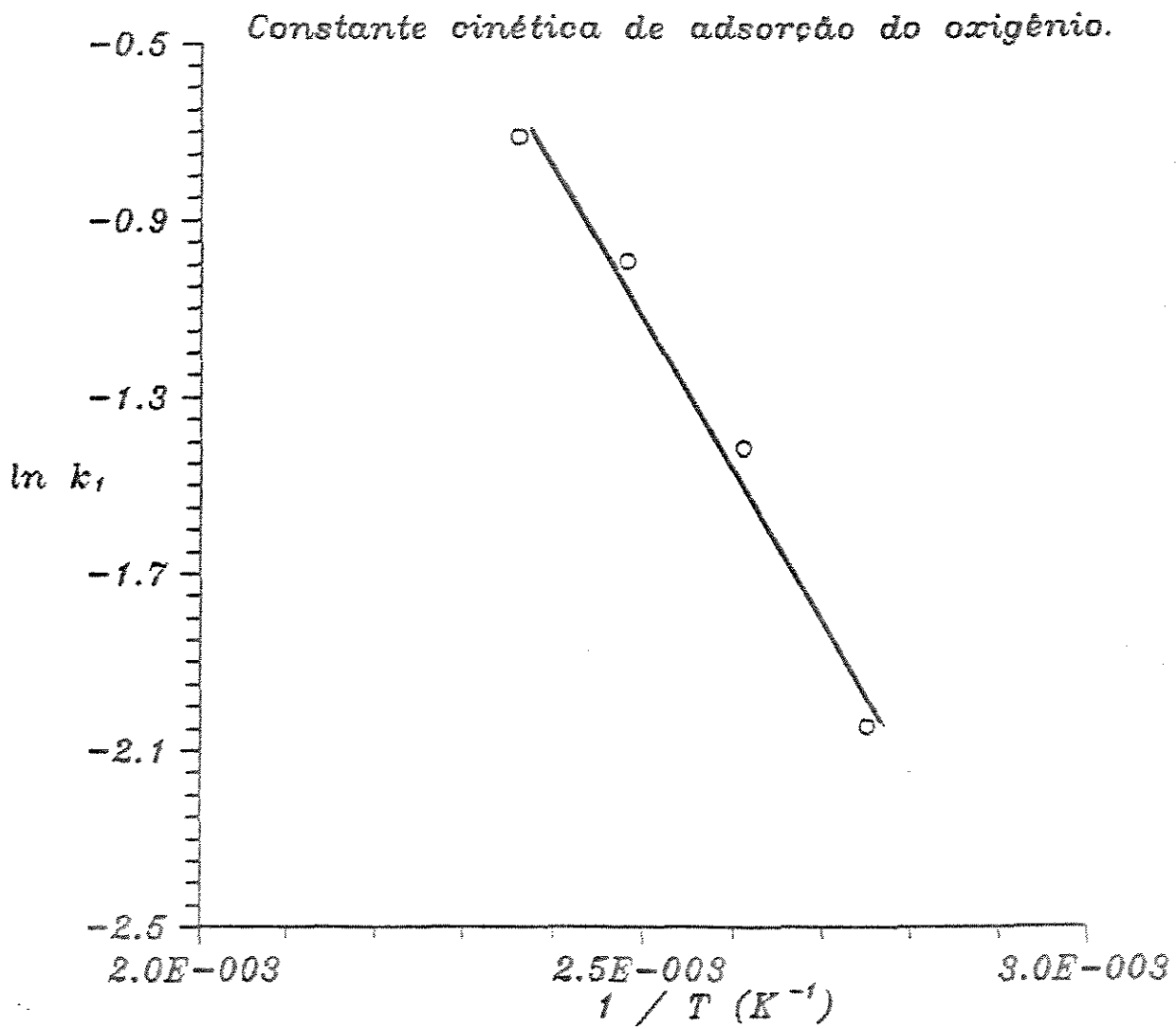


Figura 6.1: Constante cinética de adsorção do oxigênio.

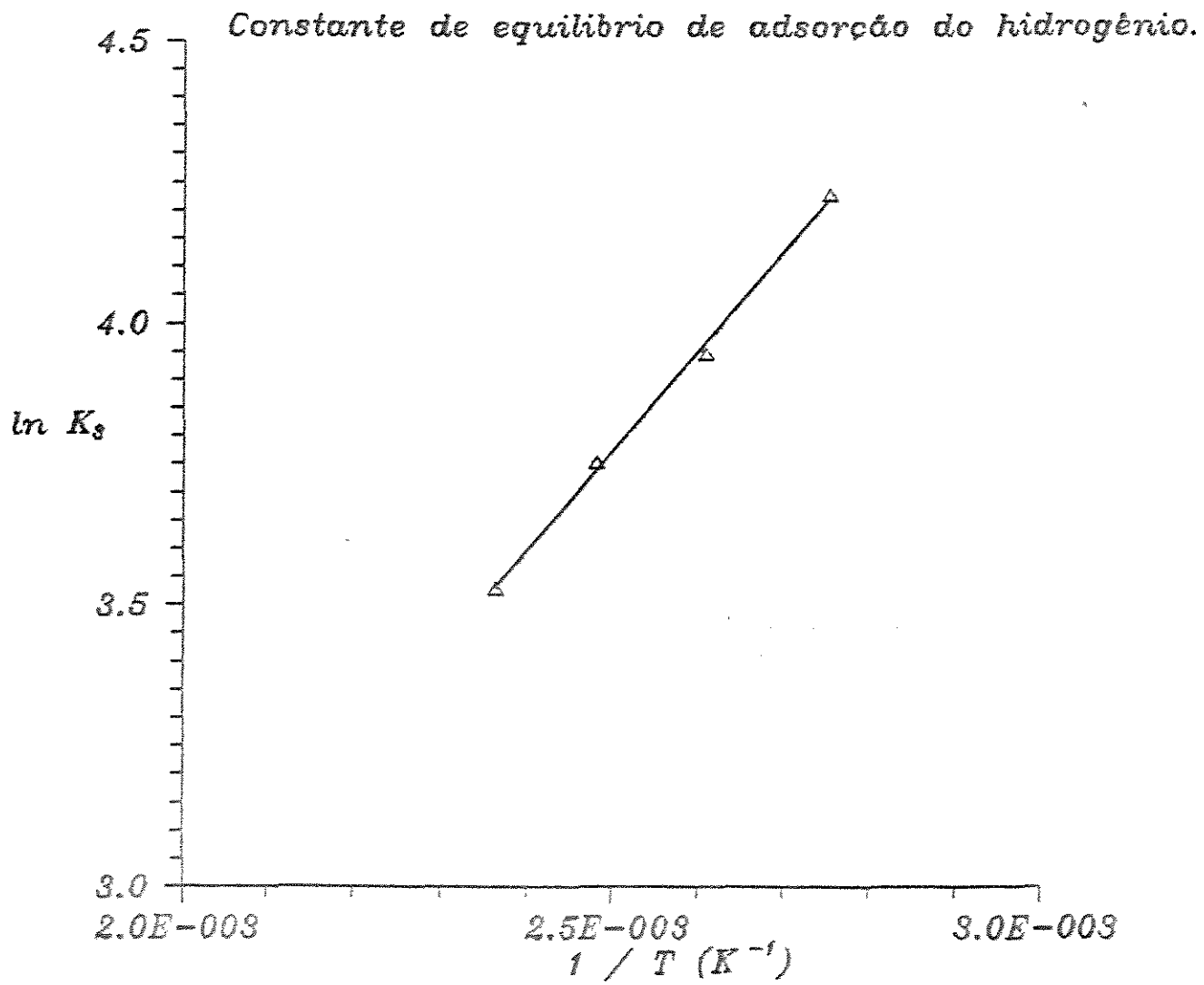


Figura 6.2: Constante de equilíbrio da adsorção do hidrogênio.

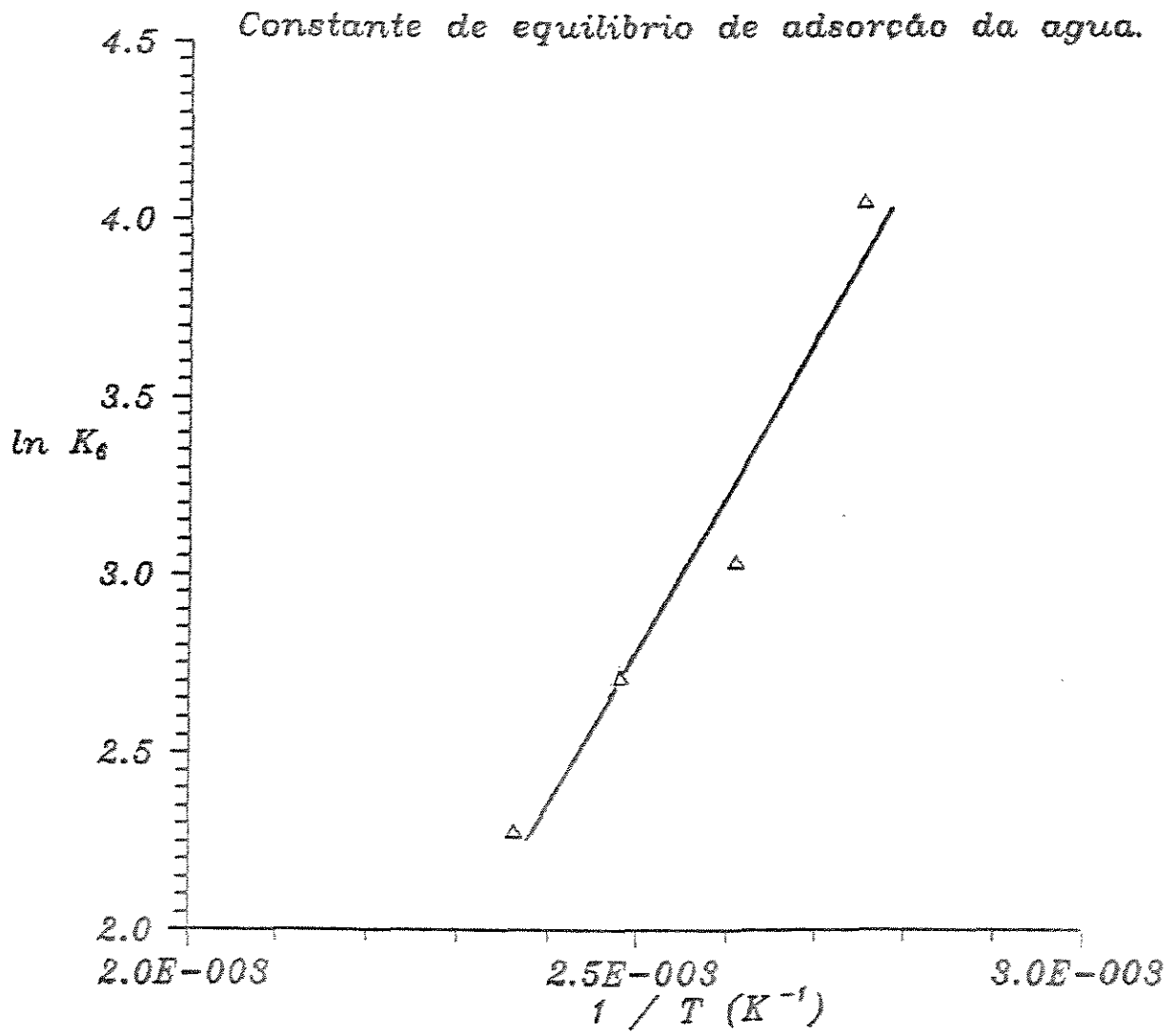


Figura 6.3: Constante de equilibrio da adsorção da água.

