

"CINÉTICA DA SÍNTESE DA AMÔNIA"

Este exemplar corresponde à redação
final da Tese defendida por Maria
Teresa Moreira Rodrigues e aprovada pela
Comissão Julgadora em 05/10/84

089/84

Alcântara

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

CINÉTICA DA SÍNTESE DA AMÔNIA

Autor : Maria Teresa Moreira, Rodrigues

Orientador : Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da
Faculdade de Engenharia de Campinas - UNICAMP
como parte dos requisitos necessários para
obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍ-
MICA

Campinas, SP - Brasil

Outubro de 1984

F. E. C.
BIBLIOTECA

BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais pelo incentivo

Ao Fernando e André com carinho

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Mário de Jesus Mendes pela sua dedicada orientação e auxílio no desenvolvimento deste trabalho e, sobretudo pelo incentivo e amizade.

À Secretária Margarida Seixas Maia pelo excelente trabalho de datilografia e ao desenhista Wilton Furquim pelo esmero na realização das figuras que compõem este trabalho.

ÍNDICE GERAL

	Página
Capítulo 1 - Introdução - - - - -	1
Capítulo 2 - A Síntese Catalítica da Amônia - - - - -	5
2.1 - Introdução - - - - -	6
2.2 - O Catalisador de Síntese da Amônia - - -	14
2.2.1 - Introdução - - - - -	14
2.2.2 - Desenvolvimento do Catalisador de Síntese da Amônia - - - - -	14
2.2.3 - Preparação do Catalisador Industrial de Síntese da Amônia - - - - -	22
2.2.3.1 - Redução do Catalisador de Síntese da Amônia - - - - -	25
2.2.4 - Caracterização do Catalisador de Síntese da Amônia - - - - -	28
2.2.4.1 - Caracterização do Catalisador Oxidado - - - - -	28
2.2.4.2 - Composição da Superfície do Catalisador Reduzido - - - - -	31
2.3 - Influência dos promotores na Síntese Catalítica da Amônia - - - - -	33
2.3.1 - A Alumina como Promotor - - - - -	35
2.3.2 - O óxido de Potássio como Promotor - - - - -	39
2.4 - O Mecanismo da Síntese Catalítica da Amônia - - - - -	44
2.4.1 - A Equação de Temkin-Pyzhev - - - - -	47
2.4.2 - A Hipótese do NH ₂ como Espécie Dominante à superfície - - - - -	52

2.4.3 - A Equação de Temkin para o caso de duas etapas determinantes - - - - -	53
Capítulo 3 - Análise de Dados Cinéticos - - - - -	58
3.1 - Introdução - - - - -	59
3.2 - Fatores Experimentais na Análise de Dados Cinéticos - - - - -	59
3.2.1 - Reatores de Mistura - - - - -	61
3.2.2 - Reatores Tubulares - - - - -	63
3.2.3 - Análise do Desempenho do Reator de Síntese da Amônia - - - - -	70
3.3 - Problemas Básicos da Análise de Dados Cinéticos - - - - -	79
3.3.1 - Métodos Diferenciais de Análise de Dados Cinéticos - - - - -	84
3.3.2 - Métodos Integrais de Análise de Dados Cinéticos - - - - -	86
3.4 - Métodos de Estimacão de Parâmetros - - -	89
3.4.1 - Critérios de Estimacão de Parâmetros -	90
3.4.2 - Métodos de Minimização da Função Objeto - - - - -	92
3.4.2.1 - O Método de Marquardt - - - - -	95
3.5 - O Método de Análise Integral Proposto -	96
Capítulo 4 - Análise e Discussão dos Resultados - - - -	104
4.1 - Introdução - - - - -	105
4.2 - Dados Experimentais - - - - -	106
4.3 - Metodologia da Análise Cinética dos Dados Experimentais - - - - -	117

4.4 - Análise Cinética Baseada na Equação de Temkin-Pyzhev - - - - -	122
4.4.1 - Análise Cinética Não-Isotérmica - - -	124
4.4.1.1 - Otimização por Variação Sistemática dos Parâmetros - - - - -	127
4.4.2 - Discussão Preliminar dos Resultados da Análise Não-Isotérmica com a Equação de Temkin-Pyzhev - - - - -	133
4.4.3 - Análise Cinética Isotérmica da Equação de Ten kin-Pyzhev - - - - -	140
4.5 - Análise Cinética baseada na Equação da Taxa(2.2)-	149
4.6 - Discussão Final e Sugestões - - - - -	156
Referências Bibliográficas - - - - -	162
Nomenclatura - - - - -	168
Anexo 1 - Propriedades Físicas e Termodinâmicas - - - -	170
ANEXO 2 - Estabelecimento das Equações da Taxa para a Síntese da Amônia - - - - -	187

RESUMO

A amônia é um dos derivados do nitrogênio de maior importância industrial e, como tal, a sua produção catalítica a partir do gás de síntese ($N_2:H_2$) tem sido estudada por numerosos pesquisadores.

O levantamento extensivo da literatura realizado evidencia a concordância por parte da maioria dos autores quanto à existência de um mecanismo dissociativo para a reação em catalisadores de ferro promovido, cuja superfície se comportaria como sendo energeticamente heterogênea. Existe contudo ainda uma incerteza quanto à natureza e número das etapas determinantes, bem como quanto à natureza das espécies dominantes à superfície, o que é explicável em parte pelas diferenças de metodologia de preparação dos catalisadores estudados, e explica, por sua vez, a grande variedade de equações da taxa que tem sido propostas para a reação.

A condução de uma análise cinética segura exige a utilização de um método de análise de dados experimentais adequado e simples. Para tanto foi desenvolvido um método de análise integral de dados cinéticos, aplicável particularmente aos dados de conversão obtidos em reatores tubulares integrais.

A discriminação entre modelos cinéticos rivais e a concomitante estimação dos parâmetros cinéticos das equações da taxa derivadas desses modelos pressupõe a disponibilidade de dados cinéticos experimentais confiáveis. A aplicação do método de análise desenvolvido a dados de conversão pa

ra a amônia obtidos em reatores tubulares integrais e disponíveis na literatura evidenciam uma deficiente qualidade de tais dados, devido ao fato de os microreatores tubulares usados não se comportam conforme às hipóteses básicas inerentes à metodologia da análise cinética.

Dentro das limitações impostas pela qualidade dos dados usados é possível concluir pela superioridade da equação clássica de Temkin-Pyzhev para a reação de síntese catalítica da amônia, recomendando-se contudo que tal conclusão seja confirmada a partir de dados mais confiáveis a obter de preferência em microreatores de mistura.

SUMMARY

Ammonia is one of the nitrogen derivative that has a great industrial importance and, such as, its catalytic production from the synthesis gas ($N_2:H_2$) has been studied by several investigators.

The extensive bibliographical research shows a good agreement among several authors as for the existence of a dissociative mechanism for the reaction on iron promoted catalyst, whose surface behaves as energetically non-uniform. It is although an uncertainty about the nature and number of determinant steps, as well as about the nature of the most abundant species at the surface, that is explained by the different methods of catalyst preparation, and explain, by the other hand, the elevated number of rate equations that has been proposed for this reaction.

An assured kinetic analysis must be conducted with a powerful and simple method of experimental data analysis. For this reason, it was developed an integral method of kinetic data analysis, specially applicable to conversion data obtained in integral tubular reactors.

The discrimination between kinetic rival models and simultaneous parameter estimation must be based on assured experimental kinetic data. The application of such method to available conversion data for ammonia obtained in integral tubular reactors, shows that this data are deficient, because the tubular microreactors employed do not behaves in accordance with the hypothesis inherent to the methodology of kinetic

analysis.

Taking into account the limitations of this data , it is possible to conclude that the classic Temkin - Pyzhev rate equation for the catalytic ammonia synthesis best fit the data, but is recommend however that this conclusion must be confirmed from kinetic data preferably obtained in mixing microreactors.

1 - INTRODUÇÃO

A amônia é um dos derivados do nitrogênio de maior importância industrial.

Em virtude do desenvolvimento industrial e agrícola do país, a capacidade de produção de amônia no Brasil apresenta um crescimento considerável nos últimos anos. As estimativas apontam para um crescimento de 75% da capacidade instalada no período de 1981 a 85, passando de 625 mil toneladas para cerca de 1100 mil toneladas anuais. Este crescimento mostra-se contudo insuficiente, sendo previsto um deficit de 120 mil toneladas de amônia em 1985.

A rota mais importante para a síntese catalítica da amônia parte da produção do gás de síntese ($N_2:H_2$) por reforma catalítica de hidrocarbonetos derivados do petróleo e gás natural. A crise do petróleo nos anos 70 levou à necessidade de desenvolvimento de fontes de energia e insumos básicos alternativos para o petróleo, tendo sido para tal implementados no Brasil diversos programas de pesquisa e desenvolvimento. Entre estes destaca-se o Projeto do Hidrogênio, criado na UNICAMP em 1975, com o apoio da FINEP, e visando ao estudo das técnicas de produção (eletrolítica) e de aplicação do hidrogênio. Ao Departamento de Engenharia Química da UNICAMP, recém-criado, coube, entre outras atividades, no âmbito de tal projeto, o estudo da síntese catalítica da amônia.

O programa de estudo do processo de síntese da amônia a partir do hidrogênio eletrolítico previa o desenvolvimento de catalisadores de ferro promovidos e a sua caracterização físico-química e cinética. Para tanto foi feito um levanta-

tamento e análise exaustivo da literatura então disponível, e desenvolvidas várias instalações experimentais, entre as quais um microreator tubular capaz de operar a elevadas temperaturas e pressões.

Entre os resultados, modestos, de um tal programa, podem citar-se o desenvolvimento de uma equação de estado sim ples para a análise termodinâmica do processo de síntese da amônia, bem como de catalisadores obtidos por fusão da magnetita, que se revelaram suficientemente ativos, quando compara dos com catalisadores industriais típicos.

Um outro resultado de tal programa, não menos im portante, foi o reconhecimento das dificuldades associadas ao estudo de uma reação como a síntese da amônia, não obstante o fato de se tratar de uma das reações catalíticas mais impor tantes da indústria química e, como tal, uma das mais extensi vamente analisadas. Em particular, a quantidade de informações disponíveis, associada a dispersão das fontes de tais informações, dificultava sobremodo o estabelecimento de um quadro atual do nível de conhecimento atingido sobre esta reação.

No decorrer dos testes realizados com o microreator desenvolvido foi sentida, por outro lado, a necessidade de se dispor de um método suficientemente simples para a aná lise dos dados de conversão obtidos, de modo a permitir o estudo da aplicabilidade das diferentes equações da taxa propos tas na literatura.

Sendo assim, o presente trabalho foi desenvolvido com as seguintes finalidades básicas :

- Avaliação crítica da literatura disponível sobre a reação de síntese catalítica da amônia, no que se refere aos aspectos básicos da preparação e caracterização do catalisador e do mecanismo da reação;
- Implementação de um método de análise integral de dados cinéticos;
- Aplicação de um tal método a dados de conversão experimentais para a reação de síntese da amônia, visando não só avaliar a aplicabilidade de tal método, como também, se possível, a discriminação entre os diferentes modelos cinéticos propostos para a reação.

Este trabalho representa uma continuação do programa de desenvolvimento iniciado com o Projeto do Hidrogênio, não obstante o fato de este ter sido já interrompido há vários anos, o que impossibilitou o recurso a dados experimentais próprios.

2. A SÍNTESE CATALÍTICA DA AMÔNIA

2.1 - Introdução

A síntese da amônia ocorre segundo a reação:



1 Durante muito tempo, após a descoberta da amônia e o esclarecimento da sua composição química, foram feitos esforços para produzi-la diretamente por combinação de uma parte de nitrogênio com três partes de hidrogênio. Estas tentativas mostraram que não há combinação espontânea destes elementos, sendo necessário um agente acelerador da velocidade de reação.

Os primeiros indícios de um possível equilíbrio químico para esta reação foram obtidos por Ramsay e Young (1884), no estudo da decomposição da amônia em presença de ferro^{1,2}.

Em 1904, Haber e Van Oordt, usando ferro como catalisador, à pressão atmosférica e temperaturas até cerca de 1000°C, observaram a existência de um equilíbrio químico, sendo este estudado tanto pela síntese como pela decomposição da amônia^{2,3}.

Nernst e Jost (1906-1907) realizaram experiências a várias pressões (40-75atm) e temperaturas (685-1040°C) em presença de platina, ferro e manganês como catalisadores, obtendo dados de maior confiança para a reação (1)^{1,2}. Estes estudos foram retomados por Haber e Le Rossignol (1907-1908) para pressões entre 100 e 300 atm usando ósmio e urânio como catalisadores.

Posteriormente, Larson e alii^{4,5} (1923-1924) realiza

ram estudos extensos sobre a termodinâmica da síntese da amônia; alguns dos seus resultados, até hoje utilizados, acerca do equilíbrio da reação (1) são mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Porcentagem de amônia no equilíbrio para uma mistura H_2/N_2 3:1 (Larson e Dodge;1924)^{4,5}

Temperatura (°C)	Pressão, (atm)					
	10	50	100	300	600	1000
200	50,66	74,38	81,54	89,94	95,37	98,29
300	14,73	39,41	52,04	70,96	84,21	92,55
400	3,85	15,27	25,12	47,00	65,20	79,82
500	1,21	5,56	10,61	26,44	42,15	57,47
600	0,49	2,26	4,52	13,77	23,10	31,43
700	0,23	1,05	2,18	7,28	12,60	12,87

Sendo a reação de formação da amônia fortemente exotérmica, ela é favorecida termodinamicamente pelo recurso a baixas temperaturas (Tabela 2.1). No entanto, na síntese industrial é necessário um compromisso entre a cinética da reação e a termodinâmica e, para tanto, há necessidade de se trabalhar a temperaturas mais elevadas (cerca de 400-500°C), favorecendo a cinética mas penalizando o rendimento em amônia.

A grande barreira que se apresentava na produção industrial de amônia sintética era a de projetar um processo econômico, envolvendo grandes volumes de gases a altas pressões e

temperaturas, com rendimentos que não excediam 10 a 15%.

Haber¹ contornou ou resolveu esta dificuldade concebendo um ciclo de síntese da amônia envolvendo duas idéias básicas :

- a) separação da amônia sob pressão, sem expansão da mistura de reação;
- b) recirculação e resfriamento dos gases não reagidos, conservando a energia de compressão, e repondo a mistura H_2/N_2 em quantidades equivalentes à amônia formada. Este esquema foi testado pela primeira vez em pequena escala em 1909.

Outro aspecto fundamental para a produção industrial de amônia sintética em escala industrial era o catalisador empregado. Até aquela data (1904), os catalisadores que apresentavam indícios mais promissores de atividade catalítica eram o urânio e ósmio, testados por Haber. No entanto, um processo industrial em larga escala não poderia depender de catalisadores raros e caros tais como o ósmio e urânio.

Esta dificuldade foi vencida graças ao trabalho de desenvolvimento de um catalisador para a síntese da amônia realizado por Mittasch² (1909), que resultou no catalisador de ferro duplamente promovido com Al_2O_3 e K_2O que, com pequenas modificações, é empregado até o presente.

A combinação do processo Bosch de produção do gás de síntese com o processo Haber de produção de amônia deu origem ao processo Haber-Bosch de síntese industrial de amônia, cuja primeira unidade industrial entrou em funcionamento em 1913. Embora outras variantes do processo de síntese tenham sido desenvolvi-

das em seguimento ao processo Haber-Bosch, como é evidenciado na Figura 2.1; os processos tipo Haber-Bosch modificado baseados diretamente nas patentes de Haber, e caracterizados essencialmente por uma reciclagem dos gases após sua passagem pelo reator, assim como uma pressão média de síntese da ordem de 300 atm, conservaram durante muito tempo maior representatividade.

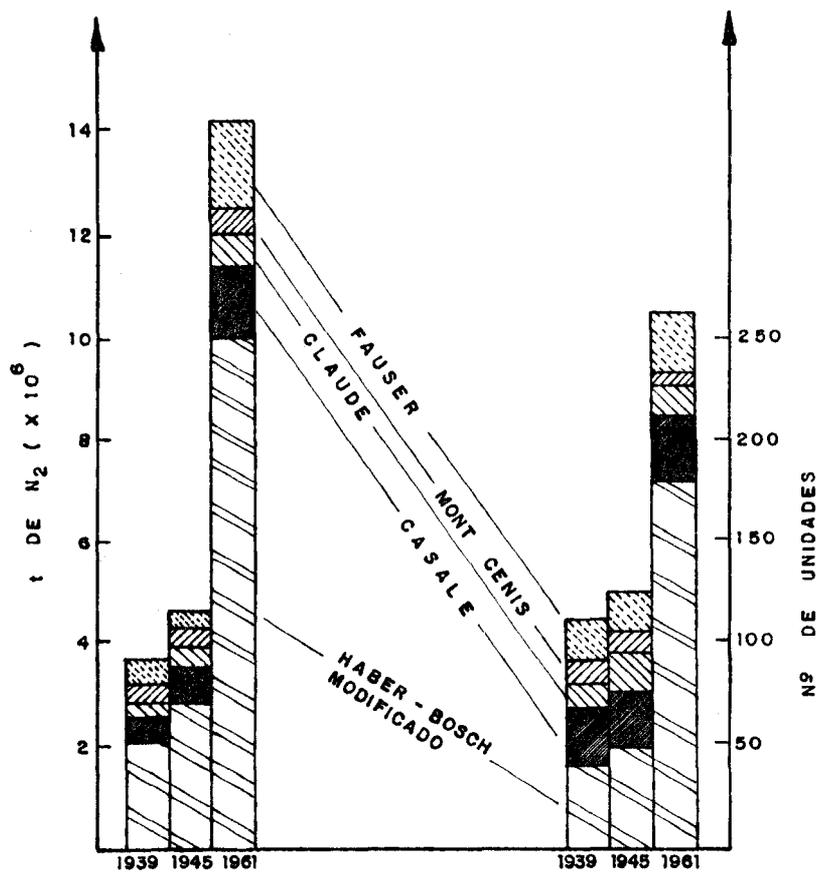


Figura 2.1 : Processos industriais de síntese da amônia⁶

Em todos estes processos o nitrogênio é fixado ao hi

drogênio para formar a amônia em presença de um catalisador ; existem contudo variações nos arranjos e construção dos equipamentos, composição dos catalisadores, temperatura e pressão usadas. A Tabela 2.2 permite uma comparação condensada dos diferentes processos de síntese de amônia usados até a década de 60.

Tabela 2.2 : Processos industriais de síntese da amônia

Processo	Pressão (atm)	Temperatura (°C)	Catalisador	Recirculação	Conversão (%)
Haber-Bosch (BASF)	200-350	500	Ferro duplamente promovido	sim	8
Haber-Bosch Modificado	200-300	500	Ferro duplamente promovido	sim	20-22
Claude	900-1000	500-650	Ferro promovido	não	40-85
Casale	600	500	Ferro promovido	sim	15-18
Fausser	200	500	Ferro promovido	sim	12-33
Mont-Cenis	100	400-425	Cianeto de ferro	sim	9-20

A característica essencial dos processos do tipo Haber-Bosch modificado é a moderada pressão de síntese. Este fato, aliado à baixa velocidade superficial do gás, assegura uma elevada vida média do catalisador, que pode atingir até 7 anos, o que diminui consideravelmente as perdas provocadas pelas interrupções necessárias para substituir o catalisador. A esta vantagem opõe-se o alto volume do reator, bem como a necessida

de de resfriar os gases com amônia líquida para conseguir a necessária separação da amônia formada. Por outro lado, a baixa conversão alcançada obriga a recircular uma grande quantidade de gás, aumentando os custos de operação.

A partir dos anos 60 a tecnologia de síntese da amônia ganhou grande impulso, em vista da demanda crescente deste produto para a preparação de fertilizantes. Isto resultou numa otimização do processo ao longo de três linhas de desenvolvimento : redução da energia consumida por tonelada de amônia produzida; aumento da capacidade das unidades de síntese; localização das unidades de produção em função das disponibilidades de matéria prima.

As usinas de produção de amônia de primeira geração (1930-1960) resultaram da associação de três processos parciais - produção do gás de síntese, purificação do gás de síntese e síntese da amônia - cada um deles otimizado separadamente. As unidades de 2ª geração são caracterizadas por uma otimização do conjunto destes três processos, com vista à redução da energia necessária e à obtenção, pelo efeito de escala, de um custo mínimo de produção.

O fator determinante da evolução sofrida pela tecnologia de síntese da amônia a partir dos anos 60 foi a substituição dos compressores alternativos por compressores centrífugos. Estes, além de compactos, são extremamente versáteis, podendo ser acionados por meio de motores elétricos, por turbinas a gás ou por turbinas a vapor. Por outro lado, a utilização dos turbocompressores pressupõe uma vazão mínima do gás de

síntese, o que impõe automaticamente uma capacidade mínima da planta de síntese.

De uma maneira geral, as usinas integradas de síntese da amônia, que utilizam a produção do vapor dentro do processo para acionar os turbocompressores, têm capacidades da ordem de 1000 t de amônia/dia.

Este processo de integralização conduziu a algumas modificações do processo de síntese propriamente dito, as quais se consubstanciaram numa redução sensível da pressão de síntese, cujo valor ótimo está situado entre 150 e 300 atm, assim como a adoção de um único tipo de reator, o reator "quench - cooling" (~~Figura 2.24~~). Este tipo de reator apresenta uma vantagem sobre os demais tipos de reatores até então empregados¹ (reatores politrópicos, reatores com multi-estágios quasi-adiabáticos etc) a saber, a facilidade de ajuste das condições operatórias com o declínio da atividade catalítica, evitando o superaquecimento e mantendo o ponto quente do leito na mesma posição.

O projeto de um reator de síntese da amônia envolve a escolha não só do tipo de reator usado mas também das condições operatórias, com a finalidade de obter um rendimento ótimo na produção de uma dada quantidade de amônia.

Considerações de ordem puramente termodinâmica, envolvendo apenas o equilíbrio da reação de síntese, embora permitam delinear claramente os limites impostos à reação, não constituem por si só um guia seguro para a escolha das condições operatórias. O uso de uma equação da taxa para a reação possibilita uma avaliação bastante exata das diferentes variáveis

da síntese da amônia, a saber, a pressão, temperatura, velocidade espacial e composição da mistura gasosa.

A análise e o estabelecimento da equação da taxa da reação são o resultado de um conjunto de atividades de desenvolvimento complementares envolvendo :

- O modo de preparação e a caracterização dos catalisadores ;
- A exploração da natureza das espécies intermediárias e da eventual etapa determinante da reação com vistas ao esclarecimento do seu mecanismo.

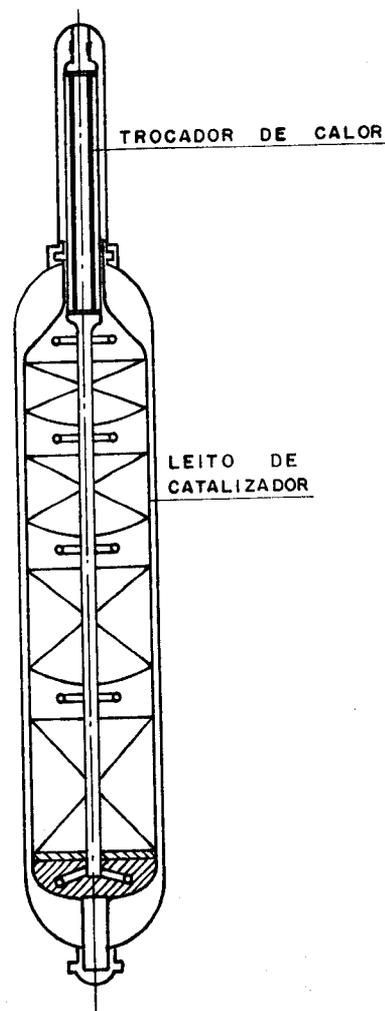


Figura 2.2 : Reator quench-cooling

2.2 - O catalisador de síntese da amônia

2.2.1 - Introdução

É elevado o número de substâncias que apresentam uma atividade catalítica apreciável na síntese da amônia; entre estas podem citar-se o Fe, os Os e os nitretos de Mo, W e U.

O ferro promovido é o único catalisador hoje empregado em escala industrial. Ele é formado por ferro metálico e quantidades variáveis de óxidos de metais alcalinos, como o K_2O , e óxidos de propriedades acídicas ou anfotéricas, como o Al_2O_3 .

O catalisador duplamente promovido ($Fe+K_2O+Al_2O_3$) foi originalmente desenvolvido por Mittasch e col. em 1909. Atualmente são empregados catalisadores multi-promovidos, destacando-se o catalisador triplamente promovido ($Fe+K_2O+Al_2O_3+CaO$), que apresenta grande estabilidade térmica.

O desenvolvimento do catalisador de síntese da amônia foi o resultado de um extenso programa de pesquisas, onde cerca de 10000 catalisadores foram testados.

2.2.2 - Desenvolvimento do catalisador de síntese da amônia

Nos anos de 1820 a 1900 os esforços feitos para usar a atividade catalítica da platina, que é um catalisador típico de hidrogenação, assim como a atividade do hidrogênio nascente para a redução do nitrogênio elementar falharam completamente,

levando a crer que não seria possível a síntese direta da amônia a partir de seus elementos, num único processo catalítico. No entanto, foi possível levar a termo, como se viu, o estudo do equilíbrio químico da síntese da amônia, em presença de catalisadores como ferro, urânio e ósmio.

As diferenças no comportamento catalítico dessas duas categorias de substâncias, juntamente com a observação de que ocorre formação de amônia por combinação espontânea do nitrogênio atômico com hidrogênio molecular, conduziram à hipótese de que a principal barreira a ser vencida na síntese da amônia por hidrogenação do nitrogênio seria a inércia química da molécula de N_2 .

A alta estabilidade da molécula de nitrogênio é evidenciada pela sua energia de ligação de 941 kJ.mol^{-1} , a maior dentre as moléculas diatômicas. O primeiro requisito para um catalisador de amônia deveria ser então o de induzir configurações reativas do N_2 , com o dispêndio de um mínimo de energia, conduzindo a ligações do nitrogênio ativado na forma de um complexo nitrogênio/catalisador.

Por outro lado, como segundo requisito, essa associação nitrogênio/catalisador, na qual a ligação N - N é substancialmente enfraquecida ou completamente rompida, não deveria ser suficientemente forte para formar um complexo altamente estável. Isto é essencial para reduzir a energia de ativação das etapas subsequentes do processo catalítico.

No início dos trabalhos de desenvolvimento do catalisador para a síntese da amônia Mittasch observou que a melhor

atividade catalítica era exibida pelos metais dos 6º, 7º e 8º grupos da tabela periódica. A Tabela 2.3 mostra a eficiência catalítica de alguns desses metais na síntese da amônia.

O fato de uma determinada substância exibir boa atividade catalítica não a habilita incondicionalmente a ser usada como catalisador industrial. Ela deve também conservar essa atividade durante um período de tempo aceitável, isto é, apresentar uma estabilidade aceitável.

Após a seleção preliminar dos elementos que exibiam indícios promissores de atividade catalítica, os esforços de desenvolvimento foram direcionados de forma a acentuar essa característica ainda incipiente.

Döbereiner² (1824) descreveu pela primeira vez a atividade catalítica de certas substâncias combinadas, enfatizando o aumento de eficiência alcançado com tais combinações, em comparação com as substâncias puras.

Baseado nestas informações e também na hipótese de que a formação de nitretos seria uma etapa básica na síntese da amônia, Mittasch iniciou a pesquisa de catalisadores multi-componentes para a síntese da amônia.

Uma de suas primeiras observações foi o aumento de rendimento da síntese quando se adicionava ao ferro metálico diferentes quantidades de hidróxido de sódio e de potássio.

Em 1909 ele testou uma amostra de magnetita de Gällivare, obtendo bons rendimentos em amônia durante um longo período. Nesta altura o bom desempenho dessa amostra de magne-

tita foi atribuído à estrutura altamente porosa obtida após a redução do óxido de ferro a ferro metálico. Esta hipótese ganhou força, pois o ferro metálico suportado em asbesto apresenta uma estrutura bem mais compacta e baixos rendimentos em amônia. Amostras de magnetita de diferentes procedências, submetidas a tratamento de redução e condições operatórias semelhantes, não catalisaram contudo a reação de síntese da amônia, levando-se a abandonar tal hipótese. Posteriormente verificou-se que as amostras de magnetita que não catalisavam a síntese da amônia apresentavam impurezas que agiam como venenos da reação.

As pesquisas com catalisadores multi-componentes prosseguiram então com a preparação sintética de catalisadores equivalentes em estrutura e composição à magnetita de Gällivare, tomando-se algumas precauções adicionais: emprego de matérias-primas de alta pureza na confecção dos catalisadores ; emprego de gás de síntese altamente purificado; desenvolvimento de métodos especiais de preparação de catalisadores a fim de garantir uma mistura efetiva entre os diversos componentes.

Após o estudo sistemático da adição de diferentes sais e óxidos a diferentes metais base, e em particular o ferro, ~~Mittasch~~ chegou às seguintes conclusões :

- 1) Certas substâncias, se misturadas efetivamente com o ferro, aumentam fortemente a atividade catalítica deste na síntese da amônia, com aumento simultâneo de sua vida útil. Especificamente óxidos com altos pontos de fusão e grande resistência à redução são, em pequenas quantidades, promotores

eficientes. Dentre estes, os óxidos de alumínio e magnésio apresentam efeitos particularmente favoráveis, e em menor escala os óxidos de cálcio e bário;

- 2) Outras substâncias atuam como venenos do catalisador, mesmo estando presentes em traços. Nesta categoria incluem-se o enxofre, cloro, fósforo e arsênio e alguns metais tais como o zinco;
- 3) A adição de alguns óxidos ou metais, tais como prata, cobre e dióxido de titânio, não afeta a atividade do catalisador de ferro;
- 4) Os promotores podem, numa certa extensão, contrabalançar a presença de certos venenos;
- 5) A combinação de mais de dois componentes pode apresentar efeitos favoráveis na atividade catalítica. A combinação de ferro, alumina e pequenas quantidades de potássio exibe uma atividade catalítica mais acentuada;
- 6) O aumento da atividade catalítica é observado em misturas de ferro com outros metais cataliticamente ativos tais como cobalto, molibdênio, tungstênio e urânio. Estes são casos de ativação mútua;
- 7) Outros metais que também catalisam a síntese da amônia, tais como ósio, rutênio e urânio, podem também ser promovidos por outras substâncias. No entanto nenhuma dessas combinações apresenta o mes

Tabela 2.3 - Eficiência de metais puros como catalisadores de síntese da amônia³

Metal	Rendimento em NH ₃ nas condições padrão*	Atividade como função do tempo	Efeitos de envenenamento		Composição, nas condições de síntese
			Reversível	Irreversível	
Ferro	2,0%	Rápido decréscimo até ca. de 10% da atividade inicial	H ₂ O, O ₂ , CO ₂	S, Se, Te, As, P, CO	Metal
Cobalto	0,2%	Declínio lento da atividade	H ₂ O, O ₂ , CO ₂	S, Se, Te, As, P, CO	Metal
Níquel	0,0 até 0,1%	Rapidamente torna-se inativo	H ₂ O, O ₂ , CO ₂	S, Se, Te, As, P, CO	Metal
Molibdênio	1,5%	Mantem a atividade inicial por longo tempo	Menos suscetível que Fe, Co, Ni	menos suscetível que Fe, Co, Ni	mistura metal-nitreto do metal
Tungstênio	0,4%	Mantém a atividade inicial por longo período	Menos suscetível que Fe, Co, Ni	Menos suscetível que Fe, Co, Ni	Mistura metal-nitreto do metal
Manganês	0,8%	Rápido declínio devido à alta suscetibilidade ao envenenamento	-	H ₂ O, O ₂ , S, Se, Te, As, P, CO	Mistura metal-nitreto do metal
Urânio	1,0 até 2,5%	Declínio lento	-	H ₂ O, O ₂ , S, Se, Te, As, P, CO	Mistura metal-nitreto do metal
Cério	0,3 até 1,0%	Declínio lento	-	H ₂ O, O ₂ , S, Se, Te, As	Mistura metal-nitreto do metal
Ósmio	2,0%	Permanece praticamente constante	H ₂ O, O ₂ , CO	As, P	Metal
Rutênio	Provavelmente 1%		H ₂ O, O ₂ , CO	As, P	Metal

* 2 gramas de catalisador em um pequeno reator, 550°C, 100 atm, composição do gás 1:1 N₂:H₂.
velocidade espacial = 30.000 até 50.000 h⁻¹.

Tabela 2.4 : Efeito dos promotores nos catalisadores de síntese da amônia³

Metais	óxidos e combinações de óxidos promotores	Metais promotores	Efeito na atividade de metais não promo- vidos*
Ferro	Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ +K ₂ O óxidos de terras raras Cr ₂ O ₃ +MnO CaO Cr ₂ O ₃	Mo W	2% → 4% → 5% Tempo de vida grande- mente prolongado
Cobalto	Al ₂ O ₃	Mo W	0,2% → 1,5 % Menor efeito dos pro- motores do que com ferro
Níquel		Mo W	0,1% → 0,3%
Molibdênio	Os óxidos não apresen- tam efeito promotor	Ni, Pd Co, Pt Fe	1,5% → 0,4%
Tungstênio	Os óxidos não apresen- tam efeito promotor	Ni, Pd Co, Pt Fe	0,4% → 1,2%
Ósmio	Li ₂ O Na ₂ O K ₂ O ThO ₂	Mn	2% → 4%
Manganês	Al ₂ O ₃ CaO V ₂ O ₅	Os	0,8% → 2,5%
Urânio	MgO ZrO		1,0% → 2,5%
Cério	MgO		0,3% → 1,0%

* 2 gramas de catalisador em um pequeno reator, 550°C, 100 atm, composi-
ção do gás 1:1 N₂/H₂, velocidade espacial = 30.000 até 50.000 h⁻¹

mo desempenho do ferro promovido. Nas Tabelas 2.3 e 2.4 são apresentados os rendimentos de alguns catalisadores promovidos; facilmente se verifica que, nas condições apontadas, o catalisador de ferro promovido é superior aos demais.

Este laborioso trabalho de pesquisa de Mittasch levou, como já foi dito, ao estabelecimento definitivo do ferro promovido com Al_2O_3 e K_2O como o catalisador da síntese da amônia. A título de exemplo, as propriedades de um moderno catalisador de síntese da amônia são apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 : Propriedades típicas de um catalisador de síntese da amônia não reduzido

Apresentação : pastilhas de 3 a 9 mm de diâmetro	
Massa específica aparente : $2,64 \text{ g/cm}^3$	
Composição química (% em peso)	
Fe_3O_4	- - - - - 94,8
K_2O	- - - - - 1,0
Al_2O_3	- - - - - 2,0
CaO	- - - - - 1,5
MgO	- - - - - 0,2
SiO_2	- - - - - 0,5

2.2.3 - Preparação do catalisador industrial de síntese da amônia

Tradicionalmente o catalisador de síntese da amônia é preparado por fusão em atmosfera oxidante de uma mistura de ferro com baixo teor de carbono e dos óxidos promotores nas proporções desejadas, à exceção do potássio que é adicionado na forma de carbonato¹⁰. A oxidação controlada do ferro dá origem à magnetita, que foi a matéria-prima originalmente empregada como catalisador de síntese da amônia. Por esta razão o catalisador é preparado, por vezes, diretamente a partir da magnetita. A mistura, após a fusão e homogeneização, é resfriada e moída, sendo então reduzida a ferro metálico em atmosfera de H_2 ou H_2/N_2 nas condições de síntese^{10,11,12}.

Mittasch^{2,13} já observara que para um bom desempenho do catalisador são decisivas as proporções de promotores utilizadas, a forma de preparação do catalisador e a estrutura do sólido obtido. Por essa razão, existe uma grande preocupação em caracterizar o catalisador no estado oxidado, e elucidar as transformações que ocorrem durante as etapas de resfriamento e redução, as quais afetam profundamente o desempenho do catalisador.

Em continuação às pesquisas sobre a atividade de catalisadores na síntese da amônia, Mittasch¹³ ocupou-se com a ação promotora do óxido de alumínio no catalisador de ferro, nas duas formas α e γ - alumina, em catalisadores preparados das seguintes formas:

1 - Catalisador obtido por fusão oxidante do ferro carbonilo em pó com adição de :

a) α - Al_2O_3 ;

b) γ - Al_2O_3 .

2 - Catalisador obtido por co-precipitação dos hidróxidos de ferro e alumínio a partir de uma solução de nitrato ; no estado não reduzido estes catalisadores foram pré-aquecidos:

a) a $1100^{\circ}C$;

b) a $500^{\circ}C$.

3.a) Catalisador obtido por adição de $\alpha-Al_2O_3$ ao hidróxido de ferro precipitado a partir de uma solução de nitrato de ferro por meio de amônia. A mistura secada a $120^{\circ}C$ foi moída e em seguida aquecida em corrente de ar até $1100^{\circ}C$;

b) Catalisador obtido como em a) só que com adição de:

$\gamma-Al_2O_3$.

4.a) e b) Catalisadores obtidos como em 3.a) e 3.b) respectivamente, aquecidos em corrente de ar a $500^{\circ}C$.

5.a) Ferro carbonilo em pó misturado mecanicamente com :

α - Al_2O_3 ;

b) Ferro carbonilo em pó misturado mecanicamente com :

γ - Al_2O_3 .

6 - Ferro fundido em atmosfera oxidante (Fe_3O_4)

7 - Ferro precipitado de solução (Fe_2O_3)

8 - Ferro carbonilo puro.

Nestes testes, a quantidade de alumina, quando adicionada, foi sempre de 10% em peso.

Na Tabela 2.6 apresenta-se a variação da atividade dos catalisadores num teste de 48 h a 500°C e 200 atm. A atividade foi medida em % em volume de NH₃ no gás de saída do reator.

Tabela 2.6 : Atividade catalítica de diversos catalisadores a 500°C e 200 atm.¹³

Catalisador	% NH ₃ (em Vol.)							
	4h	8h	12h	16h	20h	24h	36h	48h
1.a)	3,0	6,6	9,6	10,8	11,5	11,6	11,5	11,7
b)	2,8	6,4	9,6	10,9	11,5	11,5	11,8	11,6
2.a)	3,4	7,0	9,1	10,4	10,7	10,7	10,3	10,6
b)	3,1	7,0	9,0	9,8	10,0	10,1	10,0	10,0
3.a)	3,4	7,5	8,7	9,3	9,3	9,5	9,7	9,7
b)	3,0	7,6	8,4	9,1	9,5	9,7	9,6	9,6
4.a)	5,4	4,0	3,3	2,8	2,0	1,6	0,4	0,2
b)	3,7	7,8	8,0	8,5	8,6	8,5	8,8	8,6
5.a)	1,4	1,1	1,0	0,80	0,70	0,65	0,35	0,20
b)	1,5	1,1	0,8	0,70	0,65	0,60	0,30	0,20
6.	5,1	4,2	3,3	2,6	2,0	1,5	0,50	0,20
7.	5,8	4,7	3,5	2,5	1,9	1,2	0,40	0,1
8.	1,3	1,0	1,0	0,80	0,65	0,60	0,40	0,25

Embora não sejam disponíveis estudos semelhantes com outros catalisadores multipromovidos, os resultados obtidos

evidenciam claramente a necessidade de usar métodos que garantam a formação de uma solução sólida entre a magnetita e os óxidos promotores.

2.2.3.1 - Redução do catalisador de síntese da amônia

A forma ativa do catalisador de síntese é o ferro metálico. Ela é obtida por redução do óxido de ferro segundo a reação:



A redução é feita através da admissão de N_2 ao próprio reator de síntese, aumentando-se progressivamente a admissão de H_2 até se atingir a relação H_2/N_2 desejada para a síntese da amônia^{1,11}. Este procedimento é utilizado pois assim que ocorre formação de ferro metálico inicia-se também a produção de amônia, abreviando-se o período de indução da reação.

Tanto a taxa de resfriamento como as condições sob as quais o processo de redução é realizado, tais como o perfil temporal de temperatura e a velocidade espacial do hidrogênio ou da mistura reacional, possuem grande influência sobre a atividade do catalisador.

A área externa do catalisador permanece praticamente inalterada durante o processo de redução. No entanto, a área da superfície externa representa apenas uma pequena fração da área total do catalisador, frente a área representada pelo sistema de poros. Isto fica evidenciado pela massa específica do ferro metálico ($7,86 \text{ g/cm}^3$) em comparação com a massa específi

ca dos catalisadores reduzidos ($2,7 - 3,7 \text{ g/cm}^3$).

Nielsen¹⁴ mostrou que a distribuição do tamanho de poros varia com a temperatura de redução. A Figura 2.3 mostra a dependência da distribuição do tamanho de poros de um catalisador multipromovido ($\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO}$) de composição não fornecida (Catalisador KM1) com a temperatura de redução. Quando a temperatura de redução é aumentada o raio dos poros também aumenta e, conseqüentemente, diminui a área superficial do catalisador.

