

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E
INFORMÁTICA

CINÉTICA E DIFUSÃO INTRAPARTICULAR NA DESIDROGENAÇÃO DO
N-DODECANO NUM CATALISADOR INDUSTRIAL

AUTOR: Etienne Marcos de Almeida Rocha 580
ORIENTADOR: Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes †

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

Setembro / 1993
Campinas - SP

580

UNIDADE	BC
N.º CHAMADA	R582c
V.	Ex
PREÇO	19940
DATA	26/1/93
	0 0 X
PREÇO	CR\$ 800,00
DATA	28/10/93
N.º CPO	

CM-03047976-2

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

R582c Rocha, Etienne Marcos de Almeida
Cinetica e difusao intraparticular na desidrogenacao do n-dodecano num catalisador industrial / Etienne Marcos de Almeida Rocha. -- Campinas, SP : [s.n.], 1993.

Orientador : Mario de Jesus Mendes.

Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Quimica.

1. Catalisadores. 2. Difusao. 3. Polinomios ortogonais. 4. Cinetica quimica. 5. Desidrogenacao. I. Mendes, Mario de Jesus. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Quimica. III. Titulo.

20. CDD -660.299 5 -551.55
-660.284 23 -661.814

Indices para Catalogo Sistemático:

1. Catalisadores 660.299 5
2. Difusao 660.284 23
3. Polinomios ortogonais 551.55
4. Cinetica quimica 660.299 5
5. Desidrogenacao 661.814

Esta versão corresponde à redação final da Tese de Mestrado, defendida pelo Engenheiro Etienne Marcos de Almeida Rocha, e aprovado pela Comissão Julgadora em 17 de setembro de 1993.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Etienne', with a horizontal line underneath it.

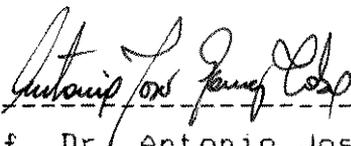
Tese defendida e aprovada, em 17 de Setembro de 1993, pela
banca examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes



Prof.ª Dr.ª Elizabete Jordão



Prof. Dr. Antonio José Gomez Cobo

Aos meus pais, Ailton e Luzia

AGRADECIMENTOS

Ao professor Mário Mendes pela oportunidade proporcionada e orientação;

ao Engenheiro José Luís de Almeida pelo incentivo e pela ajuda no início dos estudos em catálise;

à empresa DETEN QUÍMICA S/A, representada por Fernando Axt Valente, pelo apoio financeiro e por permitir desenvolver o trabalho experimental em seu laboratório;

ao engenheiro Gian Carlo Gangemi e a analista química Ana Cristina Barreiros Serra pelas informações e ajudas fornecidas;

à professora e amiga Glória Meyberg Nunes Costa pelos palpites.

à bibliotecária e amiga Isnaia Veiga Santana pela ajuda na escrita da Tese;

aos técnicos e funcionários da DETEN, em especial aos que me ajudaram a resolver a solucionar problemas: Noel, Welligton, Jair, Denivaldo e Joel.

à CAPES pelo apoio financeiro;

à minha tia Lourdes e aos amigos que compreenderam a minha ausência em determinados momentos: Antônio Carlos, Tânia, Maurício, Cléia, Danilo e Beto;

à amiga Isamara que me abrigava em Campinas sempre que possível;

aos colegas da UNICAMP, em especial a Rodinei, Rodrigo e Mônica;

e principalmente a meus pais que me ajudaram em todos os momentos.

NOTAÇÃO

c	concentração da mistura	mol cm^{-3}
c_i	concentração do componente i	mol cm^{-3}
d_p	diâmetro médio da partícula de catalisador	mm
$D_{ij,ef}^m$	difusividade molecular binária efetiva para os componentes i e j	$\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$
$\mathcal{D}_{ij,ef}^m$	difusividade molecular binária para os componentes i e j	$\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$
$D_{i,ef}^K$	difusividade Knudsen efetiva do componente i	$\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$
L	raio da partícula de catalisador	cm
M_i	peso molecular do componente i	g gmol^{-1}
n_c	número de componentes	
N_i	fluxo molar do componente i	$\text{cm}^2 \text{h}^{-1}$
P_i	pressão parcial do componente i	atm
P_t	pressão total	atm
R_g	constante dos gases	$\text{atm cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_i	taxa de formação do componente i	$\text{mol h}^{-1} \text{g}_{cat}^{-1}$
$R_{i,s}$	taxa de formação do componente i na superfície do catalisador	$\text{mol h}^{-1} \text{g}_{cat}^{-1}$
\bar{r}	raio médio dos poros do catalisador	cm
T	temperatura	K
y_i	fração molar na mistura gasosa	
$(y_i)_s$	fração molar da mistura gasosa na superfície do catalisador	
z	posição de raio na partícula	cm
Z	posição de raio adimensional da partícula ($Z = z/L$)	

SÍMBOLOS GREGOS

γ	fator de correção para o coeficiente de difusão
$\bar{\epsilon}$	porosidade da partícula de catalisador
η	fator de efetividade
ρ	massa específica aparente do catalisador (g cm^{-3})
τ	fator tortuosidade

SUPERSCRITOS

D	referente à difusão gasosa
S	referente à difusão superficial
v	referente ao escoamento viscoso

RESUMO

Uma forte influência dos efeitos de difusão intraparticular é observada na desidrogenação do n-dodecano num catalisador comercial de Pt-Sn/Al₂O₃. Dados experimentais de composição na superfície de partículas inteiras foram obtidos num reator "sem gradientes externos" do tipo Carberry para uma temperatura de 450 °C, pressão de 2,4 atm e razão molar de alimentação H₂/C₁₂H₂₆ igual a 5 e 10 e H₂/N₂ igual a 3. Problemas de gradiente de temperatura e concentração ao longo do reator com cesta rotatória foram resolvidos com modificações do sistema de aquecimento do reator. Os valores de taxas de reação obtidos foram combinados com as expressões da taxa de reação intrínseca, o que permitiu calcular o fator de efetividade. Valores muito baixos do fator de efetividade foram encontrados para as reações em série *dodecano* $\xrightarrow{1}$ *dodeceno* $\xrightarrow{2}$ *dodecadieno* $\xrightarrow{3}$ *aromáticos*. A complexidade do sistema com três reações consecutivas e a difusão multicomponente, em partículas porosas e esféricas de catalisador, tornam complexa a modelagem do processo de difusão intraparticular. Equações de difusão do tipo Stefan-Maxwell modificadas foram combinadas com as equações de balanço material para o componente chave de cada reação; não foram incluídos os efeitos de gradiente de pressão e da difusão superficial. Valores experimentais do fluxo molar do dodeceno, dodecadieno e aromático na superfície do catalisador foram ajustados pelo método de colocação ortogonal global. O método matemático de resolução adotado revelou-se inadequado para este sistema (reações rápidas que geram fatores de efetividade muito baixos), sugerindo a aplicação de outros métodos como a colocação ortogonal em elementos finitos.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 1 REVISÃO DA LITERATURA	4
1.1 INTRODUÇÃO	4
1.2 MODELAGEM DA DIFUSÃO MULTICOMPONENTE INTRAPARTICULAR NA PRESENÇA DE REAÇÕES QUÍMICAS	5
1.2.1 Efeito do gradiente de concentração	6
1.2.2 Efeito do gradiente de pressão	9
1.2.3 Resolução Matemática	11
1.3 CINÉTICA INTRÍNSECA	13
1.4 REATORES CATALÍTICOS DE LABORATÓRIO	14
1.4.1 Reatores de Leito Fixo	15
1.4.2 Reatores de Reciclo Internos	16
CAPÍTULO 2 MÉTODO EXPERIMENTAL	18
2.1 CATALISADOR	18
2.2 EQUIPAMENTO	19
2.2.1 Reator	22
2.3 ANÁLISE DE REAGENTES E PRODUTOS	25
2.3.1 Reagentes e produtos líquidos	25
2.3.2 Reagentes e produtos gasosos	27
2.4 TESTES PRELIMINARES	28
2.4.1 Ativação do catalisador	28
2.4.2 Estabilidade do Catalisador	29
2.4.3 Influência de transferência da massa e calor externa	30
2.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
2.6 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	33
CAPÍTULO 3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	35
3.1 INTRODUÇÃO	35
3.2 ANÁLISE DOS DADOS EXPERIMENTAIS	35
3.2.1 Fatores de Efetividade	36
3.3 MODELAGEM MATEMÁTICA	38
3.3.1 Hipóteses	38
3.3.2 Modelo Matemático	39
3.3.3 Resolução Matemática	42

3.3.4 Resultados	44
CONCLUSÃO E SUGESTÕES	47
APÊNDICE A COEFICIENTES DE DIFUSÃO BINÁRIA	48
APÊNDICE B CRITÉRIO DE PRATER PARA A ISOTERMICIDADE NA PARTÍCULA DE CATALISADOR	50
APÊNDICE C PERFIL DE CONCENTRAÇÃO AO LONGO DA PARTÍCULA DE CATALISADOR	52
ANEXO I TAXAS DE REAÇÃO PARA A DESIDROGENAÇÃO DE n-DODECANO	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

INTRODUÇÃO

As reações de fluidos sobre catalisadores sólidos possuem características próprias — diferentes daquelas consideradas para as reações homogêneas. O estudo destes sistemas é muito importante, pois a grande parte dos processos industriais apresenta reações catalisadas por sólidos porosos. A principal diferença entre a catálise heterogênea e a homogênea é a presença de fronteiras entre a fase sólida e a fluida, a qual pode influenciar bastante a velocidade global da reação. O estudo quantitativo da cinética, o qual consiste em expressar a taxa de reação em termos de concentração dos componentes e temperatura da fase gasosa, é fundamental para o projeto e otimização de reatores.

Na catálise heterogênea, devido à presença das fases sólida e fluida, deve-se incluir os efeitos de transportes de massa na taxa global de reação: convecção entre a superfície do catalisador e o fluido e difusão intraparticular de reagentes e produtos. O efeito da transferência de massa intraparticular é gerar um gradiente de concentração de reagentes e produtos dentro da partícula, reduzindo assim o valor da taxa de reação global. Todos estes efeitos de transporte interno se tornam menos importantes quando o tamanho da partícula de catalisador diminui, por este motivo os experimentos para determinação da taxa intrínseca de reação são realizados com o catalisador reduzido ao menor tamanho possível. A influência da convecção externa deve ser reduzida ao mínimo possível, a fim de que possa ser desprezada.

O presente trabalho propõe o estudo de difusão multicomponente junto com a reação de desidrogenação do n-dodecano sobre um catalisador industrial à base de platina suportada em alumina. O principal objetivo deste trabalho é apresentar uma metodologia para expressar quantitativamente a influência da difusão nos poros sobre a cinética da reação e modelar o fenômeno físico a partir de dados experimentais.

A reação estudada é de grande interesse, pois a desidrogenação catalítica de n-parafina com cadeia de 10 a 13 átomos de carbono faz parte da rota de produção de linear alquil-benzeno, principal participante da fórmula de detergentes biodegradáveis. A DETEN QUÍMICA S/A, situada no Complexo Petroquímico de Camaçari, é fabricante de linear alquil-benzeno e possui sua unidade industrial dividida em dois processos: conversão das n-parafinas para as n-olefinas correspondentes (catalisada por $Pt-Sn-In/Al_2O_3$) e alquilação do benzeno com n-olefinas em presença do catalisador ácido HF.

A cinética intrínseca para a reação estudada foi determinada num trabalho anterior [16]. Testes com diversos tamanhos de catalisador foram realizados. Estes evidenciaram uma forte influência do processo de difusão nos poros do catalisador (Fig. 0.1): para partículas inteiras de catalisador foi obtida uma conversão a olefinas de 6,4 %, enquanto que para o catalisador

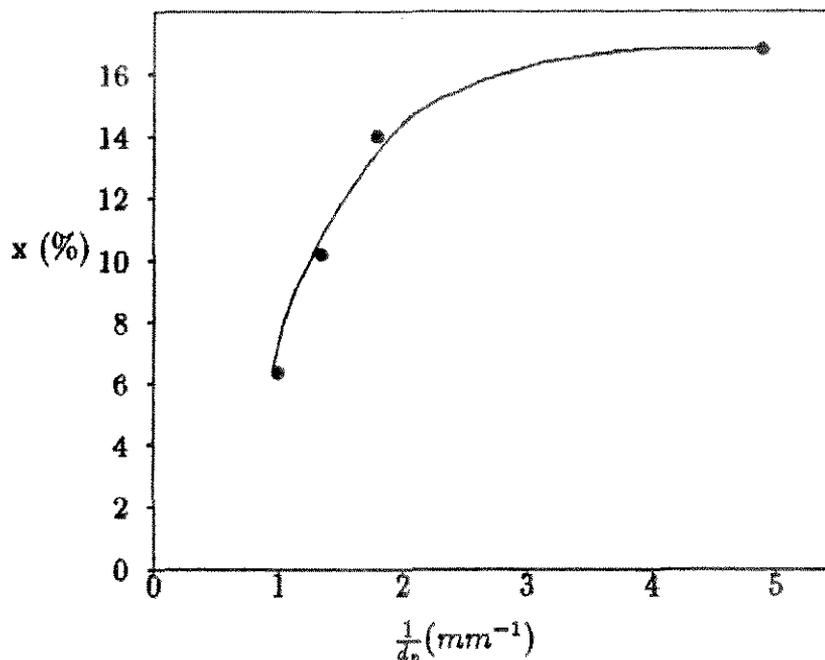


Figura 0.1: Gráfico de Conversão a Olefinas vs. Inverso do Diâmetro Médio das Partículas

com menor diâmetro foi obtida uma conversão de 16,4 %, nas mesmas condições de reação. Um modelo matemático para a cinética de reação intrínseca foi proposto através do ajuste de dados experimentais obtidos num reator tubular. O mecanismo em que se baseia a proposta é representado por três reações em série:



Processos envolvendo reações múltiplas, como a reação em questão, exigem informações detalhadas sobre os fenômenos que ocorrem nas partículas de catalisador, pois a conversão e seletividades da reação podem ser muito sensíveis à difusão intraparticular.

Utilizando-se a equação da taxa de reação intrínseca obtida anteriormente, foi formulado um modelo matemático de reação e difusão multicomponente aplicado ao caso em questão. Equações diferenciais para o balanço de massa dentro da partícula esférica de catalisador e para os fluxos molares (considerando um processo de difusão estacionária, isotérmica e isobárica) são resolvidas para a obtenção do perfil de concentração dos componentes ao longo do raio da partícula esférica de catalisador. O fator de efetividade, η , para a reação de consumo do reagente i é obtido a partir da definição abaixo:

$$\eta = \frac{\int_{V_p} (-R_i) dV}{(-R_{i,s}) V_p} \quad (0.1)$$

onde V_p é o volume da partícula, $(-R_i)$ é a taxa de consumo do reagente i , $(-R_{i,s})$ é a taxa de consumo do reagente i para as condições na superfície da partícula.

A coleta dos dados experimentais (composição e temperatura na superfície da partícula) deve ser realizada num reator sem gradientes externos. O reator tubular, usado para a obtenção de dados de cinética intrínseca, não é adequado para este trabalho porque a conversão varia ao longo do mesmo, acumulando assim erros no valor de conversão no efluente. No presente trabalho foi usado um reator de reciclo interno (do tipo de cesta rotatória). O sistema reacional, livre de gradiente externo de concentração e temperatura, permite supor que as condições na superfície do catalisador são as mesmas da saída do reator.

No desenvolvimento do modelo matemático para difusão multicomponente com múltiplas reações será determinado o valor do fator de correção, γ , o qual considera a tortuosidade e a variação de área de seção transversal dos poros, além da porosidade da partícula. A partir do valor de γ adequado ao sistema, são comparados valores experimentais de fluxo molar com aqueles calculados através do modelo matemático. A partir desta comparação são analisadas a validade do modelo matemático e da expressão para a taxa intrínseca de reação.

CAPÍTULO 1

REVISÃO DA LITERATURA

1.1 INTRODUÇÃO

Na catálise heterogênea, devido à presença da fase sólida e fluída, deve-se incluir os efeitos de transporte na taxa global de reação. Para converter reagentes a produtos, há uma sequência de passos, envolvendo os processos de transferência de massa e energia :

1. Transporte de reagentes da fase fluída para a superfície externa da partícula sólida de catalisador.
2. Difusão intraparticular dos reagentes dentro das partículas porosas do catalisador.
3. Adsorção dos reagentes nos sítios catalíticos no interior da partícula.
4. Reação química de reagentes adsorvidos para produtos adsorvidos.
5. Dessorção de produtos.
6. Difusão dos produtos desde o interior do poro até a superfície externa da partícula.
7. Transporte dos produtos da interface sólido-fluído para o seio do fluido.

Para um estudo completo de uma reação catalítica heterogênea torna-se necessário verificar a influência de cada passo ou conjunto destes na velocidade global de reação. Os passos 3 a 5 representam a cinética intrínseca de reação, os passos 2 e 6 representam o processo de difusão intraparticular de reagentes e produtos, enquanto os passos 1 e 7 envolvem o processo de convecção da superfície do catalisador para o fluido.

Nos estudos de cinética intrínseca é geralmente proposto um mecanismo de reação na superfície catalítica, envolvendo etapas de adsorção e dessorção dos componentes. É assumido que um dos passos de 3 a 5 controla a velocidade da reação, e então é desenvolvida uma equação da taxa com parâmetros cinéticos dependentes da temperatura. Os valores numéricos das constantes são então determinados a partir do ajuste da equação proposta, utilizando-se dados experimentais livres de efeitos de transporte.

O efeito da transferência de massa intraparticular, representada pelos passos 2 e 6, é gerar um gradiente de concentração de reagentes e produtos dentro da partícula, reduzindo assim a

taxa de reação global. Todos estes efeitos de transporte interno se tornam menos importantes quando o tamanho da partícula de catalisador diminui, por este motivo os experimentos para determinação da taxa intrínseca de reação são realizados com o catalisador reduzido ao menor tamanho possível. Para prever taxas de difusão em material poroso é necessário levar em conta algumas considerações:

- O arranjo tortuoso, interconectado e aleatório do meio poroso torna desconhecido o comprimento do caminho de difusão.
- A difusão do gás no meio poroso pode ocorrer com moléculas do fluido chocando-se uma com as outras (Difusão molecular) e/ou com as paredes dos poros (Difusão Knudsen).

A taxa de reação e seletividade de um sistema de reações catalíticas heterogêneas podem ser significativamente influenciadas pelo transporte de massa na partícula porosa de catalisador. Estudos de difusão intraparticular com reação são largamente analisados em livros sobre cinética química [33] [23], porém são considerados somente sistemas simples com uma única reação ocorrendo no interior da partícula. Diversos modelos são usados para a predição e a correlação de transporte de massa em sólidos porosos, devendo-se escolher o mais adequado para o sistema a ser estudado. Não é encontrada na literatura nenhuma aplicação destes modelos a catalisadores de platina suportados por alumina, nem em reações complexas de desidrogenação de n-parafinas.

Uma parte essencial para a modelagem de efeitos de transporte de massa interno é o conhecimento prévio de valores dos parâmetros cinéticos e de transporte, os quais aparecem respectivamente nas equações de balanço de massa e nas expressões para os fluxos molares. Parâmetros cinéticos são determinados através de estudos cinéticos experimentais sob condições tais que efeitos de transferência de massa e calor sejam desprezíveis. Parâmetros de transporte intraparticular podem ser obtidos a partir de experimentos realizados sob condições de reação química na presença exclusiva de efeitos difusivos internos. Uma posterior otimização destes parâmetros permite então obter um ajuste dos resultados experimentais. A escolha de um reator catalítico de laboratório adequado para tal estudo é portanto fundamental.