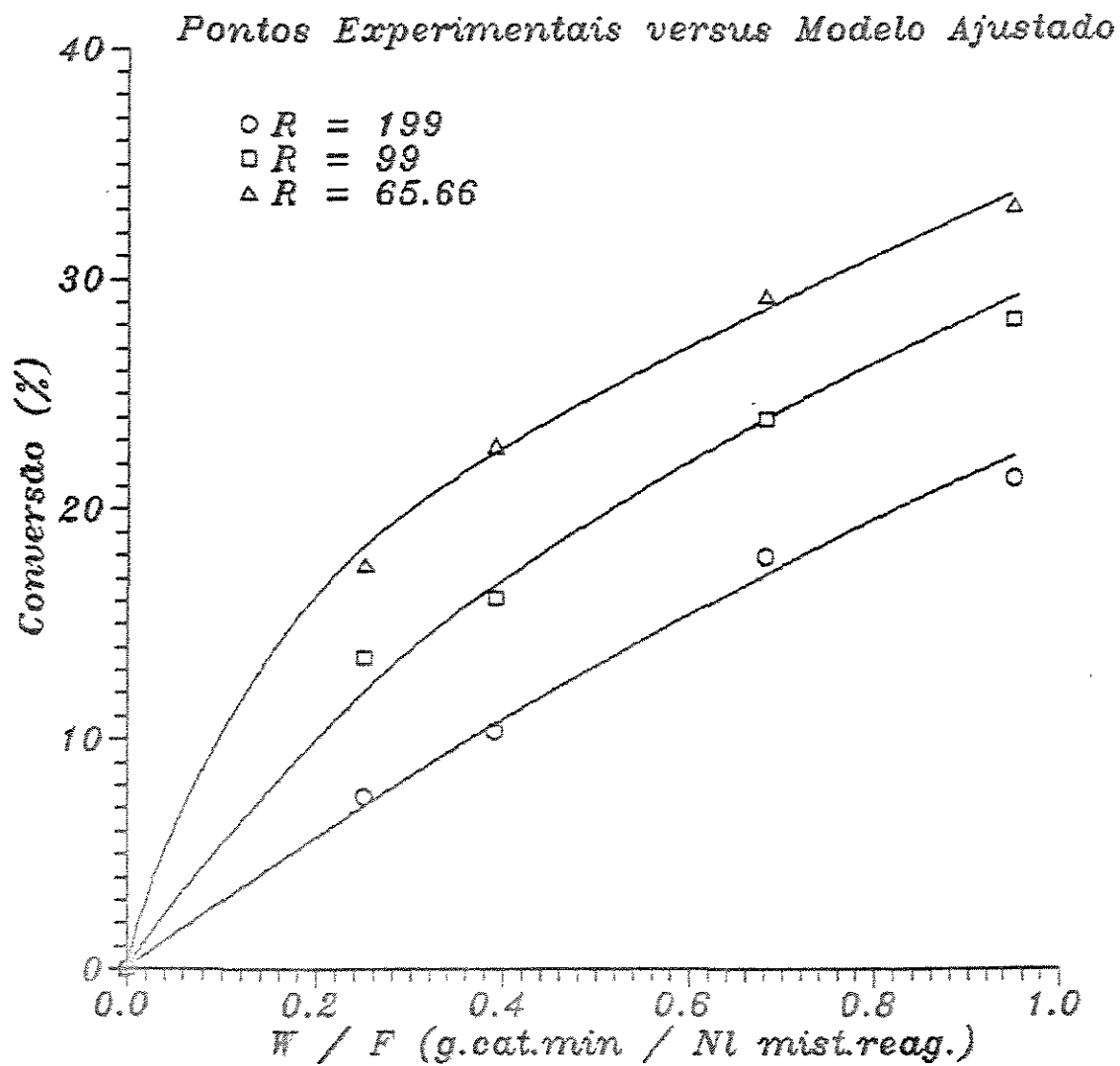


Figura 6.4: Pontos Experimentais versus Modelo Ajustado para 90°C

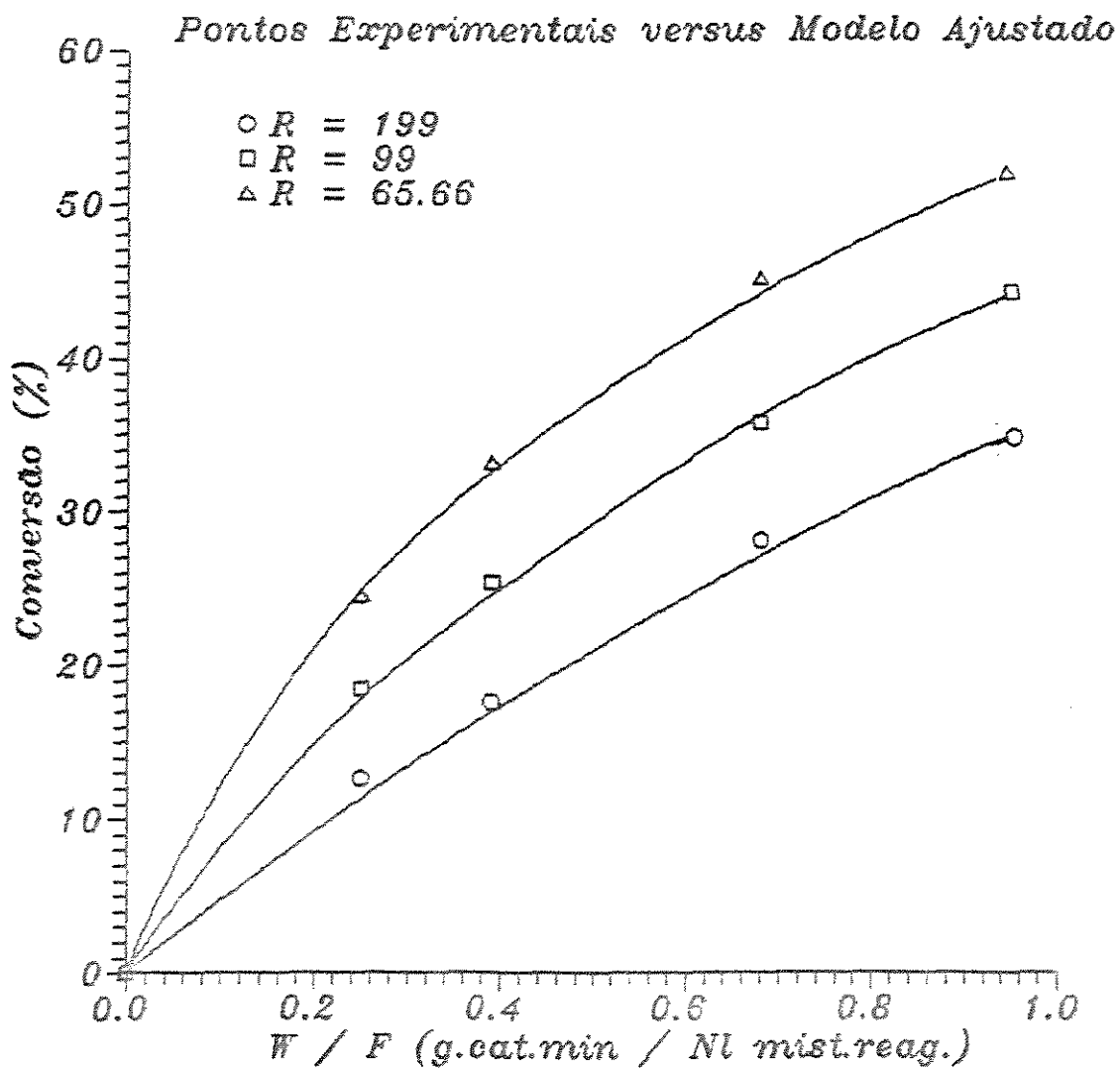


Figura 6.5: Pontos Experimentais versus Modelo Ajustado para 110°C

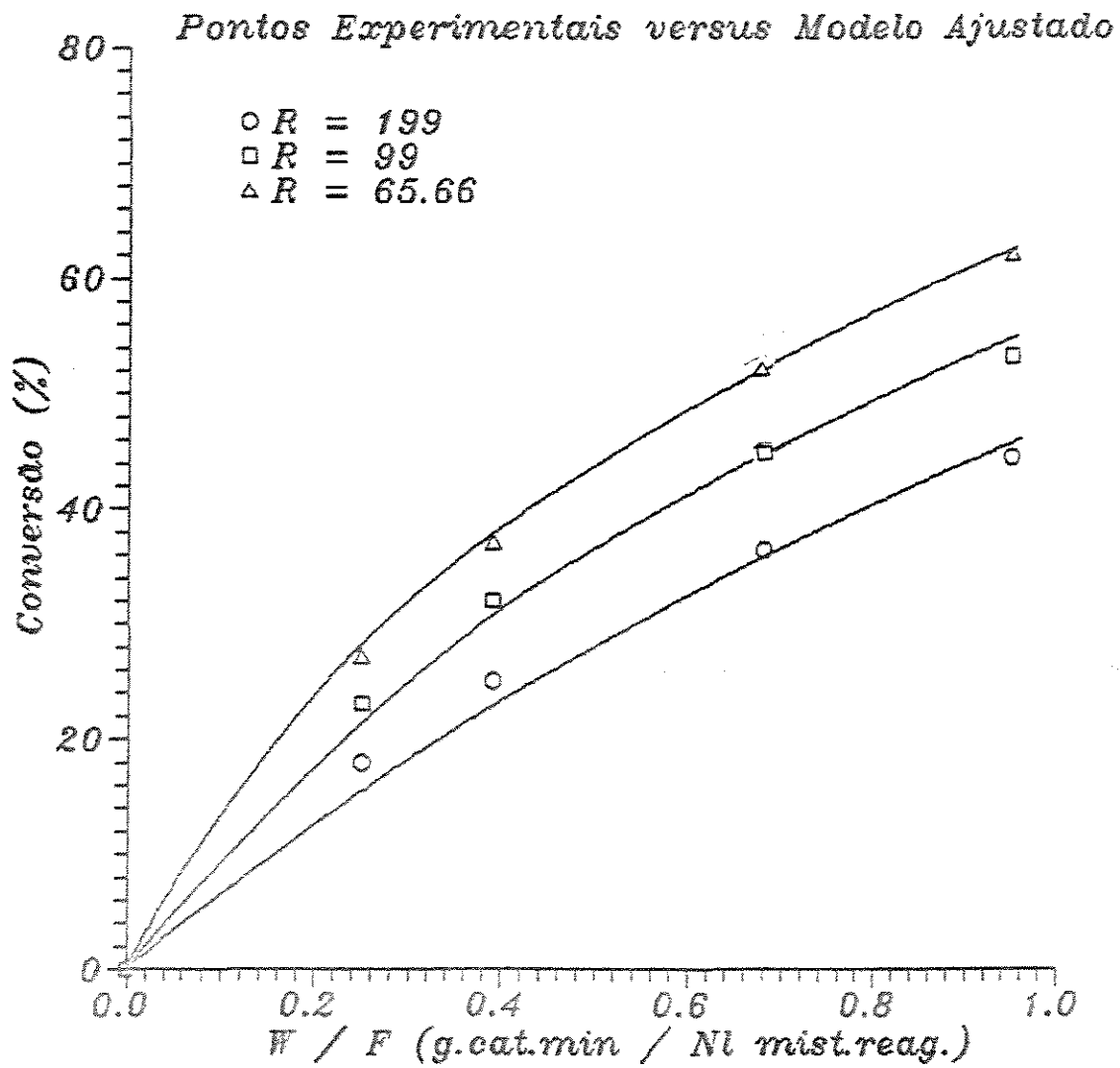


Figura 6.6: Pontos Experimentais versus Modelo Ajustado para 130°C

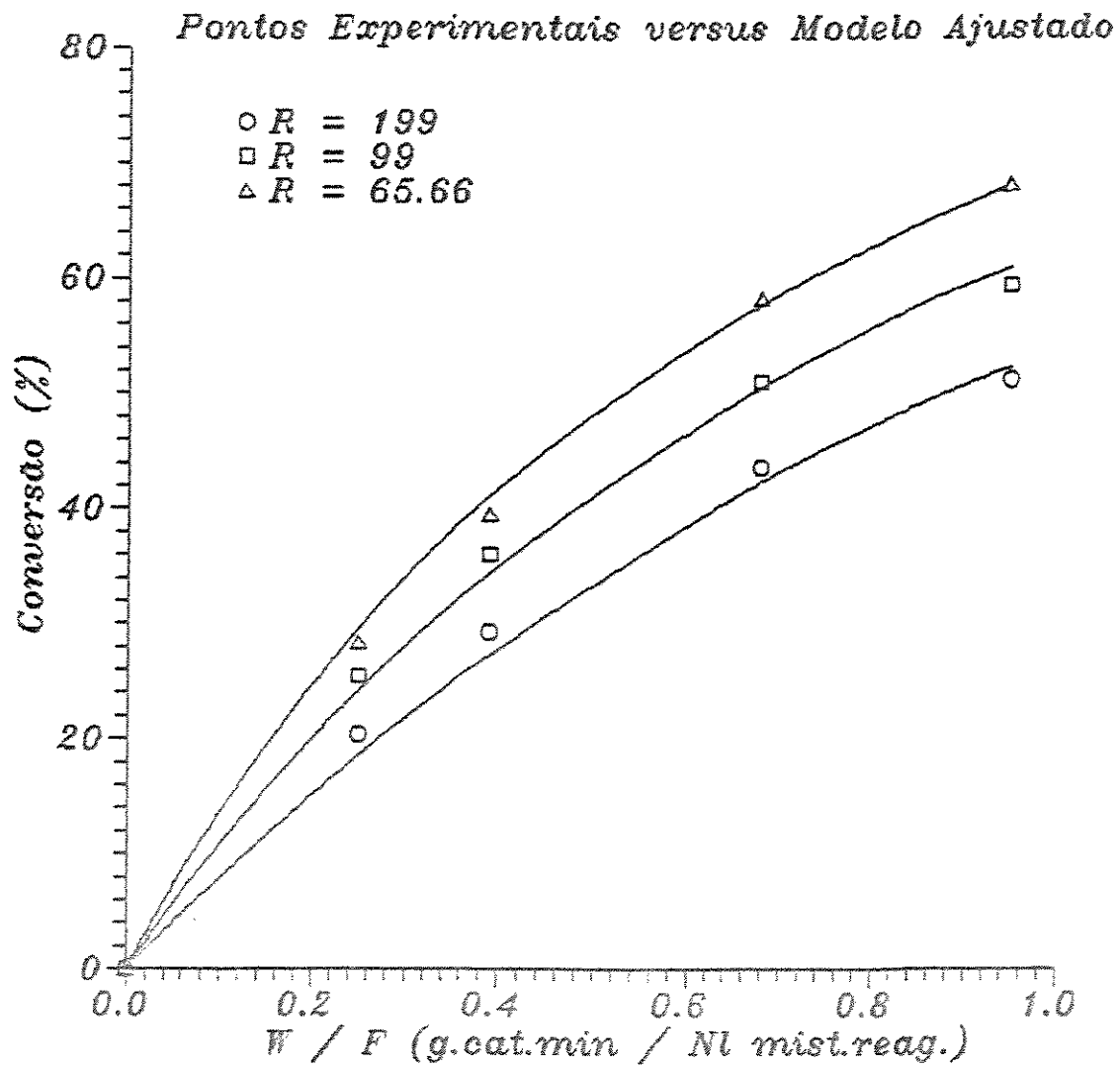