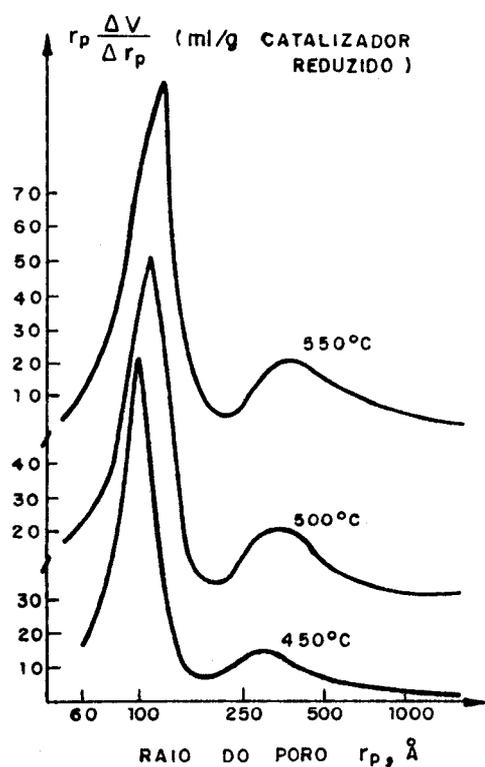


Figura 2.3 : Distribuição do sistema de poros do catalisador KM1 em função da temperatura¹⁴

Outro aspecto da redução de catalisadores de síntese da amônia diz respeito à formação de água, segundo a reação (2)^{11,12}. A água é um veneno temporário do catalisador de síntese da amônia; além disso, ela pode provocar a sinterização do catalisador, diminuindo, conseqüentemente, a sua atividade.

Este efeito indesejável, causado pelo vapor de água, pode ser contornado usando-se altas velocidades espaciais e temperaturas mais baixas durante a redução. Isto porque, quanto maior for a velocidade espacial do gás menor é o tempo de contato do catalisador com o vapor de água e menor é a concentração desta no gás que atravessa o reator de síntese. Temperaturas de redução menores também favorecem concentrações mais baixas de vapor de água no gás, pois provocam a diminuição da taxa de redução.

O controle de temperatura é ainda fundamental para evitar o sobreaquecimento do catalisador, pois tão logo ocorre a formação de ferro metálico há conseqüente formação de amônia, que é um processo altamente exotérmico.

O catalisador de amônia é hoje normalmente fornecido ao usuário no estado pré-reduzido¹². Isto significa que o catalisador é inicialmente reduzido, passando em seguida por um processo de estabilização, que consiste em expor o catalisador reduzido a baixas concentrações de oxigênio (1 - 2%), oxidando-se uma fina camada externa do catalisador. Este tratamento possui várias vantagens : abrevia o tempo de redução na planta, visto que o catalisador se encontra no máximo 10% oxidado, facilita seu manuseio, já que o catalisador de síntese da amônia

no estado reduzido é pirofórico, e reduz os riscos associados a uma deficiente condução da redução do catalisador na planta.

2.2.4 - Caracterização do catalisador de síntese da amônia

As experiências de Mittasch^{2,13} mostraram que a atividade catalítica depende, em grande parte, do histórico do catalisador. A estrutura cristalina do catalisador tem sido objeto de vários estudos, pois diversas características do catalisador reduzido, tais como porosidade, resistência térmica e dificuldade de sinterização são creditadas a alterações provocadas pela presença dos promotores na rede cristalina do catalisador oxidado¹⁵.

2.2.4.1 - Caracterização do catalisador oxidado

O catalisador de síntese da amônia pode ser preparado de diferentes maneiras; no entanto qualquer um dos métodos empregados conduz a um sólido cuja estrutura inicial é semelhante à da magnetita.

Magnetita é um nome genérico dado a um sólido composto de óxido ferroso, FeO , e óxido férrico, Fe_2O_3 , sendo que estas duas espécies podem estar presentes em diferentes proporções. Quando a relação Fe^{3+}/Fe^{2+} é igual a 2,0 a magnetita é chamada estequiométrica.

Os estudos cristalográficos mostram que a magnetita apresenta uma estrutura espinela invertida^{16,17,18} (Figura 2.4). A unidade de célula consiste em uma gaiola de 32 íons O^{2-}

num arranjo cúbico de face centrada, com os cations distribuídos entre as posições intersticiais. Existem 64 sítios de simetria tetraédrica com um máximo de 8 posições ocupadas por íons Fe^{3+} e 32 sítios de simetria octaédrica com um máximo de 16 posições ocupadas por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} .

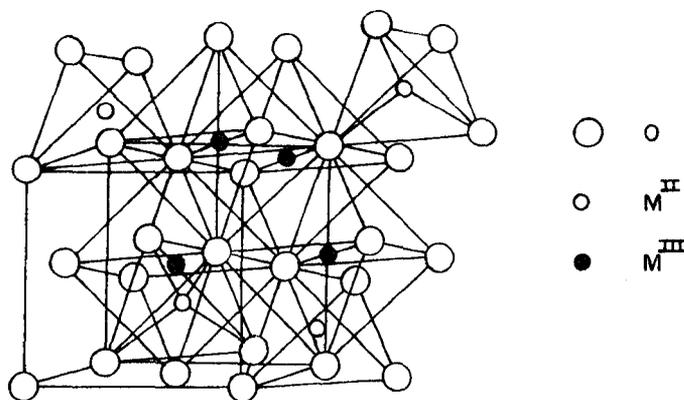


Figura 2.4 : Estrutura espinela normal¹⁷

Através de estudos cristalográficos é possível detectar diferenças entre as amostras de magnetita que apresentam uma relação $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ diferente de 2,0. Para o caso em que essa relação é superior a 2,0, a análise do espectro da difração de Raio - X mostra a existência de uma única fase, não havendo segregação de Fe_2O_3 ¹⁶. No entanto, para o caso oposto ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} < 2,0$), Nielsen¹⁴ observou uma região de transição entre Fe_3O_4 e FeO .

Através de técnicas de estudo da composição da superfície do catalisador, tal como a técnica ESCA, que permite iden

tificar não sã os elementos presentes à superfície mas também os respectivos estados quĩmicos, verificou-se que os promotores estã presentes à superfície, provavelmente na forma de óxidos.

Existem muitos defeitos que podem ocorrer na estrutura espinela da magnetita, pois, como se viu, ela apresenta vários sítios octaédricos e tetraédricos vazios, podendo haver dissolução de outros componentes óxidos. Alguns cátions tais como Al^{3+} e Mg^{2+} podem ser homogeneamente distribuídos na matriz da magnetita, já que sã íons pequenos, formando um sólido misto com uma estrutura espinela. A formação da espinela $FeAl_2O_4$ em solução sólida com o Fe_3O_4 foi detectada em amostras de catalisadores contendo Al_2O_3 em quantidade aproximadamente igual ao excesso de FeO ¹⁵.

Hã, contudo, uma grande divergência acerca da quantidade de promotores, e em especial da alumina, que se pode dissolver na matriz da magnetita. Experiências acerca da variação do ponto de Curie de catalisadores promovidos mostraram que apenas uma pequena quantidade destes promotores (ca 1% mol) forma solução sólida com a magnetita¹⁵. Esta é uma observação inesperada com relação à alumina, já que esta é um promotor textural.

Contudo, outros autores observaram a variação da constante de célula de catalisadores promovidos com alumina, concluindo que quantidades bem maiores (ca 14 mol%) deste óxido se dissolvem no seio da magnetita. As diferenças observadas nestes dois casos foi atribuída, mais uma vez, às diferenças

nas formas de preparação do catalisador, já que no primeiro caso foi empregado o método de co-precipitação de hidróxidos e no segundo o método clássico da fusão de óxidos. Em todo caso, parece estar confirmada a hipótese de formação de uma solução sólida da alumina com a magnetita^{15,18,19}.

Com relação aos demais óxidos promotores, principalmente o óxido de potássio, as informações são escassas, mas provavelmente eles não se dissolvem na matriz da magnetita, distribuindo-se à superfície do catalisador^{12,14}.

2.2.4.2 - Composição da superfície do catalisador reduzido

A composição à superfície do catalisador de síntese da amônia tem sido tradicionalmente determinada pela técnica de quimisorção seletiva do CO, CO₂ e fisisorção do N₂ a baixas temperaturas²⁰.

Esta técnica foi utilizada em catalisadores não promovidos, promovidos por Al₂O₃ e duplamente promovidos (Al₂O₃, K₂O). Os resultados indicam que uma grande parte da superfície é ocupada pelos promotores.

No entanto, esta técnica conduz a resultados ambíguos quando estão presentes promotores com características de acidez ou basicidade semelhantes, interferindo na quimisorção do CO e CO₂. Alternativamente, Silverman e alii²¹ utilizaram a técnica da espectroscopia Auger (AES) para o estudo da superfície destes catalisadores, bem como do catalisador triplamente promovido (CaO, K₂O, Al₂O₃). Na Tabela 2.7 são comparados os resultados obtidos pelas duas técnicas.

Tabela 2.7 : Composição da superfície de um catalisador duplamente promovido²¹.

Composto	Fração da superfície através da AES	Fração da superfície por Quim. Seletiva
Fe	0,45	0,48
K ₂ O	0,43	0,38
Al ₂ O ₃	0,03	0,14 ¹
S	0,09	

1: Por diferença

A pequena quantidade de Al₂O₃ presente na superfície do catalisador parece confirmar a hipótese de que, mesmo no catalisador reduzido, este óxido encontra-se dissolvido na matriz de ferro.

Com base nestes resultados os autores propuseram um modelo para a superfície do catalisador duplamente promovido (K₂O, Al₂O₃), segundo o qual um complexo K₂O - Al₂O₃ é formado à superfície, evitando a decomposição do K₂O durante a redução, já que este permanece no catalisador mesmo depois de muitos anos de uso.

Por outro lado, Pirug e alii²² realizaram experiências de co-adsorção do potássio e oxigênio em uma superfície de Fe (110) e observaram que há formação de ligações oxigênio-ferro e não oxigênio-potássio, indicando que este promotor, durante a síntese da amônia, se encontra no estado metálico.

No entanto deve-se ter em conta que as experiências foram realizadas em uma superfície de ferro completamente limpa, sem a presença de outros promotores que podem alterar significativamente este quadro.

Com relação aos demais promotores, como o CaO e MgO, tudo indica que estejam presentes na forma de óxidos distribuídos na superfície do catalisador de ferro metálico^{12,14}.

2.3 - Influência dos promotores na síntese catalítica da amônia

O esclarecimento da ação dos promotores na síntese catalítica da amônia é de grande interesse, não só pelas perspectivas de otimização do catalisador, mas também porque, como se verá, essa ação está direta ou indiretamente relacionada com o mecanismo da reação.

Já foi dito anteriormente que muitas substâncias, quando adicionadas ao catalisador, podem alterar a taxa de produção de amônia. Estes efeitos podem ter tanto um caráter inibidor da atividade catalítica como promotor. O efeito promotor pode ser visualizado facilmente pela Tabela 2.4. A Figura 2.5 mostra, qualitativamente, as diversas conclusões de Mittasch apontadas no item 2.2.2. Ela ilustra as alterações provocadas na atividade catalítica do ferro metálico sob a influência de diferentes substâncias. A curva (1) ilustra a desativação do ferro pelo enxofre; a curva (2) o aumento da atividade catalítica resultante da adição do quartzo como suporte; a curva (3) a ativação do ferro pela alumina e a curva (4) a ativação mū-

tuas de dois metais catalíticamente ativos.

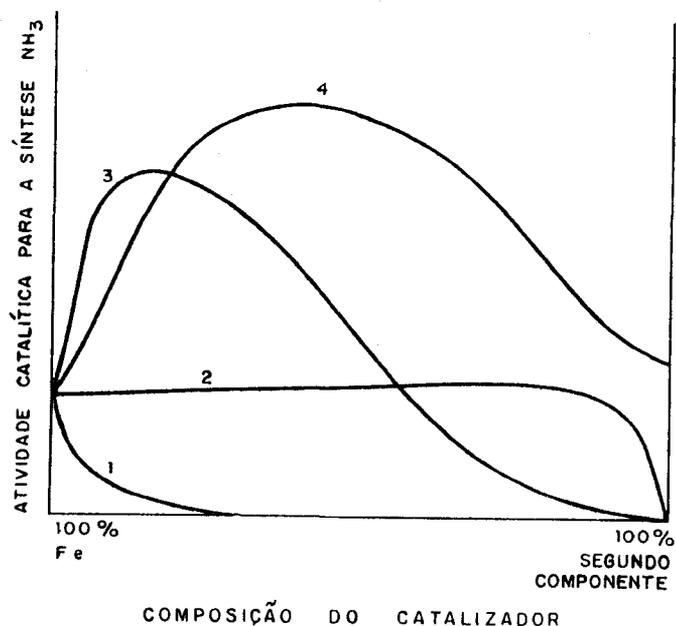


Figura 2.5 : Modificação da atividade catalítica do ferro por adição de outras substâncias² (Vd. texto)

O catalisador clássico de síntese da amônia é, como se viu, o catalisador a base de ferro duplamente promovido com óxido de alumínio (Al_2O_3) e óxido de potássio (K_2O). A Tabela 2.8 mostra a importância da adição destes promotores, principalmente quando estão presentes em conjunto.

De acordo com estes dados, nas condições apontadas, o óxido de potássio, K_2O , atua por si só não como um promotor mas sim como um inibidor moderado, tanto a 30 como a 100 atm. Se, todavia, o K_2O for adicionado ao ferro juntamente com o óxido de alumínio ele causa um aumento da atividade catalítica, o qual é particularmente pronunciado a altas pressões.

Estas informações e observações mostram a importância do esclarecimento do mecanismo da ação destas substâncias sobre a atividade do catalisador.

Tabela 2.8 : Atividade de catalisadores de ferro³

Nº	Promotores (% Peso)		% NH ₃ à saída (*)	
	Al ₂ O ₃	K ₂ O	30 atm	100 atm
1	-	-	3,30	5,49
2	-	1,20	1,57	3,43
3	1,31	-	5,35	9,35
4	1,05	0,26	5,80	13,85

(*) Testes a 450⁰C; velocidade espacial = 5000 V/V/H
com uma mistura 3:1 H₂/N₂

2.3.1 - A alumina como promotor

De uma maneira geral, admite-se hoje que a alumina é essencialmente um promotor textural do catalisador de síntese da amônia, ou seja, ela contribui para criar e manter uma elevada área específica do catalisador, sem alterar a sua atividade catalítica intrínseca, no processo de redução.

Emmett²³ determinou as áreas superficiais específicas de uma série de catalisadores de amônia promovidos e não promovidos. A Tabela 2.9 evidencia o efeito da alumina sobre a área superficial do catalisador.

Tabela 2.9 : Área superficial de catalisadores de ferro determinadas por adsorções de N_2 a baixas temperaturas³

Nº	Composição	Área Superficial (m^2/g de catalisador)
1	Fe_3O_4	0,02
2	Fe (0,15% Al_2O_3 como impureza)*	0,55
2.a	O mesmo *	1,24
3	Fe + 1,07 % K_2O	0,56
4	Fe + 1,03 % Al_2O_3	9,44
5	Fe + 10,2 % Al_2O_3	11,03
6	Fe + 0,35 % Al_2O_3 + 0,08 % K_2O	2,50
7	Fe + 1,3 % Al_2O_3 + 1,59 % K_2O	4,04
8	Fe + Al_2O_3 + K_2O + CaO^{**}	8,2
9	Fe + Al_2O_3 + K_2O + CaO^{**}	12,6

*Aparentemente não há explicação para as diferenças apresentadas por estes dois catalisadores.

**Não foram fornecidas as composições destes dois catalisadores.

Até recentemente este efeito era explicado pela formação de "ilhas" de alumina na superfície dos grãos de ferro²⁴. Durante o processo de redução do catalisador, a alumina, que

não é reduzida, separaria os cristais de ferro, através de um filme fino à superfície dos cristais. Estas "ilhas" de alumina evitariam a sinterização, impedindo o contato entre os cristais.

Em estudos mais recentes este efeito tem sido explicado de preferência à luz dos resultados de estudos cristalográficos, tanto do catalisador oxidado como do catalisador reduzido. Como se viu atrás, vários autores^{15,18,19} observaram essencialmente a mesma estrutura entre a magnetita e o catalisador promovido com Al_2O_3 . Brill²⁴ também chegou à mesma conclusão observando que a presença do Al_2O_3 não provoca o aparecimento de outra fase cristalina, indicando a formação de uma solução sólida da espinela normal $FeO \cdot Al_2O_3$ na estrutura do $FeO \cdot Fe_2O_3$.

Na forma reduzida do catalisador Perniconi²⁵ sugeriu que o mecanismo de promoção dos óxidos não básicos, nomeadamente a alumina, está relacionado com a desordem causada pela sua presença na matriz de ferro. De acordo com diferentes observações, a alumina estaria presente na matriz de ferro na forma de inclusões paracristalinas na forma de um óxido misto de alumínio e ferro ($Fe Al_2O_4$). A presença dos grupos ("Clusters") $Fe Al_2O_4$ confere maior estabilidade à forma ativa do catalisador ($Fe - \alpha$) aumentando a temperatura de transição $Fe - \alpha \rightarrow Fe - \gamma$. Quando esta transição ocorre verifica-se no meadamente o desaparecimento da paracristalinidade e segregação gradual do $Fe Al_2O_4$.

Apesar de vários estudos usarem catalisadores de ferro contendo 10% em peso de Al_2O_3 , Ozaki⁹ recomenda que a quan-

tidade de alumina no catalisador não exceda 2,5-3% em peso, por duas razões. A primeira razão é ilustrada pela Figura 2.6: a adição de alumina provoca um aumento de área específica do catalisador, atingindo-se um patamar por volta de 2,5-3% em peso, sugerindo que acima deste valor o óxido de alumínio é liberado da matriz de ferro, não tendo mais efeito sobre a área específica. Por outro lado, havendo segregação do óxido de alumínio, este vai ocupar parte da área do catalisador disponível para a reação, fazendo com que a atividade catalítica deste praticamente desapareça quando a alumina está presente em quantidades superiores a 6% em peso.

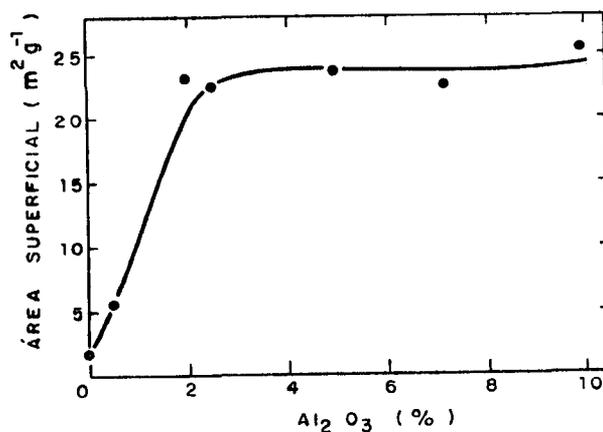


Figura 2.6 : Área superficial específica do catalisador Fe-Al₂O₃ como função do conteúdo de Al₂O₃⁹

Embora não esteja ainda definitivamente estabelecida a forma como a alumina se encontra presente no catalisador de

síntese da amônia, a sua importância como promotor textural é indiscutível. Alguns autores tem-se reportado a uma possível influência da alumina no mecanismo da reação de síntese da amônia. Esta influência se traduziria pelo favorecimento da formação de espécies NH₃ na superfície do catalisador, em função do caráter ácido a esta conferido pela presença da alumina²⁰.

2.3.2 - O óxido de potássio como promotor

Os promotores influenciam a síntese da amônia basicamente em dois aspectos. O primeiro consiste numa influência sobre as características estruturais do catalisador conferindo-lhe maior estabilidade, resistência às impurezas do gás de síntese e durabilidade. Neste sentido atua a alumina que é, como se viu, um promotor textural. Por outro lado alguns promotores, tal como o óxido de potássio, aumentam a atividade específica do catalisador.

A maneira pela qual o óxido de potássio provoca o aumento da taxa da reação de síntese da amônia é ainda objeto de discussão. Uma teoria mais antiga atribui a ação promotora do óxido de potássio à sua ação neutralizante da alumina acídica, o que contribuiria para acelerar a desorção da amônia formada, liberando os centros ativos na superfície do catalisador³. Contudo, esta teoria, que em parte é confirmada pela observação de que o óxido de potássio parece estar associado à alumina, ou mesmo a outros óxidos ácidos ou anfóteros, em catalisadores multi-promovidos²¹, não permite explicar satisfatoriamente algumas observações recentes, a saber²⁶:

- A presença do K_2O no catalisador aumenta a atividade específica por átomo de ferro à superfície.
- A presença do K_2O no catalisador induz a promoção da quimisorção e equilíbrio isotópico do N_2 pelo H_2 , dando aparentemente origem a espécies NH em catalisadores duplamente promovidos.

O aumento da atividade específica por átomo de ferro à superfície tem sido atribuído a um decréscimo da função trabalho do ferro^{12,26}. É sabido que os átomos alcalinos encontram-se num estado parcialmente iônico na superfície de metais de transição, doando uma fração elevada dos seus elétrons de valência ao metal, com conseqüente decréscimo da função trabalho deste²⁷. Embora este comportamento tenha sido de fato observado para catalisadores de ferro promovidos com potássio²⁸, torna-se necessário no entanto estabelecer até que ponto tal observação pode ser estendida a catalisadores promovidos com óxido de potássio.

Ozaki²⁶ sugeriu que a alta densidade eletrônica resultante da doação de elétrons pelo potássio à superfície do ferro seria responsável pela transformação da espécie mais abundante à superfície de catalisadores $Fe-Al_2O_3$, o nitrogênio atômico, no seu estado reduzido, NH , em catalisadores $Fe-Al_2O_3-K_2O$. Ele observou que a taxa de mistura isotópica do N_2 , em presença do catalisador $Fe - Al_2 O_3$, se reduzia sensivelmente em presença do hidrogênio, indicando, aparentemente, que a energia de ativação da reação é aumentada. Por outro lado, no catalisador binário esta taxa é significativamente aumentada, levando

a crer que este efeito é causado pela presença do K_2O .

Esta conclusão está em desacordo com as observações de Brunauer e alii²⁰, a saber:

- A adsorção de hidrogênio a $100^{\circ}C$ em catalisadores Fe - Al_2O_3 é aumentada quando há adsorção prévia de nitrogênio indicando, aparentemente, a formação de radicais NH ;
- Em catalisadores binários Fe - Al_2O_3 - K_2O , a presença de átomos de nitrogênio na superfície do catalisador inibe a adsorção do hidrogênio, indicando que a superfície é coberta preferencialmente por átomos de nitrogênio.

Van Ommen e alii²⁹, estudando o catalisador duplamente promovido, propõem a existência do potássio no catalisador na forma não de óxido mas sim de hidróxido, que seria a espécie mais estável termodinamicamente nas condições de síntese. O KOH seria formado a partir de K_2O e água, mesmo estando esta última presente em quantidades muito pequenas. Partindo desta hipótese, Altenburg³⁰ propôs uma explicação totalmente diversa para o efeito promotor do óxido de potássio. Segundo este autor, sua ação estaria relacionada com a presença de grupos-OH existentes à superfície do catalisador promovido pelo Al_2O_3 . Estes grupos teriam a possibilidade de reagir com o nitrogênio adsorvido dissociativamente formando espécies NH e NH_2 à superfície do catalisador. A presença do KOH inibiria a ação dos grupos hidroxila de modo que em catalisadores duplamente promovidos a espécie mais abundante à superfície do catalisador se

ria o nitrogênio no estado atômico. A hipótese de um efeito eletrônico à superfície do catalisador causado pela presença do óxido de potássio é descartada por Altenburg, pois ele deveria ser acompanhado de uma redução da energia de ativação da reação, o que não é observado quando se faz a análise cinética da síntese da amônia.

Ozaki²⁶ mostrou também que o potássio metálico à superfície do catalisador provoca um aumento mais pronunciado da atividade catalítica do ferro do que o óxido de potássio. Em prosseguimento a este trabalho, Ertle alii²⁸ estudaram a importância do potássio na adsorção do nitrogênio em uma superfície limpa de ferro metálico, Fe (100), e em uma superfície K + Fe (100), observando um aumento significativo da taxa de adsorção do nitrogênio atômico. Segundo o modelo de adsorção proposto, o nitrogênio seria pré-adsorvido na forma molecular, sendo em seguida quimisorvido dissociativamente. A energia de ativação de adsorção do nitrogênio é, como se verá, função do grau de cobertura da superfície, então a influência do potássio se manifestaria através do aumento da energia de adsorção do nitrogênio molecular, e redução da energia de ativação inicial para a quimisorção do nitrogênio atômico. Este processo é ilustrado através de um diagrama de potencial tipo Lennard-Jones (Figura 2.7).

O aumento da energia de adsorção do N_2 é creditado à pronunciada transferência de carga eletrônica do potássio para o ferro que se traduz na redução substancial da sua função trabalho causada pela presença do potássio, como se disse acima.

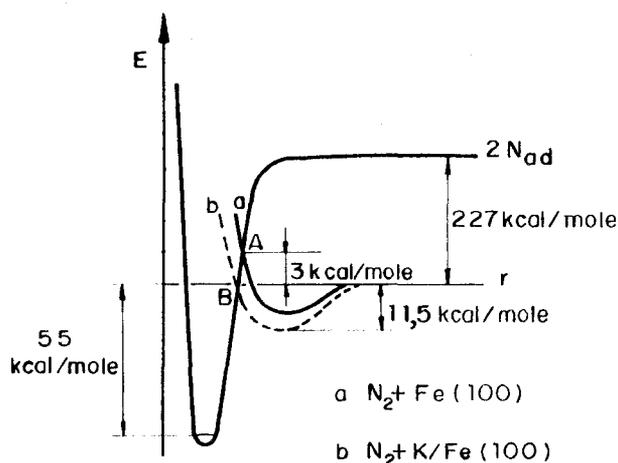


Figura 2.7 : Diagrama de energia potencial para a adsorção molecular e atômica do N₂ em uma superfície Fe (100) e K + Fe (100)²⁸

Embora estes resultados devam ser encarados com certas restrições, dadas as condições altamente ideais de preparação do catalisador, elas parecem reafirmar as conclusões de Emmett, que indicam o nitrogênio atômico como espécie intermediária mais abundante na síntese da amônia.

Como se vê, a análise do catalisador de síntese da amônia é muito complexa, e as hipóteses advindas das observações feitas pelos diversos pesquisadores não são conclusivas como, frequentemente, são contraditórias.

As dificuldades em se comparar o valor destas observações são devidas principalmente a três aspectos, a saber :

- Diferenças nas formas de preparação dos catalisadores;
- Diferenças na composição dos catalisadores;

- Diferenças nas condições sob as quais os catalisadores são testados.

Todavia, um dos interesses destes estudos reside no estabelecimento de algumas diretrizes básicas para a proposição de mecanismos de síntese da amônia, que permitam, através das equações da taxa deles derivadas, a análise dos dados cinéticos.

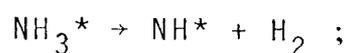
2.4 - O mecanismo da síntese catalítica da amônia

A análise e o estabelecimento do mecanismo de uma reação catalítica é o resultado de um conjunto de atividades complementares, visando a elucidação do processo de adsorção/desorção dos reagentes e produtos, o estudo da interação das espécies adsorvidas com a superfície do catalisador e das espécies adsorvidas entre si, a determinação de possíveis etapas determinantes, etc.

Os primeiros estudos cinéticos sobre o mecanismo de síntese da amônia foram realizados entre 1915 e 1935 em sistemas estáticos e, dadas as baixas pressões envolvidas, visavam sobretudo o estudo da reação de decomposição da amônia. Contrariamente às expectativas, esta reação se mostrou extremamente complexa, e algumas observações iniciais tais como :

- A taxa da reação depende do grau de cobertura da superfície;
- A primeira etapa da reação de decomposição da amônia é a formação do radical NH à superfície. (Esta

hipótese era sustentada pela observação de que, a 150°C em um catalisador de tungstênio, havia produção de hidrogênio numa quantidade correspondente aproximadamente à equação :



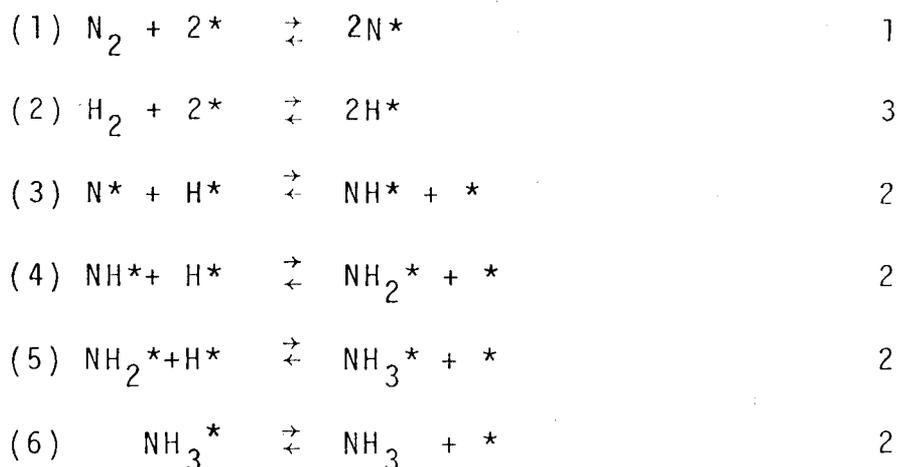
onde NH_3^* e NH^* representam espécies adsorvidas, enquanto que a temperaturas superiores, cerca de 200°C quantidades adicionais de hidrogênio eram produzidas correspondendo à equação :



embora não fossem conclusivas, abriram perspectivas para o estudo da reação em sistemas contínuos.

A síntese catalítica da amônia foi extensivamente estudada por Emmett e Temkin a partir da década de 30, os quais estabeleceram algumas hipóteses básicas até hoje utilizadas na derivação da maioria das equações da taxa publicadas na literatura, tais como a heterogeneidade da superfície do catalisador e a natureza da etapa determinante. Está claro, contudo, que tais estudos, e os que a eles se seguiram, não permitem o estabelecimento de conceitos definitivos acerca da etapa determinante e da natureza das espécies intermediárias.

De uma maneira geral, a reação de síntese da amônia em catalisadores de ferro pode ser explicada pelo seguinte conjunto de reações elementares³¹:

N^os estequiométricos

A partir de um mecanismo deste tipo é possível, derivar a maioria das equações propostas na literatura, dependendo das hipóteses acerca da etapa determinante, da espécie ou espécies mais abundantes à superfície do catalisador, bem como da natureza da superfície.

A primeira equação da taxa proposta com sucesso para a reação de síntese da amônia foi a conhecida equação de Temkin-Pyzhev³²

$$r = k P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right], \quad (2.1)$$

onde K_e é a constante de equilíbrio para a reação de síntese e α um parâmetro, que segundo os autores seria igual a 0,5.

Estudos relativos à influência dos promotores na síntese da amônia abriram novas perspectivas mecanicistas para a reação. De fato, Ozaki³³, como se viu, propôs que a cobertura

da superfície consiste principalmente na espécie NH adsorvida. Esta hipótese conduz a equação da taxa da forma :

$$r = k P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{NH_3}} \right)^{2\alpha} \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right] \quad (2.2)$$

A equação (2.2) difere da equação (2.1), formalmente, apenas na ordem em relação ao hidrogênio.

Mais recentemente Temkin³⁴ propôs uma nova equação da taxa com base na hipótese de que, para condições afastadas do equilíbrio, existiriam duas etapas determinantes da reação:

$$r = \frac{k P_{N_2}^{(1-\alpha)} \left[1 - \frac{P_{NH_3}^2}{(K_e P_{N_2} P_{H_2}^3)} \right]}{\left[\frac{k_1}{P_{H_2}} + \frac{P_{NH_3}^2}{K_e P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right]^\alpha \left[\frac{k_1}{P_{H_2}} + 1 \right]^{(1-\alpha)}}, \quad (2.3)$$

onde K_e é ainda a constante de equilíbrio para a reação de síntese.

2.4.1 - A equação de Temkin-Pyzhev

Como se mostra no Anexo 2, a equação de Temkin-Pyzhev (2.1) pode ser derivada a partir do mecanismo (1-6) através da admissão das seguintes hipóteses:

- A etapa determinante da reação é a adsorção do nitrogênio atômico;
- A principal espécie adsorvida à superfície é o ni

nitrogênio atômico;

- Os calores de adsorção e desorção do nitrogênio variam linearmente com o grau de cobertura da superfície.

Um dos aspectos do mecanismo da síntese da amônia que primeiramente mereceu a atenção dos pesquisadores foi o da quimisorção do nitrogênio. Emmett e alii³⁵ realizaram experimentos de equilíbrio de adsorção do nitrogênio puro e em uma mistura $H_2/N_2/NH_3$ a altas pressões, num catalisador duplamente promovido (1,3% Al_2O_3 e 1,59% K_2O), observando que a adsorção do nitrogênio pode ser descrita por uma isoterma de Freundlich, com o volume de nitrogênio adsorvido aumentando em proporção a $(P_{N_2})^{1/6}$. Os autores estimaram um valor médio do calor de adsorção de 35,0 kcal/mol, e uma energia de ativação de adsorção de 16,0 kcal/mol. Eles observaram ainda que a taxa de quimisorção do N_2 era praticamente igual à taxa de formação do NH_3 nas mesmas condições experimentais. Esta observação permitiu estabelecer que, em princípio, a etapa determinante da síntese catalítica da amônia em catalisadores duplamente promovidos seria a adsorção do nitrogênio.

Esta hipótese foi reforçada pelos trabalhos de Bokhoven e alii³⁶, que determinaram o número estequiométrico da reação de síntese da amônia como sendo igual a um. O número estequiométrico representa o número de vezes que a etapa mais lenta deve ocorrer, a fim de que a reação global ocorra uma vez, e, como é evidente, para o mecanismo formado pelas reações (1-6), somente a adsorção do nitrogênio tem o número estequio-

métrico igual a um (1).

Apesar da evidência de que a etapa determinante é a adsorção do nitrogênio, resta ainda a dúvida se esta ocorre na forma atômica ou molecular³⁷.

Ertl³¹ estudou a adsorção do nitrogênio através de várias técnicas, e reuniu evidências de que ela ocorre através de um mecanismo dissociativo. Segundo o modelo de adsorção proposto pelo autor (Figura 2.7), há uma pré-adsorção não ativada do nitrogênio, a qual é muito rápida, de forma a ser estabelecido o equilíbrio $N_2 \rightleftharpoons N_2^*$. A transição entre a adsorção molecular e a adsorção atômica é ativada e extremamente lenta, com um coeficiente de adesão da ordem de 10^{-7} para o catalisador de ferro puro. O autor determinou também a temperatura de desorção no vácuo das espécies envolvidas na reação, estabelecendo que o nitrogênio molecular é desorvido da superfície a temperaturas inferiores a -100°C , enquanto que o nitrogênio atômico somente desorve a temperaturas superiores a 450°C . Segundo estas observações, se o mecanismo da reação de síntese fosse associativo, a superfície deveria, em condições estacionárias, ficar saturada com N^* para temperaturas inferiores a 450°C .

Como se mostra no Anexo 2, é impossível, através da análise de dados cinéticos da reação, decidir se o mecanismo de adsorção do nitrogênio é associativo ou dissociativo.

Posteriormente, Temkin e Pyzhev³² formularam uma teoria sobre a quimisorção do nitrogênio baseada na isoterma de Frumkin - Slygin (também conhecida como isoterma de Temkin) e

na equação de Zeldovich e Roginskii (também conhecida como equação de Elovich), que conduziu à equação (2.1).

A teoria de Temkin e Pyzhev foi reinterpretada por Brunauer e alii³⁸ em termos da hipótese de uma superfície energeticamente não uniforme e de uma dependência linear do calor de adsorção do N_2 com o grau de cobertura da superfície. Os autores, usando as isotermas obtidas anteriormente por Emmett³⁵, constataram que, no intervalo de condições estudadas, o calor de adsorção decresce de um valor inicial de 44,0 kcal/mol até cerca de 30,0 kcal/mol, em função da quantidade de nitrogênio adsorvido, enquanto que a energia de ativação de adsorção diminui linearmente com a quantidade de nitrogênio adsorvido.

Estas hipóteses foram parcialmente confirmadas pelos trabalhos de Scholten³⁹⁻⁴¹, que estudou a cinética da quimisorção do N_2 em catalisadores de ferro promovidos com alumina. Para a faixa de graus de cobertura $0,08 < \theta < 0,25$ foi realmente observada uma variação linear das energias de ativação de adsorção e desorção com o grau de cobertura. Contudo para graus de cobertura mais elevados a energia de ativação de adsorção é praticamente constante, enquanto que o calor de desorção sofre um declínio menos acentuado (Figura 2.8).

Scholten explicou estas observações admitindo que para baixos graus de cobertura o nitrogênio seria adsorvido sob a forma atômica, enquanto que para graus de cobertura mais elevados haveria apenas uma dissociação parcial do nitrogênio.

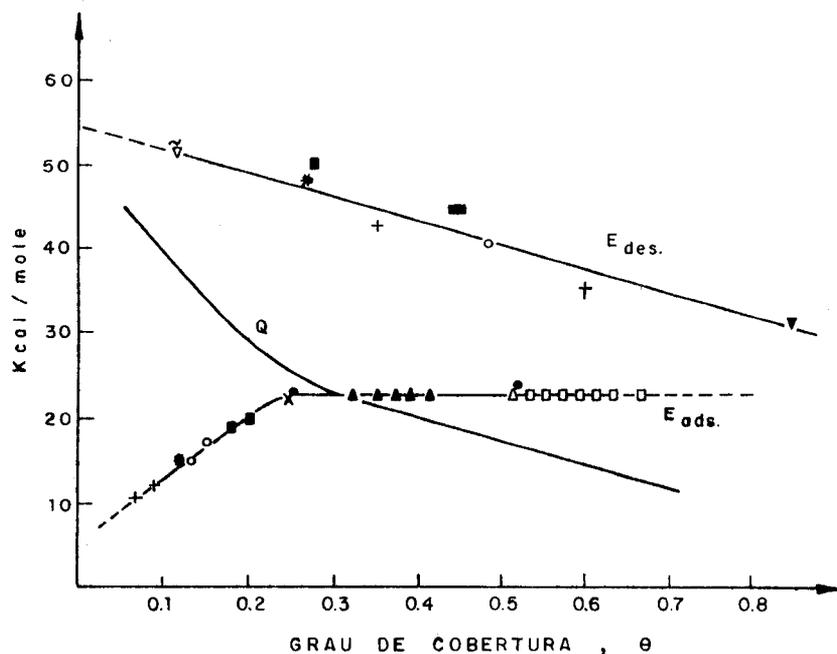


Figura 2.8 : Variação das energias de ativação de adsorção (E_{ads}) e de desorção (E_{des}) em função do grau de cobertura (θ)³⁹.

A hipótese de variação linear das energias de ativação de adsorção, E_{ads} , e de desorção, E_{des} , com o grau de cobertura,

$$E_{ads} = E_{ads}^0 + m \theta \quad (2.4a)$$

$$E_{des} = E_{des}^0 - n \theta \quad (2.4b)$$

onde E_{ads}^0 e E_{des}^0 são, respectivamente, as energias de ativação de adsorção e desorção do N_2 para a superfície vazia ($\theta=0$), conduz à seguinte expressão para o calor diferencial de adsorção:

$$Q_{ads} = E_{des} - E_{ads} = Q_{ads}^0 - a \theta \quad (2.4c)$$

com $a = m + n$, e Q_{ads}^0 o calor de adsorção para $\theta=0$.

Como se mostra no Anexo 2, o parâmetro α , que figura na equação (2.1), é dado por :

$$\alpha = \frac{m}{m+n} \quad (2.5)$$

^A Em princípio, o valor de α poderia variar de catalisador para catalisador.

Embora, como se disse, as equações (2.4a-c) não sejam aplicáveis sem restrições aos dados coletados por Scholten, a sua validade tem sido confirmada para uma extensa faixa de valores do grau de cobertura da superfície por outros autores^{3,15}.

2.4.2 - A hipótese do NH como espécie mais abundante à superfície

Em conexão com a ação dos óxidos promotores, notadamente o óxido de potássio, tem sido questionada, como se viu, a natureza da espécie intermediária mais abundante à superfície do catalisador de amônia.

Ozaki e alii³³ e Aika e Ozaki⁴², estudando a síntese da amônia em catalisadores binários a pressões atmosféricas e sub-atmosféricas e temperaturas entre 218 e 302°C, concluíram que a superfície era coberta por espécies NH. Eles estudaram particularmente a dependência da taxa de reação de síntese com a pressão e o efeito isotópico, substituindo o hidrogênio por deutério, tendo observado que as constantes da taxa eram idênticas para o hidrogênio e o deutério, e concluindo que a etapa

determinante seria a adsorção do nitrogênio na superfície uniforme ou não, e que a superfície é coberta preferencialmente por espécies do tipo NH.

Nas condições estudadas pelos autores a superfície comportava-se como sendo uniforme, sendo a equação da taxa obtida dada por :

$$r = \frac{k_1 P_{N_2}}{\left(1 + K_1 \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}}\right)^2} \quad (2.6)$$

Todavia, nas condições de síntese tem-se observado, como se viu, um comportamento fortemente não uniforme da superfície, devido tanto à heterogeneidade natural da superfície, como à heterogeneidade induzida pela presença de espécies adsorvidas nos sítios ativos vizinhos. Por outro lado, nas condições industriais em que se processa a reação de síntese da amônia é necessário ter-se em conta a reversibilidade desta reação.