1.2 MODELAGEM DA DIFUSÃO MULTICOMPONENTE INTRAPARTICULAR NA PRESENÇA DE REAÇÕES QUÍMICAS

Para difusão multicomponente de misturas gasosas a baixas e moderadas pressões, com pressão e temperatura constantes, pode-se usar a descrição geral da teoria do "dusty gas" de Mason et al. [26] para a difusão em poros. Esta teoria utiliza os resultados da cinética

dos gases e pode ser claramente visualizada :

$$\text{fluxo} = \left[\begin{array}{c} \text{fluxo devido} \\ \text{a difusão} \\ \text{gasosa} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{fluxo devido} \\ \text{ao escoamento} \\ \text{viscoso} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{fluxo devido} \\ \text{a difusão} \\ \text{superficial} \end{array} \right] + \left[\begin{array}{c} \text{fluxo causado} \\ \text{por outros} \\ \text{potenciais} \end{array} \right]$$

$$N_j = N_j^D + N_j^v + N_j^S \dots \quad (1.1)$$

O fluxo difusivo pode ser determinado pela expressão modificada de Stefan-Maxwell, estendida a uma mistura de n_c componentes, para pressão e temperatura constantes, levando em conta a difusão molecular e a difusão Knudsen :

$$-c\nabla y_i = \frac{N_i^D}{D_{i,ef}^K} + \sum_{j=1}^{n_c} \frac{y_j N_i^D - y_i N_j^D}{D_{ij,ef}^m} \quad \text{para } i = 1, \dots, n_c, \quad (1.2)$$

onde $D_{ij,ef}^m$ é o coeficiente de difusão binária efetiva e $D_{i,ef}^K$ é o coeficiente de difusão Knudsen efetivo. O fluxo de escoamento viscoso devido a um gradiente de pressão é obtido da equação:

$$N_i^v = -y_i \left(\frac{B_0 P_i}{R_g T \mu} \right) \nabla P_i \quad (1.3)$$

onde B_0 é a constante de Darcy, uma função da geometria do meio poroso, que é igual a $\bar{r}^2/8$ para poros em forma de cilindro longo de raio \bar{r} e μ é a viscosidade do gás. A difusão superficial, geralmente desprezada pela maioria dos pesquisadores em seus estudos, é a difusão de espécies moleculares adsorvidas sobre a superfície da partícula de catalisador. Por ser pouco conhecida, esta não será objeto de estudo deste trabalho. Uma revisão dos principais mecanismos de transporte intraparticular (difusão molecular, difusão Knudsen e difusão superficial), contendo uma discussão do grau de ocorrência de cada um destes em macroporos ou microporos de catalisador, foi recentemente publicada [21].

1.2.1 Efeito do gradiente de concentração

Em 1974, utilizando a formulação (1.1), Feng, Kostrov e Stewart [10] testaram experimentalmente, em uma célula de difusão, alguns modelos propostos para o cálculo de N_i^D com a hipótese de que $N_i^v \simeq N_i^S \simeq 0$. O modelo que melhor descreveu os dados experimentais foi aquele com parâmetros ajustáveis w_1 , w_2 , \bar{r}_1 e \bar{r}_2 que leva em consideração a presença de dois tamanhos de poros, porém resultados satisfatórios foram produzidos com um único tamanho de poros:

$$N_i^D = -w_1 [\mathcal{F}(\bar{r}_1)]^{-1} \frac{dc_i}{dz} \quad (1.4)$$

com

$$\mathcal{F}(\bar{r}_1) = -y_i / D_{ij}^m \quad \text{se } i \neq j \quad (1.5)$$

e

$$\mathcal{F}(\bar{r}_1) = \frac{1}{\mathcal{D}_i^K(\bar{r}_1)} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{n_c} \left(\frac{y_k}{\mathcal{D}_{ik}^m} \right) \quad \text{se } i = j \quad (1.6)$$

Os autores observaram que com a adição do termo de difusão superficial os desvios entre valores calculados e experimentais de difusividade diminuíram.

Um dos modelos testados por Feng, Kostrov e Stewart usa o método de Wilke para o cálculo da difusividade:

$$N_i = w_1 \left(\frac{1}{\mathcal{D}_i^K(\bar{r}_1)} - \frac{1}{1 - y_i} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{n_c} \frac{y_k}{\mathcal{D}_{ik}^m} \right)^{-1} \frac{dc_i}{dz} \quad (1.7)$$

Esta forma apresentou o pior ajuste dos dados experimentais entre os modelos comparados. Apesar disto, em 1989, Elnashaie [9] mostrou que a equação simplificada de Wilke sem o termo de difusão Knudsen produz resultados finais satisfatórios na modelagem heterogênea de reatores industriais de amônia em comparação com o modelo rigoroso de Stefan-Maxwell, o qual exige um algoritmo de solução mais complexo. Os cálculos foram feitos para uma reação única reversível em sistemas multicomponentes, mas o autor comenta a possibilidade de usar estas equações mais simples para as reações reversíveis múltiplas para reforma de metano.

Schneider [31] aplicou a equação (1.2), de uma forma generalizada, à uma reação simples irreversível obtendo a seguinte formulação para o fluxo molar

$$-\left(\frac{\bar{\epsilon}}{\tau}\right)c\left(\frac{dy_i}{dz}\right) = \begin{cases} N_1 a_i / \mathcal{D}_i & \text{para } i = 1, \dots, p \\ -N_1 / \mathcal{D}_i & \text{para } i = q, \dots, n_c \end{cases} \quad (1.8)$$

onde

$$\mathcal{D}_i = \frac{a_i}{a_i / \mathcal{D}_{ki}^m + \sum_{j=1}^p (a_j y_j - a_j y_i) / \mathcal{D}_{ij}^m + a_i \sum_{j=q}^{n_c} (y_j / \mathcal{D}_{ij}^m)} \quad \text{para } i = 1, \dots, p \quad (1.9)$$

$$\mathcal{D}_i = \frac{1}{y_i \sum_{j=1}^p (a_j / \mathcal{D}_{ij}^m)} \quad \text{para } i = q, \dots, n_c \quad (1.10)$$

p é o número de componentes que participam da reação e a_i é o coeficiente estequiométrico da espécie i e o componente chave da reação é indicado por 1. Estas expressões são resolvidas juntamente com o balanço de massa dentro da partícula:

$$D_{i,j,e,f}^m c \nabla^2 y_i = \begin{cases} R_1 (a_i / a_1) & \text{para } i = 1, \dots, p \\ R_1 & \text{para } i = q, \dots, n_c \end{cases} \quad (1.11)$$

com as seguintes condições de contorno

$$z = L \Rightarrow y_i = (y_i)_s \quad (1.12)$$

$$z = 0 \Rightarrow \frac{dy_i}{dz} = 0 \quad (1.13)$$

onde L é o raio da partícula esférica de catalisador. Com este modelo, foram testadas várias equações de taxa de reação com cinéticas do tipo Langmuir-Hinshelwood (mecanismos com um e dois sítios catalíticos) para reações superficiais com uma ou duas moléculas. Para as diversas expressões de taxa de reação foram analisados os efeitos da forma da equação cinética, da geometria da partícula, do gradiente de temperatura e dos parâmetros de adsorção das equações de Langmuir-Hinshelwood nos resultados de fatores de efetividade. Neste trabalho ainda comentou-se sobre problemas matemáticos freqüentemente encontrados na modelagem de difusão intraparticular multicomponente, como a instabilidade e a multiplicidade de soluções. Neste trabalho nada comentou-se sobre os efeitos dos parâmetros de transporte.

Schneider e Fott [13] mostraram que parâmetros de transporte avaliados de medições de permeabilidade e difusão sem reação caracterizam bem as propriedades de transferência de massa em um catalisador poroso comercial Co-Mo/Al₂O₃ e parecem mais adequados que os dados de difusividade efetiva comumente usados. As constantes de transporte usadas $r\psi$ e ψ foram definidos pelo modelo de transporte médio em poros (MTPM) e são independentes das condições experimentais (temperatura, pressão, natureza e composição do gás):

$$D_{i,ef}^k = r\psi D_i^{k*} = r\psi(2/3)v_i \quad (1.14)$$

$$D_{ij,ef}^m = \psi D_{ij}^m \quad (1.15)$$

onde v_i é a velocidade térmica média das moléculas. A independência destes parâmetros sobre as condições experimentais torna viável um projeto otimizado de estrutura da partícula de catalisador, do ponto de vista de conversão e seletividade. Os autores comentam que é possível modificar estes parâmetros da alumina, através das condições de preparação, mantendo a mesma área superficial do catalisador.

A reação utilizada para a modelagem foi a hidrodessulfurização do tiofeno descrita por duas reações estequiometricamente independentes:



A modelagem da taxa de reação e seletividade para partículas inteiras de catalisador foi realizada com a suposição de partícula isotérmica e isobárica. As diferenças entre os valores de fatores de efetividade e os calculados mostram que o modelo proposto é aparentemente aceitável.

Para uma descrição mais precisa da cinética de uma partícula de catalisador, os autores ajustaram as constantes da taxa de hidrodessulfurização e hidrogenação com um fator único.

Este ajuste foi realizado através de otimização, utilizando como função objetiva a soma dos quadrados dos desvios entre os fatores de efetividade e as seletividades à produção de butano experimentais e calculados. Foi verificado também que a mudança do valor dos parâmetros de transporte obtidos experimentalmente produziam piores resultados. A correção com um fator igual a 1,4 representa um aumento de 40 % na atividade catalítica. Com a correção, o fator de efetividade e a seletividade calculados são bem próximos aos valores experimentais (desvio médio de 8 %).

1.2.2 Efeito do gradiente de pressão

Um modelo, descrito apenas pelos efeitos de difusão molecular e Knudsen, foi aplicado à reação simples de hidrogenação de ciclopropano para a produção de propano sobre um catalisador de Pd/Al₂O₃ em temperatura ambiente[31]. O autor usou uma aproximação matemática para a equação (1.8) aplicada para uma dimensão, reduzindo para $(n_c - 1)$ equações diferenciais através de relações entre as frações molares :

$$\frac{dy_i}{dy_1} = \frac{a_i(D_{i,ef}^K)^{-1} + \sum_{j=1}^p (y_j a_i - y_i a_j)(D_{ij,ef}^m)^{-1} + a_i \sum_{j=q}^{n_c} y_j (D_{ij,ef}^m)^{-1}}{(D_{i,ef}^K)^{-1} + \sum_{j=1}^p (y_j - y_1 a_j)(D_{ij}^m)^{-1} + \sum_{j=q}^{n_c} y_j (D_{ij}^m)^{-1}} \quad (1.16)$$

onde i varia de 2 a n_c , 1 indica o componente chave e p é o número de componentes participantes da reação. Através de cálculos com vários valores de raio médio dos poros, pode-se observar a variação da soma de frações molares no centro da partícula de catalisador, indicando assim uma alteração na pressão total, como pode ser visto na Figura 1.1.

A adição do termo relativo ao escoamento viscoso, N_i^v , em sistemas multicomponentes, na presença de múltiplas reações, torna bem complexo a resolução matemática das equações diferenciais. Āerná, Zahradník e Schneider [17] analisaram o efeito do escoamento forçado e estabeleceram algumas condições sob as quais esta contribuição pode ser desprezada. Foi mostrada matematicamente que esta contribuição não pode ser desprezada de uma forma geral, pois nem sempre é satisfeita a implicação matemática:

$$\sum_{i=1}^n y_i = 1 \implies \frac{1}{D_i^K} = 0, \quad (1.17)$$

mesmo na região de predominância de difusão molecular onde $1/D_i^K \ll D_{ij}^m$. Os autores comentam, porém, que tais condições existem quando a contribuição do escoamento forçado ao fluxo líquido da mistura reacional é desprezível do ponto de vista prático. Para uma dada reação catalítica, o valor de $(1 - \sum y_i)$ no centro da partícula fornece uma medida do efeito da contribuição e também um critério para as condições sob as quais o efeito do escoamento forçado pode ser desprezado com segurança.

Na mesma publicação, os autores mostram o efeito da contribuição do escoamento viscoso sobre reações catalíticas heterogêneas consecutivas. Foi mostrado que o erro cometido por

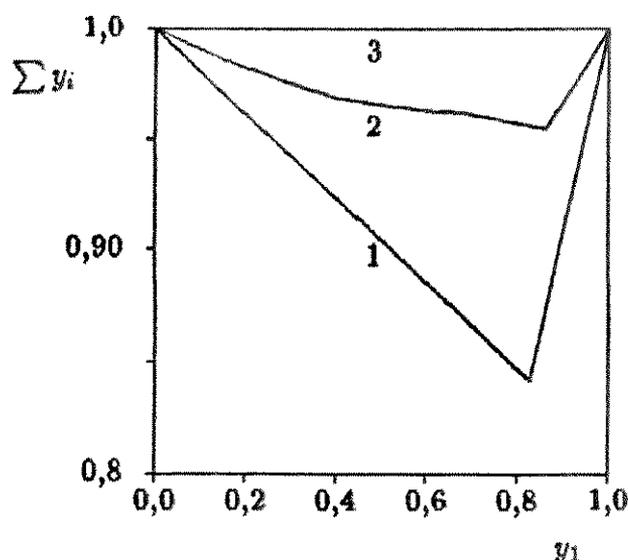


Figura 1.1: Soma de frações molares para hidrogenação de ciclopropano na condição de conversão total de ciclopropano
Raio Médio do Poro: (1)0,836 nm, (2)83,6 nm, (3)8360 nm.

desprezar o gradiente de pressão na partícula porosa depende primeiramente do diâmetro médio dos poros. Em poros estreitos, os desvios de $\sum y_i$ da unidade são maiores, porém foi verificado que somente em poros extremamente largos (500 nm) exibem desvios desprezíveis. Os erros no fator de efetividade, cometidos por omissão da expressão ($\sum y_i = 1$), torna-se mais evidente em poros largos. Para o mesmo diâmetro médio dos poros, o erro cometido por desprezar o efeito da viscosidade também pode ser influenciado pela seletividade. Os autores concluem que não é possível assegurar se o escoamento forçado desprezado deve causar erros consideráveis nos balanços.

Por outro lado Haynes Jr. [18] conclue que é possível desprezar as contribuições do escoamento viscoso resultante, com pouca perda de acurácia no resultado final. O autor afirma que, para valores reais dos parâmetros, o escoamento viscoso não contribue apreciavelmente para a variação de pressão ou cálculos de fator de efetividade em partículas porosas de catalisador. As equações simplificadas eliminam um parâmetro experimental e são algebricamente menos complexas que as equações rigorosas, as quais incluem termos de viscosidade dependente da concentração.

Em 1984, Scneider [14] usou um modelo com a adição da contribuição do escoamento viscoso sob forma matricial desenvolvida para partículas esféricas:

$$-c\left(\frac{dy}{dz}\right) = FN + FBY\left(\frac{dc}{dx}\right) \quad (1.18)$$

onde

$$B_i = \frac{\bar{r}\psi D_i^{k*}(\omega\gamma_i + Kn_i)}{(1 + Kn_i)} + \frac{\bar{r}^2\psi P_i}{8\mu}, \quad (1.19)$$

Kn_i representa o número de Knudsen do componente i na mistura (razão entre o caminho livre médio e o diâmetro capilar), ω é a constante de deslizamento ($\omega = 3\pi/16$ ou $\omega = \pi/4$ é geralmente aceito para capilares), μ é a viscosidade do gás e $(\bar{r}^2\mu)/(\bar{r}\mu) \neq (\bar{r}\mu)/\mu$. As reações estudadas são as mesmas mostradas na página 8. Foram realizadas comparações com o modelo matricial formado pela expressão (1.18), com e sem o termo referente ao escoamento viscoso. Os resultados mostraram que os fatores de efetividade e seletividade obtidos pela simplificação foram quase os mesmos que para um caso não isobárico – as diferenças foram em todos os casos menores que 0,5%. Foi observado que os erros em seletividade causados pela simplificação inapropriada foram maiores com diferenças de até 7% em relação aos cálculos não simplificados. Schneider conclue que seja razoável esperar que esta simplificação seja aplicável a vários outros sistemas.

Schnitzlein e Hofmann [32] apresentaram expressões de modelo de partícula formuladas em termos das condições do fluido em volta da partícula. Devido a consideração explícita das condições de contorno na superfície da partícula, as equações do balanço de um reator de mistura heterogênea com uma parede fria pode ser facilmente incluída nas expressões da partícula sem qualquer modificação ao método proposto. Os autores calcularam a dependência do coeficiente de difusão binária efetivo de H_2 sobre a posição espacial dentro da partícula. Para a hidrodessulfurização do tiofeno, eles confirmaram a conclusão de Schneider [17] de que o modelo "dust-gas" produz um perfil idêntico de difusividade para os dois casos (com ou sem escoamento viscoso).

1.2.3 Resolução Matemática

A resolução das equações diferenciais que descrevem os fenômenos de difusão e reação, para sistemas com múltiplas reações dentro de partículas de catalisador, sempre representaram um problema matemático complexo. Vários métodos foram propostos para a convergência a resultados finais. O objetivo da modelagem é determinar um valor de fator de efetividade próximo aos obtidos experimentalmente, assim como descrever um perfil coerente de concentração dentro da partícula.

Para a resolução matemática das equações diferenciais que descrevem o fenômeno em estudo, pode-se usar o método de integração tradicionalmente conhecido por Runge-Kutta. Um dos problemas encontrados no processo da integração é a estimativa dos valores de concentração dos componentes no centro da partícula ($Z = 0$, onde Z é a posição adimensional de raio da partícula). Técnicas diferentes para a estimativa dos valores iniciais para integração foram utilizadas por dois grupos de pesquisadores: Fott e Schneider [14] utilizaram o método iterativo conhecido como "shooting", no qual uma nova integração é necessária para

o cálculo de uma estimativa para as concentrações no centro da partícula; Kaza, Villadsen e Jackson [20] recorreram ao método de Newton-Raphson usando uma função sensibilidade para os resultados na superfície da partícula ($Z = 1$) em relação aos valores estimados de concentração no centro.

Fott e Schneider resolveram o modelo com a contribuição de escoamento viscoso, utilizando-se do deslocamento consecutivo do limite inferior de integração em Z (por exemplo 0,7, 0,5, 0,3, 0,15 e 0). Kazza et alli. integraram a equação diferencial do centro da partícula para a superfície, enquanto que Schneider e Fott utilizaram a integração na ordem inversa, diminuindo assim o número de condições iniciais desconhecidas que passa a ser igual ao número de reações. A integração em ordem inversa aumenta a complicação do processo iterativo com o aparecimento de valores negativos de concentrações durante o processo. Em geral, estes métodos de estimativas de valores iniciais para concentrações ou fluxos molares favorecem o aparecimento de valores negativos de concentração nas iterações, o que dificulta o processo de convergência aos resultados.

Em 1980, foi publicada pela primeira vez uma aplicação do método de colocação ortogonal ao problema de difusão multicomponente na presença de múltiplas reações [19]. Sørensen e Stewart [34] usaram o método de colocação ortogonal com as relações para os fluxos numericamente invertidas, obtendo expressões da forma:

$$N_i = \sum_{j=1}^{n_c} G_{ij} \nabla c_j \quad i=1, \dots, n_c \quad (1.20)$$

com c_j igual a concentração do componente j . As expressões acima foram então combinadas com a forma discretizada das equações de balanço de material para obter equações para as pressões parciais. Para modelos que usam as equações de Stefan-Maxwell, as quais são implícitas nos fluxos e nos gradientes de concentração, uma solução explícita da forma da expressão (1.20) é muito complexa para misturas com mais que duas substâncias.