Figura 6.7: Pontos Experimentais versus Modelo Ajustado para 150°C

CATALISADOR INDUSTRIAL

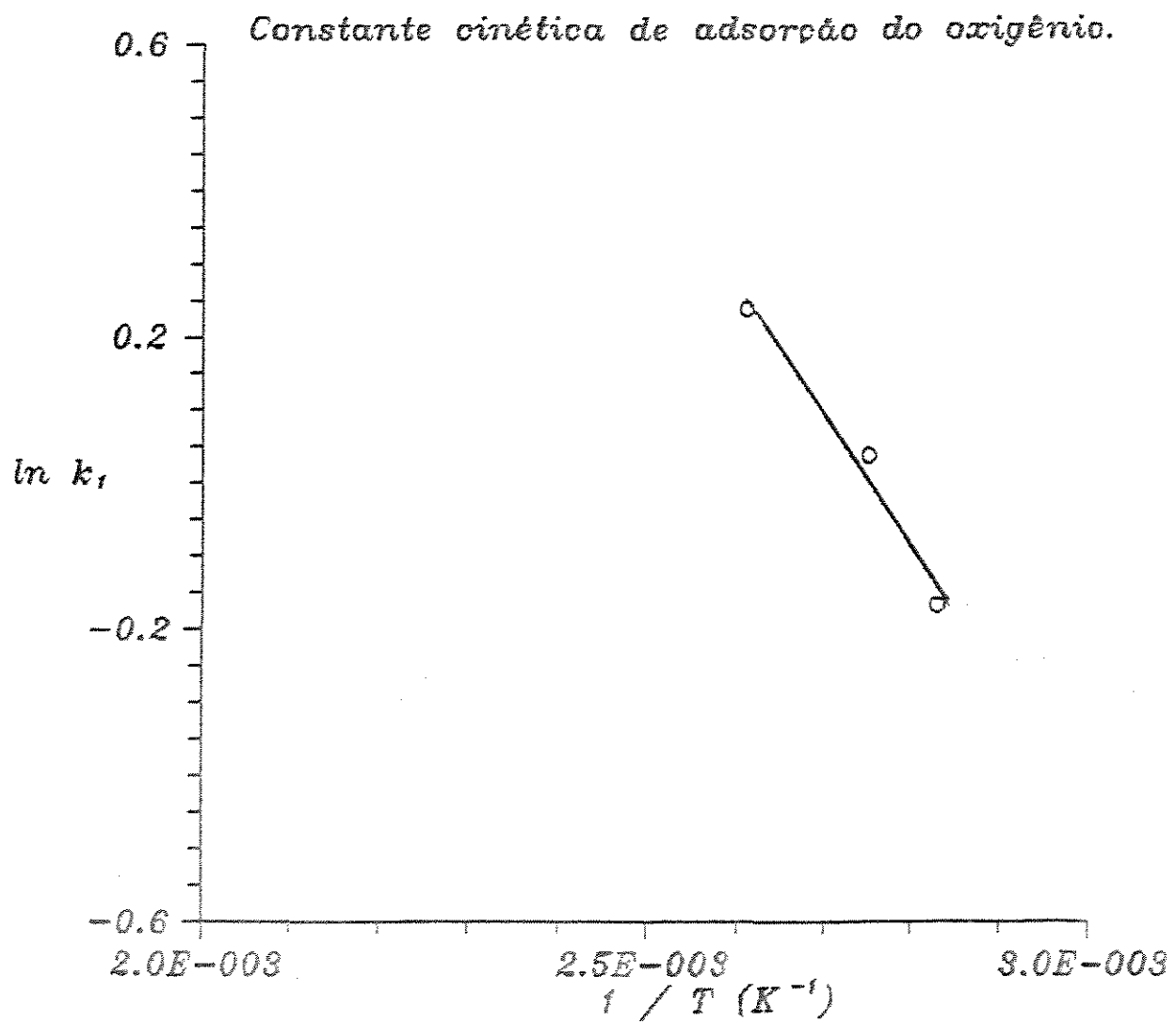


Figura 6.8: Constante cinética de adsorção do oxigênio.

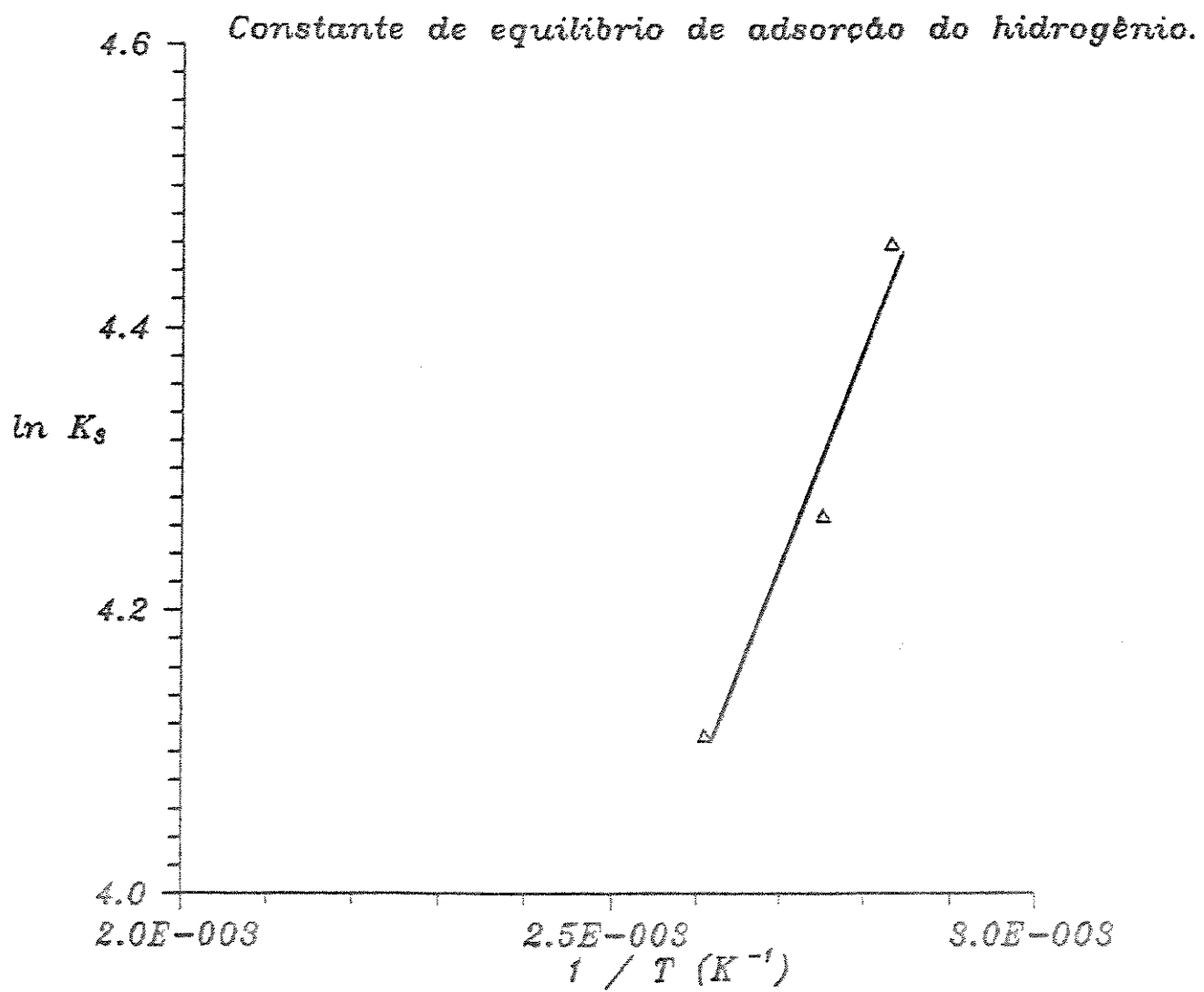


Figura 6.9: Constante de equilíbrio da adsorção do hidrogênio.

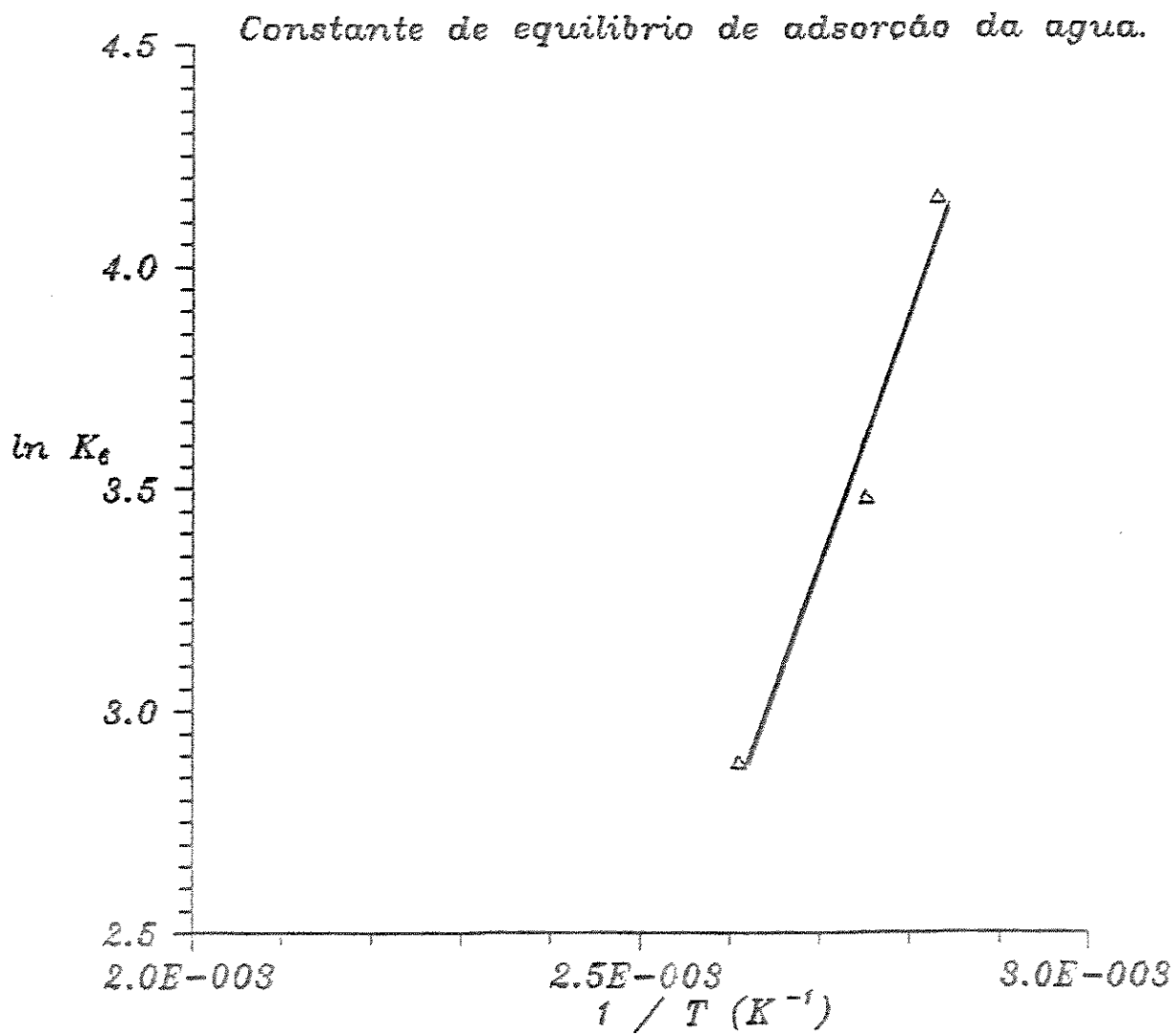


Figura 6.10: Constante de equilíbrio da adsorção da água.