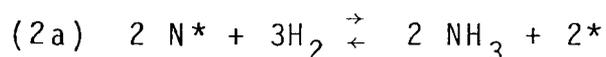
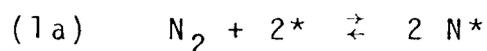
A conjugação destas observações permite estabelecer que a taxa de reação, em se considerando o NH como espécie mais abundante à superfície, será dada por (Anexo 2):

$$r = k P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{NH_3}}\right)^{2\alpha} \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}}\right] \quad (2.2)$$

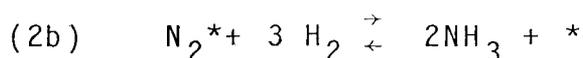
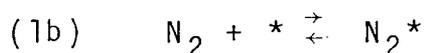
2.4.3 - A equação de Temkin para o caso de duas etapas determinantes

Na derivação da equação (2.1) assume-se, como uma

das hipóteses básicas, que a etapa determinante da reação é a adsorção do nitrogênio, na forma atômica ou molecular. Desta forma (Anexo 2) é possível sintetizar o mecanismo (1-6) na seguinte sequência de reações :



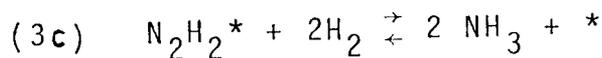
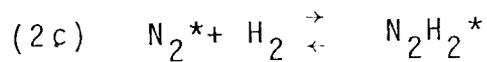
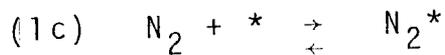
onde a reação (2a) é o resultado de um conjunto de etapas elementares em equilíbrio. Alternativamente, em se considerando a adsorção do nitrogênio na forma molecular, tal como o fez Temkin, ter-se-ia :



Temkin^{32,43} observou que a equação (2.1) sofre de uma limitação básica, na medida em que, quando a pressão parcial da amônia é nula, ela conduz a uma taxa de reação infinita. Além disso, ele observou também que a equação (2.1) é de aplicação restrita à região de médios graus de cobertura da superfície, o que equivale a admitir que a reação se processa em condições próximas do equilíbrio. Ele sugeriu então que, com o decréscimo da pressão parcial de amônia, o equilíbrio da reação (2b) não é alcançado.

A fim de chegar a uma equação da taxa que permita incorporar estas observações, Temkin propôs o seguinte mecanismo

de natureza associativa :



Para um mecanismo deste tipo, e adotando-se as seguintes hipóteses :

- As etapas (1c) e (2c) são determinantes e a reação (3c) está em equilíbrio;
- A principal espécie adsorvida à superfície é o nitrogênio molecular;
- As energias de ativação de adsorção e desorção do nitrogênio variam linearmente com o grau de cobertura da superfície e as energias de ativação de adsorção e desorção do radical N_2H_2 independem do grau de cobertura da superfície,

é - se conduzido a seguinte equação da taxa (Anexo 2) :

$$r = \frac{k_1 P_{N_2}^{(1-\alpha)} \left[1 - \frac{P_{NH_3}^2}{(K_e P_{N_2} P_{H_2}^3)} \right]}{\left[\frac{k_1}{P_{H_2}} + \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right]^\alpha \left[1 + \frac{k_1}{P_{H_2}} \right]^{(1-\alpha)}} \quad (2.3)$$

O caso em que há mais de uma etapa determinante é de análise praticamente impossível para os mecanismos em que o hi

drogênio e o nitrogênio são adsorvidos na forma atômica (mecanismos dissociativos) pois as etapas não são lineares. Além disso, algumas restrições devem ser observadas para o mecanismo (1c - 3c) a saber :

- Vários estudos^{44,45,46} reúnem evidências de que , nas condições de síntese, o hidrogênio é adsorvido em catalisadores de ferro, sendo portanto pouco provável a reação do nitrogênio adsorvido com o hidrogênio gasoso;
- Como se viu atrás, embora não sejam conclusivos , vários estudos apontam que a adsorção do nitrogênio ocorre no estado atômico.

As equações (2.1-3) são apenas algumas das possíveis equações da taxa que podem ser deduzidas a partir dos mecanismos apresentados. Elas são, como se viu, o resultado da proposição de um mecanismo de reação com a adoção de um conjunto de hipóteses simplificativas estabelecidas, sempre que possível , com base em observações experimentais.

No Anexo 2 são apresentadas outras equações da taxa que podem ser estabelecidas com base em mecanismos análogos a partir de diferentes hipóteses acerca da etapa determinante da reação e da natureza da cobertura da superfície.

Dada a dificuldade, como se viu, de reunir evidências mais conclusivas sobre a etapa determinante da reação e da natureza da cobertura da superfície, Ferraris e alii⁴⁷ propuseram novas equações da taxa para a reação de síntese da amônia, procurando adotar modelos mais complexos para descrever a co-

bertura da superfície, assumindo para o parâmetro α um valor constante e igual a 0,5.

As considerações feitas a propósito da cinética da síntese da amônia evidenciam algumas das limitações dos métodos de análise cinética, a saber, a frequente incapacidade destes métodos de, por si sô, permitirem uma discriminação inequívoca entre diferentes mecanismos possíveis de uma reação catalítica. Apesar de tudo, tais métodos constituem um instrumento indispensável para o estabelecimento de uma equação da taxa confiável, necessária no projeto de reatores químicos.

3 - ANÁLISE DE DADOS CINÉTICOS

3.1 - Introdução

Uma das etapas básicas do desenvolvimento industrial de catalisadores é a determinação da respectiva atividade catalítica em termos de uma equação da taxa, indispensável para o projeto industrial do reator.

Os valores dos parâmetros cinéticos que figuram numa equação da taxa não podem ser preditos por via teórica, tornando-se portanto inevitável a sua determinação experimental.

Associados com a determinação da equação da taxa para uma reação química aparecem normalmente dois tipos de problemas : a) Problemas experimentais, relacionados com o tipo de reator a usar nos testes cinéticos e com a fixação das condições experimentais; b) Problemas de análise dos dados cinéticos, relacionados com o método a usar para extrair dos dados experimentais a informação desejada.

Os dois tipos de problemas citados estão intimamente relacionados entre si, na medida em que a análise cinética implica frequentemente uma discriminação entre diversos modelos cinéticos para a reação, exigindo um planejamento prévio das experiências, que tenha em consideração não só o método experimental mas também a metodologia de análise dos resultados.

3.2 - Fatores experimentais na análise de dados cinéticos

A análise de dados cinéticos está intimamente relacionada não só com o tipo de reator empregado na coleta dos da

dos, mas também com o desempenho deste nas condições de operação, o qual se reflete na qualidade dos dados cinéticos coletados.

Os reatores empregados na coleta de dados cinéticos podem ser classificados em duas categorias básicas: reatores diferenciais e reatores integrais⁴⁸. Os reatores integrais fornecem dados "integrais" de conversão, enquanto que os reatores diferenciais fornecem uma medida direta da taxa de reação.

A qualidade dos dados cinéticos depende, como já se disse, do desempenho do reator, e dada a dificuldade de se analisar este através de modelos matemáticos rigorosos, nos casos mais gerais, procura-se normalmente operar o reator em condições que permitam a utilização de modelos matemáticos simples.

Nos reatores catalíticos heterogêneos a transformação catalítica ocorre à superfície dos poros do catalisador envolvendo, necessariamente, uma transferência de massa e de calor entre a mistura gasosa e as partículas do catalisador. Os modelos existentes para descrever o comportamento de reatores catalíticos heterogêneos podem ser agrupados em duas categorias⁴⁹;

- Modelos pseudo-homogêneos: Nestes modelos admite-se que não há qualquer gradiente de concentração e de temperatura entre o gás em escoamento e o catalisador, de modo que as condições que determinam a taxa de reação são as da mistura gasosa;
- Modelos heterogêneos : Nestes modelos tem-se em consideração as diferenças de composição e tempera

tura existente entre a fase gasosa e o catalisador, sendo portanto as duas fases tratadas separadamente.

Existem vários tipos de reatores que podem ser utilizados para o estudo de reações catalíticas gás-sólido, e a escolha entre um dos tipos disponíveis depende de vários fatores dentre os quais se podem citar :

- O tipo de análise de dados cinéticos que se deseja empregar, se diferencial ou integral;
- A facilidade de construção e operação do reator e manutenção das condições operatórias;
- A confiabilidade das medidas dos parâmetros de operação do reator, principalmente a temperatura.

3.2.1 - Reatores de mistura

Os reatores de mistura comportam-se como reatores diferenciais, já que fornecem uma medida direta da taxa de reação.

Eles se comportam, em princípio, como reatores perfeitamente agitados, e subdividem-se em dois grupos principais: reatores de cesta rotatória e reatores com cesta cilíndrica estacionária⁵⁰.

No reator de cesta rotatória (Figura 3.1), o catalisador é depositado em uma cesta acoplada a um agitador, dentro de um vaso de reação. Quando a cesta gira a altas velocidades o gás da alimentação é misturado com o gás circulante no reator,

de forma que o gás à saída possui a mesma concentração que no seio do fluido.



Figura 3.1 - Reator de cesta cilíndrica rotatória⁵⁰

Neste tipo de reator as altas velocidades de agitação alcançadas pretendem garantir a ausência de gradientes de concentração e temperatura entre o seio do fluido e a superfície do catalisador. A desvantagem deste reator é que a temperatura real da superfície de catalisador é medida com dificuldade, já que a cesta constitui a parte móvel do sistema.

No reator de cesta cilíndrica estacionária o catalisador também é depositado em uma cesta cilíndrica localizada no centro do vaso de reação, e a mistura entre o gás de entrada e o gás circulante no reator é obtida através de um impulsor especial. A vantagem deste reator é que a temperatura real do catalisador, que é um dos requisitos mais importantes para a análise de dados cinéticos, pode ser diretamente medida.

Os reatores de cesta cilíndrica rotatória são usados, em geral, para o estudo de reações com baixos calores de rea-

ção, porque o seu uso em reações fortemente exotérmicas ou endotérmicas é limitado pela incerteza na medida da temperatura de reação. Por outro lado, os reatores com cesta cilíndrica estacionária são mais versáteis e podem ser usados para o estudo de uma gama mais extensa de reações.

No entanto, estes dois tipos de reatores apresentam limitações construtivas que restringem sua utilização em reações que, tal como a síntese da amônia, têm lugar a altas pressões e altas temperaturas, a saber :

- a) Proteção do impulsor ou do eixo que sustenta a cesta de um possível superaquecimento, quando a reação estudada é altamente exotérmica;
- b) Selagem do sistema de forma a não permitir fuga.

3.2.2 - Reatores tubulares

Para a classe de reações catalíticas heterogêneas em que a fase fluida é um gás, um dos tipos de reator mais utilizado é o reator tubular sem reciclo, onde o catalisador é depositado sob a forma de um leito fixo através do qual escoam a mistura reacional (Figura 3.2). Este reator pode-se comportar tanto como um reator integral como diferencial, dependendo apenas do nível de conversão alcançado.

Na prática é desejável, embora não seja imprescindível, que a análise de dados cinéticos seja feita com base em dados coletados em um reator em regime isotérmico. Um dos principais inconvenientes do reator tubular é a possibilidade

de ocorrência de pontos quentes ("hot spots") no leito, quando a reação é fortemente exotérmica.

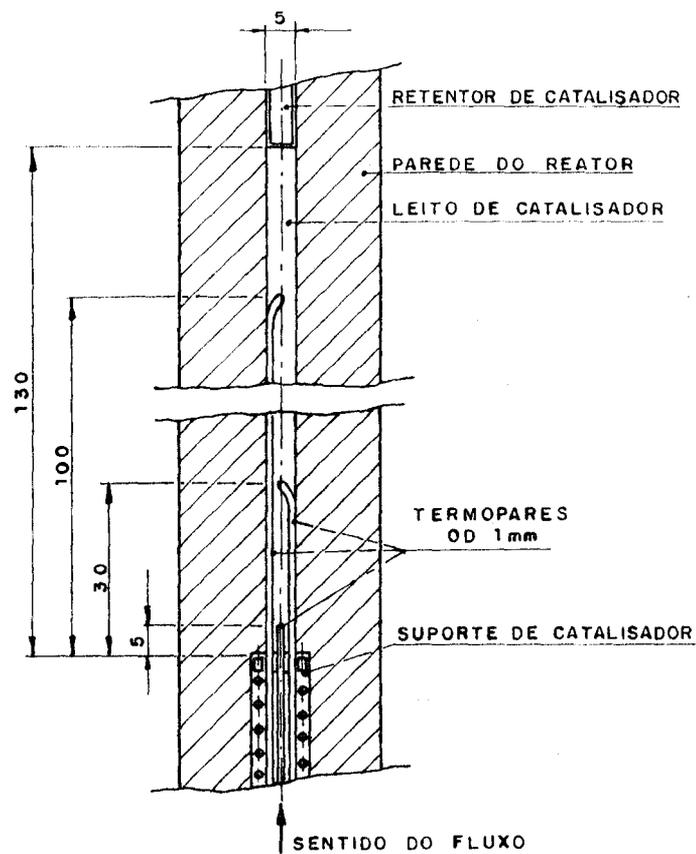


Figura 3.2 - Reator tubular de laboratório usado para a coleta de dados cinéticos na síntese da amônia¹² (dimensões em mm) Microreator "B"

Para se aproximar o perfil de temperatura do reator de um perfil isotérmico, e também reduzir os efeitos dos fenômenos de transferência de massa e calor, faz-se uso, por vezes, da recirculação externa de grande parte do gás de saída do reator, o que permite atingir um comportamento do sistema bastante próximo dos reatores de mistura⁵⁰.

Frequentemente, aliado ao modelo do reator pseudo-homogêneo, é utilizado o modelo de reator tubular com escoamento pistão, cujas hipóteses simplificativas são⁴⁹ :

- As propriedades do fluido e do escoamento são constantes em todos os pontos da seção reta do tubo;
- Os efeitos difusivos no transporte de massa e calor são desprezíveis.

Os dados cinéticos de síntese da amônia que serão analisados no presente trabalho (Capítulo 4) foram coletados em três diferentes reatores tubulares cujas características básicas são apresentadas na Tabela 3.1¹².

A Figura 3.2 ilustra o reator "B" empregado na coleta de grande parte dos dados cinéticos da síntese da amônia analisados no Capítulo 4. O projeto deste reator foi feito de forma a permitir o maior grau possível de isothermicidade no leito do reator, e ao mesmo tempo possibilitar o emprego de altas velocidades superficiais do gás. O catalisador foi colocado em contato direto com as paredes do reator, que apresentam alta condutividade térmica e resistência mecânica a altas pressões¹².

Tabela 3.1 - Dimensões básicas dos microreatores "A", "B", "C" utilizados para a coleta de dados cinéticos da síntese da amônia¹²

REATOR	Volume de catalisador (cm ³)	Comprimento do leito (cm)	Área da secção transversal (cm ²)	Tamanho das partículas (mm)	Diluição com inertes	Medida de temperatura
A	5,0	3	1,7	0,5 - 1,2	1:1	Perfil axial
B	2,5	13	0,2	0,3 - 0,7	Não diluído	3 pontos no leito
C	2,5	4,6	0,5	0,3 - 0,8	1:1	Perfil axial

O registro das temperaturas do leito do reator foi feito através de três termopares de 1 mm de diâmetro externo, posicionados a 0,5, 4 e 10 cm acima da grelha de sustentação do catalisador. A temperatura do leito do reator foi controlada através da variação relativa da corrente em 5 bobinas de aquecimento localizadas no forno que envolve o reator.

Neste reator a maior diferença de temperatura registrada em dois termopares foi de 18°C ¹²; contudo em mais da metade dos experimentos esta diferença foi inferior a 5°C .

Nos reatores "A" e "C" foi registrado o perfil axial de temperaturas; no entanto, a temperatura indicada nas tabelas de dados corresponde ao centro do leito de catalisador.

Os reatores "A", "B" e "C" utilizados para a coleta de dados cinéticos serão tratados segundo o modelo pseudo-homogêneo com escoamento pistão em regime isotérmico.

Considere-se, então, o reator tubular pistão em regime isotérmico ilustrado pela Figura 3.2.

O balanço de massa em um elemento diferencial de catalisador, dW , fornece⁴⁹ :

$$(-r_A) dW = F_{A0} df_A$$

ou

$$\frac{df_A}{d(W/F_{A0})} = -r_A(f_A, P, T, k), \quad (3.1)$$

sendo $(-r_A)$ a taxa de reação em relação ao reagente A, f_A a fração de conversão de A e F_{A0} a vazão molar do reagente A à entrada do reator.

Sob a forma integrada, a equação (3.1) torna-se:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{f_{A0}}^{f_A} \frac{df_A}{(-r_A)} \quad (3.2)$$

Tal como mostram as equações (3.1) e (3.2), a classificação de um reator tubular de leito fixo como reator integral ou diferencial depende essencialmente dos valores de W/F_{A0} e da taxa de reação $(-r_A)$. Com efeito, de acordo com o teorema da média, a integral (3.2) pode ser calculada por :

$$\frac{W}{F_{A0}} = - \frac{f_A - f_{A0}}{\bar{r}_A},$$

ou

$$(f_{A0} - f_A) = \frac{W}{F_{A0}} \bar{r}_A \quad (3.3)$$

onde \bar{r}_A é o valor da taxa para uma conversão intermediária entre f_{A0} e f_A . Para valores suficientemente pequenos de W/F_{A0} , ou melhor, quando a diferença $(f_{A0} - f_A)$ for suficientemente pequena, pode-se tomar para \bar{r}_A , sem grande erro, o valor correspondente ao valor médio de f_A tendo-se então :

$$r_A(\bar{f}_A) = \frac{f_{A0} - f_A}{W/F_{A0}} \quad (3.4)$$

O reator comporta-se, neste caso, como sendo um reator diferencial, embora os dados cinéticos coletados neste reator sejam fundamentalmente os mesmos coletados no reator integral.

A decisão sobre a utilização de um reator de leito fixo (diferencial ou integral) dependerá da possibilidade de se conseguir manter satisfatoriamente as hipóteses do modelo de reator pseudo-homogêneo e escoamento pistão. Este comportamento não é estritamente necessário, mas as equações de balanço de massa que regem este modelo são extremamente simplificadas. Por outro lado, a análise de dados cinéticos é extremamente simplificada caso se disponha de dados coletados em um reator isotérmico, isto porque os parâmetros normalmente envolvidos em equações da taxa de reação apresentam dependência funcional com a temperatura.

É evidente que, para além de eventuais dificuldades operatórias, associadas ao eficiente contato do gás com uma pequena quantidade de catalisador, a maior dificuldade associada ao uso de reatores tubulares diferenciais resulta, em geral, da necessidade de se usar um sistema de análise muito sensível, das as pequenas variações de concentração envolvidas.

Além da necessidade de uma grande precisão analítica, há necessidade de se preparar alimentações com diferentes composições, para que se possa extrair dos dados cinéticos diferenciais informações semelhantes às obtidas com os dados cinéticos integrais⁵⁰.

Através da utilização do reciclo é possível ainda ope

rar um reator tubular como sendo de mistura perfeita com conversão integral. Neste caso, quanto maior o reciclo mais o comportamento do reator tubular se aproxima do reator de mistura perfeita⁵⁰. As altas velocidades superficiais do gás resultantes da utilização do reciclo permitem reduzir os gradientes externos à partícula.

3.2.3 - Análise do desempenho do reator de síntese da amônia

O modelo de reator que será empregado na análise dos dados cinéticos da síntese da amônia é, como já se disse, o modelo pseudo-homogêneo, em face da sua relativa simplicidade. Contudo, para que este modelo possa ser aplicado algumas condições restritivas devem ser observadas, em particular a ausência de limitações de transferência de calor e massa nos seguintes regimes^{50,51}:

- Intrapartícula: caracterizado por gradientes de concentração e temperatura dentro da partícula de catalisador;
- Interfase : caracterizado por gradientes de concentração e temperatura entre a superfície externa do catalisador e a fase fluida adjacente.

Um grande número de critérios tem sido publicado para verificar se uma reação ocorre em condições essencialmente ideais, tal como definidas acima. Eles são baseados em valores estimados da difusividade nos poros do catalisador, condutividade térmica, dispersão axial, coeficientes de transferência de

massa e calor e outros critérios.

Para se avaliar a resistência ao transporte de massa e calor intrapartícula utiliza-se frequentemente como parâmetro o grau de aproveitamento (η , "effectiveness factor")^{49,51,52}. Ele é definido como a razão entre a taxa de reação no interior da partícula de catalisador e a taxa de reação nas condições da superfície da partícula isto é:

$$\eta = \frac{\int_V r_V dV}{V \cdot r(T_s, C_s)} \quad (3.5)$$

onde o subscrito s indica as condições à superfície da partícula e r_V é a taxa de reação por unidade de volume da partícula.

Para a situação ideal, η aproxima-se da unidade. Em condições isotérmicas, η decresce à medida que as limitações ao transporte de massa se tornam significativas, mas para reações fortemente exotérmicas η pode exceder à unidade^{49,52,53}.

As limitações à transferência de calor e massa nos regimes citados acima apresentam uma importância relativa consoante as condições operatórias utilizadas. Em geral os gradientes de concentração intrapartícula são mais acentuados que os gradientes de concentração interfase. Por outro lado, com relação aos gradientes de temperatura observa-se que são mais acentuados no regime de transferência interfase do que no intrapartícula. Por isso as partículas de catalisador são frequentemente tratadas como isotérmicas. Desta forma, o grau de aproveitamento é calculado para a temperatura ditada pela transferência de calor no filme adjacente à partícula.

Dyson e Simon⁵⁴ desenvolveram uma correlação para o

cálculo do grau de aproveitamento para a reação de síntese da amônia em condições industriais como função da pressão, temperatura e conversão. Os autores mostram a dificuldade de se aplicar o critério de grau de aproveitamento para esta reação, já que é necessária a integração numérica das equações de transporte para um sistema multicomponente.

A utilização do grau de aproveitamento como critério para avaliar efeitos difusivos e térmicos intrapartícula exige o conhecimento prévio da taxa da reação e portanto, em princípio, dos parâmetros da equação da taxa de reação. É então um procedimento comum estimar primeiramente os parâmetros da equação da taxa e posteriormente avaliar o desempenho do reator.

Para contornar esta situação, pode ser utilizado um caminho alternativo, que consiste em observar a dependência da conversão no reator com o tamanho das partículas de catalisador. Em condições ideais, a conversão independe do tamanho das partículas de catalisador.

À medida que os efeitos térmicos no interior da partícula se tornam mais acentuados, o cálculo do grau de aproveitamento torna-se mais complexo e o valor deste pode, como já se disse exceder a unidade. Isto ocorre porque o aumento da temperatura pode compensar o decréscimo da taxa provocado pelo decréscimo das concentrações dos reagentes.

Os critérios empregados para se estimar os gradientes de concentração e temperatura entre o seio do fluido e a superfície da partícula são baseados em correlações que descrevem as condições de fluxo em termos de grupos adimensionais

tais como os números de Reynolds, Prandtl e Schmidt. Para a avaliação de dados cinéticos de laboratório onde a taxa de reação, r , é medida, faz-se uso frequentemente dos seguintes critérios ⁵²:

- Resistência à transferência de massa interfase:

$$c_i - c_{s,i} = \frac{r(\mu/\rho D_i)}{a_t(G/\rho)j_D} \quad (3.6)$$

onde: D_i = difusividade, cm/s

μ = viscosidade da mistura, P

ρ = massa específica da mistura, gcm⁻³

a_t = área externa total das partículas, cm²g⁻¹

G = velocidade mássica superficial, g cm⁻²s⁻¹

c_i = concentração do componente i no seio do fluido, mol. cm⁻³

$c_{s,i}$ = concentração do componente i na superfície da partícula, mol cm⁻³

$$j_D = \frac{0,458}{\epsilon_B} \left(\frac{d_p G}{\mu} \right)^{-0,407} \quad ; \text{ para } Re > 10.$$

ϵ_B = porosidade do leito de catalisador

d_p = diâmetro equivalente da partícula de catalisador cm

- Resistência à transferência de calor interfase :

$$T - T_s = - \frac{r}{a_t} \frac{(-\Delta H_R)(Pr)^{2/3}}{J_H c_p G} \quad (3.7)$$

onde: ΔH_R = variação de entalpia da reação, cal mol⁻¹

$$Pr = c_p \mu / k_c$$

c_p = calor específico médio do gás, $\text{cal g}^{-1} \text{K}^{-1}$

T = temperatura do seio do fluido, K

T_s = temperatura na superfície da partícula, K.

Estes dois últimos critérios não permitem, a priori, decidir se as eventuais diferenças de concentração e temperatura entre a superfície da partícula e o seio do fluido são significativas. Para tal deve-se verificar a influência destas diferenças sobre o valor inferido da taxa de reação.

Para estimar o valor da taxa da reação, r , que figura em ambos os critérios (3.6) e (3.7), foi usada a equação de Temkin-Pyzhev, (2.1), com substituição das pressões parciais pelas respectivas fugacidades (Anexo 2):

$$r = k f_{N_2} \left(\frac{f_{H_2}^3}{f_{NH_3}^2} \right)^\alpha \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{f_{NH_3}^2}{f_{H_2}^3 f_{N_2}} \right] \quad (3.8)$$

Para a constante da taxa, k , e o parâmetro α foram usados os valores :

$$k = 1,649 \cdot T \cdot \exp(-16312/RT)$$

$$\alpha = 0,619,$$

definidos a partir da análise do Capítulo 4.

A utilização das equações (3.6) e (3.7) necessita o conhecimento de uma série de propriedades termodinâmicas e físicas. O cálculo destas diversas quantidades é apresentado no Anexo 1. Nas Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam-se os valores obtidos na aplicação dos critérios (3.6) e (3.7) para as condições ope

ratórias apontadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Condições operatórias do reator de síntese da amônia (Microreator "B")

Componente	Nº	Composição (%)	
		à entrada do reator	à saída do reator
N ₂	1	25,0	19,7
H ₂	2	75,0	59,1
NH ₃	3	0	21,2

Pressão ---- 300 atm Temperatura ---- 450⁰C

Velocidade Espacial ---- 40400 V/V/h ; d_p = 0,5 mm

Tabela 3.3 - Diferença de concentração no filme adjacente à partícula

Compo- mente	Entrada do reator			Saída do reator		
	c _i - c _{si}	c _i	Erro %	c _i - c _{si}	c _i	Erro %
1	1,77x10 ⁻⁵	1,11x10 ⁻³	1,6	1,91x10 ⁻⁶	8,77x10 ⁻⁴	0,22
2	1,77x10 ⁻⁵	3,28x10 ⁻³	0,6	1,09x10 ⁻⁶	2,59x10 ⁻³	0
3	-	-	-	1,79x10 ⁻⁶	1,13x10 ⁻³	0

Tabela 3.4 - Diferença de temperatura no filme adjacente à partícula

	Temperatura no gás (°C)	Temperatura na superfície da part.(°C)
Entrada do reator	450	470,0
Saída do reator	450	450,4

Usando a equação (3.8) obtem-se para a relação entre a taxa de reação na temperatura da superfície do catalisador e na temperatura do gás à entrada do reator;

$$\frac{r(T=743K)}{r(T=723K)} = \frac{5,37 \times 10^{-4}}{3,22 \times 10^{-4}} = 1,64$$

Esta relação mostra que, apesar do desvio percentual entre a temperatura do fluido e da superfície da partícula ser pequeno (~4%), ele provoca uma diferença de 64% na taxa da reação. Por outro lado, o efeito da diferença de concentração é desprezível, confirmando que a resistência à transferência de calor no filme adjacente à partícula é mais significativa em termos da taxa de reação, do que a resistência à transferência de massa.

Nas Tabelas 3.5 e 3.6 são apresentados os perfis de concentração e temperatura interfase e intrapartícula mostrando que, dadas as pequenas dimensões das partículas de catalisador empregadas, o gradiente de temperatura intrapartícula pode ser desprezado; já o mesmo não acontece com o gradiente de con

centração intrapartícula. Estes perfis foram calculados para uma temperatura de 411°C , pressão de 214 atm e velocidade espacial de 24000 V/V/h^{12} .

Tabela 3.5 - Perfil de concentração de amônia¹² (Reator "C")

Posição no leito a partir da entrada (mm)	Fração molar de amônia no seio do fluido (%)	Fração molar de amônia na superfície da partícula (%)	Fração molar de amônia no centro da partícula (%)
0	2,00	2,50	3,58
2,5	6,84	6,96	7,23
5,5	9,69	9,75	9,90
23	16,93	16,95	17,00

Tabela 3.6 - Perfil de temperatura ao longo do reator¹² (Reator "C")

Posição no leito a partir da entrada (mm)	Temperatura no seio do fluido ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura na superfície da partícula ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura no centro da partícula ($^{\circ}\text{C}$)
0	411,0	416,99	417,11
2,5	411,0	412,34	412,37
5,5	411,0	411,76	411,77
23	411,0	411,26	411,26

Além dos regimes de transferência de calor e massa intrapartícula e interfase, a temperatura e a concentração po

dem variar de ponto para ponto do reator tanto radial quanto axialmente. Esta situação é agravada por diversos fatores tais como caminhos preferenciais ("Channelling"), as dispersões axial e radial de massa, a condução axial e radial de calor, e a resistência à transferência de calor junto às paredes do reator^{49,52,55}.

A condução e dispersão axiais podem ser minimizadas através da utilização de uma razão comprimento do leito (L)/diâmetro da partícula (d_p) elevada ($L/d_p > 100$), de forma que se atinja a condição de escoamento pistão⁴⁸. Como pode se observar pela Tabela 3.2, os reatores "B" e "C" obedecem este critério.

Os efeitos da transferência radial de calor são, em geral, mais sérios que os efeitos da dispersão radial. Mears⁵⁵ desenvolveu critérios adimensionais para verificar se este efeito pode ser desprezado. Em particular, quando a condição:

$$\frac{(1-\epsilon_B)}{(1+b)} \frac{h d_p}{k_e} \frac{R_o}{r_p} < 5,3 \quad , \quad (3.9)$$

onde : b = razão de diluição, ml inertes/ml catalisador

h = coeficiente de película, $\text{cal s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}$

d_p = diâmetro da partícula de catalisador, cm

k_e = condutividade térmica efetiva através do leito,
 $\text{cal s}^{-1} \text{cm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}$

R_o = raio do reator tubular, cm

r_p = raio da partícula de catalisador, cm

for verificada, tais efeitos podem ser desprezados.

As principais conclusões que podem ser extraídas deste estudo realizado por Mears são : a diminuição do raio do reator é uma etapa crítica na minimização da condução radial de calor e a diluição do leito com sólidos inertes torna a liberação de calor mais uniforme evitando eventuais pontos quentes no leito.

Os gradientes de calor e massa interpartícula e interfase podem ser reduzidos pelo emprego de outros tipos de reatores. Já os efeitos de transferência de massa e calor intrapartícula não são afetados pelo tipo de reator, mas sim pela cinética da reação e estrutura do catalisador.

Os resultados apresentados neste item permitem visualizar que a análise dos dados cinéticos da síntese da amônia utilizados neste trabalho pode ser fortemente afetada pela incerteza na medida da temperatura de reação, especialmente à entrada do reator onde a taxa de reação é mais elevada.

3.3 - Problemas básicos da análise de dados cinéticos

A análise de dados cinéticos tem dois objetivos principais: a estimação de parâmetros cinéticos e a discriminação de modelos cinéticos rivais. Ela depende fortemente da etapa de coleta de dados cinéticos, já que a consistência dos resultados da análise é função da boa qualidade desses dados.

A Figura 3.3 ilustra a sequência das etapas da análise de dados cinéticos.

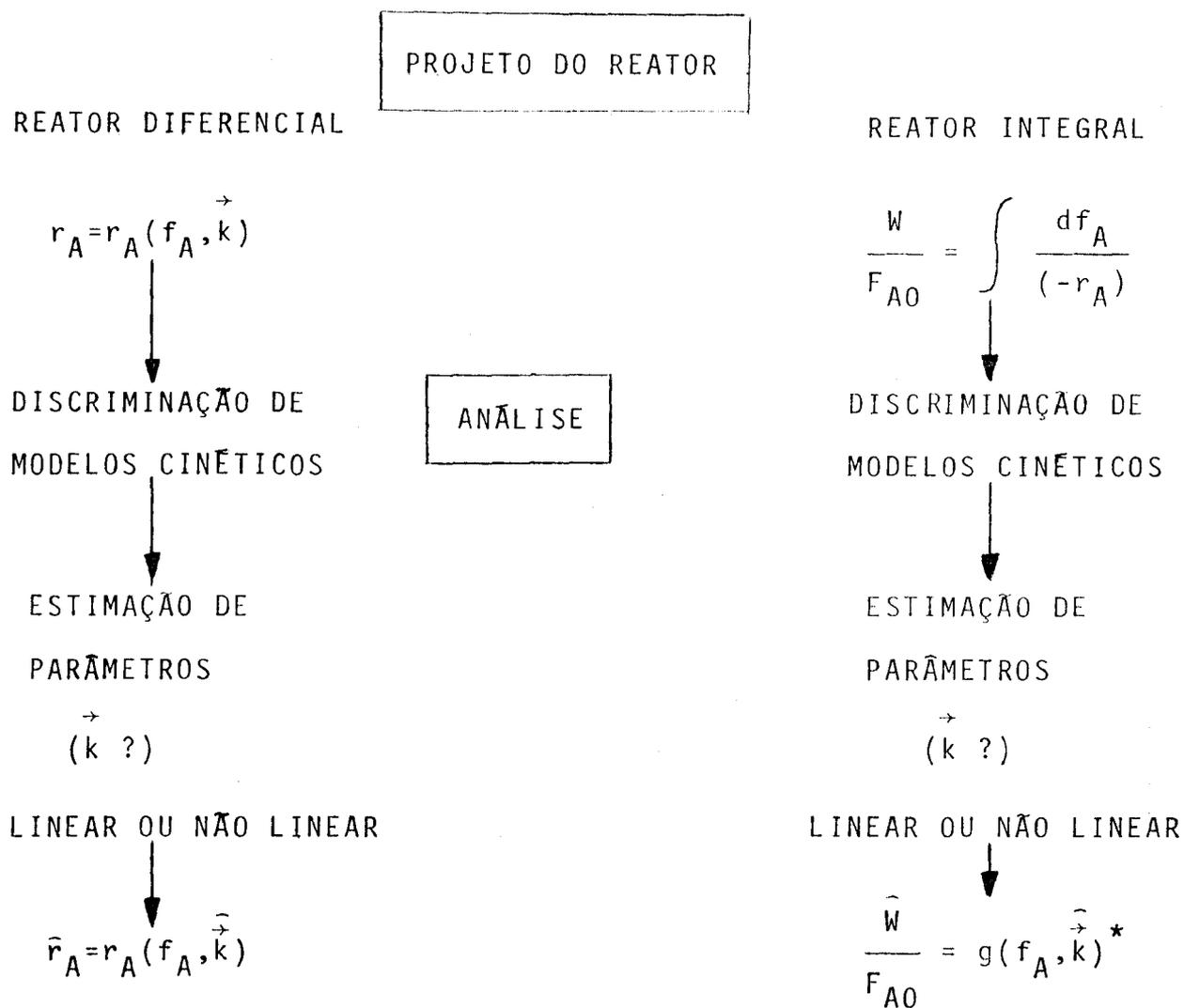


Figura 3.3 - Procedimento de análise de dados cinéticos⁵⁶

Deve-se, sempre que possível, recorrer a um modelo de reação com o menor número possível de parâmetros suficiente para representar os dados cinéticos na faixa de interesse de condições operatórias⁵⁶.

A escolha do modelo matemático da reação química, antes da coleta de dados cinéticos, fornece informações importantes para o planejamento de experiências, destacando-se entre elas o número mínimo de experiências que devem ser realizadas

* O símbolo $\hat{}$ indica valor estimado

para permitir a estimação de parâmetros individualmente com suficiente precisão⁵⁷. Além disso, é muito frequente os parâmetros da equação da taxa apresentarem uma dependência funcional com a temperatura; por isso é prática comum coletar os dados cinéticos em grupos de temperaturas idênticas. Isto implica que sejam obtidos dados de conversão em função da velocidade especial mantendo as demais condições operatórias constantes. Este procedimento facilita a análise dos dados cinéticos, já que os parâmetros podem ser estimados para cada temperatura, verificando-se posteriormente se a dependência funcional proposta no modelo entre os parâmetros e a temperatura é de fato obedecida.

Os dados cinéticos experimentais podem ser analisados de dois modos⁴⁸ : a) Por métodos diferenciais de análise cinética baseados na taxa de reação propriamente dita; b) Por métodos integrais de análise cinética, baseados em dados de conversão.

A Figura 3.4 ilustra a relação existente entre estes dois métodos fundamentais de análise de dados cinéticos, que serão discutidos mais adiante.

A etapa seguinte da análise de dados cinéticos consiste em uma análise crítica das estimativas dos parâmetros^{56,58}. Em princípio dever-se-ia aceitar o conjunto de parâmetros resultante do modelo que conduz aos menores desvios entre o valor experimental e a predição do modelo. Contudo, deve-se notar que alguns critérios devem ser observados para testar a consistência dos resultados obtidos. Dentre estes critérios pode-se destacar :

- a) Os parâmetros de um modelo cinético possuem um significado físico-químico que impõe algumas restrições aos valores aceitáveis de tais parâmetros. As constantes da taxa e de equilíbrio de adsorção, muito comuns em reações gás-sólido, não podem ser negativas. Então, quando a estimativa de um ou mais parâmetros é significativamente negativa no sentido estatístico, o modelo deve ser rejeitado. Quando a estimativa é negativa mas não significativamente diferente de zero, as hipóteses originais do modelo podem ser parcialmente mantidas. O parâmetro em questão deve ser estimado o mais precisamente possível ou ser retirado do modelo^{58,59};
- b) A constante da taxa de reação varia exponencialmente com o recíproco da temperatura de acordo com a equação de Arrhenius:

$$k = A \exp (-E/RT),$$

onde k é a constante da taxa, A o fator pré-exponencial, E a energia de ativação e T a temperatura absoluta. As constantes de equilíbrio de adsorção decrescem com o aumento da temperatura, segundo uma dependência funcional com a temperatura semelhante à equação de Arrhenius. Os calores de adsorção e as energias de ativação devem ser também estatisticamente positivos e satisfazer os modelos propostos⁵⁸. Porém, algumas vezes, nos mode-

los de equações da taxa figuram parâmetros que são o resultado da combinação de uma ou mais constantes de taxa ou de equilíbrio de adsorção; neste caso, a energia de ativação aparente resultante poderá não ser necessariamente positiva.

A verificação de uma dependência funcional do tipo da equação de Arrhenius é facilitada se a estimação dos parâmetros for feita, como já se disse, em grupos a temperatura constante. Os demais parâmetros devem ser submetidos a testes de significância específicos segundo as hipóteses contidas no modelo proposto;

- c) Os desvios residuais entre o valor experimental e o valor predito pelo modelo devem ser aleatórios, isto é, não devem apresentar dependência funcional com as variáveis dependentes⁶⁰.

Por fim, se todas estas restrições forem observadas por mais de um modelo, a escolha recairá sobre aquele que apresentar os menores desvios e/ou o menor número de parâmetros cinéticos.

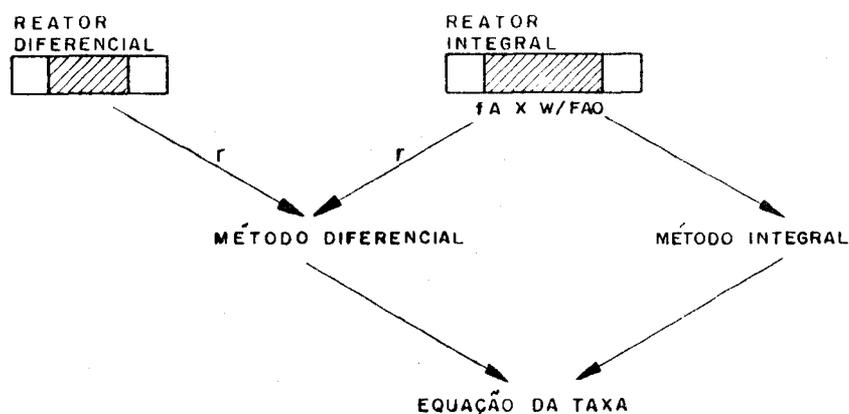


Figura 3.4 - Relação entre os métodos diferencial e integral de análise de dados cinéticos⁴⁸

3.3.1 - Métodos diferenciais de análise de dados cinéticos

O uso de métodos diferenciais de análise de dados cinéticos está largamente difundido na literatura, devido ao fato de a sua aplicação ser relativamente simples.

A Figura 3.4 mostra que os métodos diferenciais de análise de dados cinéticos podem ser aplicados tanto aos dados cinéticos diferenciais como integrais. Para que os métodos diferenciais possam ser empregados é necessário, como já se viu, dispor de dados da taxa de reação, r_A , em função da concentração. Os dados integrais podem ser transformados em dados dife

ferenciais através da diferenciação discreta destes dados, tal como mostra a equação (3.1)

A temperatura e pressão constantes, para uma dada com posição da alimentação, a taxa de reação é função da fração de conversão, f_A , e do vetor dos parâmetros, \vec{k} . Esta função pode apresentar as mais variadas formas, desde uma relação linear entre r_A e \vec{k} , até funções mais complexas, tais como os modelos hiperbólicos que são bastante comuns para as reações catalíticas gás-sólido.

A representação matemática dos dados escolhidos para proceder a estimação dos parâmetros poder ser linear ou não linear. Na análise diferencial dos dados cinéticos as equações da taxa são frequentemente linearizadas, o que conduz a métodos de estimação de parâmetros em equações algébricas lineares, permitindo uma estimativa preliminar rápida dos parâmetros^{48,49,58,61}.

Em princípio, a estimação de parâmetros deve, sempre que possível, ser baseada na variável dependente dos testes cinéticos, a fração de conversão, isto porque é em geral a variável afetada de maior erro experimental, e também porque os critérios de estimação pressupõem a hipótese de distribuição normal dos erros experimentais, a qual, em geral, é preservada pelos dados cinéticos.

Dada a natureza dos dados cinéticos diferenciais obtidos com reatores tubulares, é impossível contudo se fazer a estimação de parâmetros com base diretamente na variável dependente pois, como mostra a equação (3.4), a taxa de reação é uma grandeza derivada da variável dependente, f_A , e a variável independente dos dados cinéticos (W/F_{A0}).

