

Esta versão corresponde a redação final da tese de Mestrado defendida pelo Engº Rodrigo Afonso De Bortoli, e aprovada pela Comissão julgadora em 06/08/93.



---

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

**OXIDAÇÃO DO HIDROGÊNIO DILUÍDO EM AR  
SOBRE CATALISADOR DE PALÁDIO**

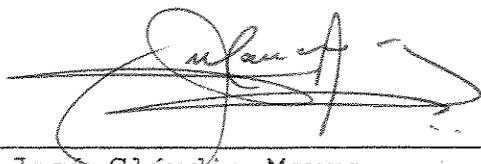
AUTOR: Rodrigo Afonso De [Bortoli <sup>648</sup>  
ORIENTADOR: PROF. Dr. José Claudio [Moura t

TESE APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
COMO PARTE DO REQUISITOS EXIGIDOS PARA A OBTENÇÃO  
DO TÍTULO DE MESTRE DE ENGENHARIA QUÍMICA.

AGOSTO/1993  
CAMPINAS - SP

UNICAMP

Tese defendida e aprovada, em seis de agosto de 1993, pela banca examinadora constituída pelos professores:



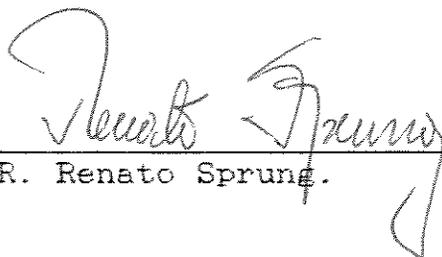
---

PROF. DR. José Cláudio Moura.



---

PROF. DR. Rubens Maciel Filho.



---

PROF. DR. Renato Sprung.

Aos meus pais Arlindo e Edith  
e a minha querida noiva Lucimara.

## **Agradecimentos**

A todos os professores do DPQ pelo apoio e incentivo, e em especial ao professor Dr. José Cláudio Moura pela orientação e amizade.

Ao Conselho Nacional de Pesquisa Científica (CNPQ), pela bolsa concedida.

Aos companheiros de laboratório Georges, Edson e Rosana pela ajuda durante o trabalho.

Aos colegas da faculdade, pela amizade e companheirismo.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>3</b>
2.1.	Introdução	3
2.2.	Reação de Oxidação do Hidrogênio	3
2.2.1.	Adsorção dos Componentes da Reação em Superfícies Metálicas	4
2.2.2.1	Adsorção do Hidrogênio em Superfícies metálicas	4
2.2.1.2.	Adsorção do Oxigênio em Superfícies Metálicas	6
2.2.1.3.	Adsorção da água	6
2.2.2.	Reação de Oxidação do Hidrogênio em Superfícies Metálicas	9
2.2.3.	Reação de Oxidação do Hidrogênio em Excesso de Oxigênio	10
2.2.4.	Modelos Cinéticos da Reação	14
2.3.	Modelagem Matemática de Reações Químicas	20
2.3.1.	Condições Experimentais para Determinação de Taxas de Reação	21
2.3.1.2.	Expressões da Taxa de reações Químicas	23
2.3.2.	Análise de Dados Experimentais	27
2.3.2.1.	Estimativa de Parâmetros	27
2.3.2.2.	Aplicabilidade do Modelo	30
<b>3</b>	<b>Materiais e métodos</b>	<b>32</b>
3.1.	Introdução	32
3.2.	Preparo do Catalisador	32
3.3.	Métodos para a Coleta de Dados Experimentais	34

3.3.1.	Sistema de Alimentação dos gases	37
3.3.2.	Sistema de secagem dos Gases e Regeneração dos Adsorventes	38
3.3.3.	Sistema de Reação	38
3.3.4.	Sistema de Análise dos Gases	40
3.3.5.	Calibração do Sistema de Alimentação	43
3.3.6.	Procedimento Experimental	43
<b>4</b>	<b>Coleta dos Dados Cinéticos</b>	<b>45</b>
4.1.	Introdução	45
4.2.	Condições Experimentais	46
4.3.	Dados Cinéticos Coletados	46
<b>5</b>	<b>Método de Análise dos Dados experimentais</b>	<b>51</b>
5.1.	Introdução	51
5.2.	Ajuste de Curvas pelo Método de Spline Modificado	51
5.3.	Análise Integral	52
5.3.1.	Modelos Cinéticos Testados	52
5.3.2.	Proposta do modelo	57
5.3.3.	Dedução da Equação da Taxa de Reação	58
5.3.4.	Forma Integrada da Equação da Taxa de Reação	61
<b>6</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>64</b>
6.1.	Introdução	64
6.2.	Resultados Relativos ao Método de Obtenção das Taxas de Reação	64

6.3.	Resultados Relativos ao Método Integral de Análise	69
6.3.1.	Constantes Ajustadas	69
6.3.2.	Dependência das Constantes Ajustadas com a Temperatura	70
6.3.3.	Teste do ajuste	71
6.3.4.	Resultados Gráficos	72
6.4.	Discussão dos Resultados	81
7	Conclusões e Sugestões	84
	Apêndice A	86
	Apêndice B	98
	Apêndice C	105
	Bibliografia	107
	Abstract	111

## LISTA DE TABELAS

2.1	Atividade da platina suportada em sílica gel para a oxidação do hidrogênio em excesso de oxigênio	12
2.2	Trabalhos com respeito à oxidação do hidrogênio em excesso de oxigênio	13
4.1	Dados experimentais coletados à 110°C	47
4.2	Dados experimentais coletados à 130°C	48
4.3	Dados experimentais coletados à 140°C	49
4.4	Dados experimentais coletados à 150°C	50
5.1	Constantes cinéticas ajustadas para o modelo 5.5	55
6.1	Ajuste pelo método de Spline Modificado à 110°C	65
6.2	Ajuste pelo método de Spline Modificado à 130°C	66
6.3	Ajuste pelo método de Spline Modificado à 140°C	67
6.4	Ajuste pelo método de Spline Modificado à 150°C	68
6.5	Constante ajustadas da equação 5.29 pelo método integral	69
6.6	Constantes cinéticas e de adsorção ajustadas pelo método integral	70
6.7	Energia de ativação e calores de adsorção ajustados	71

## LISTA DE FIGURAS

2.1	Efeito do vapor da água na oxidação catalítica do hidrogênio	8
2.2	Elemento diferencial de volume de um reator tubular	22
2.3	Representação gráfica de resíduos versus valores ajustados	31
3.1	Fluxograma da instalação experimental	35
5.1	Constante cinética de reação do hidrogênio para o modelo proposto por Kuchaev e Temkim	54
5.2	Constante cinética de reação do hidrogênio para o modelo proposto por Dolgikh e Il'chenko	56
6.1	Constante de equilíbrio de adsorção do oxigênio	73
6.2	Constante cinética de reação do hidrogênio	74
6.3	Constante de equilíbrio de adsorção da água	75
6.4	Modelo ajustado versus dados experimentais coletados à 110°C	76
6.5	Modelo ajustado versus dados experimentais coletados à 130°C	77
6.6	Modelo ajustado versus dados experimentais coletados à 140°C	78
6.7	Modelo ajustado versus dados experimentais coletados à 150°C	79
6.8	Resíduos referentes ao tratamento integral dos dados cinéticos	80
B1	Curva de calibração do CMV1 - Ar	99
B2	Curva de calibração do CMV2 - Hidrogênio	100
B3	Curva de calibração do CMV3 - Ar + Hidrogênio	101
B4	Perfil de temperatura no interior do reator	102

## NOMENCLATURA

- ♦  $a$  - Ordem cinética em relação ao componente A.
- ♦  $A, B, C$  - Constantes agrupadas do modelo proposto.
- ♦  $b$  - Ordem cinética em relação ao componente B.
- ♦  $C_A$  - Concentração do reagente A (mol/l).
- ♦  $C_B$  - Concentração do reagente B (mol/l).
- ♦  $C_i$  - Concentração da espécie  $i$  (mol/l).
- ♦  $C_P$  - Capacidade calorífica à pressão constante.
- ♦  $C_v$  - Capacidade calorífica a volume constante.
- ♦  $dV_R$  - Elemento de volume do reator.
- ♦  $E$  - Energia de Ativação na equação de Arrhenius (cal/mol).
- ♦  $e_1$  - Resíduo entre a variável dependente observada e a predita para cada ponto experimental.
- ♦  $F$  - Vazão volumétrica experimental da mistura reagente (Nl/min).
- ♦  $F_A$  - Vazão molar do reagente na entrada do elemento de volume do reator.
- ♦  $F_{A0}$  - Vazão molar do reagente A na entrada do reator (mol/h).
- ♦  $F_{H_2}$  - Vazão volumétrica do hidrogênio (NlH<sub>2</sub>/min).
- ♦  $F_0$  - Vazão volumétrica do reagente limite (Nl/min.)
- ♦  $F_{calc}$  - Vazão volumétrica calculada da mistura reagente (Nl/min).
- ♦  $H$  - Número de rotas básicas linearmente independentes na sistemática de Temkim.
- ♦  $[H_2]$  - Concentração de hidrogênio em mol/cm<sup>3</sup>.
- ♦  $J$  - Número de intermediários participantes na sistemática de Temkim.
- ♦  $k$  - Constante cinética da equação de Arrhenius (molreag/h.g.cat.).
- ♦  $k'$  - Constante da taxa em cm/s.

- ♦  $K$  - Conjunto parâmetros ajustáveis.
- ♦  $K$  - Constante de equilíbrio da equação de Van't Hoff ( $\text{atm}^{-1}$ ).
- ♦  $k_1$  - Constante cinética de adsorção do oxigênio  
( $\text{Nl Ozreag./g.cat.min.atm.}$ )
- ♦  $k_{-1}$  - Constante cinética de desorção do oxigênio  
( $\text{Nl Ozreag./g.cat.min.}$ )
- ♦  $K_1$  - Constante de equilíbrio de adsorção do oxigênio ( $\text{atm}^{-1}$ ).
- ♦  $k_2$  - Constante cinética de reação do hidrogênio  
( $\text{Nl H}_2 \text{ reag./g.cat.min.atm.}$ ).
- ♦  $K_3$  - Constante de equilíbrio de adsorção da água ( $\text{atm}^{-1}$ ).
- ♦  $K_i$  - Constante de equilíbrio de adsorção do componente  $i$ .
- ♦  $k_0$  - fator de frequência da equação de Arrhenius.
- ♦  $K_0$  - fator pré exponencial da equação de Van't Hoff.
- ♦  $N^{(2)}, N^{(1)}$  - Rotas de reação pela sistemática de Temkim.
- ♦  $n_{\text{H}_2}$  - Número final de moles do hidrogênio.
- ♦  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  - Número final de moles da água.
- ♦  $n_i$  - Número final de moles do componente  $i$ .
- ♦  $n_{i0}$  - Número inicial de moles do componente  $i$ .
- ♦  $n_{\text{N}_2}$  - Número final de moles do nitrogênio.
- ♦  $n_{\text{O}_2}$  - Número final de moles do oxigênio.
- ♦  $n^{\circ}\text{H}_2$  - Número inicial de moles do hidrogênio.
- ♦  $n^{\circ}\text{H}_2\text{O}$  - Número inicial de moles da água.
- ♦  $n^{\circ}\text{N}_2$  - Número inicial de moles do nitrogênio.
- ♦  $n^{\circ}\text{O}_2$  - Número inicial de moles do oxigênio.
- ♦  $n_t$  - Número total de moles.
- ♦  $P$  - Pressão do sistema ( $\text{atm}$ ).
- ♦  $P_{\text{H}_2}$  - Pressão parcial do hidrogênio ( $\text{atm}$ ).
- ♦  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  - Pressão parcial da água ( $\text{atm}$ ).
- ♦  $P_i$  - Pressão parcial do componente  $i$  ( $\text{atm}$ ).

- ♦  $P_{N_2}$  - Pressão parcial do nitrogênio (atm).
- ♦  $P_{O_2}$  - Pressão parcial do oxigênio (atm).
- ♦  $P_t$  - Pressão total (atm).
- ♦  $P_w$  - Pressão do vapor saturado (atm).
- ♦  $Q$  - Calor de adsorção na equação de Van't Hoff.
- ♦  $R$  - Constante do gases (1,98 cal/mol.K).
- ♦  $r^{(1)}$  - Taxa de reação pela rota 1.
- ♦  $r^{(2)}$  - Taxa de reação pela rota 2.
- ♦  $R_1$  - Razão molar entre ar e nitrogênio.
- ♦  $R_2$  - Razão molar entre ar e oxigênio.
- ♦  $r$  - Taxa global de reação (Nl.mist.reag./g.cat.min.).
- ♦  $r'$  - Taxa global de reação em mol/s.
- ♦  $-r_A$  - Taxa de consumo do reagente A por reação química (mol de reag.A/h g cat.)
- ♦  $-r_{H_2}$  - Taxa de consumo de hidrogênio obtida pelo modelo proposto (Nl.mist.reag./g.cat.min.)
- ♦  $r_i$  - Taxa de reação da espécie i.
- ♦  $R_t$  - Razão molar entre ar e hidrogênio.
- ♦  $S$  - Número de etapas participantes na sistemática de Temkin.
- ♦  $S_1, S_2$  - Função de minimização do método de mínimos quadrados.
- ♦  $S_{Pt}$  - Área superficial da platina em  $cm^2$ .
- ♦  $T$  - Temperatura absoluta(K).
- ♦  $U$  - número de equações de balanço na sistemática de Temkin.
- ♦  $V_R$  - Volume do reator.
- ♦  $w$  - Umidade específica(gramas de água/gramas de ar seco).
- ♦  $W$  - Massa de catalisador (g).
- ♦  $W/r_{H_2}$  - Tempo espacial modificado para o reagente limite hidrogênio (g.cat.min./NlH<sub>2</sub>).

- ♦  $W/F$  - Tempo espacial modificado experimental (g.cat.min./Nl mist.reag.).
- ♦  $W/F_0$  - Tempo espacial modificado para o reagente limite.
- ♦  $W/F_{calc.}$  - Tempo espacial modificado para a mistura reagente ajustado pelo método Spline modificado.
- ♦  $x_A$  - Conversão fracional do componente A.
- ♦  $x_{A0}$  - Conversão fracional inicial do componente A.
- ♦  $x_{H_2}$  - Conversão fracional média do hidrogênio experimental.
- ♦  $x_{H_2_{calc.}}$  - Conversão fracional do hidrogênio ajustada pelo método de Spline.
- ♦  $x_{H_2O}$  - Conversão média da água experimental.
- ♦  $x_i$  - Conversão média da espécie i.
- ♦  $Y_1$  - Valores observados da variável dependente.
- ♦  $\hat{Y}_1$  - Valores preditos da variável dependente.
- ♦  $y_{H_2}$  - Fração molar do hidrogênio.
- ♦  $y_{H_2O}$  - Fração molar da água.
- ♦  $y_{N_2}$  - Fração molar do nitrogênio.
- ♦  $y_{O_2}$  - Fração molar do oxigênio.
- ♦  $[Z]$  - Fração de sítios ativos livres na sistemática de Temkin.
- ♦  $[Z_{A_j}]$  - Fração de sítios ocupados pelos componentes j.
- ♦  $Z$  - Sítio ativo livre.
- ♦  $Z_{2H_2O}$  - Sítio ativo ocupado intermediário da reação adsorvido.
- ♦  $ZH$  - Sítio ativo ocupado por hidrogênio dissociado adsorvido.
- ♦  $ZH_2O$  - Sítio ativo ocupado por água adsorvida.
- ♦  $ZO$  - Sítio ativo ocupado por oxigênio dissociado adsorvido.
- ♦  $ZO_2$  - Sítio ativo ocupado por oxigênio associado adsorvido.
- ♦  $ZOH$  - Sítio ativo ocupado por hidroxila adsorvida.

## Letras Gregas

- †  $\alpha$  - forma molecular de adsorção do oxigênio.
- †  $\beta$  - forma dissociativa de adsorção do oxigênio.
- †  $\gamma$  - relação entre  $C_p$  e  $C_v$ .
- †  $\delta$  - Ordem da reação com relação ao componente  $i$ .
- †  $\xi$  - Grau de avanço da reação química.
- †  $\nu$  - Coeficiente estequiométrico da espécie  $i$ .

## RESUMO

A oxidação do hidrogênio em ar sobre catalisador de paládio impregnado em alumina é estudada neste trabalho.

O catalisador foi preparado em laboratório através do método de impregnação da espécie ativa do sal precursor  $\text{PdCl}_2$  em suporte de  $\alpha$  alumina extrudada e sinterizada.

Os dados cinéticos foram coletados em uma instalação de bancada, com as seguintes partes; Sistema de alimentação e medidas de vazões, sistema de secagem, sistema de reação e sistema de análise. O reator utilizado no sistema de reação foi de leito fixo imerso em um banho termostático de óleo de silicone.

A coleta dos dados cinéticos foi feita na faixa de temperatura de 110 a 150°C, com razões molares ar/hidrogênio de 199, 132.33 e 110.11 e vazões de 500-1500 Nml/min de mistura reagente.

Os valores pontuais das taxas de reação foram obtidos usando-se o método Spline Modificado de ajuste de curvas. A interpretação dos dados cinéticos foi realizada através do método integral de análise com modelos de reação de oxidação do hidrogênio propostos na literatura e o modelo proposto neste trabalho.

Para estabelecer a equação da taxa de reação de oxidação do hidrogênio pelo modelo proposto foi utilizado a sistemática de Temkin. A validade do modelo proposto foi verificada através do tratamento matemático dos dados experimentais coletados utilizando o sistema de programas S.A.S (statistical analysis system).

Os resultados obtidos demonstraram a validade da equação da taxa de reação derivada a partir do modelo proposto na faixa de temperatura usada nos experimentos.

## CAPÍTULO 1

### INTRODUÇÃO

A reação de oxidação do hidrogênio sobre catalisadores tem sido amplamente estudada desde o século passado em diversas condições experimentais, tendo como objetivo as mais diferentes aplicações.

A adsorção dos componentes da reação, hidrogênio, oxigênio e água, tem sido o principal motivo de estudos básicos de cinética e catálise heterogênea. A reação é entretanto de grande relevância tecnológica devido a sua conexão com novas tecnologias que estão sendo desenvolvidas, tais como, processos de purificação de gases, desenvolvimento de combustores catalíticos, armazenamento de hidrogênio na forma de hidretos metálicos, entre outros.

Apesar dos inúmeros estudos realizados sobre esta reação, não se tem um modelo genérico de reação que englobe as mais diferentes condições experimentais com relação à pressão, temperatura, razão molar dos reagentes etc.

O principal objetivo deste trabalho é avançar no conhecimento científico da cinética de oxidação do hidrogênio em ar, por meio de um método científico estabelecendo assim a equação da taxa de reação.

O estudo compreende várias etapas; O capítulo dois apresenta uma revisão dos trabalhos publicados com respeito a adsorção dos componentes da reação em superfícies metálicas e a reação de oxidação do hidrogênio, destacando os trabalhos onde o oxigênio encontra-se em excesso com relação ao hidrogênio. No capítulo três apresentamos uma breve descrição da instalação experimental usada para a coleta dos dados cinéticos, a técnica de preparo do catalisador e o método da coleta dos dados experimentais.

No capítulo quatro apresentamos os dados cinéticos coletados e no capítulo cinco o tratamento matemático empregado sobre os dados cinéticos através de modelos propostos na literatura e o modelo proposto neste trabalho.

Finalmente no capítulo seis apresentamos os resultados obtidos com relação ao modelo proposto e a discussão dos resultados. As conclusões e sugestões para trabalhos a serem desenvolvidos nesta área são apresentadas no capítulo sete.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. INTRODUÇÃO

Apresentamos neste capítulo os principais assuntos referentes ao estudo e pesquisa da oxidação catalítica do hidrogênio.

A maioria dos trabalhos publicados sobre a oxidação catalítica do hidrogênio foram realizadas sob condições pré-determinadas com respeito à temperatura, pressão e concentração inicial dos reagentes. Neste trabalho concentramos maior atenção na reação catalítica  $H_2 - O_2$  em metais suportados onde o oxigênio está em excesso em relação ao hidrogênio, destacando a adsorção dos componentes da reação em superfícies metálicas e os modelos cinéticos propostos na literatura.

Em seguida apresentamos informações referentes a análise matemática de reações químicas heterogêneas, métodos para determinação de equações da taxa de reação, tratamento de dados experimentais e testes de consistência do modelo cinético testado.

## 2.2. Reação de Oxidação do Hidrogênio

A reação de oxidação do hidrogênio sobre catalisadores tem sido amplamente estudada em diversas condições experimentais.

A pesquisa científica é o maior componente de motivação para o estudo desta reação, pois caracteriza-se por ser uma das reações mais simples para o estudo detalhado da adsorção de seus componentes em superfícies metálicas. A reação é entretanto de grande importância para o desenvolvimento de novas tecnologias, utilizando o hidrogênio como importante alternativa de energia para o futuro.

### 2.2.1. Adsorção dos Componentes da Reação em Superfícies Metálicas

Devido às evidências, de que em algumas circunstâncias, a adsorção dos reagentes, hidrogênio ou oxigênio, e do produto, água, pode ser a etapa limitante na reação global, é necessário discutir e analisar brevemente as principais características de adsorção do hidrogênio, oxigênio e água separadamente.

#### 2.2.1.1 Adsorção do hidrogênio em superfícies metálicas

A adsorção do hidrogênio em superfícies metálicas foi recentemente revisada por Christmann [1], onde ele afirma que a adsorção do hidrogênio sobre metais segue cinética de segunda ordem e a sua reversibilidade aumenta com o aumento da temperatura, tamanho de partícula e quantidade de metal presente no catalisador, confirmando ainda a existência de no mínimo quatro diferentes processos que governam a interação do hidrogênio (ou seu isótopo deutério) com superfícies metálicas:

- Adsorção da molécula diatômica  $H_2(D_2)$  na superfície.

- Adsorção de átomos do hidrogênio na superfície do metal.
- Migração de átomos do hidrogênio através da superfície e interior da estrutura cristalina do metal.
- Reação entre os átomos do hidrogênio e os átomos do metal formando um composto denominado hidreto metálico na superfície. Com respeito à interação entre o hidrogênio e os metais de transição a formação do hidreto metálico ocorre se o hidrogênio estiver em estado molecular. Em estado atômico o hidrogênio reage fortemente com os metais alcalinos e alcalinos terrosos para formar o respectivo hidreto.

A adsorção dissociativa das moléculas do hidrogênio ocorre na maioria dos metais de transição, com calores de quimissorção entre 60 - 120 kJ/mol, o que corresponde a uma energia de ligação de 230 - 270 kJ/mol. Em metais como o Al, Au e Ag a interação ocorre de forma molecular, baseada em forças de interação física (Van der Waals), com energia de ligação em torno de 10-20 kJ/mol[2]. Existem fortes evidências que a quimissorção dissociativa do hidrogênio requer um conjunto de vários outros átomos metálicos adjacentes. A energia de ligação entre o metal e o hidrogênio é sensivelmente afetada à medida que estes conjuntos tornam-se diluídos devido a presença de diferentes átomos químicos menos ativos na superfície do metal. Este fenômeno, denominado de efeito de conjunto, foi verificado através do decréscimo do calor de adsorção em sistemas como H<sub>2</sub>/Pt(111) e H<sub>2</sub>/Ni(111), atribuído às forças repulsivas laterais induzidas por átomos vizinhos aos átomos de hidrogênio adsorvido [1].

Superfícies metálicas defeituosas podem ter um papel importante na energia de acomodação dos átomos e moléculas do hidrogênio e nos processos de dissociação das moléculas do hidrogênio, onde uma superfície atômica desigualmente exerce um efeito promotor nos processos de adsorção[2].

O pequeno tamanho do átomo de hidrogênio possibilita uma grande mobilidade do mesmo na superfície metálica, permitindo a sua adsorção completa na estrutura cristalina dos metais, provocando perturbação na estrutura eletrônica da superfície.

Isto acarreta normalmente em deslocamentos dos átomos metálicos de suas posições de equilíbrio, fenômeno conhecido na literatura como reconstrução de superfícies[2].

#### 2.2.1.2. Adsorção do oxigênio em superfícies metálicas

Apesar do pouco conhecimento sobre a energia de adsorção do oxigênio em superfícies metálicas, pode se estabelecer que os metais mais reativos como paládio e platina, exibem o menor calor de adsorção ( $\approx 250$  kJ/mol). Nestes metais a adsorção do oxigênio é complexa devido a adsorção molecular, quimissorção dissociativa e a formação de óxidos, serem possíveis em uma mesma superfície em diferentes temperaturas e pressões [3].

O oxigênio é dissociativamente adsorvido nos metais de transição à temperaturas acima de 100K, em temperatura ambiente a quantidade adsorvida não ultrapassa a monocamada e é geralmente removido rapidamente pelo hidrogênio em temperaturas de até 500K. Quando submetidas à temperaturas mais elevadas, camadas de óxidos podem ser formadas na superfície destes metais, sendo que a desorção térmica destes óxidos ocorre acima de 1200K [3].

A quimissorção do oxigênio na forma molecular  $\alpha$  é observada em metais a baixas temperaturas,  $< 100$ K, sendo que o calor de adsorção na forma  $\alpha$  é muito menor que na forma dissociativa  $\beta$ [4].

#### 2.2.1.3. Adsorção da água

A adsorção da água em superfícies metálicas exerce influência na taxa de reação da oxidação do hidrogênio, fato este comprovado pela maioria dos estudos realizados sobre esta reação.

Nyberg e Tegstäl [5] estudaram a adsorção da água formada na reação de  $H_2-O_2$  em catalisador de paládio, e concluíram que a água é associativamente adsorvida revelando uma forte ligação intermolecular do hidrogênio na superfície do Pd(100).

A adsorção dissociativa da água ocorre em superfícies dos metais tais como o Mo, Co e W, que exibem altos calores de adsorção para o oxigênio, resultando em camadas oxidadas ou hidroxiladas que são inertes à temperatura ambiente[2].

Fisher [6], verificou que a adsorção molecular da água em superfícies de Pt(111) e Pt(100) causa pequenas perturbações na estrutura molecular do metal, salientando ainda que a água desorve rapidamente da superfície de metais ativos à temperaturas acima de 220K, demonstrando assim ser improvável, nesta temperatura, que a taxa de reação seja limitada pela desorção da água.

A influência da água na taxa da reação foi observada também por Hanson e Boudart [7], verificando que para conversões mais altas do hidrogênio esta influência tende a aumentar.