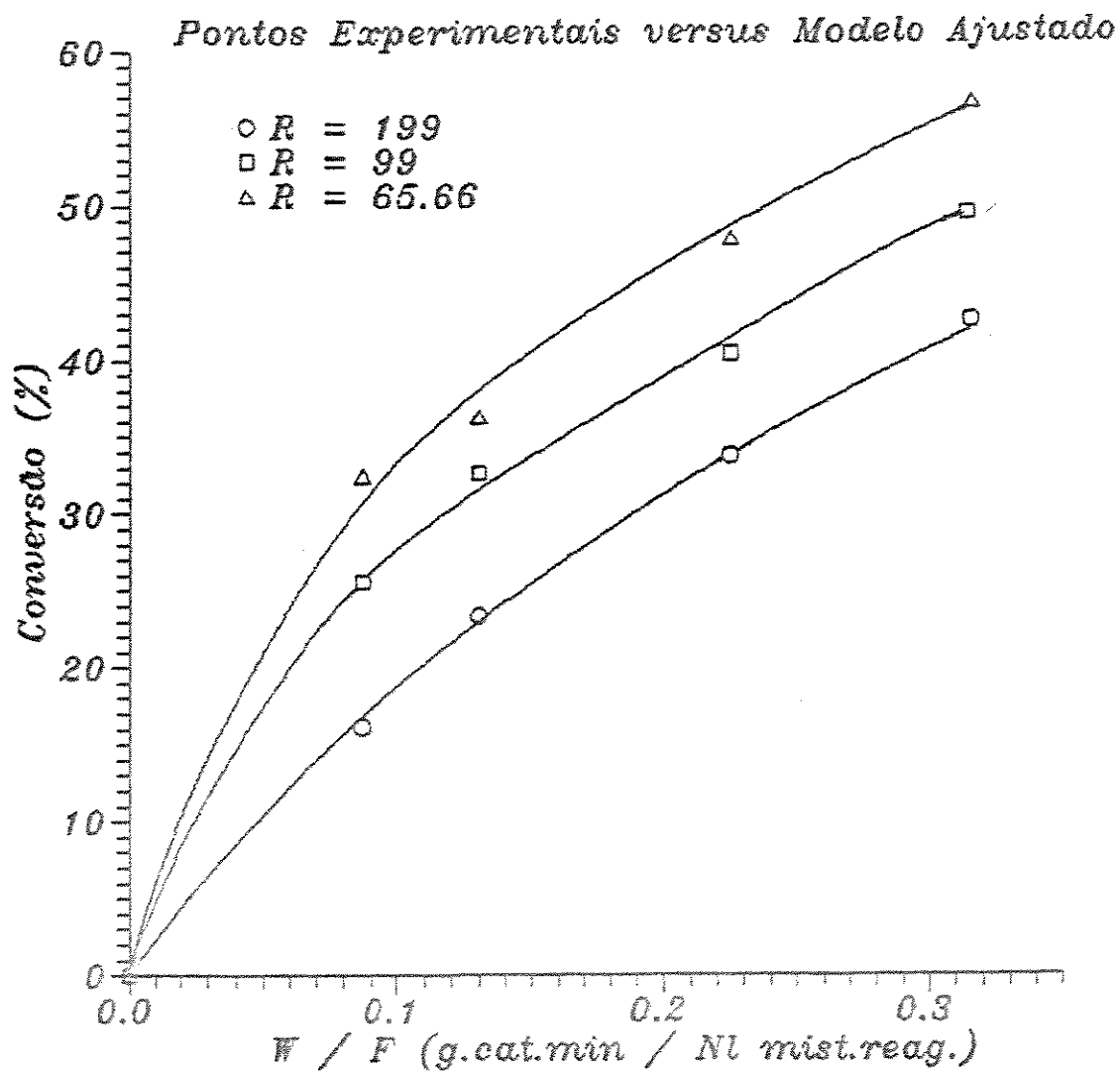


Figura 6.11: Pontos Experimentais versus Modelo Ajustado para $80^{\circ}C$

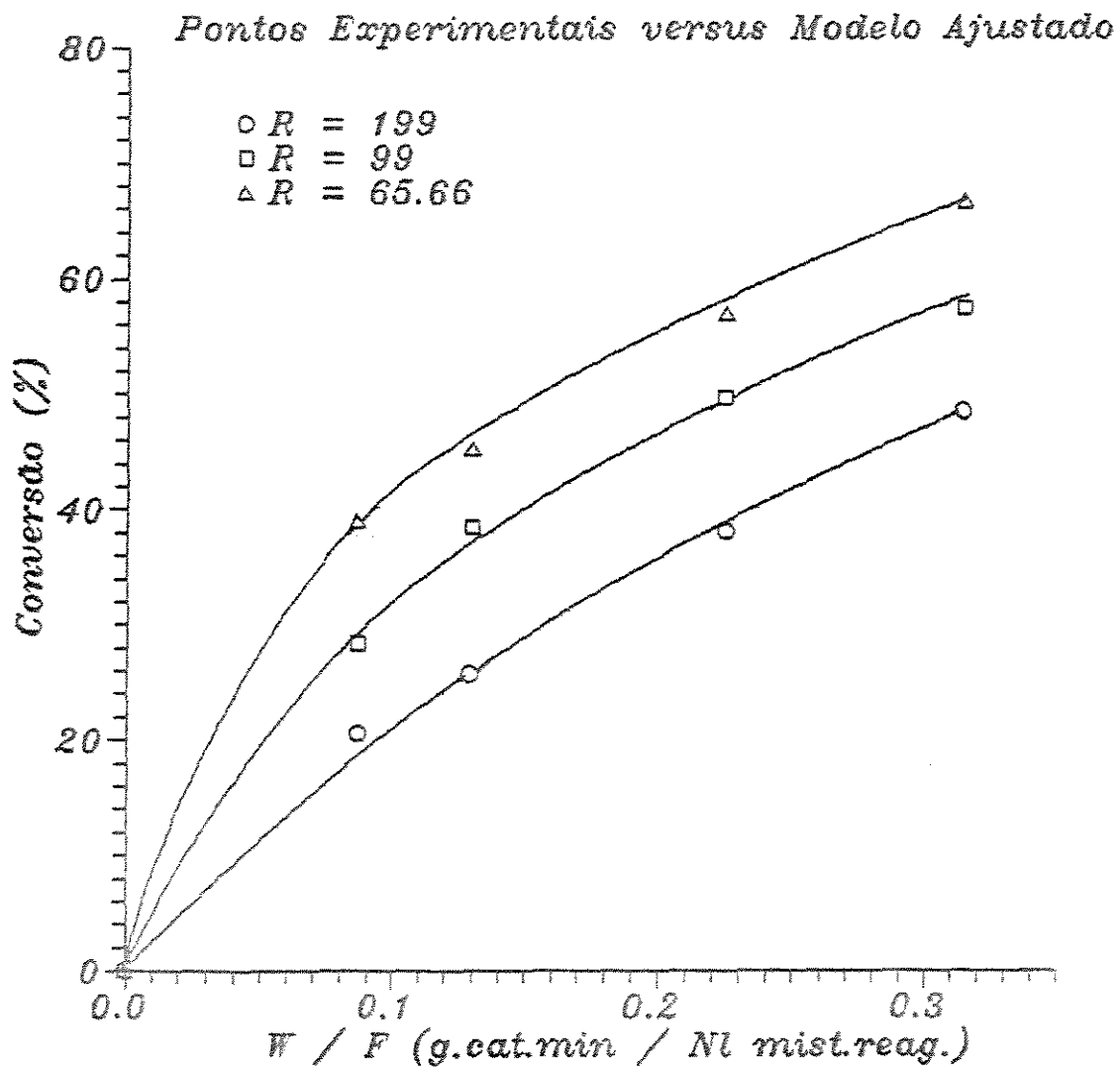


Figura 6.12: Pontos Experimentais versus Modelo Ajustado para $90^{\circ}C$

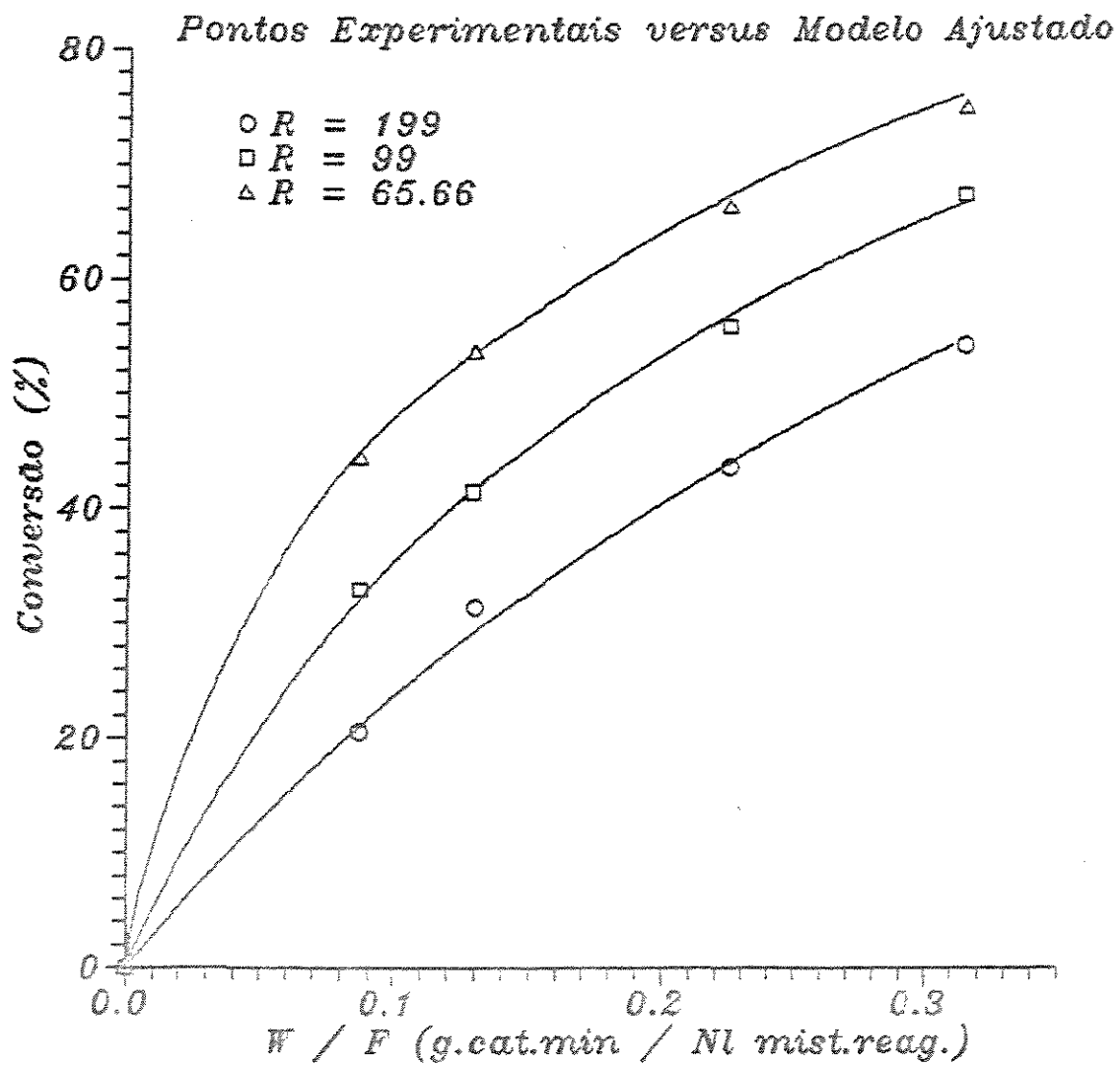


Figura 6.13: Pontos Experimentais versus Modelo Ajustado para 110°C

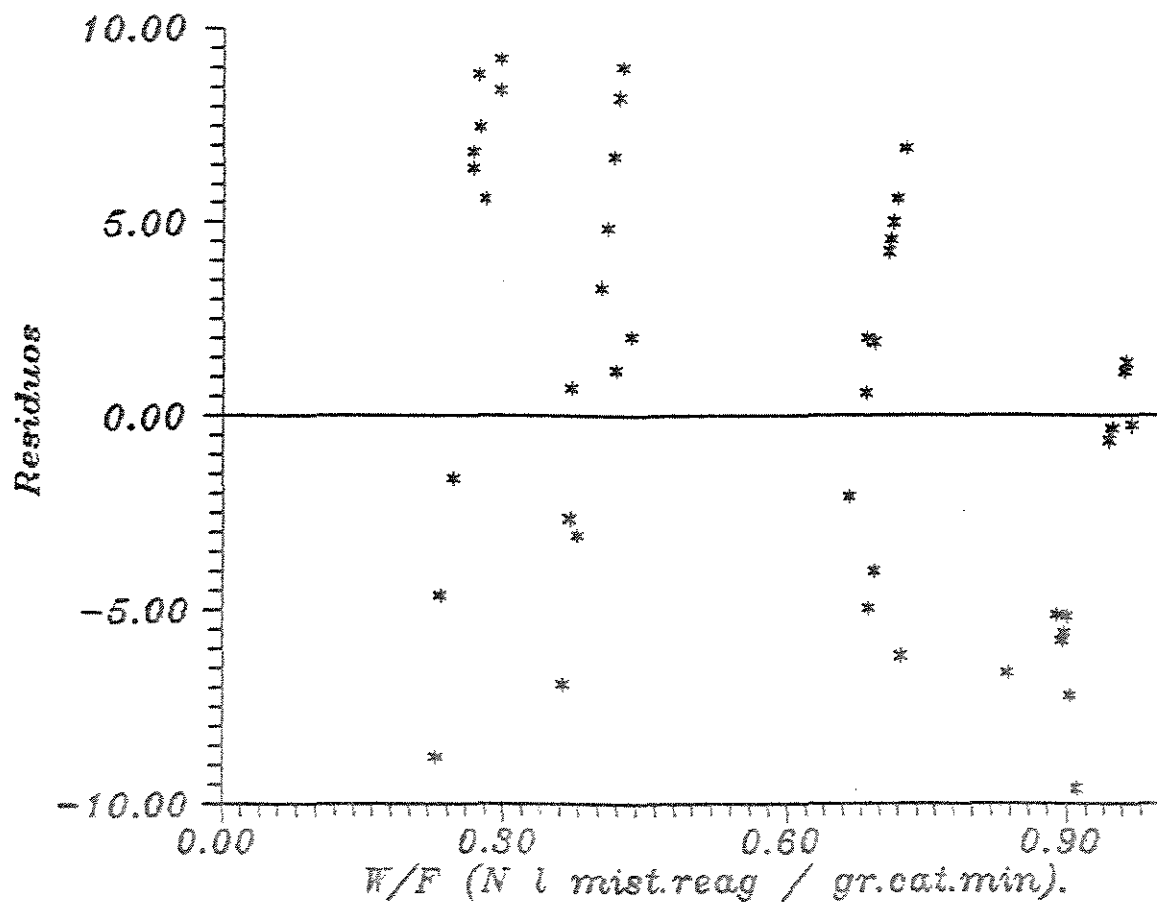


Figura 6.14: Resíduos Referentes ao Ajuste Integral com o Catalisador do Laboratório

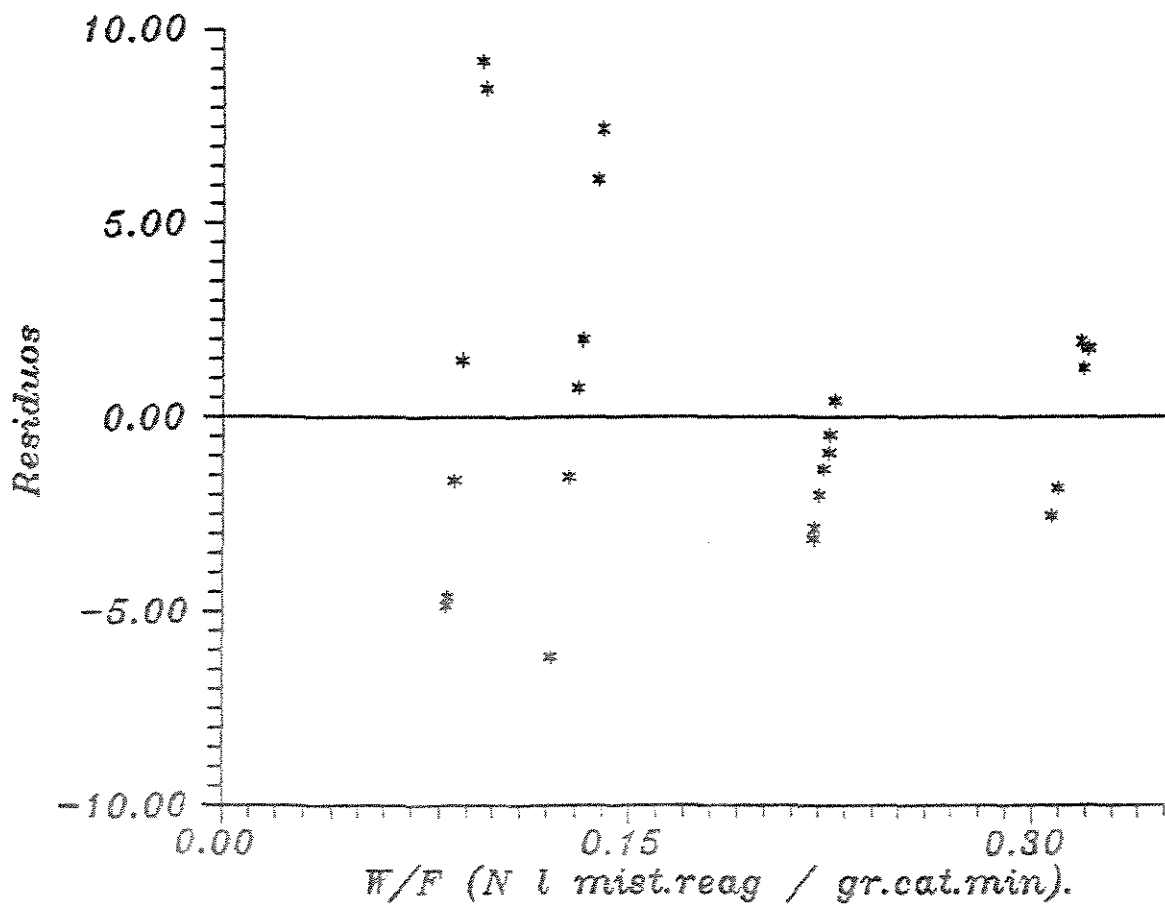


Figura 6.15: Resíduos Referentes ao Ajuste Integral com o Catalisador Industrial

Capítulo 7

Discussão dos Resultados

Os resultados referentes a aplicação do método das taxas iniciais aos dados cinéticos experimentais mostram o mesmo comportamento para ambos os catalisadores empregados. As taxas iniciais de oxidação do hidrogênio correlacionam-se bem, segundo um modelo linear, aos valores das concentrações iniciais de oxigênio conforme mostrado nas Tabelas 6.1 e 6.2.