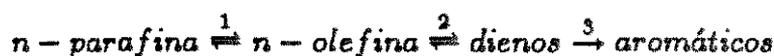
Ainda em 1980, Kaza e Jackson [19] aplicaram o método de colocação ortogonal global, resolvendo equações diferenciais explícitas nos gradientes de concentração com um deslocamento no eixo da coordenada de posição de raio adimensional ($u = 1 - Z$, onde Z é a coordenada adimensional) para as concentrações, cujos valores só são disponíveis para $Z = 1$. Este método foi testado para o modelo de "dust-gas". Os autores comentam que é preferível o uso do procedimento de integração acoplado com um processo iterativo para o cálculo das condições de contorno desconhecidas para casos em que a taxa de reação exhibe grandes variações sobre a faixa de integração, ou seja, para casos de baixo fator de efetividade.

1.3 CINÉTICA INTRÍNSECA

Dados sobre a cinética intrínseca e mecanismo de reações de desidrogenação de n-parafinas com alto número de átomos de carbono sobre catalisador de platina em alumina foram apresentados a partir da década de 70. A cinética destas reações são severamente complicadas pela ocorrência simultânea de reações de ciclização, aromatização e isomerização, por isso não tinham sido examinado experimentalmente antes. O estudo desta foi impulsionado pelo rápido desenvolvimento da produção de surfactantes, pois as olefinas lineares com 10 a 14 átomos de carbono são matérias primas para a fabricação de detergentes biodegradáveis. Em recente trabalho, Gangemi[16] revisou os principais trabalhos publicados sobre reações de desidrogenação, com ênfase para a de n-parafinas maiores.

Análises referentes à cinética de desidrogenação de n-decano sobre catalisadores com 0,25 % de platina em γ - alumina (mais promotores como tungstênio e lítio e com raio de partícula na faixa 0,5-1,0 mm e densidade bulk de 0,55 g/cm³), foram de extrema importância para o desenvolvimento de equações cinéticas para a formação de olefinas, diolefinas e aromáticos. Exame dos dados experimentais confirmaram diversas hipóteses:

- A desidrogenação ocorre por meio de reações em série com a formação de aromáticos não inibindo a reação :



- A reação ocorre via estágios lentos de dessorção dos intermediários (olefinas e dienos).
- Pelo menos um dos produtos (olefinas ou dienos) inibem as reações de formação de olefinas, dienos e aromáticos.
- As reações de craqueamento e isomerização não ocorreram de forma significativa nas condições experimentais usadas.
- Com a diminuição da concentração de hidrogênio na mistura de reação, a taxa de formação de hidrocarbonetos aromáticos aumenta em um grau alto e a taxa de formação de olefinas cresce em um grau menor.

Em 1984, os resultados cinéticos obtidos com n-decano foram estendidos à desidrogenação de n-undecano e n-dodecano [30], mostrando a validade dos mecanismos desenvolvidos. As observações listadas acima foram úteis para a formulação das equações cinéticas para a reação com n-dodecano :

$$r_1 = \frac{\kappa_1 P_{C_{12}H_{26}} - \kappa_{-1} P_{C_{12}H_{24}} P_{H_2}}{Q} \quad (1.21)$$

$$r_2 = \frac{\kappa_2 P_{C_{12}H_{24}} - \kappa_{-2} P_{C_{12}H_{22}} P_{H_2}}{Q} \quad (1.22)$$

$$r_3 = \frac{\kappa_3 P_{C_{12}H_{22}}}{Q} \quad (1.23)$$

onde

$$Q = P_{H_2}^{3/2} + m_1 P_{C_{12}H_{24}} + m_2 P_{C_{12}H_{22}} \quad (1.24)$$

Os parâmetros cinéticos dependentes de temperatura κ_1 , κ_{-1} , κ_2 , κ_{-2} , κ_3 , m_1 e m_2 foram ajustados à equação de Arrhenius. Os experimentos para obtenção de dados de taxa de reação, usados para a obtenção dos parâmetros, foram executados em um reator de fluxo circulante em pressão atmosférica na faixa de temperatura 450-470 °C e com o mesmo catalisador usado para a reação com n-decano. A conversão total do n-dodecano variou de 6 a 26%.

Gangemi[16] propôs um mecanismo em que a desidrogenação do n-dodecano, do 1-dodeceno e do 1,3-dodecadieno ocorre através de uma adsorção dissociativa dos componentes. Além disso, foi assumido que o hidrogênio é adsorvido dissociativamente e que os dienos e trienos adsorvidos estão presentes na superfície e a concentração dos outros compostos nesta é muito pequena. A partir deste mecanismo, juntamente com as hipóteses de Sobykhova et ali [30] listadas acima, foram desenvolvidas matematicamente as equações de taxa de reação r_1 , r_2 e r_3 . Obtiveram-se expressões iguais as (1.21), (1.22), (1.23) e (1.24), porém explícitas nas constantes de equilíbrio :

$$K_i = \frac{\kappa_i}{\kappa_{-i}} \quad (1.25)$$

Os dados experimentais usados para o ajuste das equações de taxa de formação foram obtidos em um reator tubular isotérmico, operando de forma integral, no intervalo de temperatura de 430-460 °C sobre a pressão de 2,4 atm e razão molar de alimentação de $H_2/C_{12}H_{24}$ igual a 10 e 15, com um catalisador comercial Pt-Sn-In/ Al_2O_3 .

1.4 REATORES CATALÍTICOS DE LABORATÓRIO

Para a coleta de dados experimentais de conversão adequados ao estudo determinado de cinética de reação, é necessário um critério rigoroso na escolha do reator. Cada estudo de cinética possui hipóteses pré-estabelecidas, as quais devem ser obedecidas o mais próximo da realidade pelas condições do reator. Há vários estudos publicados sobre os diversos tipos de reatores catalíticos de laboratório usados, na obtenção de dados experimentais[8][7][27]

Os reatores de laboratório mais usados são basicamente de dois tipos : reatores de leito fixo e de reciclo. Estes podem ser classificados sob diferentes aspectos : em batelada ou com escoamento, com ou sem troca de energia do sistema reacional com o ambiente, diferentes modo de distribuição de tempo de residência do fluido, operação estacionária ou transiente. Outros tipos de reatores catalíticos de laboratório são usados em estudos específicos, como os reatores cromatográficos e os reatores de difusão de uma única partícula de catalisador.

1.4.1 Reatores de Leito Fixo

Os reatores de leito fixo são os mais usados para testar catalisador comercial. Há essencialmente dois modos de operar um reator deste tipo: integral e diferencial. No método integral é considerado que a taxa de reação varia ao longo do reator, enquanto que no método diferencial a taxa de reação é medida diretamente, porém em baixa conversão (abaixo de 5 %).

No modo integral a taxa de reação é obtida pela diferenciação gráfica ou analítica de dados de conversão por dados de razão de massa de catalisador por vazão de reagente na alimentação do reator:

$$(-R_A) = \frac{dx_A}{d(W/F)} \quad (1.26)$$

onde $(-R_A)$ é a taxa de consumo do reagente em moles convertidos por massa de catalisador e por tempo, x_A é a conversão de reagente, W é a massa do catalisador e F é a vazão de reagente em moles por unidade de tempo. Uma das principais vantagens deste modo de operação é a possibilidade de usar métodos analíticos de rotina para obtenção de dados de conversão, os quais possuem valores altos, além do baixo custo e da construção simples dos reatores destinados a operar desta maneira. A suposição de comportamento "plug-flow" pode ser considerada inadequada, pois na prática pode ocorrer gradientes radiais no tubo e efeitos de mistura longitudinal ao longo do comprimento do reator. Estes efeitos podem ser reduzidos a níveis aceitáveis com o uso de tubos com uma alta razão de comprimento por diâmetro e a diluição do catalisador com partículas inertes.

No modo diferencial a taxa de consumo do reagente A é obtida de

$$(-R_A) = \frac{y_{A,0} - y_{A,f}}{W/F} \quad (1.27)$$

onde $y_{A,0}$ é a fração molar do reagente na alimentação do reator e $y_{A,f}$ é a fração molar do reagente na saída do reator. Para medir a taxa de reação em diferentes composições é necessário preparar diversas alimentações sintéticas, o que pode ser feito antes em um reator integral. Devido a baixas conversões, este método necessita de um alto grau de sensibilidade analítica obtido através do uso de detectores especiais.

Um dos principais fatores a ser considerado num reator de leito fixo é o seu tamanho, o que deve guiar a escolha do tratamento matemático e das suposições feitas. Por exemplo, a

isotermicidade, uma característica importante na obtenção de dados cinéticos, é garantido somente com dimensões do leito catalítico bem reduzidas (comprimento menor que 20 cm e diâmetro menor que 2 cm). Em reatores onde a isotermicidade é difícil de ser alcançada, no caso de reações fortemente exotérmicas, o catalisador deve ser diluído com um material inerte. No caso de testes com partículas inteiras de catalisador, é necessário um diâmetro maior que 5 cm para o tubo do reator, a fim de assegurar uma boa distribuição do gás. considerando-se somente os efeitos de difusão intrapartícula, é necessário a escolha de um reator no qual os efeitos de transferência externa de massa e calor (convecção da superfície da partícula até o fluido) sejam considerados desprezíveis.

1.4.2 Reatores de Reciclo Interno

Reatores de reciclo interno, "sem gradientes", são encontrados principalmente em duas formas: com uma cesta rotatória com catalisador (reator do tipo Carberry) ou com a fase gasosa sendo recirculada através da cesta de catalisador estacionária por meio de hélices incorporadas ao reator (reator do tipo Berty). Modificações destes tipos de reatores são freqüentemente encontradas para aplicações específicas como, por exemplo, Mahoney [25] fez para o estudo da reforma catalítica do n-heptano e Schmitz e Manor [5] desenvolveram um reator "sem gradientes" para reações gás-líquido-sólido. Reatores de reciclo interno com as características acima são usados desde quatro décadas atrás para avaliação de catalisadores [4].

Em 1974, Berty [2] apresenta o primeiro reator de reciclo interno comercial fabricado pela Autoclave Engineers Inc. com alguns melhoramentos. A primeira modificação foi a colocação de um novo acionador de rotação que pode ser dinamicamente balanceado e conseqüentemente usado em altos valores de RPM, com a necessidade de menos manutenção e menos trocas dos mancais de deslizamentos. Um outro melhoramento foi o aumento da razão entre o espaço preenchido com o catalisador e o espaço vazio. Estes reatores são projetados para pressão e temperatura na faixa de 300 °C. Berty não recomenda o uso destes reatores em pressão inferior a 45 psi, pois nesta faixa, correspondente a baixas densidades de gás, é difícil manter altas velocidades de transferência de massa. Estes reatores comerciais podem ter seus internos modificados, transformando-os em reatores do tipo Carberry ou do tipo Mahoney.

Na análise de reatores "sem gradientes", Bennett et alii. [1] comentam que, no uso de alta conversão com uma malha de reações, a composição no reator de reciclo é diferente daquela que seria obtida num reator plug-flow na mesma condição. A presença de produtos de reação pode ser controlada através de uma monitoração da conversão e da alimentação do gás parcialmente convertido ao reator. Eles comentam ainda que a fase gasosa é certamente bem misturada, mas existem dúvidas da velocidade real do gás que passa pelo catalisador. O uso de partículas relativamente pequenas é mostrado ser impróprio para este tipo de reator.

Em trabalhos executados em reatores de reciclo interno, Bennett et alli. verificaram que uma velocidade de rotação mais alta é necessária para misturar vazões de alimentação mais altas. Eles obtiveram um gás bem misturado, mesmo sem a presença de agitação. Este resultado inesperado foi atribuído ao processo de convecção natural. O fato de que o gás é bem misturado mesmo em temperatura ambiente e 0 RPM indicam que a configuração do reator pode ser a responsável por essa mistura.

Com a velocidade de rotação da cesta constante, a velocidade de transferência de massa do fluido permanece inalterada, mesmo que a vazão de alimentação seja trocada. Com base nesta teoria, Carberry [4] recomenda aumentar o número de RPM da cesta até que não se observe alteração significativa na conversão, para os mesmos valores de vazões e temperatura.

Uma das principais vantagens do reator de reciclo interno é a possibilidade de medir diretamente a taxa de reação, em conversões altas. O cálculo da taxa de consumo do reagente é calculado como mostrado abaixo :

$$(-R_i) = \frac{y_{i,0} - y_{i,f}}{W/F} \quad (1.28)$$

onde $y_{i,0}$ é a fração molar do reagente i na alimentação do reator, $y_{i,f}$ é a fração molar do reagente i na saída do reator, W é a massa do catalisador e F é a taxa de alimentação molar do reagente.

CAPÍTULO 2

MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1 CATALISADOR

As principais características do catalisador comercial, fabricado por UOP Inc., usado nos estudos de transferência intraparticular, são listadas abaixo:

- O catalisador é composto basicamente de platina e promotores suportados em γ - alumina, em forma de esferas de 1,5 mm de diâmetro médio, com uma composição aproximada fornecida pelo fabricante :
 - Pt - 0,4 % em peso
 - Sn - 0,3 % em peso
 - In - 0,5 % em peso
- A área específica do catalisador, determinada pelo método de B.E.T. através da adsorção e desorção de nitrogênio , é de 150 m²/g. A isoterma, que pode ser visto na Figura 2.1, é característica de estrutura com uma predominância de mesoporos com raios na faixa de 2 a 50 nm. A histerese apresentada neste processo de adsorção e desorção indica condensação capilar na estrutura porosa. O tipo de histerese obtido na isoterma leva-nos a associar a uma estrutura de catalisador formada de agregados de partículas não rígidos em forma de placa, originando poros em fenda entre placas paralelas.[11, p.97]
- A distribuição de tamanho do raio dos poros do catalisador, assim como o volume total destes, foram calculados a partir de dados de porosimetria de mercúrio e confirmados com os dados de adsorção e desorção de N₂. Uma distribuição de tamanho dos poros típica para este catalisador é mostrada na Figura 2.2. Pode-se concluir que se trata de uma distribuição praticamente unimodal, onde a maior parte dos poros possui raio entre 10 e 90 nm - mesoporos. Convém lembrar que a maior parte da superfície catalítica está contida nos poros menores, porém todos os poros podem contribuir para as resistências à difusão.
- O raio médio dos poros, a ser considerado nos cálculos do coeficiente de difusão Knudsen, foi inicialmente estimado a partir da consideração de que estes são cilíndricos

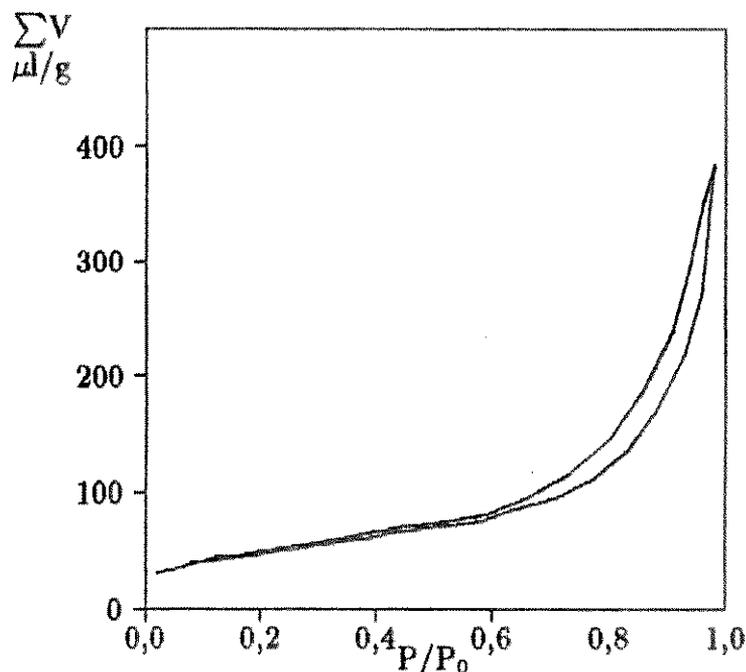


Figura 2.1: Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio

e iguais:

$$\bar{r} = \frac{2V_{poros}}{S} = \frac{2\bar{\epsilon}}{\rho S} \quad (2.1)$$

Com S igual a área específica do catalisador, V_{poros} igual ao volume de poros, $\bar{\epsilon}$ igual à porosidade do catalisador e ρ igual à massa específica aparente do catalisador, o raio médio dos poros calculado foi 13 nm. Alguns dados do catalisador são fornecidos pelo CEPED [6] : $\bar{\epsilon} = 0,55$ e $\rho = 0,575 \text{ g/cm}^3$. O valor do raio médio aproximado calculado pela expressão (2.1) não correspondia à distribuição mostrada na Figura 2.2. Para efeitos de cálculos consideraremos 20 nm como valor médio de raio dos poros.

- Alta dispersão da platina, medida pela adsorção e termodesorção de H_2 , é de 93 %. Esta alta dispersão também é confirmada por análise em Microscópio Eletrônico de Transmissão e Varredura.[16]

2.2 EQUIPAMENTO

O sistema usado para a obtenção dos dados experimentais é semelhante ao usado para o estudo de cinética intrínseca [16]. A Figura 2.3 mostra um fluxograma simplificado com a presença dos principais equipamentos. Este consiste basicamente da alimentação de dois gases (hidrogênio e nitrogênio), da alimentação do reagente líquido (n-dodecano a 99% de pureza) através de bomba, um reator do tipo de cesta rotatória, um condensador, um vaso

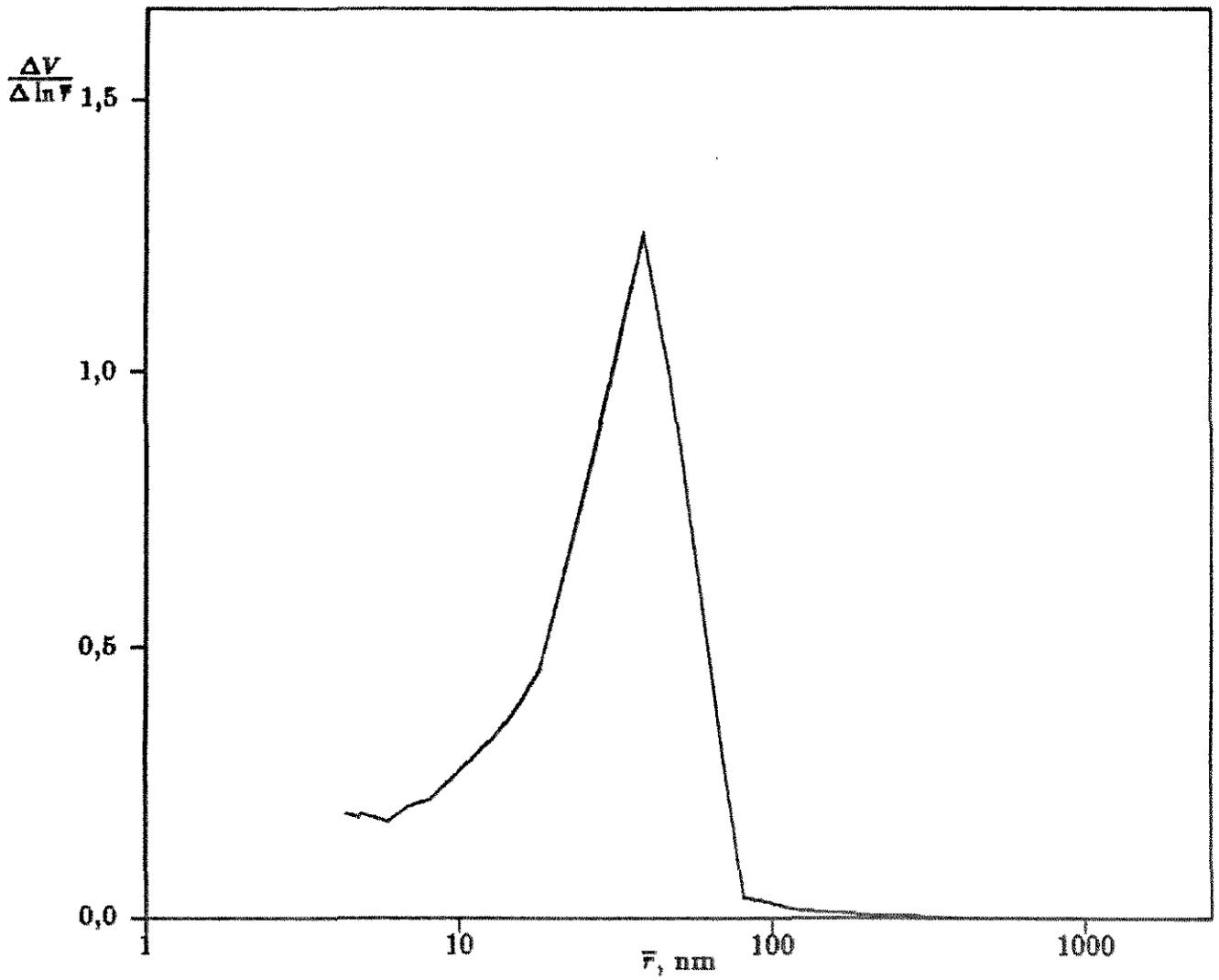


Figura 2.2: Distribuição de tamanho de poros em partículas de catalisador.
Dados fornecidos pelo CEPED [6]

para a separação dos gases e líquido e um sistema de amostragem do produto líquido e gasoso.