Em 1989, Jones e Nevell [8] estudaram a oxidação do hidrogênio em ar sobre catalisador de paládio suportado, e concluíram que a água causa inibição e desativação reversível, particularmente a baixas temperaturas, fato este atribuído à influência da forte adsorção da água e sua condensação por capilaridade nos microporos do catalisador.

Eles verificaram o efeito do vapor da água em sistema de fluxo contínuo, à pressão atmosférica, saturando a mistura reacional em 2.7% v/v. Em ambos catalisadores estudados paládio/thório e paládio/zeólito, a umidade produziu inibição reversível controlando quimicamente a taxa de reação, porém a energia de ativação permaneceu inalterada. Estes resultados podem ser observados através da Figura 2.1.

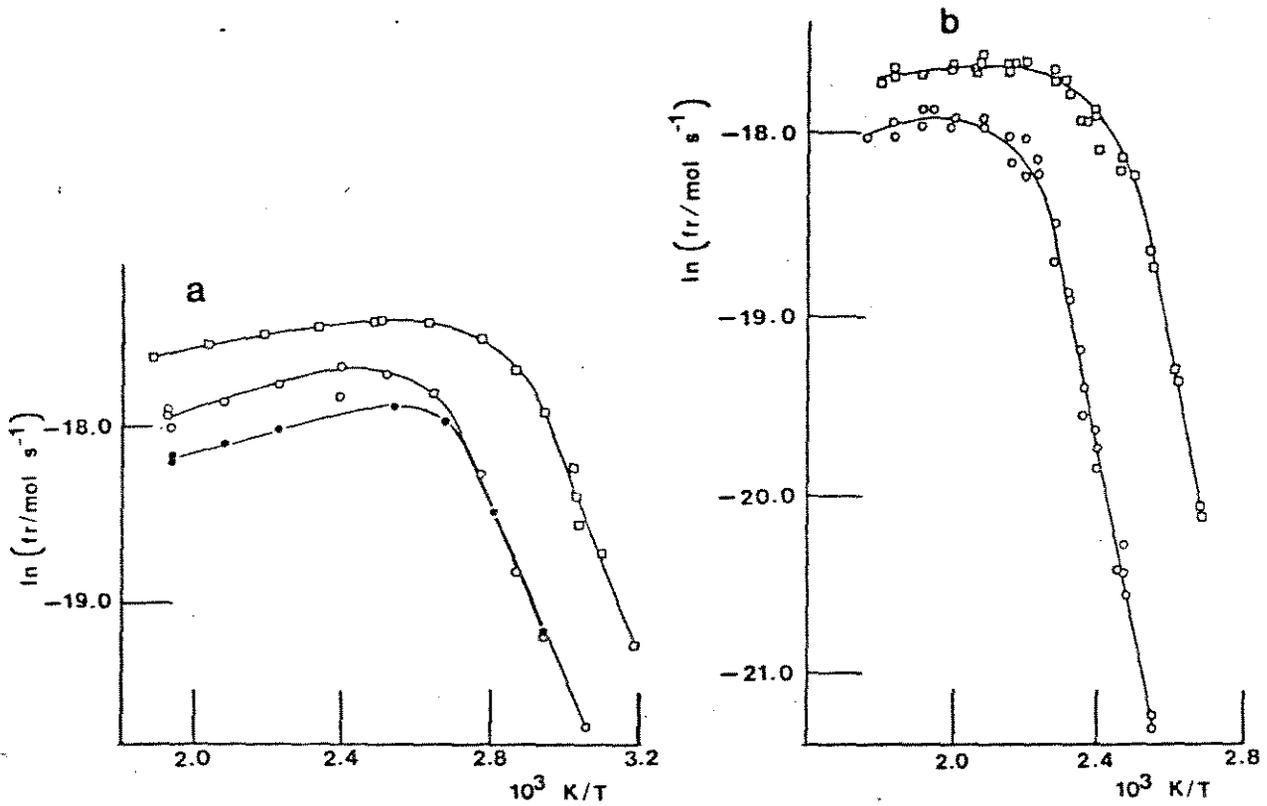


Figura 2.1. Efeito do vapor da água na oxidação catalítica do hidrogênio(0.5%) em ar, taxa de reação em função do inverso da temperatura. ( $\square$ ) Taxa sem adição da água. (a) Paládio/Thório: reativação seca( $\circ$ ), reativação úmida( $\bullet$ ). (b) Paládio/zeólito: reativação seca e úmida( $\circ$ )[8].

## 2.2.2. Reação de Oxidação do Hidrogênio em Superfícies Metálicas

O fenômeno da combinação do oxigênio com o hidrogênio em superfícies metálicas tem sido extensivamente estudado desde o século passado, sendo primeiramente discutido com detalhe por Faraday [9] em 1834, em um estudo da oxidação do hidrogênio em lâmina de platina. Ele identificou as propriedades de ativação e desativação através do envenenamento da superfície da platina.

O segundo maior avanço surgiu com o trabalho de Langmuir [10], publicado em 1922, possibilitando maior esclarecimento dos mecanismos de reações químicas através do fenômeno de adsorção de gases em superfícies metálicas. Langmuir deduziu um mecanismo para a reação de oxidação do hidrogênio em platina que tem sido usado em inúmeras investigações desde então.

Em 1929, Benton e Eldgin [11] estudaram a síntese da água em catalisador de prata, e em excesso de oxigênio propuseram um mecanismo em que a formação da água se dá através da colisão das moléculas de hidrogênio com os átomos de oxigênio adsorvidos na superfície metálica.

Boreskov [4] em 1964, publicou um trabalho sobre a oxidação catalítica do hidrogênio em metais, e em excesso de hidrogênio na mistura reacional, confirmou a alta atividade catalítica da platina e do paládio, mostrando ainda que a atividade catalítica do Ni, Co e Fe cai a medida que a concentração do oxigênio aumenta, fato este verificado devido a oxidação irreversível destes metais.

Uma revisão da literatura sobre a oxidação do hidrogênio em superfícies metálicas foi feita por Norton [2] em 1980, chegando a algumas conclusões importantes:

- Platina e Paládio são os catalisadores mais ativos para esta reação, sendo ativos até mesmo em temperatura ambiente.

- A reação se processa entre outros, via mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (L-H), onde ambos reagentes  $H_2$  e  $O_2$ , são adsorvidos na superfície do metal, ou via mecanismo de

Eley-Rideal, onde um reagente, oxigênio neste caso, é fortemente adsorvido e reage com as moléculas do hidrogênio na superfície do metal. A probabilidade da produção de água com moléculas de hidrogênio colidindo com átomos de oxigênio adsorvidos na superfície do metal decresce com a diminuição da temperatura.

- A atividade catalítica específica é determinada segundo a estrutura eletrônica do metal, verificada através de sua posição na tabela periódica dos elementos. Os metais mais ativos são os de longo período, e sua atividade aumenta com o número atômico. A atividade cai fortemente nos metais como alumínio, prata e ouro. Esta dependência é associada com as mudanças nas propriedades de quimissorção e com a energia de ligação do hidrogênio e oxigênio adsorvidos dissociativamente nos metais.

Norton faz ainda uma avaliação do provável mecanismo de reação à uma dada temperatura, segundo a composição da camada adsorvida nos metais do grupo da platina: Em temperaturas até 150K a reação global é limitada pela taxa de desorção da  $H_2O$ . Em temperaturas menores que 400K a água desorve rapidamente e a reação poderá ser controlada pela cinética de adsorção e reação na superfície de uma maneira mais complexa. Em temperaturas maiores do que 400K, onde o grau de cobertura dos sítios pelo hidrogênio é baixo, o componente com maior grau de adsorção deverá ser o oxigênio e a reação será limitada pela reação na superfície. E, finalmente, em temperaturas superiores à 1000K, o grau de adsorção de cada componente deverá ser baixo e a cinética de reação é particularmente simples.

### 2.2.3. Reação de Oxidação do Hidrogênio em Excesso de Oxigênio

O estudo realizado por Gentry e Firth [12] em 1977, sobre a oxidação catalítica do hidrogênio em catalisador de platina, determinou a existência de dois possíveis mecanismos de reação dependendo se a superfície está em estado oxidado ou reduzido.

Em superfície oxidada, obtida quando a razão oxigênio/hidrogênio for maior que 20, eles verificaram maior atividade do que em superfície reduzida.

A reação foi de ordem zero com relação ao oxigênio e de primeira ordem com relação ao hidrogênio sendo que para a faixa de temperatura estudada, entre 45°C e 100°C, eles propuseram um modelo de reação do tipo Lagmuir-Hinshelwood onde as moléculas do hidrogênio adsorvem fracamente na superfície do metal e reagem com moléculas do oxigênio adsorvidas.

Hanson e Boudart[7], obtiveram conclusões semelhantes em 1978, em estudo da oxidação do hidrogênio em platina na faixa de temperatura entre 0 e 100°C, sendo que em condições de excesso de oxigênio a taxa de reação obtida foi de primeira ordem em relação ao hidrogênio. Eles propuseram a seguinte expressão empírica para a taxa global de reação;

$$r' = k' * S_{Pt} * [H_2] \quad (2.1)$$

onde:  $r'$  = taxa global de reação em mol/s.

$k'$  = constante da taxa em cm/s.

$S_{Pt}$  = área superficial da platina em cm<sup>2</sup>.

$[H_2]$  = concentração de hidrogênio em mol/cm<sup>3</sup>.

As constantes da taxa de oxidação do hidrogênio, em condições de excesso de oxigênio, para quatro catalisadores de platina suportados em sílica gel estudados por Hanson e Boudart são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela (2.1) Atividade da platina suportada em sílica gel para a oxidação do hidrogênio em excesso de oxigênio[7].

Catalisador	Constante da taxa [(cm/s)*10 <sup>3</sup> ]			
Pt(%peso)	3.7	2.3	0.53	0.38
dispersão	0.14	0.625	0.62	1.0
Temperatura (°C)				
0	2.5	2.8	3.0	2.0
30	3.8	3.5	-	2.9
50	5.2	-	6.1	3.7
70	8.3	-	8.2	4.7

Vários outros trabalhos sobre a oxidação do hidrogênio em superfícies metálicas chegam a conclusões semelhantes, com respeito à ordem da reação, quando o oxigênio é o reagente em excesso. A Tabela 2.2 resume os resultados obtidos nestes trabalhos relativos à energia de ativação e ao mecanismo de reação.

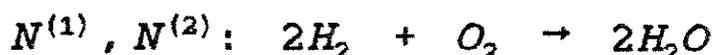
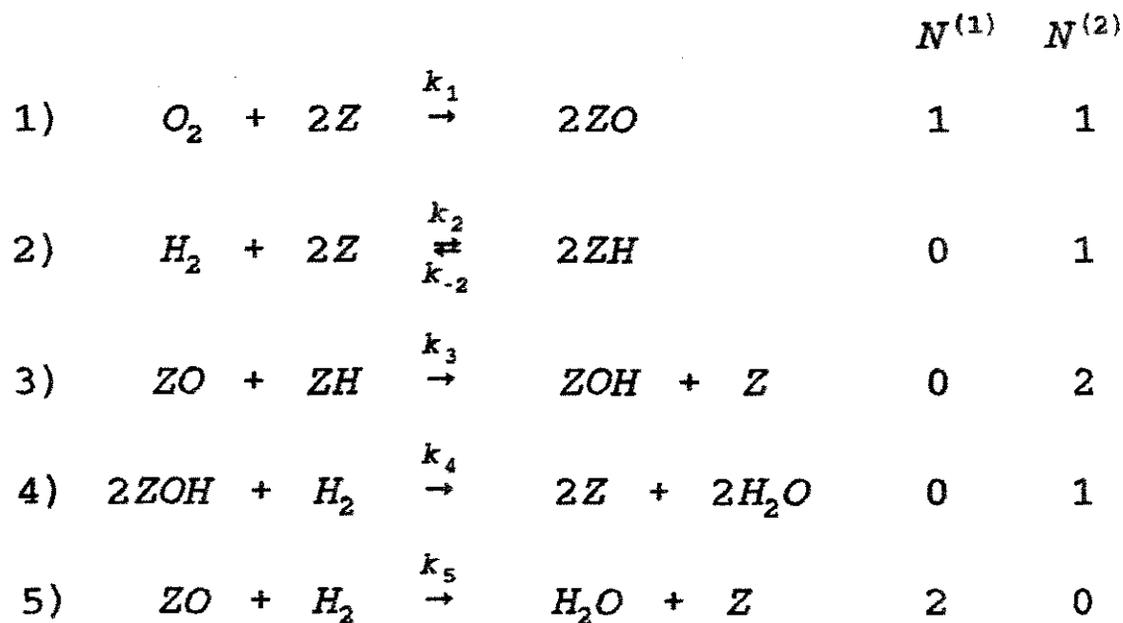
Tabela 2.2, Trabalhos publicados com respeito à oxidação do hidrogênio em excesso de oxigênio.

REFERÊNCIA	ANO	CAT.	TEMPERATURA (K)	PRESEÃO (kPa)	MECANISMO	E (kJ/mol)
Benton e Eldgin (11)	1929	Ag	367 - 381	101,325	E-R	14,6
Boreeskov (4)	1959	Pt	323 - 453	-	-	33,5
Gantry e Firth (12)	1973	Pt	318 - 373	101,325	L-H	83±9
Norton (2)	1975	Pt	273	-	E-R	3,7
Hanson e Boudart (7)	1978	Pt	273 - 373	95 - 104	L-H	7,5
Engel e Kuiper (13)	1979	Pd	273 - 703	$1,4 \cdot 10^{-8}$	L-H	29,31
Yates e Weinberg (14)	1979	Rh	335	$1,4 \cdot 10^{-6}$	E-R	22,19
Ballaraman e Mashelkan(21)	1980	Pt	568 - 606	101,3	-	48,06
Marsheneva (15)	1982	Pt	252 - 293	-	L-H	32,6
Bronw e Schefer (16)	1983	Pt	450- 1053	101,325	E-R	16,33
Dolgikh e Il'chenko (17)	1985	CO403	423 - 473	$1,5 \cdot 10^{-1}$	E-R	63,0
Zhdanov (18)	1986	Pt	363	$1,3 \cdot 10^{-5}$ $6,7 \cdot 10^{-1}$	L-H	15 20
Jones e Nevell (8)	1990	Pd	300 - 505	101,325	E-R	23

## 2.2.4. Modelos Cinéticos de Reação

Grande número de estudos da oxidação do hidrogênio existentes na literatura[19,20,17,11,35], apresentam modelos cinéticos de reação com a respectiva expressão da taxa de reação. Os modelos são propostos com relação ao tipo de catalisador usado, com os intermediários detetados e com as possíveis formas de adsorção dos reagentes e produtos da reação na superfície do catalisador.

Kuchaev e Temkim [19] estudaram em 1972 a reação de oxidação do hidrogênio em catalisador de platina na faixa de temperatura de 573 - 873K e pressão na ordem de  $10^{-5}$  torr. O modelo proposto assume que a reação procede por duas rotas de reação distintas com as seguintes etapas:



O modelo acima considera ainda duas regiões distintas de concentração de reagentes: Região I, onde há excesso de oxigênio, a reação é acelerada com o aumento da pressão do hidrogênio e inibida pelo oxigênio. Região II, onde há excesso de hidrogênio, a taxa de reação é independente da pressão do hidrogênio e proporcional à pressão do oxigênio.

Em ambas as regiões é assumido que o oxigênio e o hidrogênio são adsorvidos na platina na forma atômica, sendo que o oxigênio é adsorvido irreversivelmente enquanto o hidrogênio é adsorvido fracamente e de forma reversível, obtendo assim a seguinte expressão para a taxa de reação,

$$r = r^{(1)} + r^{(2)} = k_1 \left[ \frac{\sqrt{\left(1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_4}}\right)^2 + \frac{8(k_1 P_{O_2} - k_2 P_{H_2})}{k_5 P_{H_2}}} - \left(1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_4}}\right)}{4(k_1 P_{O_2} - k_2 P_{H_2}) / k_5 P_{H_2}} \right]^2 P_{O_2} \quad (2.2)$$

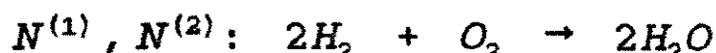
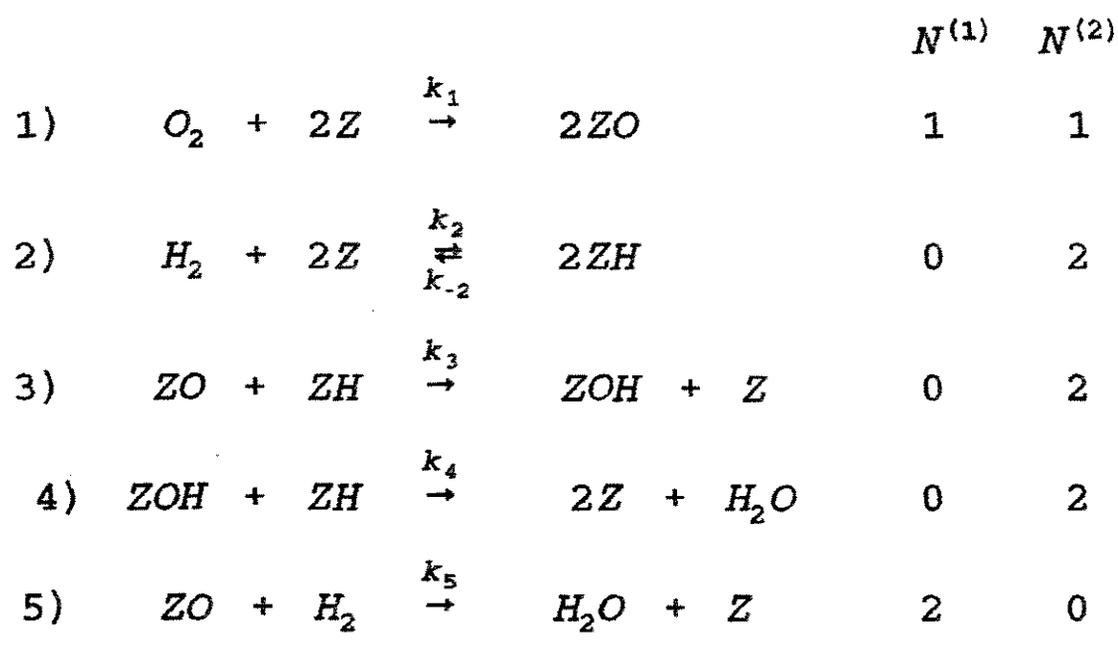
onde;  $k_1$  e  $k_2$  são constantes cinéticas de adsorção das etapas 1 e 2 respectivamente e  $k_3, k_4$  e  $k_5$  são constantes cinéticas de reação das etapas 3, 4 e 5 respectivamente.

No entanto, para a região I onde o oxigênio está em excesso, eles admitiram que  $k_1 P_{O_2} \gg k_2 P_{H_2}$ ,  $r_2 \gg r_{-2}$  e que os sítios cobertos pelo hidrogênio atômico e pela hidroxila, ZH e ZOH respectivamente, são em números muito pequeno. Eles obtiveram a seguinte expressão para equação da taxa,

$$r = \frac{1}{2} * k_5 P_{H_2} \quad (2.3)$$

A equação da taxa obtida mostrou ser independente da pressão do oxigênio e proporcional à pressão do hidrogênio, verificando-se ainda que em excesso de oxigênio a formação da água ocorre apenas pela rota 1 que é caracterizada por um mecanismo do tipo ELEY-RIDEAL.

Kuchaev e Temkim consideraram ainda uma outra versão do modelo para a oxidação do hidrogênio em platina, que difere do anterior pelo fato de que, no estágio 4, a hidrogenação do grupo OH adsorvido ocorre com os átomos de hidrogênio adsorvidos mais do que com as moléculas de hidrogênio na fase gasosa, propondo a sequência de etapas abaixo para o modelo,



A expressão da taxa de reação obtida para este 2º modelo incluindo as regiões I e II, tem novamente uma forma complicada com cinco constantes,

$$r = k_1 \left\{ \frac{\sqrt{1 + 4 \frac{2k_1 P_{O_2} - k_2 P_{H_2}}{k_5 P_{H_2}} \cdot \left(1 + \frac{k_3}{k_4}\right)} - 1}{2 \frac{2k_1 P_{O_2} - k_2 P_{H_2}}{k_5 P_{H_2}} \left(1 + \frac{k_3}{k_4}\right)} \right\} P_{O_2} \quad (2.4)$$

Assumindo que o primeiro estágio nos dois modelos cinéticos propostos acima seja reversível, eles obtiveram mais duas expressões para a taxa de reação nas condições de excesso de oxigênio. Para o primeiro modelo proposto a expressão da taxa de reação na região I é a seguinte,

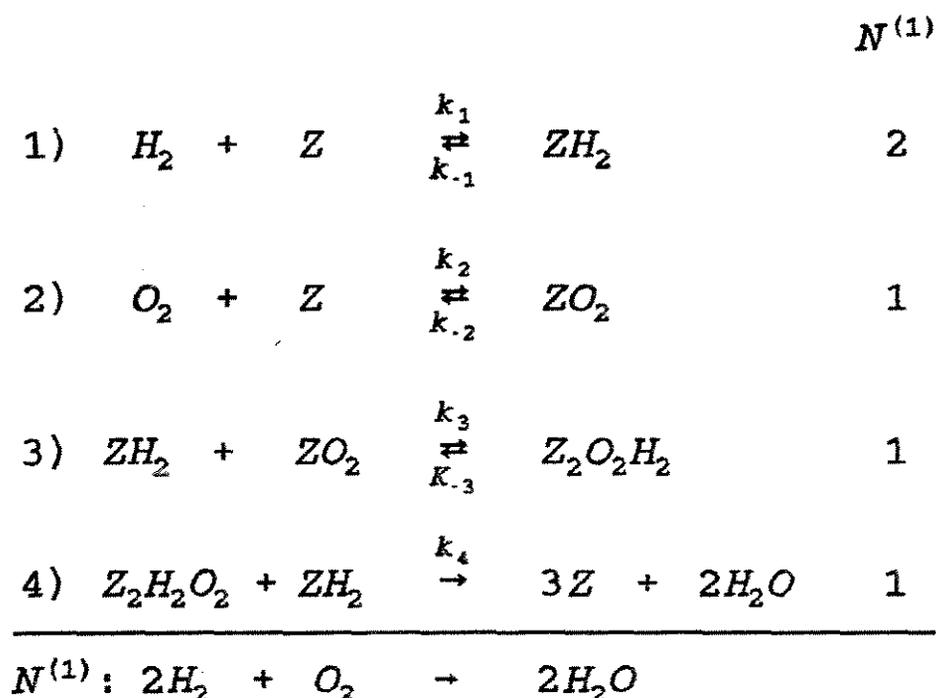
$$r = k_2 P_{H_2} \left( \frac{\sqrt{\frac{k_{-1}}{k_1 P_{O_2} - k_2 P_{H_2}}}}{1 + \sqrt{\frac{k_{-1}}{k_1 P_{O_2} - k_2 P_{H_2}}}} \right)^2 \quad (2.5)$$

E para o segundo modelo,

$$r = k_2 P_{H_2} \left( \frac{\sqrt{k_{-1}}}{\sqrt{2k_1 P_{O_2} - k_2 P_{H_2}} + \sqrt{k_{-1}}} \right)^2 \quad (2.6)$$

As equações 2.3, 2.5 e 2.6 apresentam expressões mais simples, e são mais adequadas a um teste posterior pelo fato de serem possíveis de integração analítica.

Tret'yakov e Sklyarov [20], estudaram a oxidação do hidrogênio em Pt e Pd, e em alto vácuo na faixa de temperatura entre 673 e 1470K e propuseram um modelo cinético para ambas situações, excesso de  $O_2$  e excesso de  $H_2$ , com a seguinte forma,



Apesar da alta temperatura usada nos experimentos, o modelo acima admite que ambas espécies adsorvidas  $H_2$  e  $O_2$  encontram-se na forma molecular, obtendo desta forma a seguinte expressão cinética para a taxa de reação,

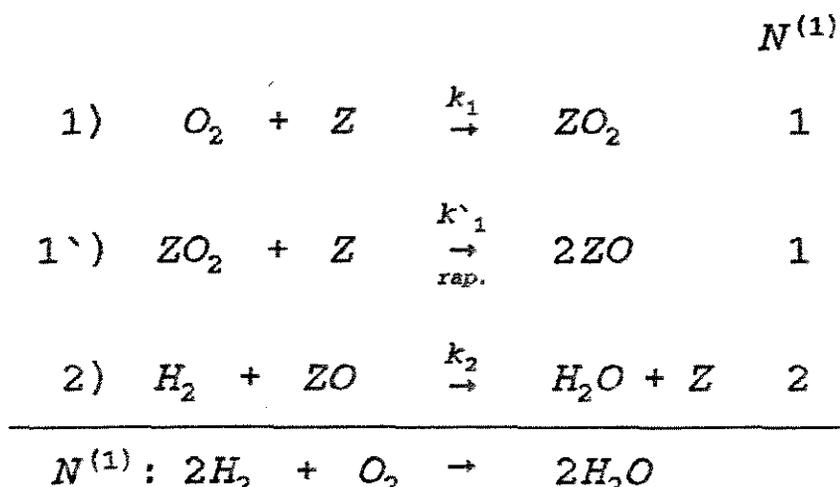
$$I = \frac{kK_{O_2}P_{O_2}K_{H_2}P_{H_2}^2}{(K_{O_2}P_{O_2} + K_{H_2}P_{H_2})^3} \quad (2.7)$$

onde;

$$\text{onde; } k = \frac{k_3 k_4}{k_{-3}} \quad K_{H_2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad K_{O_2} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

são as constantes de equilíbrio de adsorção do hidrogênio e oxigênio respectivamente.

Dolgikh e Il'chenko [17] estudaram a oxidação do hidrogênio em catalisador de óxido de cobalto na faixa de temperatura entre 423 e 473°C, e sobre superfície oxidada obtiveram boa concordância com os dados experimentais usando um modelo simples, onde o hidrogênio reage na forma molecular com o oxigênio adsorvido na superfície do metal segundo o mecanismo de ELEY-RIDEAL.