A utilização do método Spline para determinação das taxas de reação apresentou bons resultados. Através deste método pode-se obter os valores das taxas iniciais e das taxas de reação para todos os pontos coletados. Observa-se que as taxas obtidas com o catalisador industrial são de cinco a dez vezes maiores do que as taxas obtidas com o catalisador do laboratório.

Os valores de conversão de oxigênio X_{O_2} e tempo espacial modificado W/F ajustados pelo programa Spline estão em concordância com os valores destas variáveis determinadas experimentalmente conforme ilustrado nas Tabelas 6.3 a 6.9. Os desvios mostram-se aleatórios e situam-se em uma faixa sempre abaixo dos 3%.

As reações de oxidação do hidrogênio para ambos os catalisadores mostram o mesmo mecanismo. Com os valores das taxas obtidas, em conjunto com os valores das conversões determinadas experimentalmente, pode-se testar e discriminar várias equações cinéticas propostas para a reação. Através da linearização, quando possível, das equações cinéticas discriminadas, consegue-se obter uma estimativa inicial dos valores das constantes cinéticas para serem utilizados na análise integral dos dados cinéticos.

Para se obter a variação da taxa de reação ao longo do reator e o valor das constantes cinéticas, utilizou-se a expressão 5.20 obtida a partir da integração analítica da equação diferencial do balanço material para o oxigênio no reator tubular 5.18, que contém a equação cinética 5.17 expressa em termos da conversão e derivada do mecanismo de reação proposto neste trabalho para a oxidação catalítica do

hidrogênio.

Ambos os conjuntos de dados cinéticos obtidos, um com o catalisador do laboratório e o outro obtido com o catalisador industrial foram utilizados na análise integral. Dos 60 pontos obtidos com o catalisador do laboratório, empregados na análise 87% dos pontos ajustaram-se bem ao modelo proposto, apresentando desvios na faixa de 0 – 10%. Para o catalisador industrial dos 45 pontos empregados na análise apenas 11% dos dados apresentaram desvios maiores do que 10% em relação ao valor determinado experimental.

As listagens dos resultados encontradas no apêndice B mostram as constantes cinéticas agrupadas obtidas e os desvios absolutos entre os valores experimentais e preditos pelo modelo para a variável tempo espacial modificado (W/F). As Figuras 6.4 - 6.7 , 6.11 - 6.13 apresentam os pontos experimentais coletados em contraste ao modelo ajustado. As figuras 6.14 - 6.15 apresentam de forma gráfica os resíduos entre os valores preditos e experimentais para ambos os conjuntos de dados empregados.

As Tabelas 6.10 e 6.12 apresentam os valores das constantes cinéticas agrupadas ajustadas pelo método de Marquardt. No apêndice B encontram-se os valores dos desvios padrões assintóticos e os intervalos de confiança associados aos parâmetros obtidos para cada conjunto de dados utilizados. A matriz de correlação indica uma correlação maior entre os parâmetros C_1 e C_2 , necessitando talvez uma reparametrização.

A partir das constantes cinéticas agrupadas obtêm-se as constantes de equilíbrio da adsorção do hidrogênio e da água K_3 e K_6 e a constante cinética de adsorção do oxigênio k_1 . As Tabelas 6.11 e 6.13 mostram o valor destas constantes as várias temperaturas empregadas nos experimentos.

As constantes cinéticas obtidas apresentam-se de acordo com a realidade física, ou seja, a constante cinética de adsorção do oxigênio k_1 apresenta valores crescentes com o aumento da temperatura, enquanto as constantes de equilíbrio da adsorção do hidrogênio K_3 e da água K_6 decrescem com o aumento da temperatura como era esperado pelo fato da adsorção ser um processo geralmente exotérmico.

Para se determinar as Energias de Ativação da reação com o catalisador industrial e do laboratório e os Calores de Adsorção do hidrogênio e da água, utilizou-se as relações de Arrhenius van't Hoff e . As figuras 6.1 - 6.3 e 6.8 - 6.10 apresentam os resultados destes ajustes. Da Tabela apresentada abaixo com os valores das Energias de Ativação e os Calores de Adsorção obtidos na faixa de temperatura de 80–150°, para ambos os catalisadores pode-se observar o seguinte comportamento. Os valores dos calores de adsorção do hidrogênio são semelhantes para ambos os catalisadores. Para a Energia de Ativação de adsorção do oxigênio, que é considerada a etapa determinante da taxa de reação, o catalisador industrial apresenta

(Calorias / mol)	Cat. Lab.	Cat. Ind.
E	6797,23	3581,09
$Q_{ads} - H_2$	3500,10	3027,78
$Q_{ads} - H_2O$	8680,45	11104,93

Tabela 7.1: Energias de Ativação e Calores de Adsorção Ajustados

menores valores do que para o catalisador do laboratório, acarretando com isso maior taxa de oxidação, fato este já observado através dos resultados do método Spline.

Os métodos matemáticos e programas computacionais utilizados no tratamento diferencial e integral dos dados foram os seguintes: Gera.C, Spline Modificado, DUD - SAS, Marquardt - SAS. Os programas foram utilizados de forma sequencial e assim os resultados dos métodos diferenciais foram utilizados para se obter as estimativas iniciais dos parâmetros ajustados pelos métodos integrais.

Capítulo 8

Conclusões e Sugestões

A partir dos resultados obtidos sobre a oxidação catalítica do hidrogênio em catalisador suportado de Paládio podemos apresentar as seguintes conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

Com relação a instalação experimental montada para o estudo da reação podemos concluir que a instalação mostrou-se adequada para se estudar reações gás - sólido e apresentou boa precisão na leitura e controle das variáveis operacionais. Os sistemas de medida das vazões e análise dos gases mostraram-se precisos e de rápida partida e estabilização. Todos os sistemas são de fácil limpeza e manutenção. Com relação ao sistema de análise podemos concluir que para a faixa de concentração inicial de oxigênio escolhida, o detetor de condutividade térmica trabalhou na sua faixa linear. Entretanto, para concentrações menores do que 0.1% de O_2 ($< 1000ppm$) (v/v) deve-se analisar o oxigênio com sensor eletroquímico específico para oxigênio ou com detetor com célula de óxido de zircônio que permite se trabalhar com concentrações de oxigênio na faixa de 10 - 1 ppm.

Sugerimos a colocação na instalação experimental de um medidor de ponto de orvalho para a água e um reator adicional para estudos de secagem do hidrogênio por adsorção de água em peneiras moleculares.

O acompanhamento da coleta dos dados por computador permitiu avaliar os resultados dos experimentos imediatamente após a sua realização e com isso reduzir o tempo de cada coleta, permitindo um maior número de experiências diárias.

O catalisador preparado no laboratório inicialmente não satisfaz a condição de isotermicidade requerida para a coleta dos dados cinéticos, devido à grande quantidade de Paládio (5%) (w/w). Através de reduções sucessivas da quantidade de Paládio impregnada no catalisador conseguiu-se atingir uma quantidade ideal de Paládio (0.1%) impregnado, garantindo-se assim regime isotérmico no reator durante a coleta dos dados cinéticos.

Os resultados provenientes dos ajustes matemáticos dos pontos experimentais apontam uma menor Energia de Ativação para a reação conduzida com o catalisador industrial, acarretando com isso uma maior taxa de reação. Atribuimos este fato a maior área superficial presente e uma maior quantidade de Paládio impregnada.

Embora o catalisador do laboratório se preste para tratar hidrogênio com alto teor de oxigênio pois evita a formação de regiões de pontos quentes, sugerimos testes adicionais com o catalisador do laboratório preparado com γ - *alumina* e quantidades na faixa de 1 – 3% de Pd (w/w) para a utilização nos casos de baixos teores de oxigênio.

A boa relação linear entre a taxa inicial de oxidação do hidrogênio versus a concentração inicial de oxigênio na mistura reagente mostra que a etapa determinante de um possível mecanismo de reação é controlada pela adsorção do gás oxigênio sobre a superfície do catalisador.

Das análises diferenciais efetuadas podemos concluir a exemplo de Boreskov e Boudart que a taxa de reação é de primeira ordem cinética em relação ao oxigênio. A modificação do mecanismo de reação proposto por Temkin com a introdução do termo da adsorção da água atuando como um fator resistivo na taxa da reação confirma as informações que Smith e Boudart constataram sobre a influência da água na taxa de reação de oxidação catalítica do hidrogênio em catalisadores suportados de Platina.

Existe forte evidência da necessidade de se remover a água do sistema reacional, possibilitando assim deslocamento do equilíbrio da reação e com maior grau de pureza do hidrogênio processado. Um futuro estudo referente a remoção da água e a introdução de mais uma etapa de reação é fundamental para a obtenção de gases ultra-puros utilizados na microeletrônica.

O modelo e as constantes ajustadas para a equação cinética derivada do mecanismo de reação proposto neste trabalho ajustaram muito bem os dados experimentais. As constantes obedecem as leis estabelecidas por Arrhenius e van't Hoff e portanto podem ser usadas no modelo proposto para futuras simulações e estudos de análise de sensibilidade paramétrica de reatores catalíticos para a oxidação do hidrogênio. Sugerimos finalmente, um estudo com relação a pressão do sistema de reação na faixa de 1 - 10 atm, uma vez que, a termodinâmica da reação indica que o aumento da pressão total do sistema desloca o equilíbrio da reação para a formação de água. Resumidamente, este trabalho cumpre o objetivo inicial no desenvolvimento do processo de obtenção de gases ultra-puros para a utilização na microeletrônica.

Bibliografia

- [1] Kirk, R. , Othmer, F.D. - *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, Third Edition,1987.
- [2] Daigle, S., Vogelsberg E. - *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5^a ed.,vol.9, pg 283, 1987.
- [3] Shreve, N.R. - *Indústria de Processos Químicos*, Ganabara Dois,4^a edição, 1977.
- [4] Groggins, P.H. - *Unit Processes in Organic Synthesis*, Mc. Graw Hill Book Company, 1978.
- [5] Meares, P. - *Membrane Separation Processes*, Elsevier Scientific Publishing Company,1976.
- [6] Ryans, L.J.. Roper L.D. - *Process Vacuum System Design and Operation*,Mc. Graw Hill Book Company,1986.
- [7] Dickerson, E.R., Gray, B.H., Haight, P.G. - *Principios de Química*, Editorial Reverté,1974.
- [8] Corr, F., Dropp, F., Rudelstorfer, E. - **PSA Produces Low Cost, High Purity Hydrogen**. *Hydrocarbon Processing*, 3,p.119 -122,March 1979.
- [9] Milstein, B.J., Saunders F.L. - **Gettering of Gases for High Purity Applications**.*Journal of Crystal Growth*., 89, pg 124 - 130 ,1988.
- [10] Giacobbe, F.W., Khan, S.G. - **Reducing the Effects of of Moisture in Semiconductors Gas Systems**.*Solid State Technology*, July - 1987.
- [11] Baudler, M. - *Chemical Analyticals Methods in Inorganic*, Interscience, New York,1978.

- [12] Hunter, J.B. - A New Hydrogen Purification Process. *Platinum Metal Rev.*,vol.4, 130, 1960.
- [13] Connor, H. - Palladium Alloy Diffusion Cells. *Platinum Metal Rev.*,vol.6, 130, 1962.
- [14] Roberts, P. M., Stiles A.D. - Palladium Alloy Diffusion Units *Platinum Metal Rev.*,vol.4, 141, 1969.
- [15] Matlack, L.G. - *Johnson Matthey Metals.*, Br. Pat Appln 42821/69.
- [16] Farkas,A. - *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5^a ed.,vol.5, pg 313, 1987.
- [17] Trimm D.L. - *Design of Industrial Catalysts*, Elsevier Scientific Publishing Company,1980.
- [18] Satterfield N.C. - *Heterogeneous Catalysis in Practice*, Mc. Graw Hill Book Company,1980.
- [19] Ciola, R. - *Fundamentos da Catálise*, Editora Moderna, 1^a ed.,1981.
- [20] Thomas, J.M., Thomas, W.J - *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*,London, Academic,1967
- [21] Figueiredo, L.J., Ribeiro R.F. - *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian,1987.
- [22] Page, F.J., Cosyns, J., at all. - *Applied Heterogeneous Catalysis*,Gulf Publishing Company,1987.
- [23] Norton, F.H. - *Cerâmica Fina Ediciones Omega, S.A.* ,pg.147,1988.
- [24] Rocha, J.C., Hubner, H.W. - *Cerâmica*, vol. 28, 153, pg. 365 - 370,1982
- [25] Andrew, S.P.S. - **Theory and Practice of the Formulation of Heterogeneous Catalysts.** *Chem. Eng. Sci.*, vol. 36, 9, pg. 1431-1445,1981.
- [26] Bozon, F., Tardy, M., Bugli, G., Pannetier, G. - *Preparation of Catalysts*,Elsevier Scientific Publishing Company, pg.265 - 277, 1976.
- [27] Vasudevan, S., Cosyns, J., Lesage, E., Freund, E. - *Preparation of Catalysts*,Elsevier Scientific Publishing Company, pg.463 - 471, 1976.

- [28] Dodgson, I. L., Webster, E.D. - *Preparation of Catalysts*, Elsevier Scientific Publishing Company, pg.279 - 291, 1976.
- [29] Boitiaux, J.P., Cosyns, J., Vasudevan, S. - *Preparation of Catalysts*, Elsevier Scientific Publishing Company, pg.123 - 135, 1976.
- [30] King, D.A., Woodruff, D.P. - *The Chemical Physics of Solids Surfaces and Heterogeneous Catalysis*, Elsevier Scientific Publishing Company, pg.26 - 72, 1982.
- [31] Santana, M.H.A. - *Estudo da Oxidação Catalítica do Etanol a Ácido Acético em Fase Vapor.*, Tese de Doutorado, Unicamp, FEC/AEQ/DPQ., 1988.
- [32] Nunhez, R.J. - *Método Spline Modificado. Acomplamento do Método da Mxima Verossimilhana ao Método Spline.*, Tese de Mestrado, Unicamp, FEC/AEQ/DPQ., 1990.
- [33] Ledjeff, K. - *Elimination of Hydrogen or Oxygen from Explosive Mixtures by Catalytic Techniques.* *Int. J. Hydrogen Energy.*, vol. 12, 5, pg. 361- 367, 1987.
- [34] Denbigh, K. - *The Principles of Chemical Equilibrium*, Cambridge University Press, 1981.
- [35] Hill, C.G. - *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*, John Wiley and Sons, 1977.
- [36] Smith, J.M. - *Chemical Engineering Kinetic*, Mc. Graw Hill Book Company, 3ª ed., 1981.
- [37] Aris, R. - *Analisis de Reactores*, Editorial Alhambra, 1973.
- [38] Kittrell, R.J. - *Mathematical Modeling of Chemical Reaction* *Advances in Chemical Engineering*, vol. 8, pg 98 -181, *Academic Press - NY*, 1970.
- [39] Dunfield G.L., Read, J.F. - *Determination of Reaction Rates by Uses of Cubic Spline Interpolation.* *Chem. Eng. Sci.*, vol.3, pg.278, 1972.
- [40] Temkin, M.I. - *Advances in Catalysis*, vol. 28, pg.173 - 289, 1979.