Por outro lado, quando os dados experimentais são representados por linearização da equação da taxa, esta representação, em geral, não preserva a distribuição dos erros experimentais associados à medida, o que por vezes fere a hipótese básica da análise estatística. Se os dados experimentais são suficientemente precisos, qualquer que seja o procedimento escolhido levará a bons resultados; no entanto, ainda não está claramente estabelecido quão importantes podem ser os desvios provocados pela linearização, caso os dados experimentais sejam afetados de erros razoáveis⁴⁸.

O principal inconveniente dos métodos diferenciais, quando aplicados a dados integrais, consiste na dificuldade associada à diferenciação de dados discretos, operação numérica acompanhada de uma amplificação dos erros experimentais⁶².

Na classe dos métodos diferenciais de análise cinética insere-se também o método das taxas iniciais. Ele consiste numa extrapolação dos dados da taxa para as condições de entrada do reator, e sua aplicação é feita particularmente na discriminação preliminar de modelos cinéticos rivais^{63,64}.

3.3.2 - Métodos integrais de análise de dados cinéticos

Os métodos integrais, como o próprio nome indica, usam dados integrais de conversão como base para a estimação de parâmetros cinéticos. Neles se utiliza a equação da continuidade do reator, tanto na forma diferencial como na forma integrada.

Como já foi dito atrás, para as reações catalíticas heterogêneas a equação da taxa apresenta uma dependência complexa com as condições de processo, a composição da mistura reacional e os parâmetros cinéticos, ocorrendo que, por vezes, a forma integrada de (3.2) não é conhecida. Isto conduz a dois casos possíveis de métodos integrais de análise de dados cinéticos : a) Se a equação (3.2) for suscetível de integração analítica é-se conduzido aos métodos de estimação de parâmetros em equações algébricas lineares ou não lineares; b) Se a equação (3.2) não puder ser integrada analiticamente é-se conduzido a métodos de estimação de parâmetros em equações diferenciais ordinárias.

No primeiro caso, através da integração analítica de (3.2), a pressão e temperatura constantes e para uma dada composição inicial da mistura reacional, é obtida a função :

$$\frac{W}{F_{AO}} = g(f_A, \vec{k}) , \quad (3.10)$$

e o desvio entre o valor experimental e o valor estimado será dado por :

$$e_i = \left(\frac{W}{F_{AO}} \right)_i - g(f_{Ai}, \vec{k}) . \quad (3.11)$$

Por vezes recorre-se à linearização de (3.10), de forma a permitir que os parâmetros possam ser estimados através da resolução de um sistema de equações algébricas lineares. Este procedimento sofre contudo, as mesmas restrições observadas

no caso em que se recorre a linearizações da equação da taxa da reação.

A estimação dos parâmetros com base em (3.11), embora frequentemente realizada, sofre também algumas restrições, já que W/F_{A0} é a variável independente dos testes cinéticos, medida normalmente com precisão. Recomenda-se que os desvios sejam baseados na fração de conversão, embora sejam introduzidas complicações matemáticas adicionais, já que uma equação implícita na fração de conversão deve ser resolvida em cada iteração⁶⁵.

Outras alternativas para o desvio e_i tem sido propostas para que seja preservada a distribuição dos erros experimentais observados na fração de conversão. Através de uma curva típica (W/F_{A0}) em função da fração de conversão, Ferraris e alii⁶⁵ observaram que nos experimentos com altas conversões os erros em f_A são menores do que em (W/F_{A0}) , enquanto que para baixas conversões, o comportamento observado nos erros experimentais é inverso. Os autores propuseram então a seguinte expressão para o desvio :

$$e_i = \hat{f}_{A,i} - f_{A,i} = \left[\left(\frac{W}{F_{A0}} \right)_i - g(f_{A,i}, \vec{k}) \right] r_A(f_{A,i}, \vec{k}). \quad (3.12)$$

o que torna equivalentes os desvios calculados com base na fração de conversão e no tempo espacial, através da incorporação de uma função peso.

Por outro lado, se a equação (3.2) não puder ser integrada, existem disponíveis métodos de estimação de parâme-

tros em equações diferenciais ordinárias, os quais são naturalmente mais sofisticados que os métodos de estimação de parâmetros em equações algébricas. Dentre esses métodos destaca-se o da quasi-linearização, usado com sucesso por vários autores^{66,67,68}. No presente trabalho foi desenvolvido um método alternativo para a estimação de parâmetros cinéticos em equações diferenciais ordinárias, que será exposto no item 3.5.

3.4 - Métodos de estimação de parâmetros

No item precedente foram discutidas as diversas metodologias que podem ser empregadas para se proceder à análise de dados cinéticos. Contudo, os métodos de estimação de parâmetros constituem uma das principais ferramentas da análise cinética, já que deles depende, em grande parte, a consistência dos resultados obtidos.

Toda estimação de parâmetros se inicia com a definição de uma função objetivo adequada. Esta função representa, em última análise, os desvios entre a predição do modelo e os dados experimentais, os quais se deseja serem os menores possíveis.

A função objetivo será então uma função não linear dos parâmetros a serem estimados, a menos é claro daqueles casos em que se recorre à linearização dos modelos cinéticos propostos.

3.4.1 - Crêterios de estimacão de parâmetros

Seja o modelo escolhido representado por :

$$y = f(x, \vec{k}), \quad (3.13)$$

onde y   a variável dependente, x a variável independente e \vec{k} o vetor dos parâmetros:

$$\vec{k}^T = (k_1, k_2, \dots, k_p).$$

A diferença entre a predic o do modelo e os dados experimentais será dada por :

$$e_i(\vec{k}) = y_i - f(x_i, \vec{k}), \quad (3.14)$$

e a matriz dos resíduos ser ⁶⁰:

$$\tilde{M}(\vec{k}) = \sum_{i=1}^n \left[e_i(\vec{k}) \cdot e_i(\vec{k})^T \right] \quad (3.15)$$

O objetivo   minimizar uma fun o da matriz dos resíduos, geralmente chamada fun o objetivo, através da escolha adequada de \vec{k} , isto  :

$$\phi(\vec{k}) = \psi \left[\tilde{M}(\vec{k}) \right] \stackrel{!}{=} \text{Min} \quad (3.16)$$

Existem várias formas que podem ser adotadas para $\psi \left[\tilde{M}(\vec{k}) \right]$, as quais se diferenciam, basicamente, pela incorpora o de fun es que traduzem a precis o relativa dos erros ex

perimentais.

A função objetivo mais largamente empregada é a dos mínimos quadrados. No entanto, é necessário se ter em conta algumas hipóteses restritivas à sua aplicação, a saber: os erros são normalmente distribuídos com média zero e variância constante e, além disso, eles são estatisticamente independentes. Normalmente estas hipóteses são válidas na ausência de erros experimentais sistemáticos. Neste caso, ψ será dada por :

$$\psi = \text{Tr} \left[\tilde{M}(\vec{k}) \right], \quad (3.17)$$

e \vec{k} será uma estimativa não tendenciosa dos parâmetros \vec{k} .

Muitas vezes, observa-se que, embora não estejam presentes erros sistemáticos e sendo os erros experimentais independentes, a importância relativa destes erros não é a mesma para todas as medidas. É então uma prática comum atribuir ao erro de cada medida um peso relativo. A função ψ será então :

$$\psi = \text{Tr} \left[\tilde{Q} \tilde{M}(\vec{k}) \right], \quad (3.18)$$

sendo \tilde{Q} uma matriz $n \times n$ cujos elementos refletem o conhecimento sobre a precisão relativa dos erros. \tilde{Q} é uma matriz diagonal quando apenas a soma dos quadrados dos desvios é considerada, e uma matriz completa quando também os produtos cruzados são considerados.

Todavia, se os erros são normalmente distribuídos com média zero, mas não possuem variância constante e/ou são inter

dependentes, a função objetivo (3.17) não é adequada e deve ser substituída por outra que incorpore estas novas hipóteses. Esta outra função objetivo é baseada no princípio da máxima verossimilhança, que é a probabilidade condicionada que relaciona a variável dependente y aos parâmetros \vec{k} e é dada por :

$$\psi = \text{Tr} \left[\tilde{V}^{-1} \tilde{M}(\vec{k}) \right], \quad (3.19)$$

onde \tilde{V} é a matriz das variâncias.

Em geral, a matriz \tilde{V} não é conhecida. Neste caso, é possível se mostrar que maximizar a verossimilhança é equivalente à minimização com respeito aos parâmetros de :

$$\psi = \det \left[\tilde{M}(\vec{k}) \right]. \quad (3.20)$$

A escolha do critério para a estimação dos parâmetros depende, como se vê, da validade das hipóteses inerentes a cada um destes critérios, sendo portanto necessário dispor de informações sobre os erros experimentais. Contudo, o critério dos mínimos quadrados (3.17) tem-se mostrado bastante adequado, já que, em geral, suas hipóteses são preservadas pelos erros experimentais.

3.4.2 - Métodos de minimização da função objetivo

Os métodos de minimização da soma dos quadrados dos desvios enquadram-se em duas categorias básicas⁶² : a) Procedimento de minimização usando derivadas; b) Procedimento de bus

ca do mínimo. Na primeira categoria incluem-se os métodos que usam a expansão em série de Taylor da função a ser estudada envolvendo a primeira derivada, e dependendo do caso, também a derivada segunda. A segunda categoria é composta por métodos de busca do mínimo da função objetivo através da determinação da direção de minimização por avaliações sucessivas da função objetivo.

Em geral, os métodos da primeira categoria são preferidos aos métodos da segunda, por apresentarem convergência mais rápida. Todavia, para funções que apresentam um número elevado de parâmetros existe a dificuldade associada ao cálculo analítico das derivadas. Embora o cálculo analítico possa ser substituído pelo cálculo numérico, este procedimento deve ser evitado, por introduzir amplificações dos erros envolvidos no cálculo da função objetivo. Este aspecto, muitas vezes, leva à opção pelos métodos da categoria b). Deve-se ressaltar, porém, que a rapidez na convergência e a precisão dos resultados não é apenas função do método em si, mas também de certos procedimentos intermediários utilizados na resolução do problema, tais como métodos de inversão de matrizes, métodos de resolução de equações algébricas e critérios de interrupção do processo iterativo⁶².

Dentre os métodos da categoria a) propostos na literatura destaca-se o método de Gauss-Newton que se baseia na linearização da função objetivo através da expansão em série de Taylor truncada após o termo linear.

A partir de :

$$\phi(\vec{k} + \vec{\delta}) = \sum_{i=1}^n \left[y_i - f(x_i, \vec{k} + \vec{\delta}) \right]^2, \quad (3.21)$$

e linearizando (3.13) na vizinhança de \vec{k} ,

$$f(\vec{k} + \vec{\delta}) = f(\vec{k}) + \nabla^T f(\vec{k}) \cdot \vec{\delta}, \quad (3.22)$$

obtem-se :

$$\phi(\vec{k} + \vec{\delta}) = \sum_{i=1}^n \left[y_i - f(y_i, \vec{k}) + \nabla^T f(\vec{k}) \cdot \vec{\delta} \right]^2 \quad (3.23)$$

A condição de minimização será :

$$\frac{\partial \phi}{\partial \delta_j} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, p), \quad (3.24)$$

a qual conduz ao seguinte sistema de equações algébricas lineares em δ_j :

$$\tilde{A} \vec{\delta} = \vec{G}, \quad (3.25)$$

onde, a partir de (3.22-24) se tem para a matriz \tilde{A} :

$$\tilde{A}_{rs} = (a_{rs}); \quad a_{rs} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial k_r} \cdot \frac{\partial f}{\partial k_j}, \quad (3.26)$$

e para o vetor \vec{G} :

$$\vec{G} = (g_j); \quad g_j = \sum_{i=1}^n \left[y_i - f(x_i, \vec{k}) \right] \frac{\partial f}{\partial k_j}. \quad (3.27)$$

Através da resolução do sistema de equações(3.25) ,

serão conhecidos os novos valores de $\vec{\delta}$, e a nova estimativa dos parâmetros, obtida por :

$$k_j^{\ell+1} = k_j^{\ell} + \delta_j \quad (3.28)$$

O algoritmo de Gauss - Newton pode levar, às vezes, a valores de δ_j muito elevados, de forma a tornar o método instável. Baseado nisso, Marquardt⁶⁹ propôs uma modificação deste método de forma a condicionar a direção de minimização, evitando a instabilidade.

3.4.2.1 - O método de Marquardt

O método de Marquardt, tal como o de Gauss-Newton, é derivado de uma aproximação quadrática da função objetivo. A instabilidade do método de Gauss-Newton foi contornada por Marquardt através da introdução de um multiplicador de Lagrange (λ) que restringe os acréscimos ($\vec{\delta}$) e continuamente ajusta a direção de convergência^{48,58,62}.

Marquardt propôs as seguintes alterações no método de Gauss-Newton:

- A matriz \tilde{A} e o vetor \vec{G} são normalizados através das seguintes relações:

$$\tilde{A}^* = (a_{rs}^*) ; a_{rs}^* = \frac{a_{rs}}{(a_{rr} a_{ss})^{1/2}} ; \quad (3.29)$$

$$G^* = (g_j^*) ; g_j^* = \frac{g_j}{(a_{jj})^{1/2}} \quad (3.30)$$

Os elementos da diagonal da matriz \tilde{A}^* serão então iguais à unidade.

- O sistema de equações (3.25) é substituído por:

$$(\tilde{A}^* + \lambda \tilde{I}) \vec{\delta}^* = \vec{G}^*. \quad (3.31)$$

Por resolução deste sistema de equações é determinado o vetor $\vec{\delta}^* = (\delta_j^*)$, a partir do qual os acréscimos δ_j são obtidos através da relação :

$$\delta_j = \delta_j^* / (a_{jj})^{1/2}. \quad (3.32)$$

No início do processo iterativo, o valor de λ deve ser alto para que os valores de δ_j não sejam muito elevados. Gradualmente λ é diminuído, até que, na vizinhança do mínimo, ele é igualado a zero, e os métodos de Gauss-Newton e Marquardt tornam-se equivalentes. Se no decorrer da minimização o processo tender a divergir, aumentando-se o valor de λ consegue-se diminuir o valor dos acréscimos dos parâmetros e simultaneamente a direção de convergência.

Este método é preferível ao método de Gauss-Newton devido à sua maior estabilidade^{48,58}.

3.5 - O método de análise integral proposto

Seja a equação diferencial de balanço de massa de um reator tubular pistão em regime isotérmico :

$$\frac{df_A}{d\tau} = -r_A(f_A, \vec{k}), \quad (3.33)$$

com:
$$\tau = \frac{W}{F_{A0}}, \quad (3.34)$$

e sujeita à condição inicial :

$$f_A = f_{A0} ; \quad \tau = 0. \quad (3.35)$$

A solução de (3.33) com a condição inicial (3.35) é

$$f_A = C(\tau, \vec{k}), \quad (3.36)$$

a qual é, em geral, uma função não linear dos parâmetros \vec{k} .

A estimação dos parâmetros da equação da taxa, \vec{k} , poderá ser feita adotando como função objetivo o critério (3.17), isto é :

$$\Phi(\vec{k}) = \sum_{i=1}^n [(f_{A,i} - \hat{f}_{A,i})]^2 \stackrel{!}{=} \text{Min}, \quad (3.37)$$

que é, como se disse o critério mais frequentemente empregado nos problemas de estimação de parâmetros. A soma dos quadrados dos desvios (3.37) pode ser minimizada através de uma série de métodos já citados anteriormente.

O procedimento de resolução deste tipo de problema parece ser aparentemente simples, já que necessita, em princípio, apenas o conhecimento de um dos métodos de minimização correntes, gerando o seguinte sistema de equações algébricas li

neares nos incrementos δ_j :

$$\frac{\partial \Phi(\vec{k})}{\partial \delta_j} = 0, \quad j = 1, 2, 3, \dots, p. \quad (3.38)$$

No entanto, para uma sērie de equaēōes da taxa, e em particular para as equaēōes da taxa da sīntese da amōnia estudadas no presente trabalho, a soluēō analītica da equaēō da continuidade do reator nāo ē conhecida.

Por vezes, nestes casos, sāo utilizados artifīcios que permitem a estimaēō dos parāmetros com base nos desvios calculados no tempo espacial⁵⁸. Nāo sendo possīvel esta alternativa, restam apenas, como jā se disse, duas opēōes: ou utilizar um mētodo diferencial de anālise de dados cinēticos, ou utilizar um mētodo de estimaēō de parāmetros em equaēōs diferenciais ordinārias.

Procurou-se entāo, desenvolver um mētodo integral de anālise de dados cinēticos matematicamente simples, o qual nāo exigisse conhecimento de mētodos matemāticos mais sofisticados do que aqueles correntemente utilizados na soluēō de problemas da Engenharia Quīmica.

A idēia bāsica ē resolver o sistema de equaēōes algēbricas (3.37) com um valor estimado de \vec{k} , e entāo determinar as variaēōes apropriadas destes parāmetros, atē que a precisāo desejada ē alcanēada. Para a consecuaēō deste processo iterativo serā utilizado o mētodo de Marquardt, que se baseia, como se disse, numa aproximaēō quadrātica da funēō objetivo, necessitando, para tanto, uma linearizaēō desta atravēs da expansāo

em s\u00e9rie de Taylor truncada ap\u00f3s o termo linear. Para valores de δ_j suficientemente pequenos, a fun\u00e7\u00e3o de aproxima\u00e7\u00e3o da fra\u00e7\u00e3o de convers\u00e3o ser\u00e1 :

$$f_A(\vec{k} + \vec{\delta}) = f_A(\vec{k}) + \nabla^T f_A(\vec{k}) \cdot \vec{\delta}, \quad (3.39)$$

e o termo $\nabla^T f_A(\vec{k}) \cdot \vec{\delta}$ \u00e9 dado por :

$$\nabla^T f_A(\vec{k}) \cdot \vec{\delta} = \sum_{j=1}^p \frac{\partial f_A}{\partial k_j} \delta_j, \quad (3.40)$$

que estabelece imediatamente a necessidade de se conhecer a solu\u00e7\u00e3o (3.36), ou de se dispor de um m\u00e9todo que possibilite uma estimativa do valor destas derivadas.

O m\u00e9todo aqui proposto baseia-se numa id\u00e9ia original apresentada por Mc Ginnis⁷⁰ para a resolu\u00e7\u00e3o de equa\u00e7\u00f5es diferenciais ordin\u00e1rias de 2^a ordem com condi\u00e7\u00f5es de contorno mistas, visando estimar o perfil de concentra\u00e7\u00e3o em reatores misturados. O problema estudado pelo autor era diferente do problema que se p\u00f5e neste trabalho, na medida que os par\u00e2metros que figuravam na equa\u00e7\u00e3o da continuidade do reator eram conhecidos. Os par\u00e2metros a serem estimados eram as condi\u00e7\u00f5es de contorno da equa\u00e7\u00e3o da continuidade.

A t\u00e9cnica utilizada para estimar as derivadas que figuram em (3.40) \u00e9 a de estabelecer, a partir da equa\u00e7\u00e3o (3.33), um conjunto de p equa\u00e7\u00f5es diferenciais ordin\u00e1rias, chamadas de equa\u00e7\u00f5es variacionais. Estas equa\u00e7\u00f5es traduzem a varia\u00e7\u00e3o do termo derivativo que se deseja estimar, $\partial f_A / \partial k_j$, em fun\u00e7\u00e3o da

variável independente, τ . Para isso tem-se, a partir de (3.33):

$$\frac{\partial}{\partial k_j} \left(\frac{df_A}{d\tau} \right) = \frac{\partial}{\partial k_j} \left[-r_A(\vec{k}, f_A) \right] \quad ; j = 1, 2, \dots, p. \quad (3.41)$$

com as condições iniciais (3.35):

Permutando os operadores no membro da esquerda de (3.41), e definindo uma nova variável, y_j , ter-se-á :

$$\frac{dy_j}{d\tau} = \frac{\partial}{\partial k_j} \left[-r_A(f_A, \vec{k}) \right] \quad ; j = 1, 2, \dots, p \quad (3.42)$$

$$\text{com: } y_j = \frac{\partial f_A}{\partial k_j} \quad (3.43)$$

As equações diferenciais ordinárias (3.42) estarão sujeitas às condições iniciais

$$y_j = 0 \quad , \quad \tau = 0 \quad ; j = 1, 2, \dots, p, \quad (3.44)$$

obtidas a partir das condições iniciais (3.35).

O sistema de $(p+1)$ equações diferenciais ordinárias formado pelas equações (3.33) e (3.42), com as condições iniciais (3.35) e (3.44), pode ser resolvido através de qualquer técnica numérica explícita, tal como o método de Runge-Kutta - Gill⁷¹ usado no presente trabalho.

O procedimento de resolução deste sistema misto de $(2p+1)$ equações pode ser visualizado através do diagrama de blocos apresentados na Figura 3.5.

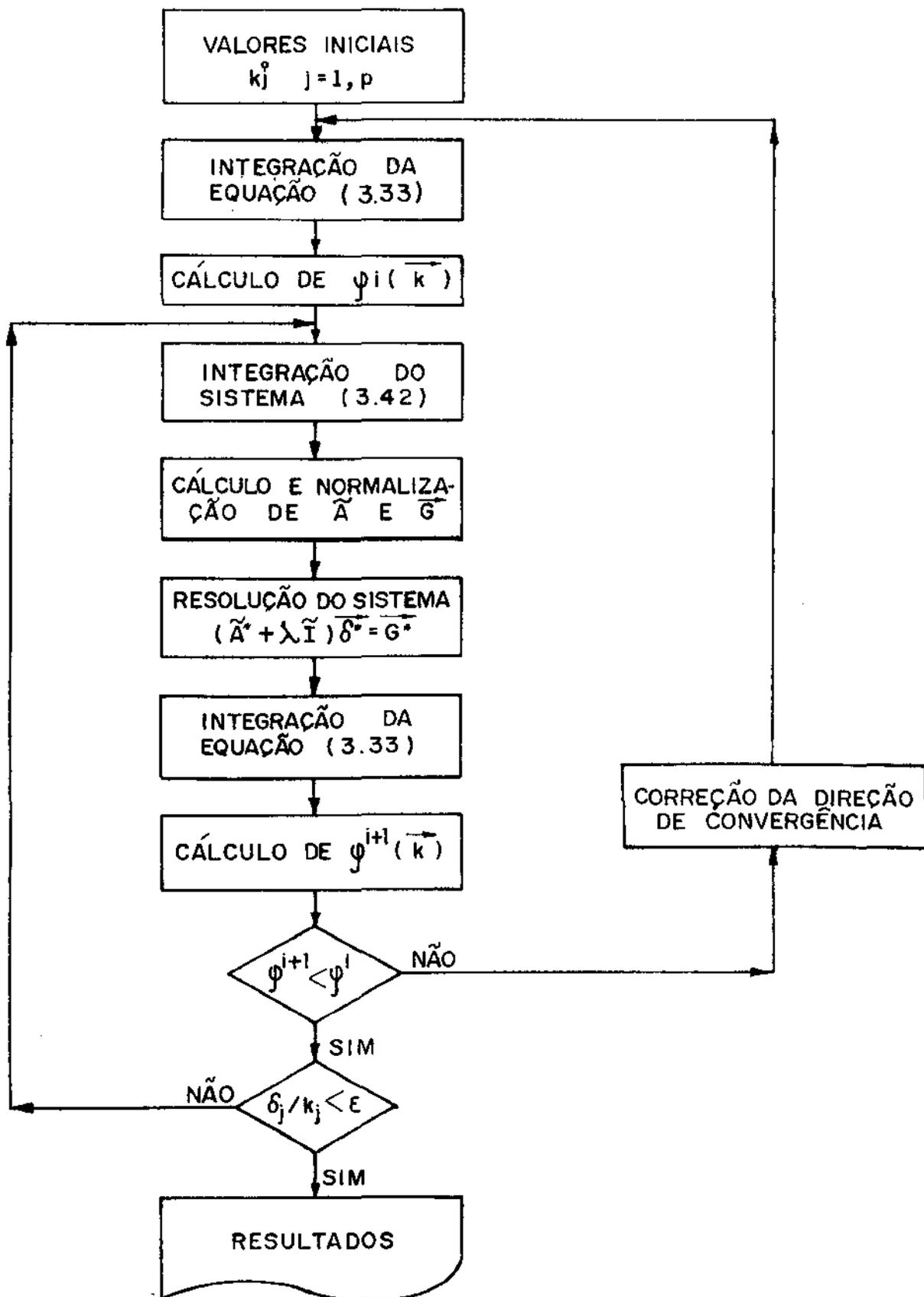


Figura 3.5 - Diagrama de blocos simplificado do método de Análise Integral proposto

As vantagens deste método sobre os métodos diferenciais de análise de dados cinéticos são basicamente duas:

- A função objetivo é definida com base na variável dependente dos testes cinéticos;
- Recorre-se a uma técnica numérica explícita de integração para a obtenção da fração de conversão, em lugar de uma diferenciação numérica da curva $f_A \times W/F_{A0}$, o que reduz a importância dos erros experimentais em vez de a aumentar.

O método de estimação de parâmetros cinéticos apresentado, baseia-se, como se viu, no método de Marquardt para a estimação dos parâmetros. Este método foi escolhido devido à sua estabilidade conferida pela normalização da matriz dos coeficientes \tilde{A} , e do vetor \vec{G} , e também pela correção sucessiva da direção de convergência. Estes aspectos são particularmente importantes na estimação de parâmetros cinéticos, já que os valores desses parâmetros são muito diferentes, sendo em alguns casos tão pequenos que podem inadvertidamente serem aproximados por zero.

No entanto, no método de Marquardt, como de resto em todos os demais métodos de otimização de parâmetros em equações algébricas não lineares, a estimativa final dos parâmetros depende fortemente dos valores iniciais usados na iteração. Neste sentido, os métodos diferenciais de análise de dados cinéticos continuam constituindo um complemento muito valioso dos métodos integrais, por permitirem uma rápida estimativa inicial destes parâmetros. Caso este procedimento não seja viável, torna-se ne

cessária uma exploração prévia da função (3.37) de forma a de limitar a região provável de mínimo.

Apesar deste última ressalva, o método proposto tem-se revelado eficiente e simples na resolução de diferentes problemas de estimação de parâmetros com dados cinéticos integrais^{72,73}.

4 - ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 - Introdução

No desenvolvimento de um processo químico catalítico é necessário percorrer diversas etapas, ao nível de laboratório e piloto. Uma dessas etapas é, como se disse, a análise cinética da reação catalítica, cuja finalidade é a discriminação entre modelos cinéticos propostos para a reação, com a concomitante identificação dos parâmetros cinéticos das equações da taxa derivadas desses modelos e a seleção de uma equação da taxa adequada, partindo de dados experimentais.

Neste Capítulo é feita a estimação dos parâmetros cinéticos das equações da taxa para a reação de síntese catalítica da amônia em catalisadores de ferro promovido apresentadas no Capítulo 2, procurando-se discriminar entre os modelos cinéticos discutidos e selecionar a equação da taxa que melhor ajusta os dados experimentais, usando-se para tal o método integral de análise de dados cinéticos desenvolvidos no Capítulo anterior.

No decorrer da análise prévia dos dados cinéticos da síntese da amônia com base nas equações da taxa propostas foi identificado um efeito de correlação entre os parâmetros cinéticos. A impossibilidade da estimação simultânea destes parâmetros decorrente deste efeito conduziu à utilização de uma metodologia alternativa de determinação do mínimo da função objetivo escolhida (item 4.4.1). O método proposto de análise integral de dados cinéticos mostrou-se contudo adequado e rápido, quando se dispõe de dados experimentais em grupos de

temperatura constante.

A análise apresentada evidencia a importância de dados experimentais confiáveis, de forma que os resultados finais não sejam restritos às condições de operação utilizadas para a coleta desses dados.

Os resultados finais confirmam a superioridade da equação de Temkin-Pyzhev para os dados experimentais utilizados.

4.2 - Dados experimentais

Os dados cinéticos experimentais utilizados foram os coletados por Nielsen¹², usando três microreatores tubulares denominados "A", "B" e "C", cujas dimensões básicas foram apresentadas na Tabela 3.1, e utilizando um catalisador triplamente promovido $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$, de composição não especificada, pré-reduzido e estabilizado em uma unidade industrial.

Em todas as corridas de coleta de dados cinéticos o gás de síntese foi convenientemente purificado, para eliminar venenos do catalisador como o oxigênio ou compostos oxigenados (CO , CO_2 e H_2O) bem como traços de lubrificante. Para tanto, o gás atravessava primeiro dois filtros de carvão ativado, e em seguida dois reatores catalíticos, um com catalisador de cobre a 260°C e outro com catalisador comercial de níquel (metanação) a 310°C . Após compressão e armazenamento o gás sofria uma purificação final em reatores de alta pressão con

tendo adsorventes como hidróxido de potássio fundido, sílica gel, alumina ativada e carvão ativado. À saída do último purificador o gás era analisado continuamente, de modo a garantir uma concentração de compostos de oxigênio inferior a 10 ppm, para não comprometer a atividade do catalisador.

A temperatura do leito dos reatores de síntese era controlada através de termopares dispostos axialmente no leito (Figura 3.2).

A composição do gás efluente do reator foi determinada por absorção de amônia em uma solução de ácido bórico titulada com ácido clorídrico, usando azul de bromofenol como indicador. A velocidade espacial à entrada do reator, $SV(V/V/h)$, foi determinada a partir da medida da vazão da mistura H_2/N_2 não convertida e da fração molar de amônia à saída do reator (o gás de síntese era formado apenas por hidrogênio e nitrogênio em diferentes proporções).

Nas Tabelas 4.1 a 4.3 são apresentados os dados experimentais relativos aos microreatores "A", "B" e "C" respectivamente. As temperaturas indicadas nas Tabelas 4.1 e 4.3 foram tomadas, como já se disse, no centro dos reatores, para os microreatores "A" e "C", enquanto que as temperaturas indicadas na Tabela 4.2 são o resultado de uma média de três temperaturas ao longo do leito de catalisador, calculada de forma não especificada pelo autor.

Tabela 4.1 - Dados cinéticos experimentais - Microreator "A"

Razao molar H_2/N_2 - 3:1

Corrida Nº	T, °C	P, atm	SV, V/V/h	x_3^* , %
1	400	315	14300	21,2
2	400	315	26700	16,6
3	400	315	47300	11,95
4	430	315	15300	24,2
5	430	315	29000	21,8
6	430	315	53000	17,7
7	450	315	15700	25,5
8	450	315	21700	24,9
9	450	315	30100	23,4
10	450	315	55600	19,8
11	480	315	15600	25,2
12	480	315	30500	24,1
13	480	315	58000	20,8

* x_3 = fração molar de amônia à saída do reator

Tabela 4.2 - Dados cinéticos experimentais - Microreator "B"

Corrida Nº	T, °C	P, atm	SV/V/V/h	R ₁ [*]	x ₃ ^{**}
1	373	151	15760	3,0	10,6
2	373	153	15760	3,0	10,5
3	374	153	40200	3,0	11,7
4	375	152	101600	3,0	3,2
5	409	300	42480	3,0	14,7
6	410	153	16760	3,0	12,1
7	410	300	90000	3,0	9,2
8	411	300	15120	3,0	25,3
9	412	152	96400	3,0	7,0
10	412	300	14280	3,0	15,9
11	413	153	37800	3,0	16,6
12	418	300	15760	3,0	15,2
13	450	300	13200	3,0	19,6
14	450	300	17080	3,0	13,0
15	450	300	40400	3,0	21,2
16	450	308	46000	1,31	16,3
17	451	153	16120	3,0	16,3
18	451	308	14800	1,15	19,9
19	451	309	14680	6,23	21,3
20	453	150	39800	3,0	13,4
21	454	150	97600	3,0	3,2
22	455	300	16880	3,0	17,4
23	455	300	92000	3,0	16,4
24	455	308	104400	5,88	12,1
25	456	305	105600	1,31	13,5
26	487	153	15520	3,0	14,6
27	491	300	40400	3,0	22,5
28	492	150	39600	3,0	13,6
29	492	300	62000	3,0	21,0
30	492	300	95200	3,0	14,6
31	492	300	95200	3,0	19,7
32	495	149	103200	3,0	10,8

* R₁ = Razão molar H₂/N₂

** x₃ = Fração molar de amônia à saída do reator

Tabela 4.3 - Dados cinéticos experimentais - Microreator "C"

Razão molar $H_2/N_2 = 3:1$

Corrida Nº	T, °C	P, atm	SV, V/V/h	x_3^* , %
1	331	214	20000	4,1
2	350	214	21700	8,2
3	370	214	24000	11,4
4	410	107	22800	10,7
5	410	107	43800	8,3
6	410	320	15200	26,6
7	410	323	28100	20,8
8	410	330	50600	15,8
9	410	320	72700	13,2
10	411	214	25800	16,8
11	448	214	85600	13,8
12	450	107	11600	13,9
13	450	107	23500	12,4
14	450	107	47100	9,8
15	450	214	14000	22,8
16	450	214	27200	19,2
17	450	214	50000	15,3
18	450	320	16400	29,9
19	450	320	30100	24,7
20	450	320	80000	18,4
21	490	214	27200	19,3
22	490	214	52000	17,4
23	490	214	75800	15,9

* x_3 = Fração molar de amônia à saída do reator

Em função da considerável simplificação que introduz na análise cinética, uma das condições básicas a que devem satisfazer os microreatores usados na coleta de dados cinéticos é a da isothermicidade. A este respeito convem reproduzir algumas das observações reportadas pelo próprio Nielsen¹² acerca das condições experimentais vigentes na obtenção dos dados apresentados nas Tabelas 4.1 a 4.3. De acordo com o autor, apesar dos cuidados na coleta de dados com o microreator "B", foram constantemente observadas diferenças de temperatura no leito do catalisador, a partir das medições feitas com os três termopares. Para cerca de metade dos dados apresentados essas diferenças eram inferiores a 5^oC, mas em alguns casos eram observadas diferenças de até 18^oC. Infelizmente o autor não especifica quais os dados afetados por tais diferenças de temperatura. A Figura 4.1, por outro lado, apresenta o perfil axial de temperatura no microreator "C" para a corrida n^o 16. Apesar do catalisador ter sido diluído na razão 1:1, as diferenças de temperatura no leito são também aqui consideráveis.

A análise da qualidade de dados cinéticos, tanto diferenciais como integrais, é facilitada quando se dispõe de grupos de dados coletados a composição de alimentação e temperatura constantes. A sistemática de coleta de dados a temperatura constante apresenta ainda a vantagem de simplificar a análise cinética, permitindo, como se verá adiante, reduzir o número de parâmetros cinéticos a estimar.

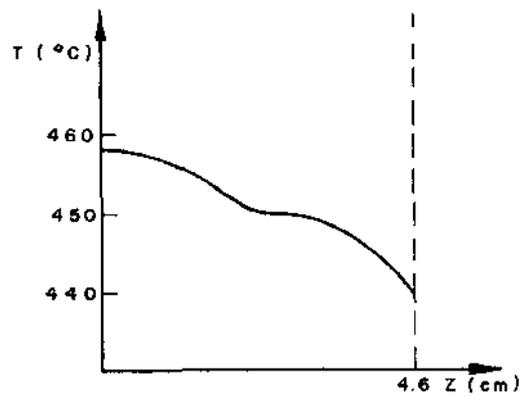


Figura 4.1 - Perfil axial de temperatura-microreator "C"
Corrida nº 16¹²

A partir dos dados cinéticos apresentados nas Tabelas 4.1 a 4.3 podem-se construir curvas de variação de x_3 fração molar da amônia à saída do reator, em função de τ^* , tempo espacial definido pela equação (4.2), para diferentes temperaturas, para os microreatores "A" e "C" respectivamente; tais curvas estão representadas nas Figuras 4.2 e 4.4. Com relação ao microreator "B", contudo, observa-se que não existe uma sistemática na variação das condições operatórias (pressão e temperatura), de forma a agrupar os dados cinéticos a pressão e temperatura constantes (Tabela 4.2). Contudo, em face das observações feitas acima acerca das diferenças de temperatura no microreator "B", admite-se aqui que aqueles dados experimentais cujas temperaturas nominais diferem de apenas + 1°C podem ser considerados como tendo sido coletados à mesma tempe

ratura. Deste modo, dos dados apresentados na Tabela 4.2 foram extraídos conjuntos a temperatura e pressão constantes, apresentados na Tabela 4.4 e Figura 4.3. A utilização de tais dados na análise cinética será discutida adiante.

Tabela 4.4 - Dados cinéticos experimentais a temperatura constante - Microreator "B"
Razão molar $H_2/N_2 = 3:1$

Corrida No	T, °C	P, atm	SV, V/V/h	x_3^* , %
2	373	153	15760	10,5
3	373	153	40200	6,5
4	373	153	101600	4,2
6	411	153	16760	12,1
11	411	153	37800	10,6
9	411	153	96400	7,0
13	450	300	13200	29,6
14	450	300	17080	28,0
15	450	300	40400	21,2
27	492	300	40400	22,5
29	492	300	62000	21,0
30	492	300	95200	19,7

* x_3 = Fração molar de amônia à saída do reator

Para efeitos de comparação, nas Figuras 4.2 a 4.4 estão igualmente representadas as frações molares da amônia no equilíbrio, calculadas para as condições de pressão, temperatura e alimentação nos microreatores.