A equação da taxa correspondente a este modelo é,

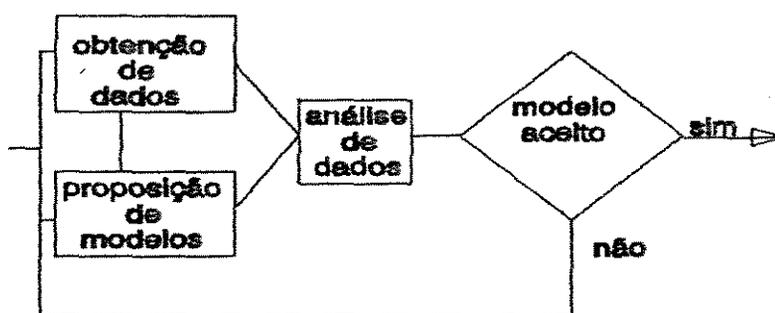
$$I = \frac{k_1 P_{O_2} k_2 P_{H_2}}{k_1 P_{O_2} + \frac{1}{2} k_2 P_{H_2}} \quad (2.8)$$

onde  $k_1$  é a constante cinética da etapa 1 e  $k_2$  é a constante cinética da etapa 2, controladora da reação.

Benton e Eldgin[11], em um estudo da oxidação do hidrogênio em catalisador de prata em excesso de oxigênio, propuseram um modelo cinético onde a molécula do hidrogênio reage com o oxigênio adsorvido dissociativamente na superfície do catalisador, concordando com a expressão da taxa proposta acima.

### 2.3. MODELAGEM MATEMÁTICA DE REAÇÕES QUÍMICAS.

A modelagem matemática de qualquer fenômeno envolve as seguintes etapas básicas.



O estudo de reações químicas de interesse da engenharia tem geralmente como finalidade a determinação da equação da taxa de reação para cálculos de reatores e estudos de sensibilidade paramétrica. A determinação da equação da taxa de reações catalíticas heterogêneas implica em dois problemas intimamente relacionados entre si.

A) Os problemas experimentais relacionados com o tipo de reator a usar nos testes cinéticos e com a fixação das condições experimentais para a obtenção dos dados.

B) Os Problemas de análise dos dados experimentais relacionados com o método a usar para extrair dos dados experimentais a informação desejada.

### 2.3.1. Condições Experimentais para Determinação de Taxas da Reação

As condições experimentais usadas para obtenção de dados cinéticos de uma determinada reação química, variam conforme o objetivo final do experimento e o tipo de reator a ser utilizado.

Os reatores podem ser classificados em reatores integrais e diferenciais. Um reator é considerado diferencial quando ele opera com taxa praticamente constante, representada pelo valor médio da taxa de reação ao longo do reator. Como a taxa de reação é função da concentração, tal hipótese será válida somente para baixas conversões do reagente limite. Quando a variação da taxa de reação no interior do reator for considerável, tem-se o reator integral.

No caso específico de reatores tubulares, geralmente integrais, a estratégia experimental frequentemente utilizada, consiste em uma série de experimentos a uma dada temperatura e composição de reagentes constantes na entrada do reator variando-se o fluxo molar e a massa do catalisador no reator. Dessa forma obtém-se uma série de valores da razão massa de catalisador/fluxo molar versus conversão de reagente limite.

#### Balanco Material para Reatores Tubulares.

O modelo mais simples para o estudo do comportamento de reatores tubulares é o que considera escoamento epistonado do fluido desprezando a dispersão longitudinal do mesmo[22], e considera ainda que as propriedades do fluido, temperatura, pressão e composição, são uniformes ao longo da seção transversal do reator.

Considere um elemento diferencial do reator tubular conforme mostra a Figura 2.2,



Figura 2.2, Elemento diferencial de um reator tubular.

onde;  $F_A$  - vazão molar do reagente A na entrada do elemento de volume.

$F_A + dF_A$  - vazão molar do reagente A na saída do elemento de volume.

$x_A$  - conversão fracional do reagente A na entrada do elemento de volume.

$x_A + dx_A$  - conversão fracional do reagente A na saída do elemento de volume.

$dV_R$  - elemento de volume do reator.

A equação do balanço material pode ser representada da seguinte forma:

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A) dV_R \quad (2.9)$$

ou

$$dF_A = r_A dV_R \quad (2.10)$$

expressando a taxa de fluxo molar do reagente A em função da conversão fracional  $x_A$ ;

$$F_A = F_{A_0} (1 - x_A) \quad (2.11)$$

e substituindo 2.10 em 2.11, obtemos a equação do balanço material na forma diferenciada,

$$\frac{dV_R}{F_{A_0}} = \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad (2.12)$$

ou na forma integrada,

$$\frac{V_R}{F_{A_0}} = \int_{x_{A_0}}^{x_A} \frac{dx_A}{(-r_A)} \quad (2.13)$$

Em reatores catalíticos o balanço material é realizado em um elemento diferencial de massa de catalisador que constitui o leito do reator, logo a equação 2.13 pode também ser expressa em função da massa do catalisador (W) no lugar do volume do reator (V<sub>R</sub>).

### 2.3.1.2 Expressões da Taxa de Reações Químicas

#### Expressões de taxas empíricas de reações

No estudo de reações químicas homogêneas em fase gasosa, a taxa de uma reação química elementar entre duas espécies é dada por[23],

$$r = k C_A C_B \quad (2.14)$$

onde

$$r = \text{taxa, } \frac{\text{moles reagindo}}{(\text{tempo}) (\text{volume})}$$

e

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2.15)$$

A equação (2.15) é conhecida como expressão de Arrhenius, onde  $k_0$  é o fator de frequência e  $E$  é a energia de ativação, considerada por Arrhenius como a quantidade de energia que excede o nível médio de energia que as reações devem ter para que se processem.

Por analogia, uma expressão simples para a taxa de uma reação catalítica heterogênea entre A e B é,

$$r = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \cdot f(C_A C_B) \quad (2.16)$$

onde o  $k_0$  é expresso nas mesmas unidades de  $k$ , a constante da taxa de reação. A função da concentração  $f(C_A C_B)$ , consiste de uma simples função potência  $C_A^a$  e  $C_B^b$  onde  $a$  e  $b$  são constantes determinadas empiricamente.

$$r = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} C_A^a C_B^b \quad (2.17)$$

ou de uma maneira mais geral,

$$r = k \prod_i C_i^{\delta_i} \quad (2.18)$$

onde  $\delta_i$  é denominada ordem de reação com respeito a  $C_i$ .

Deve-se salientar que estas correlações empíricas só são válidas dentro da gama de condições experimentais usadas na sua determinação, não devendo ser usadas indiscriminadamente para extrapolações no cálculo de reatores.

A partir do trabalho de Langmuir[10], desenvolvido em 1929, inúmeros modelos teóricos para a obtenção de taxas de reação em sistemas catalíticos heterogêneos foram propostos, entre eles:  
 - o modelo de Langmuir-Hinshelwood[23], que baseia-se na adsorção competitiva dos reagentes em um número fixo de sítios ativos. O modelo de Elley-Rideal[23], baseado na reação entre as moléculas de um dos reagentes com um segundo reagente quimisorvido na superfície do catalisador, formando uma nova espécie quimissorvida na superfície.

**Expressões de taxas de reação  
pelo método de Hougen e Watson**

A teoria para as reações catalíticas heterogêneas gás-sólido, desenvolvida por Hougen e Watson, leva à uma equação da taxa da reação da seguinte forma[24],

$$\text{taxa} = \frac{k \prod_{i=1}^j (K_i P_i)^{\delta_i}}{(1 + \sum_{i=1}^j K_i P_i)^n} \quad (2.19)$$

onde  $k$  é a constante da taxa e  $\delta_i$  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 química de Langmuir. O expoente  $n$  é igual a 1 para a adsorção molecular ou 1/2 se a adsorção da molécula ocorre dissociativamente. Usualmente  $n$  é igual a 1,2 ou 3, conforme o número de sítios ativos envolvidos.

**Expressões de taxas de reação  
pela sistemática de Temkin**

Temkin[25], propôs uma forma de analisar o conjunto de reações que ocorrem durante a transformação de reagentes em vários produtos. A sistemática segue a teoria proposta por Langmuir que assume regime estacionário para a reação química e camadas de adsorção ideal, onde a superfície do sólido consiste de um número definido de sítios ativos capazes de ligarem à uma partícula, átomo ou molécula através do processo de adsorção. A camada adsorvida é considerada ideal se todos os sítios ativos na superfície forem idênticos e que a interação entre as partículas possa ser negligenciada.

O termo rota de reação complexa é definido como um conjunto de reações elementares diferentes e combinadas através de substâncias intermediárias. A equação global da reação é obtida através da adição de equações químicas dos estágios multiplicados por coeficientes estequiométricos escolhidos de tal maneira que a equação global não contenha intermediários.

O mecanismo de reações complexas é analisado através das reações elementares que por sua vez são agrupados em etapas simples ou complexas. As etapas simples são caracterizadas por uma única reação elementar irreversível ou por um par de reações reversíveis, já as etapas complexas são originadas do agrupamento das várias etapas simples.

Uma reação complexa pode consistir de inúmeras rotas independentes, podendo existir até mesmo rotas em que não ocorrem transformação química, denominadas de rotas vazias.

A determinação do número de rotas independentes que levam às equações estequiométrica globais é realizada através da seguinte expressão:

$$H = S + U - J \quad (2.20)$$

onde; H - número de rotas básicas.

S - número de etapas determinantes.

U - número de equações de balanço.

J - número de participantes intermediários.

A equação do balanço dos sítios ativos tem a seguinte forma:

$$[Z] + \sum_{j=1}^n [ZA_j] = 1 \quad (2.21)$$

Onde Z é o sítio ativo livre e  $ZA_j$  o ocupado pela partícula na superfície do catalisador.

Para obtenção das equações cinéticas, são usadas hipóteses simplificadoras adicionais, tais como o equilíbrio de estágios ou a hipótese em que o grau de cobertura da superfície, por algum intermediário, possa ser desprezado.

### 2.3.2. Análise de Dados Experimentais

A análise de dados experimentais envolve duas categorias de problemas[26];

A) Problemas relacionados com a estimativa de parâmetros do modelo que geram valores numéricos dos parâmetros.

B) Problemas associados com a aplicabilidade do modelo que verificam a concordância dos parâmetros em relação às teorias que os sustentam.

#### 2.3.2.1. Estimativa de parâmetros

A estimativa de parâmetros tem como objetivo determinar um conjunto ótimo de parâmetros através da análise dos dados cinéticos obtidos experimentalmente, que pode ser realizada por dois métodos diferenciais e integrais[26]:

Os métodos diferenciais, baseiam-se na determinação da taxa de reação por diferenciação das curvas experimentais de conversão ( $x$ ) versus tempo espacial modificado ( $W/F_0$ ), onde  $F_0$  é a vazão volumétrica do reagente limite na entrada do reator. A equação (2.12) é rearrumada na forma da equação (2.22),

$$(-r_A) = \frac{dx_A}{d(W/F_0)} \quad (2.22)$$

mostrando que a taxa de reação é simplesmente a inclinação da curva num determinado ponto de conversão  $x_A$  e  $W/F_0$  correspondente.

Para valores de pressão e temperaturas constantes e para uma mesma composição inicial, a equação da taxa será apenas função da conversão fracional e dos parâmetros cinéticos,

$$r = r(x_i, \vec{K}) \quad (2.23)$$

A análise reduz-se então à determinação dos valores ótimos de K, através da minimização da função,

$$S_1 = \sum_i [I_{i,exp.} - I(x_i, \vec{K})]^2 \quad (2.24)$$

A diferenciação das curvas de conversão versus tempo espacial modificado da equação 2.22 pode ser realizada por vários métodos entre eles, o método gráfico manual, a fórmula das diferenças de Newton, o método por ajuste de um polinômio por mínimos quadrados e método por ajuste de Spline entre outros.

O método de Spline consiste em construir curvas de grau n entre pontos experimentais consecutivos. Um exemplo da utilização deste método para obtenção dos valores das taxas de reação de oxidação catalítica do hidrogênio pode ser visto nos trabalhos realizado por Dunfield e Read[28] e Kaskantzis[35].

Nunhez [27], desenvolveu o método Spline modificado para ajustar dados experimentais com incertezas em todas as variáveis medidas. Este método é uma variação do método Spline estendido e é baseado no método da máxima verossimilhança.

Os Métodos integrais, baseiam-se em dados de conversão integral como base para a estimativa dos parâmetros cinéticos.

A equação de balanço material de um reator tubular ideal na forma integral,

$$\frac{W}{F_0} = \int_{x_{A0}}^{x_A} \frac{dx_A}{(-I_A)} \quad (2.25)$$

é integrada analiticamente ou numericamente, e para uma mesma composição inicial à temperatura e pressão constante teremos que,

$$\frac{W}{F_0} = f(x_i, \vec{K}) \quad (2.26)$$

onde a estimativa dos parâmetros cinéticos é feita através da minimização da função,

$$S_2 = \sum_i \left[ \left( \frac{W}{F_0} \right)_{i,exp.} - f(x_i, \vec{K}) \right]^2 \quad (2.27)$$

Em sistemas catalíticos gás-sólido as expressões cinéticas geralmente apresentam vários parâmetros, por isso é necessário o uso de algoritmos computacionais para ajusta-los.

Muitos métodos de otimização tem sido propostos para se resolver as funções objetivos (2.24) e (2.27), entre eles estão o método dos mínimos quadrados, mínimos quadrados ponderados e método da máxima verossimilhança[30].

Em catálise heterogênea, os modelos cinéticos são geralmente não lineares com relação aos parâmetros, sendo necessário neste caso, o uso de técnicas iterativas e estimativas iniciais dos valores dos parâmetros para resolve-los. A presença de vários mínimos locais neste tipo de modelo constitui-se em complicação de trabalhosa solução, localizados através da busca do mínimo global da função objetivo.

Em alguns casos o problema de estimativa inicial para o ajuste de modelos não lineares pode ser contornado através da linearização do modelo, e sua solução é feita 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[29].

Com intenção de resolver estes problemas vários algoritmos de mínimos quadrados não lineares foram desenvolvidos. Os principais são, o método do passo descendente, método da linearização pela série de Taylor e o método de Gauss-Newton. Os métodos que usam a linearização através da expansão da série de Taylor truncada na primeira derivada, podem apresentar divergência na sucessivas iterações. Já o método do passo descendente possui convergência lenta após as primeiras iterações[30].

Marquardt-Levenberg[31], desenvolveram um algoritmo que realiza uma interpolação entre estes dois métodos combinando as melhores características de ambos e evitando suas limitações mais sérias, obtendo uma boa representação de modelos não lineares.

Os métodos baseados no algoritmo de Gauss-Newton possuem a vantagem de não utilizar as derivadas em relação aos parâmetros, necessárias nos métodos do passo descendente e de linearização. O método de DUD[32] (don't use derivatives) é um bom exemplo do uso deste algoritmo, podendo ser usado em ajustes de modelos que apresentam expressões complicadas onde a sua derivação, em relação aos parâmetros, é muito difícil.

#### 2.3.2.2. Aplicabilidade do modelo

Após a etapa de otimização dos parâmetros, é necessário verificar as hipóteses inerentes ao modelo proposto;

- As constantes da taxa e de adsorção devem ser positivas.
- As constantes de equilíbrio de adsorção devem decrescer com o aumento da temperatura e sua representação gráfica obtida através da equação 2.6 deve apresentar uma reta com o coeficiente angular,  $\Delta H/R$ , positivo.
- A constante cinética da taxa de reação deve aumentar com o aumento da temperatura e obedecer a lei de Arrhenius utilizada para obtenção do valor da energia de ativação da reação.

O último teste a ser feito é com relação à independência dos resíduos efetuado através de uma análise residual[29][33]. Os resíduos são definidos como a diferença entre os valores observados( $Y_i$ ) e os valores ajustados( $\hat{Y}_i$ ) logo,

$$e_i = Y_i - \hat{Y}_i \quad \text{onde } i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (2.28)$$

A análise é feita em geral através de um gráfico do tipo,

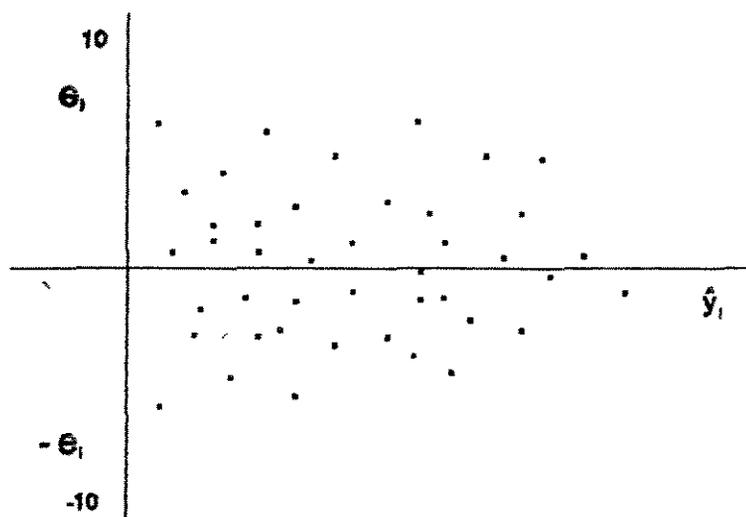


Figura 2.3, Representação gráfica de resíduos versus valores ajustados.

Os resíduos não deve apresentar qualquer tipo de dependência com o valor ajustado da variável  $\hat{Y}_1$ .

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Introdução

Neste capítulo abordaremos com detalhe as técnicas experimentais, materiais e equipamentos utilizados durante a etapa de coleta dos dados cinéticos.

O catalisador utilizado para o estudo da oxidação do hidrogênio em ar foi preparado pelo método de impregnação em solução aquosa de sal precursor ( $\text{PdCl}_2$ ) em suporte de óxidos de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ).

A instalação experimental para a coleta dos dados cinéticos em escala de laboratório consiste de um sistema de alimentação de gases, sistema de medidas, sistema de secagem dos gases, sistema de reação e sistema de análise.

Todos os materiais e equipamentos utilizados durante a coleta dos dados cinéticos estão listados no apêndice C.

#### 3.2. Preparo do Catalisador

O catalisador utilizado nos experimentos, para a determinação de taxa de oxidação do hidrogênio em ar, é do tipo metal suportado, e foi preparado pelo método de impregnação da espécie ativa, paládio, sobre suporte composto de óxidos de alumínio( $\alpha$ ) e titânio, conforme a técnica utilizada por Kaskantzis [35].

A preparação do catalisador divide-se no preparo do suporte e na sua impregnação com a espécie ativa.

### **Preparo do suporte**

A primeira etapa para a preparação do suporte foi a homogenização, através de agitação com água durante trinta minutos, da mistura dos óxidos de alumina e titânio na proporção de 20% de óxido de titânio em alumina. Em seguida os pós foram submetidos à decantação e filtragem à vácuo. Os pós foram secos em estufa durante 2 horas à 120°C.

Com a finalidade de conferir plasticidade necessária para a moldagem da massa, foi adicionado à mistura dos óxidos uma solução aquosa de amido à 480 g/l em 10% de amido em peso da mistura dos óxidos. A extrusão foi feita em matriz de aço inoxidável com pistão de 30cm de diâmetro ao qual foi aplicada uma carga de 6 ton, produzindo um fio de 1mm de diâmetro que foi cortado formando cilindros de aproximadamente 1mm de comprimento.

As partículas cortadas foram submetidas a tratamento térmico, realizado à 200°C/h até atingir a temperatura de 1200°C, sendo que neste processo as partículas foram sinterizadas e o agente plasticizante foi eliminado.

### **Preparo do componente ativo no suporte**

As etapas de preparo do componente ativo no suporte foram a impregnação do suporte, a secagem, a calcinação e a ativação do catalisador.

A deposição da espécie ativa pelo método da impregnação, foi realizada através de solução aquosa de cloreto de paládio. A quantidade de paládio usada na impregnação foi de 0,1% em peso de suporte. A concentração da solução de sal foi determinada através de testes em branco de absorção da água no suporte.

A secagem do suporte impregnado foi realizada em leito de jorro de formato cônico à 120°C durante 2 horas. Após a secagem as partículas foram submetidas a um segundo tratamento térmico efetuado em estufa sob atmosfera oxidante, com ar, à 400°C durante 5 horas, possibilitando assim a calcinação do material impregnado, que tem como finalidade a eliminação dos cloretos incorporados ao suporte durante a impregnação[23].

A ativação do catalisador foi realizada no reator sob atmosfera redutora (hidrogênio), à 300°C durante 6 horas e teve o objetivo de conferir propriedades finais para a fase ativa do catalisador, eliminando compostos indesejáveis retidos nas etapas anteriores e reduzindo o componente ativo à sua forma metálica.

A determinação da área superficial pelo método de B.E.T com nitrogênio mostrou para o suporte 23,65 m<sup>2</sup>/g e para o catalisador impregnado 2.92 m<sup>2</sup>/g.

### **3.3. Métodos para Coleta dos Dados Experimentais**

Os dados cinéticos foram coletados em uma instalação experimental em escala de laboratório, consistindo das seguintes partes: Sistema de alimentação dos reagentes, sistema de medidas de vazões, sistema de secagem dos gases, sistema de reação e sistema de análise dos gases.

A instalação experimental usada foi a desenvolvida por Kaskantzis[35] com modificações no sistema de medida de vazões e no sistema de análise dos gases, e implantação do sistema de secagem dos gases. A Figura (3.1) mostra o fluxograma da instalação experimental.

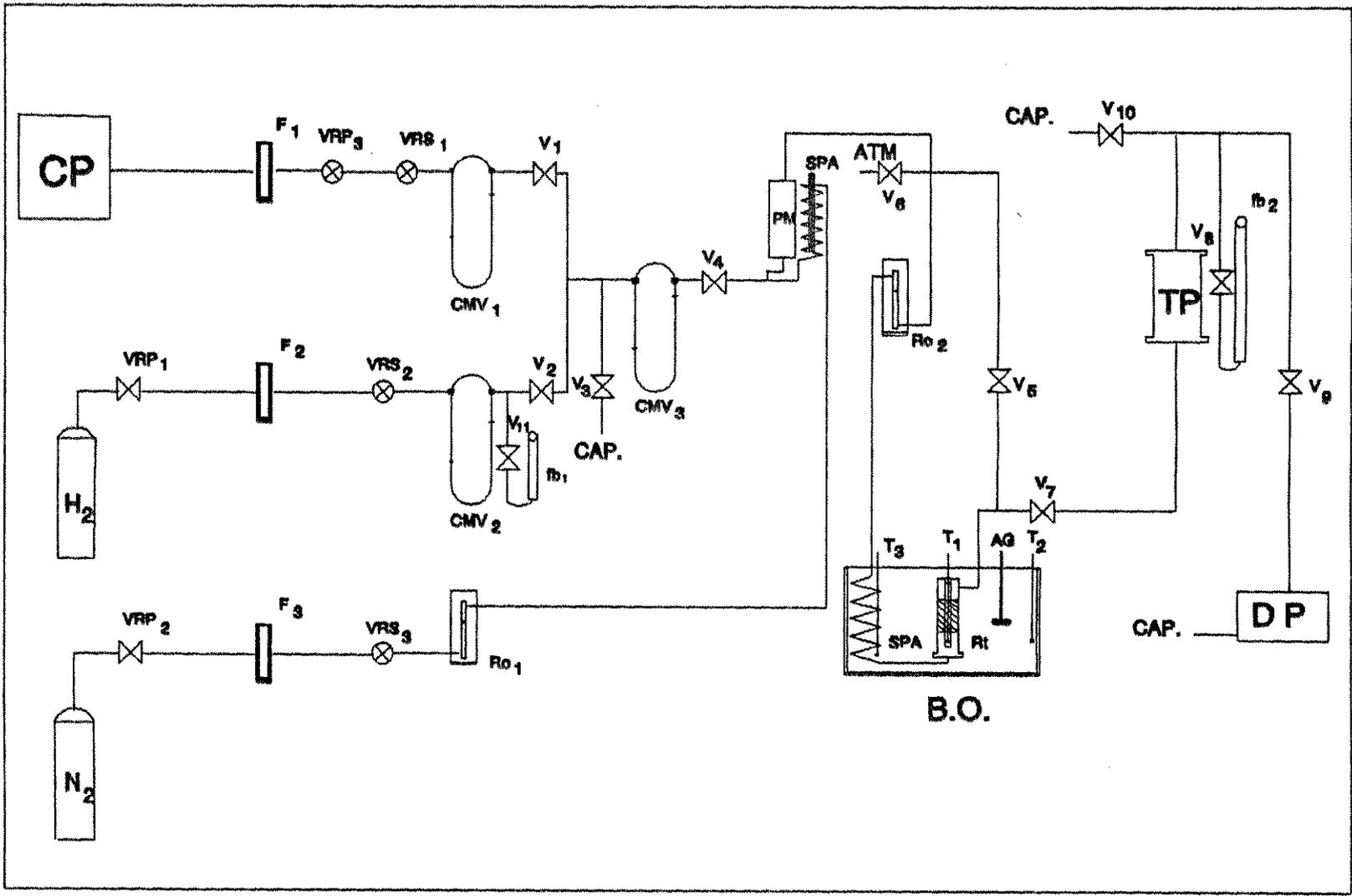


Figura 3.1, Instalação Experimental

**LEGENDA DA INSTALAÇÃO**

- AG - Agitador mecânico.  
BO - Banho de óleo de silicone.  
CAP - Capela.  
CMV - Conjunto medidor de vazão.  
CP - Compressor de ar.  
DP - "Dew Pointer", medidor de ponto de orvalho.  
F - Filtros de sílica gel.  
fb - Fluxímetro de bolha.  
H<sub>2</sub> - Cilindro de hidrogênio.  
N<sub>2</sub> - Cilindro de nitrogênio.  
PM - Peneira molecular.  
Ro - Rotâmetros.  
Rt - Reator.  
SPA - Serpentina de aquecimento.  
T<sub>1</sub> - Temperatura do reator.  
T<sub>2</sub> - Temperatura na parede do vaso do banho termostático.  
T<sub>3</sub> - Temperatura do óleo do banho termostático.  
TP - Tanque pulmão.  
V - Válvulas reguladoras de vazão.  
VRP - Válvulas reguladoras de pressão primária.  
VRS - Válvulas reguladoras de pressão secundária.

### 3.3.1. Sistema de Alimentação dos Gases

O sistema de alimentação dos gases consiste de um cilindro de nitrogênio( $N_2$ ), um cilindro de hidrogênio( $H_2$ ) e um compressor de ar(CP), isento de óleo.

Cada linha de alimentação de gás possui uma válvula primária(VRP) e uma válvula secundária(VRS) reguladoras de pressão, interligadas através de tubos de aço inoxidável de 1/8" de diâmetro interno.