- [41] Marquardt, D.W. - An Algorithm for Least-Square Estimation of Nonlinear Parameters.*J. Soc. Indust. Appl. Math.*, vol.11, 2,June, 1963.
- [42] Chan-Huin, C. - *Industrial and Engineering Chemistry.*, vol. 50, 5,May, 1958.
- [43] Jennrich, R.I., Ralston, M.L. - DUD, a Derivate Free Algorithm for Nonlinear Least-Squares.*Technometrics.*, vol. 20, 1, pg.7 - 14,1978.
- [44] Kittrell, J.R., Hunter, G.W., Watson, C.C. - Nonlinear Least Squares Analysis of Catalytic Rate Models.*A.I.Ch.E. Journal.*, vol. 11, 6, pg.1051- 1057,November, 1965.
- [45] Boreskov, G.K. - Catalytic Activation of Dioxygen *Advances. Catalysis.*,vol.15, 326,1964.
- [46] Anderson, J.R., Pratt, K.C. - *Introduction to Characterization and Testing of Catalysts.*,Academic Press,1985
- [47] Christmann, K.R. - *Hydrogen Effects in Catalysis.*, Marcel Dekker, Inc.,1988.
- [48] Fisher, G.B., Gland, J.L. - *Surf. Sci.*, vol. 94, pg. 446.,1980.
- [49] Ibach, H., Lehwald, S - *Surf. Sci.*, vol. 91, pg. 187.,1980.
- [50] Smith, J.M., Maymo, J.A. - Catalytic Oxidation of Hydrogen - Intrapellet Heat and Mass Transfer.*A.I.Ch. Journal.*, vol. 12, 5, pg. 845 - 854.,1966.
- [51] Hanson, F.V., Boudart, M. - The Reaction between H_2 and O_2 over Supported Platinum Catalysts.*Journal of Catalysis.*, vol. 33, pg. 56 - 67.,1978.
- [52] Faraday, M. - *Experimental Researches in Eletricity.*, Richard and John Taylor Co.,London,1849.
- [53] Langmuir, I. - The Mechanism of the Catalytic Action of Platinum.*Trans. Faraday Soc.*, vol.17, pg. 621.,1922.
- [54] Tre'tyakov, I.I., Sklyarov, A.V., Shub, B.R. - Catalysis by Metals Purified under Ultrahigh Vacuum.*Kinetics and Catalysis.*, vol. 11. pg.397 - 405.,1970.

- [55] Ljungstro, S., Hall, J., Kasemo, B., Wahnstrom, T. - A Comparative Study of OH Radical Desorption in $H_2 + O_2$ Reaction on Pd, Pt, Rh and Ni. *Journal of Catalysis*, vol. 107, pg. 548 - 556., 1987.
- [56] Gland, J.L., Fischer, G.B., Kollin, E.B. - The Hydrogen - Oxygen Reaction over Pt (111). *Journal of Catalysis*, vol. 77, pg. 263 - 278., 1982.
- [57] Il'chenko, N.I., Dolgikh, Yu.L., Golodets, I.G. - Factors Determining the Activity of Catalysts of Different Chemical Types in the Oxidation of Hydrogen. II - Oxidation and Isotope Exchange of Hydrogen on Platinum. *Kinetika ,Kataliz.*, vol. 26, pg 327 - 333., 1985.
- [58] Il'chenko, N.I., Dolgikh, Yu.L., Golodets, I.G. - Factors Determining the Activity of Catalysts of Different Chemical Types in the Oxidation of Hydrogen. III - Oxidation and Isotope Exchange of Hydrogen on Tungsten Carbide. *Kinetika ,Kataliz.*, vol. 26, pg 632 - 636., 1985.
- [59] Tempkin, M.I., Kuchaev, V.L. - Use of Secondary Ion - Ion Emission to Study the Mechanism of the Reaction of Hydrogen with Oxygen at Platinum. *Kinetika ,Kataliz*, vol. 13, 4, pg. 1024 - 1032., 1972.
- [60] Read, J.F., Amirault, S.J., Chan, Y.T. - The Hydrogen - Oxygen Reaction on Lanthanide Oxides - IX. *Journal of Catalysis*, vol. 59, pg. 188 - 200., 1979.
- [61] Lawrence, G.D., Read, J.F., Shreve, M.R., Spinney, A.E. - The Hydrogen - Oxygen Reaction on Lanthanide Oxides - VII. *Journal of Catalysis*, vol. 33, pg. 335 - 349., 1974.
- [62] Read, J.F., Perkins, E.W. - *Journal of Catalysis*, vol. 42, pg. 443., 1976.
- [63] Read, J.F., Chan, Y.T., Conrad, R.E. - The Hydrogen - Oxygen Reaction on Samarium Oxide. *Journal of Catalysis*, vol. 55, pg. 166 - 177., 1978.
- [64] Yang, Hougen. - *Chem. Eng. Progress*, vol. 46, pg. 146., 1950.
- [65] Moura, J.C - Oxidação de Etanol a Acetaldeído sobre Catalisador de Cobre Oxidado., Tese de Doutorado, Unicamp, FEC-DEQ., 1984.

Apêndices

Listagens da Resposta do Programa Gera.C

pureza do hidrogenio	= 0.9986	(%)
massa de catalisador	= 0.3000	(gramas)
temperatura	= 403.15	(Celsius)

deflexao do hidrogenio	= 125.0000	(mm)
deflexao do oxigenio	= 82.0000	(mm)

vazao do hidrogenio	= 1175.5614	(N ml/min)
vazao do oxigenio	= 17.9271	(N ml/min)
vazao total	= 1193.4885	(N ml/min)

oxigenio pelos capilares	= 1.5021	(%)
oxigenio pelo cromatografo	= 1.5065	(%)
oxigenio pelo cromatografo	= 1.5063	(%)
oxigenio pelo cromatografo	= 1.5056	(%)

ENTRADA

area bruta na entrada	= 15980.00	(u.a)
area bruta na entrada	= 15978.00	(u.a)
area bruta na entrada	= 15970.00	(u.a)
area bruta media	= 15976.00	(u.a)

massa de oxigenio entrada	= 4.30432e-05	(gramas)
massa de oxigenio entrada	= 4.30381e-05	(gramas)
massa de oxigenio entrada	= 4.30176e-05	(gramas)
massa oxi media entrada	= 4.30330e-05	(gramas)

moles de oxigenio entrada	= 1.34478e-06	(moles)
moles de hidrogenio entrada	= 8.79409e-05	(moles)
fracao molar oxigenio entrada	= 1.50615e-02	
fracao molar hidrogenio entrada	= 9.84938e-01	
concentracao oxigenio entrada	= 4.55328e-07	(mol/ml)
concentracao hidrogenio entrada	= 2.97758e-05	(mol/ml)
SAIDA		
area bruta na saida	= 11408.0000	(u.a)
area bruta na saida	= 11444.0000	(u.a)
area bruta na saida	= 11372.0000	(u.a)
massa de oxigenio saida	= 3.13267e-05	(gramas)
massa de oxigenio saida	= 3.14189e-05	(gramas)
massa de oxigenio saida	= 3.12344e-05	(gramas)
moles de oxigenio saida	= 9.78958e-07	(moles)
moles de hidrogenio saida	= 8.72093e-05	(moles)
moles de agua saida	= 7.31645e-07	(moles)
fracao molar oxigenio saida	= 1.10094e-02	
fracao molar hidrogenio saida	= 9.80762e-01	
fracao molar agua saida	= 8.22814e-03	
soma das fracoes molares saida	= 1.00000	
concentracao oxigenio saida	= 3.32828e-07	(mol/ml)
concentracao hidrogenio saida	= 2.96496e-05	(mol/ml)
concentracao agua saida	= 2.48746e-07	(mol/ml)
desvio padrao em W/F (cap A)	= 1.44537e-02	
desvio padrao em W/F (cap D)	= 0.00000e+00	
desvio padrao na conversao	= 9.22573e-08	

grau de avanço da reação	=	7.31645e-07	
grau de avanço da reação	=	7.25879e-07	
grau de avanço da reação	=	7.37411e-07	
conversão	=	27.10	(%)
conversão	=	26.99	(%)
conversão	=	27.42	(%)
conversão média	=	27.20	(%)
tempo espacial modificado	=	0.25	(g.min/Nl)
temperatura do experimento	=	403.15	(Kelvin)
concentração inicial de O ₂	=	1.5061	% (v/v)

Listagens das Resposta do Programa Marquardt - SAS

CATALISADOR DO LABORATORIO
Temperatura 90°

SAS 14:59 WEDNESDAY, JANUARY 9, 1991 2

NON-LINEAR LEAST SQUARES SUMMARY STATISTICS DEPENDENT VARIABLE Y

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE
REGRESSION	3	3.8280651577	1.2760217192
RESIDUAL	11	0.0079348423	0.0007213493
UNCORRECTED TOTAL	14	3.8360000000	
(CORRECTED TOTAL)	13	1.3831714286	

PARAMETER	ESTIMATE	ASYMPTOTIC STD. ERROR	ASYMPTOTIC 95 % CONFIDENCE INTERVAL	
			LOWER	UPPER
C1	7.7349090	0.324737133	7.02016468	8.44965336
C2	64.0369727	4.058540772	55.10415055	72.96979480
C3	444.6261758	42.867304444	350.27551456	538.97683710

ASYMPTOTIC CORRELATION MATRIX OF THE PARAMETERS

CORR	C1	C2	C3
------	----	----	----

C1	1.0000	0.9649	0.7028
C2	0.9649	1.0000	0.8578
C3	0.7028	0.8578	1.0000

SAS 15:02 WEDNESDAY, JANUARY 9, 1991 3

OBS	X	Y	R	YAJUST	YRES
1	0.0000	0.00	199.00	0.000000	0.000000
2	0.0753	0.25	199.00	0.266021	-0.001602
3	0.1034	0.39	199.00	0.377885	0.012115
4	0.1794	0.68	199.00	0.718153	0.038153
5	0.2136	0.95	199.00	0.894054	0.055946
6	0.0000	0.00	99.00	0.000000	0.000000
7	0.1354	0.25	99.00	0.288962	-0.038962
8	0.1612	0.39	99.00	0.370636	0.019364
9	0.2402	0.68	99.00	0.684393	-0.004393
10	0.2824	0.95	99.00	0.896519	0.005348
11	0.0000	0.00	65.67	0.000000	0.000000
12	0.1758	0.25	65.67	0.228115	0.021885
13	0.2278	0.39	65.67	0.403271	-0.013271
14	0.2928	0.68	65.67	0.709486	-0.029486
15	0.3318	0.95	65.67	0.946752	0.003248

Temperatura 110°

SAS 14:38 TUESDAY, JANUARY 8, 1991 2

NON-LINEAR LEAST SQUARES SUMMARY STATISTICS DEPENDENT VARIABLE Y

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE
REGRESSION	3	4.7191720415	1.5730573472
RESIDUAL	12	0.0193279585	0.0016106632
UNCORRECTED TOTAL	15	4.7385000000	
(CORRECTED TOTAL)	14	1.6467600000	

PARAMETER	ESTIMATE	ASYMPTOTIC STD. ERROR	ASYMPTOTIC 95 % CONFIDENCE INTERVAL	
			LOWER	UPPER
C1	4.11417004	0.227203856	3.619134633	4.60920545
C2	29.58741704	2.984080717	23.085654110	36.08917997
C3	85.78105295	20.675288623	40.733402486	130.82870341

ASYMPTOTIC CORRELATION MATRIX OF THE PARAMETERS

CORR	C1	C2	C3
C1	1.0000	0.9606	0.7069
C2	0.9606	1.0000	0.8660
C3	0.7069	0.8660	1.0000

SAS 14:38 TUESDAY, JANUARY 8, 1991 3

OBS	X	Y	R	YAJUST	YRES
1	0.0000	0.00	199.00	0.000000	0.000000
2	0.1266	0.25	199.00	0.281967	-0.031967
3	0.1814	0.39	199.00	0.421949	-0.031949
4	0.2859	0.68	199.00	0.726468	-0.046468
5	0.3503	0.95	199.00	0.944029	0.005971
6	0.0000	0.00	99.00	0.000000	0.000000
7	0.1845	0.25	99.00	0.272391	-0.022391
8	0.2535	0.39	99.00	0.409478	-0.019478
9	0.3579	0.68	99.00	0.665932	0.014068
10	0.4150	0.95	99.00	0.837362	0.112638
11	0.0000	0.00	66.67	0.000000	0.000000
12	0.2453	0.25	66.67	0.246116	0.003884
13	0.3320	0.39	66.67	0.403435	-0.013435
14	0.4517	0.68	66.67	0.710992	-0.030992
15	0.5233	0.95	66.67	0.962978	-0.012978

Temperatura 130°

SAS 14:44 TUESDAY, JANUARY 8, 1991 2

NON-LINEAR LEAST SQUARES SUMMARY STATISTICS DEPENDENT VARIABLE Y

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE
REGRESSION	3	4.7281266380	1.5760422127
RESIDUAL	12	0.0103733620	0.0008644468
UNCORRECTED TOTAL	15	4.7385000000	
(CORRECTED TOTAL)	14	1.6467600000	

PARAMETER	ESTIMATE	ASYMPTOTIC STD. ERROR	ASYMPTOTIC 95 % CONFIDENCE INTERVAL	
			LOWER	UPPER
C1	2.69876696	0.1207007811	2.435782165	2.961751760
C2	17.63709068	1.6208137186	14.105635751	21.168545603
C3	40.65945592	9.4449922058	20.080555414	61.238356427