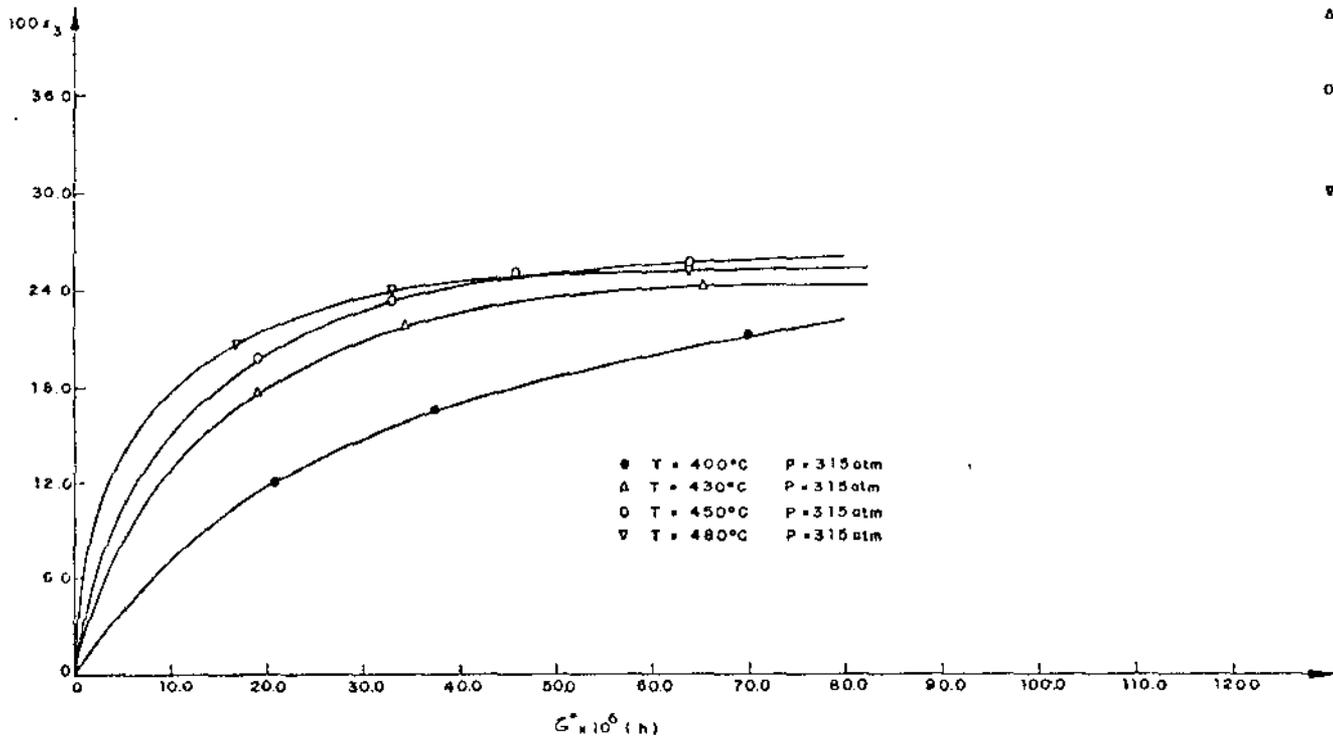


Figura 4.2 - Curvas experimentais $x_3 \times \tau^*$ - Microreactor "A"

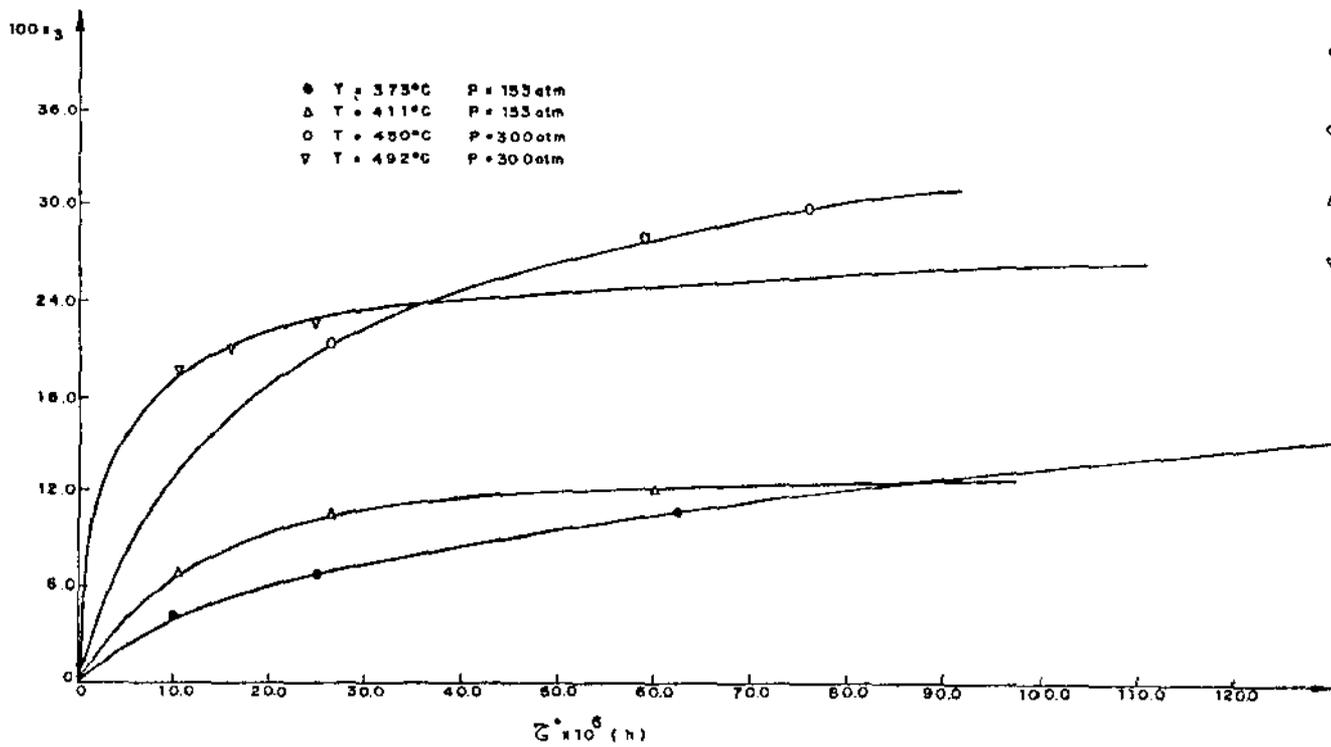


Figura 4.3 - Curvas experimentais $x_3 \times \tau^*$ - Microreactor "B"

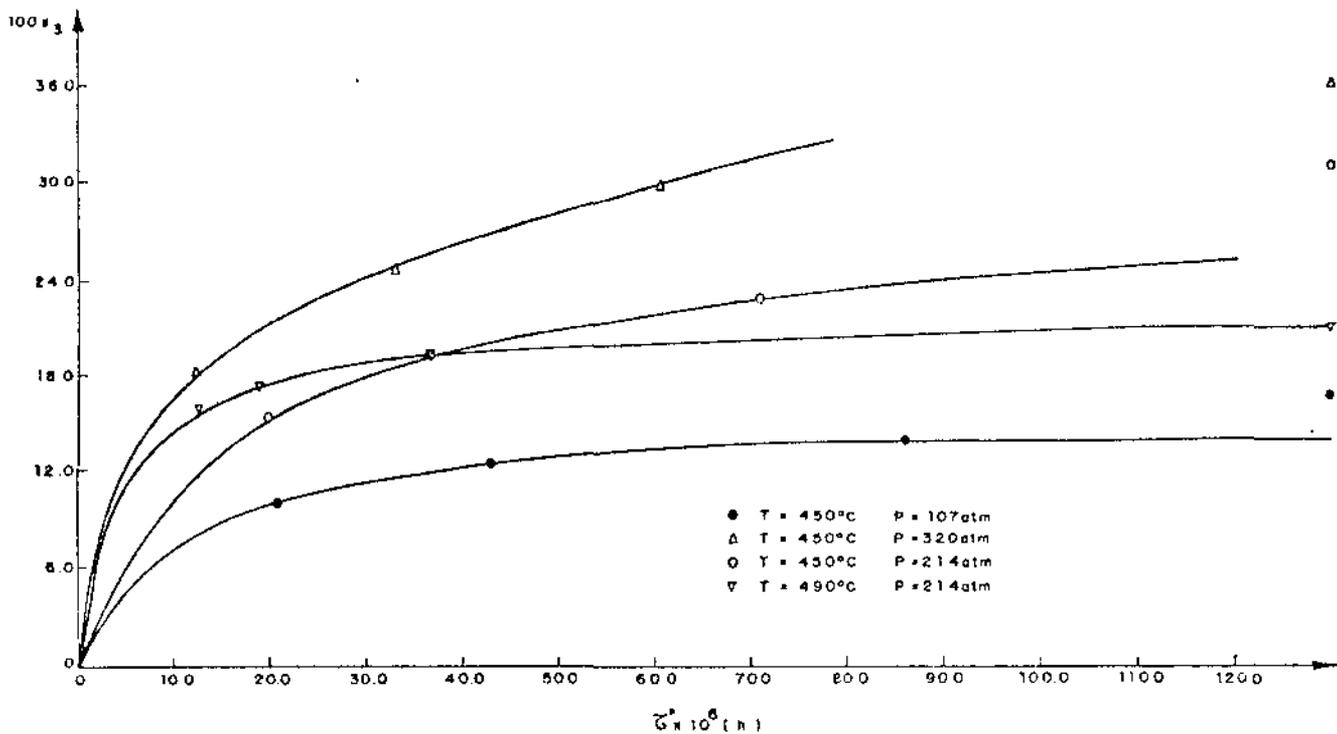


Figura 4.4 - Curvas experimentais $x_3 \times \tau^*$ - Microreator "C"

A análise das Figuras 4.2 a 4.4 permite desde já tirar algumas conclusões acerca da qualidade dos dados cinéticos, o que evidencia a vantagem do uso de dados a temperatura constante.

Para uma reação como a da síntese da amônia, exotérmica e acompanhada de uma redução do número de moles, para uma mesma composição da alimentação e a pressão constante, as taxas iniciais devem aumentar com a temperatura, enquanto que as frações molares da amônia no equilíbrio devem diminuir (Tabela 2.1). De uma maneira geral as curvas $x_3 \times \tau^*$ apresentadas são consistentes com estas regras básicas.

Contudo, a análise das curvas da Figura 4.2 para o microreator "A" mostra que muito provavelmente a extrapolação

de tais curvas para valores mais elevados de τ^* não permitirá alcançar os valores de equilíbrio. Esta observação é confirmada pela análise da Figura 4.5, onde são comparados valores de x_3 para os microreatores "A", "B" e "C", para a mesma temperatura e para pressões análogas. Esta aparente anomalia do comportamento do microreator "A" foi observada pelo próprio Nielsen, que a atribuiu a existência de um fenômeno de "back diffusion" (dispersão axial) no microreator, devido ao baixo valor da relação (comprimento do leito de catalisador : diâmetro do leito de catalisador). Com efeito, como é conhecido, a ocorrência de um acentuado efeito de dispersão axial num reator tubular é acompanhada de uma redução da conversão em relação aos valores preditos pelo modelo de escoamento pistão. Observações idênticas parecem igualmente ser aplicáveis em relação aos dados cinéticos para a temperatura de 411°C referentes ao microreator "B" (Figura 4.3).

O uso do modelo pseudo-homogêneo de escoamento pistão para microreator tubular pressupõe, como se disse, a inexistência de fenômenos significativos de dispersão mássica e térmica (axial e radial), bem como a ausência de limitações à transferência de massa e calor inter e intrafases. As observações anteriores, assim como a análise realizada no Capítulo 3 para uma condição operatória típica do microreator "B", evidenciam a possibilidade de que os dados cinéticos apresentados por Nielsen para a síntese da amônia sofram de várias restrições na sua qualidade. Esta possibilidade é fortalecida pelas dificuldades observadas na análise cinética realizada com

base em tais dados, como se verá a seguir.

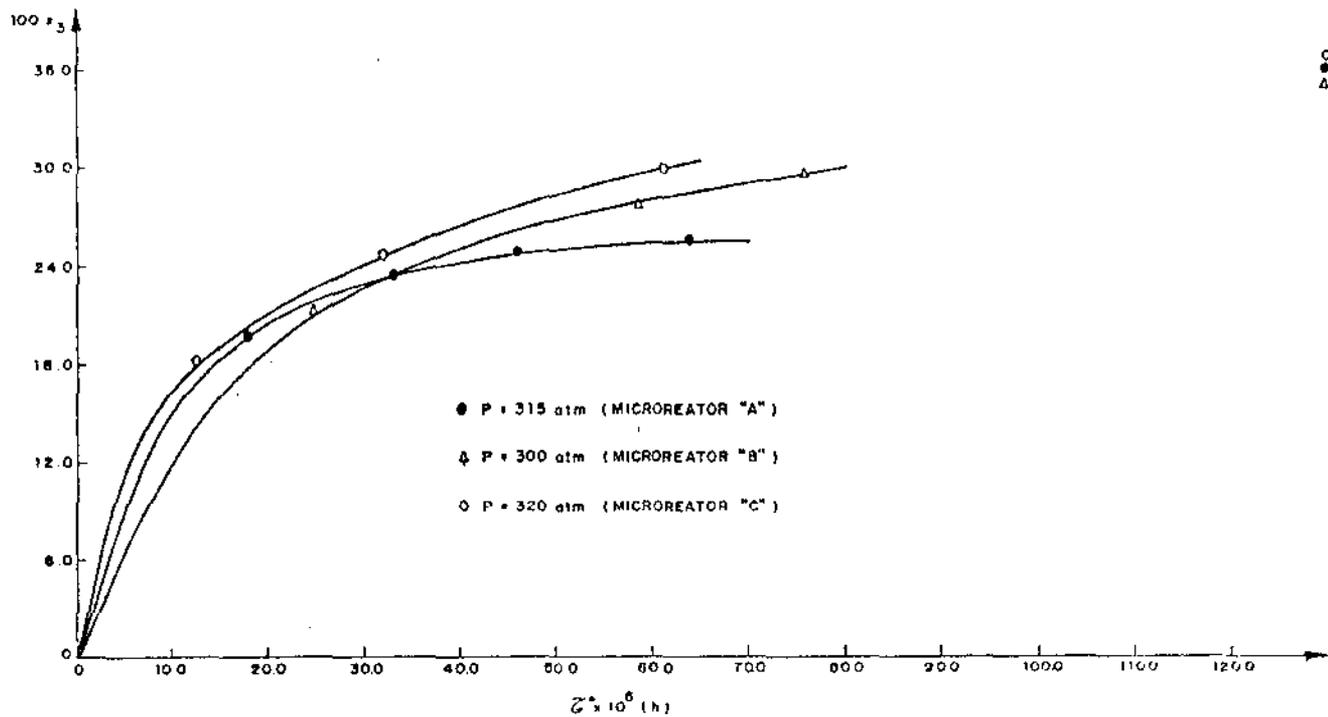


Figura 4.5 - Comparação entre as curvas experimentais $x_3 \times \tau^*$ a 450°C .

4.3 - Metodologia da análise cinética dos dados experimentais

A equação de balanço de massa de um reator tubular pistão pode ser expressa quer em função de fração de conversão (equação 3.1) quer em função da fração molar de um dos produtos.

Para a reação de síntese da amônia, a relação existente entre a fração de conversão do reagente j , f_j , e a fração molar de amônia no gás efluente do reator, x_3 , é dada por

$$df_j = \frac{|v_j|}{2 x_j^0} \frac{(1 + x_3^0)}{(1 + x_3)^2} dx_3, \quad (4.1)$$

com

x_j^0 = fração molar do reagente j à entrada do reator

v_j = coeficiente estequiométrico do componente j

x_3^0 = fração molar de amônia à entrada do reator.

Introduzindo o tempo espacial, τ^* , para reatores tubulares de leito fixo, definido como a razão entre o volume de catalisador e a vazão volumétrica da alimentação nas condições normais de pressão e temperatura

$$\tau^* = \frac{(W/\rho_{cat})}{\begin{bmatrix} F_j^0 \\ x_j^0 \end{bmatrix} 22,4 \times 10^{-3}} = \frac{1}{SV}, \quad (4.2)$$

com

W = massa de catalisador, kg

F_j^0 = vazão molar do reagente j na alimentação nas CNTP, $\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1}$

ρ_{cat} = massa específica aparente do catalisador, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$

τ^* = tempo espacial, h,

ter-se-ã para (4.1):

$$\frac{df_j}{d\left(\frac{W}{F_j^0}\right)} = \frac{|v_j| (1 + x_3^0)}{2(1 + x_3)^2 \rho_{\text{cat}} (22,4 \times 10^{-3})} \frac{dx_3}{d\tau^*} \quad (4.3)$$

Tendo em conta a definição da taxa de produção do componente j , $r_j = v_j r$, a equação de balanço de massa do reator tubular pistão (3.1) para a reação de síntese da amônia toma então a forma:

$$\frac{dx_3}{d\tau^*} = F_0 (1 + x_3)^2 r(x_3, P, T, k) \quad (4.4)$$

com

$$F_0 = \frac{44,8 \times 10^{-3} \rho_{\text{cat}}}{(1 + x_3^0)}$$

e r = taxa específica da reação de síntese da amônia, $\text{kmol}(\text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1})$.

A equação diferencial (4.4) está sujeita à condição inicial :

$$x_3 = x_3^0 ; \tau^* = 0 \quad (4.5)$$

Usando como critério para a otimização dos parâmetros cinéticos a soma dos quadrados dos desvios em x_3 , a função objetivo será :

$$\Phi(\vec{k}) = \sum_{i=1}^n (x_{3,i} - \bar{x}_{3,i})^2 \stackrel{!}{=} \text{Min.} \quad (4.6)$$

A aplicação do método integral de análise de dados cinéticos proposto no item 3.5 conduzirá então ao sistema de $(p + 1)$ equações diferenciais ordinárias formado pela equação (4.4) e pelas p equações diferenciais:

$$\frac{d}{d\tau^*} \frac{\partial x_3}{\partial k_j} = F_0(1+x_3) \left[2r \frac{\partial x_3}{\partial k_j} + (1+x_3) \left(\frac{\partial r}{\partial x_3} \frac{\partial x_3}{\partial k_j} + \frac{\partial r}{\partial k_j} \right) \right], \quad (4.7)$$

$$j = 1, 2, \dots, p$$

sujeitas às condições iniciais:

$$\frac{\partial x_3}{\partial k_j} = 0, \quad \tau^* = 0 \quad j = 1, 2, \dots, p \quad (4.8)$$

onde p é o número de parâmetros cinéticos da equação da taxa a analisar.

A integração deste sistema de equações diferenciais foi feita, como se disse no Capítulo 3, utilizando o método de Runge-Kutta-Gill. Em princípio, o valor do passo de integração que garante a estabilidade deste método pode ser determinado a partir da forma das equações a integrar⁶². No presente caso, contudo, tal valor foi determinado por tentativas, tendo sido finalmente adotado o valor de $1,0 \times 10^{-6}$.

Um outro aspecto a ser considerado na integração do

sistema de equações (4.4) e (4.7), para o caso da reação de síntese da amônia, diz respeito à inaplicabilidade das equações da taxa (2.1) e (2.2) quando a fração molar da amônia é nula, condição típica à entrada dos reatores para os dados experimentais usados. Deste modo, para integrar o sistema de equações torna-se necessário supor que a concentração de amônia à entrada dos microreatores é diferente de zero. Evidentemente, o valor de x_3^0 a adotar deve ser por um lado, suficientemente pequeno para não se introduzir um erro apreciável na integração das equações, e por outro lado suficientemente grande, para se garantir a aplicabilidade das equações da taxa (2.1) e (2.2). A partir de uma análise preliminar, baseada num estudo comparativo entre as equações de Temkin-Pyzhev e Ozaki³³, esta considerada como válida até para $x_3^0 = 0$, foi adotado finalmente o valor fictício de 0,5% para a fração molar da amônia à entrada dos microreatores (Nielsen¹², na sua análise de dados cinéticos, usou um valor de $x_3^0 = 2\%$).

Através da observação dos dados apresentados nas Tabelas 4.1 a 4.3 verifica-se que uma análise cinética usando todos estes dados terá necessariamente que partir de uma forma das equações da taxa explícita na temperatura, já que muitos dos dados disponíveis são valores únicos de x_3 para uma dada pressão e temperatura. Uma tal análise será denominada aqui de não-isotérmica. Por outro lado, como se viu acima, é possível selecionar, a partir dos dados disponíveis, conjuntos de valores de x_3 a pressão e temperatura constantes, para os três microreatores "A", "B" e "C", conjuntos esses que estão representados nas Figuras 4.2 a 4.4. A partir de tais conjuntos de

dados é possível realizar a análise cinética com base numa forma da equação da taxa não explícita na temperatura que será denominada análise cinética isotérmica.

Deste modo, a análise cinética dos dados disponíveis foi feita em duas etapas : a) uma de análise cinética não isotérmica, utilizando por um lado todos os dados referentes ao microreator "B" e por outro lado todos os dados referentes aos microreatores "A", "B" e "C"; b) uma de análise cinética isotérmica usando os conjuntos de dados apresentados nas Figuras 4.2 a 4.4.

Como se verá a seguir, a análise cinética não isotérmica é dificultada pela existência de uma forte correlação entre os parâmetros cinéticos das equações da taxa, situação que, além de evidenciar as vantagens inerentes a um método de análise isotérmica, reforça a suspeita já formulada da provável deficiência dos dados disponíveis.

4.4 - Análise cinética baseada na equação de Temkin-Pyzhev

A equação de Temkin-Pyzhev

$$r = k f_{N_2} \left(\frac{f_{H_2}^3}{f_{NH_3}^2} \right)^\alpha \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{f_{NH_3}^2}{f_{H_2}^3 f_{N_2}} \right] \quad (4.9)$$

por ser a mais simples e a mais difundida na literatura, foi escolhida como primeira candidata para a análise cinética. A constante aparente da taxa k é uma função complexa da temperatura e do parâmetro α dada por (Anexo 2):

$$k = k_1^{(0)} \exp \left[- \frac{E_{\text{ads}}^0 + \alpha Q_{\text{ads}}^0}{RT} \right] \frac{2 RT}{a} \frac{(1-2\alpha)\pi}{\text{sen}(2\alpha\pi)} \left(\frac{K_e}{K_{\text{ad}}^{(0)}} \right)^\alpha \quad (4.10)$$

Em geral, a constante aparente da taxa é função apenas da temperatura, e esta dependência funcional é governada pela equação de Arrhenius. No entanto, pela observação da equação (4.10) vê-se que k é função de outros seis parâmetros cinéticos, a saber $k_1^{(0)}$, E_{ads}^0 , Q_{ads}^0 , α , a , $K_{\text{ad}}^{(0)}$, os quais guardam entre si uma forte relação de dependência, como mostram por exemplo as relações existentes entre a e α e entre E_{ads}^0 e Q_{ads}^0 (Anexo 2).

Dada a impossibilidade de estimar simultaneamente todos estes parâmetros, a equação (4.10) foi usada na forma simplificada

$$k = A.T \exp \left(- \frac{E}{RT} \right), \quad (4.11)$$

com

$$A = k_1^{(0)} \frac{2 R}{a} \frac{(1-2\alpha)\pi}{\text{sen}(2\alpha\pi)} \left(\frac{K_e}{K_{\text{ad}}^{(0)}} \right)^\alpha, \quad (4.12)$$

e

$$E = E_{\text{ads}}^0 + \alpha Q_{\text{ads}}^0, \quad (4.13)$$

sendo A o fator pré-exponencial aparente e E a energia de ativação aparente.

A relação (4.11) envolve duas aproximações. A primeira consiste em considerar que a dependência entre k e a energia de ativação aparente, E , é mais expressiva que a dependência funcional entre k e α , já que a primeira é uma dependência na forma exponencial. A segunda consiste em considerar que $(K_e)^{\alpha}$ é praticamente independente da temperatura.

A equação de Temkin-Pyzhev apresentará então três parâmetros a serem estimados, a saber A, E e α .

No caso da análise cinética isotérmica este número será reduzido para dois, a saber B e α , sendo

$$k = B.T, \quad (4.14a)$$

com

$$B = A \exp (-E/RT) \quad (4.14b)$$

4.4.1 - Análise cinética não isotérmica

A primeira dificuldade associada à estimação não linear de parâmetros, é a seleção dos valores iniciais desses parâmetros, para o processo iterativo de otimização. Durante o processo de escolha destes valores através da exploração prévia da região provável de mínimo da função objetivo, observou-se que todos os elementos da matriz normalizada \tilde{A}^* (equação (3.29)) do Método de Marquardt eram iguais à unidade, isto é :

$$a_{rs}^* = 1, \quad r, s = 1, 2, 3,$$

e que os elementos do vetor normalizado dos termos independentes \vec{G}^* (equação (3.30)) eram todos iguais, isto é :

$$g_1^* = g_2^* = g_3^* .$$

Se os elementos da matriz \vec{A}^* são simultaneamente iguais a unidade, e se os elementos do vetor \vec{G}^* são iguais entre si, as equações algébricas que compõem o sistema (3.25) são linearmente dependentes⁷⁴. Existem duas situações que podem gerar um tal sistema de equações linearmente dependentes na estimação de parâmetros a partir de dados experimentais. A primeira corresponde à existência de um efeito de correlação entre os parâmetros, o qual, para o caso em questão, pode ser estabelecido diretamente da análise das equações (4.11) a (4.13), as quais implicam que se tenha :

$$k = k (A, E, \alpha) ,$$

com

$$A = A (E, \alpha) ,$$

e

$$E = E (\alpha) .$$

Este efeito de correlação dificulta a estimação simultânea dos parâmetros A, E, e α ⁷⁴.

A outra situação corresponde a uma deficiente qualidade dos dados experimentais.

Para se estabelecer qual das duas situações citadas

prevalece no caso da análise dos dados experimentais de Nielsen, reduziu-se a dimensão do problema de otimização, prefixando-se o valor do parâmetro α , restando então apenas os parâmetros A e E a serem estimados simultaneamente. Mesmo persistindo o efeito de correlação, se os dados experimentais apresentassem uma qualidade aceitável, seria possível estimar simultaneamente A e E, recorrendo-se ao artifício de reparametrização da equação de Arrhenius⁴⁸, isto é, redefinindo k através da equação

$$k = A' T \exp \left[- \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right],$$

com

$$A' = A \exp \left(- \frac{E}{RT_0} \right),$$

sendo T_0 uma temperatura arbitrária de referência.

Todavia este artifício mostrou-se ineficaz para contornar o problema da dependência linear das equações citadas acima.

Na realidade, qualquer tentativa de estimar dois dos parâmetros cinéticos prefixando o valor do terceiro parâmetro falhou, pelas razões apontadas, o que levou finalmente à necessidade de otimizar apenas um dos parâmetros prefixando os dois restantes.

A otimização de um único parâmetro deveria ser possível, independentemente da existência de qualquer correlação entre os parâmetros, já que nestas condições o sistema de equações algébricas (3.21) se reduz a apenas uma equação. No en-

tanto, ainda nestas condições, na proximidade do mínimo a função objetivo (4.6) revelou-se extremamente insensível às variações do valor do parâmetro a estimar, não permitindo que o critério de interrupção do processo iterativo fosse adequadamente obedecido. Esta observação, juntamente com as demais feitas anteriormente, parece confirmar a hipótese de que os dados experimentais utilizados não apresentam uma qualidade aceitável.

A dificuldade de estimação simultânea ou individual dos parâmetros da equação de Temkin-Pyzhev conduziu então à necessidade de procurar uma metodologia alternativa de determinação do mínimo da função (4.6) descrita a seguir,

4.4.1.1 - Otimização por variação sistemática dos parâmetros

Considere-se a função objetivo (4.6), cuja minimização conduz ao conjunto de valores ótimos dos parâmetros.

Visto que na proximidade do mínimo a função (4.6) apresenta um "achatamento" acentuado, e as derivadas que figuram em (3.40) são praticamente nulas, uma forma alternativa de estimar os parâmetros cinéticos consiste em pré-fixar os valores de dois deles e determinar o mínimo da função (4.6) através de um método de otimização que não exija o cálculo de derivadas, tal como o método de Fibonacci. A cada par de valores atribuídos a dois parâmetros corresponderá um valor ótimo do terceiro parâmetro e um ponto de mínimo relativo de (4.6). Utilizando-se sucessivamente este procedimento numa faixa de

valores de A, E e α , definida por exploração prévia da função objetivo, poderá então ser determinado o mínimo global da função (4.6).

A aplicação desta metodologia ao problema em questão, envolvendo os parâmetros A, E e α , está apresentado no diagrama de blocos da Figura 4.6.

Esta metodologia apesar de permitir a estimação satisfatória dos parâmetros, apresenta contudo alguns inconvenientes, tais como:

- Não permite a utilização de técnicas de aceleração de convergência, de forma que o processo de determinação do conjunto ótimo de parâmetros é bastante lento. Além disso, se a sensibilidade da função (4.6) na região de mínimo é reduzida, a precisão exigida nos cálculos é bastante elevada;
- É praticamente inaplicável se o número de parâmetros é superior a três, pois a determinação dos pontos de mínimo relativo depende da atribuição e variação criteriosa dos valores dos parâmetros cinéticos, conduzindo a um número elevado de combinações de valores pré-fixados dos parâmetros.

A Tabela 4.5 apresenta os valores ótimos dos parâmetros A, E e α para a equação de Temkin-Pyzhev, obtidos pela metodologia indicada.

Os dados experimentais de Nielsen para o microreator "B" foram já objeto de análise cinética por parte de vários

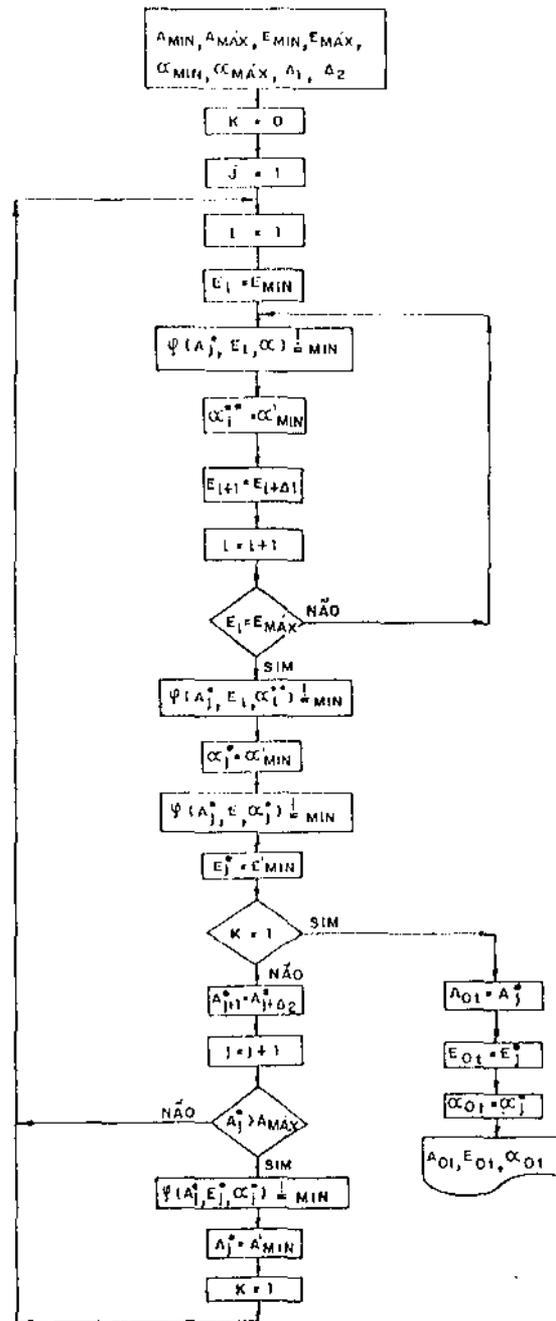


Figura 4.6 - Diagrama de blocos do método de otimização por variação sistemática dos parâmetros

autores. O próprio Nielsen¹² analisou esses dados usando as equações de Temkin-Pyzhev, formulada contudo em termos das pressões parciais dos reativos, pelo que os valores dos parâmetros obtidos não podem ser comparados com os dados da Tabela 4.5. Nielsen⁷⁵ realizou ainda a análise cinética dos mesmos dados, usando uma generalização semi-empírica da equação (A2.15), a saber :

$$r = \frac{k f_{N_2} \left[1 - f_{NH_3}^2 / (K_e f_{H_2}^3 f_{N_2}) \right]}{\left[1 + K_3 f_{NH_3} / f_{H_2}^w \right]^{2\alpha}}, \quad (4.15)$$

com

$$k = A' \exp \left(- \frac{E'}{RT} \right) \quad (4.16)$$

e

$$K_3 = K_{30} \exp \left(- \frac{E_3}{RT} \right) \quad (4.17)$$

A análise baseada na equação (4.15) conduziu a um valor de $w = 1,5$, sendo observado que se tem $(K_3 f_{NH_3} / f_{H_2}^{1,5}) \gg 1$ para as condições industriais de síntese, o que reduz a equação (4.15) à equação de Temkin-Pyzhev.

Do mesmo modo Guacci e alii⁷⁶ apresentaram uma análise dos dados relativos ao microreator "B", baseada na equação de Temkin-Pyzhev, usando um método de estimação diferente do desenvolvimento no presente trabalho.

A Tabela 4.5 permite fazer uma comparação entre os valores de A, E e α obtidos no presente trabalho e por Nielsen

e Guacci.

Tabela 4.5 - Valores ótimos de A,E e α para a equação de Temkin-Pyzhev

	(1)	(2)	(3)	(4)
A	1,649	1,347	1,061	1,21
E	16312,2	16704,3	16573	15990
α	0,618	0,665	0,692	0,64
ϕ^*	$2,047 \times 10^{-2}$	$1,875 \times 10^{-2}$	$2,206 \times 10^{-2}$	-

(1) Valores ótimos dos parâmetros para o microreator "B"

(2) Valores ótimos dos parâmetros para os microreatores "A", "B" e "C"

(3) Valores ótimos dos parâmetros para o microreator "B" obtidos por Guacci e alii⁷⁶

(4) Valores ótimos dos parâmetros para o microreator "B" obtidos por Nielsen⁷⁵

*Soma dos quadrados dos desvios calculada com valores ótimos usando os dados experimentais dos microreatores "A", "B" e "C".

A Tabela 4.6 ilustra alguns dos resultados obtidos do ajuste da equação de Temkin-Pyzhev para o microreator "B", pela metodologia indicada.

Tabela 4.6 - Comparação entre a fração molar de amônia experimental (x_{exp}) e o valor predito pelo modelo ($x_{calc.}$) - Microreator "B"

T, °C	P, atm	SV, V/V/h	x_{exp}	x_{calc}	desvio(%)
373	151	17760	10,6	10,32	2,63
375	152	101600	4,2	4,71	-1,21
409	300	42480	14,7	15,92	-8,28
410	153	16760	12,1	13,57	-12,1
411	300	90000	9,2	11,71	-27,3
412	152	96400	7,0	6,55	6,41
450	300	13200	29,6	29,7	-0,44
450	300	17080	28,0	27,8	0,79
450	300	40400	21,2	20,9	1,28
451	153	16120	16,3	16,96	-4,04
451	308	14800	19,9	24,90	-25,1
451	309	14680	21,3	23,45	-10,1
455	300	16880	27,4	28,16	-2,78
455	300	92000	16,4	15,68	4,40
455	308	104400	12,1	12,83	-6,05
456	305	105600	13,5	14,86	-10,1
491	300	40400	22,5	23,48	-4,36
492	150	39600	13,6	13,64	-0,32
492	300	62000	21,0	21,08	-0,36
492	300	95200	19,6	18,44	5,91
495	149	103200	10,8	10,33	4,36

4.4.2 - Discussão preliminar dos resultados da análise não isotérmica com a equação de Temkin-Pyzhev

A aceitação de um conjunto ótimo de valores dos parâmetros está condicionada, como se viu no Capítulo 3, à validade de hipóteses básicas inerentes a modelos cinéticos, as quais, para a equação da taxa em questão, são :

- a. Os parâmetros A, E e α são positivos e constantes
- b. A constante aparente da taxa, k , deve apresentar uma dependência funcional com a temperatura no forma da equação (4.11)

Como pode se observar pela Tabela 4.5, os valores ótimos dos parâmetros são positivos e constantes satisfazendo a hipótese a. De qualquer forma esta hipótese seria necessariamente observada na medida em que o procedimento de otimização por variação sistemática de dois dos parâmetros cinéticos foi limitado a uma faixa de valores positivos dos parâmetros.

Com relação à hipótese b muito pouco pode ser discutido, já que o ajuste da equação de Temkin-Pyzhev não foi feito com base em grupos de dados experimentais a temperatura constante. A dependência funcional entre k e T proposta em (4.11) foi imposta ao modelo sendo, portanto, necessariamente observada.

Por fim, a aceitação de um dado modelo estará condicionada à verificação da aleatoriedade dos desvios entre o valor experimental da variável utilizada como base para a estimação dos parâmetros e o valor desta variável predito pelo mo

delo. A Figura 4.7 confirma que o modelo proposto se enquadra nesta exigência.

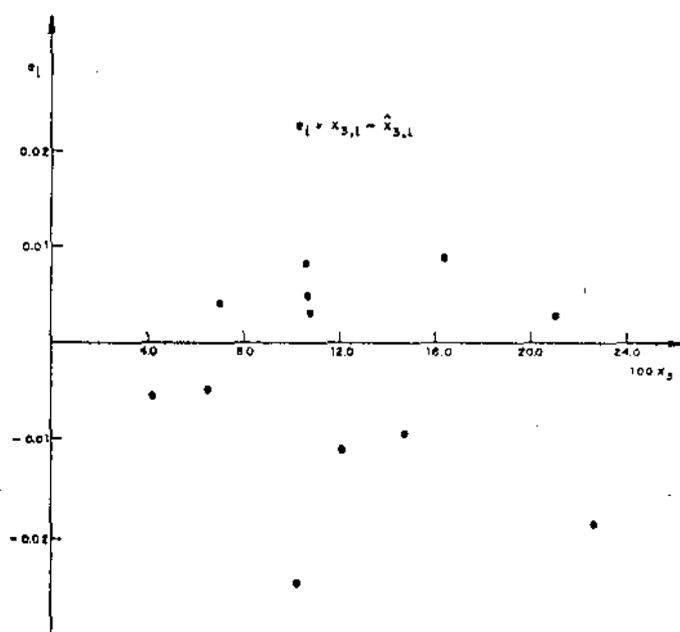


Figura 4.7 - Verificação da aleatoriedade dos desvios entre a fração molar de amônia experimental e calculada - Microreator "B"

As hipóteses citadas acerca da validade do modelo proposto refletem na verdade um conjunto de condições mínimas que devem ser observadas a fim de que os parâmetros resultantes da otimização possam ser aceitos. No entanto, a observância destas hipóteses não garante que a equação de Temkin - Pyzhev seja adequada para a descrição dos dados experimentais.

Por esta razão serão apresentados a seguir alguns resultados intermediários obtidos no processo de otimização dos parâmetros cinéticos, de forma a procurar reunir um maior número de evidências acerca da aplicabilidade desta equação.

A Figura 4.8 mostra que, para E constante e variando sistematicamente α , os valores de $\log A_{0t}$ variam praticamente de uma maneira linear com α .

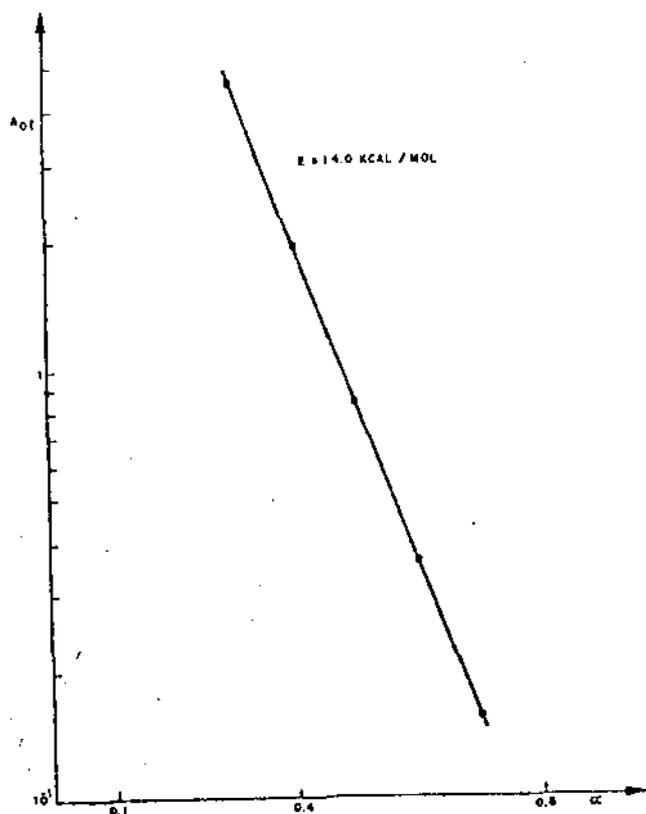


Figura 4.8 - Efeito de correlação entre A e α

A Figura 4.9 mostra igualmente alguns dos resultados obtidos quando se otimiza o parâmetro α variando sistematicamente E para A constante. Os valores de E são uma função

linear de $\alpha \bar{v}_t$.

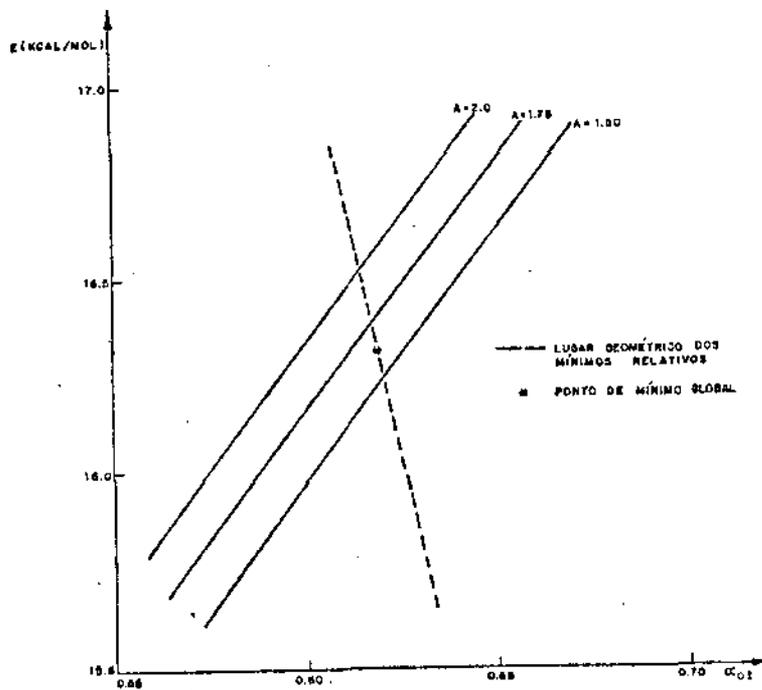


Figura 4.9 - Efeito de correlação entre E e α

Estas observações podem ser consideradas como uma confirmação indireta da validade da equação de Temkin-Pyzhev, ou, o que é o mesmo, do mecanismo do qual ela foi derivada, na medida em que satisfazem ao comportamento esperado a partir das equações (4.12,13), as quais prevêem que se tenha :

$$\log A \sim \alpha$$

e

$$E \sim \alpha$$

Estes resultados intermediários permitem, em princípio, estimar todos os demais parâmetros da equação de Temkin-Pyzhev que foram reagrupados nos parâmetros A e E. Com efeito, através da relação (4.13), dos resultados da Tabela 4.5 e da Figura 4.9, é possível estimar os valores de E_{ads}^0 e Q_{ads}^0 para os dois conjuntos de parâmetros. Na Tabela 4.7 são apresentados estes resultados, bem como os valores de E_{ads}^0 e Q_{ads}^0 calculados por Scholten³⁹ para um catalisador Fe-Al₂O₃.

Tabela 4.7 - Valores estimados de E_{ads}^0 e Q_{ads}^0 , kcal/mol

	(1)	(2)	(3)
E_{ads}^0	8,90	5,96	7,0
Q_{ads}^0	12,02	16,40	50,0

(1) Microreator "B"

(2) Microreatores "A", "B" e "C"

(3) Valores fornecidos por Scholten³⁹

Os valores apresentados nesta tabela não são diretamente comparáveis entre si na medida que E_{ads}^0 e Q_{ads}^0 são quantidades características de um dado catalisador. Os valores apresentados nas colunas (1) e (2) se referem a um catalisador triplamente promovido, enquanto que os valores da coluna (3) se referem a um catalisador Fe-Al₂O₃.

No entanto, estes resultados ilustram a potencialidade de se estimar, através do ajuste da equação da taxa, di

versos parâmetros cujas medidas em laboratório demandam, muitas vezes, equipamentos sofisticados.

Nas Figuras 4.10 a 4.12 faz-se uma comparação entre as curvas $x_3 \times \tau^*$ experimentais e calculados com os dois conjuntos ótimos de parâmetros cinéticos indicados na Tabela 4.5. Através destas figuras observa-se que para o microreator "A" os desvios entre as curvas experimentais e calculadas são sistematicamente superiores aos desvios observados para os microreatores "B" e "C", parecendo confirmar a interferência do fenômeno de dispersão axial ("back diffusion") naquele reator tal como proposto por Nielsen.