As medidas de vazões dos reagentes, hidrogênio e ar, são realizadas através de dois conjuntos medidores de vazão(CMV's): O conjunto medidor de vazão do ar  $CMV_1$ , é constituído por um tubo capilar de aço inoxidável de 1mm de diâmetro interno conectado a um tubo de PVC em forma de U, contendo água como fluido manométrico, e uma válvula reguladora de vazão( $V_1$ ) localizada logo após o tubo capilar. O conjunto medidor de vazão do hidrogênio  $CMV_2$ , é semelhante ao  $CMV_1$ , mas com tubo capilar de 0,5mm de diâmetro interno conectado a um tubo de vidro em U.

A variação na concentração da mistura reacional realizada no conjunto medidor de vazão  $CMV_3$  é feita da seguinte forma; Mantém-se a vazão do hidrogênio constante variando-se a vazão do ar através do  $CMV_1$ . Uma vez montada a composição desejada, varia-se a vazão global eliminando uma parte da mistura através da válvula reguladora de vazão( $V_3$ ) localizada junto ao conjunto medidor de vazão( $CMV_3$ ), conforme esquematizado na Figura 3.1.

As medidas de vazão do nitrogênio usado para purga do reator e para regeneração dos adsorventes são realizadas através de um rotâmetro  $R_0$ . Um segundo rotâmetro está localizado entre o sistema de secagem dos gases e o sistema de reação, possibilitando a verificação da variação do fluxo dos gases no sistema de reação durante a análise dos gases.

### 3.3.2. Sistema de Secagem dos Gases e Regeneração dos Adsorventes

Os gases foram submetidos à um processo de secagem para aumentar a eficiência da análise do produto formado, realizada através de um medidor de ponto de orvalho de gases.

O processo de secagem consiste na pré-secagem dos gases reagentes em leito fixo de sílica gel(F), localizado na entrada do sistema de alimentação. A secagem final é feita em peneiras moleculares (zeólitos), também condicionados em leito fixo(PM) localizado entre o sistema de medidas de vazões e o sistema de reação. Esse leito fixo contém na sua parte inferior uma resistência de aquecimento envolta por uma serpentina de aço inoxidável(SPA) usada para regeneração das peneiras moleculares.

A regeneração das peneiras consiste na remoção da água retida com nitrogênio aquecido à 250°C na vazão de 100 Nml/min durante 6 horas. O controle da temperatura na resistência elétrica é realizado através de um termostato. A regeneração da sílica gel é realizada em forno à 110°C durante 2 horas, sempre que se observa a saturação da mesma pela perda da coloração rósea quando isenta de umidade.

### 3.3.3. Sistema de Reação

O sistema de reação é constituído de um reator tubular imerso em um banho de óleo silicone aquecido e agitado, e um sistema de medida e controle de temperatura.

O reator(Rt) é um leito fixo de catalisador e partículas de alumina inertes na proporção de 1:9. O leito é montado em tubo de aço inoxidável contendo na parte inferior uma serpentina de aquecimento(SPA). O objetivo da serpentina, imersa no banho termostático(BO), é de pré aquecer a mistura dos reagentes antes de permearem o leito catalítico.

A medida do perfil de temperatura ao longo do leito catalítico é realizada através do deslocamento de um termopar de ferro-constantan no interior de um poço de aço inoxidável, localizado no centro do reator( $T_1$ ).

Devido a presença do poço do termopar, o leito catalítico apresenta forma anular e é montado entre dois anéis de aço inoxidável perfurados. Na entrada do leito fixo 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.

O banho termostático(BO) é montado com óleo de silicone em um vaso cilíndrico construído em aço carbono e aquecido externamente pela passagem de corrente elétrica através de uma resistência de níquel-cromo de 2.10hm/m submetida a uma faixa variável de até 60 volts. O vaso é isolado com uma camada de fibra cerâmica envolta por chapa corrugada de alumínio. A agitação do óleo de silicone é realizada através de um agitador mecânico(AG), permitindo boa remoção do calor gerado pela reação.

A temperatura do banho é controlada por um controlador tipo PID ligado a um relé auxiliar, que atua interrompendo a corrente elétrica da resistência envolta no banho de óleo, quando a temperatura excede 1°C a temperatura selecionada no controlador PID.

As medidas de temperatura do sistema de reação são realizadas através de três termopares ligados a um milivoltímetro digital com 3 1/2 dígitos e à uma chave seletora. Os termopares estão instalados no interior do reator( $T_1$ ), no banho de óleo junto à serpentina de aquecimento( $T_3$ ) e junto a parede interna do vaso cilíndrico( $T_2$ ), o qual é também conectado ao sistema de controle de temperatura.

Para a ativação do catalisador usou-se o mesmo vaso do banho de óleo, porém, como a ativação envolvia temperaturas superiores às recomendadas para fluido térmico, o vaso foi utilizado vazio, tampado e isolado, configurando assim como um forno de aquecimento.

### 3.3.4. Sistema de Análise dos Gases

O princípio de funcionamento do sistema de análise dos gases é baseado no processo de expansão adiabática dos gases.

O gás a ser analisado é comprimido em uma câmara de observação, à pressões acima da atmosférica. Após a estabilização da temperatura do gás no interior da câmara, o gás é rapidamente expelido para a atmosfera com súbita expansão e resfriamento simultâneo do gás que permanece na câmara.

Se o resfriamento for suficiente para atingir a temperatura abaixo do ponto de orvalho do gás, o vapor d'água será condensado na forma de uma fina névoa que pode ser vista facilmente através de uma janela de vidro, localizada na parte superior do aparelho. Pelo fato do processo ser adiabático é permitido o uso de uma equação simples para expressar a relação entre temperatura e pressão durante a expansão.

Em um processo adiabático:

$$dQ = 0 \quad (3.1)$$

$$dU = -dW = -PdV \quad (3.2)$$

onde energia interna para processos que envolvam um gás ideal pode ser dada por,

$$dU = CvdT \quad (3.3)$$

Substituindo a equação 3.3 em 3.2 teremos que,

$$CvdT = -PdV \quad (3.4)$$

a equação 3.4 é rearrumada na forma da equação 3.5,

$$\frac{dT}{T} = -\frac{R}{Cv} \frac{dV}{V} \quad (3.5)$$

e admitindo que,

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \text{ e } C_p = C_v + R \quad (3.6)$$

a equação 3.5 pode ter a seguinte expressão,

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \quad (3.7)$$

considerando que  $\gamma$  seja constante e integrando a equação 3.7,

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{(\gamma - 1)} \quad (3.8)$$

da lei dos gases ideais temos que,

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (3.9)$$

e substituindo 3.9 em 3.8 obteremos a seguinte expressão,

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \quad (3.10)$$

ou ainda,

$$T_2 = T_1 \times \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma - 1}{\gamma}} \quad (3.11)$$

onde;

$T_2$  - Temperatura do ponto de orvalho.

$T_1$  - Temperatura do gás na câmara.

$P_2/P_1$  - razão entre a pressão atmosférica e a  
pressão a que é submetido o gás na câmara.

$\gamma$  - relação entre  $C_p$  e  $C_v$ .

Uma vez determinado a temperatura do ponto de orvalho do ar, obtém-se a pressão parcial do vapor saturado à temperatura de orvalho, através de cartas ou tabelas psicrométricas.

Com a pressão parcial de vapor saturado, determina-se então a umidade específica do ar, que é a quantidade de vapor d'água em relação a massa de ar seco e é expressa em termos de pressão de vapor.

$$W = 0,62198 * \frac{P_w}{(P_t - P_w)} \quad (3.12)$$

onde:

w - Umidade específica (g de água/g de ar seco).

Pw - Pressão do vapor saturado (atm).

Pt - pressão total(atm).

A conversão da H<sub>2</sub>O é então obtida através da razão entre a umidade específica obtida à uma dada condição e a umidade específica obtida teoricamente à 100% de conversão. Ou seja,

$$X_{H_2O} = \frac{W_{(experimental)}}{W_{(100\%conversão)}} \quad (3.13)$$

Pela estequiometria da reação de oxidação do hidrogênio podemos afirmar que:

$$X_{H_2O} = X_{H_2} \quad (3.14)$$

Verificou-se através de análises preliminares que a reprodutibilidade dos dados coletados no sistema de análise em condições fixas na alimentação, aumenta à medida que diminui a quantidade de água incorporada na corrente dos gases. Este fato é responsável pela inclusão do sistema de secagem na instalação experimental.

O erro médio global do sistema de análise, calculado através do desvio absoluto entre três medidas consecutivas de conversão de hidrogênio, foi de aproximadamente 2%.

As variações bruscas no fluxo dos gases no interior do reator, causadas pelo sistema de análise, são diminuídas consideravelmente através da instalação de um tanque pulmão(TP) localizado após o sistema de reação e podem ser verificadas através do rotâmetro(Ro<sub>2</sub>), localizado entre o sistema de secagem dos gases e o sistema de reação.

### 3.3.5. Calibração do Sistema de Alimentação

As calibrações dos sistemas de medidas de vazões foram efetuadas na faixa de operação estabelecida para os experimentos, através do uso de fluxímetros de bolha(fb<sub>1</sub>,fb<sub>2</sub>). Foram realizadas cerca de cinquenta medidas para cada conjunto. As vazões foram corrigidas para as condições normais de temperatura e pressão.

As faixas operacionais escolhidas foram; para o gás hidrogênio de 5 - 20 Nml/min., para o ar de 100 - 2500 Nml/min. e para a mistura reacional de 100 - 1500 Nml/min.

As curvas de calibração obtidas foram ajustadas através de modelos polinomiais, e os erros relativos inerentes a este ajuste foram; para o CMV<sub>1</sub> 2,2%, para o CMV<sub>2</sub> 1,2%, para o CMV<sub>3</sub> 1,7%. As curvas de calibração são apresentadas no apêndice B.

### 3.3.6. Procedimento experimental

A montagem do leito catalítico e a ativação do catalisador, conforme descrito na seção (3.3.3), são os dois primeiros passos para a coleta dos dados cinéticos.

A eficiência do sistema de secagem dos gases é verificada através da análise da umidade do ar fornecido pelo compressor de ar(CP). O sistema de reação é isolado dos outros sistemas fechando-se as válvulas VR<sub>02</sub>, situada no próprio rotâmetro Ro<sub>2</sub>, e

a válvula  $V_7$  e abrindo-se a válvula  $V_6$ , possibilitando assim a passagem direta do ar para o sistema de análise. Se as análises de umidade do ar detectarem uma queda na eficiência do sistema de secagem, as válvulas  $V_6$  e  $V_4$  são fechadas e abre-se a válvula  $V_5$  acionando então o sistema de regeneração das peneiras moleculares conforme descrito na seção(3.3.2).

Coloca-se o banho termostático em funcionamento, acionando-se o sistema de controle de temperatura e o agitador mecânico. A temperatura do banho é selecionada no controlador PID.

As composições de entrada dos reagentes são montadas através das válvulas  $V_1$  e  $V_2$  dos conjuntos medidores de vazão  $CMV_1$  e  $CMV_2$  respectivamente, e conferidas pelos fluxímetros de bolha  $fb_1$  e  $fb_2$ . A vazão volumétrica da mistura reacional é ajustada através da válvula  $V_3$  do  $CMV_3$  e medida no flúximetro de bolha  $fb$ . Com as vazões de entrada estabilizadas e conferidas, procede-se uma análise da umidade residual dos gases após passarem pelo sistema de secagem.

Os reagentes são então submetidos ao sistema de reação abrindo-se as válvulas  $V_{Ro2}$  e  $V_7$  e fechando-se a válvula  $V_6$ . São realizadas de três a cinco análises do produto formado, água, a cada vazão de reagentes pré estabelecida no conjunto medidor de vazão  $CMV_3$ .

A isotermicidade do reator é verificada, conforme descrito na seção (3.3.3), sempre que as condições experimentais, fluxo molar, temperatura e composição dos gases forem alteradas durante os experimentos. Um exemplo do comportamento da temperatura no interior do reator pode ser visto através da figura B4 no apêndice B, onde a diferença de temperatura máxima é menor do que  $5^\circ\text{C}$  correspondente à situação operacional mais crítica.

## CAPÍTULO 4

### COLETA DOS DADOS CINÉTICOS

#### 4.1. Introdução

A coleta de dados experimentais foi realizada em condições operacionais consideradas isotérmicas no reator.

Para se conseguir isotermicidade no reator utilizou-se diluentes no leito catalítico e agitação do banho de óleo.

A razão próxima de 1:10 entre o diâmetro da partícula e diâmetro do reator é considerada satisfatória para promover boa transferência de calor e de massa no leito catalítico. A razão de 1:10 entre o diâmetro e comprimento do reator é também recomendada para evitar a formação de canais preferenciais no reator.

Foram realizados testes preliminares operando-se o sistema em condições bem diferentes com relação à temperatura do reator, observando-se grandes variações na conversão do hidrogênio, o que indica pequena influência do transporte de massa interno e externo na etapa controladora da reação.

A atividade constante do catalisador durante os experimentos foi verificada através de sucessivas análises da conversão do hidrogênio em condições fixas durante o período em que os dados cinéticos foram coletados.

## 4.2. Condições Experimentais

Os dados cinéticos foram coletados em regime estacionário, variando-se o tempo espacial modificado (W/F), e mantendo-se a massa de catalisador (W) constante, para cada temperatura e concentração molar dos reagentes.

A concentração máxima de hidrogênio no ar foi estabelecida obedecendo as normas de segurança, ou seja 25% do limite mínimo de explosividade (LEL), que é 4% de hidrogênio no ar.

As condições experimentais em que os dados cinéticos foram coletados são:

Temperatura °C - 110, 130, 140, 150.

Razão molar ar/H<sub>2</sub>(R<sub>2</sub>) - 199, 132,33 e 110,11.

Massa de catalisador (W)g - 0.30.

Diluição do catalisador - 1:9 particulas inertes.

Tempo espacial modificado(W/F)g.Cat.min/Nl<sub>mist.reag.</sub> - 0,20 à 0,60

A coleta do dados cinéticos foi realizada de forma randômica, não obedecendo nenhuma sequência pré estabelacida com relação à temperatura.

## 4.3. Dados Cinéticos Coletados

São apresentados a seguir os valores das conversões obtidas experimentalmente através da variação do tempo espacial modificado para cada razão molar e temperatura utilizada.

Tabela 4.1 - Dados experimentais coletados à 110°C, com concentrações iniciais de hidrogênio de 5000, 7500, 9000 ppmv (parte por milhão) em mistura com ar e massa de catalisador 0.3 gramas diluído com inerte na proporção de 1:9.

Rt (ar/H <sub>2</sub> )	W/F (g cat.min/N <sub>mist.reag.</sub> )	Conversão X <sub>H<sub>2</sub></sub>
199	0.231	0.111
	0.266	0.123
	0.314	0.155
	0.383	0.182
	0.493	0.227
	0.575	0.257
132.33	0.231	0.218
	0.266	0.262
	0.314	0.305
	0.383	0.355
	0.494	0.371
	0.576	0.464
110.11	0.232	0.310
	0.268	0.342
	0.314	0.386
	0.431	0.431
	0.464	0.464

Tabela 4.2 - Dados experimentais coletados à 130°C, com concentrações iniciais de hidrogênio de 5000, 7500, 9000 ppmv (parte por milhão) em mistura com ar e massa de catalisador 0.3 gramas diluído com inerte na proporção de 1:9.

Rt (ar/H <sub>2</sub> )	W/F (g <sub>cat</sub> .min/Nl <sub>mist.reag.</sub> )	Conversão X <sub>H<sub>2</sub></sub>
199	0.231	0.155
	0.266	0.172
	0.315	0.209
	0.385	0.257
	0.495	0.291
	0.577	0.330
132.32	0.231	0.275
	0.266	0.314
	0.314	0.345
	0.384	0.377
	0.493	0.437
	0.577	0.486
110.11	0.233	0.325
	0.268	0.374
	0.316	0.419
	0.386	0.452
	0.499	0.498

Tabela 4.3 - Dados experimentais coletados à 140°C, com concentrações iniciais de hidrogênio de 5000, 7500, 9000 ppmv (parte por milhão) em mistura com ar e massa de catalisador 0.3 gramas diluído com inerte na proporção de 1:9.

Rt (ar/H <sub>2</sub> )	W/F (g cat.min/N <sub>mixt.reag.</sub> )	Conversão X <sub>H<sub>2</sub></sub>
199	0.231	0.229
	0.267	0.269
	0.315	0.307
	0.386	0.338
	0.496	0.381
	0.578	0.424
132.33	0.231	0.332
	0.267	0.375
	0.315	0.409
	0.386	0.437
	0.496	0.493
	0.578	0.535
110.11	0.231	0.376
	0.267	0.424
	0.317	0.467
	0.388	0.497
	0.498	0.535

Tabela 4.4 - Dados experimentais coletados à 150°C, com concentrações iniciais de hidrogênio de 5000, 7500, 9000 ppmv (parte por milhão) em mistura com ar e massa de catalisador 0.3 gramas diluído com inerte na proporção de 1:9.

Rt (ar/H <sub>2</sub> )	W/F (g <sub>cat</sub> .min/Nl <sub>mist.reag.</sub> )	Conversão X <sub>H<sub>2</sub></sub>
199	0.229	0.276
	0.266	0.328
	0.315	0.410
	0.385	0.446
	0.495	0.493
	0.577	0.530
132.33	0.231	0.371
	0.267	0.420
	0.315	0.484
	0.386	0.535
	0.495	0.574
	0.577	0.603
110.11	0.231	0.414
	0.266	0.467
	0.315	0.508
	0.385	0.564
	0.495	0.599

## CAPÍTULO 5

### MÉTODO DE ANÁLISE DOS DADOS EXPERIMENTAIS

#### 5.1. INTRODUÇÃO

Os valores das taxas de reação correspondentes aos dados cinéticos coletados foram obtidos através do algoritmo computacional de Spline modificado desenvolvido por Nunhez[27].

A análise integral dos dados cinéticos foi aplicada aos modelos cinéticos da oxidação do hidrogênio, em condições de excesso de oxigênio, propostos na literatura e sobre o modelo proposto neste trabalho cuja equação simplificada da taxa foi obtida através da sistemática de Temkim.

Foram usados os programas DUD (don't use derivatives) e Marquardt para a estimativa dos parâmetros cinéticos. Ambos os programas estão disponíveis no procedimento NLIN(non linear) do sistema de programas SAS (Statistical Analysis Systems).

#### 5.2. Ajuste de Curvas pelo Método de Spline Modificado

Os dados experimentais, tempo espacial modificado e conversão de hidrogênio obtidos para cada temperatura e composição de reagentes fixos na alimentação, foram ajustados através do método de spline modificado.

O programa utiliza as variáveis experimentais e os erros envolvidos nas medições. O erro utilizado foi de 2.2% para ambas as variáveis, obtido durante a calibração e a coleta dos dados experimentais.

Os valores das derivadas da curva ajustada nos pontos correspondentes aos dados cinéticos coletados são calculados durante o ajuste e fornecem o valor pontual da taxa de reação química, conforme o método diferencial descrito na seção (2.3.2). Os valores das taxas de reação e das variáveis ajustadas com os respectivos desvios são apresentados e discutidos no capítulo 6.

### **5.3. Análise Integral**

A integração analítica dos modelos propostos na literatura e do modelo proposto neste trabalho possibilitou o uso do método de análise integral para o tratamento dos dados cinéticos.

Os testes foram efetuados através de métodos de otimização usados para estimativas de parâmetros de modelo não lineares. O programa DUD(don't use derivatives), foi usado para o ajuste inicial, adotando-se a mesma estimativa inicial para todos os parâmetros envolvidos nas equações testadas. Os resultados obtidos neste ajuste foram usados como estimativa inicial para uma nova otimização dos parâmetros através do método de Marquardt.

Através da análise dos resíduos e pelo comportamento das constantes ajustadas em função da temperatura verificou-se a concordância dos modelos 2.3,2.5,2.6,2.7 e 2.8 testados com os dados experimentais.

#### **5.3.1. Modelos Cinéticos Testados**

A literatura[4,5,8,11,17,19,20,35], apresenta grande número de modelos cinéticos para oxidação do hidrogênio propostos conforme o tipo de catalisador usado e condições experimentais, com várias

suposições sobre as formas de adsorção dos reagentes na superfície do catalisador.

Kuchaev e Temkin[19] propuseram dois modelos cinéticos para a oxidação do hidrogênio em platina. Em condições de excesso de oxigênio eles obtiveram três expressões distintas para a taxa de reação conforme descrito na seção (2.2.4).

$$r = \frac{1}{2} * k_5 P_{H_2} \quad (5.1)$$

$$r = k_2 P_{H_2} \left( \frac{\sqrt{\frac{k_{-1}}{k_1 P_{O_2} - k_2 P_{H_2}}}}{1 + \sqrt{\frac{k_{-1}}{k_1 P_{O_2} - k_2 P_{H_2}}}} \right)^2 \quad (5.2)$$

$$r = k_2 P_{H_2} \left( \frac{\sqrt{k_{-1}}}{\sqrt{2k_1 P_{O_2} - k_2 P_{H_2}} + \sqrt{k_{-1}}} \right)^2 \quad (5.3)$$

As três equações acima foram testadas pelo método de otimização de DUD, e através da análise residual verificou-se a não concordância das mesmas com os dados experimentais obtidos neste trabalho, pois os resíduos apresentaram valores acima de 30% para os dados coletados em temperatura de 110 e 130°C.

Apesar disso, foi analisado o comportamento das constantes ajustadas das equações acima em função da temperatura, verificando-se a concordância da constante cinética  $k$  da equação 5.1 com a lei de Arrhenius. O gráfico da constante  $k_5$  em função da temperatura é apresentado na Figura 5.1 e mostra que à temperaturas mais altas 130, 140 e 150°C, a constante ajustada tem um comportamento linear com as mesmas.

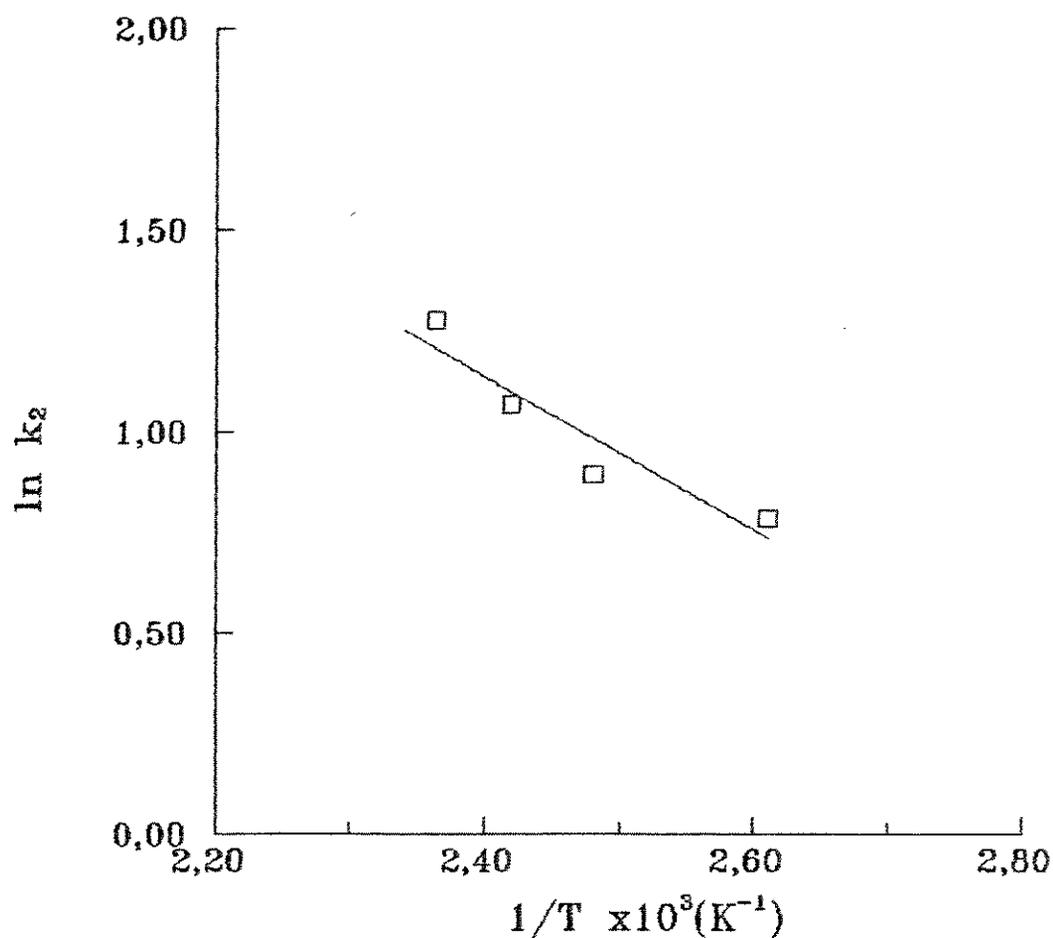


Figura 5.1: Constante cinética da reação do hidrogênio diluído em ar em função do inverso da temperatura absoluta. Temperatura 383K a 423K. Rt 199, 132 e 110,11. Catalisador de paládio suportado em alumina. □ pontos experimentais obtidos através do ajuste do modelo proposto por Kuchaev e Temkim(19), - curva ajustada pela equação de Arrhenius.

O modelo proposto por Tret'yakov e Sklyarov[20], em condições de excesso de oxigênio apresenta a seguinte expressão para a equação da taxa de reação,

$$I = \frac{kK_{O_2} P_{O_2} K_{H_2} P_{H_2}^2}{(K_{O_2} P_{O_2} + K_{H_2} P_{H_2})^3} \quad (5.4)$$

O ajuste dos parâmetros cinéticos da expressão 5.4, realizado pelo método de DUD, não apresentou bons resultados quanto aos resíduos obtidos entre os valores da variável tempo espacial modificado (W/F) experimental e calculada.

Dolgikh e Il'chenko[17] propuseram um modelo cinético para a oxidação do hidrogênio em catalisador de óxido de cobalto cuja equação da taxa apresenta duas constantes cinéticas;

$$I = \frac{k_1 P_{O_2} k_2 P_{H_2}}{k_1 P_{O_2} + \frac{1}{2} k_2 P_{H_2}} \quad (5.5)$$

As constantes cinéticas do modelo 5.5 foram determinadas através do ajuste dos dados experimentais deste trabalho e são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Constantes cinéticas ajustadas para o modelo 5.5.