ASYMPTOTIC CORRELATION MATRIX OF THE PARAMETERS

CORR	C1	C2	C3
C1	1.0000	0.9568	0.6997
C2	0.9568	1.0000	0.8672
C3	0.6997	0.8672	1.0000

SAS 14:45 TUESDAY, JANUARY 8, 1991 3

OBS	X	Y	R	YAJUST	YRES
1	0.0000	0.00	199.00	0.000000	0.000000
2	0.1797	0.25	199.00	0.295679	-0.045679
3	0.2501	0.39	199.00	0.434114	-0.044114
4	0.3637	0.68	199.00	0.693792	-0.013792

5	0.4440	0.95	199.00	0.912354	0.037646
6	0.0000	0.00	99.00	0.000000	0.000000
7	0.2313	0.25	99.00	0.274380	-0.024380
8	0.3204	0.39	99.00	0.418672	-0.028672
9	0.4509	0.68	99.00	0.687883	-0.007883
10	0.5318	0.95	99.00	0.902794	0.047206
11	0.0000	0.00	65.67	0.000000	0.000000
12	0.2720	0.25	65.67	0.232469	0.017531
13	0.3707	0.39	65.67	0.371518	0.018482
14	0.5250	0.68	65.67	0.684888	-0.004888
15	0.6204	0.95	65.67	0.968803	-0.018803

Temperatura 150°

SAS 14:54 TUESDAY, JANUARY 8, 1991 2

NON-LINEAR LEAST SQUARES SUMMARY STATISTICS DEPENDENT VARIABLE Y

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE
REGRESSION	3	4.7252537264	1.5750845755
RESIDUAL	12	0.0132462736	0.0011038561
UNCORRECTED TOTAL	15	4.7385000000	
(CORRECTED TOTAL)	14	1.6467600000	

PARAMETER	ESTIMATE	ASYMPTOTIC STD. ERROR	ASYMPTOTIC 95 % CONFIDENCE INTERVAL	
			LOWER	UPPER
C1	2.03569495	0.1131435890	1.7891758810	2.282214014
C2	11.88594320	1.5508897412	8.5068397542	15.265046640
C3	19.89517161	8.1466997525	2.1450115276	37.645331700

ASYMPTOTIC CORRELATION MATRIX OF THE PARAMETERS

CORR	C1	C2	C3
------	----	----	----

C1	1.0000	0.9553	0.7040
C2	0.9553	1.0000	0.8726
C3	0.7040	0.8726	1.0000

SAS 14:55 TUESDAY, JANUARY 8, 1991 3

OBS	X	Y	R	YAJUST	YRES
1	0.0000	0.00	199.00	0.000000	0.000000
2	0.2037	0.25	199.00	0.277543	-0.027543
3	0.2926	0.39	199.00	0.425178	-0.035178
4	0.4363	0.68	199.00	0.713732	-0.033732
5	0.5121	0.95	199.00	0.900361	0.049639
6	0.0000	0.00	99.00	0.000000	0.000000
7	0.2550	0.25	99.00	0.266940	-0.016940
8	0.3603	0.39	99.00	0.415858	-0.025858
9	0.5243	0.68	99.00	0.721683	-0.041683
10	0.5937	0.95	99.00	0.891694	0.058306
11	0.0000	0.00	65.67	0.000000	0.000000
12	0.2837	0.25	65.67	0.227448	0.022552
13	0.3953	0.39	65.67	0.362540	0.027460
14	0.5827	0.68	65.67	0.692946	-0.012946
15	0.6830	0.95	65.67	0.961199	-0.011199

CATALISADOR INDUSTRIAL
Temperatura 80°

SAS 16:57 THURSDAY, JANUARY 10, 1991 2

NON-LINEAR LEAST SQUARES SUMMARY STATISTICS DEPENDENT VARIABLE Y

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE
REGRESSION	3	0.52256131128	0.17418710376
RESIDUAL	12	0.00039568872	0.00003297406

UNCORRECTED TOTAL 15 0.52295700000
 (CORRECTED TOTAL) 14 0.17912760000

PARAMETER	ESTIMATE	ASYMPTOTIC STD. ERROR	ASYMPTOTIC 95 % CONFIDENCE INTERVAL	
			LOWER	UPPER
C1	1.18128711	0.0277659150	1.120790288	1.241783930
C2	10.97917870	0.4203605146	10.063290470	11.895066933
C3	75.23173206	3.6681168173	67.239580306	83.223883815

ASYMPTOTIC CORRELATION MATRIX OF THE PARAMETERS

CORR	C1	C2	C3
C1	1.0000	0.9485	0.7305
C2	0.9485	1.0000	0.9020
C3	0.7305	0.9020	1.0000

SAS 16:57 THURSDAY, JANUARY 10, 1991 3

OBS	X	Y	R	YAJUST	YRES
1	0.0000	0.000	199.00	0.000000	0.0000000
2	0.1615	0.087	199.00	0.082739	0.0042612
3	0.2334	0.130	199.00	0.132636	-0.0026362
4	0.3377	0.225	199.00	0.223857	0.0011426
5	0.4222	0.315	199.00	0.318704	-0.0037037
6	0.0000	0.000	99.00	0.000000	0.0000000
7	0.2544	0.087	99.00	0.085616	0.0013842
8	0.3266	0.130	99.00	0.139730	-0.0097301
9	0.4041	0.225	99.00	0.218634	0.0063659
10	0.4715	0.315	99.00	0.309290	0.0057096
11	0.0000	0.000	65.67	0.000000	0.0000000
12	0.3250	0.087	65.67	0.095675	-0.0086751
13	0.3526	0.130	65.67	0.121695	0.0083050

14	0.4337	0.225	65.67	0.222026	0.0029739
15	0.4920	0.315	65.67	0.320724	-0.0057243

Temperatura 90°

SAS 17:01 THURSDAY, JANUARY 10, 1991 2

NON-LINEAR LEAST SQUARES SUMMARY STATISTICS DEPENDENT VARIABLE Y

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE
REGRESSION	3	0.52257875994	0.17419291998
RESIDUAL	12	0.00037824006	0.00003152000
UNCORRECTED TOTAL	15	0.52295700000	
(CORRECTED TOTAL)	14	0.17912760000	

PARAMETER	ESTIMATE	ASYMPTOTIC STD. ERROR	ASYMPTOTIC 95 % CONFIDENCE INTERVAL	
			LOWER	UPPER
C1	0.96199426	0.0217072447	0.914698162	1.009290348
C2	8.12509059	0.3084527858	7.453028714	8.797152468
C3	31.25006648	1.8710719132	27.173344988	35.326787977

ASYMPTOTIC CORRELATION MATRIX OF THE PARAMETERS

CORR	C1	C2	C3
C1	1.0000	0.9553	0.7325
C2	0.9553	1.0000	0.8936
C3	0.7325	0.8936	1.0000

SAS 17:01 THURSDAY, JANUARY 10, 1991 3

OBS	X	Y	R	YAJUST	YRES
-----	---	---	---	--------	------

1	0.0000	0.000	199.00	0.000000	0.000000
2	0.2064	0.087	199.00	0.097686	-0.010686
3	0.2619	0.130	199.00	0.131221	-0.001221
4	0.3816	0.225	199.00	0.218013	0.006987
5	0.4882	0.315	199.00	0.317537	-0.002537
6	0.0000	0.000	99.00	0.000000	0.000000
7	0.2845	0.087	99.00	0.083146	0.003854
8	0.3852	0.130	99.00	0.138625	-0.008625
9	0.4979	0.225	99.00	0.226411	-0.001411
10	0.5739	0.315	99.00	0.307249	0.007751
11	0.0000	0.000	65.67	0.000000	0.000000
12	0.3930	0.087	65.67	0.088316	-0.001316
13	0.4539	0.130	65.67	0.128271	0.001729
14	0.5540	0.225	65.67	0.220528	0.004472
15	0.6296	0.315	65.67	0.320591	-0.005591

Temperatura 110°

SAS 17:07 THURSDAY, JANUARY 10, 1991 2

NON-LINEAR LEAST SQUARES SUMMARY STATISTICS DEPENDENT VARIABLE Y

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE
REGRESSION	3	0.52263942975	0.17421314325
RESIDUAL	12	0.00031757025	0.00002646419
UNCORRECTED TOTAL	15	0.52295700000	
(CORRECTED TOTAL)	14	0.17912760000	

PARAMETER	ESTIMATE	ASYMPTOTIC STD. ERROR	ASYMPTOTIC 95 % CONFIDENCE INTERVAL	
			LOWER	UPPER
C1	0.78659693	0.0163290969	0.751018828	0.822175025
C2	6.14670505	0.2237065039	5.659289731	6.634120368
C3	14.10715587	1.0439805702	11.832514259	16.381797480

ASYMPTOTIC CORRELATION MATRIX OF THE PARAMETERS

CORR	C1	C2	C3
C1	1.0000	0.9580	0.7283
C2	0.9580	1.0000	0.8869
C3	0.7283	0.8869	1.0000

SAS 17:08 THURSDAY, JANUARY 10, 1991 3

OBS	X	Y	R	YAJUST	YRES
1	0.0000	0.000	199.00	0.000000	0.000000
2	0.2061	0.087	199.00	0.084984	0.002016
3	0.3146	0.130	199.00	0.142318	-0.012318
4	0.4365	0.225	199.00	0.221940	0.003060
5	0.5426	0.315	199.00	0.310123	0.004877
6	0.0000	0.000	99.00	0.000000	0.000000
7	0.3296	0.087	99.00	0.090012	-0.003012
8	0.4173	0.130	99.00	0.129511	0.000489
9	0.5593	0.225	99.00	0.217524	0.007476
10	0.6731	0.315	99.00	0.322498	-0.007498
11	0.0000	0.000	65.67	0.000000	0.000000
12	0.4453	0.087	65.67	0.085140	0.001860
13	0.5378	0.130	65.67	0.130977	-0.000977
14	0.6632	0.225	65.67	0.225576	-0.000576
15	0.7396	0.315	65.67	0.313439	0.001561