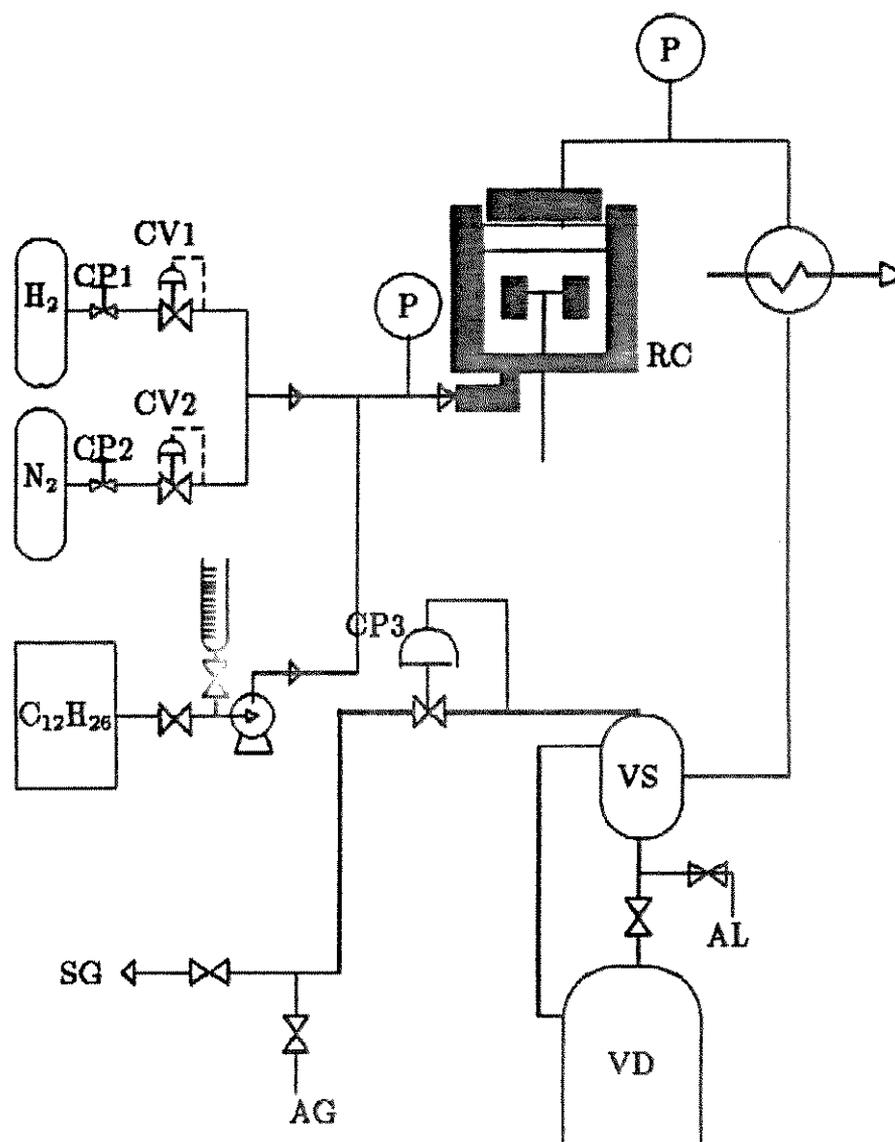


Figura 2.3: Fluxograma Simplificado do Sistema Usado

CP1 - Válvula controladora de pressão de entrada de H_2 , CP2 - Válvula controladora de pressão de entrada de N_2 , CP3 - Válvula reguladora da pressão do sistema reacional, CV1 - Válvula automática de controle de vazão de H_2 , CV2 - Válvula automática de controle de vazão de N_2 , P - Indicador de pressão, RC - Reator do tipo Carberry, VS - Vaso separador gás-líquido, VD - Vaso de descarte de produto líquido, AL - Ponto de coleta de líquido para análise, AG - Ponto de coleta de gás para análise, SG - Saída dos gases.

Os gases são recebidos de uma fonte de alta pressão, a qual é reduzida para um valor próximo da pressão de reação através de válvulas de controle manual. A vazão dos gases é controlada por válvulas automáticas eletrônicas do fabricante MATHESON, cuja faixa de operação para nitrogênio é de 0-5 NI/min e para o hidrogênio é de 0-10 NI/min. Os gases passam por filtros na tubulação e o hidrogênio passa também por um vaso secador contendo zeólitas. A vazão do n-dodecano em temperatura ambiente, na faixa de 1 a 3 ml/min, é ajustada e verificada manualmente na bomba, com a ajuda de uma bureta [16, p.37].

O produto de reação é resfriado em um trocador de calor — que consiste de uma serpentina imersa num banho de água — e coletado em um vaso separador de líquido-gás na pressão de reação. O escoamento de produtos não condensáveis é usado para controlar a pressão do sistema, através de um regulador. A pressão de reação é indicada por um manômetro comum antes do reator, um manômetro de alta resolução após o reator e um indicador digital após o vaso separador. Após a válvula de controle de pressão, os gases escoam por um ponto de amostragem, onde podem ser coletados para análise em cromatógrafo. Após o vaso separador, o líquido flui para um reservatório de descarte de produtos, passando por um ponto de amostragem para análise.

2.2.1 Reator

Para a coleta de dados experimentais, sem a presença de gradiente externo de concentração e temperatura, foi usado um reator do tipo de cesta rotatória, introduzido por J. Carberry em 1967[4], fabricado pela Autoclave Engineers Inc.. Este reator consiste de uma cesta em forma de cruz com catalisador, a qual gira juntamente com duas hélices em torno de um eixo acionado por um dispositivo magnético. Um esquema do reator e detalhes da cesta rotatória são mostrados nas figuras 2.4 e 2.5, respectivamente.

No reator usado, todas as partes em contato com os gases são de aço inoxidável do tipo 316 e a selagem entre a tampa e o corpo é feita por uma junta metálica. O volume livre do reator é de 295 cm³ e a cesta cruciforme tem capacidade para cerca de 41 cm³ de catalisador. A cesta possui as laterais em tela de arame de aço inoxidável e a extremidade, fundo e topo da cesta em metal. A cesta com catalisador se comporta como quatro reatores diferenciais passando através do fluido em altas velocidades. As hélices montadas acima e abaixo da cesta dirigem o sentido de escoamento do fluido para a zona reacional, produzindo assim um reciclo interno.

A mistura de reagentes e diluentes era pré-aquecida através da passagem pelo fundo quente do reator, passando por entre a cesta, a qual gira com uma velocidade entre 1000-2000 RPM e o produto de reação sai pelo topo do reator, com a mesma temperatura de reação. O reator era aquecido inicialmente por um forno com três zonas de aquecimento — o aquecimento no fundo do reator com potência de 800 Watts e outras duas seções de aquecimento com 1100 Watts respectivamente. Nas condições de reação a 450 °C era encontrado uma diferença de

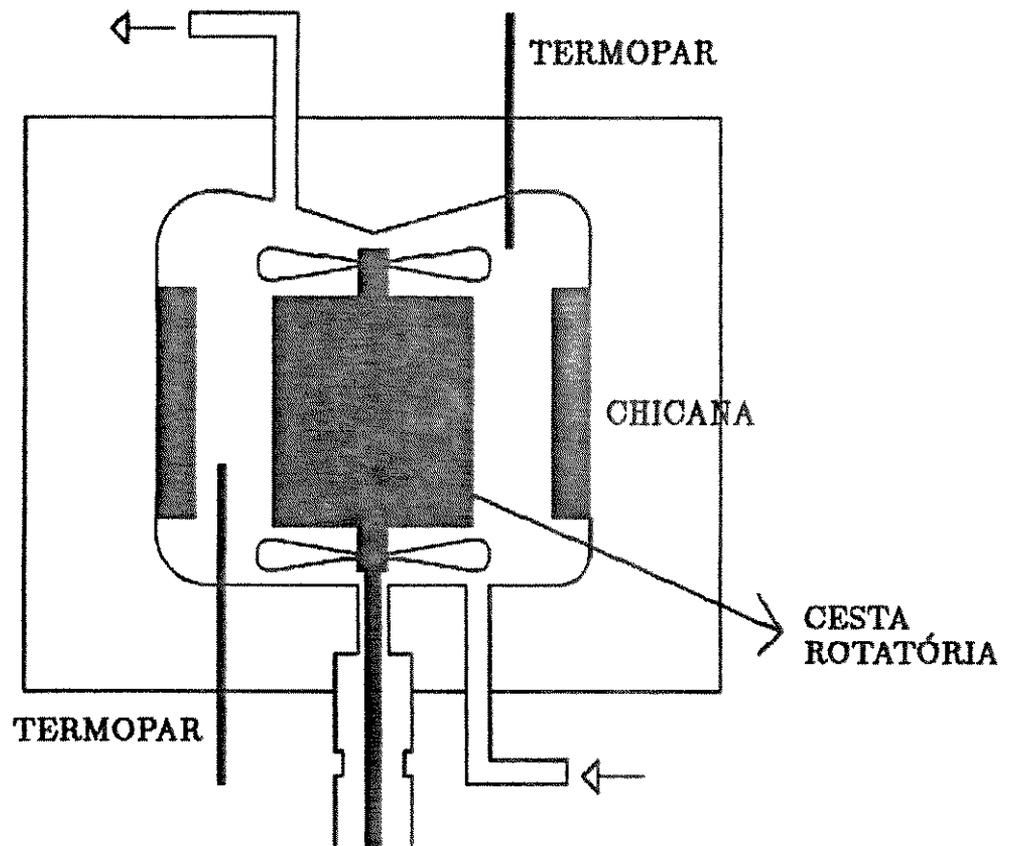


Figura 2.4: Reator de Cesta Rotatória

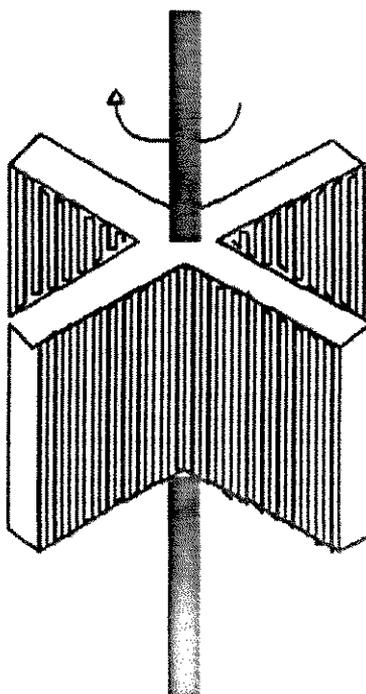


Figura 2.5: Cesta Rotatória com Catalisador

50 °C ao longo do reator com o fundo do reator sempre mais quente. Tentativas de isolar o topo do reator verificou uma diminuição da diferença de temperatura para cerca de 40 ° C e então resolveu-se colocar uma estrutura de cimento refratário com resistências em espiral sobre a tampa do reator com cerca de 960 Watts, o qual gerou o desaparecimento do alto gradiente de temperatura e garantiu assim uma mistura eficiente no reator e a coleta de dados isotérmicos.

A isotermicidade, uma característica importante deste tipo de reator, era monitorada por duas indicações de temperatura. Havia um termopar próximo à parte inferior da cesta com catalisador e outro acima da cesta, próximo ao orifício de saída dos produtos de reação. Uma desvantagem deste tipo de reator é que a temperatura real da superfície catalítica não pode ser medida diretamente. O termopar localizado no fundo do reator foi aproximado o máximo possível à cesta de catalisador, numa altura correspondente a cerca de 2/3 da altura do leito catalítico, de modo que não há aquecimento devido ao atrito com a cesta em rotação. O controle PID para a temperatura de reação tinha como variável medida a indicação do termopar do fundo do reator. A temperatura do topo do reator era ajustada manualmente, variando a potência do forno do topo, até que a temperatura fique próxima ao valor do fundo do reator.

A mistura dos reagentes é proporcionada por um acionador magnético com potência de 3/4 HP acoplado ao eixo onde está fixada a cesta com catalisador. Com este dispositivo, não

há problema de contaminação da parte interna do reator, pois o eixo é acionado magneticamente. A velocidade da cesta é indicada por um tacômetro e controlada no valor máximo de 2000 RPM. Para uma melhor eficiência da mistura dos reagentes e a diminuição do volume livre do reator foi usado uma estrutura fixada na parede do reator com diversas aletas.

2.3 ANÁLISE DE REAGENTES E PRODUTOS

Os reagentes usados para a reação especificada são o n-dodecano, o hidrogênio e o nitrogênio (inerte usado como diluente). Os produtos líquidos de interesse neste estudo de cinética são o dodeceno (olefina), o dodecadieno (diolefina) e os aromáticos. As análises executadas e os produtos de interesse são idênticos àqueles usados no estudo da cinética intrínseca [16, p.44], sendo usados os mesmos cromatógrafos.

2.3.1 Reagentes e produtos líquidos

O n-dodecano de alimentação se encontra na fase líquida e possui as características abaixo fornecidas pelo fabricante:

- Peso Molecular : 170,34
- Densidade : 0,749
- Viscosidade : 1,4220
- Pureza : > 99 %
- Ponto de ebulição : 215-217 °C

As análises de reagentes e produtos líquidos foram realizadas como no estudo da cinética intrínseca [16, p.44], utilizando-se o mesmo equipamento: cromatógrafo HP-5880 com detector FID (ionização de chama), coluna CARBOWAX 20M (50m x 0,2mm x 0,5mm) utilizando H₂ como gás de arraste em pressão de 20 psi e uma velocidade de 31cm/s (vazão igual a 0,6 ml/min). O n-dodecano líquido foi analisado com amostras retiradas do frasco de origem e da tubulação após a bomba. Após análises em cromatografia gasosa não foram encontradas diferenças nos resultados, assegurando que não há qualquer contaminação, nem reação, na tubulação de cobre. A pureza do n-dodecano era cerca de 99,3 % em relação ao padrão utilizado pela DETEN. Um desenho do cromatograma típico do reagente usado na reação pode ser visto na Figura 2.6.

O produto condensado era amostrado em frascos de 10 ml com tampa rosqueada e analisado no mesmo cromatógrafo usado para o reagente líquido. Nos cromatogramas foram considerados os mesmo picos previamente identificados em [16] nos cromatogramas, sendo observada a presença de alguns hidrocarbonetos leves. Um desenho de um cromatograma

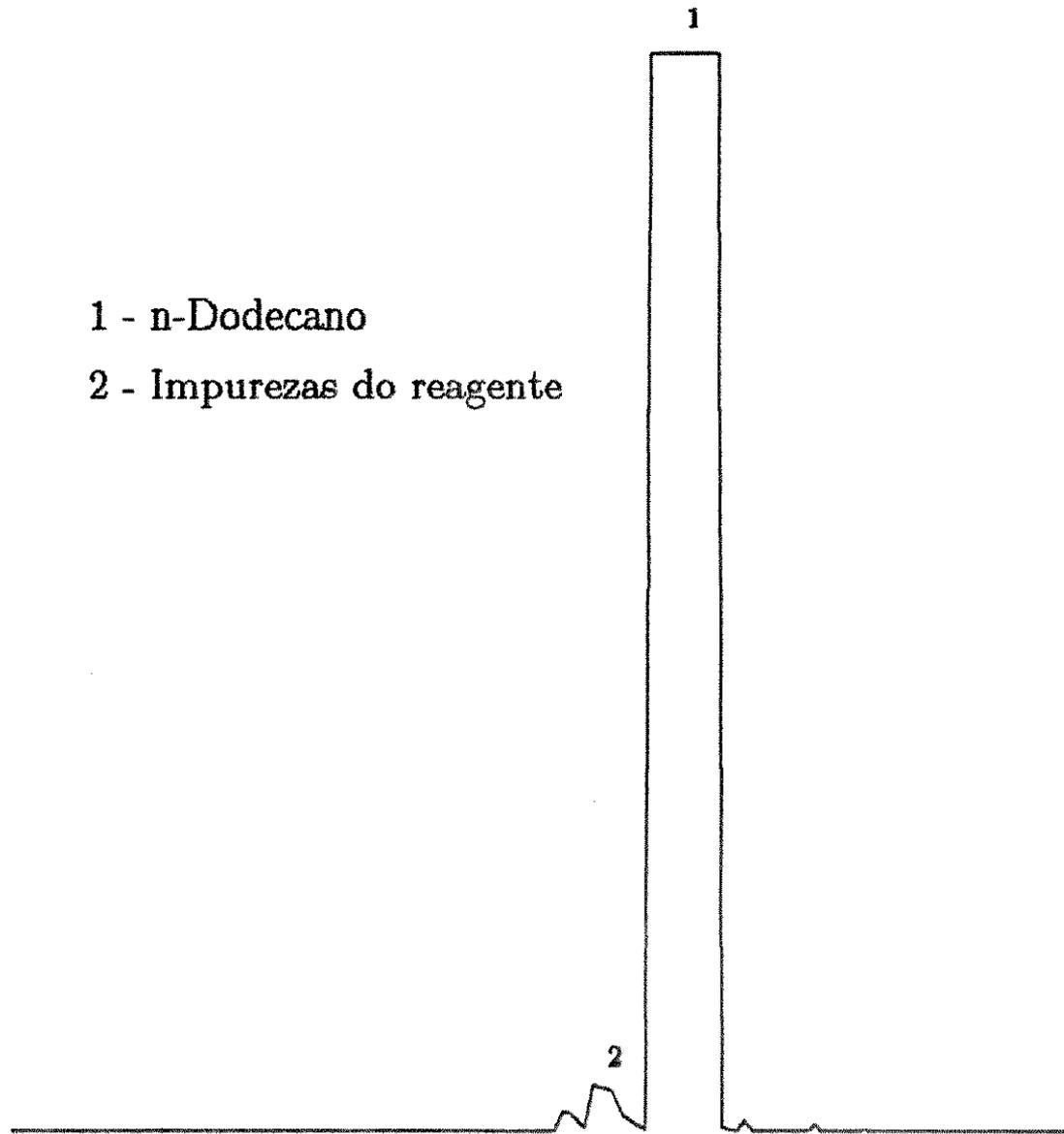


Figura 2.6: Cromatograma típico do n-dodecano de alimentação com cerca de 99,3 % de pureza