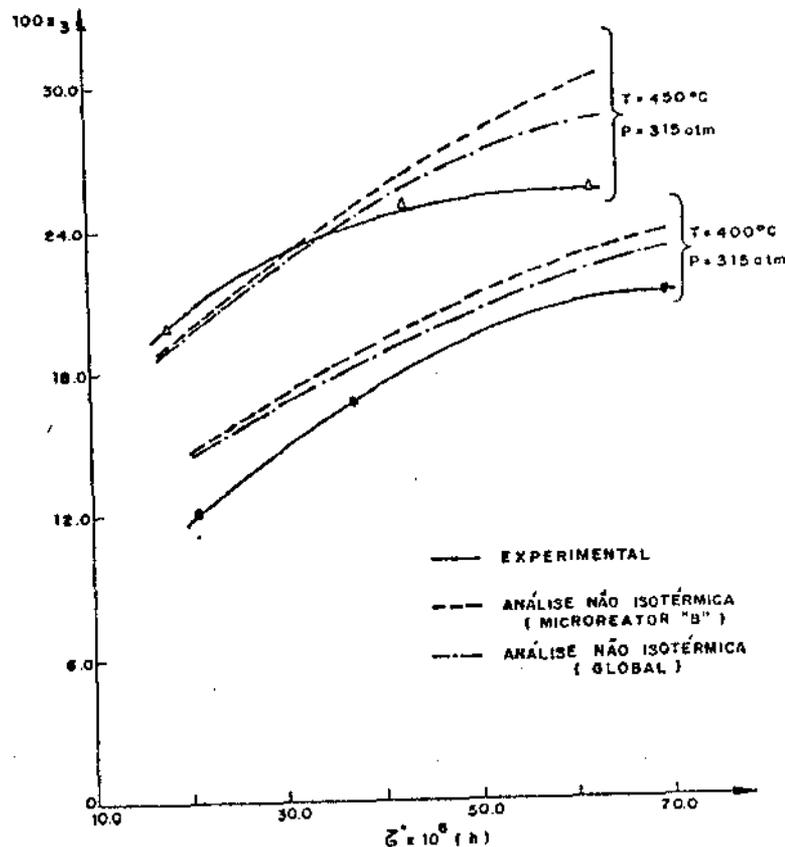


Figura 4.10 - Comparação entre as curvas $x_3 \times \tau^*$ experimentais e calculadas - Microreator "A"

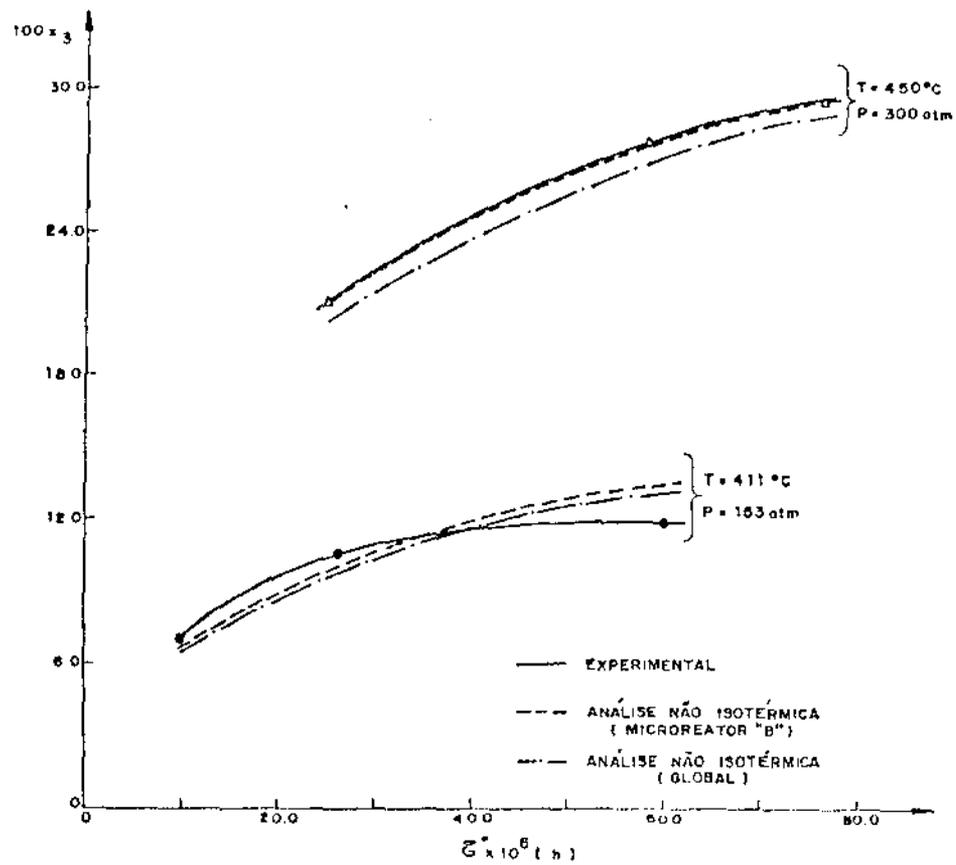


Figura 4.11 - Comparação entre as curvas $x_3 \times \tau^*$ experimentais e calculadas - Microreator "B"

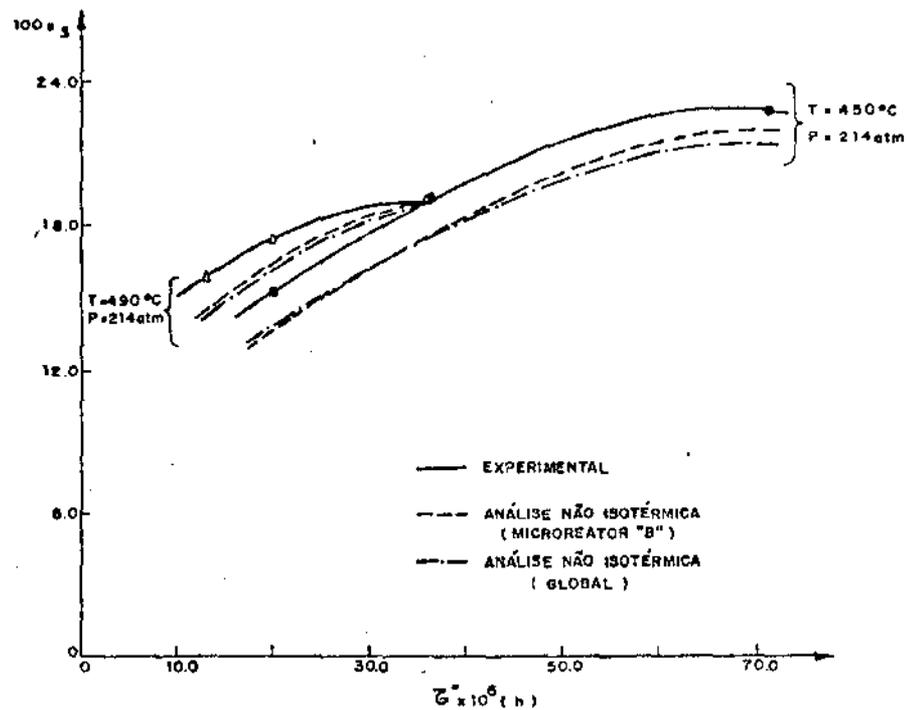


Figura 4.12 - Comparação entre as curvas $x_3 \times \tau^*$ experimentais e calculadas - Microreator "C"

Por esta razão, e também pelo fato de o microreator "B" ter sido projetado expressamente para minimizar os fenômenos de transferência de massa e calor no interior do reator¹², considera-se como o melhor conjunto de valores de parâmetros aquele obtido pelo ajuste da equação de Temkin-Pyzhev aos dados experimentais do microreator "B", ou seja os valores da coluna (1) da Tabela 4.5.

4.4.3 - Análise cinética isotérmica da equação de Temkin-Pyzhev

A análise cinética anterior foi baseada no conjunto de todos os dados experimentais apresentados nas Tabelas 4.1 a 4.3. Como se viu, sendo os dados praticamente obtidos a diferentes temperaturas, a influência da temperatura é considerada explicitamente, através do cálculo separado dos valores do fator pré-exponencial A e da energia de ativação E , pressupondo a validade da equação de Arrhenius.

Quando os dados são coletados a temperatura constante (para diversos valores da temperatura) a problemática da otimização dos parâmetros é simplificada, na medida em que, para cada temperatura, em vez de A e E se determina apenas o parâmetro B (equações 4.14) suposto ser apenas função de T .

Deste modo, não só o número de parâmetros é menor, mas também a análise dos resultados se torna mais significativa na medida em que, por exemplo, a validade da equação de Arrhenius é testada a posteriori, a partir dos valores otimizados dos parâmetros.

Os valores de B e α resultantes da análise dos dados cinéticos apresentados nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.4 pelo método de análise integral proposto no Capítulo 3 são apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Valores ótimos de B e α otimizados simultaneamente a partir de grupos de conversão a temperatura constante

MICROREATOR "A"				
$T, ^\circ\text{C}$	P, atm	$B_{\text{ót}} \times 10^6$	$\alpha_{\text{ót}}$	$\phi \times 10^4$
400	315	17,090	0,5054	0,4133
430	315	1,6127	0,8243	1,1597
450	315	2,1888	0,8179	1,2817
480	315	2,3045	0,8227	1,2440
MICROREATOR "B"				
$T, ^\circ\text{C}$	P, atm	$B_{\text{ót}} \times 10^6$	$\alpha_{\text{ót}}$	$\phi \times 10^5$
373	153	19,7521	0,4771	1,0537
411	153	0,4414	0,9382	102,493
450	300	16,5931	0,6373	4,3295
492	300	6,7383	0,7590	0,0243
MICROREATOR "C"				
$T, ^\circ\text{C}$	P, atm	$B_{\text{ót}} \times 10^6$	$\alpha_{\text{ót}}$	$\phi \times 10^5$
450	107	0,7253	0,9519	2,4100
450	320	5,7593	0,7029	2,3683
450	214	5,8369	0,7008	1,0228
490	214	3,8115	0,8068	2,3717

Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 4.8 podem-se extrair as seguintes conclusões:

- a. Os valores $B_{\text{ót}}$ e $\alpha_{\text{ót}}$ são positivos para todos os

três reatores em todas as temperaturas, o que é um requisito indispensável para o prosseguimento da análise cinética;

- b. Para o microreator "A" o valor de $\alpha_{\bar{o}t}$ é aproximadamente constante no intervalo de temperatura (430°C, 480°C), o que satisfaz uma das hipóteses do modelo da equação da taxa de Temkin-Pyzhev. No entanto, para a temperatura de 400°C o valor de $\alpha_{\bar{o}t}$ difere significativamente dos demais. O valor de $B_{\bar{o}t}$ apresenta uma tendência crescente para $T \geq 430^\circ\text{C}$ sem no entanto satisfazer a equação (4.14b) (Figura 4.13);
- c. Para o microreator "B" o parâmetro $\alpha_{\bar{o}t}$ apresenta em princípio uma variação linear com a temperatura (Figura 4.14) à exceção da temperatura de 411°C que não se insere nesta tendência. O parâmetro $B_{\bar{o}t}$ varia com a temperatura sem contudo obedecer (4.14b) (Figura 4.13);
- d. Os dados referentes ao microreator "C" permitem avaliar a eventual influência da pressão sobre os valores estimados de $B_{\bar{o}t}$ e $\alpha_{\bar{o}t}$, concluindo-se que para a temperatura de 450°C e pressões de 214 e 320 atm estes parâmetros são aproximadamente constantes. As diferenças nos valores de $B_{\bar{o}t}$ e $\alpha_{\bar{o}t}$ para a pressão de 107 atm em relação às demais pressões são decorrentes, provavelmente, da qualidade dos dados experimentais e não de um efeito da pressão sobre os parâmetros não previsto pelo modelo (Figura 4.3).

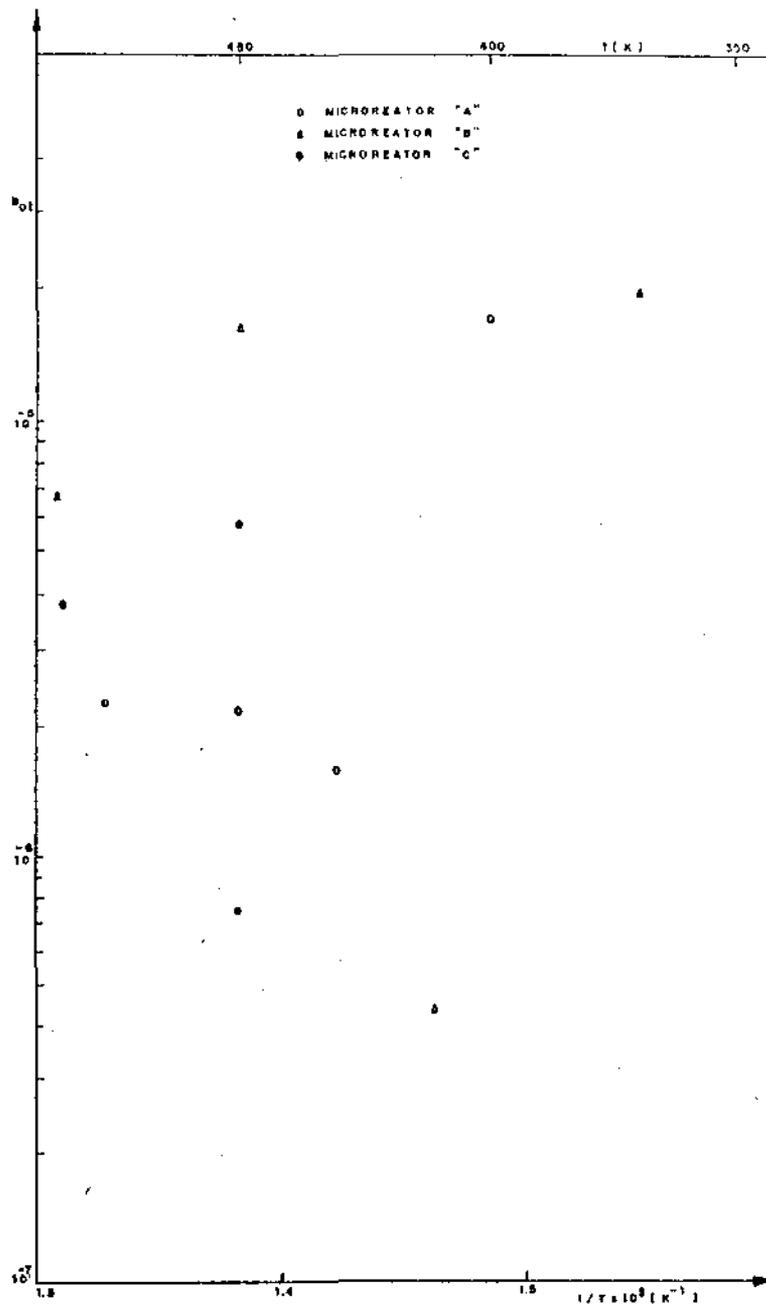


Figura 4.13 - Verificação da aplicabilidade da equação (4.14b) aos valores de B_{0t}^- - (Tabela 4.8)

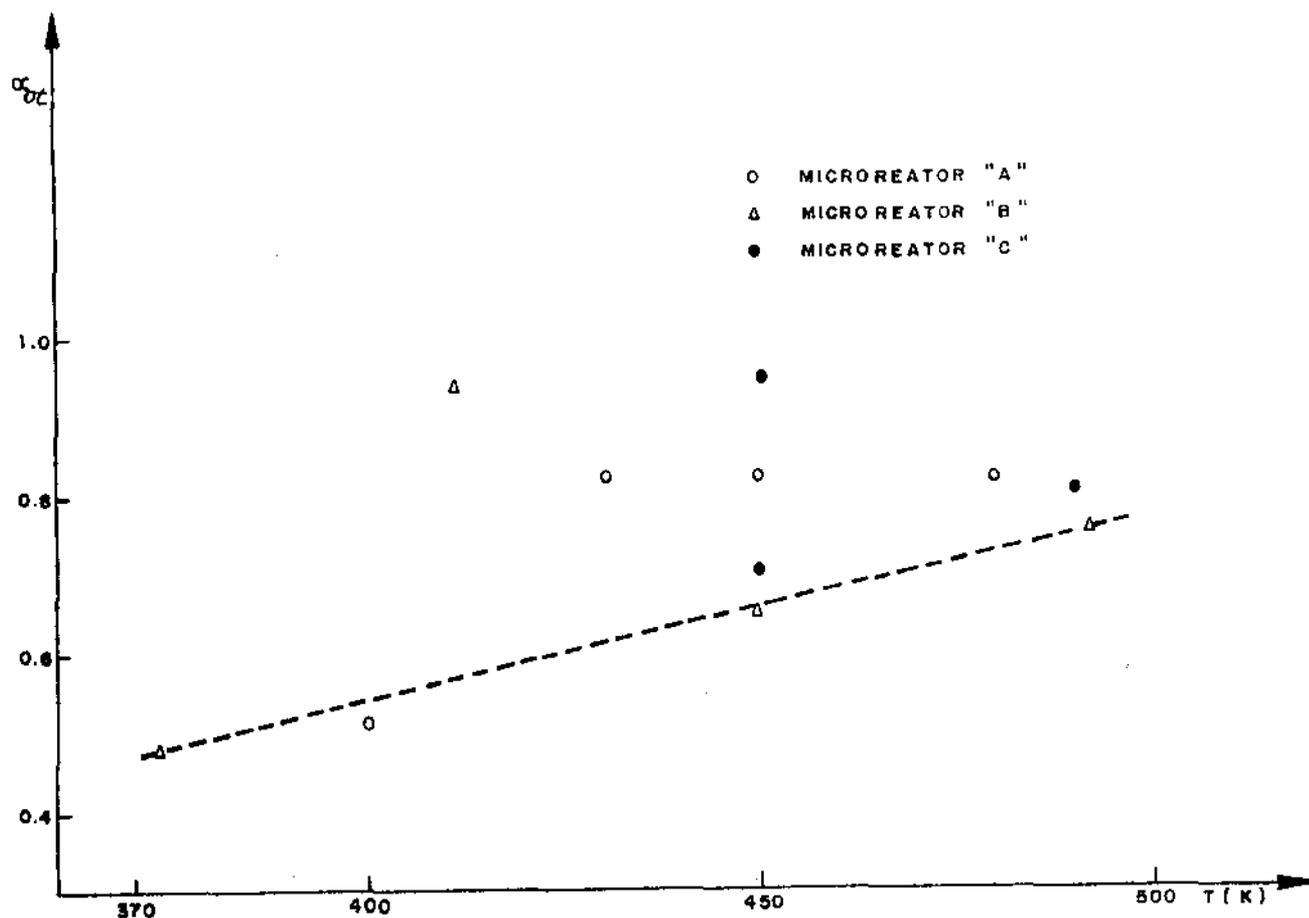


Figura 4.14 - Variação de α_{ot} com a temperatura (Tabela 4.8)

Este conjunto de conclusões mostram que para os dados utilizados é impossível, através da estimação simultânea de B e α , estabelecer um conjunto de valores de A , E e α para a equação de Temkin-Pyzhev, que satisfaçam as hipóteses cinéticas básicas.

Embora não explicitada na dedução da equação Temkin-Pyzhev, a hipótese da constância do parâmetro α para um dado catalisador é usualmente empregada por diversos autores, em particular pelo próprio Temkin. A otimização simultânea de B e α leva contudo, como se viu, a valores variáveis de α_{ot} , o que pode, em princípio explicar o fato de os valores de B_{ot} não satisfazerem uma equação do tipo Arrhenius. Por esta ra-

zão foi testada então uma nova otimização da equação de Temkin-Pyzhev fixando a priori o valor de α . O valor de α escolhido foi o apresentado na Tabela 4.5, obtido pelo ajuste da equação de Temkin-Pyzhev aos dados experimentais referentes ao reator "B", ou seja $\alpha = 0,618$.

Os valores de B_{ot} assim obtidos estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Valores ótimos de B para $\alpha = 0,618$

MICROREATOR "A"			
T, °C	P, atm	$B_{ot} \times 10^5$	$\phi \times 10^4$
400	315	0,5893	0,9580
430	315	1,1880	6,8539
450	315	1,5817	9,6219
480	315	2,1588	7,6743
MICROREATOR "B"			
T, °C	P, atm	$B_{ot} \times 10^5$	$\phi \times 10^4$
373	153	0,4672	0,3059
411	153	0,9378	3,0919
450	300	1,9365	6,2949
492	300	3,4291	1,8128
MICROREATOR "C"			
T, °C	P, atm	$B_{ot} \times 10^5$	$\phi \times 10^4$
450	107	1,3044	1,0202
450	320	1,1789	0,8602
450	214	1,1684	0,2738
450	214	2,1740	0,4124

Como mostra a Figura 4.15, os valores de B_{ot}^- indicados na Tabela 4.9 obedecem satisfatoriamente à equação de Arrhenius. A Tabela 4.10 mostra os valores de A e E, calculados de acordo com a equação (4.14b) a partir de B_{ot}^- .

Tabela 4.10 - Valores de A e E para $\alpha = 0,618$

	Microreator "A"	Microreator "B"	Microreator "C"	Microreator "B"*
A	1,29	1,98	1,39	1,649
E, kcal.mol ⁻¹	16,32	16,62	16,77	16,32

*Valores de A e E obtidos da otimização não isotérmica (Tabela 4.5)

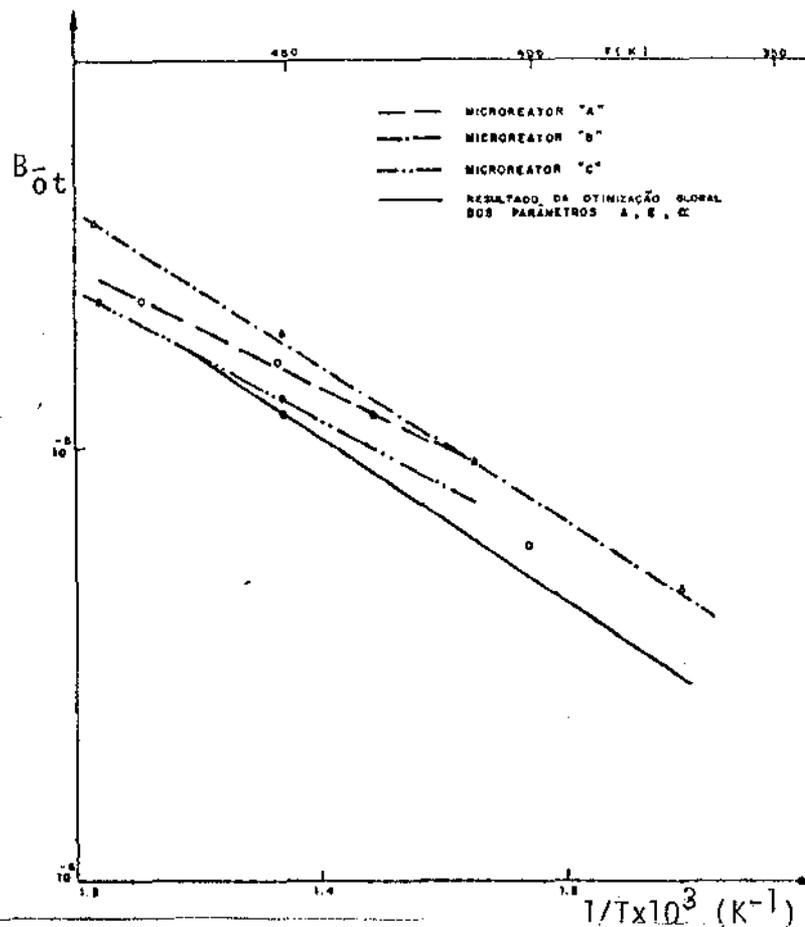


Figura 4.15 - Verificação da aplicabilidade da equação (4.14b) aos valores de B_{ot}^- com $\alpha = 0,618$.

Na Figura 4.15 é apresentada a curva $B(T) \times 1/T$ para o microreator "C" apenas para permitir uma comparação preliminar com as curvas dos outros dois microreatores, no entanto ela é destituída de qualquer significado estatístico já que se dispunha de apenas duas temperaturas diferentes.

Nas Figuras 4.16 a 4.18 é feita uma comparação entre as curvas $x_3 \times \tau^*$ experimentais, as calculadas com base nos parâmetros A, E e α apresentados na Tabela 4.10, e as calculadas com base nos parâmetros A, E e α apresentados na Tabela 4.5 para o microreator "B".

Estas curvas mostram que, apesar dos valores de A e E apresentados na Tabela 4.10 não serem muito diferentes a qualidade do ajuste conseguido é diferente.

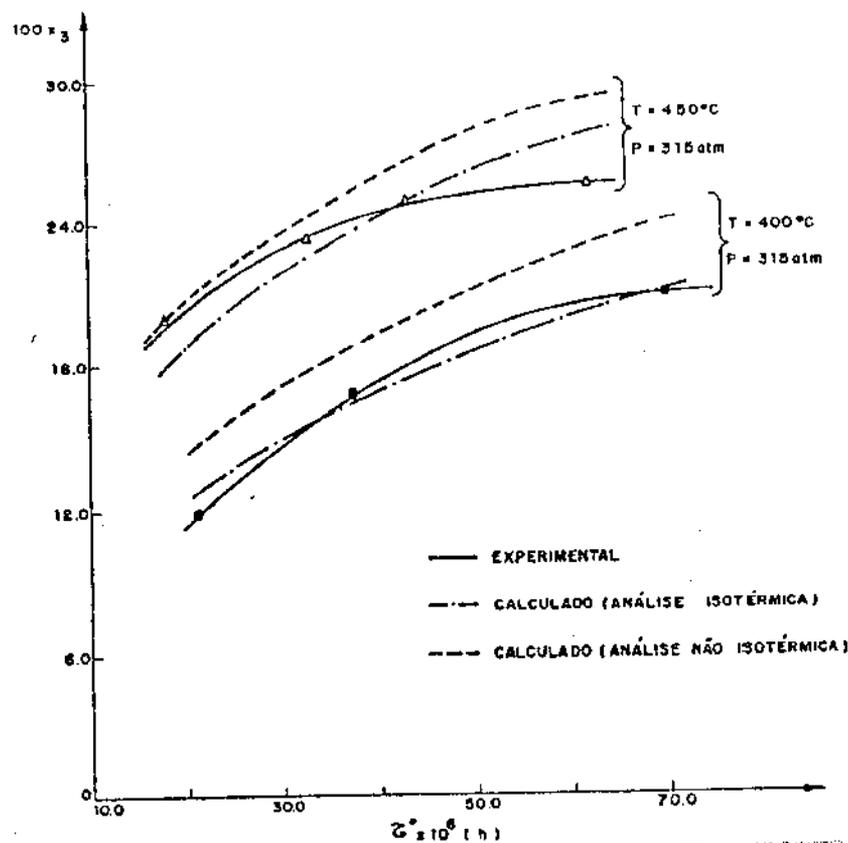


Figura 4.16 - Curvas $x_3 \times \tau^*$ experimentais e calculadas
- Microreator "A"

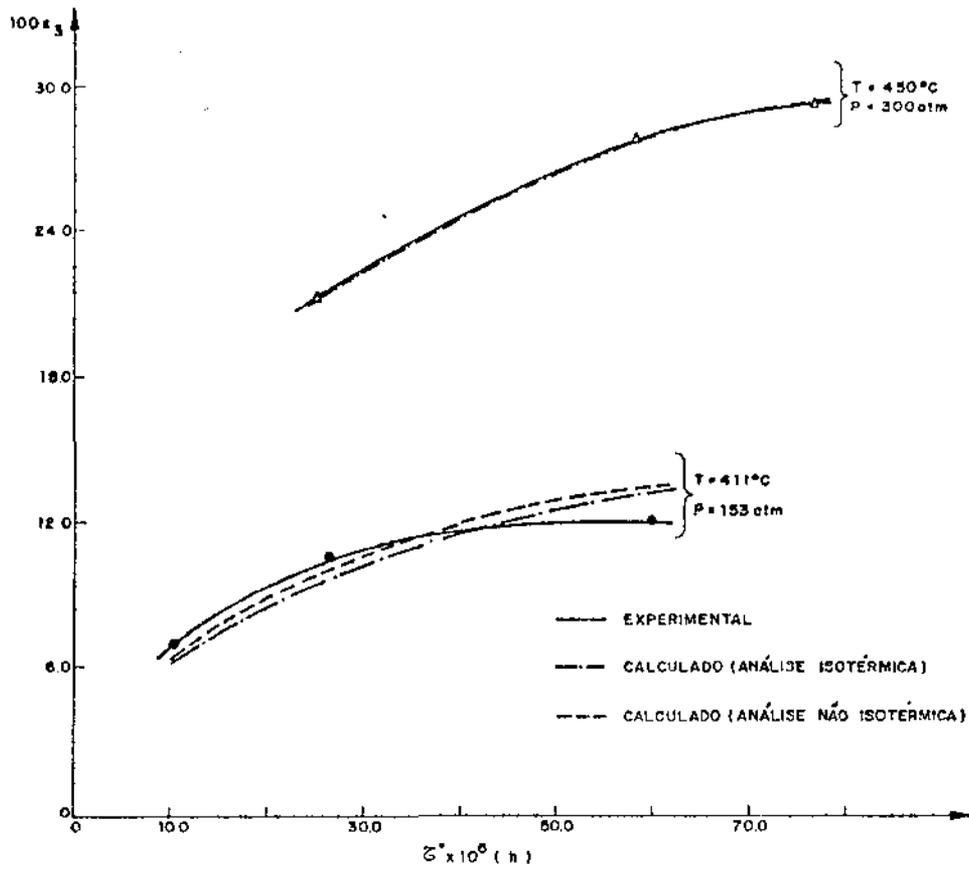


Figura 4.17 - Curvas $x_3 \times \tau^*$ experimentais e calculadas
- Microreator "B"

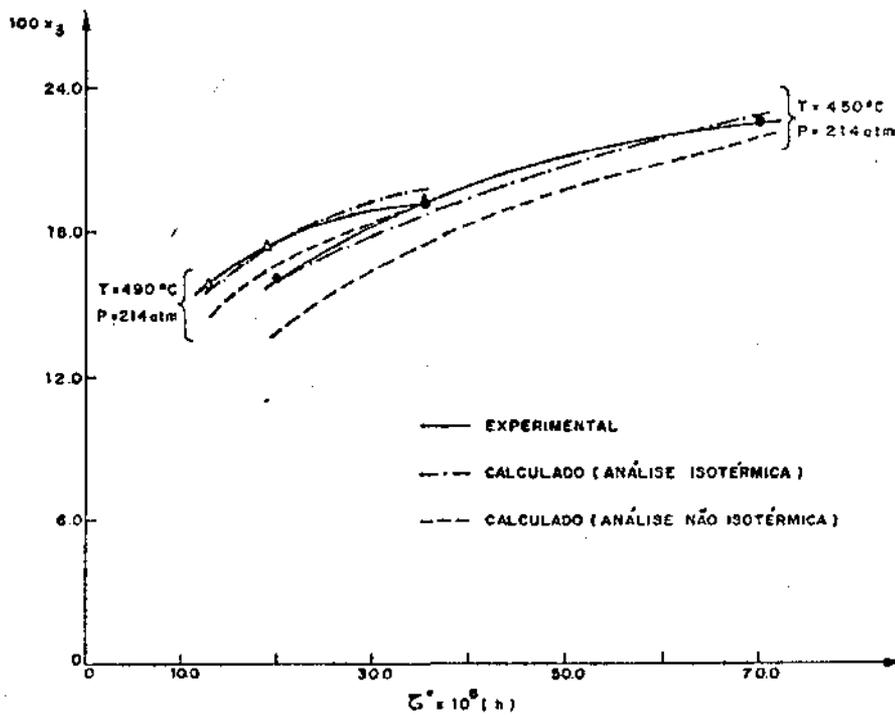


Figura 4.18 - Curvas $x_3 \times \tau^*$ experimentais e calculadas
- Microreator "C"

4.5 - Análise cinética baseada na equação da taxa (2.2)

A equação da taxa obtida da hipótese de que o NH^* é a principal espécie adsorvida à superfície do catalisador é (Anexo 2) :

$$r = k f_{\text{N}_2} \left(\frac{f_{\text{H}_2}}{f_{\text{NH}_3}} \right)^{2\alpha} \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{f_{\text{NH}_3}^2}{f_{\text{H}_2}^3 f_{\text{N}_2}} \right], \quad (4.18)$$

sendo a constante aparente da taxa, k , dada por (Anexo 2):

$$k = k_1^{(0)} \exp \left[- \frac{E_{\text{ads}}^0 + \alpha Q_{\text{ads}}^0}{RT} \right] \cdot \frac{2RT}{a} \frac{(1-2\alpha)\pi}{\text{sen}(2\alpha\pi)} \left(\frac{K_e}{K_2 K_{\text{ad}}^0 K_3} \right)^\alpha \quad (4.19)$$

Tal como para a equação de Temkin-Pyzhev, a constante aparente da taxa é uma função complexa da temperatura e outros parâmetros. A forma adotada na análise cinética apresentada a seguir foi :

$$k = A.T. \exp \left(- \frac{E}{RT} \right) \quad (4.11)$$

com

$$A = k_1^{(0)} \frac{2R}{A} \frac{(1-2\alpha)\pi}{\text{sen}(2\alpha\pi)} \left(\frac{K_e}{K_2 K_{\text{ad}}^0 K_3} \right)^\alpha \quad (4.20)$$

e

$$E = E_{\text{ads}}^0 + \alpha Q_{\text{ads}}^0 \quad (4.13)$$

A diferença formal entre as equações (4.9) e (4.18)

reside exclusivamente na ordem em relação ao hidrogênio. Por isso é de esperar que toda a problemática envolvida no ajuste da equação (4.9) permaneça inalterada para esta equação. Na realidade as observações e conclusões obtidas na análise não isotérmica com a equação (4.9), quer pelo método de variação sistemática dos parâmetros quer pelo método de análise cinética proposto, são extensíveis à equação (4.18)

Para evitar repetições desnecessárias, serão apresentados apenas os resultados mais importantes obtidos no decorrer da análise cinética com base na equação (4.18).

Face à aparente superioridade do desempenho do microreator "B", e também devido à demanda de tempo excessivamente grande para estimar os parâmetros A, E e α pelo método de variação sistemática dos parâmetros utilizando todos os dados experimentais, esta análise foi restrita aos dados experimentais do microreator "B".

A análise cinética não isotérmica da equação (4.18) conduz aos valores ótimos de A, E e α apresentados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Valores ótimos dos parâmetros A, E e α para o microreator "B" para a equação (4.18) (Análise não isotérmica)

A	108,65
E, kcal mol ⁻¹	17,32
α	0,544
$\phi(1)$	$4,36 \times 10^{-1}$
$\phi(2)$	$8,98 \times 10^{-1}$

(1) Soma dos quadrados dos desvios para o micro-
reator "B"

(2) Soma dos quadrados dos desvios para os micro
reatores "A", "B" e "C".

Na Tabela 4.12 são apresentados os valores de B_{ot}^- e α_{ot}^- obtidos na análise isotérmica, por otimização simultânea com base nos dados experimentais das Tabelas 4.1, 4.2 e 4.4.

Tabela 4.12 - Valores de B e α otimizados simultaneamente
(Análise isotérmica)

MICROREATOR "A"				
T, °C	P, atm	$B_{ot}^- \times 10^4$	α_{ot}^-	$\phi \times 10^4$
400	315	2,3603	0,5347	0,4332
430	315	1,2030	0,8515	1,2271
450	315	1,5567	0,8453	1,3507
480	315	1,6716	0,8502	1,2794
MICROREATOR "B"				
T, °C	P, atm	$B_{ot}^- \times 10^4$	α_{ot}^-	$\phi \times 10^6$
373	153	1,7671	0,4890	0,9370
411	153	3,2839	0,9588	105,54
450	300	4,1954	0,6831	5,0408
492	300	3,4572	0,7823	0,0103
MICROREATOR "C"				
T, °C	P, atm	$B_{ot}^- \times 10^4$	α_{ot}^-	$\phi \times 10^5$
450	107	0,3875	0,9813	2,4938
450	320	2,1721	0,7462	1,8737
450	214	1,6408	0,7460	1,1266
490	107	1,9203	0,8311	2,6054

Como se vê, também aqui a otimização simultânea de B e α conduz a valores pouco significativos sob o ponto de vista cinético, pois α varia consideravelmente com a temperatura e B não satisfaz a equação de Arrhenius.

Por fim, tomando-se constante o valor de α igual ao obtido na análise não isotérmica (Tabela 4.11), o parâmetro B foi otimizado sendo estes valores apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 - Valores ótimos de B com $\alpha = 0,544$

MICROREATOR "A"			
T, °C	P, atm	$B_{\text{ót}} \times 10^4$	$\phi \times 10^4$
400	315	2,2749	0,4370
430	315	4,2585	12,24
450	315	5,5251	16,34
480	315	7,7361	11,51
MICROREATOR "B"			
T, °C	P, atm	$B_{\text{ót}} \times 10^4$	$\phi \times 10^4$
373	153	1,3085	0,0573
411	153	2,4500	4,6122
450	300	6,3214	1,0913
492	300	1,2432	3,5146
MICROREATOR "C"			
T, °C	P, atm	$B_{\text{ót}} \times 10^4$	$\phi \times 10^4$
450	107	2,6378	1,6803
450	320	1,0857	3,7509
450	214	3,3182	1,1889
490	214	6,3383	0,7933

A aplicabilidade da equação de Arrhenius aos valores de $B_{\text{ót}}$ da Tabela 4.13 é mostrada na Figura 4.19.

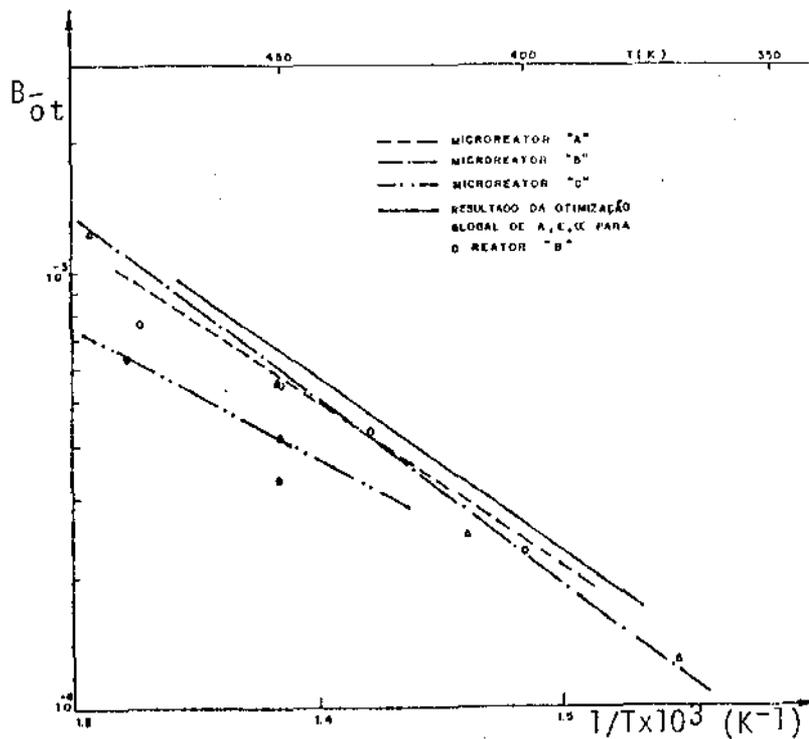


Figura 4.19 - Verificação da aplicabilidade da equação de Arrhenius aos valores ótimos de B com $\alpha = 0,544$

Nas Figuras 4.20 a 4.22 é apresentada uma comparação entre as curvas $x_3 \times \tau^*$ experimentais, as calculadas a partir dos valores de A , E e α apresentados na Tabela 4.11, e as calculadas usando os valores de A e E obtidos na análise isotérmica com $\alpha = 0,544$ (Tabela 4.14).

Tabela 4.14 - Valores ótimos de A e E com $\alpha = 0,544$
(Análise isotérmica)

	Microreator "A"	Microreator "B"	Microreator "C"	Microreator "B"*
A	23,22	346,5	76,19	108,65
$E, \text{k cal mol}^{-1}$	15,34	19,06	17,73	17,32

*Valores de A e E obtidos da análise não-Isotérmica (Tabela 4.11)

Da Tabela 4.14 verifica-se que também para a equação (4.18) não há um só conjunto de valores A, E e α para os três reatores.