Temperatura °C	k <sub>1</sub>	k <sub>2</sub>
110	-0,0064	0,303
130	-0,0089	0,409
140	-0,0146	0,616
150	-0,0260	0,961

A Figura 5.2 mostra o gráfico da constante cinética do hidrogênio k<sub>2</sub> em função da temperatura, concordando com a lei de Arrhenius, principalmente para as temperaturas mais elevadas 130, 140 e 150°C.

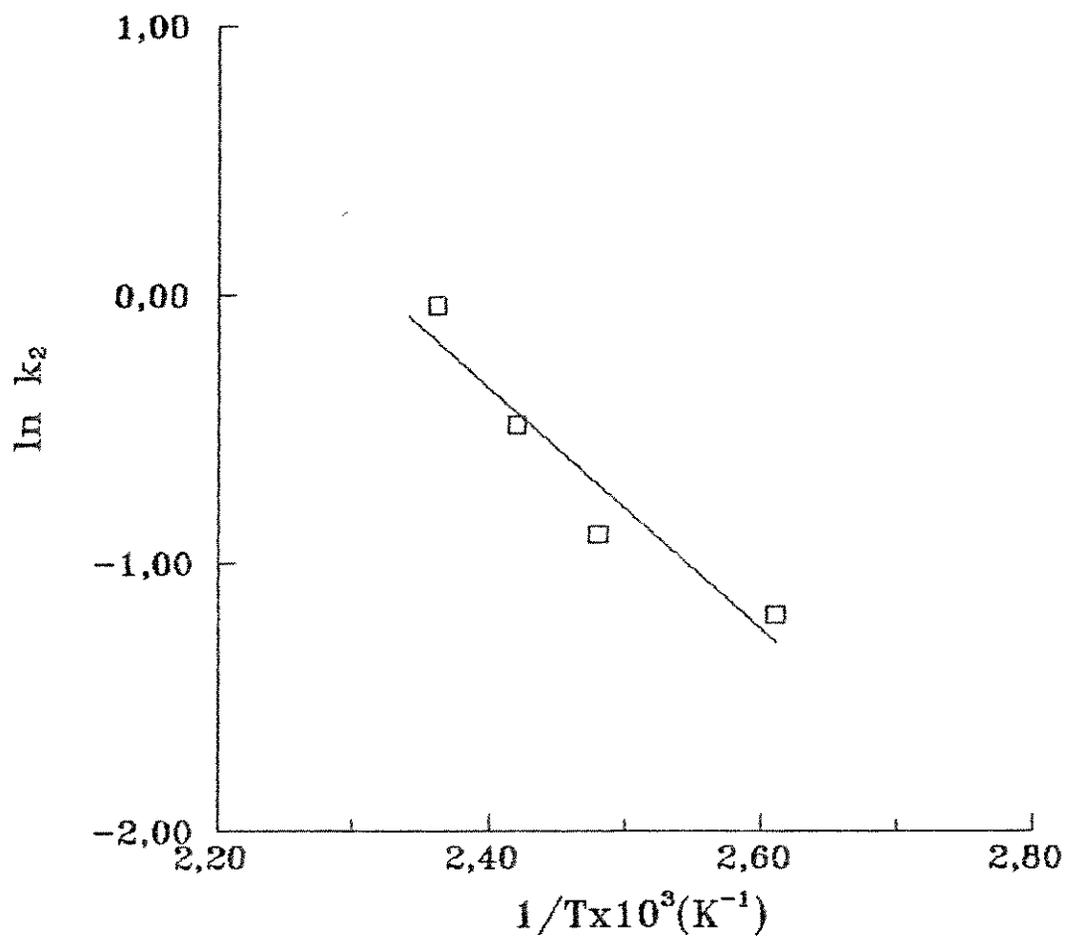


Figura 5.2: Constante cinética da reação do hidrogênio diluído em ar em função do inverso da temperatura absoluta. Temperatura 383K a 423K. Rt 199, 132 e 110,11. Catalisador de paládio suportado em alumina.  $\square$  pontos experimentais obtidos através do ajuste do modelo proposto por Dolgikh e Il'chenko(17), - curva ajustada pela equação de Arrhenius.

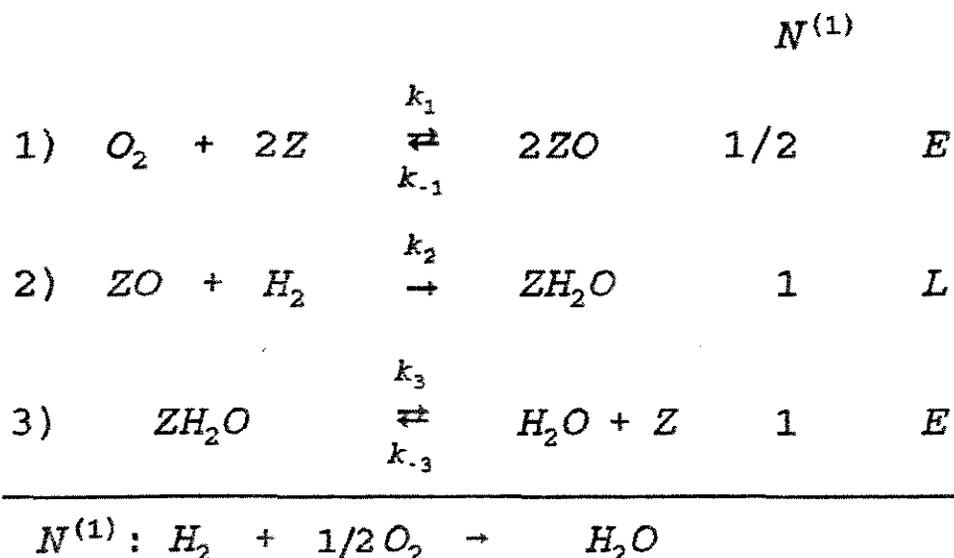
Apesar do ajuste ter sido satisfatório, com desvios entre a variável tempo espacial modificado experimental e calculada em torno de 10%, o modelo acima foi descartado devido a constante de adsorção do oxigênio,  $k_1$ , apresentar valor negativo.

Tentou-se ainda acrescentar a este mesmo modelo a influência da água no meio reacional através da adsorção associativa da água na superfície do metal. Foi verificado uma diminuição considerável nos valores dos resíduos entre  $(W/F)_{exp.}$  e  $(W/F)_{calc.}$  com a adição de uma terceira constante na equação da taxa. As constantes de adsorção do oxigênio apresentaram novamente valor negativo e por esse motivo o modelo 5.5 com adição de uma terceira constante também foi descartado.

### 5.3.2. Proposta do Modelo

O modelo proposto neste trabalho segue a sistemática de Temkin[25], e tem como base o mecanismo de impacto tipo ELEY-RIDEAL. Os trabalhos de Benton e Eldgin[11], Dolgikn e Il'chenko[17] e Kuchaev e Temkim[19] também são considerados na dedução do modelo de reação. Admite-se ainda neste modelo, a influência da água adsorvida sobre a superfície do catalisador e a hipótese de equilíbrio dinâmico nas etapas de adsorção dissociativa do oxigênio e de adsorção da água.

O modelo proposto possui 3 etapas e 1 rota de reação apresentando o seguinte esquema geral,



As etapas 1 e 3 foram consideradas de equilíbrio e a etapa 2 considerada lenta, os intermediários presentes são ZO, ZH<sub>2</sub>O e Z. Seguindo a sistemática de Temkin temos que,

$$H = S + U - J$$

onde;  $J = 3$

$$S = 3$$

$$U = 1$$

$$H = 1$$

### 5.3.3. Dedução da Equação da Taxa de Reação

A equação da taxa de reação, para o modelo proposto acima, foi deduzida admitindo-se que a etapa determinante da taxa de reação, é a etapa (2) de reação na superfície entre o hidrogênio molecular e o oxigênio adsorvido dissociativamente, logo,

$$-I_{H_2} = I \tag{5.6}$$

ou ainda,

$$-r_{H_2} = k_2 P_{H_2} [ZO] \quad (5.7)$$

A equação do balanço de sítios ativos presentes no catalisador é representada da seguinte forma,

$$[ZO] + [ZH_2O] + [Z] = 1 \quad (5.8)$$

onde as relações de Z e  $ZH_2O$  com ZO, obtidas das etapas de equilíbrio 1 e 3 são,

$$[Z] = \frac{[ZO]}{\sqrt{K_1 P_{O_2}}} \quad (5.9)$$

$$[ZH_2O] = \frac{P_{H_2O} [ZO]}{K_3 \sqrt{K_1 P_{O_2}}} \quad (5.10)$$

substituindo (5.9) e (5.10) em (5.8), temos;

$$[ZO] = \frac{\sqrt{K_1 P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}} + \frac{P_{H_2O}}{K_3}} \quad (5.11)$$

e substituindo (5.11) em (5.7) obtemos a expressão da taxa em função das pressões parciais dos componentes da reação,

$$-r_{H_2} = \frac{k_2 P_{H_2} \sqrt{K_1 P_{O_2}}}{1 + \sqrt{K_1 P_{O_2}} + \frac{P_{H_2O}}{K_3}} \quad (5.12)$$

## Expressões das pressões parciais

A reação de oxidação do hidrogênio em ar apresenta a seguinte expressão,



O grau de avanço ( $\xi$ ) da reação é por definição dado por;

$$\xi = \frac{n_i - n_{i_0}}{\nu_i} \quad (5.14)$$

onde,  $n_{i_0}$  = número de moles iniciais da espécie química  $i$ .

$n_i$  = número de moles finais da espécie química  $i$ .

$\nu_i$  = coeficiente estequiométrico da espécie química  $i$ .

Assim, para a reação acima induzida sem a presença da água na mistura reagente tem-se;

$$n_{O_2} = n_{O_2}^o - 1/2\xi \quad (5.15)$$

$$n_{H_2} = n_{H_2}^o - \xi \quad (5.16)$$

$$n_{H_2O} = 0 + \xi \quad (5.17)$$

$$n_{N_2} = n_{N_2}^o \quad (5.18)$$

onde o número total de moles é dado por;

$$n_t = n_{O_2} + n_{H_2} + n_{N_2} + n_{H_2O} \quad (5.19)$$

As frações molares dos constituintes em função do número de moles são representadas pelas seguintes relações;

$$y_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_t} \quad y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_t} \quad y_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_t} \quad y_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_t} \quad (5.20)$$

Adotando como base de cálculo valor unitário para o número total de moles do sistema no início e considerando comportamento ideal dos gases no interior do reator, as pressões parciais dos mesmos representadas em função da conversão do hidrogênio, razão molar dos gases e pressão total do sistema, tem as seguintes expressões;

$$P_{H_2} = \frac{1 - x_{H_2}}{1 + Rt - 0.5x_{H_2}} Pt \quad (5.21)$$

$$P_{O_2} = \frac{R_2 - 0.5x_{H_2}}{1 + Rt - 0.5x_{H_2}} Pt \quad (5.22)$$

$$P_{H_2O} = \frac{x_{H_2}}{1 + Rt - 0.5x_{H_2}} Pt \quad (5.23)$$

$$P_{N_2} = \frac{R_1}{1 + Rt - 0.5x_{H_2}} Pt \quad (5.24)$$

onde,  $R_2 = n_{O_2}/n_{H_2}$ ,  $R_1 = n_{N_2}/n_{H_2}$  e  $Rt = (n_{O_2} + n_{N_2})/n_{H_2}$

#### 5.3.4. Forma Integrada da Equação da taxa de reação

Conforme descrito na seção (2.3.2), a equação de balanço material na forma integrada para o gás hidrogênio em reator tubular é,

$$\frac{W}{F_{H_2}} = \int_0^{X_{H_2}} \frac{dX_{H_2}}{(-I_{H_2})} \quad (5.25)$$

Considerando que o ar está em excesso no sistema, foram efetuadas simplificações nas expressões das pressões parciais e na equação da taxa, possibilitando assim a integração analítica da mesma.

$$* R_2 = 0.21Rt \quad (5.26)$$

$$* (Rt + 1 - 0.5X_{H_2}) \approx (Rt + 1) \quad (5.27)$$

Substituindo as expressões das pressões parciais dos componentes da reação na equação 5.12 e considerando as simplificações feitas acima, a equação da taxa de reação assume a seguinte expressão,

$$-I_{H_2} = \frac{k_2 \frac{1 - X_{H_2}}{1 + Rt} \sqrt{\frac{K_1 * 0,21Rt}{1 + Rt}}}{1 + \sqrt{\frac{K_1 * 0,21Rt}{1 + Rt}} + \frac{X_{H_2}}{K_3 (1 + Rt)}} \quad (5.28)$$

Substituindo 5.28 em 5.25 e integrando analiticamente, obteremos a seguinte expressão final na forma integrada,

$$\frac{W}{F} = A \sqrt{\left(\frac{1}{Rt} + 1\right)} * \ln\left(\frac{1}{1-X_{H_2}}\right) + B * \ln\left(\frac{1}{1-X_{H_2}}\right) + \frac{C}{\sqrt{Rt*(1+Rt)}} * \ln\left(\frac{1}{1-X_{H_2}} - X_{H_2}\right) \quad (5.29)$$

onde,

$$* A = \frac{2,182}{k_2 \sqrt{K_1}} \quad (5.30)$$

$$* B = \frac{1}{k_2} \quad (5.31)$$

$$* C = \frac{2,182}{K_3 k_2 \sqrt{K_1}} \quad (5.32)$$

$$* F = F_{H_2} (1+Rt) \quad (5.33)$$

## CAPÍTULO 6

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 6.1. Introdução

Neste capítulo apresentamos os resultados relativos ao uso do método de Spline Modificado para a obtenção das taxas de reação de oxidação catalítica do hidrogênio em ar. Os resultados referentes ao tratamento integral dos dados cinéticos a partir do modelo proposto neste trabalho, são apresentados em forma de Tabelas e gráficos e discutidos na seção 6.4.

#### 6.2. Resultados Relativos ao Método de Obtenção das Taxas de Reação

Os resultados obtidos no alisamento dos dados experimentais, conversão e tempo espacial modificado, através do algoritmo de Spline Modificado são apresentados em forma de Tabelas. As taxas de reação obtidas são apresentadas contendo os desvios entre o valor experimental e o predito de ambas as variáveis, conversão e tempo espacial modificado.

A Tabela 6.1 mostra os valores das taxas de reação a 110°C determinadas pelo método de Spline Modificado com concentrações iniciais de hidrogênio de 5000, 7500, 9000 ppmv (partes por milhão) em mistura com ar nas razões molares (Rt) de 199, 132.22 e 110.11, com 0,3 gramas de massa de catalisador diluído em inertes na proporção de 1:9.

Tabela 6.1: Ajuste pelo método de Spline Modificado à 110°C.

$X_{H_2}$ exp.	$X_{H_2}$ cal.	Desvio (%)	$W_{exp} \left( \frac{g_{cat.min}}{N_{inert.ree}} \right)$ F	$W_{cal} \left( \frac{g_{cat.min}}{N_{inert.ree}} \right)$ F	Desvio (%)	Taxas $\left( \frac{N_{H_2ree.}}{g_{cat.min}} \right)$
0.000	0.000	-	0.0000	0.0000	-	0.0035
0.111	0.110	+0.82	0.2310	0.2334	+0.23	0.0027
0.123	0.124	-1.36	0.2660	0.2604	+2.10	0.0026
0.155	0.153	+0.85	0.3140	0.3178	-1.19	0.0024
0.182	0.182	-0.44	0.3830	0.3814	+0.42	0.0021
0.227	0.226	+0.04	0.4930	0.4932	-0.04	0.0019
0.257	0.257	-0.04	0.5750	0.5721	+0.51	0.0020
0.000	0.000	-	0.0000	0.0000	-	0.0279
0.218	0.216	+0.55	0.2310	0.2333	-0.98	0.0125
0.262	0.263	-0.46	0.2660	0.2644	+0.61	0.0099
0.305	0.309	-1.42	0.3140	0.3071	+2.20	0.0063
0.355	0.347	+2.21	0.3830	0.3854	-0.62	0.0053
0.371	0.375	-1.19	0.4940	0.4900	+0.82	0.0037
0.464	0.462	+0.39	0.5760	0.5779	-0.33	0.0121
0.000	0.000	-	0.0000	0.0000	-	0.0152
0.310	0.309	+0.19	0.2320	0.2323	-0.13	0.0091
0.342	0.343	-0.44	0.2680	0.2671	+0.34	0.0083
0.386	0.384	+0.34	0.3140	0.3147	-0.22	0.0072
0.431	0.431	-0.09	0.3840	0.3838	+0.05	0.0051
0.464	0.463	+0.03	0.4940	0.4940	+0.02	0.0019

A Tabela 6.2 mostra os valores das taxas de reação a 130°C determinadas pelo método de Spline Modificado com concentrações iniciais de hidrogênio de 5000, 7500, 9000 ppmv (partes por milhão) em mistura com ar nas razões molares (Rt) de 199, 132.22 e 110.11, com 0,3 gramas de massa de catalisador diluído com inertes na proporção de 1:9.

Tabela 6.2: Ajuste pelo método de Spline Modificado à 130°C.

X <sub>H2</sub> exp.	X <sub>H2</sub> cal.	Desvio (%)	W <sub>exp.</sub> · $\left(\frac{g_{cat.min}}{N_{mols.rea.}}\right)$ F	W <sub>cal.</sub> · $\left(\frac{g_{cat.min}}{N_{mols.rea.}}\right)$ F	Desvio (%)	Taxas $\left(\frac{N_{H2rea.}}{g_{cat.min}}\right)$
0.000	0.000	-	0.0000	0.0000	-	0.0116
0.155	0.153	+1.31	0.2310	0.2355	+0.23	0.0046
0.172	0.174	-1.15	0.2660	0.2607	+2.1	0.0041
0.209	0.211	-0.98	0.3150	0.3117	-1.19	0.0032
0.257	0.253	+1.58	0.3850	0.3895	+0.42	0.0022
0.291	0.293	-0.68	0.4950	0.4927	-0.04	0.0019
0.330	0.329	+0.30	0.5770	0.5774	+0.51	0.0025
0.000	0.000	-	0.0000	0.0000	-	0.0216
0.275	0.276	-0.36	0.2310	0.2297	+0.56	0.0075
0.314	0.311	+0.96	0.2660	0.2678	-0.67	0.0061
0.345	0.344	+0.29	0.3140	0.3144	-0.13	0.0047
0.377	0.380	-0.79	0.3840	0.3819	+0.54	0.0036
0.437	0.434	+0.69	0.4930	0.4948	-0.38	0.0040
0.486	0.487	-0.21	0.5760	0.5752	+0.14	0.0061
0.000	0.000	-	0.0000	0.0000	-	0.0246
0.325	0.325	+0.03	0.2310	0.2311	-0.04	0.0137
0.374	0.374	-0.08	0.2670	0.2674	-0.15	0.0105
0.419	0.418	+0.24	0.3160	0.3161	-0.03	0.0062
0.452	0.452	-0.02	0.3860	0.3859	+0.03	0.0031
0.498	0.497	+0.20	0.4990	0.4989	+0.02	0.0058

A Tabela 6.3 mostra os valores das taxas de reação a 140°C determinadas pelo método de Spline Modificado com concentrações iniciais de hidrogênio de 5000, 7500, 9000 ppmv (partes por milhão) em mistura com ar nas razões molares (Rt) de 199, 132.22 e 110.11, com 0,3 gramas de massa de catalisador diluído com inertes na proporção de 1:9.

Tabela 6.3: Ajuste pelo método de Spline Modificado à 140°C.

$X_{H_2}$ exp.	$X_{H_2}$ cal.	Desvio (%)	$W_{exp} \left( \frac{q_{cat.min}}{N_{1H_2.res}} \right)$ F	$W_{cal.} \left( \frac{q_{cat.min}}{N_{1H_2.res}} \right)$ F	Desvio (%)	Taxas $\left( \frac{N_{1H_2.res.}}{q_{cat.min}} \right)$
0.000	0.000	-	0.0000	0.0000	-	0.0178
0.229	0.230	+0.82	0.2310	0.2306	+0.17	0.0060
0.269	0.268	-1.36	0.2670	0.2674	-0.15	0.0046
0.307	0.305	+0.85	0.3150	0.3157	-0.22	0.0032
0.338	0.340	-0.44	0.3860	0.3849	+0.28	0.0019
0.381	0.379	+0.04	0.4960	0.4970	-0.20	0.0021
0.424	0.424	-0.04	0.5780	0.5773	+0.12	0.0038
0.000	0.000	-	0.0000	0.0000	-	0.0279
0.332	0.334	-0.59	0.2310	0.2299	+0.48	0.0084
0.375	0.371	+1.08	0.2670	0.2684	-0.52	0.0065
0.409	0.406	+0.74	0.3150	0.3157	-0.22	0.0047
0.437	0.442	-1.13	0.3860	0.3841	+0.49	0.0033
0.493	0.489	+0.82	0.4960	0.4977	-0.34	0.0035
0.535	0.536	-0.189	0.5780	0.5773	+0.12	0.0056
0.000	0.000	-	0.0000	0.0000	-	0.0127
0.376	0.377	-0.26	0.2310	0.2307	+0.13	0.0125
0.424	0.422	+0.47	0.2670	0.2675	-0.18	0.0101
0.467	0.470	-0.64	0.3170	0.3167	+0.09	0.0061
0.497	0.496	+0.20	0.3880	0.3881	-0.02	0.0021
0.535	0.536	-0.18	0.4980	0.4979	+0.02	0.0063

A Tabela 6.4 mostra os valores das taxas de reação a 150°C determinadas pelo método de Spline Modificado com concentrações iniciais de hidrogênio de 5000, 7500, 9000 ppmv (partes por milhão) em mistura com ar nas razões molares (Rt) de 199, 132.22 e 110.11, com 0,3 gramas de massa de catalisador diluído com inertes na proporção de 1:9.

Tabela 6.4: Ajuste pelo método de Spline Modificado à 150°C.

X <sub>H2</sub> exp.	X <sub>H2</sub> cal.	Desvio (%)	$W_{exp} \left( \frac{gc_{cat.min}}{N_{mix.rea}} \right)$	$W_{cal.} \left( \frac{gc_{cat.min}}{N_{mix.rea}} \right)$	Desvio (%)	Taxas $\left( \frac{N_{H2ree.}}{gc_{cat.min}} \right)$
0.000	0.000	-	0.0000	0.0000	-	0.0278
0.276	0.275	+0.36	0.2290	0.2303	-0.05	0.0098
0.328	0.331	-0.91	0.2660	0.2622	+1.45	0.0079
0.410	0.403	+1.74	0.3150	0.3186	-1.13	0.0049
0.446	0.450	-0.88	0.3850	0.3831	+0.49	0.0026
0.493	0.491	+0.40	0.4950	0.4967	-0.34	0.0017
0.530	0.531	-0.19	0.5770	0.5778	-0.14	0.0036
0.000	0.000	-	0.0000	0.0000	-	0.0152
0.371	0.369	+0.54	0.2310	0.2319	-0.39	0.0120
0.420	0.423	-0.71	0.2670	0.2678	-0.29	0.0104
0.484	0.482	+0.41	0.3150	0.3159	-0.28	0.0076
0.535	0.534	+0.18	0.3860	0.3854	+0.15	0.0041
0.574	0.575	-0.17	0.4950	0.4948	+0.04	0.0021
0.603	0.602	+0.17	0.5770	0.5779	-0.14	0.0034
0.000	0.000	-	0.0000	0.0000	-	0.0191
0.414	0.415	-0.24	0.2310	0.2303	+0.30	0.0123
0.467	0.462	+1.08	0.2660	0.2676	-0.59	0.0106
0.508	0.511	-0.58	0.3150	0.3137	+0.41	0.0083
0.564	0.563	+0.17	0.3850	0.3853	-0.07	0.0049
0.599	0.599	+0.02	0.4951	0.4949	+0.04	0.0014

### 6.3. Resultados Relativos ao Método Integral de Análise

A aplicação do método integral de análise é a base para a obtenção dos resultados aqui apresentados. As constantes da equação da taxa 5.28 foram ajustadas através do procedimento não linear de Marquardt e são apresentadas nas Tabelas 6.5 e 6.6. As Figuras 6.1, 6.2 e 6.3 mostram a tendência dessas constantes com o inverso da temperatura absoluta. As curvas preditas de conversão em função do tempo espacial modificado são apresentadas e comparadas com os dados experimentais coletados. Um gráfico dos resíduos entre a variável (W/F) experimental e calculada é apresentado na Figura 6.8.

As listagens dos resultados do ajuste dos dados experimentais, com os respectivos coeficientes de correlação, obtidos através do procedimento não linear Marquardt do Sistema de análise estatística S.A.S., encontram-se no apêndice A.

#### 6.3.1. Constantes Ajustadas

As constantes A B C da expressão cinética 5.29 foram determinadas minimizando-se os resíduos entre os valores experimentais e calculados da variável tempo espacial modificado. A Tabela 6.5 mostra os valores destas constantes.

Tabela 6.5: Constantes ajustadas da equação 5.29 pelo método integral.

Temp. °C	A	B	C
110	-676,077	679,151	148,151
130	-501,672	504,113	196,544
140	-364,915	366,562	227,909
150	-259,655	260,745	194,899

As equações, 5.30, 5.31 e 5.32 são utilizadas para a obtenção dos valores das constantes cinética e de adsorção do modelo proposto, que são apresentadas na Tabela 6.6.

Tabela 6.6: Constantes cinéticas e de adsorção ajustadas pelo método integral.

Temp. °C	$K_1(\text{atm})^{-1}$	$k_2(\text{NlH}_2/\text{gcat.min.atm})$	$K_3(\text{atm})^{-1}$
110	4,8100	0,001472	4,5634
130	4,8082	0,001984	2,5524
140	4,8049	0,002728	1,6011
150	4,8018	0,003635	1,3326

### 6.3.2. Dependência das Constantes Ajustadas com a Temperatura

As constantes de equilíbrio de adsorção  $K_1$  e  $K_3$ , e a constante cinética  $k_2$ , obtidas através do ajuste dos dados experimentais, foram analisadas em função da temperatura de acordo com as equações de Van't Hoff e de Arrhenius respectivamente.

$$K = K_0 \cdot \text{EXP}(Q/RT) \quad \text{equação de Van't Hoff} \quad (6.1)$$

$$k = k_0 \cdot \text{EXP}(-E/RT) \quad \text{equação de Arrhenius} \quad (6.2)$$

ou na forma linearizada,

$$\ln K = \ln K_0 + (Q/RT) \quad (6.3)$$

$$\ln k = \ln k_0 + (-E/RT) \quad (6.4)$$

onde,  $E$  = energia de ativação (cal/mol).