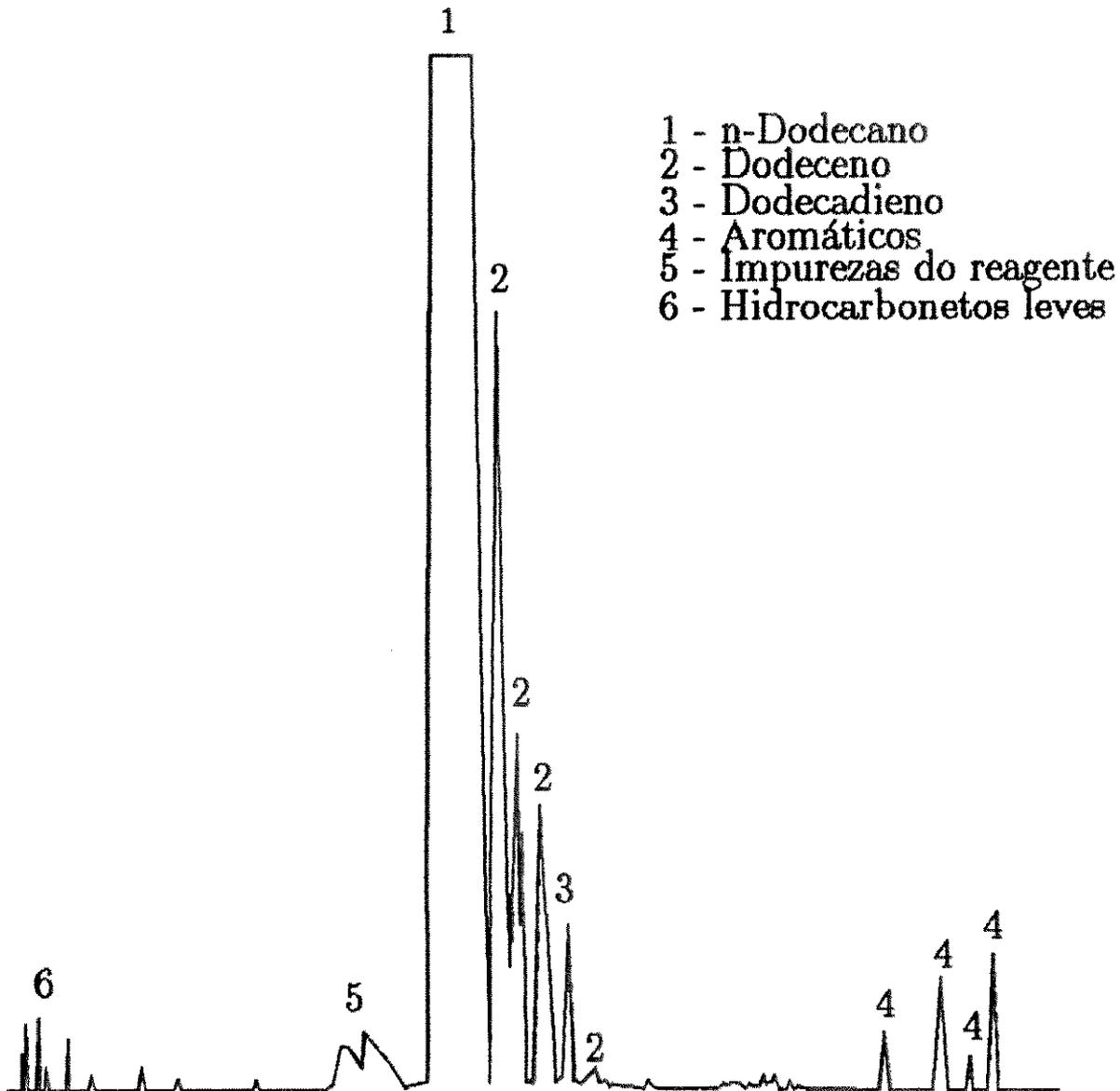


Figura 2.7: Cromatograma típico da mistura dos produtos condensados da reação de desidrogenação de n-dodecano

típico para a mistura dos produtos condensados da desidrogenação é mostrado na Figura 2.7.

2.3.2 Reagentes e produtos gasosos

O nitrogênio e o hidrogênio eram provenientes de processos industriais, mas possuíam uma pureza maior que 99,5 %. a qual era confirmada por análise a cada grupo de testes. As análises de reagentes e produtos gasosos eram realizadas também como em [16], em cromatógrafos HP-5880, por detecção de condutividade térmica, com coluna PORAPAK Q (4m X 1/8") utilizando N₂ a 49 psi como gás de arraste para a análise de H₂ e com coluna PORAPAK N (3m X 1/8") utilizando H₂ em 60 psi. A amostragem era realizada em balões com cerca de 500 cm³/min, previamente evacuados, nos pontos do processo situado

Tabela 2.1: Composição do produto gasoso com a presença de hidrocarbonetos, após a condensação de hidrocarbonetos pesados

Produto	% Volumétrica
Hidrogênio	73,5
Nitrogênio	25
C ₂	0,4
C ₃	0,3
C ₄	0,5
≥ C ₅	0,3

na entrada do reator, antes do vaso de zeólitas, para o hidrogênio de alimentação. Antes de iniciar a reação com n-dodecano, a mistura hidrogênio e nitrogênio na proporção molar 3:1 era amostrado para análise no mesmo ponto de coleta dos produtos em gás — após o condensador e o vaso separador líquido-gás.

Os produtos gasosos da reação, neste trabalho, apresentaram-se um pouco diferente daquele obtido em [16, p.46]. Com valores de conversão total acima de 14 %, foram encontrados hidrocarbonetos leves como metano, etano, propano e butano em proporções maiores que os encontrados nos experimentos em reatores tubulares. A presença destes produtos leves sugere uma presença mais marcante da reação de craqueamento em um reator do tipo de mistura. Na Tabela 2.1 encontra-se uma análise típica do gás de saída do reator com a presença de hidrocarbonetos leves, após a condensação dos hidrocarbonetos pesados, obtida durante a retirada dos dados experimentais.

2.4 TESTES PRELIMINARES

Antes de iniciar o estudo detalhado de cinética da reação catalítica, alguns testes foram executados para estabelecer as condições de processo nas quais a convecção externa do fluido e as reações químicas não catalíticas não influenciam nos estudos da reação catalítica nos poros do catalisador. Diferenças significativas de temperatura ao longo do reator foram eliminadas, assim como as influências de transferência de calor e massa foram reduzidas a efeitos desprezíveis.

2.4.1 Ativação do catalisador

A redução do catalisador, a qual torna os sítios catalíticos ativos, consiste da redução dos sítios em forma de óxidos de metal, conforme é mostrado no esquema abaixo:



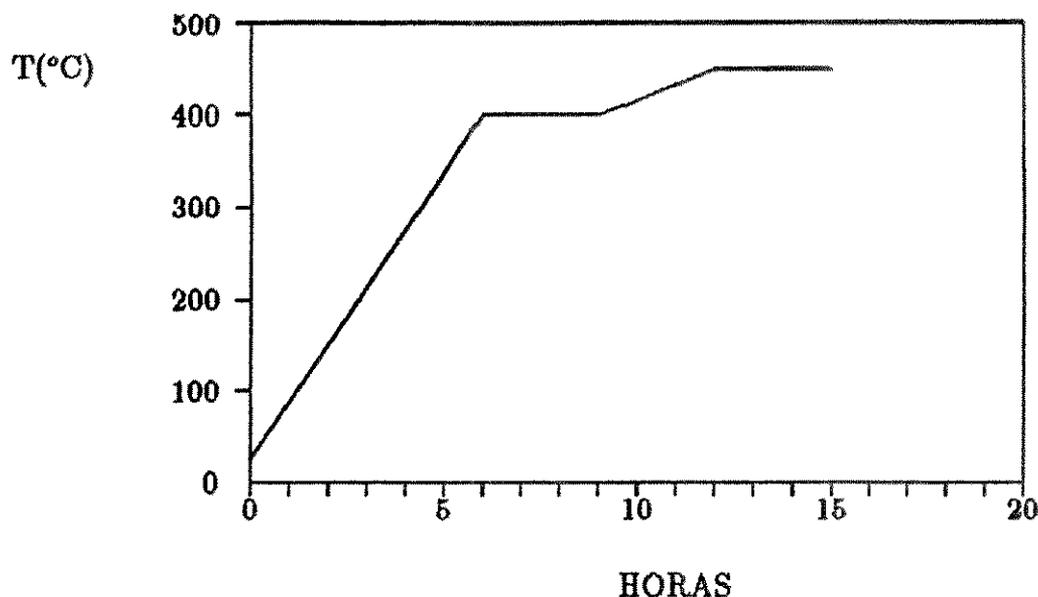


Figura 2.8: Processo de Redução do Catalisador

onde M representa o metal catalítico. O processo de redução do catalisador com hidrogênio foi realizado de maneira semelhante à usada nos experimentos para obtenção da taxa intrínseca de reação [16, p.41] (aquecimento com H_2 de 25 a 450 °C de acordo com a Figura 2.8.)

Foram feitos testes de redução, seguidos de reação de desidrogenação, para dois valores de vazão de hidrogênio, 1 e 3 NI/min, durante o aquecimento e não foi verificada diferença significativa nos valores de conversão. A vazão de hidrogênio usada durante o aquecimento foi 1 NI/min e a velocidade de rotação foi 1000 RPM; não foi usada a rotação usada na retirada dos dados de taxa de reação devido a motivos operacionais.

2.4.2 Estabilidade do Catalisador

Em condições de operação que aceleram a desativação do catalisador por coqueificação (temperatura constante superior a 460 °C e vazão baixa de alimentação de n-dodecano) foi mantido o valor de conversão durante oito horas de reação. Neste experimento foi utilizada uma mistura de n-parafina C_{10} a C_{15} numa vazão de 1,5 ml/min e velocidade da cesta em cerca de 1500 RPM. O produto deste experimento era analisado e os valores de conversão em porcentagem mássica de olefinas C_{10} a C_{15} obtidos a cada hora são listados na Tabela 2.2

A partir desta observação, cada carga de catalisador era utilizado em oito horas de reação, com a segurança de que este não se encontrava desativado devido à formação de coque. Nos testes iniciais para a obtenção de dados cinéticos, para cada batelada de catalisador, a primeira condição de reação era repetida no final do experimento para verificar a variação da

Tabela 2.2: Teste de estabilidade do catalisador

<i>Tempo</i> (horas de reação)	<i>Conversão</i> (% massa)
2	7,1
3	7,0
4	7,0
5	6,9
6	6,8
7	6,9
8	6,8

conversão do n-dodecano. Em todos os casos analisados, a conversão se manteve inalterada, não sendo mais necessária a execução deste teste no final dos experimentos, a não ser nos casos de condições em que produza valores altos de conversão de aromáticos, possíveis precursores da formação de coque.

2.4.3 Influência de transferência da massa e calor externa

A principal preocupação deste trabalho experimental era garantir a ausência de gradiente externo de temperatura e concentração, usada como hipótese nas equações de transferência de massa e calor. A primeira providência para isto foi a aquisição de um reator de cesta rotatória destinado a este fim, como foi mostrado na seção 2.2.1.

Foram realizados testes em que a velocidade de rotação da cesta era trocada em uma faixa predeterminada aleatoriamente. Numa determinada condição de temperatura de reação, vazão e composição de alimentação fixadas, era verificada a influência da transferência de massa externa à partícula na conversão total. A conversão total em função dos valores de RPM é mostrada na Figura 2.9.

2.5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Para a execução dos experimentos procurou-se seguir o máximo possível o procedimento para o estudo de cinética intrínseca em um reator tubular [16, p.49].

Para cada conjunto de testes, a cesta do reator (Fig. 2.5) era carregada com 13,00 g de catalisador. Eram aplicadas batidas na parte metálica da cesta para uma melhor disposição das partículas no interior desta. A cesta era colocada no reator e a rotação era testada para verificação do balanceamento. O reator era fechado e então era testado vazamento na tampa do reator e nas conexões próximas que sofriam aquecimento. Com hidrogênio numa vazão de 2 NI/min e velocidade da cesta em 1000 RPM, o forno do reator era ligado para

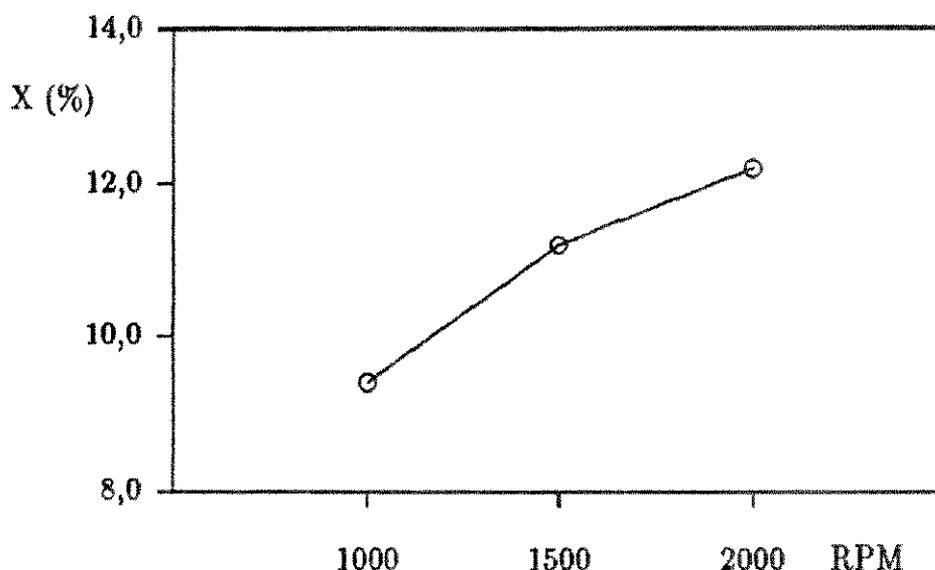


Figura 2.9: Influência da transferência de massa externa ao catalisador: Conversão total X Velocidade de rotação

seguir uma rampa de aquecimento indicado pela Figura 2.8, correspondendo à redução do catalisador.

Após cerca de 15 horas de ativação, já com a temperatura estabilizada em 450 °C, eram estabelecidas as condições de vazão dos gases: a do hidrogênio era alterada e o nitrogênio era alimentado na vazão especificada. Eram analisadas as amostras do hidrogênio de alimentação e o produto gasoso de saída para a verificação da pureza e da composição da mistura, respectivamente. A rotação era aumentada para 2000 RPM e então era iniciada a alimentação de n-dodecano na vazão especificada, ajustada na bomba. Após cerca de duas horas a temperatura se encontrava em 450 °C (temperatura de reação) e após trinta minutos de estabilização, três amostras do produto líquido eram retiradas com intervalos que variavam entre cinco a dez minutos, tempo suficiente para encher um tubo de 10 ml para análise. Eram analisadas as amostras dos gases de saída em somente uma das condições de reação para cada grupo de testes.

Para cada carga de catalisador eram usadas quatro ou cinco condições de operação. Foi tomada como padrão a seguinte condição de reação :

- n-Dodecano em 2,0 ml/min
- Hidrogênio em 2016 Ncm³/min
- Nitrogênio em 680 Ncm³/min
- Rotação em 2000 RPM

Esta condição padrão era estabelecida no final de cada conjunto de dados para uma carga de catalisador, a fim de verificar a atividade do catalisador. O valor de conversão total para a condição padrão entre os diversos testes realizados variou menos que 1 %, enquanto a conversão a n-dodeceno variou em 3 %, diferença tal que pode-se considerar atividade catalítica constante.

Os resultados cinéticos foram obtidos variando os valores de vazão obedecendo a razão molar entre hidrogênio e nitrogênio constante de 3 e razão molar de hidrogênio e n-dodecano de alimentação em 5 ou 10, com pressão total em 2,4 atm e temperatura de reação em 450 °C. Os valores de vazão usados foram limitados: pelos equipamentos de controle de vazão, para os gases no valor mínimo de 300 Ncm³/min, e pela bomba, para alimentação de n-dodecano no valor máximo de 3,0 ml/min. Os valores de vazão eram estabelecidas em uma ordem aleatória com a preocupação de não executar mais de dois testes com condições mais severas de reação (razão molar de hidrogênio e n-dodecano na alimentação do reator igual a 5), para não realizar testes com o catalisador desativado.

Foi observada a ausência de um máximo de 0,4 gramas no peso final de catalisador (3 % do peso total) na cesta cruciforme após a realização de cada experimento com 4 ou 5 condições de reação, sem a ocorrência de trepidação da cesta. Este peso era monitorado e pode-se atribuir à própria perda na retirada da cesta e a moagem de uma pequena parte do catalisador devido à rotação da cesta. Trepidações podiam ocorrer no período de ausência do operador, o que podia ser observado no controlador-indicador de RPM, o qual mostrava o valor máximo e mínimo atingido durante o período estabelecido. Em trepidação o valor do RPM era aumentado bruscamente e por isto o valor máximo de variação permitido era igual a 1 % do valor de rotação usado, garantindo assim a não moagem do catalisador, o que levaria a resultados cinéticos errôneos para partículas de catalisador. O teste realizado só era validado se a perda de catalisador não ultrapassasse o limite máximo de 1,0 % da massa inicial de catalisador na cesta rotatória.

Após cada experimento com duração de cerca de 24 horas, era executada a limpeza do sistema com ar seco e quente. A cada cerca de cinco experimentos era realizada uma verificação da presença de partículas de catalisador moídas na tubulação e a cada dois experimentos foi necessário limpar os internos do acionador magnético de rotação. O tempo de desgaste dos mancais de deslizamento do acionador de rotação foi inferior ao estimado pelo fabricante, devido ao uso de altas velocidades, sendo necessário adquirir várias peças sobressalentes.

A proposta inicial era executar experimentos em três condições diferentes de temperatura e dois valores de razão molar de hidrogênio e n-dodecano de alimentação para cada temperatura. O número de experimentos ficou reduzido, devido ao atraso da chegada do reator da Autocalave Engineers Inc. e do excesso de tempo gasto pela montagem e condicionamento do sistema (sintonia dos controladores, balanceamento da cesta rotatória com catalisador para o uso de alta velocidade de rotação e a construção de um sistema de aquecimento para o

topo do reator). Foi possível somente a execução de testes em uma temperatura, 450 °C, com dois valores de razão molar de hidrogênio e n-dodecano, 5 e 10. Este valor de temperatura foi o intermediário nos dados experimentais retirados por Gangemi, G. C. [16].