Curvas de Calibração dos Medidores de Vazão

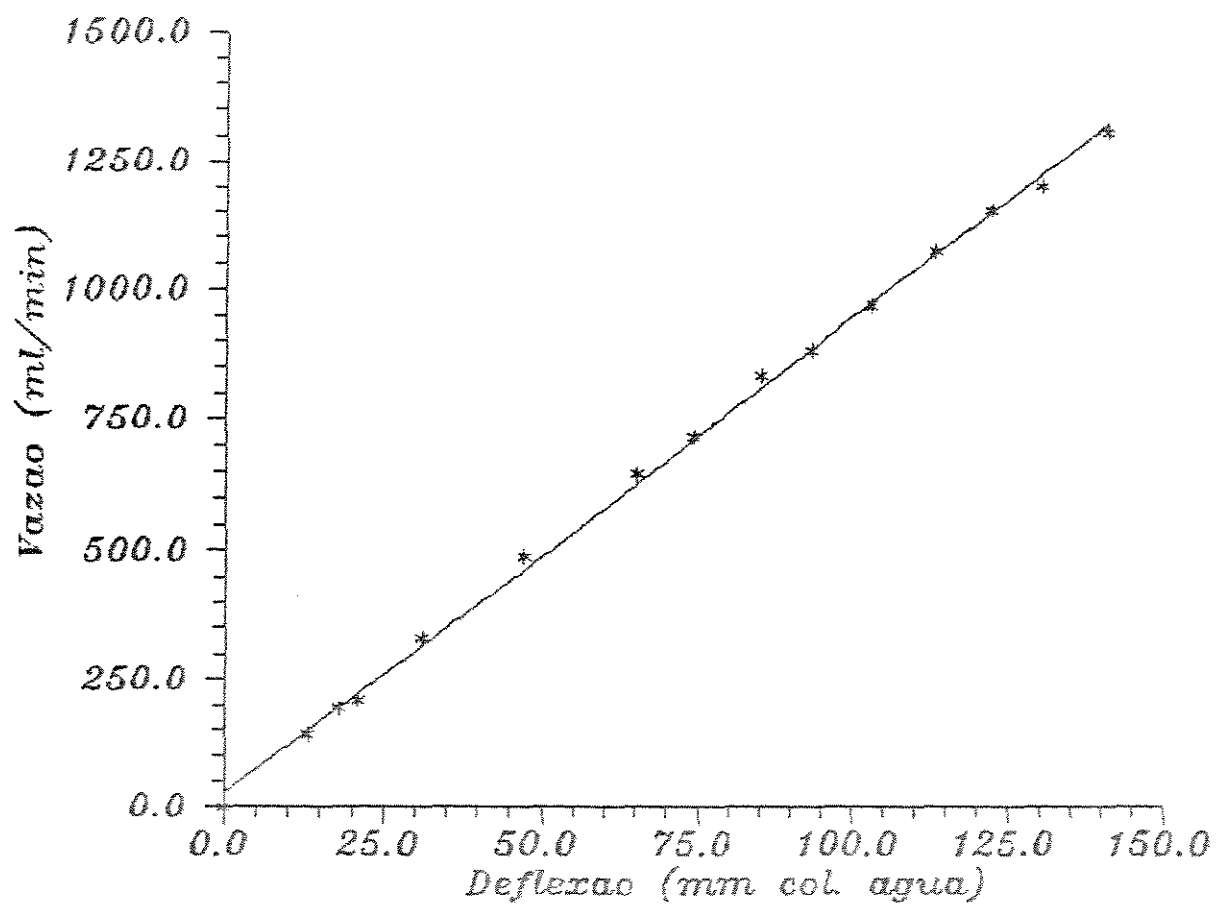


Figura .1: Curva de Calibração do CMV1 - Hidrogênio

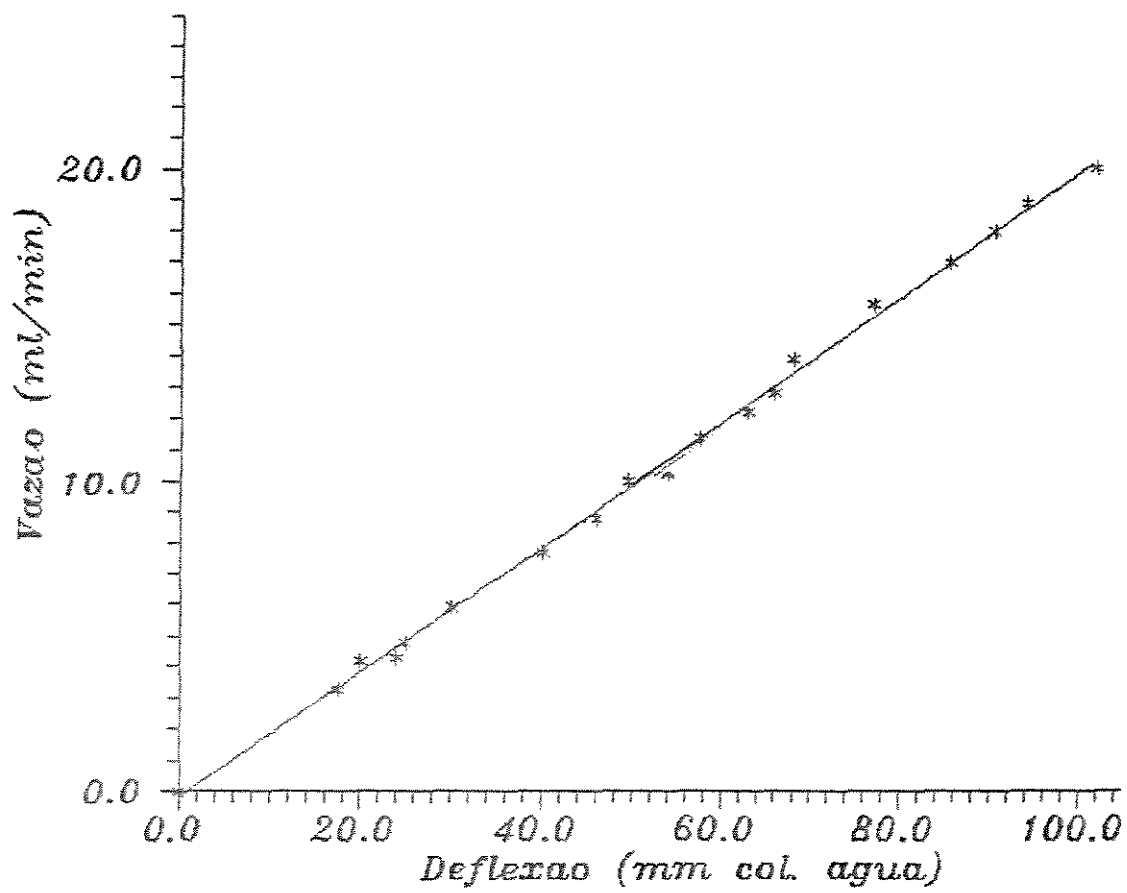


Figura 3.2: Curva de Calibração do CMV2 - Oxigênio

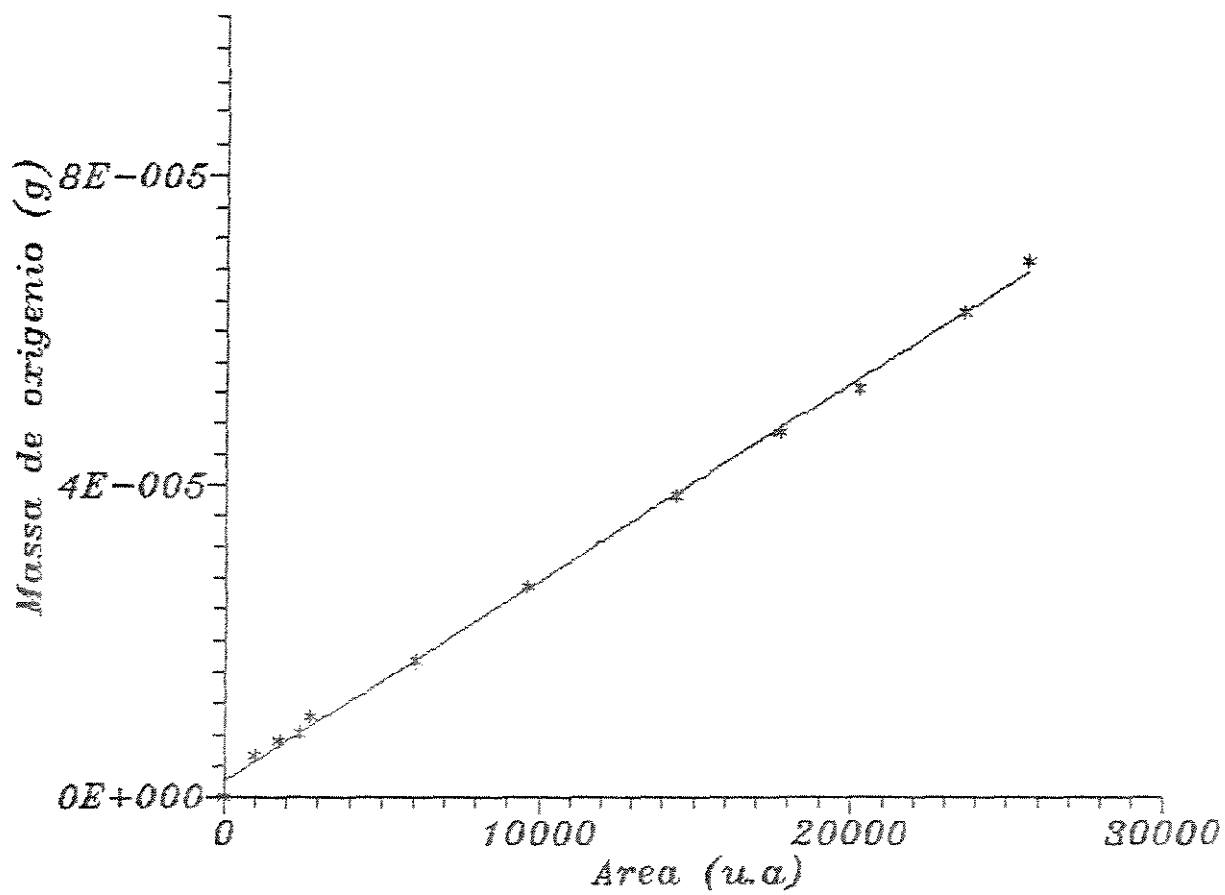


Figura 3.3: Curva de Calibração do Cromatógrafo

Capítulo 1

Termodinâmica da Reação.

As reações químicas são acompanhadas por evolução ou absorção de calor. Como a taxa de uma reação tem forte dependência da temperatura, torna-se necessário o conhecimento do calor de reação em função da temperatura. A avaliação da energia livre de Gibbs e sua relação com a constante de equilíbrio nos permite conhecer a máxima conversão que teoricamente pode ser alcançada a uma dada temperatura.

Calor de Reação.

A variação do calor de reação como função de temperatura pode ser avaliada fazendo uso de dados de capacidade calorífica dos reagentes e produtos envolvidos na reação química.

As capacidades caloríficas podem ser expressas como funções de temperatura da forma,

$$C_p^\circ(T) = a + b \times T + c \times T^2 \quad (1.1)$$

Para avaliar o calor padrão de reação numa dada temperatura T acima de 25°C fazemos uso das seguintes equações,

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ(T) dT \quad (1.2)$$

onde,

$$\Delta C_p^\circ(T) = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^2 \quad (1.3)$$

sendo,

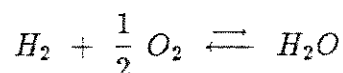
$$\Delta a = \sum_{\text{prod.}} \nu a - \sum_{\text{reag.}} \nu a \quad (1.4)$$

e com raciocínio análogo para Δb e Δc . Substituindo a equação 1.3 na equação 1.3 e integrando obtemos a expressão abaixo,

$$\Delta H_T^o = \Delta H_o + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 \quad (1.5)$$

onde ΔH_T^o é o calor padrão de reação na temperatura T e ΔH_o é uma constante de integração que pode ser calculada se o calor padrão de reação for conhecido numa dada temperatura.

Para a reação de oxidação do hidrogênio abaixo,



temos a seguinte função de temperatura para o calor de reação da reação química em questão.

$$\Delta H_R^o = -239.075 \times 10^3 - 8.9518 T - 3.663 \times 10^{-3} T^2 + 5.212 \times 10^{-6} T^3 \text{ (J/mol)} \quad (1.6)$$

com a expressão acima podemos gerar a Tabela (1) que nos mostra o calor de reação para a oxidação do hidrogênio para a faixa de temperatura de interesse desse trabalho.

Temperatura (Celsius)	ΔH_R^o (kJ/mol)
90	-239.907
100	-240.002
110	-240.097
120	-240.193
130	-240.289
140	-240.385
150	-240.482

Tabela 1.1: Calor de reação da oxidação do hidrogênio.

A Energia Livre de Gibbs e a Costante de Equilíbrio

A relação entre a constante de equilíbrio termodinâmico e a Energia Livre de Gibbs pode ser escrita como,

$$- R T \ln K = \sum_{i=1}^n \nu_i G_i^o \quad (1.7)$$

como,

$$\sum_{i=1}^n \nu_i G_i^\circ = \Delta G^\circ \quad (1.8)$$

temos,

$$\ln K = \left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) \quad (1.9)$$

Efeito da Temperatura sobre a Constante de Equilíbrio

Uma vez que a temperatura no estado padrão é a da mistura em equilíbrio, as variações das grandezas padrões, como ΔG° e ΔH° , modificar-se-ão com a temperatura de equilíbrio. A dependência entre a temperatura e a constante de equilíbrio é dada pela equação de Van't Hoff, apresentada a seguir.

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (1.10)$$

fazendo uso da equação (1.9) obtemos,

$$\Delta G^\circ = \Delta H_o - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3 - I R T \quad (1.11)$$

Como podemos notar a constante de equilíbrio termodinâmico está relacionada com a variação de Energia Livre de Gibbs que é uma função de temperatura. Medidas do equilíbrio da reação em estudo foram efetuadas por Nerst e Langmuir. Usando os resultados de Nerst junto com dados de capacidade calorífica, Lewis e Randal (??), obtiveram a seguinte expressão da Energia Livre de Gibbs em função da temperatura,

$$\Delta G^\circ(T) = -240318 + 16.41 \times T + 3.94 T \ln T + 6.91 \times 10^{-3} T^2 - 1.549 \times 10^{-6} T^3 \text{ (J/mol)} \quad (1.12)$$

Utilizando a expressão acima obtemos a Tabela (1.3). Fazendo uso da expressão de Energia Livre de Gibbs em função da temperatura podemos calcular a constante de equilíbrio Termodinâmico para a faixa de temperatura desejada. A Tabela (1) mostra os valores da constante obtidos para faixa de temperatura de interesse e pressão de uma atmosfera.

Temperatura (Celsius)	$\Delta G^\circ(T)$ (kJ/mol)
90	- 237.190
100	- 236.795
110	- 236.394
120	- 235.988
130	- 235.578
140	- 235.164
150	- 234.745

Tabela 1.2: Energia Livre de Gibbs.

Temperatura (Celsius)	K
90	1.27×10^{34}
100	1.36×10^{33}
110	1.64×10^{32}
120	2.20×10^{31}
130	3.25×10^{30}
140	5.26×10^{29}
150	9.26×10^{28}

Tabela 1.3: Constante de Equilíbrio Termodinâmico.

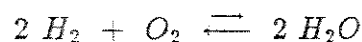
Os resultados apresentados na Tabela (1) indicam que no equilíbrio termodinâmico quase nenhuma impureza de oxigênio consegue existir. O problema é o de se conhecer a taxa da reação, ou seja, a rapidez com a qual o equilíbrio será atingido a partir das condições iniciais fixadas.

Grau de avanço da Reação.

O grau de avanço da reação foi um conceito concebido pelo pesquisador belga De-donder e caracteriza uma medida de avanço ou progressão de uma dada reação química. Ele define as modificações do número de moles das espécies reacionais presentes inicialmente no sistema.

A definição de ξ se completa, em cada caso, ao se especificar o estado particular do sistema em que seu valor é zero; escolhe-se habitualmente o estado inicial do sistema, com as espécies químicas antes do início da reação.

Para a reação de combinação entre o hidrogênio e oxigênio temos o seguinte desenvolvimento,



$$\frac{dn_{H_2}}{-2} = \frac{dn_{O_2}}{-1} = \frac{dn_{H_2O}}{2} = d\xi \quad (1.13)$$

para o hidrogênio temos,

$$\frac{dn_{H_2}}{-2} = d\xi \quad (1.14)$$

integrando de um estado inicial a um dado estado final de número de moles onde a reação progrediu de zero a ξ temos,

$$\int_{n_{O_2}}^{n_{H_2}} dn_{H_2} = - \int_0^\xi 2 d\xi \quad (1.15)$$

$$n_{H_2} = n_{O_2} - 2 \xi \quad (1.16)$$

de forma análoga para o oxigênio e a água obtemos as seguintes expressões,

$$n_{O_2} = n_{O_2} - \xi \quad (1.17)$$

e,

$$n_{H_2O} = n_{H_2O} + 2 \xi \quad (1.18)$$

O somatório do número de moles iniciais passa a ser representado por,

$$n_T = n_{O_2} + n_{H_2} + n_{H_2O} \quad (1.19)$$

Estas expressões nos fornecem o número de moles dos componentes em um dado instante, quando a reação química avança de um certo grau de avanço ξ .

Uma vez que as frações molares dos constituintes da reação podem ser expressas em função do grau de avanço, pelas seguintes relações,

$$y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_T}, \quad y_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_T}, \quad y_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_T}$$

onde n_T é o número total de moles iniciais. Para a pressão do sistema igual a uma atmosfera e pela estequiometria da reação de oxidação do hidrogênio temos pela relação $K_p = P^{\sum \nu} K_y$ para $P = 1 \text{ atm}$,

$$K_p = \frac{y_{H_2O}^2}{y_{H_2}^2 y_{O_2}} \quad (\text{atm}^{-1}) \quad (1.20)$$

Desenvolvendo a expressão acima em termos de grau de avanço temos,

$$K_p = \frac{\left[\frac{n_{H_2O} + 2\xi}{n_T - \xi} \right]^2}{\left[\frac{n_{H_2} - 2\xi}{n_T - \xi} \right]^2 \left[\frac{n_{O_2} - \xi}{n_T - \xi} \right] 1} \quad (\text{atm}^{-1}) \quad (1.21)$$

A expressão acima é uma função de apenas uma variável independente, para uma dada condição inicial de mistura reagente e temperatura. Portanto esta função algébrica não linear pode ser resolvida por um algoritmo matemático relativamente simples é assim, obter-se o grau de avanço máximo teórico para a dada condição inicial do problema.