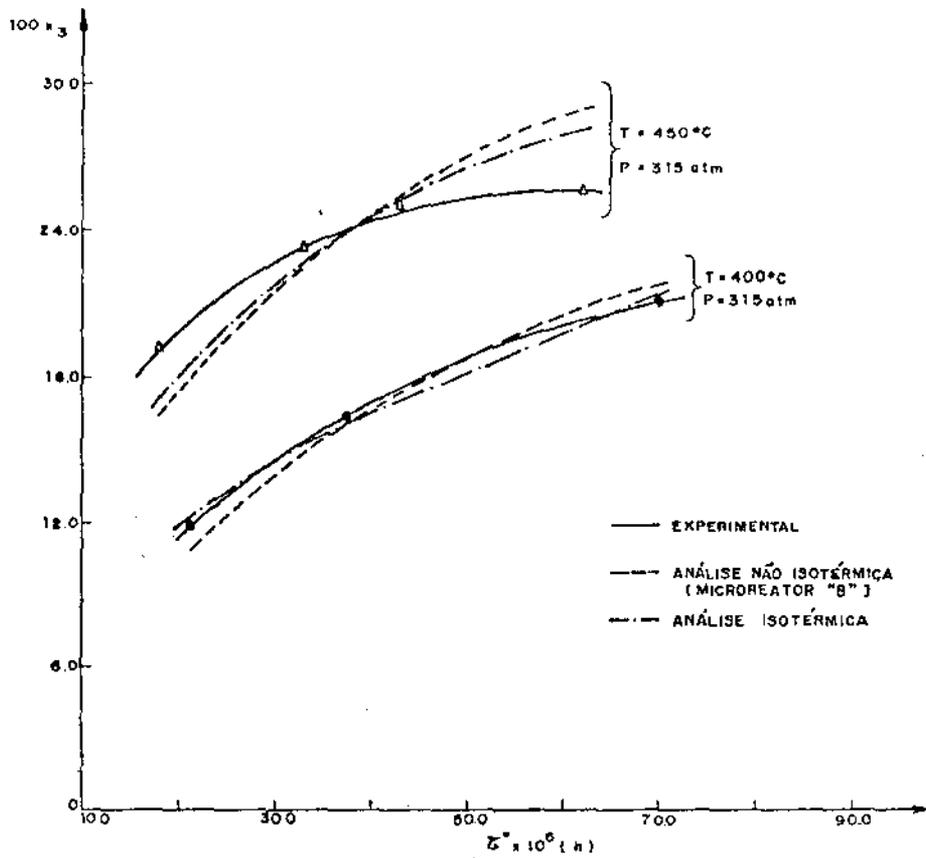


Figura 4.20 - Curvas $x_3 \times \tau^*$ experimentais e calculadas
 , - microreator "A"

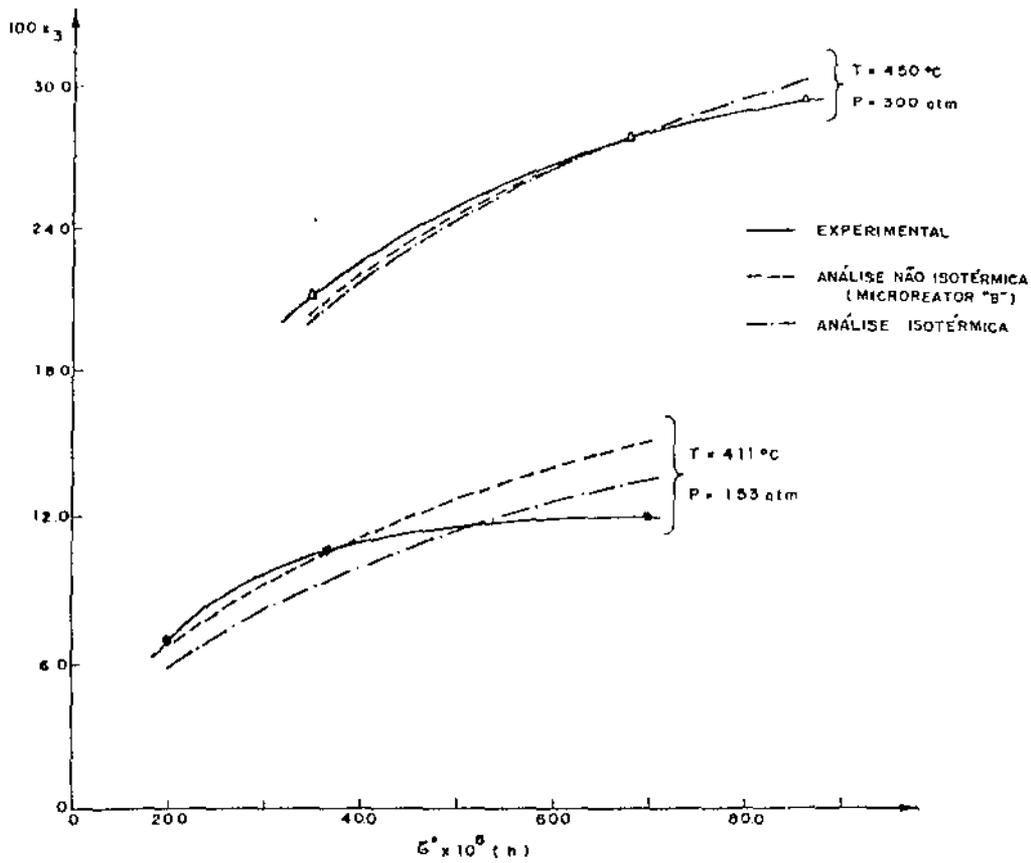


Tabela 4.21 - Curvas $x_3 \times \tau^*$ experimentais e calculadas
- microreator "B"

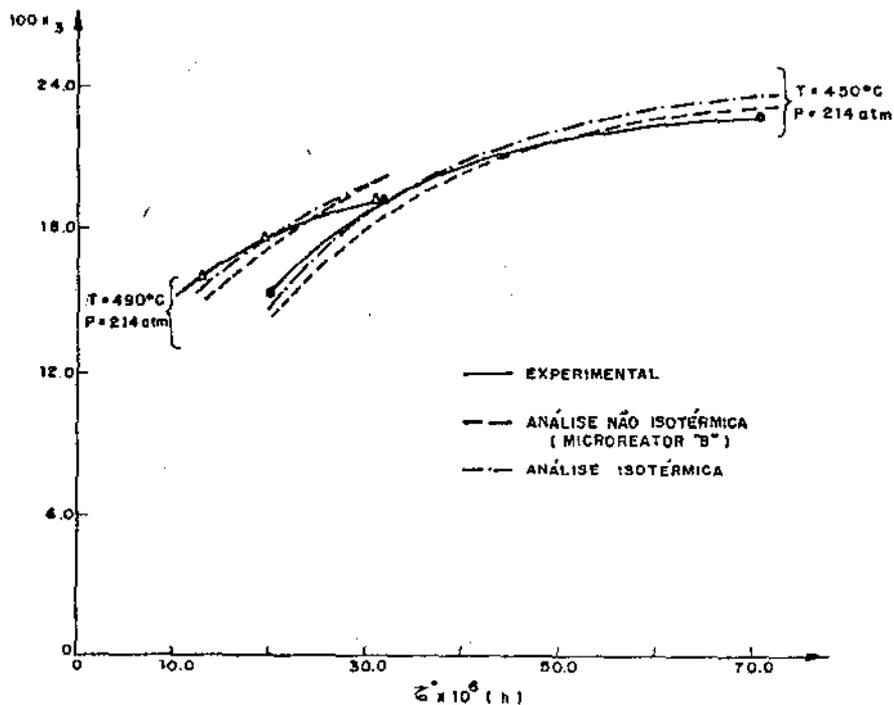


Figura 4.22 - Curvas $x_3 \times \tau^*$ experimentais e calculadas
- microreator "C"

4.6 - Discussão Final

No Capítulo 2 foram apresentadas três formas diferentes da equação da taxa para a reação de síntese da amônia em catalisadores de ferro promovido; as equações (2.1) - equação de Temkin-Pyzhev - e (2.2), estabelecidas com base num mecanismo de adsorção dissociativo, a partir da hipótese de diferentes espécies dominantes à superfície, e a equação (2.3) estabelecida a partir de um mecanismo de adsorção associativo. Estas equações da taxa são aquelas que reúnem um maior grau de concordância por parte dos diferentes pesquisadores que trabalham na área da síntese da amônia.

No Capítulo 3 foi deduzido um método de análise integral de dados cinéticos especialmente indicado para o caso de dados obtidos em microreatores tubulares operando em regime integral.

Após um reagrupamento de parâmetros, a análise cinética baseada nas equações da taxa do tipo (2.1) e (2.2) reduz-se basicamente à identificação dos valores de três parâmetros, A , E e α , tal como foi apresentado neste Capítulo. O ajuste destas equações aos dados cinéticos de Nielsen, com o objetivo de otimizar simultaneamente os valores desses parâmetros, esbarra numa dificuldade matemática intransponível, a saber, a singularidade da matriz de Marquardt. Este problema pode ter três origens básicas:

- Existência de uma forte correlação entre os parâmetros a otimizar;

- Inadequação dos modelos cinéticos;
- Deficiente qualidade dos dados experimentais disponíveis.

As técnicas normalmente usadas para romper a correlação entre os parâmetros cinéticos, em particular A e E, falharam no caso em questão, obrigando, por um lado, a uma redução do número de parâmetros a otimizar simultaneamente e a uma modificação de metodologia de análise dos dados, e, por outro lado, a um reagrupamento dos próprios dados no sentido de permitir uma análise isotérmica. Deste modo foi possível chegar a conjuntos coerentes de valores para os parâmetros cinéticos a otimizar.

A comparação entre os valores de conversão experimentais e os calculados com base nos valores ótimos dos parâmetros mostra que :

- A qualidade do ajuste depende fortemente do tipo de microreator usado na coleta dos dados cinéticos, e das condições operatórias; de uma maneira geral esse ajuste pode ser considerado como pouco satisfatório.
- Aqueles dados que, na análise preliminar baseada em considerações termodinâmicas (equilíbrio) e cinéticas, foram considerados como inadequados, são aqueles que apresentam um ajuste de pior qualidade.

Em face destas observações a hipótese da deficiente qualidade dos dados cinéticos usados pode ser considerada

como praticamente confirmada. Infelizmente, o número de dados disponíveis de qualidade aceitável, não permite levar a análise ao ponto em que se possa fazer uma discriminação entre as duas equações da taxa (4.9) e (4.18). De uma maneira geral, contudo, a equação clássica de Temkin-Pyzhev revelou-se no mínimo igual, se não superior à equação (4.18), como é evidenciado pela comparação entre as Tabelas 4.10 e 4.14, já que o conjunto de valores ótimos de A e E para os três microreatores obtidos da análise cinética da equação de Temkin - Pyzhev (Tabela 4.10) é mais coerente do que aquele obtido para a equação (4.18). A análise da Figura (4.23) reforça esta conclusão.

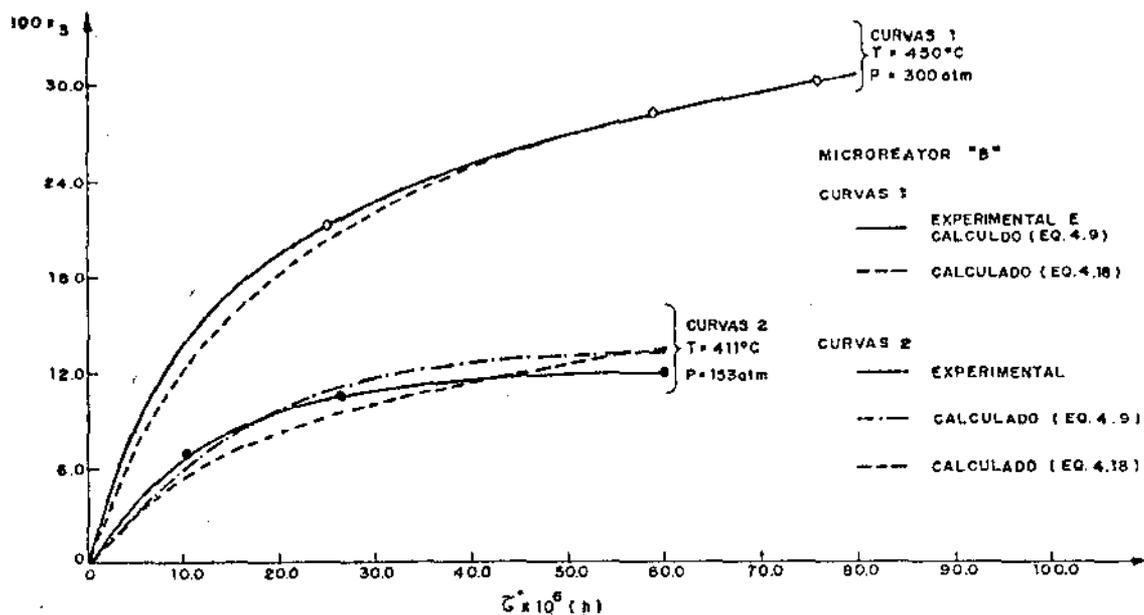


Figura 4.23 - Comparação entre as curvas $x_3 \times \tau^*$ experimentais e calculadas

A equação da taxa do tipo (2.3) não pode ser usada para a análise dos dados pois, por um lado, o número de parâmetros a otimizar (cinco) numa análise não-isotérmica é demasiado elevado, como se explicou atrás, enquanto que, por outro lado, para a análise isotérmica o número de pontos disponíveis a temperatura constante é, em geral, igual ao número de parâmetros (três), destituindo a análise cinética de qualquer significado estatístico.

Um aspecto importante a considerar aqui diz respeito a discriminação de modelos cinéticos rivais baseada em dados cinéticos integrais, quando tais modelos diferem apenas na natureza da etapa determinante. Com efeito, num reator integral a variação da composição do gás e até da própria natureza do catalisador de ponto para ponto do reator, pode provocar uma alteração da etapa determinante da reação, impossibilitando qualquer discriminação entre tais modelos.

A análise feita no decorrer do trabalho e esta breve discussão, mostram claramente a necessidade de uma análise cinética das condições operatórias durante a coleta de dados cinéticos, e evidenciam algumas das deficiências básicas de um microreator tubular. Bridger e alii¹¹ reportam um estudo cinético da reação de síntese da amônia durante o qual foi evidenciada a superioridade de uma equação da taxa do tipo (2.3). Nesse trabalho os autores usaram um reator de mistura com reciclagem dos gases, que eles consideram como o mais indicado para este tipo de reação. Com efeito, o recurso a um reator de mistura permite, em princípio, um melhor controle da iso-

termicidade e uniformidade da mistura gasosa o que, como se disse, facilita consideravelmente a tarefa de análise cinética em geral, e de discriminação de modelos em particular.

Pode-se pois concluir que, qualquer análise cinética, e da síntese da amônia em particular, exige a disponibilidade de dados cinéticos de boa qualidade, entendendo-se por tal, dados coletados em condições que satisfaçam as hipóteses que estão na base do modelo de reator usado para a análise de tais resultados. Para tanto é necessário :

- Um cuidadoso planejamento prévio das experiências de forma a adequar o número de dados ao número de parâmetros a determinar com um nível de qualidade estatística satisfatória;
- A construção e operação do reator em condições que garantam a ausência de limitações externas à transferência de massa e calor; e de fenômenos de dispersão axial e radial (no caso particular de reatores tubulares);
- A operação do reator em regime isotérmico. Esta tem-se revelado como uma das condições mais difíceis de ser realizada sobretudo quando se trata de reação fortemente exotérmica como a da síntese da amônia. Para contornar esta dificuldade pode-se recorrer ao uso de uma alimentação pré convertida (reator de reciclagem e/ou de mistura, ou dois reatores em série), ou então fazer uma diluição do leito, como é o caso do microreator "C". Critérios básicos

de diluição podem auxiliar no estabelecimento da relação ótima catalisador: diluente no leito⁵⁰.

O método de análise desenvolvido neste trabalho revelou-se bastante eficiente naqueles casos em que os dados são suscetíveis de uma análise significativa. É possível, contudo, que as dificuldades inerentes a um microreator tubular imponham o recurso a microreatores de mistura, caso em que um método de análise diferencial mais simples poderá ser usado.

A equação da taxa (2.3), embora considerada mais adequada do que as equações (2.1) e (2.2)¹¹, não apresenta ainda o grau de generalidade que seria desejável pois, embora deduzida com base na existência de duas etapas determinantes, supõe que o nitrogênio adsorvido é a espécie dominante à superfície. Ela não pode ser então considerada como abrangendo as equações (2.1) e (2.2). Seria desejável na realidade, dispor de uma equação que considerasse a possibilidade de pelo menos duas espécies dominantes à superfície e de duas etapas determinantes. As dificuldades associadas ao estabelecimento de uma tal equação, dentro da hipótese confirmada pela experiência de um mecanismo de adsorção dissociativo e de uma superfície energeticamente heterogêna, são um desafio que possivelmente não será vencido.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Hay, I., Honti, G.D., in "The Nitrogen Industry", Honti, G. D. (ed), vol.1, Budapeste (1976)
- 2 - Mittasch, A., in "Advances in Catalysis", Vol.II, Academic Press Inc, New York (1950)
- 3 - Frankenburg, W.G., in "Catalysis", Emmett, P.H. (ed), Vol. 3, Reinhold, New York (1955)
- 4 - Larson, A.T., Dodge, R.L., J.Am.Chem. Soc., 45, 2918 (1923)
- 5 - Larson, A.T., J. Am.Chem. Soc., 46, 367 (1924)
- 6 - Frear, G., Baber, "Ammonia", in "Encyclopedia of Chemical Engineering"
- 7 - Mowotony, C., in "The Nitrogen Industry", Honti, G.D. (ed), Vol. 2, Budapeste (1976)
- 8 - Müller, C., in "Enzyklopädie der Technischen Chemie", Vol. 1, Berlin (1928)
- 9 - Ozaki, A., Aika, K., in "Catalysis Science and Technology", Anderson, J.R. e Boudart, M. (eds), Vol.1, Springer (1981)
- 10 - Mkhiliov, I e alii, "Catalyst Technology", Mir Publishers , Moscöw (1976)
- 11 - Bridger, G.W., Snowdon, C.B., "Catalyst Handbook", Wolfe, London (1970)
- 12 - Nielsen, A., "An Investigation on Promoted Iron Catalyst for the Synthesis of Ammonia", 3^a ed, Jul.Gjellerups Forlag, Copenhagen (1968)
- 13 - Mittasch, A., Keuncke, E., Z. Elektrochem., 38, 666 (1932)

- 14 - Nielsen, A., Catal.Rev. - Sci. Eng., 23, 17 (1981)
- 15 - Bokhoven, C., e alii in "Catalysis", Emmett, P.H.(ed.)
Vol.3, Reinhold, New York (1955)
- 16 - Daniels, J.M., Rosencwaig , A., J. Phys. Chem. Solids ,
30 , 1561 (1969)
- 17 - Haber, J., in "Catalyst Science and Technology", Anderson,
J.R., e Boudart, M. (edts), Vol.2, Springer (1981)
- 18 - Mendes, M.J., Sundaram, V.S., 19 Seminário de Catálise ,
Rio de Janeiro (1981)
- 19 - Pernicone, N., e alii, "Proc. of the 5th International
Congress on Catalysis", Flórida, 1241 (1972)
- 20 - Brunauer, S., Emmett, P.H., J.Am. Chem. Soc., 62, 1732
(1940)
- 21 - Silverman, D.C., Boudart, M., Journal of Catalysis , 77,
208 (1982)
- 22 - Pirug, G. e alii, Surface Science, 94 , 323 (1980)
- 23 - Boudart, M., J.Am. Chem. Soc., 74 , 3556 (1952)
- 24 - Brill, R., J. Chem. Phys., 19 , 1047 (1951)
- 25 - Pernicone, N. e alii, "59 Simpósio Ibero-Americano de Ca-
tálise", Rio de Janeiro (1978)
- 26 - Ozaki, A., e alii, "Proc. of the 5th International Con-
gress on Catalysis", Flórida, 1251 (1972)
- 27 - Campbell, C.T., Goodman , D. W., Surface Science, 123 ,
413 (1982)
- 28 - Ertl, G., Thiele, N., Appl. Surf. Sci, 3 , 99 (1979)
- 29 - Van Ommen, J.G. e alii, Journal of Catalysis, 38 , 120
(1975)

- 30 - Altenburg, K., e alii, Journal of Catalysis, 66, 326
(1980)
- 31 - Ertl, G., Catal. Rev. - Sci. Eng., 21, 201 (1980)
- 32 - Temkin, M.I., Pyzhev, V., Zh. Fiz. Khim., 13, 851(1939)
- 33 - Ozaki, A., e alii, Proc. Roy. Soc., A258, 47 (1960)
- 34 - Temkin, M.I., Kinetics and Catalysis, 494 (1963)
- 35 - Emmett, P.H., Brunauer, S., J. Am. Chem. Soc., 56, 35 (1934)
- 36 - Bokhoven, C. e alii, Trans. Farad. Soc., 55, 315 (1959)
- 37 - Boudart, M., Catal. Rev. - Sci. Eng., 23, 1 (1981)
- 38 - Brunauer, S. e alii, J. Am. Chem. Soc., 64, 751 (1942)
- 39 - Scholten, J.J.F. e alii, Trans. Faraday Soc., 55, 2166
(1959)
- 40 - Scholten, J.J.F., Zwietering, P., Trans. Faraday Soc.,
53, 363 (1957)
- 41 - Scholten, J.J.F. e alii, Trans. Faraday Soc., 56, 262
(1960)
- 42 - Aika, K., Ozaki, A., Journal of Catalysis, 19, 350 (1970)
- 43 - Temkin, M.I., in "Advances in Catalysis", 28, 173 (1979)
- 44 - Sastri, M.V.C., Srikant, H., Current Science, 19, 313
(1959)
- 45 - Sastri, M.V.C., Srikant, H., Current Science, 19, 343
(1950)
- 46 - Ertl, G. e alii, Surface Science, 111, L711 (1981)
- 47 - Ferraris, G.B. e alii, Chem. Eng. Sci., 29, 1621 (1974)
- 48 - Froment, G.F., A.I. Ch. E., 21, 1041 (1975)
- 49 - Froment, G.F., Bischoff, K.B., "Chemical Reactor Analysis
and Design", John Wiley & Sons, New York (1979)

- 50 - Doraiswamy, L.K., Tajbl, D.G., Cat. Rev. - Sci. Eng. , 10 , 177 (1974)
- 51 - Smith, J.M., "Chemical Engineering Kinetics", 3^a ed. , Mc Graw Hill Book Co (1981)
- 52 - Satterfield, C.N., "Heterogeneous Catalysis in Practice", Mc Graw Hill Book Co, New York (1980)
- 53 - Carberry, J.J., "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", Mc Graw Hill Book Co., New York (1976)
- 54 - Dyson, D.C., Simon, J.M., IEC Fundamentals, 7 , 605 (1968)
- 55 - Mears, D.E., Journal of Catalysis, 20 , 127 (1971)
- 56 - Hofmann, H., "1st Symposium on Chemical React. Engineering" Washington (1970)
- 57 - Meyer, P.L., "Probabilidade Aplicações a Estatística", Livros Técnicos e Científicos Editora Ltda, Rio de Janeiro (1969)
- 58 - Froment, G.F., Hosten, L., in "Catalysis Science and Technology", Anderson, J.R. e Boudart, M. (edts), Vol. 2, Springer (1981)
- 59 - Franckaerts, J., Froment, G.F., Chem. Eng. Sci., 19, 807 (1964)
- 60 - Seinfeld, J.H., Ind. Eng. Chem., 62 (1), 32 (1970)
- 61 - Peterson, T.I., Lapidus , L., Chem. Eng. Sci, 21, 655 (1966)
- 62 - Himmelblau, D.M., "Applied Nonlinear Programming" Mc Graw Hill Book Co (1972)
- 63 - Mathur , G.P., Thodos, G., Chem. Eng. Sci, 21, 1911 (1966)
- 64 - Kittrel, J.R., Advan. Chem. Eng., 8 , 97 (1970)

- 65 - Ferraris, G.B., Donati, G., Chem. Eng. Sci, 29, 1504 (1974)
- 66 - Lee, E.S., Chem. Eng. Sci, 21, 183 (1964)
- 67 - Lee, E.S., I.E.C. Fundamentals, 7 (1), 152 (1968)
- 68 - Kalogerakis, N., Luus, R., A.I.Ch. E. Journal, 26(4), 670 (1980)
- 69 - Marquardt, D.W., Soc. Ind. Appl. Math.J., 11, 431 (1963)
- 70 - Mc Ginnis, P.H., Chemical Engineering Progress Symposium Series, 61, 2 (1965)
- 71 - Jenson, V.G., Jeffreys, G.V., "Mathematical Methods in Chemical Engineering", Academic Press (1963)
- 72 - Mendes, M.J., Rodrigues, M.T.M., "10 Seminário de Catalise, Rio de Janeiro (1981)
- 73 - Jordão, E., "Oxidação do Monóxido de Carbono em Presença de Catalisadores Bimetálicos", Tese, UNICAMP (1983)
- 74 - Mendes, M.J., "Über die Ermittlung von Korndiffusions - Koeffizienten aus dem Verweilzeitverhalten von Ionenaustauschersäulen mit Hilfe der Übertragungsfunktion"; Tese, Berlin (1972)
- 75 - Nielsen, A. e alii, Journal of Catalysis, 3, 68 (1964)
- 76 - Guacci, U. e alii, Ind. Eng.Chem. Process Des. Dev., 16 (2), 166 (1977)
- 77 - Mendes, M.J., d'Ávila, S.G., Anais do "III Congresso Brasileiro de Engenharia Química", Rio de Janeiro (1978)
- 78 - Mendes, M.J., Rodrigues, M.T.M., "X Congresso Interamericano de Engenharia Química", Santiago, Chile (1983)
- 79 - Denbigh, K.G., "Principles of Chemical Equilibrium", Cambridge University Press, London (1964)

- 80 - Canjar, L.N., Manning, F.S., "Thermodynamic Properties and Reduced Correlations for Gases", Gulf (1967)
- 81 - Din, F. (ed), "Thermodynamic Functions of Gases", Vol.1, Butterworths, Londres (1962)
- 82 - Vargafitk, N.B., "Tables of Thermophysical Properties of Liquids and Gases", 2nd Ed., John Wiley & Sons (1975)
- 83 - Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K., "The Properties of Gases and Liquids", Mc Graw Hill Book, 3^dEd., New York (1977)
- 84 - Boudart, M., "Kinetics of Chemical Process", Prentice - Hall Inc., New Jersey (1968)
- 85 - Panchenkov, G.M., Lebedev, V.P., "Chemical Kinetics and Catalysis", Mir Publishers, Moscow (1980)

NOMENCLATURA

- A = Fator pré-exponencial aparente, $\text{kmol.atm}^{-(1+\alpha)}/(\text{m}^3.\text{h})$
- \vec{A}^* = Matriz normalizada dos coeficientes do sistema de equações algébricas (equação 3.29)
- a_{rs}^* = Elementos da matriz \vec{A}^*
- B = Constante aparente da taxa, $\text{kmol.atm}^{-(1+\alpha)}/(\text{m}^3.\text{h.K})$
- E = Energia de ativação aparente, cal.mol^{-1}
- E_{ads}^0 = Energia de ativação de adsorção do nitrogênio para o grau de cobertura nulo, cal.mol^{-1}
- e_i = Desvio entre o valor experimental da variável dependente e o valor predito pelo modelo
- f_i = Fração de conversão em relação ao reagente i, ou fugacidade da espécie i, atm
- F_{i0} = Vazão molar do reagente i na alimentação nas CNTP, Kmol/h
- \vec{G}^* = Vetor normalizado dos termos independentes (equação (3.30))
- g_j^* = Elementos do vetor \vec{G}^*
- k = Constante aparente da taxa de reação, $\text{kmol.atm}^{-(1+\alpha)}/\text{m}^3.\text{h}$
- \vec{k} = Vetor dos parâmetros
- K_e = Constante de equilíbrio da reação de síntese da amônia
- K_{ads}^0 = Constante de equilíbrio para a reação de adsorção do nitrogênio para o grau de cobertura nulo
- n = Número de pontos experimentais
- p = Número de parâmetros

- P = pressão, atm
 Q_{ads}^0 = Calor de adsorção do nitrogênio para o grau de cobertura nulo, cal.mol⁻¹
 r = Taxa específica da reação de síntese da amônia, kmol.
 (m⁻³h⁻¹)
 R = Constante universal dos gases
 r_A = Taxa específica de desaparecimento do reagente A
 SV = Velocidade espacial, V/V/h
 T = Temperatura, K
 W = Massa de catalisador, kg
 x_i = Fração molar da espécie i
 x_i^0 = Fração molar da espécie i à entrada do reator

LETRAS GREGAS

- α = Parâmetro cinético
 Φ = Soma dos quadrados dos desvios
 τ = Tempo espacial, m³/(kmol/h)
 τ^* = Tempo espacial, h
 θ = Grau de cobertura da superfície

ANEXO - 1 - PROPRIEDADES FÍSICAS E TERMODINÂMICAS

Neste Anexo é detalhado o cálculo de diferentes propriedades termodinâmicas, físicas e cinéticas, cujos valores são utilizados nos Capítulos 3 e 4.

A1.1 - Propriedades Termodinâmicas

A reação de síntese da amônia ocorre, como se viu, em condições de pressão e temperatura para as quais a aproximação de comportamento gasoso ideal não é aplicável. Em vista disto, foi desenvolvida uma equação de estado para se ter em conta os desvios do comportamento ideal do NH_3 , N_2 , H_2 e inertes (CH_4 e Ar)^{77,78}. A equação proposta é a equação de Soave modificada:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}, \quad (\text{A.1.1})$$

onde : P = pressão, atm

T = temperatura absoluta, K

R = constante universal dos gases

v = volume específico, mol cm^{-3}

sendo os parâmetros a e b funções da temperatura do tipo :

$$a = a_0 + a_1T + a_2T^2, \quad \text{atm mol}^2 \text{ cm}^{-6} \quad (\text{A.1.2a})$$

$$b = b_0 + b_1T + b_2T^2, \quad \text{atm mol cm}^{-3} \quad (\text{A.1.2b})$$

Os parâmetros a e b ajustados para os componentes citados acima são apresentados na Tabela A1.1.

Tabela A1.1: Parâmetros da equação de Soave

Componente	Nº	$a_0 \times 10^{-6}$	$a_1 \times 10^{-3}$	a_2	$b_0 \times 10$	$b_1 \times 10^3$	$b_2 \times 10^6$
N ₂	1	1,52049	-2,59917	1,31485	2,55602	11,655	-6,68262
H ₂	2	0,18693	-0,42956	0	1,82233	-4,56510	0
NH ₃	3	5,78810	-4,98030	0	2,31775	-4,50289	0
Ar	4	1,70098	-3,04893	1,94720	2,18468	1,68641	2,18299
CH ₄	5	2,89640	-4,09894	2,02302	2,84785	2,78076	4,47606

Para o cálculo da taxa de reação da síntese em condições industriais é necessário conhecer a fugacidade de cada um dos componentes da mistura gasosa. A partir da hipótese de que a regra de Lewis-Randall é satisfatoriamente aplicável nas condições industriais de síntese^{77,79}, tem-se :

$$f_i = x_i f_i^0, \quad (A1.3)$$

onde : f_i = fugacidade do componente i na mistura,

x_i = fração molar do componente i ,

f_i^0 = fugacidade do componente i puro.

Com base na equação (A1.1), a fugacidade do componente puro, f^0 , é dada por:

$$\ln \left(\frac{f^0}{P} \right) = (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{B} \left[\ln(Z+B) - \ln Z \right], \quad (\text{A1.4})$$

com o fator de compressibilidade, Z, por solução da equação :

$$Z^3 - Z^2 - Z(B^2 + B - A) - AB = 0, \quad (\text{A1.5})$$

onde os parâmetros A e B são dados por

$$A = \frac{a P}{(RT)^2}, \quad (\text{A1.6a})$$

$$B = \frac{b P}{RT}. \quad (\text{A1.6b})$$

A entalpia molar do componente puro, h, é dada por :

$$h = \frac{1}{b} \left(T \frac{\partial a}{\partial T} - a \right) \ln \left(\frac{Z+B}{Z} \right) - P T \frac{\partial b}{\partial T} \frac{1}{Z-B} +$$

$$+ \frac{a}{b^2} T \left(\frac{\partial b}{\partial T} \right) \left[\frac{B}{Z+B} - \ln \frac{Z+B}{Z} \right] + RT (Z-1) + h^*, \quad (\text{A1.7})$$

onde h^* é a entalpia do gás ideal.

Na Tabela A1.3 são apresentadas as constantes críticas e os pesos moleculares dos diversos componentes presentes na síntese industrial da amônia.

Tabela A1.2 - Entalpia do gás ideal^{80,81} (cal mol⁻¹)

$$h^* = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 + C_4 T^3 + C_5 T^4, T \text{ em K}$$

Componente	Nº	C ₁	C ₂	C ₃ X 10 ³	C ₄ X 10 ⁶	C ₅ X 10 ⁹
N ₂	1	-28,104	7,2471	-1,0969	1,535	-0,452
H ₂	2	115,770	5,6804	3,4509	-3,954	1,689
NH ₃	3	-9100,81	6,5846	3,0626	0,789	-0,400
Ar	4	4,97	0	0	0	0
CH ₄	5	-15881,65	7,4553	-2,0582	0,107	-4,724

Tabela A1.3 - Constantes críticas e pesos moleculares^{81,82}

Componente	Nº	T _c , K	P _c , atm	V _c , cm ³ gmol ⁻¹	Z _c	Peso Molecular, M _i
N ₂	1	126,25	33,515	92,16	0,298	28,01
H ₂	2	33,25	12,8	64,14	0,301	2,016
NH ₃	3	405,6	111,5	72,4	0,243	17,032
Ar	4	150,86	49,345	74,52	0,297	39,95
CH ₄	5	190,6	45,4	98,5	0,286	16,043

A1.2 - Propriedades Físicas

Para a utilização dos critérios de avaliação da resistência à transferência de massa e calor citados no Capítu

lo 3 é necessário calcular diferentes propriedades físicas da mistura tais como ρ , μ e k_c bem como a difusividade molecular de cada um dos componentes da mistura gasosa.

A massa específica da mistura, ρ , é estimada pela equação:

$$\rho = \sum_{i=1}^N x_i \rho_i \quad (\text{A1.8})$$

onde : x_i = fração molar do componente i

$$\rho_i = \text{massa específica do componente } i = \frac{1}{v_i}$$

A viscosidade da mistura, μ , é estimada através da correlação⁸³:

$$(\mu - \mu^0) \xi_m = 1,08 \left[\exp(1,439 \rho_r) - \exp(1,111 \rho_r^{1,858}) \right] \quad (\text{A1.9})$$

$$\text{com : } \mu^0 = \frac{16,68}{\xi_m} (0,1338 T_r - 0,0932)^{5/9}, \quad (\text{A1.9a})$$

onde : μ = viscosidade da mistura a altas pressões, μ P

μ^0 = viscosidade da mistura a baixas pressões, μ P

$$\rho_r = \text{massa específica da mistura} = \frac{\rho}{\rho_{cm}}$$

$$\xi_m = T_{cm}^{1/6} / (M_m^{1/6} \rho_{cm}^{2/3}) \quad (\text{A1.9b})$$

As propriedades pseudo-críticas da mistura são dados por:

$$T_{cm} = \sum_{i=1}^N x_i T_{ci}, \quad (\text{A1.10a})$$

$$Z_{cm} = \sum_{i=1}^N x_i Z_{ci}, \quad (\text{A1.10b})$$

$$V_{cm} = \sum_{i=1}^N x_i V_{ci}, \quad (\text{A1.10c})$$

$$P_{cm} = \frac{Z_{cm} R T_{cm}}{V_{cm}}, \quad (\text{A1.10d})$$

$$M_m = \sum_{i=1}^N x_i M_i \quad (\text{A1.10e})$$

A condutividade térmica da mistura, k_c , é estimada pela correlação⁸³:

$$(k_c - k_c^0) \Gamma Z_{cm}^5 = 14,0 \times 10^{-8} (e^{0,535 p_r - 1}) \quad (\text{A1.11})$$

com :

$$\Gamma = \frac{T_{cm}^{1/6} M_m^{1/2}}{p_{cm}^{2/3}} \quad (\text{A1.11a})$$

$$k_c^0 = \sum_{i=1}^N \frac{x_i k_{ci}}{\sum_{j=1}^n x_j A_{ij}} \quad (\text{A1.11b})$$

$$A_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\lambda_{T_{ri}} / \lambda_{T_{rj}} \right)^{1/2} \left(M_i / M_j \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + M_i / M_j \right) \right]^{1/2}} \quad (\text{A1.11c})$$

$$\frac{\lambda_{T_{ri}}}{\lambda_{T_{rj}}} = \frac{\mu_i \cdot M_j}{\mu_j \cdot M_i} \quad (\text{A1.11d})$$

sendo : k_c = condutividade térmica da mistura a altas pressões,
 $\text{cal}(\text{s cm K})^{-1}$

k_c^0 = condutividade térmica da mistura a baixas pres-
 sões, $\text{cal}(\text{s cm K})^{-1}$

O cálculo da difusividade molecular, D_i , do componen-
 te i na mistura gasosa é feito pela expressão fornecida por
 Dyson e Simon⁵⁴:

$$D_i = D_i^0 \left(\frac{T}{273} \right)^{1,75} \frac{1}{P}, \quad (\text{A1.12})$$

$$\text{com : } D_i^0 = \frac{1 - x_i}{\sum_{j=1}^N \frac{x_j}{D_{ji}^0} - \frac{x_i}{D_{ii}^0}} \quad (\text{A1.12a})$$

$$\text{e : } D_{31}^0 = D_{13}^0 = 0,161 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{A1.12b})$$

$$D_{21}^0 = D_{12}^0 = 0,571 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{A1.12c})$$

$$D_{32}^0 = D_{23}^0 = 0,629 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{A1.12d})$$

A entalpia de reação, ΔH_R , dada por:

$$\Delta H_R = \sum_{i=1}^N \nu_i h_i, \quad (\text{A1.13})$$

sendo ν_i o coeficiente estequiométrico do componente i . O calor específico da mistura, c_p , por sua vez, é calculada por:

$$c_p = \sum_{i=1}^N x_i c_{pi}. \quad (\text{A1.14})$$

A1.3 - Aplicação dos critérios (3.6) e (3.7) à síntese da amônia

Para as condições apontadas na Tabela 3.2, obtêm-se as propriedades termodinâmicas apresentadas na Tabela A1.4, para os componentes puros.

Tabela A1.4 - Propriedades termodinâmicas dos componentes puros

Componente	Z_i	$f_i^0, \text{ atm}$	$h_i, \text{ cal mol}^{-1}$	$c_{pi}, \text{ cal (mol K)}^{-1}$	$\rho_i, \text{ gmol cm}^{-3}$
1	1,136	342,3	5196,6	9,50	$4,451 \times 10^{-3}$
2	1,155	354,5	5120,2	7,05	$4,378 \times 10^{-3}$
3	0,941	278,8	-3320,5	11,70	$5,374 \times 10^{-3}$

Fazendo uso das correlações apresentadas no item A1.2 e dos dados apresentados na Tabela A1.4, obtém-se o conjunto de valores apresentados na Tabela A1.5, necessários à aplica-

ção dos critérios (3.6) e (3.7).

Tabela A1.5 - Propriedades Físico-Químicas da mistura reacional

	Entrada do Reator	Saída do Reator
$\rho_m, \text{mol.cm}^{-3}$	$4,396 \times 10^{-3}$	$4,604 \times 10^{-3}$
$M_m, \text{g. mol}^{-1}$	8,515	10,32
$\rho, \text{g cm}^{-3}$	$3,743 \times 10^{-2}$	$4,751 \times 10^{-2}$
T_{cm}, K	56,5	130,51
Z_{cm}	0,300	0,288
$V_{cm}, \text{cm}^3. \text{mol}^{-1}$	71,14	71,41
$\rho_{cm}, \text{mol.cm}^{-3}$	$1,406 \times 10^{-2}$	$1,400 \times 10^{-2}$
$\rho_r = \rho_m / \rho_{cm}$	$3,31 \times 10^{-1}$	$3,29 \times 10^{-1}$
P_{cm}, atm	19,55	43,19
ξ_m	$9,25 \times 10^{-2}$	$5,70 \times 10^{-2}$
$C_p, \text{cal. (g.K)}^{-1}$	0,900	0,83
Γ	0,79	9,59
$T_r = T/T_{cm}$	12,8	5,54
$D_i, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$1,05 \times 10^{-2}$	$6,3 \times 10^{-3}$
$D_2, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$1,05 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$
$D_3, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	-	$6,7 \times 10^{-3}$
$\Delta H_R, \text{cal. mol}^{-1}$	- 27198,2	- 27198,2
μ, Poise	243,9	244,0
$k_c, \text{cal. (s.cm.K)}^{-1}$	$6,66 \times 10^{-4}$	$6,10 \times 10^{-4}$

a. Cálculo da taxa de reação, r

A taxa de reação é estimada pela equação de Temkin-Pyzhev.

$$r = k f_{N_2}^0 \left(\frac{f_{H_2}^0}{f_{N_2}^0} \right)^\alpha x_{N_2} \left(\frac{x_{H_2}^3}{x_{N_2}} \right)^\alpha \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{f_{NH_3}^0{}^2}{f_{N_2}^0 f_{H_2}^0{}^3} \frac{x_{NH_3}^2}{x_{N_2} x_{H_2}^3} \right]$$

com:

$$\log K_e^{1/2} = -2,691122 \log T - 5,519265 \times 10^{-5} T + 1,848863 \times 10^{-7} T^2 + \frac{2001,6}{T} + 2,6899$$

$$\alpha = 0,6185$$

$$k = 1,649 \times \exp(-16312/RT)$$

ou, nas condições apontadas:

$$r = 241,5 x_{N_2} \left(\frac{x_{H_2}^3}{x_{NH_3}^2} \right)^{0,6185} \left[1 - 1,257 \times 10^{-1} \frac{x_{NH_3}^2}{x_{H_2}^3 x_{N_2}} \right]$$

Como a equação de Temkin-Pyzhev não é aplicável a $x_{NH_3} = 0$, supor-se-á que a fração molar de amônia à entrada do reator é igual a $0,02^{1,2}$. Assim, ter-se-á :

$$r = 241,5 \times 0,245 \times \left(\frac{(0,735)^3}{(0,02)^2} \right)^{0,6185} \left[1 - (1,2571 \times 10^{-1}) \frac{(0,02)^2}{(0,735)^3 (0,245)} \right]$$

$$r = 4324 \frac{\text{kgmol de } NH_3}{\text{m}^3 \cdot \text{h}} = 1,20 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}} = \frac{1,20 \times 10^{-3}}{3,73 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}$$

$$r = 3,22 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{s})^{-1}$$

Analogamente, a saída do reator ter-se-á :

$$r = 7,88 \times 10^{-6} \text{ mol.} \cdot (\text{g} \cdot \text{s})^{-1}$$

b. Cálculo das concentrações na fase gasosa

A concentração de cada componente na fase gasosa é dada por:

$$c_i = \frac{P_i}{Z_i RT} = \frac{x_i P}{Z_i RT},$$

obtendo-se os valores dados na Tabela A1.6.