2.6 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os dados medidos diretamente foram as frações mássicas dos componentes de interesse, obtidos por análise em cromatografia gasosa (ver seção 2.3), no produto líquido na saída do reator. As frações mássicas de n-dodecano, dodeceno, dodecadieno e aromáticos foram transformadas em fração molar, desprezando-se a presença de componentes que aparecem nos cromatogramas do reagente (ver Figura 2.6). Os produtos de isomerização e de craqueamento (hidrocarbonetos leves) somente foram significativos em conversões totais acima de 14 %. A presença destas reações pode estar relacionada ao uso do reator de mistura, pois na obtenção dos dados de cinética intrínseca em um reator tubular os produtos desta reação não foram encontrados [16, p.48] . Estas reações de craqueamento e isomerização, os quais ocorrem paralelamente com as etapas consecutivas de desidrogenação, não foram consideradas nas discussões, pois não se tem informações sobre taxas de isomerização e craqueamento intrínsecos. Os aromáticos formados são os mesmos encontrados no estudo da cinética intrínseca (alquil-benzenos com 10, 11 e 12 carbonos):

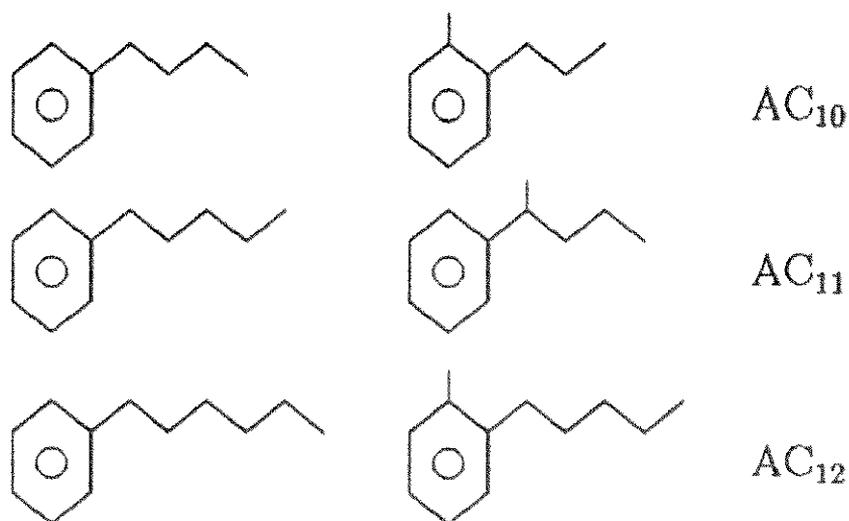


Figura 2.10: Compostos aromáticos presentes no produto condensado

As condições contantes para todos os dados experimentais retirados são listados abaixo:

- Pressão absoluta = 2,4 atm.
- Temperatura = 450 °C
- Velocidade da cesta rotatória = 2000 RPM
- Razão molar de hidrogênio e nitrogênio na alimentação do reator = 3
- Peso do catalisador na cesta cruciforme = 13,00 gramas.

Tabela 2.3: Condições experimentais de alimentação do reator

TESTE	Vazão de $C_{12}H_{26}$ (ml/min)	Razão molar		Vazão (mol/hora)		
		$H_2/C_{12}H_{26}$	H_2/N_2	$C_{12}H_{26}$	H_2	N_2
1	1,0	10	3	0,265	2,65	0,883
2	1,5	10	3	0,397	3,97	1,32
3	2,0	10	3	0,529	5,29	1,76
4	2,2	10	3	0,582	5,82	1,94
5	2,5	10	3	0,662	6,62	2,21
6	3,0	10	3	0,794	7,94	2,65
7	1,5	5	3	0,397	3,97	1,32
8	2,0	5	3	0,529	5,29	1,76
9	2,9	5	3	0,662	6,62	2,21
10	3,0	5	3	0,768	7,68	2,56

Tabela 2.4: Composição do produto líquido

TESTE	% Molar				
	$C_{12}H_{26}$	$C_{12}H_{24}$	$C_{12}H_{22}$	$C_{12}H_{18}$	outros
1	84,8	8,57	0,71	3,44	2,5
2	89,1	7,57	0,64	2,60	<0,05
3	91,0	6,74	0,57	1,66	<0,05
4	91,7	6,58	0,55	1,30	<0,05
5	92,6	6,06	0,50	1,16	<0,05
6	93,1	5,53	0,46	1,21	<0,05
7	82,1	9,84	0,84	4,44	2,7
8	85,4	9,19	0,79	3,38	1,2
9	87,4	8,65	0,74	2,60	0,5
10	88,5	8,34	0,71	2,12	0,2

CAPÍTULO 3

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

3.1 INTRODUÇÃO

Estudos de cinética de reações com difusão intraparticular em catalisador poroso exigem a obtenção de dados experimentais nas condições de ausência de gradiente interparticular de concentração e temperatura (condições tais podem ser obtidas em um reator de reciclo interno, onde a rotação de hélices e cesta com catalisador proporcionam uma mistura uniforme). O grau de influência da difusão intraparticular na velocidade de reação é observado através do fator de efetividade que relaciona a taxa de reação global com a taxa de reação intrínseca nas condições de composição da superfície do catalisador. Com a posse de taxas experimentais de formação dos componentes e o fator de efetividade obtidos em partícula inteira de catalisador industrial, resta a formulação de um modelo matemático que exprima os resultados obtidos experimentalmente para a interpolação e uma possível extrapolação das condições experimentais. Modelos e soluções matemáticas diversas para o problema de difusão multicomponente com reações químicas foram mostrados e discutidos a sua aplicação na seção 1.2.

3.2 ANÁLISE DOS DADOS EXPERIMENTAIS

A partir dos dados experimentais de fração molar na saída do reator de reciclo interno pode-se calcular facilmente a taxa de formação dos produtos. Considerando verdadeira a hipótese de que não há gradiente interpartícula no reator, garantida pela isothermicidade e uso de alta velocidade de rotação da cesta com catalisador, a composição obtida na saída do reator é a mesma da superfície da partícula esférica de catalisador.

Cálculos de vazão molar (F_i) de produtos e reagentes na saída do reator foram calculados a partir da definição do grau de avanço da reação :

$$F_{C_{12}H_{20}} = F_0 - \xi_1 \quad (3.1)$$

$$F_{C_{12}H_{24}} = \xi_1 - \xi_2 \quad (3.2)$$

$$F_{C_{12}H_{22}} = \xi_2 - \xi_3 \quad (3.3)$$

$$F_{C_{12}H_{18}} = \xi_3 \quad (3.4)$$

onde F_0 é igual a fração molar de n-dodecano na entrada do reator. As equações (3.1), (3.2), (3.3) e (3.4) são combinadas com as frações molares da mistura líquida obtidas experimentalmente:

$$\frac{F_0 - \xi_1}{\xi_1 - \xi_2} = \frac{x_{C_{12}H_{26}}}{x_{C_{12}H_{24}}} \quad (3.5)$$

$$\frac{\xi_1 - \xi_2}{\xi_3} = \frac{x_{C_{12}H_{24}}}{x_{C_{12}H_{18}}} \quad (3.6)$$

$$\frac{F_0 - \xi_1}{\xi_2 - \xi_3} = \frac{x_{C_{12}H_{26}}}{x_{C_{12}H_{22}}} \quad (3.7)$$

Os resultados são mostrados na Tabela 3.1

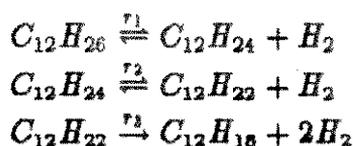
Tabela 3.1: Vazão à saída do reator em mol/h

TESTE	$C_{12}H_{26}$	$C_{12}H_{24}$	$C_{12}H_{22}$	$C_{12}H_{18}$	H_2	N_2
1	0,230	0,0233	0,00193	0,00934	2,69	0,882
2	0,354	0,0301	0,00254	0,0103	4,02	1,32
3	0,482	0,0357	0,00302	0,00879	5,35	1,76
4	0,533	0,0383	0,00320	0,00756	5,88	1,94
5	0,611	0,0400	0,00330	0,00765	6,68	2,21
6	0,737	0,0438	0,00364	0,00958	8,01	2,65
7	0,335	0,0402	0,00343	0,0181	2,07	0,662
8	0,458	0,0493	0,00423	0,0181	2,74	0,882
9	0,582	0,0576	0,00493	0,0173	3,41	1,10
10	0,682	0,0642	0,00547	0,0163	3,94	1,28

Os valores de fração molar na superfície do catalisador são calculados a partir dos valores da razão entre a vazão molar do componente e a vazão molar total em fase gasosa na saída do reator. Considera-se a vazão molar do nitrogênio constante e a vazão molar do hidrogênio igual à vazão de alimentação mais a taxa de formação deste componente em mol/hora. Valores de fração molar na superfície do catalisador em fase gasosa obtidos nos experimentos são mostrados na Tabela 3.2.

3.2.1 Fatores de Efetividade

Taxas de reação são consideradas para cada uma das reações numeradas abaixo:



Os valores de taxa de reação (r_i) são relacionados com a taxa de formação de cada um dos componentes da reação (R_i):

$$\begin{aligned} R_{C_{12}H_{26}} &= -r_1 \\ R_{C_{12}H_{24}} &= r_1 - r_2 \\ R_{C_{12}H_{22}} &= r_2 - r_3 \\ R_{C_{12}H_{18}} &= r_3 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Expressões para a taxa de reação intrínseca para a reação em estudo sobre o mesmo catalisador industrial moído, desenvolvidas por Gangemi [16], são mostradas no Anexo I. A partir destas equações, é possível calcular os valores de taxa de produção intrínseca para cada componente. Os valores experimentais de taxa de formação global podem ser obtidos facilmente, no caso de um reator de reciclo interno :

$$R_i^{exp} = \frac{F_i - F_{i,0}}{M_C} \quad (3.9)$$

onde $F_{i,0}$ é vazão molar do componente i na entrada do reator, F_i é a vazão molar do componente i na saída do reator e M_C é a massa de catalisador usada.

Pode-se observar, através da Figura 3.1, o comportamento do fator de efetividade, definido como a razão entre o valor de taxa de consumo de n-dodecano, obtido com a presença de difusão intraparticular, ($-R_{C_{12}H_{26}}^{exp}$) e o valor da taxa de reação intrínseca calculada para a mesma composição ($-R_{C_{12}H_{26}}^{int}$):

$$\eta = \frac{(-R_{C_{12}H_{26}}^{exp})}{(-R_{C_{12}H_{26}}^{int})} \quad (3.10)$$

Nos gráficos pode-se notar o valor baixo do fator de efetividade para as condições experimentais executadas, o que pode ser justificado por uma grande influência da difusão no interior da partícula juntamente, com reações intrínsecas muito rápidas.

Tabela 3.2: Fração molar na superfície da partícula de catalisador

TESTE	$C_{12}H_{26}$	$C_{12}H_{24}$	$C_{12}H_{22}$	$C_{12}H_{18}$	H_2	N_2
1	0,0600	0,00606	0,00050	0,00243	0,701	0,230
2	0,0616	0,00524	0,00044	0,00180	0,700	0,230
3	0,0630	0,00467	0,00039	0,00115	0,700	0,231
4	0,0635	0,00455	0,00038	0,00090	0,700	0,231
5	0,0640	0,00419	0,00035	0,00080	0,700	0,231
6	0,0644	0,00382	0,00032	0,00084	0,699	0,231
7	0,107	0,0129	0,00110	0,00580	0,661	0,212
8	0,110	0,0119	0,00102	0,00437	0,660	0,213
9	0,113	0,0111	0,00095	0,00335	0,659	0,213
10	0,114	0,0107	0,00091	0,00273	0,658	0,214

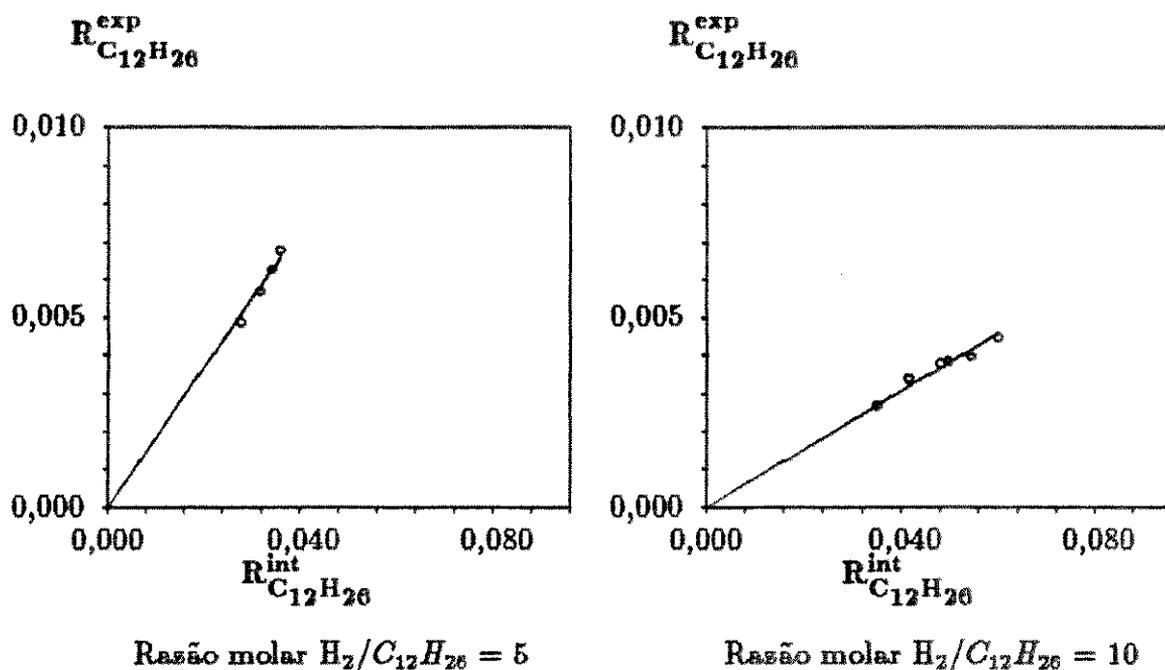


Figura 3.1: Taxas de consumo de n-dodecano experimental \times Taxas de consumo de n-dodecano intrínseca ($\text{mol h}^{-1} \cdot \text{g de cat.}^{-1}$)

A partir dos dados plotados na Figura 3.1 pode-se verificar que os dados de fatores de efetividade ($R_{C_{12}H_{26}}^{exp} / R_{C_{12}H_{26}}^{int}$) são praticamente constantes, pois podem ser ajustados a uma reta. O fator de efetividade definido acima pode ser considerado constante com a conversão total na faixa de 7 a 18 %, variando somente com a composição de alimentação, para a temperatura de 450 °C.

3.3 MODELAGEM MATEMÁTICA

3.3.1 Hipóteses

Um gradiente de temperatura desprezível dentro da partícula de catalisador foi sugerida por Carberry [5] ao afirmar que na maioria das reações industriais em fase gasosa, a taxa de reação é influenciada, em maior parte, pelo transporte de massa dentro da partícula de catalisador ou pelo transporte de calor entre a partícula e o gás escoando. Esta hipótese de isotermicidade pode ser confirmada pelo critério de Prater para calcular a diferença máxima de temperatura em uma partícula de catalisador :

$$(\Delta T)_{max} = - \frac{\Delta H_R D_{ef,A} c_A}{\lambda} \quad (3.11)$$

onde ΔH_R é igual a variação de entalpia da reação considerada, $D_{ef,A}$ é igual ao coeficiente de difusão efetiva do reagente A na mistura reacional, c_A é igual a concentração do reagente A e λ é igual à condutividade térmica efetiva do catalisador. A aplicação deste critério para a reação em estudo se encontra no Apêndice B. Os cálculos executados indicaram uma diferença máxima de temperatura igual a 2 °C, para o caso deste trabalho.

A presença de difusão superficial não foi considerada neste trabalho e o escoamento viscoso foi desprezado. Esta última hipótese foi confirmada pelo modelo matemático com a obtenção de $\sum y_i - 1 \approx 0$, como comentado na seção 1.2.2.

3.3.2 Modelo Matemático

Para efeito de notação matricial, as substâncias participantes da reação e os inertes usados são representadas por índices:

- Componente 1 = *n* - Dodeceno ($C_{12}H_{24}$)
- Componente 2 = *n* - Dodecadieno ($C_{12}H_{22}$)
- Componente 3 = Aromáticos ($C_{12}H_{18}$)
- Componente 4 = *n* - Dodecano ($C_{12}H_{26}$)
- Componente 5 = Hidrogênio (H_2)
- Componente 6 = Nitrogênio (N_2)

onde os três primeiros componentes são os componentes chaves das reações 1, 2 e 3 respectivamente.

Os fluxos molares de todos os componentes da reação e inertes no catalisador poroso foi descrito pelas equações de Stefan-Maxwell modificadas, sem a presença do efeito do gradiente interno de pressão:

$$-c \left(\frac{dy_i}{dz} \right) = \frac{N_i}{D_{i,ef}^K} + \sum_{j=1}^6 \frac{y_j N_i - y_i N_j}{D_{ij,ef}^m} \quad \text{para } i = 1, \dots, 6 \quad (3.12)$$

O coeficiente de difusão molecular efetivo para um par de substâncias foi calculado de

$$D_{ij,ef}^m = \gamma D_{ij}^m \quad (3.13)$$

onde D_{ij}^m é o coeficiente de difusão molecular binária entre os componentes indicados por *i* e *j*. Os valores de D_{ij}^m foram estimados pela equação de Chapman-Enskog[3], usando os parâmetros do potencial de Lennard-Jones. Cálculos e valores dos coeficientes de difusão são mostrados no Apêndice A. O parâmetro γ , o qual leva em conta a porosidade do catalisador e a tortuosidade e restrições nos poros, será ajustado com os dados experimentais obtidos. Este parâmetro se trata de um dado característico do meio poroso, constante com a temperatura e pressão do sistema, cujo valor não é disponível para o catalisador usado.

Desde que o catalisador é constituído na sua maior parte de mesoporos e os componentes da reação são gases em baixa pressão, as colisões entre as moléculas do fluido e a parede dos poros tornam-se uma importante influência para o transporte difusivo. Da teoria cinética

dos gases, a então chamada difusividade Knudsen efetiva pode ser formulada:

$$D_{i,ef}^K = \gamma \left(\frac{2}{3}\right) \left(\frac{8R_g T}{\pi M_i}\right)^{1/2} \bar{r} \quad (3.14)$$

Os coeficientes de difusão Knudsen, calculados pela expressão (3.14), com $\gamma = 1$, são listados na Tabela 3.4.

As equações de fluxo molar (3.12) podem ser escritas sob a seguinte forma matricial, com $N_6 = 0$:

$$-c \left(\frac{dy_i}{dz}\right) = \sum_{j=1}^6 F_{ij} N_j \quad \text{para } i = 1, \dots, 6 \quad (3.15)$$

onde

$$F_{ij} = -\frac{y_i}{D_{ij,ef}^m} \quad \text{para } i \neq j \quad (3.16)$$

$$F_{ij} = \frac{1}{D_{i,af}^K} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^6 \frac{y_k}{D_{ik,af}^m} \quad \text{para } i = j \quad (3.17)$$

A taxa de formação de cada componente i (R_i) podem ser expressas em função das taxas de formação do componente chave de cada reação j (R_j^*), em $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$:

$$R_i = \sum_{j=1}^3 \nu_{ij} R_j^* \quad \text{para } i = 1, \dots, 6 \quad (3.18)$$

onde ν_{ij} é o coeficiente estequiométrico do componente i na reação j . O mesmo procedimento foi feito para os fluxos molares, N_i , dentro da partícula de catalisador:

$$N_i = \sum_{j=1}^3 \alpha_{ij} N_j^* \quad \text{para } i = 1, \dots, 6 \quad (3.19)$$

onde α_{ij} é o coeficiente que relaciona o fluxo molar do componente i com o fluxo molar do componente chave da reação j . A matriz com os coeficientes estequiométricos é

$$\{\nu_{ij}\} = \begin{vmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

enquanto a matriz com os coeficientes α_{ij} é

$$\{\alpha_{ij}\} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

Para um balanço de massa em estado estacionário dentro de cada partícula de catalisador, temos para cada componente da reação:

$$\nabla N_i = \rho R_i \quad (3.20)$$

com $i = 1, \dots, 6$.

Em se tratando de três reações estequiometricamente independentes, a equação de balanço, para uma geometria esférica unidimensional, é utilizada apenas para o componente chave de cada reação:

$$\frac{1}{z^2} \frac{d}{dz} (z^2 N_j^*) = \rho R_j^* \quad (3.21)$$

com $j=1,2,3$ e z é a posição de raio da partícula.