$Q$  = calor de adsorção(cal/mol).

$k_0$  = fator de frequência(Nl/g<sub>cat</sub>.min.atm).

$k$  = constante cinética(Nl/g<sub>cat</sub>.min.atm).

$K$  = constante de equilíbrio(atm<sup>-1</sup>).

$K_0$  = fator pré exponencial(atm<sup>-1</sup>).

As constantes  $k_0$ ,  $K_0$ ,  $E$  e  $Q$  das expressões acima, na forma linearizada, foram determinadas através do ajuste das constantes cinética e de adsorção obtidas no tratamento integral dos dados cinéticos. O ajuste foi realizado pelo método de Marquardt e os valores das constantes obtidas no ajuste são apresentados na Tabela 6.7.

Tabela 6.7: Energia de ativação e calores de adsorção ajustados.

ETAPA	$K_0$	$k_0$	$Q(\text{cal/mol})$	$E(\text{cal/mol})$
Adsorção do oxigênio	4,72	-	15,24	-
Reação na superfície	-	18,36	-	7209,41
Adsorção da água	$4,7 \cdot 10^{-6}$	-	10460,27	-

Os resíduos entre as constantes cinética e de adsorção obtidas no ajuste dos dados experimentais e as ajustadas pelas expressões de Arrhenius e de Van't Hoff estão listados no apêndice A.

### 6.3.3. Teste do ajuste

Os valores de tempo espacial para o hidrogênio ( $W/F_{H_2}$ ), calculados pelo ajuste do modelo proposto com os dados experimentais, foram analisados através da representação gráfica de resíduos citada na seção 2.3.2.2. A figura 6.8 mostra estes resultados indicando que não há dependência dos resíduos com a variável  $(W/F_{H_2})_{calc}$ .

#### 6.3.4. Resultados Gráficos

São apresentados nesta seção os gráficos das funções de temperatura para as constantes cinéticas ajustadas, os gráficos do modelo ajustado versus os pontos experimentais e o gráfico dos resíduos da variável tempo espacial modificado experimental e calculado.

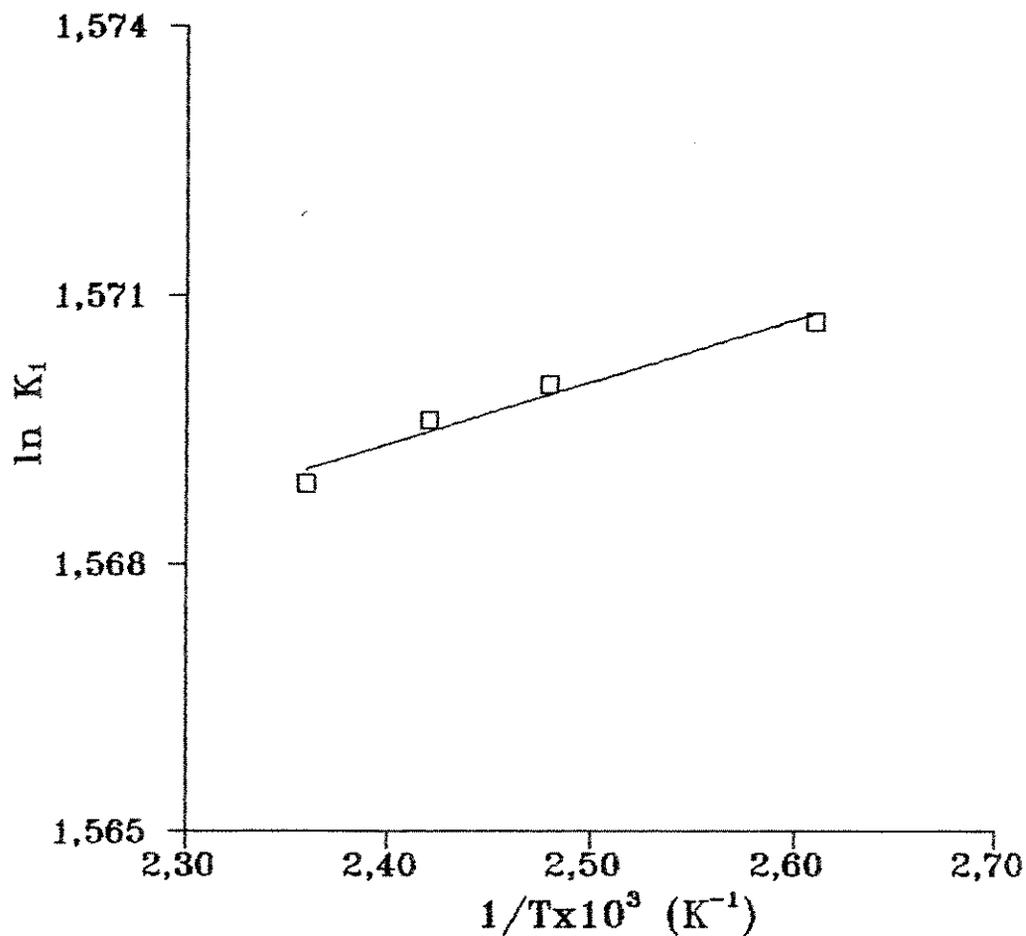


figura 6.1 : Constante de equilíbrio de adsorção do oxigênio em função do inverso da temperatura absoluta. Temperatura 383K a 423K, Rt 199, 132.33 e 110.11. Catalisador de paládio suportado em alumina. □ pontos obtidos dos resultados experimentais. - curva ajustada pela equação de Van't Hoff.

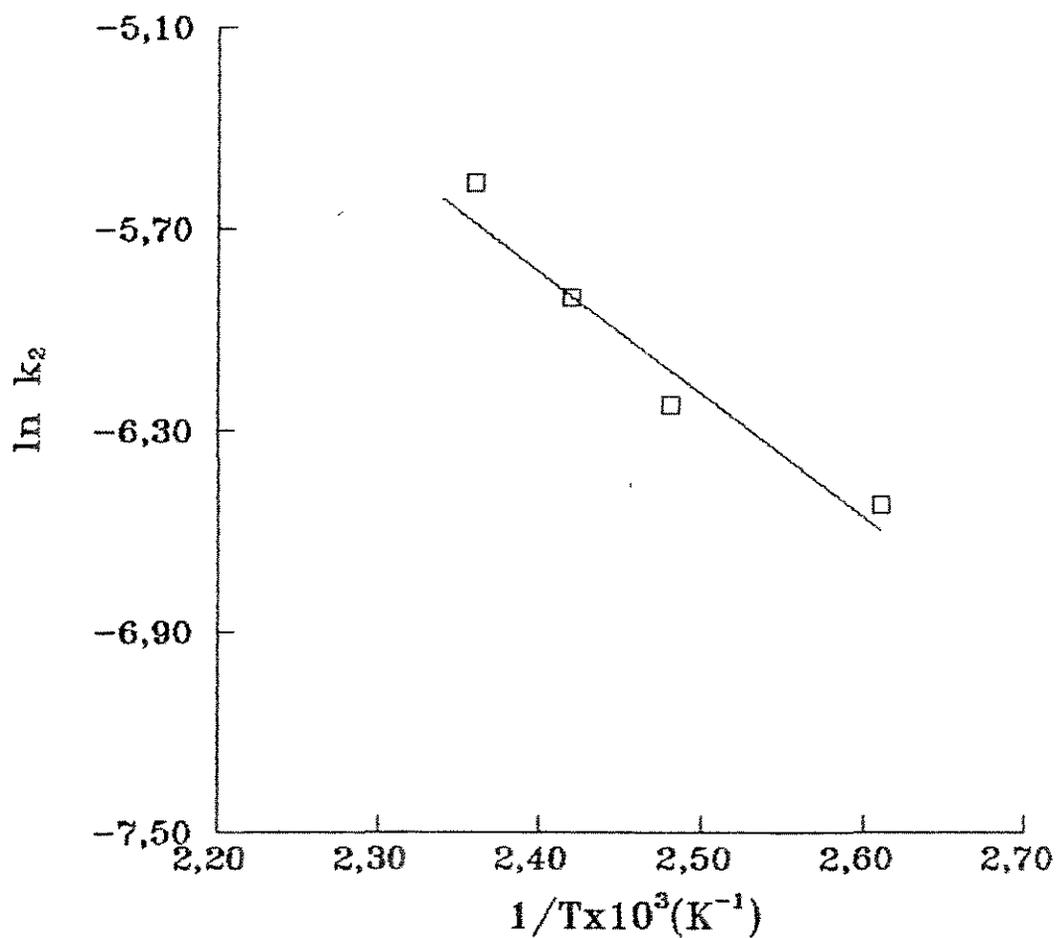


Figura 6.2: Constante cinética da reação do hidrogênio diluído em ar em função do inverso da temperatura absoluta. Temperatura 383K a 423K, Rt 199, 132 e 110,11. Catalisador de paládio suportado em alumina. □ pontos obtidos dos resultados experimentais, - curva ajustada pela equação de Arrhenius.

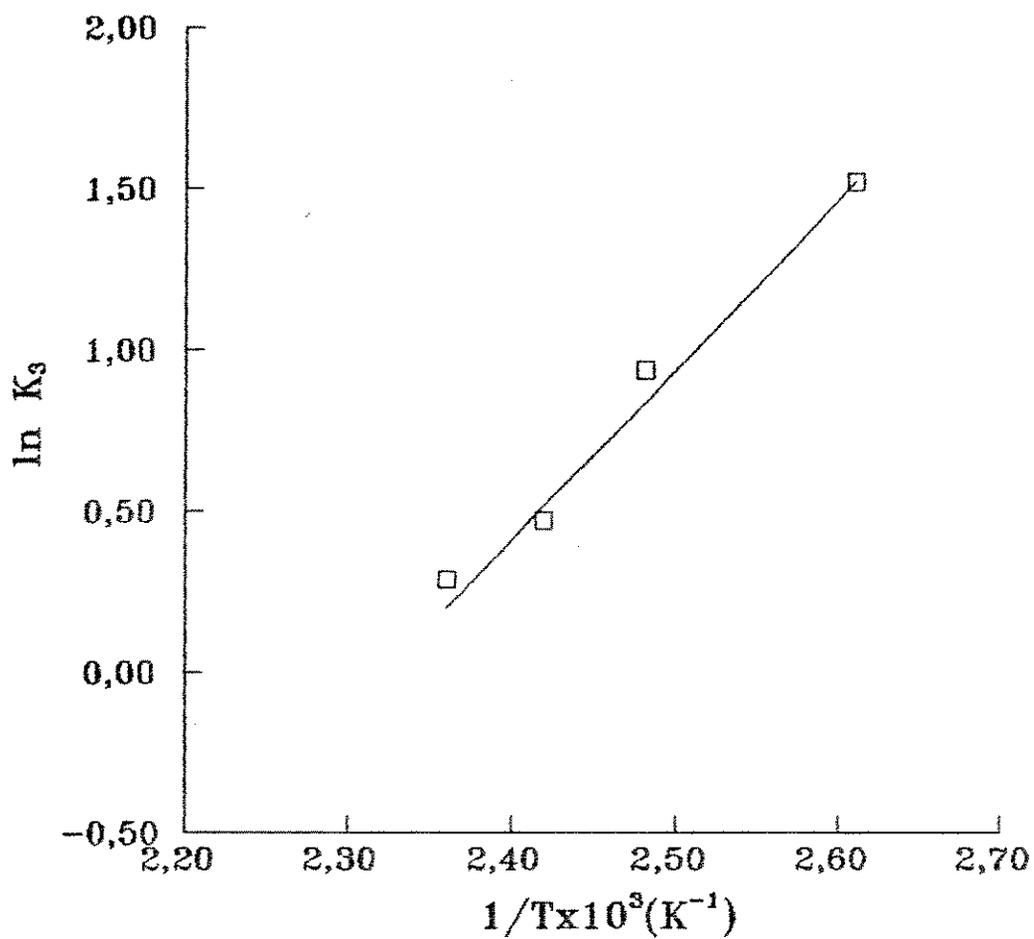


Figura 6.3: Constante de equilíbrio de adsorção da água em função do inverso da temperatura absoluta. Temperatura 383K a 423K. Rt 199, 132.33 e 110.11. Catalisador de paládio suportado em alumina. □ pontos obtidos dos resultados experimentais, - curva ajustada pela equação de Van't Hoff.

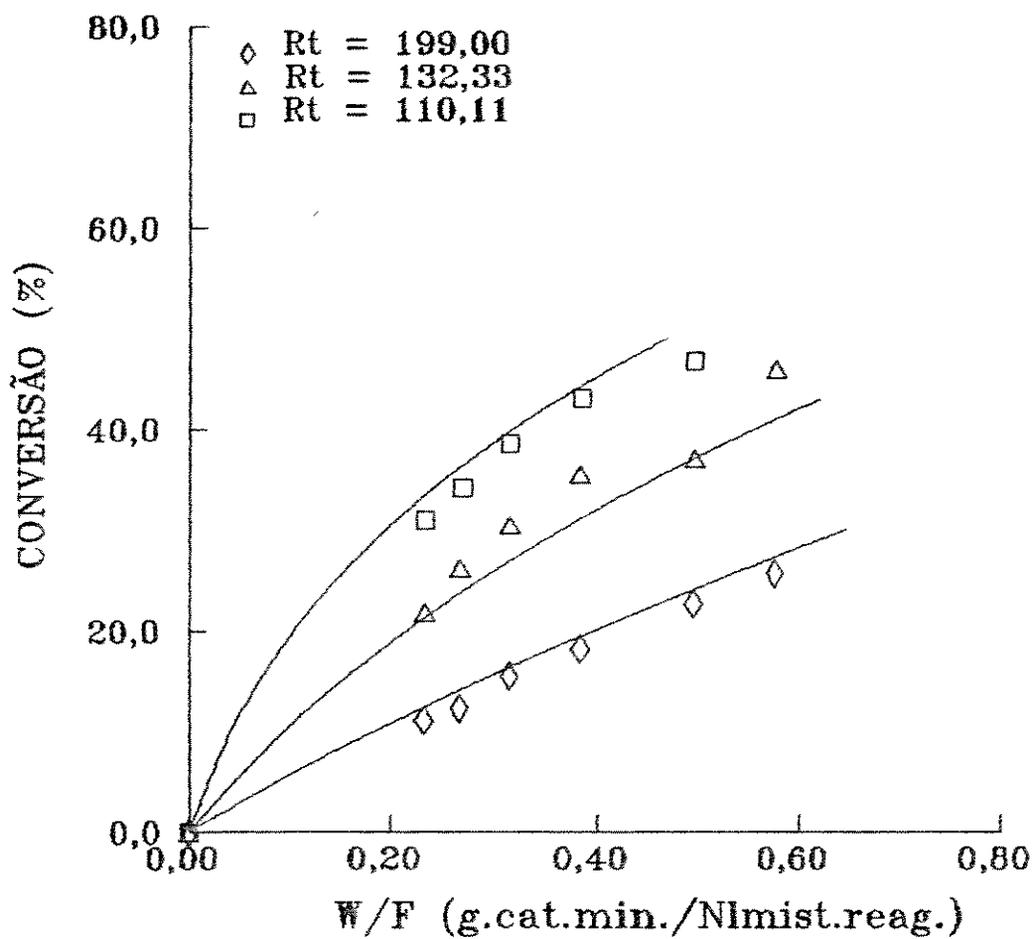


Figura 6.4: Conversão do hidrogênio versus tempo espacial modificado à 110°C, com catalisador de paládio suportado em alumina. □, △, ◇ pontos experimentais, — curva ajustada pelo modelo proposto.

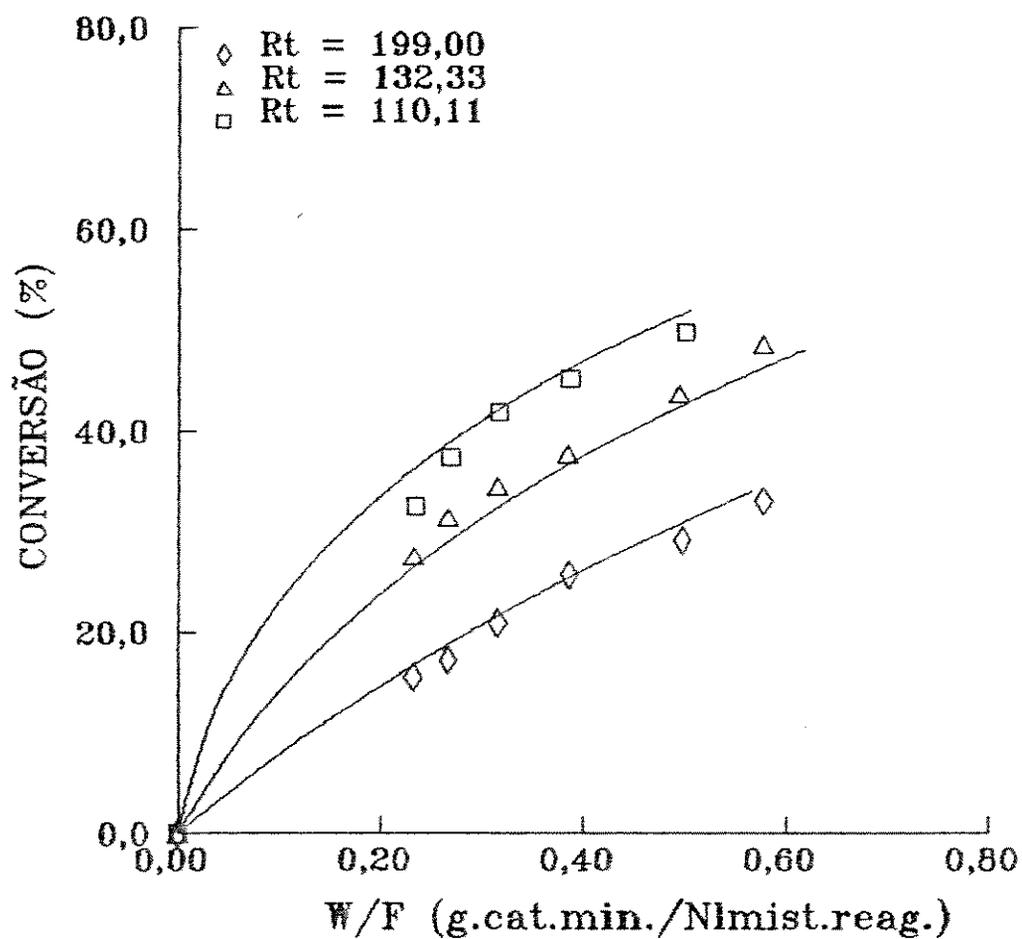


Figura 6.5: Conversão do hidrogênio versus tempo espacial modificado à 130°C, com catalisador de paládio suportado em alumina. □, △, ◇ pontos experimentais, — curva ajustada pelo modelo proposto.

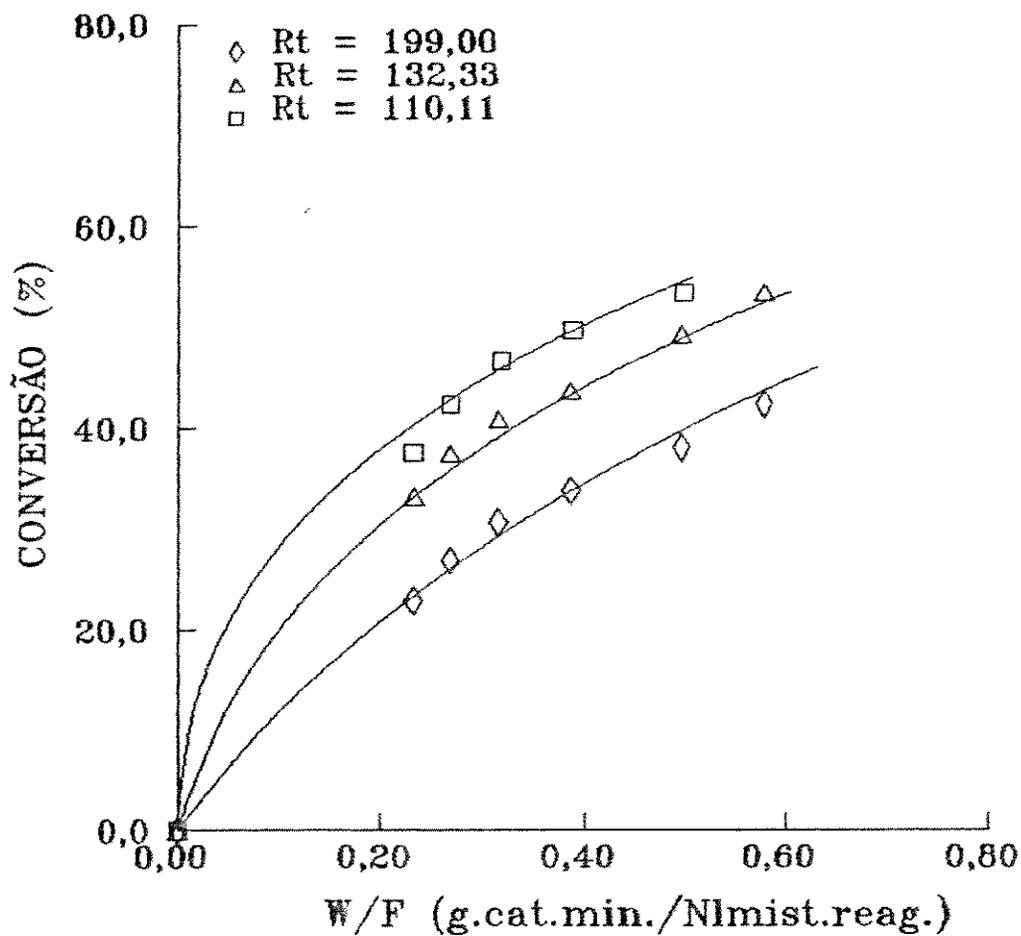


figura 6.6: Conversão do hidrogênio versus tempo espacial modificado à 140°C, com catalisador de paládio suportado em alumina.  $\square, \triangle, \diamond$  pontos experimentais, - curva ajustada pelo modelo proposto.

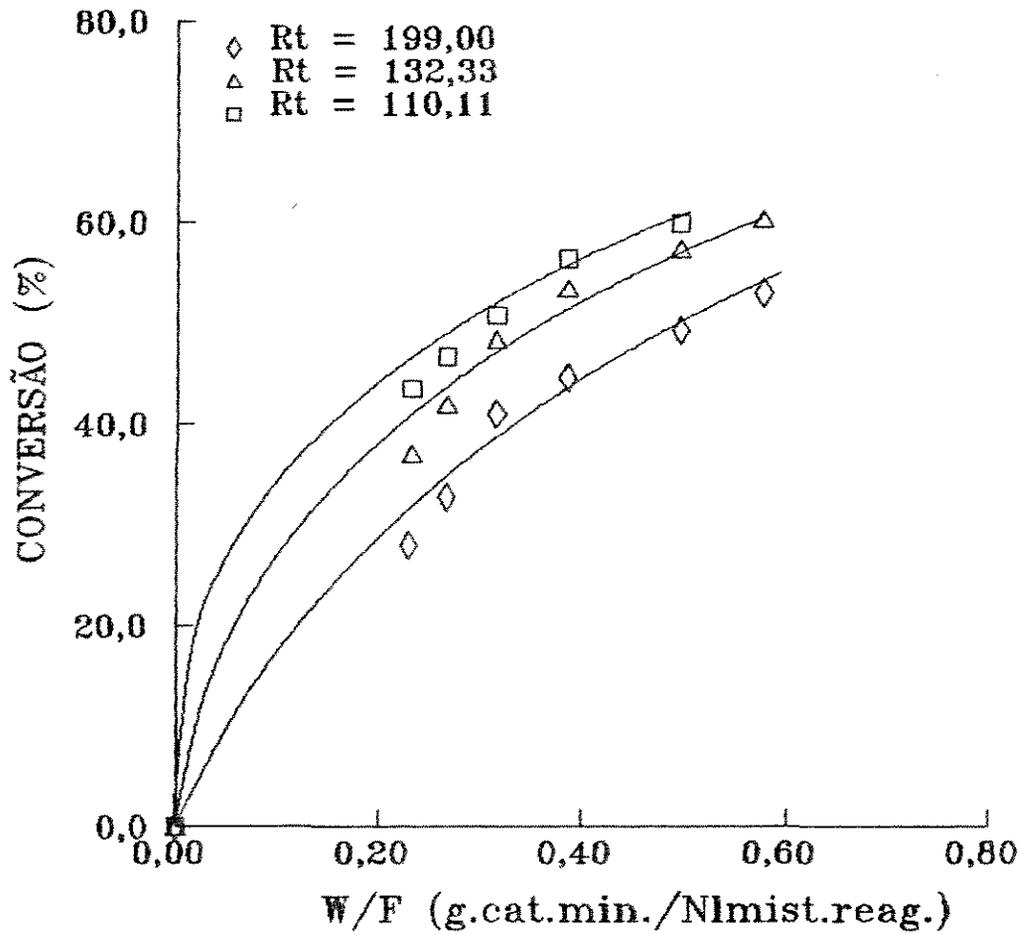
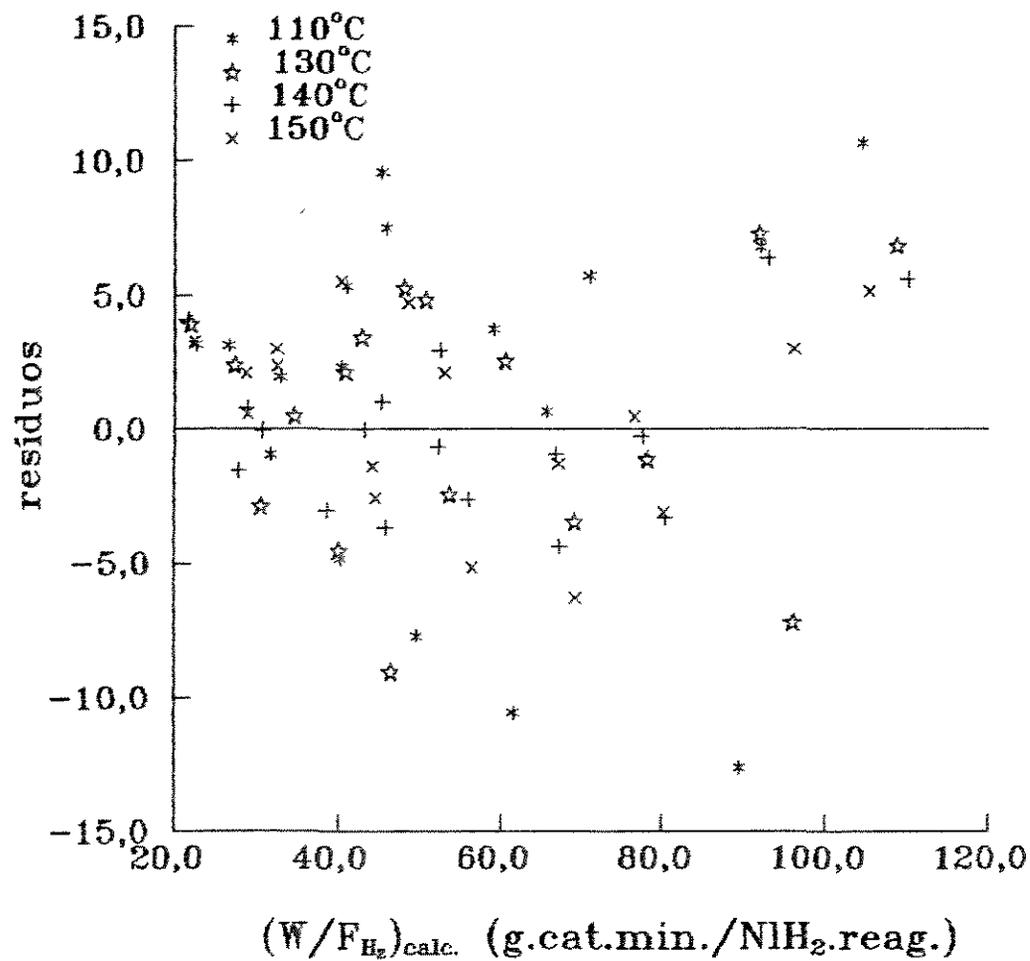


Figura 6.7: Conversão do hidrogênio versus tempo espacial modificado à 150°C, com catalisador de paládio suportado em alumina.  $\square, \triangle, \diamond$  pontos experimentais, - curva ajustada pelo modelo proposto.