Tabela A1.6 - Concentração na fase gasosa

Componente	Concentração, mol.cm ⁻³	
	Entrada do Reator	Saída do Reator
1	1,11 x 10 ⁻³	8,77 x 10 ⁻⁴
2	3,28 x 10 ⁻³	2,59 x 10 ⁻³
3	-	1,14 x 10 ⁻³

c. Cálculo da área externa total do catalisador, a_t :

$$a_t = \frac{1}{\rho_{\text{cat}}} \frac{S_p}{V_p}$$

ρ_{cat} = massa específica do catalisador = 3,73 g.cm⁻³

r_p = $\frac{d_p}{2}$ = raio médio das partículas de catalisador =
= 0,025 cm.

V_p = volume da partícula do catalisador = $\frac{4}{3} \pi r_p^3$, cm³

S_p = área externa da partícula do catalisador = $4 \pi r_p^2$, cm²

$$a_t = \frac{1}{3,73 \text{ gcm}^{-3}} \cdot \frac{4 \pi (0,025)^2 \text{ cm}^2}{\frac{4}{3} \pi (0,025)^3 \text{ cm}^3} = 8,04 \text{ cm}^2/\text{g}$$

d. Cálculo da velocidade mássica, G :

Nas CNTP, a vazão volumétrica de gás é:

$$\dot{V}_1 = 40400 \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3 \text{ h}} \cdot \frac{V_R (\text{cm}^3)}{3,6 \times 10^3 \frac{\text{s}}{\text{h}}} \rightarrow \dot{V}_1 = 28,06 \text{ cm}^3/\text{s}$$

onde : V_R = volume do Reator = $2,5 \text{ cm}^3$

Corrigindo-se para as condições de pressão e temperatura no interior do Reator, ter-se-á:

$$\dot{V}_2 = \frac{28,06 \times 723 \times \bar{Z}}{300 \times 273} \rightarrow \dot{V}_2 = 0,248 \times \bar{Z} ,$$

onde \bar{Z} = fator de compressibilidade da mistura.

À entrada do reator: $\bar{Z} = 0,25 \times 1,136 + 0,75 \times 1,155 \rightarrow \bar{Z} = 1,15$

$$\dot{V}_2 = 0,285 \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$G = \dot{V}_2 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \rho \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1}{S (\text{cm}^2)} = \frac{\dot{V}_2 \rho}{S} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$$

$$G = 5,33 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot (\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

É claro que G é constante ao longo do reator.

e. Cálculo do fator j_D :

$$j_D = \frac{0,458}{\epsilon_B} \left(\frac{d_p G}{\mu} \right)^{-0,407}, \quad \text{Re} = \frac{d_p G}{\mu} > 10$$

com $\epsilon_B = 0,46$, que é um valor típico para reatores de leito fixo⁵⁴.

$$\text{À entrada do reator será: } \text{Re} = \frac{5 \times 10^{-2} \times 5,33 \times 10^{-2}}{243,9 \times 10^{-6}} \rightarrow \text{Re} = 10,9$$

$$j_D = 3,78 \times 10^{-1}$$

À saída do reator será : $\text{Re} = 11,0$

$$j_D = 3,77 \times 10^{-1}$$

f. Cálculo do número de Schmidt, Sc

$$Sc_i = \frac{\mu}{\rho D_i}$$

$$\text{Entrada do reator : } Sc_1 = Sc_2 = \frac{243,9 \times 10^{-6}}{3,743 \times 10^{-2} \times 1,05 \times 10^{-2}} = 0,62$$

$$\text{Saída do reator: } Sc_i = \frac{244,0 \times 10^{-6}}{4,751 \times 10^{-2} D_i} = \frac{5,14 \times 10^{-3}}{D_i}$$

$$Sc_1 = 0,82 \quad Sc_2 = 0,47 \quad Sc_3 = 0,77$$

g. Cálculo do número de Prandtl, Pr :

$$Pr = \frac{c_p \mu}{k_c}$$

Entrada do reator :

$$Pr = \frac{0,9 \text{ cal.} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1} \times 243,9 \times 10^{-6} \text{ g} \cdot (\text{cm} \cdot \text{s})^{-1}}{6,66 \times 10^{-4} \text{ cal.} \cdot (\text{s} \cdot \text{cm} \cdot \text{K})^{-1}}$$

$$Pr^{2/3} = 4,87 \times 10^{-1}$$

À saída do reator :

$$Pr^{2/3} = 4,79 \times 10^{-1}$$

- h. Cálculo da diferença de concentração entre a fase fluida e superfície do catalisador

$$C_i - C_{si} = \frac{r \cdot S_{ci}}{a_t \frac{G}{\rho} j_D}$$

À entrada do reator ter-se-á :

$$C_i - C_{si} = \frac{3,22 \times 10^{-4} \text{ gmol} \cdot (\text{g} \cdot \text{s})^{-1} S_{ci}}{8,04 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} \frac{5,33 \times 10^{-2} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}}{3,743 \times 10^{-2} \text{ g cm}^{-3}} \times 3,78 \times 10^{-1}}$$

$$C_i - C_{si} = 2,81 \times 10^{-5} S_{ci}, \text{ gmol cm}^{-3}$$

o que conduz à Tabela A1.7.

Tabela A1.7 - Diferença de concentração entre o gás e a superfície do catalisador à entrada do reator.

Componente	Sc_i	$c_i - c_{s_i}, \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	$c_i, \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	$c_{s_i}, \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	Desvio %
1	0,62	$1,74 \times 10^{-5}$	$1,11 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-3}$	1,6
2	0,62	$1,74 \times 10^{-5}$	$3,28 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^{-3}$	0,5

E à saída do reator, ter-se-á :

$$c_i - c_{s_i} = 2,33 \times 10^{-6} Sc_i, \text{ gmol cm}^{-3}$$

o que conduz à Tabela A1.8.

Tabela A1.8 - Diferença de concentração entre o gás e a superfície do catalisador à saída do reator.

Componente	Sc_i	$c_i - c_{s_i}, \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	$c_i, \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	$c_{s_i}, \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	Desvio %
1	0,82	$1,91 \times 10^{-6}$	$8,77 \times 10^{-4}$	$8,76 \times 10^{-4}$	0,22
2	0,47	$1,09 \times 10^{-6}$	$2,59 \times 10^{-3}$	$2,59 \times 10^{-3}$	0
3	0,77	$1,79 \times 10^{-6}$	$1,13 \times 10^{-3}$	$1,13 \times 10^{-3}$	0

- i. Cálculo da diferença de temperatura entre a fase fluida e a superfície do catalisador:

$$T - T_s = - \frac{r}{a_t} \frac{(-\Delta H_R) (Pr)^{2/3}}{j_H C_p G}$$

Fazendo-se a aproximação $j_D = 0,7 j_H$, ter-se-á, à entrada do reator:

$$T - T_s = - \frac{3,22 \times 10^{-4} \text{ g mol} \cdot (\text{g} \cdot \text{s})^{-1} \times 27198,2 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \times 4,78 \times 10^{-1}}{8,04 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \times \frac{3,78 \times 10^{-1}}{0,7} \times 0,9 \text{ cal} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1} \times 5,33 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}}$$

$$T - T_s = - 20,4 \text{ ou } T_s = 470,4 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Analogamente, à saída do reator, será :

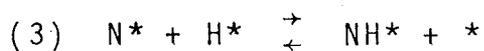
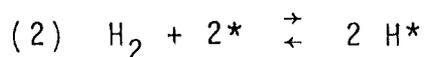
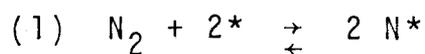
$$T - T_s = 0,4 \text{ K ou } T_s = 450,4 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

ANEXO - 2 - ESTABELECIMENTO DAS EQUAÇÕES DA TAXA PARA A
SÍNTESE DA AMÔNIA

Neste Anexo são apresentadas e discutidas as aproximações usadas no desenvolvimento das equações da taxa da síntese da amônia apresentadas no Capítulo 2.

A2.1 - Considerações Preliminares

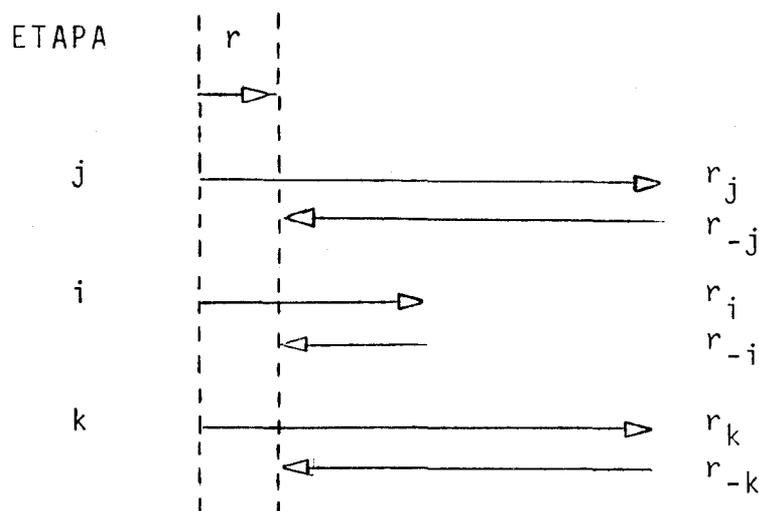
Considere-se o seguinte conjunto de processos elementares que se admite ter lugar no decorrer da reação catalítica de síntese da amônia.



A partir de um tal conjunto de etapas elementares é possível deduzir um número arbitrário de equações da taxa, conforme a natureza das hipóteses adotadas. Um mecanismo de reação catalítica será então formado pelo conjunto de etapas elementares e das hipóteses cinéticas feitas acerca de tais etapas.

Uma das hipóteses mais frequentes na dedução da equação da taxa de uma reação complexa (homogênea ou heterogênea) é a da existência de uma etapa determinante. Supondo que num conjunto de etapas elementares uma delas, a etapa i , é intrinsecamente

mente mais lenta que as restantes, essa etapa irá determinar a taxa do processo global, e é por isso conhecida por etapa determinante. Supondo que cada uma das etapas elementares é reversível, como é necessariamente o caso quando a reação global é reversível (Princípio da Reversibilidade Microscópica), a situação, em termos cinéticos, para o caso em que a etapa i é determinante pode ser representada graficamente por um conjunto de vetores cada um deles equivalentes à taxa de uma das etapas, tal como proposto por Boudart⁸⁴ :



r representa a taxa de reação global, e r_j e r_{-j} as taxas das reações direta e inversa da etapa j .

Como ilustra esta representação, se a etapa i é determinante, para qualquer outra etapa j do processo, ter-se-á :

$$(r_j - r_{-j}) = (r_i - r_{-i}) \quad (\text{A2.1})$$

e

$$(r_i, r_{-i}) \ll (r_j, r_{-j}) \quad (\text{A2.2})$$

A condição (A2.1) é imposta pela condição de pseudo-estacionariedade, a que é suposto obedecer o sistema.

Das relações (A2.1) e (A2.2) tem-se:

$$(r_j, r_{-j}) \gg (r_j - r_{-j})$$

ou

$$r_j = r_{-j} \quad (A2.3)$$

A condição (A2.3) é equivalente a afirmar que qualquer outra etapa do processo, além da etapa determinante, encontrar-se-á praticamente num estado de equilíbrio. Por isso, a condição (A2.3) é normalmente escrita sob a forma :

$$r_j = r_{-j}, \quad j \neq i \quad (A2.4)$$

No caso de reações de catálise heterogênea, uma outra restrição é usada no desenvolvimento de equações da taxa : o balanço referente ao número de sítios ativos à superfície. No caso mais simples, supondo que todas as espécies intermediárias à superfície estão associadas ao mesmo tipo de sítios ativos, esta equação de balanço toma a forma:

$$\sum_{i=1}^m \theta_i + \theta_v = 1, \quad (A2.5)$$

onde θ_i é o grau de cobertura de cada uma das espécies adsorvidas, e θ_v a fração de sítios vazios. Por vezes pode suceder

que a superfície seja preferencialmente ocupada por um dos intermediários em questão, por exemplo o intermediário ℓ , caso em que se terá :

$$O_{\ell} \gg O_i \quad (i = 1, 2, \dots, m ; i \neq \ell) . \quad (\text{A2.6})$$

Nessas condições a equação (A2.5) toma simplesmente a forma:

$$\theta_{\ell} + \theta_v = 1 , \quad (\text{A2.7})$$

sendo ℓ a "espécie dominante à superfície".

Finalmente, para se completar o modelo de adsorção que está na base do mecanismo adotado para uma dada reação de catálise heterogênea é necessário definir a "estrutura energética" da superfície, na medida em que esta influencia a taxa das etapas elementares, através de parâmetros tais como o calor diferencial de adsorção e a energia de ativação para a adsorção e desorção.

O modelo energético das superfícies catalíticas mais simples, e historicamente o primeiro a alcançar importância significativa, é o modelo de Langmuir, cujas hipóteses básicas são:

- Todos os sítios ativos possuem a mesma energia potencial de adsorção;
- As interações entre as espécies adsorvidas à superfície são desprezíveis.

Embora estas hipóteses simplificativas estejam, na

maioria dos casos, em desacordo com os resultados experimentais, elas são ainda hoje usadas pela maioria dos autores para o estabelecimento de modelos cinéticos formais das reações catalíticas.

A hipótese da heterogeneidade energética das superfícies catalíticas tem sido raramente empregada na análise cinética das reações de catálise heterogênea, entre outras razões devido à falta de dados confiáveis sobre a natureza e forma de tal heterogeneidade, e também, certamente, devido ao fato de tal hipótese conduzir a equações da taxa extremamente difíceis de manipular. A cinética da síntese da amônia constitui, contudo, uma exceção a esta observação.

Para uma superfície energeticamente heterogênea⁸⁵ o calor diferencial de adsorção, Q_{ads} , bem como a energia de ativação de adsorção, E_{ads} , e a energia de ativação de desorção, E_{des} , são funções do grau de cobertura da superfície:

$$\begin{aligned} Q_{ads} &= Q_{ads}(\theta) \\ E_{ads} &= E_{ads}(\theta) \\ E_{des} &= E_{des}(\theta) \end{aligned} \quad (A2.8)$$

Eliminando θ entre as equações (A2.8), pode-se exprimir E_{ads} e E_{des} em função do calor diferencial de adsorção Q_{ads} , e a superfície pode ser então definida pela equação:

$$\frac{dN}{N} = f(Q) dQ \quad (A2.9)$$

onde dN/N é a fração de sítios à superfície que possui um calor diferencial de adsorção compreendido entre Q e $Q + dQ$. Tratando cada uma destas frações da superfície como sendo energeticamente homogênea, a taxa global da reação catalítica será a soma das contribuições devidas a todas as frações que compõem a superfície⁸⁵.

A2.2 - A equação de Temkin-Pyzhev

Considere-se uma fração energeticamente uniforme da superfície e a ela se atribua uma taxa de reação r_Q . De acordo com as hipóteses de Temkin-Pyzhev, já explicitadas no Capítulo 2, a etapa determinante da reação de síntese da amônia seria a adsorção do nitrogênio atômico; então ter-se-á, para o esquema de reações (1-6):

$$r_Q = k_1 P_{N_2} \theta_v^2 - k_{-1} \theta_N^2, \quad (A2.10)$$

lembrando que as constantes da taxa k_1 e k_{-1} são funções do grau de cobertura da superfície, dada a dependência da energia de ativação de adsorção e desorção como o grau de cobertura da superfície.

De acordo com as considerações assumidas no item (A2.1), as demais etapas da reação estarão em equilíbrio, permitindo que se estabeleçam as seguintes relações:

$$k_2 P_{H_2} \theta_v^2 = k_{-2} \theta_H^2 \rightarrow K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{\theta_H^2}{P_{H_2} \theta_v^2} \quad (A2.11a)$$

$$k_3 \theta_N \theta_H = k_{-3} \theta_{NH} \theta_v \rightarrow K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{\theta_{NH} \theta_v}{\theta_N \theta_H} \quad (\text{A2.11b})$$

$$k_4 \theta_{NH} \theta_H = k_{-4} \theta_{NH_2} \theta_v \rightarrow K_4 = \frac{k_4}{k_{-4}} = \frac{\theta_{NH_2} \theta_v}{\theta_{NH} \theta_H} \quad (\text{A2.11c})$$

$$k_5 \theta_{NH_2} \theta_H = k_{-5} \theta_{NH_3} \theta_v \rightarrow K_5 = \frac{k_5}{k_{-5}} = \frac{\theta_{NH_3} \theta_v}{\theta_{NH_2} \theta_H} \quad (\text{A2.11d})$$

$$k_6 \theta_{NH_3} = k_{-6} P_{NH_3} \theta_v \rightarrow K_6 = \frac{k_6}{k_{-6}} = \frac{P_{NH_3} \theta_v}{\theta_{NH_3}}, \quad (\text{A2.11e})$$

onde k_i e k_{-i} ($i=1,2,\dots,6$) são as constantes da taxa das reações diretas e inversas respectivamente e K_i ($i=2,3,\dots,6$) são as constantes de equilíbrio para as respectivas reações.

Se o nitrogênio atômico é a principal espécie adsorvida à superfície, a equação de balanço da cobertura da superfície será, de acordo com (A2.7):

$$\theta_v' + \theta_N = 1 \quad (\text{A2.12})$$

Com o auxílio das relações (A2.11a-e) e (A2.12), ter-se-á :

$$\theta_N = \frac{\frac{1}{K^a} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}}{1 + \frac{1}{K^a} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}}, \quad (\text{A2.13a})$$

e

$$\theta_v = \frac{1}{1 + \frac{1}{K^a} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}}, \quad (A2.13b)$$

com

$$K^a = K_2^{3/2} K_3 K_4 K_5 K_6. \quad (A2.13c)$$

Com as equações (A2.10) e (A2.13a,b) pode-se estabelecer a equação da taxa para a fração energeticamente uniforme da superfície, em função apenas das pressões parciais das espécies presentes na mistura reacional, isto é :

$$r_Q = \frac{k_1 P_{N_2}}{\left[1 + \frac{1}{K^a} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \right]^2} \left[1 - \frac{1}{K_{ad} K^a} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2} P_{N_2}} \right]$$

onde K_{ad} é a constante de equilíbrio para a reação de adsorção do N_2 ($K_{ad} = k_1/k_{-1}$).

Quando a reação global de síntese da amônia estiver macroscopicamente em equilíbrio ter-se-á:

$$r_Q = 0 \rightarrow 1 - \frac{1}{K_{ad} K^a} \cdot \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right)_e = 0,$$

de onde se depreende que :

$$K_{ad} K_a^2 = K_e \rightarrow K^a = \left(\frac{K_e}{K_{ad}} \right)^{1/2}, \quad (A2.14)$$

onde K_e = constante de equilíbrio para a reação de síntese da amônia. Assim tem-se:

$$r_Q = \frac{k_1 P_{N_2}}{\left[1 + \frac{1}{K^a} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \right]^2} \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right]. \quad (A2.15)$$

A taxa r_Q dada por (A2.15) pode ser interpretada como sendo a taxa típica de um catalisador energeticamente uniforme, cujos sítios ativos são caracterizados por um calor diferencial de adsorção constante e igual a Q , ou como sendo a taxa característica de uma fração da superfície de um catalisador energeticamente heterogêneo, fração essa que possui um calor diferencial de adsorção compreendido entre Q e $Q + dQ$.

Para calcular a taxa de reação no caso de uma superfície cataliticamente heterogênea ter-se-á então :

$$r = \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} r_Q f(Q) dQ \quad (A2.16)$$

onde $f(Q)$ é a função densidade de probabilidade que define a distribuição energética da superfície (A2.9). De acordo com (A2.9), Q_{\max} e Q_{\min} serão, respectivamente, o maior valor do

calor de adsorção para os sítios ativos da superfície, tendo-se, naturalmente, $Q = Q_{\max}$ para $\theta = 0$ e $Q = Q_{\min}$ para $\theta = 1$, onde θ é aqui o grau de cobertura global da superfície.

No caso de uma superfície para a qual o calor diferencial de adsorção varia linearmente com o grau de cobertura, isto é, para qual se tem :

$$Q = Q_{\text{ads}}^0 - a\theta \quad (\text{A2.17a})$$

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{ads}}^0 + m\theta \quad (\text{A2.17b})$$

$$E_{\text{des}} = E_{\text{des}}^0 - n\theta \quad (\text{A2.17c})$$

pode-se mostrar^{82,83} que a densidade de probabilidade da distribuição energética dos sítios é uniforme, isto é, que se tem:

$$f(Q) = C, \quad (\text{A2.18})$$

onde C é uma constante. De (A2.9) tem-se imediatamente:

$$\int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} f(Q) dQ = 1,$$

ou, com (A2.18) :

$$f(Q) = \frac{1}{Q_{\max} - Q_{\min}},$$

ou, atendendo a (A2.17a) :

$$f(Q) = \frac{1}{a} .$$

Deste modo, substituindo em (A2.16) obtem-se :

$$r = \frac{1}{a} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} r_Q dQ \quad (A2.19)$$

Finalmente, atendendo a (A2.17a), tem-se :

$$r = \int_0^1 r_Q(\theta) d\theta . \quad (A2.20)$$

De acordo com a teoria de Langmuir, a constante da taxa k_1 que figura em (A.15) é dada por :

$$k_1 = k_1^{(0)} \exp \left[- \frac{E_{\text{ads}}}{RT} \right] ,$$

ou, com (A2.17b) :

$$k_1 = k_1^{(0)} \exp \left[- \frac{E_{\text{ads}}^0 + m\theta}{RT} \right] = k_1^0 \exp \left[- \frac{m\theta}{RT} \right] , \quad (A2.21)$$

onde:

$$k_1^0 = k_1^{(0)} \exp \left[- \frac{E_{\text{ads}}^0}{RT} \right] . \quad (A2.22)$$

Do mesmo modo, sendo

$$K_{ad} = K_{ad}^{(0)} \exp \left[\frac{Q}{RT} \right], \quad (\text{A2.23})$$

obtem-se, com (A2.17a) :

$$K_{ad} = K_{ad}^0 \exp \left[- \frac{a\theta}{RT} \right], \quad (\text{A2.24})$$

onde

$$K_{ad}^0 = K_{ad}^{(0)} \exp \left[\frac{Q_{ads}^0}{RT} \right]. \quad (\text{A2.25})$$

Substituindo a expressão de r_Q , (A2.15), com (A2.21) e (A2.24) em (A2.20) obtem-se então:

$$r = \int_0^1 k_1^0 P_{N_2} \left[1 - \frac{P_{NH_3}^2}{K_e P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right] \frac{\exp(-m\theta/RT)}{\left[1 + \left(\frac{K_{ad}^0}{K_e} \right)^{1/2} \exp \left(- \frac{a\theta}{2RT} \right) \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}} \right]^2} d\theta \quad (\text{A2.26})$$

Fazendo-se a mudança de variável

$$x = b \exp \left[- \frac{a\theta}{2RT} \right], \quad (\text{A2.27a})$$

onde

$$b = \left(\frac{K_{ad}^0}{K_e} \right)^{1/2} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2}}, \quad (\text{A2.27b})$$

e

$$\alpha = \frac{m}{a} = \frac{m}{m+n}, \quad (\text{A2.27c})$$

ter-se-á para (A2.26) :

$$r = k_1^0 \frac{2RT}{a} \left(\frac{1}{b}\right)^{2\alpha} P_{N_2} \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right] \int_{b \exp\left(-\frac{a}{2RT}\right)}^b \frac{x^{2\alpha-1}}{(1+x)^2} dx. \quad (\text{A2.28})$$

O integral que figura na equação (A2.28) não possui solução analítica. Para contornar este problema, Temkin³ substituiu os limites do integral $b \exp\left(-\frac{a}{2RT}\right)$ e b por 0 (zero) e ∞ respectivamente, alegando que esta modificação não introduz um erro considerável no resultado final. Esta aproximação conduz

a :

$$\int_{b \exp\left(-\frac{a}{2RT}\right)}^b \frac{x^{2\alpha-1}}{(1+x)^2} dx \approx \int_0^\infty \frac{x^{2\alpha-1}}{(1+x)^2} dx = (1-2\alpha) \frac{\pi}{\text{sen}(2\alpha\pi)}.$$

A equação (A2.28) torna-se então :

$$r = k P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}\right)^\alpha \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right], \quad (\text{A2.29})$$

com

$$k = k_1^0 \frac{2RT}{a} \frac{(1-2\alpha)\pi}{\text{sen}(2\alpha\pi)} \left(\frac{K_e}{K_{ad}^0}\right)^\alpha \quad (\text{A2.29a})$$

A equação (A2,29) é a conhecida equação de Temkin-Pyzhev.

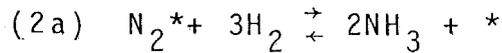
A equação de Temkin-Pyzhev, como definida em (A2.29), apresenta duas limitações, a saber :

- A aproximação $b \rightarrow \infty$ é equivalente a assumir que o valor de Q_{ads}^0 é muito elevado; por outro, assumindo-se simultaneamente que $b \exp\left(-\frac{a}{2RT}\right) \rightarrow 0$, conclui-se que $(Q_{ads}^0 - a)$ é muito pequeno, ou que o valor de a é muito elevado, de tal forma que a superfície apresenta um comportamento fortemente heterogêneo. Nestas condições, a utilização de (A2.29) fica restrita à região de médios graus de cobertura, já que para graus de cobertura mais elevados a energia de ativação de adsorção é também elevada impedindo a ocupação dessa fração da superfície;
- Nas condições de síntese as espécies presentes na fase gasosa apresentam um comportamento não ideal; desta forma as pressões parciais devem ser substituídas pelas fugacidades de cada um dos componentes na mistura gasosa⁸⁴, pelo que a equação de Temkin-Pyzhev toma a forma;

$$r = k f_{N_2} \left(\frac{f_{H_2}^3}{f_{NH_3}^2} \right)^\alpha \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{f_{NH_3}^2}{f_{H_2}^3 f_{N_2}} \right] \quad (A2.30)$$

A equação (A2,29) foi deduzida com base num mecanismo de adsorção do nitrogênio na forma atômica. Contudo, Temkin e Pyzhev⁶ estabeleceram uma equação idêntica com base em um me

canismo de adsorção molecular do nitrogênio. Simplificadamente, pode-se propor a seguinte sequência de reações:



sendo (1a) a etapa determinante da reação.

Para uma fração da superfície com calor de adsorção entre Q e $Q + dQ$, obter-se-á :

$$r_Q = \frac{k_{1a} P_{N_2}}{\left[1 + \frac{1}{K_{1a}} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right]} \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3} \right],$$

e para a superfície não uniforme ter-se-á :

$$r = k_{1a}^0 P_{N_2} \frac{RT}{a} \left(\frac{1}{b} \right)^\alpha \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right] \int_{b \exp(-\frac{a}{RT})}^b \frac{x^\alpha - 1}{(1+x)} dx, \quad (A2.31)$$

com

$$x = b \exp \left[- \frac{a\theta}{RT} \right], \quad (A2.32a)$$

e

$$b = \frac{K_{ad}^0 P_{NH_3}^2}{K_e P_{H_2}^3}. \quad (A2.32b)$$

A integração de (A2.31), sujeita às mesmas aproximações utilizadas em A2.28) conduz a:

$$r = k P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right],$$

que é formalmente idêntica à (A2.29). A equação anterior e a equação (A2.29) apresentam apenas diferenças com relação à constante aparente da taxa, k . Neste último caso, k é definida por:

$$k = k_{1a}^0 \frac{RT}{a} \frac{\pi}{\sin \alpha \pi} \left(\frac{K_{ad}^0}{K_e} \right)^\alpha. \quad (A2.33)$$

As equações (A2.29a) e (A2.33) mostram que a constante aparente da taxa é uma função complexa da temperatura e diversos outros parâmetros tais como α , a , E_{ads}^0 , etc. No entanto, ela é normalmente apresentada simplificadamente na forma da lei de Arrhenius, isto é :

$$k = k^0 \exp \left(- \frac{E}{RT} \right).$$

A2.3 - A hipótese do NH como espécie mais abundante à superfície

Uma das hipóteses do mecanismo da síntese da amônia mais discutidas na literatura, tal como se viu no Capítulo 2, diz respeito à espécie mais abundante à superfície. Se se admitir que essa espécie é o NH^* ; a equação de balanço da cobertura

ra da superfície será:

$$\theta_{\text{NH}} + \theta_{\text{v}} = 1 . \quad (\text{A2.34})$$

Assumindo, por hipótese, que a adsorção do nitrogênio é a etapa determinante da reação, e que as demais etapas estão em equilíbrio, ter-se-á, para a superfície homogênea, a taxa de reação, r_Q , dada por :

$$r_Q = \frac{k_1 P_{\text{N}_2}}{\left[1 + \frac{1}{K_b} \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}} \right]} \left[1 + \frac{1}{K_e} \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}} \right] \quad (\text{A2.35})$$

$$\text{com } K^b = K_2 K_4 K_5 K_6 = \left(\frac{K_e}{K_{\text{ad}}^0 K_2} \right)^{1/2} \frac{1}{K_3} \exp \left(- \frac{a \theta}{2RT} \right) . \quad (\text{A2.35a})$$

Tendo em conta (A2.21), a taxa global de reação, r , será:

$$r = k_1^0 P_{\text{N}_2} \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}} \right] \frac{2RT}{a} \left(\frac{1}{b} \right)^{2\alpha} \int_0^b \frac{x^{2\alpha-1}}{(1+x)^2} dx, \quad (\text{A2.36})$$

$$b = \exp \left(- \frac{a}{2RT} \right)$$

$$\text{com } b = K_3 \left(\frac{K_2 K_{\text{ad}}^0}{K_e} \right)^{1/2} \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{H}_2}} ,$$

e x definido por (A2.27a).

A integração de (A2.36), sujeita à aproximação $b \exp\left(-\frac{a}{2RT}\right) \rightarrow 0$ e $b \rightarrow \infty$, conduz a :

$$r = k P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{NH_3}} \right)^{2\alpha} \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right] \quad (A2.37)$$

$$\text{com } k = k_1^0 \cdot \frac{2RT (1-2\alpha)\pi}{a \sin(2\alpha\pi)} \left(\frac{K_e}{K_2 K_{ad}^0 K_3} \right)^\alpha \quad (A2.37a)$$

A equação (A2.37) é a equação da taxa para a síntese da amônia em se considerando o NH com a espécie mais dominante à superfície.

Igualmente para este caso, considerando-se um mecanismo de adsorção dissociativo em que o N_2H_2 é a espécie mais abundante à superfície, obtém-se uma equação formalmente idêntica a (A2.37).

A equação (A2.37) sofre também as mesmas limitações que afetam (A2.29) e, como se pode observar por (A2.37a), constante da taxa aparente também apresenta uma dependência complexa com a temperatura.

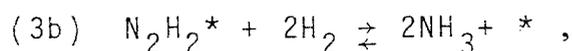
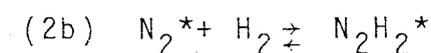
A2.4 - A equação de Temkin para o caso de duas etapas determinantes

As equações (A2.29) e (A2.37) não podem, como já se viu, serem utilizadas quando $P_{NH_3} = 0$. Para concentrações de amônia significativamente baixas Temkin^{32,43} levantou a hipótese

de que o equilíbrio da reação de hidrogenação do nitrogênio adsorvido não é atingido. Nestas condições existiriam duas etapas determinantes para a reação: a adsorção do nitrogênio e a hidrogenação do nitrogênio adsorvido.

Uma grande dificuldade se apresenta na incorporação desta nova hipótese a um mecanismo do tipo (1-6), isto porque, não sendo este mecanismo linear, o tratamento matemático para se chegar a uma equação da taxa é extremamente complexo e, na realidade, é impossível estabelecer explicitamente uma tal equação. Contudo para um mecanismo linear tal como proposto por Temkin^{32,43}, no qual o nitrogênio é adsorvido na forma molecular, esta análise é relativamente simples.

Considere-se então o seguinte mecanismo:



juntamente com as hipóteses explicitadas em 2.4.2.

A taxa de reação para uma fração de superfície energeticamente uniforme será, dada a hipótese de pseudo-estacionariedade :

$$r_Q = k_{1b} P_{N_2} \theta_v^{-k_{-1b}} \theta_{N_2} = k_{2b} P_{H_2} \theta_{N_2}^{-k_{-2b}} \theta_{N_2H_2}. \quad (A2.38)$$

A reação (3b) estando em equilíbrio, tem-se imediatamente :

$$K_3 = \frac{k_{3b}}{k_{-3b}} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2 \theta_v}{p_{\text{H}_2}^2 \theta_{\text{N}_2\text{H}_2}} \quad (\text{A2.39})$$

Com o auxílio de (A2.38,39) e a equação de balanço da superfície:

$$\theta_v + \theta_{\text{N}_2} = 1 \quad , \quad (\text{A2.40})$$

obtem-se :

$$r_Q = \frac{k_{1b} p_{\text{N}_2}}{\left(1 + \frac{k_{-1b}}{k_{2b}} \frac{1}{p_{\text{H}_2}} + \frac{k_{1b}}{k_{2b}} \frac{p_{\text{N}_2}}{p_{\text{H}_2}} + \frac{1}{K_e} \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3}\right)} \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{N}_2}}\right] \quad (\text{A2.41})$$

Observando que a energia de ativação de adsorção e desorção do nitrogênio dependem do grau de cobertura da superfície, ter-se-á :

$$k_{1b} = k_{1b}^{(o)} \exp\left(-\frac{E_{\text{ads}}}{RT}\right) = k_{1b}^o \exp\left(-\frac{m\theta}{RT}\right) \quad (\text{A2.42})$$

$$\text{com : } k_{1b}^o = k_{1b}^{(o)} \exp\left(-\frac{E_{\text{ads}}^o}{RT}\right) \quad (\text{A2.42a})$$

$$\text{e } k_{-1b}^o = k_{1b}^{(o)} \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right) = k_{1b}^o \exp\left(\frac{n\theta}{RT}\right) \quad , \quad (\text{A2.43})$$

$$\text{com : } k_{-1b}^0 = k_{-1b}^{(0)} \exp\left(-\frac{E_{des}^0}{RT}\right) \quad (\text{A2.43a})$$

Temkin supôs ainda que o radical (N_2H_2) é adsorvido muito fracamente à superfície do catalisador. Desta forma, a reação direta da etapa (2b) se comporta como uma "desorção do nitrogênio", e a reação inversa se comporta como uma "adsorção do nitrogênio". Isto equivale a admitir que as energias de ativação das reações direta e inversa da etapa (2b) apresentam uma dependência com o grau de cobertura da superfície similar a (A2.17c) e (A2.17b) respectivamente, isto é :

$$E_{2b} = E_{2b}^0 - n\theta ,$$

$$E_{-2b} = E_{-2b}^0 + m\theta .$$

As constantes da taxa k_{2b} e k_{-2b} serão então :

$$k_{2b} = k_{2b}^{(0)} \exp\left(-\frac{E_{2b}}{RT}\right) = k_{2b}^0 \exp\left(\frac{n\theta}{RT}\right) , \quad (\text{A2.44})$$

$$\text{com : } k_{2b}^0 = k_{2b}^{(0)} \exp\left(-\frac{E_{2b}^0}{RT}\right) \quad (\text{A2.44a})$$

$$\text{e } k_{-2b} = k_{-2b}^{(0)} \exp\left(-\frac{E_{-2b}}{RT}\right) = k_{-2b}^0 \exp\left(-\frac{m\theta}{RT}\right) , \quad (\text{A2.45})$$

$$\text{com : } k_{-2b}^0 = k_{-2b}^{(0)} \exp\left(-\frac{E_{-2b}^0}{RT}\right) \quad (\text{A2.45a})$$

A taxa de reação global será :

$$r = k_{1b}^0 P_{N_2} \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right] \int_0^1 \frac{e^{-m\theta/RT}}{1 + b \exp\left(-\frac{a\theta}{RT}\right)} d\theta, \quad (A2.46)$$

$$\text{com : } b = \frac{k_{1b}^0 P_{N_2} + (k_{-2b}^0/K_3)(P_{NH_3}/P_{H_2})^2}{k_{2b}^0 P_{H_2} + k_{-1b}^0} \quad (A2.46a)$$

A integração (A2.46) fazendo uso das aproximação já descrita anteriormente para o cálculo da integral, conduz a:

$$r = k P_{N_2}^{(1-\alpha)} \frac{\left[1 - P_{NH_3}^2 / (K_e P_{H_2}^3 P_{N_2}) \right]}{\left[\frac{k_{-1b}^0}{k_{2b}^0 P_{H_2}} + \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right]^\alpha \left[1 + \frac{k_{-1b}^0}{k_{2b}^0 P_{H_2}} \right]^{(1-\alpha)}}, \quad (A2.47)$$

$$\text{com : } k = \frac{k_{-1b}^0}{K_{ad}^0} \frac{\pi RT}{a \text{ sen}(\alpha\pi)}. \quad (A2.47a)$$

A equação (A2.47) é bem mais geral do que as duas equações tratadas anteriormente, observadas, é claro, as situações à sua aplicação já discutidas no Capítulo 2. No entanto, pode-se dela extrair duas situações limites que ilustram bem a ampla faixa de aplicação desta equação.

Caso limite a: A etapa (1b) é a etapa determinante, isto é,

$$r_{-1b} \ll r_{2b} \rightarrow k_{1b}^0 \ll k_{2b}^0 P_{H_2},$$

$$e : \quad r_{1b} \ll r_{-2b} \rightarrow k_{1b} P_{N_2} \ll \frac{k_{-2b}}{K_3} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}}$$

Rearranjando, tem-se :

$$\frac{k_{-1b}^0}{k_{2b}^0 P_{H_2}} \ll 1, \quad (A2.48a)$$

$$e \quad \frac{k_{-1b}^0}{k_{2b}^0 P_{H_2}} \ll \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}}. \quad (A2.48b)$$

Estas duas condições reduzem (A2.47) a :

$$r = k P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^\alpha \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right],$$

que é a equação original de Temkin e Pyzhev.

Caso limite b: Em condições muito afastadas do equilíbrio da reação de síntese, tem-se

$$\frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \ll 1.$$

Nestas condições, a adsorção do nitrogênio é a etapa determinante da reação, mas ao mesmo tempo a pressão parcial de amônia é significativamente baixa tendo-se, simultaneamente:

$$\frac{k_{-1b}^0}{k_{2b}^0 P_{H_2}} \ll 1, \quad (A2.49a)$$

$$e \quad \frac{k_{-1b}^0}{k_{2b}^0 P_{H_2}} \gg \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}. \quad (A2.49b)$$

Estas hipóteses reduzem (A2.47) a:

$$r = k P_{H_2}^\alpha P_{N_2}^{(1-\alpha)} \quad (A2.50)$$

A equação (A2.50) representa a taxa inicial da reação de síntese, já que, para as condições apontadas a reação certamente se encontra em condições afastadas do equilíbrio.

A2.5 - Outras equações da taxa para a reação de síntese da amônia

Muitas outras equações podem ser deduzidas quando se assumem outras hipóteses acerca da espécie intermediária mais abundante à superfície e da etapa determinante da reação.

Nas Tabelas (A2.1) e (A2.2) apresentam-se alguns exemplos de equações da taxa de reação da síntese da amônia em superfícies energeticamente uniforme e não uniforme respectivamente, que podem ser obtidas através de diferentes hipóteses, a partir do conjunto de etapas intermediárias indicadas.

Tabela A2.1 - Equações da taxa para a síntese da amônia em uma superfície não uniforme
(etapa determinante é a adsorção do nitrogênio)

Tipo de mecanismo	Principal Esp. Adsorvida	Equação da Taxa	OBS
Dissociativo	N	$r = \frac{k P_{N_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2}}{\left[1 + (K_{ad} P_{N_2})^{1/2}\right]^2} \left[1 - \left(\frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}\right)^{1/2}\right]$	$k = k_3 (K_{ad} K_2)^{1/2}$
Dissociativo	NH	$r = \frac{k P_{N_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2}}{\left[1 + \frac{1}{K^b} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}}\right]^2} \left[1 - \left(\frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}\right)^{1/2}\right]$	$k = k_3 (K_{ad} K_2)^{1/2}$
Associativo	N ₂	$r = \frac{k P_{N_2} P_{H_2}}{\left[1 + K_{ad} P_{N_2}\right]^2} \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}\right]$	$k = k_3 (K_{ad} K_2)$
Associativo	N ₂ H ₂	$r = \frac{k P_{N_2} P_{H_2}}{\left[1 + \frac{1}{K^b} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}}\right]^2} \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} P_{H_2}^3}\right]$	$K^b = K_2 K_4 K_5 K_6$ $k = k_3 K_{ad} K_2$

Tabela A2.2 - Equações da taxa para a síntese da amônia em uma superfície heterogênea
(a etapa determinante é a hidrogenação do nitrogênio adsorvido)

Tipo de mecanismo	Principal Esp. Adsorvida	Equação da Taxa	OBS.
Dissociativo	N	$r = k P_{H_2}^{1/2} \left[1 - \frac{1}{K_e^{1/2}} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2} P_{N_2}^{1/2}} \right]$	$k = K_3 K_2^{1/2} \frac{2RT}{n}$
Dissociativo	NH	$r = k P_{N_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{NH_3}} \right)^{2\alpha} \left[1 - \frac{1}{K_e^{1/2}} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{3/2} P_{N_2}^{1/2}} \right]$	$k = k_3 K_2^{1/2} \frac{2RT}{a}$
Associativo	N ₂	$r = k P_{H_2} \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right]$	$k = k_3 K_2 \frac{RT}{n}$
Associativo	N ₂ H ₂	$r = k P_{N_2} P_{H_2} \left(\frac{P_{H_2}}{P_{NH_3}} \right)^{2\alpha} \left[1 - \frac{1}{K_e} \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 P_{N_2}} \right]$	$k = k_3 K_2 \frac{RT}{a}$