A variável z foi adimensionalizada em relação a um valor médio do raio da partícula de catalisador (L):

$$\mathcal{Z} = \frac{z}{L} \quad (3.22)$$

de modo que o problema matemático, através da substituição da equação (3.19) em (3.15), consiste do seguinte sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem:

$$\frac{dy_i}{d\mathcal{Z}} = -\left(\frac{L}{c}\right) \sum_{k=1}^5 (F_{ik} \sum_{j=1}^3 \alpha_{kj} N_j^*) \quad \text{onde } i = 1, \dots, 6 \quad (3.23)$$

$$\frac{dN_j^*}{d\mathcal{Z}} + \frac{2}{\mathcal{Z}} N_j^* = L \rho R_j^* \quad \text{com } j = 1, 2, 3, \quad (3.24)$$

onde F_{ij} é definido pelas expressões (3.16) e (3.17), os valores de ρ e L são característicos do catalisador, c é a concentração total, calculada para gás ideal na pressão e temperatura de reação. As seguintes condições de contorno (problema de valor de contorno em dois pontos) são usadas para a resolução do sistema de equações e a obtenção dos fluxos molares dos componentes na superfície:

$$\mathcal{Z} = 1 \Rightarrow y_i = (y_i)_s \quad \text{com } i = 1, \dots, 6 \quad (3.25)$$

$$\mathcal{Z} = 0 \Rightarrow N_j^* = 0 \quad \text{com } j = 1, 2, 3 \quad (3.26)$$

onde $(y_i)_s$ é a fração molar do componente i na superfície do catalisador em fase gasosa, cujos valores para o caso estudado são listados na Tabela 3.2.

3.3.3 Resolução Matemática

Para a resolução do sistema de equações diferenciais (3.23) e (3.24) explícitas em N_j^* e y_i com as condições de contorno expressas por (3.25) e (3.26) tentou-se inicialmente a integração das equações pelo método de Runge-Kutta-Gill com o ajuste do tamanho do passo. Para isto utilizou-se o método iterativo de Newton-Raphson para calcular uma estimativa dos valores de fração molar dos componentes no centro da partícula ($Z = 0$). Após tentativas de integração com vários valores de γ , os valores de frações molares não convergiam e apareciam valores negativos durante o processo iterativo. Este método não funcionou para o modelo aplicado ao sistema estudado, deve-se tentar outras formas de estimar o valor inicial.

Neste trabalho optou-se então por usar o método de colocação ortogonal, da forma apresentada por Villadsen e Michelsen [35]. Foi usado um polinômio não simétrico do tipo Jacobi, definido pela condição de ortogonalidade :

$$\int_0^1 (1 - Z) P_i P_N Z^2 dZ \quad (3.27)$$

com expressões polinomiais da forma

$$y_i(Z) = y_i(Z = 1) + \sum_k a_k (1 - Z) P_{k-1}(Z) \quad \text{onde } i=1, \dots, 6 \quad (3.28)$$

$$N_j^*(Z) = N_j^*(Z = 1) + \sum_k b_k (1 - Z) P_{k-1}(Z) \quad \text{onde } j=1, 2, 3 \quad (3.29)$$

Os polinômios desta forma apresentados satisfazem a geometria da partícula e as condições de contorno na superfície da partícula esférica de catalisador ($Z = 1$). Para as frações molares na fase gasosa os valores na superfície são conhecidos e iguais aos expostos na Tabela 3.2. Para os fluxos molares e N_p pontos internos de colocação, o valor é expresso por uma condição de balanço de massa nesta posição:

$$\left(\frac{dN_j^*}{dZ}\right)_{N_p+2} = \rho L R_{j,S} - 2N_{j,N_p+2}^* \quad (3.30)$$

A variável fluxo molar discretizada com um polinômio simétrico em relação à coordenada de posição de raio adimensional Z^2 , como sugeriu Kaza e Jackson [19], implica na condição de simetria ($dN/dz = 0$) no centro da partícula ($Z = 0$). Isto não é necessariamente uma verdade, pois usando o teorema matemático de l'Hopital temos a seguinte condição deduzida da equação de balanço de massa :

$$\left(\frac{dN_j^*}{dZ}\right)_{Z=0} = \frac{L \rho R_j^*}{3} \quad (3.31)$$

Diversos autores ainda usam este método, apesar desta incoerência matemática observada.

Foi aplicado o método de colocação ortogonal para as variáveis y_i em N_p pontos internos de colocação:

$$\frac{dy_i}{dZ} = \sum_{k=1}^{N_p+2} A_{ik} y_{ik} \quad (3.32)$$

para $i=1,\dots,6$ e $l = 2, \dots, N_p + 1$

e para as variáveis N_j^* :

$$\frac{dN_j^*}{dZ} = \sum_{k=1}^{N_p+2} A_{lk} N_{jk}^* \quad (3.33)$$

para $j=1,2,3$ e $l = 2, N_p + 1$

onde A_{lk} são os coeficientes de primeira derivada da matriz dos pontos de colocação, para o polinômio utilizado na discretização da equação diferencial.

As condições de contorno para o centro da partícula ($Z = 0$), ou seja no ponto de colocação $Z_1 = 0$, correspondem à relação de simetria para as frações molares e a condição de fluxo nulo:

$$\left(\frac{dy_i}{dZ}\right)_{Z=Z_1} = 0 \quad (3.34)$$

e

$$N_{j1}^* = 0 \quad (3.35)$$

para $i=1,\dots,6$ e $j = 1, 2, 3$

Aplicando a colocação no ponto $Z = Z_1$ para as frações molares:

$$\sum_{k=1}^{N_p+2} A_{1k} y_{ik} = 0 \quad \Rightarrow \quad y_{i1} = -\left(\frac{1}{A_{11}}\right) \sum_{k=2}^{N_p+2} A_{1k} y_{ik} \quad (3.36)$$

As condições para a superfície da partícula ($Z = 1$), ou seja no ponto de colocação $Z_{N_p+2} = 1$ correspondem aos dados experimentais de composição na superfície do catalisador em fase gasosa e a discretização da condição expressa por (3.30):

$$\sum_{k=1}^{N_p+2} A_{N_p+2,k} N_{jk}^* + 2N_{j,N_p+2}^* = \rho L R_{j,N_p+2}^* \quad (3.37)$$

com $j=1,2,3$ e

$$y_{i,N_p+2} = (y_i)_s \quad (3.38)$$

com $i=1,\dots,6$.

Explicitando N_{j,N_p+2}^* da expressão (3.37) :

$$N_{j,N_p+2}^* = \left(\frac{1}{A_{N_p+2,N_p+2}}\right) \cdot (\rho L R_{j,N_p+2}^* - \sum_{k=2}^{N_p+1} A_{N_p+2,k} N_{jk}^*) \quad (3.39)$$

O sistema final de equações algébricas não lineares a resolver é

$$\sum_{k=1}^{N_p+2} A_{lk} y_{ik} - \left(\frac{L}{c}\right) \sum_{m=1}^6 (F_{iml} \sum_{j=1}^3 \alpha_{mj} N_{jl}^*) \quad (3.40)$$

onde

$$F_{iml} = -\frac{y_i}{D_{im,ef}^m} \quad \text{se } i \neq m \quad (3.41)$$

$$F_{iml} = \frac{1}{D_{i,ef}^K} + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^6 \frac{y_k}{D_{ik}^m} \quad \text{para } i = m \quad (3.42)$$

$$\text{para } i=1,\dots,6 \quad e \quad l = 2, N_p + 1$$

$$\sum_{k=1}^{N_p+1} A_{lk} N_{jk}^* + \frac{2}{Z_l} N_{jl}^* = L\rho R_{jl}^* \quad (3.43)$$

$$\text{para } j=1,2,3 \quad e \quad l = 2, N_p + 1$$

onde R_{jl}^* é uma função das variáveis y_{il} e as condições de contorno são fornecidas pelas expressões (3.35), (3.36), (3.38) e (3.39). O sistema de equações (3.43) é linear e pode ser resolvido obtendo-se uma expressão para N_{jk}^* como uma função de y_{il} com $i=1,\dots,6$ e $l = 2, N_p + 1$ e substituindo nas equações (3.40), ficando com um sistema de equações algébricas não lineares somente para as variáveis y_{il} .

3.3.4 Resultados

Foi aplicada a resolução matemática para o ponto experimental considerado padrão (página 31). Os resultados obtidos que mais se aproximaram ao do valor experimental foram obtidos usando 20 pontos internos de colocação e $\gamma = 0,03$. Os perfis de fração molar dos componentes podem ser vistos no Apêndice C, porém os perfis de fluxo molar obtidos por este método matemático apresentaram uma forma oscilatória. Os perfis de fluxo molar não correspondem à realidade, porém os valores calculados de fluxo molar na superfície do catalisador correspondem à realidade experimental, com a mesma ordem de grandeza, porém dentro de uma faixa de erro. (Tabela 3.5)

Com o fator de correção $\gamma = 0,03$ pode ser calculado os valores dos coeficientes de difusão pelas expressões 3.13 e 3.14. Definimos então um módulo de Thiele modificado:

$$\Phi = L \left(\frac{R_{C_{12}H_{20},s} \rho}{D_{C_{12}H_{20},s}} \right)^{1/2} \quad (3.44)$$

onde

$$\bar{D} = \frac{1}{D_{C_{12}H_{26},ef}^K} + \frac{1}{D_{C_{12}H_{26}-H_2,ef}^m} \quad (3.45)$$

Os valores de fatores de efetividade experimental e de modulo de Thiele para os dados com razão molar de alimentação $H_2/C_{12}H_{26} = 10$ são listados na Tabela 3.6

Tabela 3.3: Fluxo molar médio na superfície do catalisador em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$

TESTE	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$	H_2
1	$-3,818 \times 10^{-5}$	$2,572 \times 10^{-5}$	$2,131 \times 10^{-6}$	$1,033 \times 10^{-5}$	$4,850 \times 10^{-5}$
2	$-4,750 \times 10^{-5}$	$3,327 \times 10^{-5}$	$2,812 \times 10^{-6}$	$1,143 \times 10^{-5}$	$5,893 \times 10^{-5}$
3	$-5,253 \times 10^{-5}$	$3,947 \times 10^{-5}$	$3,338 \times 10^{-6}$	$9,721 \times 10^{-6}$	$6,225 \times 10^{-5}$
4	$-5,421 \times 10^{-5}$	$4,232 \times 10^{-5}$	$3,537 \times 10^{-6}$	$8,360 \times 10^{-6}$	$6,257 \times 10^{-5}$
5	$-5,631 \times 10^{-5}$	$4,420 \times 10^{-5}$	$3,647 \times 10^{-6}$	$8,461 \times 10^{-6}$	$6,477 \times 10^{-5}$
6	$-6,303 \times 10^{-5}$	$4,841 \times 10^{-5}$	$4,027 \times 10^{-6}$	$1,059 \times 10^{-5}$	$7,363 \times 10^{-5}$
7	$-6,828 \times 10^{-5}$	$4,444 \times 10^{-5}$	$3,794 \times 10^{-6}$	$2,005 \times 10^{-5}$	$8,833 \times 10^{-5}$
8	$-7,919 \times 10^{-5}$	$5,447 \times 10^{-5}$	$4,683 \times 10^{-6}$	$2,004 \times 10^{-5}$	$9,923 \times 10^{-5}$
9	$-8,828 \times 10^{-5}$	$6,369 \times 10^{-5}$	$5,448 \times 10^{-6}$	$1,914 \times 10^{-5}$	$1,074 \times 10^{-4}$
10	$-9,513 \times 10^{-5}$	$7,103 \times 10^{-5}$	$6,047 \times 10^{-6}$	$1,806 \times 10^{-5}$	$1,132 \times 10^{-4}$

Tabela 3.4: Coeficientes de difusão Knudsen (450°C , $2,4 \text{ atm}$) em cm^2/h

Componente	D_i^K
n-Dodecano	143,9
1-Dodeceno	144,7
1,2-Dodecadieno	145,6
Hexilbenzeno	147,4
Hidrogênio	1322
Nitrogênio	354,8

Tabela 3.5: Valores de fluxos molares em $\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}$

j	N_j^* (calc.)	N_j^* (exp.)
1	$2,188 \times 10^{-5}$	$2,963 \times 10^{-5}$
2	$3,796 \times 10^{-6}$	$5,179 \times 10^{-6}$
3	$5,027 \times 10^{-6}$	$6,537 \times 10^{-6}$

Tabela 3.6: Valores de fatores de efetividade experimentais e módulo de Thiele modificado

TESTE	η	Φ
1	0,0810	15,0
2	0,0839	16,3
3	0,0804	17,3
4	0,0802	17,5
5	0,0757	18,3
6	0,0766	19,2

CONCLUSÃO E SUGESTÕES

Na catálise heterogênea, o estudo de cinética acoplado a um processo de transporte é bastante complexo. Expressões diferenciais que descrevem o processo de transporte intraparticular e o balanço material são resolvidos simultaneamente. São usadas equações de taxa da reação intrínseca, com parâmetros cinéticos em função da temperatura. Além disso, são necessários os valores dos parâmetros de transporte, relacionados à estrutura do catalisador poroso.

No caso da desidrogenação de n-dodecano produzindo 1-dodeceno, 1,2-dodecadieno e aromáticos, o fator de efetividade experimental em relação ao consumo de n-dodecano se mostrou constante com a conversão nas condições estudadas. Os valores baixos de fator de efetividade são devidos ao baixo valor dos coeficientes de difusão dos componentes da reação e as reações com valores altos de taxa.

Recomenda-se a coleta de dados experimentais em outras condições de temperaturas e de composição de alimentação. Aconselha-se ainda, realizar experimentos numa faixa maior dos valores de vazões, gerando assim uma faixa maior de valores de conversão. Com os dados experimentais em diversas condições de operação pode-se estudar o comportamento da taxa global de reação e do fator de efetividade em relação a estas variáveis.

A modelagem do fenômeno de difusão com reação para o caso estudado apresentou uma resolução matemática muito complexa. Isto se deve ao uso de um método matemático (colocação ortogonal), cuja aplicação não é muito difundida em sistemas com variações bruscas no perfil, como é o caso de reações com fatores de efetividade muito baixos. Deve-se aplicar esta metodologia fornecida neste trabalho aos outros pontos obtidos experimentalmente e o valor do parâmetro de correção para difusão em poros deve ser otimizado e valer para todos os pontos experimentais obtidos. Sugere-se também verificar a influência do gradiente de pressão, para uma confirmação da hipótese de condição isobárica.

A metodologia adotada neste trabalho é válida para descrever o valor do fator de efetividade global, ou seja, para a obtenção do fluxo molar na superfície da partícula de catalisador. Recomenda-se aplicar o método de colocação ortogonal acoplado a métodos de diferenças finitas, com o objetivo de se obter um perfil de fluxo molar e a confirmação dos perfis de concentração obtidos neste trabalho.

APÊNDICE A

COEFICIENTES DE DIFUSÃO BINÁRIA

Para o cálculo do coeficiente de difusão para sistema binário foi utilizada a expressão da teoria cinética de Chapman-Enskog, recomendada por Reid, Prausnitz e Poling [28] para gases em baixa pressão:

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{0,00266T^{3/2}}{M_{AB}^{1/2} P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (\text{A.1})$$

onde

$$M_{AB} = 2 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{-1}, \quad (\text{A.2})$$

M_A e M_B são os pesos moleculares de A e B respectivamente, T é a temperatura em Kelvin, P é a pressão em bar, σ_{AB} é o comprimento característico em Angstroms, Ω_D é o valor adimensional da integral de colisão da difusão e \mathcal{D}_{AB} é o coeficiente de difusão em cm^2/s .

Para o cálculo de Ω_D e σ_{AB} foi usado expressões desenvolvidas para o potencial de Lennard-Jones 12-6.

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (\text{A.3})$$

$$\Omega_D = \frac{1,06036}{(T^*)^{0,15610}} + \frac{0,1930}{\exp(0,47635 \times T^*)} + \frac{1,03587}{\exp(1,52996 \times T^*)} + \frac{1,76474}{\exp(3,89411 \times T^*)} \quad (\text{A.4})$$

onde

$$T^* = \frac{\kappa T}{\epsilon_{AB}} \quad (\text{A.5})$$

e

$$\epsilon_{AB} = (\epsilon_A \cdot \epsilon_B)^{1/2}. \quad (\text{A.6})$$

Valores de ϵ/T e σ para os componentes da reação de desidrogenação de n-dodecano considerados neste trabalho são mostrados na tabela A.1. Os valores para hidrogênio e nitrogênio foram extraídos da literatura [3], enquanto para os outros componentes foram calculados a partir de dados de pressão e temperatura críticas (para o dodecadieno e o

aromático hexilbenzeno os valores de temperatura e pressão críticas foram estimados pelo método de Joback por contribuição de grupos)[28]:

$$\frac{\epsilon}{\kappa} = 0,77 \cdot T_c \quad (\text{A.7})$$

$$\sigma = 2,44 \left(\frac{T_c}{P_c} \right)^{1/3} \quad (\text{A.8})$$

Tabela A.1: Valores de ϵ e σ segundo o potencial de Lennard-Jones

Componente da reação	ϵ/κ Kelvin	σ Angstroms
n-Dodecano	506,8	8,104
1-Dodeceno	505,9	8,055
1,2-Dodecadieno	506,4	7,945
Hexilbenzeno	539,0	7,543
Hidrogênio	38,0	2,915
Nitrogênio	91,5	3,681

Na tabela A.2 são mostrados os valores dos coeficientes de difusão binária calculados pela expressão A.1 e usados na modelagem de difusão intraparticular na presença da reação de desidrogenação de n-dodecano.

Tabela A.2: Coeficientes de difusão binária D_{ij} (450 °C, 2,4 atm) em cm^2/h

Componente	$C_{12}H_{24}$	$C_{12}H_{22}$	$C_{12}H_{18}$	H_2	N_2
$C_{12}H_{26}$	74,5920	75,8520	79,2360	1531,30	349,020
$C_{12}H_{24}$	—	76,5720	79,9920	1545,37	352,332
$C_{12}H_{22}$	—	—	81,3600	1576,80	359,280
$C_{12}H_{18}$	—	—	—	1689,62	383,112
H_2	—	—	—	—	5124,31

APÊNDICE B

CRITÉRIO DE PRATER PARA A ISOTERMICIDADE NA PARTÍCULA DE CATALISADOR

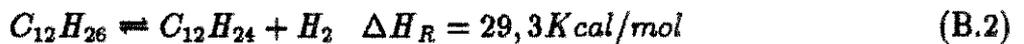
O critério de Prater foi usado para calcular a variação máxima de temperatura dentro da partícula de catalisador:

$$(\Delta T)_{max} = -\frac{\Delta H_R D_{C_{12}H_{26},ef} c_{C_{12}H_{26}}}{\lambda} \quad (B.1)$$

onde ΔH_R é igual a variação de entalpia da reação considerada, $D_{C_{12}H_{26},ef}$ é igual ao coeficiente de difusão efetiva do n-dodecano na mistura reacional, $c_{C_{12}H_{26}}$ é igual a concentração do n-dodecano e λ é igual à condutividade térmica efetiva do catalisador.

De acordo com Smith [33], o valor da condutividade térmica efetiva λ varia comumente entre 1,5 e 6,0 Kcal/m · h · °K. O valor de λ para o catalisador usado não é disponível e para efeito de estimativa de $(\Delta T)_{max}$ tomaremos o valor dentro da faixa usual que fornece a máxima diferença de temperatura.