#### 6.4. Discussão dos Resultados

A aplicação do método de Spline Modificado para obtenção dos valores pontuais das taxas de reação de oxidação do hidrogênio apresentou bons resultados. Os valores da conversão de hidrogênio e do tempo espacial modificado calculados estão em boa concordância com os valores coletados experimentalmente, com desvios não superiores à 2,5% que é o maior valor do erro experimental determinado para a conversão e para o tempo espacial modificado. Os desvios entre as variáveis experimentais e preditas bem como os valores das taxas de reação apresentados nas Tabelas 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4 mostram a tendência das mesmas com a temperatura dos experimentos exceto para o último valor de cada curva experimental, isto se deve ao fato de possuímos apenas sete pontos na curva alisada e quanto mais pontos existirem na curva, melhor é o ajuste realizado pelo método de Spline.

Dos modelos cinéticos para a oxidação catalítica do hidrogênio propostos na literatura e testados neste trabalho, apenas os modelos propostos por Kuchaev e Temkim[19] e por Dolgikh e Il'chenko[17] apresentaram concordância com os dados experimentais. Os valores da constante cinética de reação do hidrogênio obtidos a partir do ajuste do modelo proposto por Kuchaev e Temkim em condições de excesso de oxigênio, mostram a tendência com a temperatura segundo a equação de Arrhenius, mas os resíduos obtidos durante o ajuste foram considerados muito altos. O ajuste da equação da taxa de reação obtida através do modelo proposto por Dolgikh e Il'chenko, apresenta resíduos aceitáveis e a mesma tendência da constante cinética de reação do hidrogênio com a temperatura verificada no modelo proposto por Temkim, mas a constante cinética de adsorção do oxigênio apresentou valor negativo. Os resultados referentes ao tratamento integral de análise destes modelos com os dados experimentais coletados são apresentados no capítulo 5.

O modelo cinético proposto neste trabalho foi baseado nos modelos propostos por Kuchaev e Temkim e por Dolgikh e Il'chenko sendo ele testado através da integração analítica da equação diferencial do balanço material para o hidrogênio no reator tubular, contendo a equação da taxa proposta em termos de conversão e razão molar dos gases. Verificou-se que para o modelo proposto neste trabalho, baseado no mecanismo de impacto tipo Eley-Rideal, a constante cinética de reação do hidrogênio  $k_2$  apresenta a mesma tendência com a temperatura que as constantes cinéticas de reação do hidrogênio obtidas no ajuste dos modelos propostos por Temkim e por Dolgikh. Ou seja nas três temperaturas mais altas 130, 140 e 150°C, o ajuste linear da constante  $k_2$  com da equação de Arrhenius apresenta um coeficiente de correlação muito bom, em torno de 0,9998. Com a inclusão da constante  $k_2$  correspondente a temperatura de 110°C, o coeficiente de correlação linear obtido no ajuste cai para 0.9720 verificando assim um pequeno desvio da constante cinética à 110°C das demais, fato este atribuído à um possível início de mudança de mecanismo entre 110 e 130°C. Boreskov em uma revisão sobre a oxidação catalítica do hidrogênio conclui que em excesso de oxigênio a reação tende a seguir o mecanismo de impacto tipo Eley-Rideal com o aumento da temperatura. A medida em que a temperatura decresce, pequenas quantidades de moléculas hidrogênio adsorvidas nos sítios livres competem com a adsorção do oxigênio prevendo assim uma mudança de mecanismo.

As constantes de equilíbrio de adsorção do oxigênio  $K_1$  e da água  $K_3$  apresentam-se de acordo com a realidade física, ou seja decrescem com o aumento da temperatura pelo fato da adsorção ser um processo geralmente exotérmico. A Tabela 6.6 apresenta os valores das constantes  $K_1$ ,  $k_2$  e  $K_3$  ajustadas para cada temperatura utilizada durante os experimentos. As equações de Arrhenius e de Van't Hoff ajustadas com as constantes obtidas pelo ajuste do modelo proposto são apresentadas nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3.

A energia de ativação obtida a partir dos resultados dos ajustes matemáticos dos pontos experimentais com o modelo proposto está em coerência com trabalhos publicados sobre a oxidação catalítica do hidrogênio em condições de excesso de oxigênio.

Os desvios absolutos entre os valores experimentais e preditos pelo modelo para a variável tempo espacial modificado (W/F) apresentados no apêndice A, indicam que o modelo proposto representa bem os dados experimentais coletados. As Figuras 6.4 - 6.7 apresentam os pontos experimentais coletados com o modelo ajustado.

Dos 68 pontos empregados na análise 80% dos pontos ajustaram bem ao modelo proposto apresentando desvios na faixa de 0 -10%, sendo que dos pontos acima de 10% de desvios, 54% deles correspondem a pontos experimentais coletados a temperatura de 110°C. Ou seja, excluindo os pontos coletados nesta temperatura o índice de pontos que se ajustam bem ao modelo sobe para 89%, o que demonstra mais uma vez a possibilidade de início de mudança de mecanismo a medida em que a temperatura decresce.

O gráfico dos resíduos apresentado na Figura 6.8 mostra que os mesmos estão distribuídos aleatoriamente em torno do eixo da origem indicando independência dos resíduos com a variável tempo espacial modificado.

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A instalação experimental utilizada mostrou-se adequada para a coleta dos dados cinéticos, de fácil operação e com boa flexibilidade para mudanças de condições operacionais.

O medidor de ponto de orvalho de gases "DEW POINTER", usado no sistema de análise, mostrou-se adequado para análise do produto formado, com erro experimental médio da conversão da água abaixo de 2%. As peneiras moleculares utilizadas para a secagem dos reagentes e o sistema de regeneração das mesmas mostraram alta eficiência e foram eficazes para redução do erro na determinação da conversão.

A quantidade de paládio usada no catalisador, 0,1% em peso de suporte, a agitação do banho termostático e a diluição do leito catalítico com o próprio suporte do catalisador permitiram que a coleta dos dados cinéticos se realizasse às condições praticamente isotérmicas. Não foi observada desativação do catalisador durante o período de coleta dos dados cinéticos.

A modificação dos modelos propostos por Kuchaev e Temkim e por Dolkigh e Il'chenko, introduzindo o termo de adsorção da água atuando como um fator resistivo na taxa de reação, confirma as informações que Jones e Kaskantzis constataram sobre a influência da água na taxa de reação de oxidação do hidrogênio em catalisadores suportados de paládio.

A reação de oxidação do hidrogênio em ar é bem representada pelo modelo proposto com desvio médio global de 5,4% entre os dados experimentais e os dados calculados. As constantes ajustadas obedecem a lei de Arrhenius e de Van't Hoff demonstrando coerência das etapas intermediárias de reação propostas no modelo.

## Sugestões

Novos trabalhos com respeito à oxidação do hidrogênio diluído em ar devem ser feitos à temperaturas entre 90 e 120°C, para confirmar a hipótese levantada neste trabalho sobre a mudança de mecanismo de reação entre 110 e 130°C.

Com relação à instalação experimental recomenda-se o uso de um medidor de fluxo para o gás hidrogênio mais apurado, permitindo assim a variação da vazão volumétrica do hidrogênio juntamente com a do ar durante a montagem da composição da mistura reagente, sem que seja necessário a eliminação de uma parte da mistura para a atmosfera.

Outros catalisadores metálicos industriais e preparados em laboratório devem ser usados nesta reação com o objetivo de confirmar os resultados atingidos neste trabalho com o catalisador de paládio suportado em alumina.

A reação estudada caracteriza-se principalmente pela simplicidade e baixo custo operacional que juntamente com o sistema de análise empregado neste trabalho pode ter grande aplicação em testes de reativação de catalisadores de paládio.

## APÊNDICE A

Listagens das Respostas do  
Programa Marquardt - SASAjuste dos dados experimentais com o modelo proposto

Temperatura 110°C

THE SAS SYSTEM 15:56 WEDNESDAY, MARCH 10, 1993

NON-LINEAR LEAST SQUARES ITERATIVE PHASE				
DEPENDENT VARIABLE Y METHOD: MARQUARDT				
ITER	A	B	C	SUM OF SQUARES
0	-700.000000	100.000000	100.000000	629197
1	-676.077582	679.468907	148.150651	0.017756
2	-676.077582	679.468907	148.150651	0.017756

NOTE: CONVERGENCE CRITERION MET.

NON-LINEAR LEAST SQUARES SUMMARY STATISTICS				DEPENDENT VARIABLE Y
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE	
REGRESSION	3	1.5798334529	0.5266111510	
RESIDUAL	17	0.017755471	0.0012682534	
UNCORRECTED TOTAL	20	1.5975890000		
(CORRECTED TOTAL)	19	0.3674520000		

PARAMETER	ESTIMATE	ASYMPTOTIC STD. ERROR	ASYMPTOTIC 95 % CONFIDENCE INTERVAL	
			LOWER	UPPER
A	-676.0775820	96.35004478	-882.72738888	-469.42777509
B	679.4689070	96.57381061	472.33917121	886.59864272
C	148.1506510	122.86059910	-115.35850609	411.65980800

## ASYMPTOTIC CORRELATION MATRIX

CORR	A	B	C
A	1	-0.999999572	-0.888364872
B	-0.999999572	1	0.887959678
C	-0.888364872	0.887959678	1

THE SAS SYSTEM 15:56 WEDNESDAY, MARCH 10, 1993

OBS	X	Y	RT	YAJUST	YRES
1	0.000	0.000	199.000	0.00000	0.000000
2	0.111	0.231	199.000	0.20435	0.026653
3	0.123	0.266	199.000	0.22856	0.037440
4	0.155	0.314	199.000	0.29540	0.018605
5	0.182	0.383	199.000	0.35450	0.028503
6	0.227	0.493	199.000	0.45899	0.034006
7	0.259	0.575	199.000	0.52167	0.053331
8	0.000	0.000	132.330	0.00000	0.000000
9	0.218	0.231	132.330	0.23807	-0.007073
10	0.262	0.266	132.330	0.30233	-0.036328
11	0.305	0.314	132.330	0.37185	-0.057849
12	0.355	0.383	132.330	0.46219	-0.079191
13	0.371	0.494	132.330	0.49350	0.000497
14	0.464	0.576	132.330	0.67070	-0.094702
15	0.000	0.000	110.111	0.00000	0.000000
16	0.310	0.232	110.111	0.20360	0.028398
17	0.342	0.268	110.111	0.23993	0.028066
18	0.386	0.314	110.111	0.29642	0.017580
19	0.431	0.384	110.111	0.36308	0.020918
20	0.464	0.493	110.111	0.40685	0.086151

Temperatura 130°C

THE SAS SYSTEM 16:12 WEDNESDAY, MARCH 10, 1993

NON-LINEAR LEAST SQUARES ITERATIVE PHASE  
DEPENDENT VARIABLE Y METHOD: MARQUARDT

ITER	A	B	C	SUM OF SQUARES
0	-700.000000	100.000000	100.000000	1138263
1	-501.671933	504.112912	196.544406	0.012344
2	-501.671933	504.112912	196.544406	0.012344

NOTE: CONVERGENCE CRITERION MET.

NON-LINEAR LEAST SQUARES SUMMARY STATISTICS DEPENDENT VARIABLE Y

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE
REGRESSION	3	2.3462794889	0.7820931630
RESIDUAL	17	0.0123435111	0.0008816794
NCORRECTED TOTAL	20	2.3586230000	
(CORRECTED TOTAL)	19	0.5525829412	

PARAMETER	ESTIMATE	ASYMPTOTIC STD. ERROR	ASYMPTOTIC 95 % CONFIDENCE INTERVAL	
			LOWER	UPPER
A	-501.6719331	55.032358863	-619.70432592	383.63954030
B	504.1129122	55.139945607	385.84976928	622.37605504
C	196.5444063	67.236371108	52.33707215	340.75174052

ASYMPTOTIC CORRELATION MATRIX

CORR	A	B	C
A	1	-0.99999947	-0.893452536
B	-0.99999947	1	0.893010282
C	-0.89345253	0.89301028	1

THE SAS SYSTEM 16:12 WEDNESDAY, MARCH 10, 1993

OBS	X	Y	RT	YAJUST	YRES
1	0.000	0.000	199.000	0.00000	0.000000
2	0.155	0.231	199.000	0.21394	0.017056
3	0.172	0.266	199.000	0.23960	0.026398
4	0.209	0.315	199.000	0.30223	0.012773
5	0.257	0.385	199.000	0.39061	-0.005613
6	0.291	0.495	199.000	0.45863	0.036368
7	0.330	0.577	199.000	0.54283	0.034171
8	0.000	0.000	132.330	0.00000	0.000000
9	0.275	0.231	132.330	0.25257	-0.021568
10	0.314	0.266	132.330	0.29995	-0.033949
11	0.345	0.314	132.330	0.34789	-0.033891
12	0.377	0.384	132.330	0.40216	-0.018156
12	0.437	0.493	132.330	0.51881	-0.025814
14	0.486	0.577	132.330	0.63104	-0.054036
15	0.000	0.000	110.111	0.00000	0.000000
16	0.325	0.233	110.111	0.19780	0.035203
17	0.374	0.268	110.111	0.24649	0.021512
18	0.419	0.316	110.111	0.31162	0.004376
19	0.452	0.386	110.111	0.36672	0.019278
20	0.498	0.499	110.111	0.45551	0.043487

Temperatura 140°C

THE SAS SYSTEM 15:47 WEDNESDAY, MARCH 10, 1993

NON-LINEAR LEAST SQUARES ITERATIVE PHASE  
DEPENDENT VARIABLE Y METHOD: MARQUARDT

ITER	A	B	C	SUM OF SQUARES
0	-700.000000	100.000000	100.000000	1827822
1	-364.914812	366.562134	227.909087	0.006941
2	-364.914811	366.562134	227.909086	0.006941

NOTE: CONVERGENCE CRITERION MET.

## NON-LINEAR LEAST SQUARES SUMMARY STATISTICS DEPENDENT VARIABLE Y

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE
REGRESSION	3	2.5226875485	0.8408958495
RESIDUAL	17	0.0069414515	0.0004083207
UNCORRECTED TOTAL	20	2.5296290000	
(CORRECTED TOTAL)	19	0.5783785500	

PARAMETER	ESTIMATE	ASYMPTOTIC STD. ERROR	ASYMPTOTIC 95 % CONFIDENCE INTERVAL	
			LOWER	UPPER
A	-364.9148113	25.806586331	-419.36162829	-310.46799431
B	366.5621336	25.851152881	312.02128994	421.10297722
C	227.9090864	32.074486817	160.23823325	295.57993954

## ASYMPTOTIC CORRELATION MATRIX

CORR	A	B	C
A	1	-0.999999308	-0.880632479
B	-0.999999308	1	0.880099481
C	-0.880632479	0.880099481	1

THE SAS SYSTEM 15:47 WEDNESDAY, MARCH 10, 1993

OBS	X	Y	RT	YAJUST	YRES
1	0.000	0.000	199.000	0.00000	0.000000
2	0.229	0.231	199.000	0.22576	0.005244
3	0.269	0.267	199.000	0.27990	-0.012897
4	0.307	0.315	199.000	0.33653	-0.021527
5	0.338	0.386	199.000	0.38687	-0.000875
6	0.381	0.496	199.000	0.46361	0.032390
7	0.424	0.578	199.000	0.54941	0.028589
8	0.000	0.000	132.330	0.00000	0.000000
9	0.332	0.231	132.330	0.23201	-0.001008
10	0.375	0.267	132.330	0.29043	-0.023431
11	0.409	0.315	132.330	0.34323	-0.028233

12	0.437	0.386	132.330	0.39163	-0.005629
13	0.493	0.496	132.330	0.50371	-0.007710
14	0.535	0.578	132.330	0.60346	-0.025462
15	0.000	0.000	110.111	0.00000	0.000000
16	0.376	0.231	110.111	0.19418	0.036821
17	0.424	0.267	110.111	0.25972	0.007275
18	0.467	0.317	110.111	0.33053	-0.013526
19	0.497	0.388	110.111	0.38773	0.000268
20	0.535	0.498	110.111	0.47082	0.027178

Temperatura 150°C

THE SAS SYSTEM 11:43 THURSDAY, MAY 27, 1993

NON-LINEAR LEAST SQUARES ITERATIVE PHASE  
DEPENDENT VARIABLE Y METHOD: MARQUARDT

ITER	A	B	C	SUM OF SQUARES
0	-500.000000	500.000000	100.000000	32.499438
1	-259.654901	260.745466	194.849744	0.006122
2	-259.654901	260.745466	194.849744	0.006122

NOTE: CONVERGENCE CRITERION MET.

NON-LINEAR LEAST SQUARES SUMMARY STATISTICS			DEPENDENT VARIABLE Y
SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE
REGRESSION	3	2.2786726656	0.7595575552
RESIDUAL	17	0.0061223344	0.0004709488
UNCORRECTED TOTAL	20	2.2847950000	
(CORRECTED TOTAL)	19	0.5483299375	

PARAMETER	ESTIMATE	ASYMPTOTIC STD. ERROR	ASYMPTOTIC 95 % CONFIDENCE INTERVAL	
			LOWER	UPPER
A	-259.6549009	29.570794064	-323.5386792	-195.7711224
B	260.7454659	29.607545190	196.78229158	324.7086402
C	194.8497437	34.566442755	120.17352895	269.5259585

## ASYMPTOTIC CORRELATION MATRIX

CORR	A	B	C
A	1	-0.999999504	-0.929834246
B	-0.999999504	1	0.929482191
C	-0.929834246	0.929482191	1

THE SAS SYSTEM 11:43 THURSDAY, MAY 27, 1993 2

OBS	X	Y	RT	YAJUST	YRES
1	0.000	0.000	199.000	0.00000	0.000000
2	0.276	0.229	199.000	0.20136	0.027645
3	0.328	0.266	199.000	0.24237	0.023628
4	0.410	0.315	199.000	0.34651	-0.031513
5	0.446	0.385	199.000	0.40048	-0.015480
6	0.493	0.495	199.000	0.48008	0.014920
7	0.530	0.577	199.000	0.55122	0.025780
8	0.000	0.000	132.330	0.00000	0.000000
9	0.371	0.231	132.330	0.21536	0.015638
10	0.420	0.266	132.330	0.24361	0.022394
11	0.484	0.315	132.330	0.33425	-0.019253
12	0.535	0.385	132.330	0.42369	-0.038687
13	0.574	0.495	132.330	0.50473	-0.009728
14	0.603	0.577	132.330	0.57346	0.003542
15	0.000	0.000	110.111	0.00000	0.000000
16	0.414	0.231	110.111	0.20169	0.029311
17	0.467	0.266	110.111	0.26096	0.005041
18	0.508	0.315	110.111	0.29369	0.021309
19	0.564	0.385	110.111	0.39753	-0.012535
20	0.599	0.495	110.111	0.47611	0.018892

Ajuste das constantes de equilíbrio de  
adsorção do oxigênio com a equação de  
Van't Hoff

THE SAS SYSTEM 16:33 WEDNESDAY, JUNE 2, 1993

NON-LINEAR LEAST SQUARES ITERATIVE PHASE  
 DEPENDENT VARIABLE Y METHOD: MARQUARDT

ITER	KO	Q	SUM OF SQUARES
0	6.970000	13.870000	0.606006
1	4.245183	15.235995	0.044012
2	4.690483	15.235995	0.000106
3	4.714614	15.235995	0.0000001024
4	4.714676	15.235995	0.0000001017
5	4.714676	15.235995	0.0000001017

NOTE: CONVERGENCE CRITERION MET.

NON-LINEAR LEAST SQUARES SUMMARY STATISTICS DEPENDENT VARIABLE Y

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE
REGRESSION	2	9.8555204083	4.9277602042
RESIDUAL	2	0.0000001017	0.0000000508
UNCORRECTED TOTAL	4	9.8555205100	
(CORRECTED TOTAL)	3	0.0000020875	

PARAMETER	ESTIMATE	ASYMPTOTIC STD. ERROR	ASYMPTOTIC 95 % CONFIDENCE INTERVAL	
			LOWER	UPPER
KO	4.71467609	0.0143392736	4.6529784947	4.77637368
Q	15.23599530	2.4378847197	4.7465087165	25.72548188

ASYMPTOTIC CORRELATION MATRIX

CORR	KO	Q
KO	1	-0.999312722
Q	-0.999312722	1

THE SAS SYSTEM 16:33 WEDNESDAY, JUNE 2, 1993

OBS	X	Y	YAJUST	YRES
1	.0026099	1.5707	1.57076	-.00006326
2	.0024804	1.5700	1.56977	0.00023324
3	.0024204	1.5691	1.56931	-.00020507
4	.0023632	1.5689	1.56886	0.00003509

Ajuste das constantes cinéticas de  
reação do hidrogênio com a equação  
de Arrhenius

THE SAS SYSTEM 16:43 WEDNESDAY, JUNE 2, 1993

NON-LINEAR LEAST SQUARES ITERATIVE PHASE  
DEPENDENT VARIABLE Y METHOD: MARQUARDT

ITER	KO	E	SUM OF SQUARES
0	26.800000	7494.450000	0.045779
1	25.862885	7484.640426	0.043600
2	25.298824	7466.749988	0.043518
3	24.779780	7450.110167	0.043447
4	24.304081	7434.551347	0.043385
5	23.867506	7420.003109	0.043331
6	23.466333	7406.399205	0.043283
7	23.097260	7393.677805	0.043242
8	22.757346	7381.781198	0.043206
9	22.443964	7370.655501	0.043174
10	22.154768	7360.250404	0.043146
11	21.887652	7350.518925	0.043122
12	21.640723	7341.417183	0.043101
13	21.412277	7332.904189	0.043082
14	21.200775	7324.941653	0.043066
15	21.004826	7317.493801	0.043051
16	20.823171	7310.527205	0.043039
17	20.654666	7304.010629	0.043028
18	20.498271	7297.914883	0.043018
19	20.353041	7292.212682	0.043010

20	20.218111	7286.878528	0.043003
21	20.092695	7281.888582	0.042996
22	19.976071	7277.220563	0.042991
23	19.867579	7272.853638	0.042986
24	19.766615	7268.768333	0.042982
25	19.672623	7264.946438	0.042978
26	18.309896	7209.412851	0.042977
27	18.355965	7209.412851	0.042951
28	18.356023	7209.412851	0.042951

NOTE: CONVERGENCE CRITERION MET.

NON-LINEAR LEAST SQUARES SUMMARY STATISTICS DEPENDENT VARIABLE Y

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE
REGRESSION	2	148.21539550	74.10769775
RESIDUAL	2	0.04295144	0.02147572
UNCORRECTED TOTAL	4	148.25834694	
(CORRECTED TOTAL)	3	0.48757973	

PARAMETER	ESTIMATE	ASYMPTOTIC STD. ERROR	ASYMPTOTIC 95 % CONFIDENCE INTERVAL	
			LOWER	UPPER
KO	18.356023	36.2840680	-137.76343614	174.475483
E	7209.412851	1584.4379774	392.05156546	14026.774136

THE SAS SYSTEM 16:43 WEDNESDAY, JUNE 2, 1993

ASYMPTOTIC CORRELATION MATRIX

CORR	KO	E
KO	1	0.9993127222
E	0.9993127222	1

THE SAS SYSTEM 16:43 WEDNESDAY, JUNE 2, 1993

OBS	X	Y	YAJUST	YRES
1	.0026099	-6.5213	-6.59300	0.07170
2	.0024804	-6.2228	-6.12147	-0.10133
3	.0024204	-6.0046	-5.90300	-0.10160
4	.0023632	-5.5635	-5.69473	0.13123

Ajuste das constantes de equilíbrio de adsorção da água com a equação de Van't Hoff

THE SAS SYSTEM 16:28 WEDNESDAY, JUNE 2, 1993

NON-LINEAR LEAST SQUARES ITERATIVE PHASE  
DEPENDENT VARIABLE Y METHOD: MARQUARDT

ITER	KO	Q	SUM OF SQUARES
0	0.0000066000	10214.000000	0.035808
1	0.0000063871	10221.038249	0.033513
2	0.0000062660	10236.577069	0.033451
3	0.0000061541	10251.030909	0.033398
4	0.0000060513	10264.546954	0.033351
5	0.0000059568	10277.186241	0.033310
6	0.0000058697	10289.006103	0.033274
7	0.0000057894	10300.060065	0.033243
8	0.0000057152	10310.398105	0.033215
9	0.0000056468	10320.066898	0.033191
10	0.0000055835	10329.110036	0.033171
11	0.0000055249	10337.568237	0.033152
12	0.0000054707	10345.479543	0.033136
13	0.0000054204	10352.879494	0.033122
14	0.0000053739	10359.801298	0.033110
15	0.0000053307	10366.275989	0.033099
16	0.0000052906	10372.332566	0.033089
17	0.0000052533	10377.998136	0.033081
18	0.0000052187	10383.298032	0.033074
19	0.0000051865	10388.255939	0.033068
20	0.0000051566	10392.893992	0.033062
21	0.0000051288	10397.232889	0.033057

22	0.0000051029	10401.291979	0.033053
23	0.0000050788	10405.089354	0.033049
24	0.0000047292	10460.267134	0.033048
25	0.0000047410	10460.267134	0.033023
26	0.0000047410	10460.267134	0.033023

NOTE: CONVERGENCE CRITERION MET.

NON-LINEAR LEAST SQUARES SUMMARY STATISTICS DEPENDENT VARIABLE Y

SOURCE	DF	SUM OF SQUARES	MEAN SQUARE
REGRESSION	2	3.3796093202	1.6898046601
RESIDUAL	2	0.0330233398	0.0165116699
UNCORRECTED TOTAL	4	3.4126326600	
(CORRECTED TOTAL)	3	0.9690384200	

PARAMETER	ESTIMATE	ASYMPTOTIC STD. ERROR	ASYMPTOTIC 95 % CONFIDENCE INTERVAL	
			LOWER	UPPER
KO	0.00000	0.0000082	-0.0000306	0.000040
Q	10460.26713	1389.3026100	4482.5147939	16438.019474

ASYMPTOTIC CORRELATION MATRIX

CORR	KO	Q
KO	1	-0.999312722
Q	-0.999312722	1

THE SAS SYSTEM 16:28 WEDNESDAY, JUNE 2, 1993

OBS	X	Y	YAJUST	YRES
1	.0026099	1.5181	1.52874	-0.01064
2	.0024804	0.9370	0.84460	0.09240
3	.0024204	0.3842	0.52762	-0.14342
4	.0023632	0.2871	0.22544	0.06166

## APÊNDICE B

Curvas de Calibração dos Conjuntos  
Medidores de Vazão e Perfil de  
Temperatura no Reator

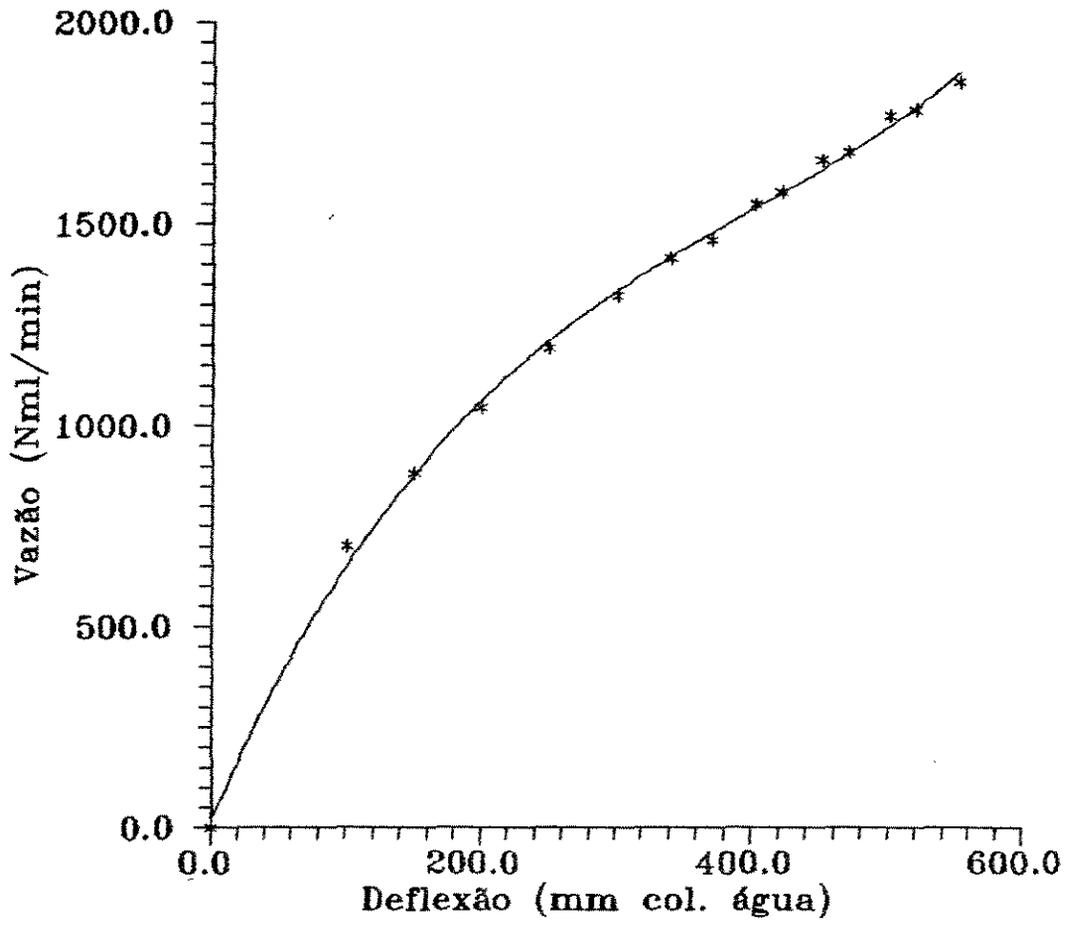


Figura B1, Curva de calibração do CMV<sub>1</sub> - ar.

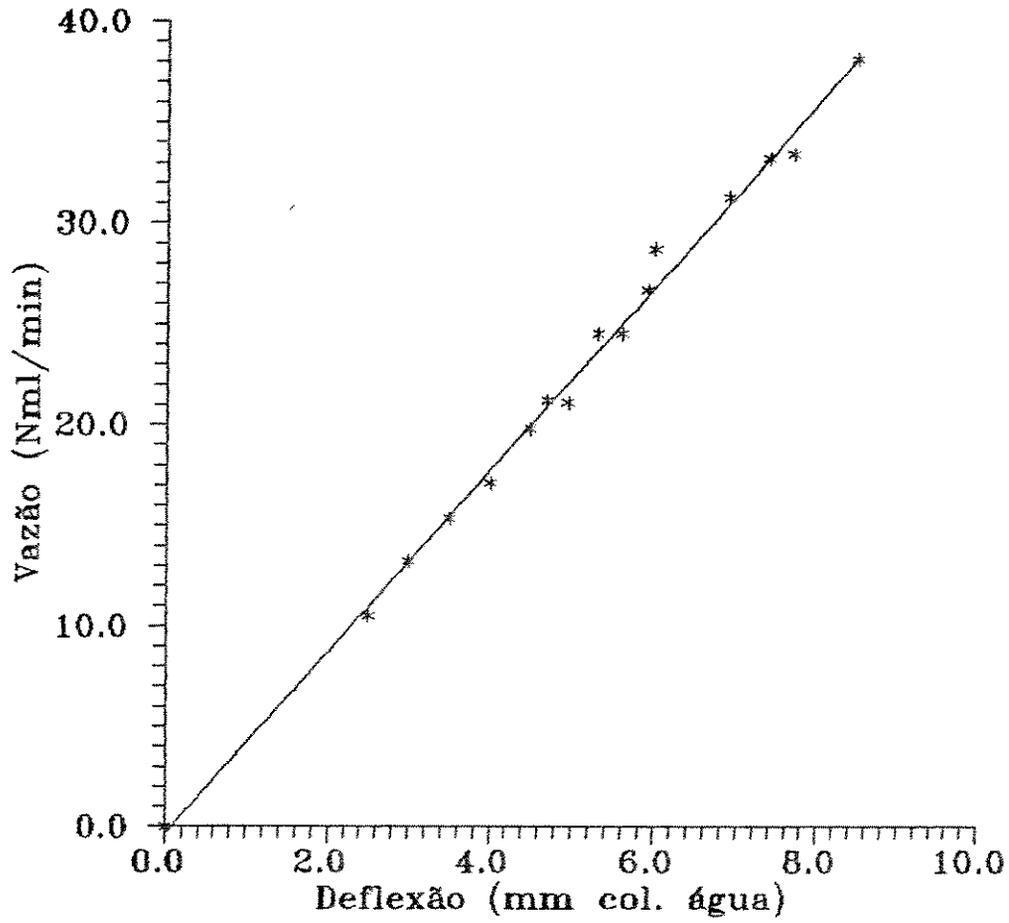


Figura B2, Curva de calibração do CMV<sub>2</sub> - hidrogênio.

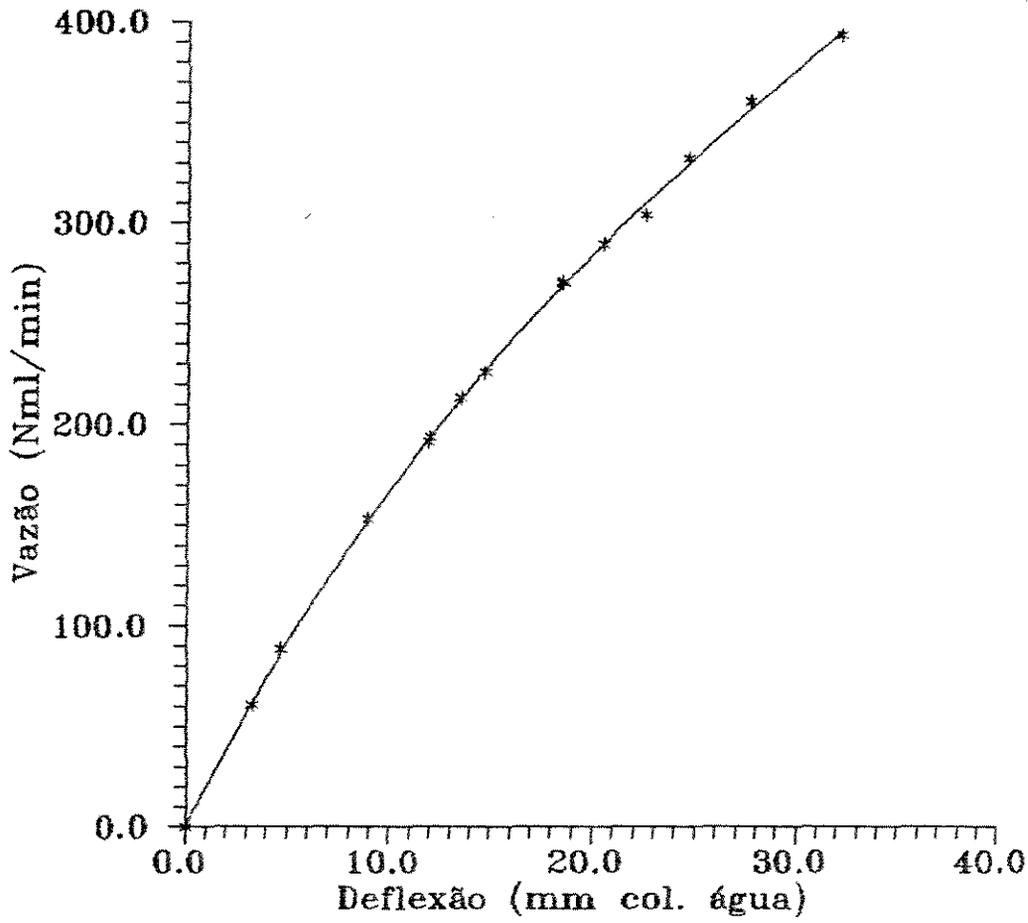


Figura B3, Curva de calibração do CMV<sub>3</sub> - ar + hidrogênio.

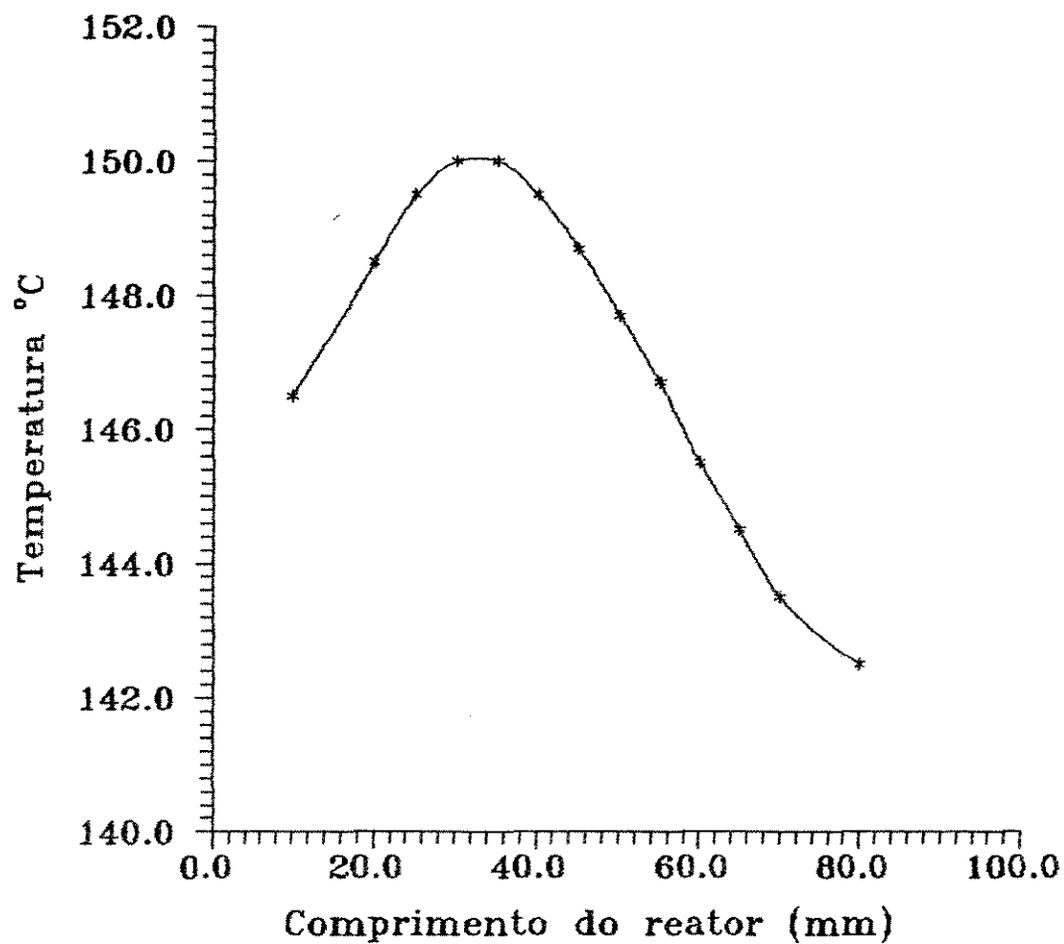


Figura B4, Perfil de temperatura no reator. Rt 110.11, W/F 0.495 gcat.min/Nlmist.reag. Temperatura 150°C.

## APÊNDICE C

**Características dos Materiais  
e Equipamentos Empregados**

O material empregado no preparo do catalisador e na instalação experimental usada na coleta dos dados cinéticos são listados a seguir.

**Catalisador**

Os materiais usados no preparo do catalisador possuem as seguintes especificações:

- Alumina ( $Al_2O_3$ ) - alcoa, fase alfa.  
Composição química: 98,9%( $Al_2O_3$ ), 0,017 - 0,024%( $SiO_2$ ),  
0,021 - 0,03%( $Fe_2O_3$ ) - 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.
- Mufla para sinterização.

### Instalação Experimental.

- Compressor de ar (CP).  
Fabricante - Metalúrgica Schulz S/A.  
Pressão máxima - 100 Lb/pol<sup>2</sup>.  
Potência - 0,5 Cv.  
Característica - não usa óleo para lubrificação.
- Válvulas reguladoras de pressão primárias, (VRP<sub>1</sub> e VRP<sub>2</sub>) para nitrogênio e hidrogênio.  
Material - latão.  
Pressão máxima - 300 Kgf/cm<sup>2</sup> na entrada e 5 Kgf/cm<sup>2</sup> na saída.  
fabricante - Record.
- Válvulas reguladoras de pressão secundárias, (VRS<sub>1</sub>, VRS<sub>2</sub>, VRS<sub>3</sub>, VRS<sub>4</sub>) para hidrogênio, nitrogênio e ar.  
Material - latão e polietileno.  
Pressão máxima - 10 Kgf/cm<sup>2</sup> na entrada e 1 Kgf/cm<sup>2</sup> na saída.  
fabricante - Norgreen.
- Válvulas agulhas reguladoras de vazão, (VA<sub>1</sub>, VA<sub>2</sub>), para hidrogênio e ar.  
Material - aço inoxidável.  
Dimensões - 1/8" na saída.  
Fabricante - Indústria Metalúrgica Pemen.
- Válvulas agulha reguladora de vazão, (VA<sub>3</sub> - VA<sub>10</sub>).  
Material - cobre.  
Dimensões - entrada 1/8", saída 1/8".  
fabricante - Aleixo S/A.
- Filtros (F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>) para o hidrogênio, ar e nitrogênio.  
Material - aço inoxidável, lã de vidro e sílica gel.

- Fluxímetro de bolha ( $fb_1, fb_2$ ).  
Material - vidro pirex.  
Volume -  $fb_1$  100ml,  $fb_2$  500ml.
- Conjunto medidores de vazão ( $CMV_1 - CMV_3$ ).  
Material - base de madeira, capilar de aço inoxidável, tubo em U de PVC e vidro.  
Dimensões dos capilares -  $CMV_1$  e  $CMV_2$  1mm de diâmetro interno.  
 $CMV_3$  0,5mm de diâmetro interno.  
Fluido manométrico - água.
- Rotâmetro para nitrogênio e mistura dos reagentes ( $Ro_1, Ro_2$ ) com válvulas reguladoras de vazão.  
Calibração (700 mmHg - 21°C).  
Faixa de vazão -  $Ro_1$  de 0 à 300ml/min. e  $Ro_2$  de 0 à 3000ml/min.  
Fabricante - Omel S/A.
- Sistema de secagem.  
Material - tanque de aço inoxidável.  
Dimensões - 33mm de diâmetro e 150mm de comprimento.  
Resistência de aquecimento tipo bastão (200 ohms).  
Termostato para controle de temperatura - de 0 à 300°C.  
Serpentina de aço inoxidável.  
Peneira molecular - fabricante Coast Engineering.
- Banho de óleo (BO).  
Material - aço carbono, lã de vidro, lã de rocha, folha de alumínio e resistência de níquel-cromo.  
Dimensões - 120mm de diâmetro e 250mm de comprimento.  
Forma - cilíndrica.
- Tubulação principal.  
Material - aço inoxidável.  
Dimensões - 1/8" de diâmetro interno.

- Tubulação auxiliar.  
Material - PVC.  
Dimensões - 3/8" de diâmetro interno.
  
- Sistema de controle de temperatura.  
Controlador tipo PID modelo 6000 - fabricante Engro.  
Termopares de ferro-constantan.  
Variador de tensão (0 - 220 volts).  
Milivoltímetro digital.  
Amperímetro.  
Chave seletora.
  
- Reator (RT).  
Material - aço inoxidável.  
Dimensões - 10mm de diâmetro e 100mm de comprimento.  
Forma - cilíndrico com tampo superior e inferior rosqueados.  
Acessórios - serpentina de aço inoxidável, anéis de sustentação do catalisador e lã de vidro.  
Fabricante - termoquip.
  
- Agitador mecânico (AG).  
Material aço inoxidável.  
Fabricante - Fisaton.
  
- Medidor de ponto de orvalho (DP).  
Dew-Pointer modelo 7000.  
Faixa de leitura do ponto de orvalho - -80°C à 120°C.  
Fabricante - Alnor Instruments Company.

**Bibliografia**

- [1] Christmann, K.R., **Hydrogen effects in catalysis.**,  
Marcel Decker, Inc., 1988.
- [2] King, D.A., Woodruff, D.P., **The Chemical Physics of solids  
Surface and Heterogeneous catalysis.** Part III. Elsevier  
Scientific Publishing Company, 1988.
- [3] Engel, T., Ertl, G., **Elementary Steps in the Catalytic  
Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals.** *Adv. in  
Catal.*, 28, pp. 24-26, 1979.
- [4] Boreskov, G.K., **Catalytic Activation of Dioxygen.**  
*Adv. in Catal.*, 15, pp. 40-135, 1964.
- [5] Nyberg, C., Tengstal, C.G., **Adsorption and Reaction of Water,  
Oxygen, and Hydrogen on Pd(100): Identification of  
Adsorbed Hydroxylad Implication the Catalytic.**  
*J. Chem. Phys.*, 80(7), 3462-3468, 1984.
- [6] Fisher, G.B., Gland, J.L., *Surf. Sci.*, 94, pp. 446, 1980.
- [7] Jones, M.G., Nevell, T.G., **Oxidation of Hydrogen over  
Supported Palladium.** *J. of Catal.*, 122, pp. 219-229,  
1990.
- [8] Hanson, F.V., Boudart, M., **The Reaction between H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>  
over Supported Platinum Catalysts.** *J. of Catal.*, 33,  
pp. 56-67, 1978.
- [9] Faraday, M., **Experimental Researches in Eletricity.**  
Richard and John Taylor Co., London, 1849.

- [10] Lagmuir, I., The Mechanism of the Catalytic Action of Platinum. *Trans. Faraday Soc.*, 17, pp. 621-622, 1922.
- [11] Benton, A.F., Eldgin, J.C., The Synthesis of Water with a Silver Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 51, pp. 7-19, 1929.
- [12] Firth, J.G., Gentry, S.J., Jones, A., Catalytic Oxidation of Hydrogen over Platinum. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 70, pp. 600-604, 1974.
- [13] Engel, T., Kuipers, H., A Molecular-Beam Investigation of the Reaction  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$  on Pd(111). *Surf. Sci.*, 90, pp. 181-196, 1979.
- [14] Yates, J.T., Thiel, P.A., Weinberg, W.H., The Catalytic Reaction between Adsorbed Oxygen and Hydrogen on Rh(111). *Surf. Sci.*, 82, pp. 45-68, 1979.
- [15] Marshneva, V.J., Boreskov, G.K., Pankratova, G.H., *Kinet. Katal.*, 23, pp. 1349, 1982.
- [16] Brown, N.J., Schefer, R.W., Robben, F., High Temperature Oxidation of  $H_2$  on Platinum Catalysis. *Combustion and Flame*, 51, pp. 263-277, 1983.
- [17] Dolgikh, Yu.L., Il'chenko, N.I., Golodets, G.I., Factors Determining the Activity of Catalysts of various Chemical Types in the Oxidation of Hydrogen. *Kinet. katal.*, 26, pp. 273-277, 1983.
- [18] Zhdanov, V.D., *Surf. Sci.*, 169, pp. 1-13, 1986.
- [19] Temkin, M.I., Kuchaev, V.L., Use of Secondary Ion - Ion Emission to Study the Mechanism of the Reaction of Hydrogen with Oxygen at Platinum. *Kinet. Katal.*, 13(4),

- pp. 1024-1032., 1972.
- [20] Tretyakov, I.I., Sklyarov, A.V., Shub, B.R., Catalysis by Metals Purified under Ultrahigh Vacuum. *Kin. and Catal.*, 11, pp. 397-405., 1970.
- [21] Balaraman, K.S., Mashelkar, R.A., Doraiswamy, L.K., Transport Accompanied by Chemical Reaction in Stagnation Flow. *AIChE J.*, 26(4), pp. 635-641, 1980.
- [22] Hill, C.G., *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*. John Wiley and Sons, New York 1977.
- [23] Satterfield N.C., *Heterogeneous Catalysis in Practice*. Mc. Graw Hill Book Company, New York, 1980.
- [24] Figueiredo, L.J., Ribeiro R.F., *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.
- [25] Temkin, M.I., The Kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions. *Adv. in Catal.*, 28, pp. 173-289, 1979.
- [26] Froment, G.F., Hosten, L.H., Catalytic Kinetics: Modelling. *Catal. - Sci. and Tech.*, 2, pp. 97-170, 1981.
- [27] Nunhez, R.J., *Método Spline Modificado. Acoplamento do Método da Máxima Verossimilhança ao Método Spline*. Tese de Mestrado, UNICAMP, FEQ/AEQ/DPQ., 1990.
- [28] Dunfield, G.I., Read, J.F., Determination of Reaction Rates by Uses Cubic Spline Interpolation. *Chem. Eng. Sci.*, 3, pp. 2178-2183, 1972.

- [29] Kittrell, R.J., Mathematical Modeling of Chemical Reaction Advances. *Adv. in Chem. Eng.*, 8, pp. 98-181, Academic press - NY, 1970.
- [30] Draper, N.R., Smith, H., *Applied Regression Analysis*. Wiley, New York, 1966.
- [31] Marquardt, D.W., An Algorithm for Least-Square Estimation of Nonlinear Parameters. *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 11(2), pp. 431-441, 1963.
- [32] Jennrich, R.I., Ralston, M.L., DUD, a Derivate Free Algorithm for Nonlinear Least-Squares. *Technometrics.*, 20(1), pp. 7-14, 1978.
- [33] Bussab, W.O., *Análise de Variância e de Regressão*. Editora Atual. 1986.
- [34] A.S.H.R.A.E. - Handbook of fundamentals. Published by American Society of Heating Refrigerating and Air - Conditioning Engineers. New York, 1970.
- [35] Kaskantzis, G.N., *Oxidação do Hidrogênio sobre Catalisador de Paládio Suportado em Alumina*. Tese de Mestrado, FEQ-UNICAMP, 1991.

## ABSTRACT

The oxidation of hydrogen in air with a palladium/alumina catalyst is studied in this work.

The catalyst was prepared in laboratory through impregnating PdCl<sub>2</sub> in a support of  $\alpha$ -alumina extruded and sinterized.

The kinetic data were collected in a bench scale experimental set up with the following parts: feeding system and flow rates measurements, drying system, reaction system and analytic system. The reactor used was of fixed bed immersed in a thermostatic bath of silicone.

The kinetic data covered the range of temperature from 110°C to 150°C with molar rates air/hydrogen of 199, 132.33 and 110.11 and flow rates of 500 - 1500 Nml/min of the reacting mixture.

The punctual values of the reaction rates were obtained with the Modified Spline method. The interpretation of the data was done through the integral analysis of the reaction models proposed in literature and the model proposed in this work.

In order to establish the rate equation of the oxidation of hydrogen with the proposed model, it was applied the Temkin systematic. The validity of the proposed model was verified through mathematical treatment of the experimental data using the S.A.S programs.

The results showed the validity of the rate equation derived from the proposed model within the temperature range.