Foi tomado com base a primeira das reações em série:



A variação de entalpia envolvida na reação química foi calculada com a equação desenvolvida para gás ideal:

$$\Delta H_R(723K) = \Delta H_R^\circ + \int_{723}^{298} \Delta C_p dT \quad (B.3)$$

onde

$$\Delta C_p = \sum \nu_i C_{p,i} \quad (B.4)$$

O calor de reação padrão a 298 K é dado por

$$\Delta H_R^\circ = \sum \nu_i \Delta H_{f,i}^\circ \quad (B.5)$$

onde ΔH_R° é o calor de reação padrão a 298 K, $\Delta H_{f,i}^\circ$ é a entalpia padrão de formação a 298 K e ν_i é o coeficiente estequiométrico da substância. Para um gás ideal, a capacidade calorífica molar de componente puro a pressão contante é uma função da temperatura em Kelvin:

$$C_{p,i} = C_{p\alpha,i} + C_{p\beta,i} \cdot T + C_{p\gamma,i} \cdot T^2 + C_{p\delta,i} \cdot T^3 \quad (B.6)$$

Tabela B.1: Valores de entalpia padrão de formação e coeficientes da expressão de capacidade calorífica para os componentes da reação

Componente da reação	Entalpia $\times 10^{-5}$ J/mol	C_p (J/mol·K)			
		$C_{p\alpha}$	$C_{p\beta}$	$\times 10^4 C_{p\gamma}$	$\times 10^7 C_{p\delta}$
n-dodecano	-2,91	-8,02	1,14	-5,29	1,32
1-dodeceno	-1,66	-1,10	1,12	-6,52	1,49
hidrogênio	0,0	27,14	$9,279 \times 10^{-3}$	-0,1381	0,07645

Na tabela B.1 são listados os valores usados de entalpia padrão de formação a 298 K e os coeficientes da expressão de capacidade calorífica [28] para os componentes da reação.

A difusividade binária mais importante para esta reação é a do par n-dodecano e hidrogênio, cujo valor do coeficiente estimado para a temperatura e pressão de reação se encontra no Apêndice A. Para um valor de τ igual a 3 e ϵ igual a 0,6, temos então $D_{C_{12}H_{26}, H_2} = 0,031 m^2 \cdot h$. A concentração de n-dodecano — para um gás ideal à pressão e temperatura da reação, razão molar H_2 /n-dodecano igual a 10 e H_2/N_2 igual a 3, e conversão do reagente em 10 % — é $2,55 \text{ mol/m}^3$.

Com a consideração das hipóteses acima, o valor da diferença máxima de temperatura é estimado em cerca de 2 °C, o que corresponde a 0,44 % da temperatura na superfície da partícula.

APÊNDICE C

PERFIL DE CONCENTRAÇÃO AO LONGO DA PARTÍCULA DE CATALISADOR

São apresentados os gráficos para os dados experimentais referentes ao TESTE 3 da Tabela 3.3 para todos os componentes da reação, após modelagem segundo a metodologia apresentada neste trabalho.

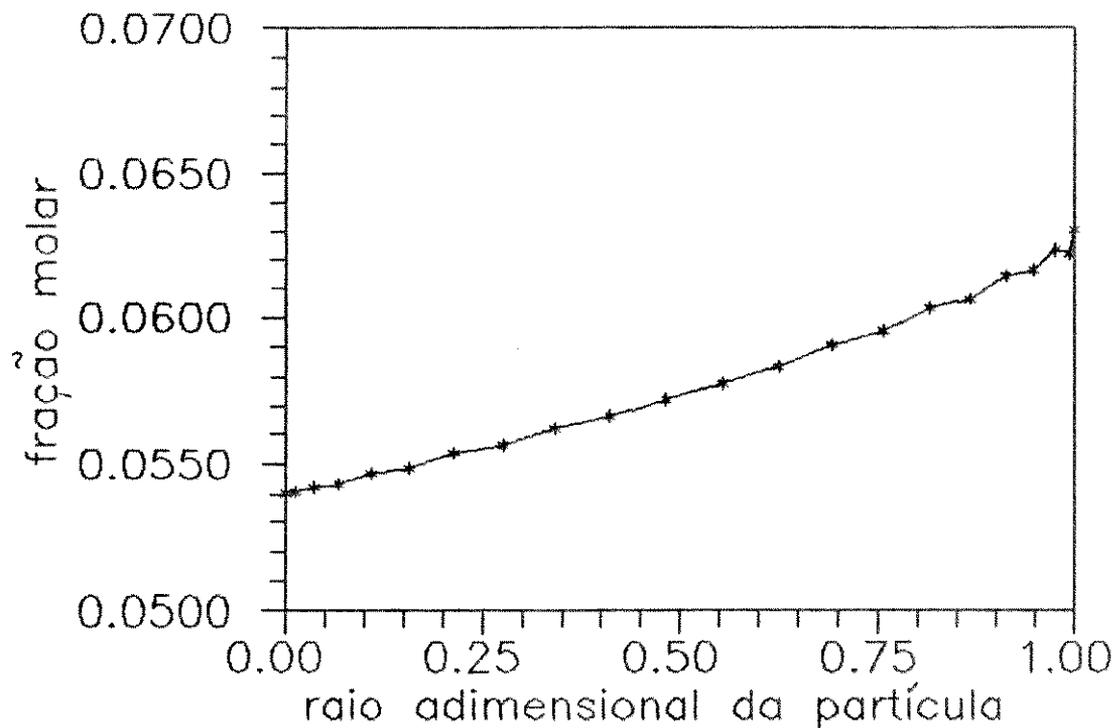


Figura C.1: Perfil de concentração do n-dodecano na partícula de catalisador

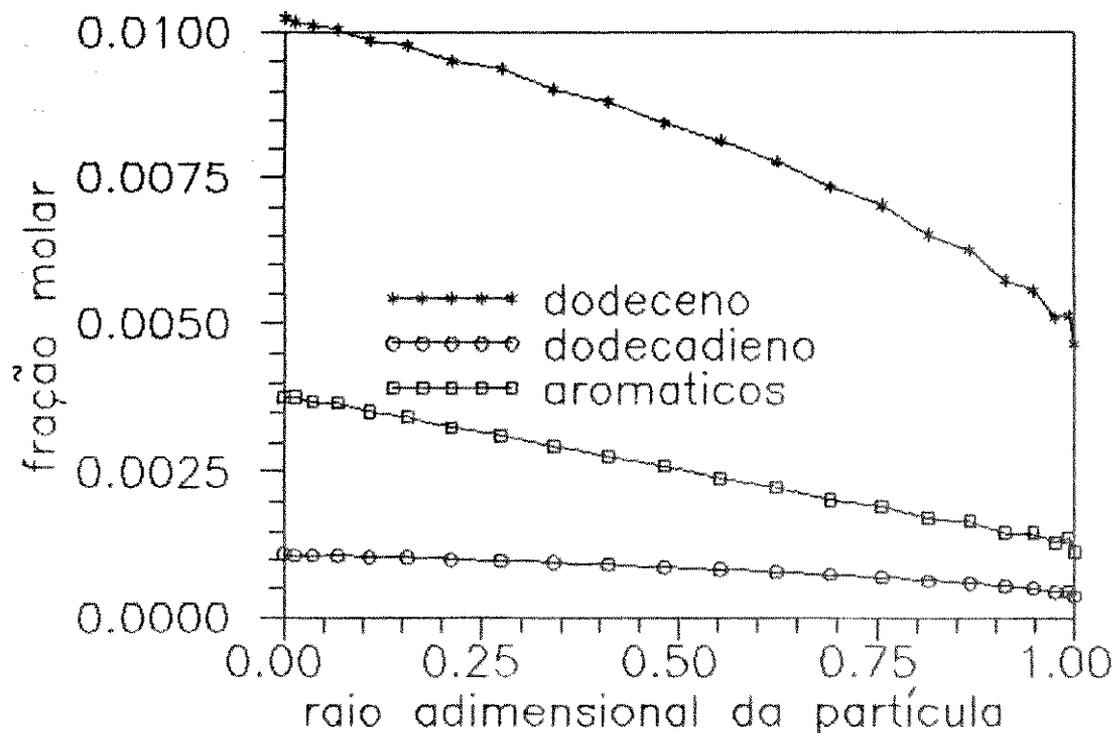


Figura C.2: Perfil de concentração do dodeceno, dodecadieno e aromáticos na partícula de catalisador

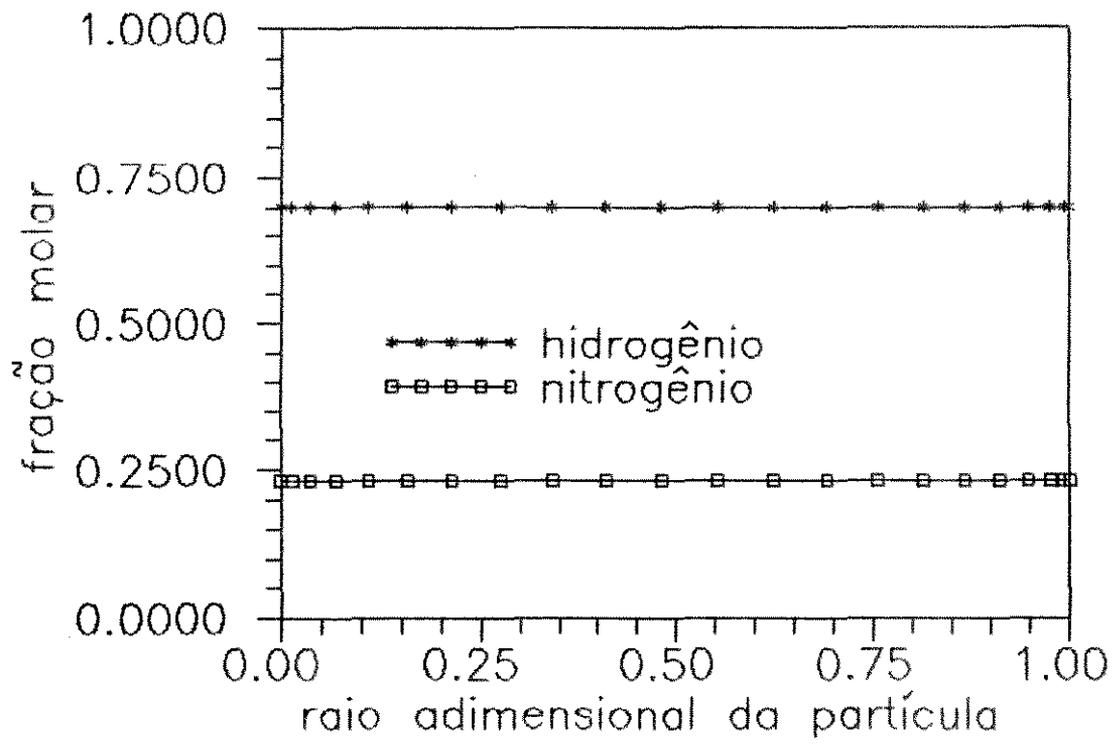
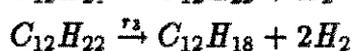
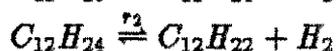


Figura C.3: Perfil de concentração do hidrogênio e nitrogênio na partícula de catalisador

ANEXO I

TAXAS DE REAÇÃO PARA A DESIDROGENAÇÃO DE n-DODECANO

São mostradas as equações de taxa para as três reações consecutivas obtidas por Gannemi [16].



$$r_1 = \frac{\kappa_1 \left(P_{C_{12}H_{26}} - \frac{P_{C_{12}H_{24}} \cdot P_{H_2}}{K_1} \right)}{Q} \quad (I.1)$$

$$r_2 = \frac{\kappa_2 \left(P_{C_{12}H_{24}} - \frac{P_{C_{12}H_{22}} \cdot P_{H_2}}{K_2} \right)}{Q} \quad (I.2)$$

$$r_3 = \frac{\kappa_3 P_{C_{12}H_{22}}}{Q} \quad (I.3)$$

onde

$$Q = P_{H_2}^{3/2} + m_1 \cdot P_{C_{12}H_{24}} + m_2 \cdot P_{C_{12}H_{22}} \quad (I.4)$$

com os seguintes valores para os parâmetros:

$K_1 = 35,48 \times \exp \frac{-1810}{T}$	atm^{-1}
$K_2 = 0,26$	atm^{-1}
$\kappa_1 = 4,9816 \times 10^{17} \times \exp \frac{-24130}{T}$	$mol \cdot atm^{0,5} / g \cdot h$
$\kappa_2 = 2,253 \times 10^{22} \times \exp \frac{-30430}{T}$	$mol \cdot atm^{0,5} / g \cdot h$
$\kappa_3 = 8,2757 \times 10^{30} \times \exp \frac{-44010}{T}$	$mol \cdot atm^{0,5} / g \cdot h$
$m_1 = 7,428 \times \exp \frac{7940}{T}$	$atm^{0,5}$
$m_2 = 69620 \times \exp \frac{747}{T}$	$atm^{0,5}$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 BENNETT,C.O., CUTLIP,M.B., YANG,C.C. Gradientless reactors and transient methods in heterogeneous catalysis. *Chem. Eng. Sci.*, v.27, n.12, p.2255-2264, 1972.
- 2 BERTY,J.M. Reactor for Vapor-Phase Catalytic Studies *Chem. Eng. Progr.*, v.70, n.5, p.78-84, 1974.
- 3 BIRD,R.B., STEWART,W.E., LIGHTFOOT,E.N. *Transport Phenomena* New York: John Wiley & Sons, 1960, 780p.
- 4 CARBERRY,J.J. Designing Laboratory Catalytic Reactors. *Ind. Eng. Chem.*, v.56, n.11, p.39-46, 1964.
- 5 CARBERRY,J.J., TIPNIS,P., SCHMITZ,R. Generate Meaningful Catalytic Kinetics. *CHEMTECH*, v.15, n.5, p.316-319, 1985.
- 6 CEPED *Relatório de caracterização do catalisador DEH-7* Documento pertencente a DETEN QUÍMICA S/A.
- 7 CHRISTOFFEL,E.G. Laboratory Reactors and Heterogeneous Catalytic Processes *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, v.24, n.2, p.159-232, 1982
- 8 DORAISWAMY,L.K., TAJBL,D.G. Laboratory Catalytic Reactors *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, v.10, n.2, p.177-219, 1974.
- 9 ELNASHAIE,S.S.E.H. Response to Comments on "Simulation and Optimization of an Industrial Ammonia Reactor". *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.28, n.8, p.1267, 1989.
- 10 FENG,C.F., KOSTROV,V.V., STEWART,W.E. Multicomponent Diffusion of Gases in Porous Solids. Models and Experiments. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, v.13, n.1, p.5-9, 1974
- 11 FIGUEIREDO,J.L., RIBEIRO,F.R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989. 352p.
- 12 FINLAYSON,B.A. Orthogonal Collocation in Chemical Reaction Engineering. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, v.10, n.1, p.69-138, 1974.
- 13 FOTT,P., SCHNEIDER,P. Mass Transport and a Complex Reaction in Porous Catalyst Pellets: Thiophene Hydrodesulphurization. *Chem. Eng. Sci.*, v.39, n.4, p.643-650, 1984.

- 14 FOTT,P., SCHNEIDER,P. Multicomponent Mass Transport with Complex Reaction in a Porous Catalyst. In: DORAISWAMY,L.K. (Ed.). *Recent Advances in the Engineering Analysis of Chemically Reacting Systems*. New York: John Wiley & Sons, p.50-67, 1984, 611p.
- 15 FROMENT,G.F., BISCHOFF,K.B. *Chemical Reactor Analysis and Design*. 2nd. edn., New York: John Wiley & Sons. 1990, 664p.
- 16 GANGEMI,G.C. *Cinética e Mecanismo da Desidrogenação do n-Dodecano em Catalisador de Pt-Sn-X/Al₂O₃*. Salvador, 1992. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 1992.
- 17 ĀERNÁ,M., ZAHRADNÍK,J., SHNEIDER,P. A Simple Description of Multicomponent Diffusion in Porous Media, II:Conditions for Negligible Forced Flow Effects. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* , v.44, n.2, p.465-474, 1979
- 18 HAYNES JR.,H.W. Calculation of Gas Phase Diffusion and Reaction in Heterogeneous Catalysts. The Importance of Viscous Flow. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.56, n.5, p.582-587, 1978
- 19 KAZA,K.R., JACKSON,R. Diffusion and Reaction of Multicomponent Gas Mixtures in Isothermal Porous Catalysts *Chem. Eng. Sci.*, v.35, n.5, p.1179-1187, 1980
- 20 KAZA,K.R., VILLADSEN,J., JACKSON,R. 3 Intraparticle Diffusion Effects in the Methanation Reaction. *Chem. Eng. Sci.*, v.35, n.1/2, p.17-24, 1980
- 21 KRISHNA,R. Problems and Pitfalls in the Use of the Fick Formulation for Intraparticle Diffusion. *Chem. Eng. Sci.*, v.48, n.5, p.845-861, 1993
- 22 KRYLOVA,T.L., NEKRASOV,N.V., GUDKOV,B.S., GUREVICH,V.R., KIPERMAN,S.L. Mechanism and Kinetics of Dehydrogenation of Higher n-Paraffins on Promoted Platinum Catalysts,I: Hydrogen/Deuterium Isotope Exchange in n-Decane. *Kinetics and Catalysis*, v.21, n.6, p.1060-1063, 1980.
- 23 LEVENSPIEL,O. *Chemical Reactor Engineering*, 2nd. edn., New York: John Wiley & Sons, 1972, 578p.
- 24 LIVBJERG,H., VILLADSEN,J. Kinetics and effectiveness factor for SO₂ Oxidation on an Industrial Vanadium Catalyst *Chem. Eng. Sci.*, v.27, n.1, p.21-38, 1972.
- 25 MAHONEY,J.A. The Use of Gradientless Reactor in Petroleum Reaction Engineering Studies. *Journal of Catalysis*, v.32, n.2, p.247-253, 1974.
- 26 MASON,E.A., MALINAUSKAS,A.P., EVANS III,R.B. Flow and Diffusion of Gases in Porous Media *The Journal of Chemical Physics*, v.46, n.8, p.3199-3216, 1967.

- 27 PRATT, K.C. Small Scale Laboratory Reactors. In: ANDERSON, J.R., BOUDART, M. (Ed.) *Catalysis: Science and Technology*, v.8, Berlin: Springer-Verlag, p.173-226, 1987, 262p.
- 28 REID, R.C., PRAUSNITZ, J., SHERWOOD, T.K. *The properties of Gases & Liquids*. 4th. edn., New York: McGraw-Hill, 1987, 741p.
- 29 SADYKHOVA, Z.A., NEKRASOV, N.V., GUREVICH, V.R., KIPERMAN, S.L. Mechanism and Kinetics of Dehydrogenation of Higher n-Paraffins on Promoted Platinum Catalysts, III: Study of the Kinetics and Mechanism of the Dehydrogenation of n-Decane on Platinum-Tin Catalyst. *Kinetics and Catalysis*, v.22, n.2, p.303-308, 1981.
- 30 SADYKHOVA, Z.A., NEKRASOV, N.V., GUREVICH, V.R., KIPERMAN, S.L. Mechanism and Kinetics of Dehydrogenation of Higher n-Paraffins on Promoted Platinum Catalysts, V: Kinetics of Dehydrogenation of n-Undecane and n-Dodecane on Platinum-Tin Catalyst. *Kinetics and Catalysis*, v.25, n.3, p.497-501, 1984.
- 31 SCHNEIDER, P. Intraparticle Diffusion in Multicomponent Catalytic Reactions. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, v.12, n.2, p.201-278, 1975.
- 32 SCHNITZLEIN, K., HOFMANN, H. Solving the pellet problem for multicomponent mass transport and complex reactions. *Comput. chem. Engng.*, v.12, n.11, p.1157-1161, 1988.
- 33 SMITH, J.M. *Chemical Engineering Kinetics*. 3rd. edn., New York: McGraw-Hill, 1981, 676p.
- 34 SØRENSEN, J.P., STEWART, W.E. Collocation Analysis of Multicomponent Diffusion and Reactions in Porous Catalysts. *Chem. Eng. Sci.*, v.37, n.7, p.1103-1114, 1982.
- 35 VILLADSEN, J., MICHELSEN, M.L. *Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation*. New Jersey: Prentice-Hall. 1978. 446p.